

## 学位論文要旨

# 核磁気共鳴 / 核四重極共鳴による ベータ・パイロクロア型酸化物超伝導体の物性研究

新領域創成科学研究科 物質系専攻  
新井浩一

### 1. 研究背景

近年、様々な興味深い超伝導体が発見されている。金属間化合物では、磁気秩序と密接な関係があるとされている  $UGe_2$ 、 $UPd_2Al_3$ 、有機物では磁場によって超伝導転移が誘起される  $-(BETS)_2FeCl_4$  などが挙げられる。遷移金属酸化物では磁気フラストレーションを生じ得る構造を含んだ超伝導体として三角格子を持つ  $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$  やパイロクロア格子を持つ  $Cd_2Re_2O_7$  で超伝導が確認されており、非常に高い関心を持たれ盛んに研究されている。

パイロクロア格子を持つ新規 Os 酸化物  $AOs_2O_6$  ( $A=K, Rb, Cs$ ) はそのすべてが超伝導転移を起こすことで注目されている。この物質群は Os 原子が正四面体の頂点を共有して三次元的に繋がったパイロクロア格子を組むことから、その幾何学的な構造に起因した特異な超伝導状態が実現する可能性がある。またパイロクロア酸化物である  $Cd_2Re_2O_7$  は  $Re^{5+}$  で 2 つの 5d 電子を持ち超伝導、 $Cd_2Os_2O_7$  は  $Os^{5+}$  で 3 つの 5d 電子を持ち金属-絶縁体転移を示すが、電子相関・幾何学的格子の効果によりこのような多彩な現象が観測されているのではないかと考えられている。 $AOs_2O_6$  は  $Os^{5.5+}$  で 5d 電子を 2.5 個持ち  $Cd_2Re_2O_7$  と  $Cd_2Os_2O_7$  の中間に位置しており、この観点から非常に興味深い系である。また、 $AOs_2O_6$  はアルカリイオンが動くことのできる空間を有しており、周囲に依存しない格子振動 (ラットリング) が物性に効いている可能性がある。このラットリングが超伝導とどのように関係しているかも興味を持たれる。

この物質群は  $KOs_2O_6$  ( $T_c \sim 9.6K$ )  $RbOs_2O_6$  ( $T_c \sim 6.3K$ )  $CsOs_2O_6$  ( $T_c \sim 3.2K$ ) ( $Cd_2Re_2O_7$  ( $T_c \sim 1K$ )) と超伝導転移温度 ( $T_c$ ) が系統的に変化する。これはアルカリ金属原子のイオン半径が小さくなる、

つまり格子定数が小さくなり Os 原子がより近接した状態になると  $T_c$  が上昇、超伝導が安定化することを示している。実際、 $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) に物理的に圧力を印加することで  $T_c$  の上昇が報告されている (図 1)。しかし  $T_c$  の圧力依存性は単調増加ではなくそれぞれある圧力でピークをもつ。これは単純に格子定数だけで  $T_c$  が決まらない事を示している。このことから  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) に圧力を印加することで電子状態にどのような変化が生じるのかは非常に興味深く、この系の超伝導を理解する上で重要であると考えられる。

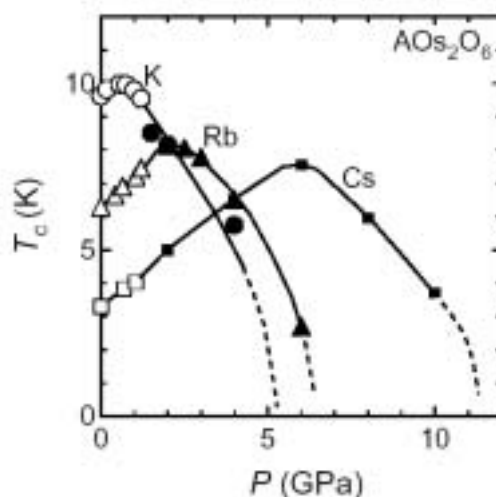


図 1 .  $T_c$  の圧力依存性

この  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) の物性を核磁気共鳴(NMR) / 核四重極共鳴(NQR)測定によりそれぞれ調べ、この系でどのような超伝導状態や発現機構が実現しているかを明らかにする事が本研究の目的である。そして、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  を含めパイロクロア格子を持つ超伝導体についての理解・発展につなげていきたい。

## 2. 実験

NMR/NQR 測定は核磁気回転比や核磁気モーメント、核四重極モーメントが原子ごとに異なる事から、観測したい原子のみに注目する事ができる。そのため、物質中の様々な原子サイトごとに異なった微視的情報を得る事が可能である。

本研究では  $\text{KO}_2\text{O}_6$ 、 $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  の粉末試料を用いて、アルカリ( $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{39}\text{K}$ -NMR)、オスミウム( $^{189}\text{Os}$ -NQR)、酸素サイト( $^{17}\text{O}$ -NMR)で測定を行った。圧力下の測定はアルカリサイトでのみ行った。圧力印加にはピストンシリンダーセルを使用し、 $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  の  $T_c$  が最大値を持つ圧力の 2GPa とさらに高圧の 3GPa、 $\text{KO}_2\text{O}_6$  では  $T_c$  が明確に減少する領域の 3GPa で測定を行った。

## 3. 結果・考察

(常圧下) アルカリサイトにおける NMR の共鳴周波数から見積もられるシフトは  $\text{KO}_2\text{O}_6$  と  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  で絶対値は異なるものの、温度依存性は同様な緩やかな変化を示す。シフトに明確な異常が見られないことから、300K 以下の常伝導相において相転移はないと考えられる。

$^{87}\text{Rb}$  核、 $^{85}\text{Rb}$  核は共に Rb 化合物中の同じサイトに存在するにも関わらず、これらの同位体元素における緩和率は異なる温度変化を示す。それぞれの緩和率にどの程度の磁氣的緩和と格子的緩和が含まれるかを見積もると、 $^{87}\text{Rb}$  ではほとんどが磁氣的な揺らぎに起因しており、 $^{85}\text{Rb}$  では電場勾配の揺らぎによる緩和が支配的になっていることが分かった。 $^{87}\text{Rb}$  核における  $1/(T_1T)$  とシフトの関係は自由電子ガスを仮定した場合に成り立つコリンガ則をほぼ満たしている。そのため、 $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  ではスピン相関の発達はないと考えられる。一方、 $^{39}\text{K}$  核における緩和率は Rb 核に比べ大きな温度変化を示す。この緩和がスピンの揺らぎに起因しているならば、 $\text{KO}_2\text{O}_6$  において反強磁揺らぎが発達していることが結論づけられる。しかし、以下に述べるように、K 核の緩和はスピン揺らぎではなく、電場勾配の揺らぎに起因している可能性が強い。

バンド計算の結果から  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  の伝導バンドは Os の 5d 軌道と O の 2p 軌道から成ることがわかっている。それゆえ、オスミウムと酸素の原子核はアルカリ原子よりも伝導電子と強く結合している。 $^{189}\text{Os}$ 、 $^{17}\text{O}$  核での緩和率において A サイトで見られるような差異は観測されていない。これは伝導電子の状態が物質間であまり変化していないことを示唆している。

各原子核での測定結果から  $^{39}\text{K}$  核の緩和率のみが特異な振る舞いとなっていることが分かる。K 核には容易に NMR 測定を行うことができる他の同位体元素が存在しないため、 $^{39}\text{K}$  での緩和率に含まれる磁気的な成分と格子的な成分の割合は不明確である。 $\text{KO}_2\text{O}_6$  はラットリングが強く効いている化合物であることから、 $^{39}\text{K}$  での緩和率に電場勾配の揺らぎが効いている可能性も十分に考えられる。これらのことを考慮すると、K 核における緩和率が Rb 核よりかなり増大しているのは K イオンの振動を反映した結果であると解釈される。

超伝導相においても K 化合物と Rb 化合物で緩和率に違いが見られた。 $\text{KO}_2\text{O}_6$  では  $T_c$  直下から急激に緩和率が減少し、低温での温度依存性はべき乗則 ( $1/T_1 \propto T^{3.6}$ ) であった。一方、 $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  では  $T_c$  以下で小さなコヒーレンスピークが観測される。低温では熱活性型よりも若干ではあるが、べき的振る舞い ( $1/T_1 \propto T^{4.3}$ ) になっている。一般的に NMR/NQR の緩和率の温度依存性から超伝導ギャップの対称性に関する情報を得ることができる。 $^{87}\text{Rb}$  核の緩和率を超伝導状態が BCS、BW state、Point nodes、Line nodes であると仮定し計算した場合と比較すると、 $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  の超伝導ギャップは Line nodes ではないことが明らかとなった。

(圧力下) まず、 $^{87}\text{Rb}$ -NMR について述べる。2GPa での常伝導相におけるシフトは常圧下と比べると絶対値は 5% 程度しか増大せず、温度依存性もほとんど圧力により変化しなかった。スペクトルもほとんど圧力変化を示さない。圧力により  $T_c$  は上昇するが超伝導相での緩和率の挙動は

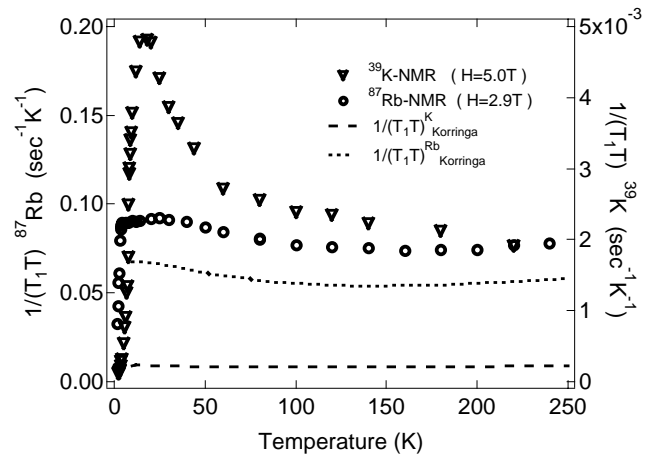


図 2 .  $1/(T_1T)$  の温度依存性 (常圧下)

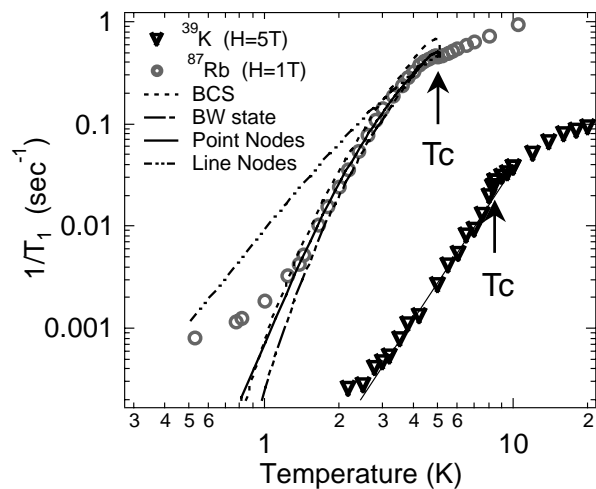


図 3 . 緩和率の温度依存性 (常圧下)

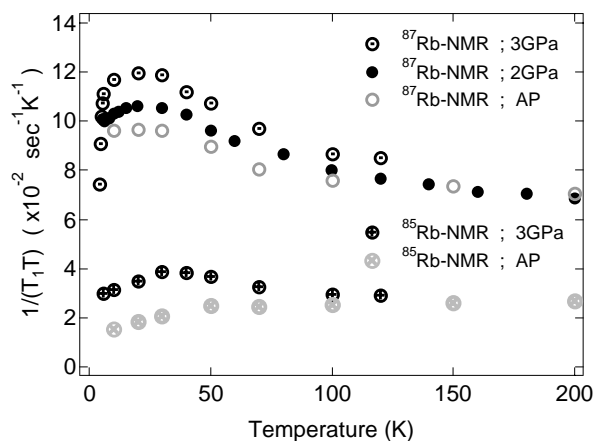


図 4 . Rb 核における  $1/(T_1T)$

常圧下とほぼ同様であった。常伝導相における 100K 以下での  $^{87}\text{Rb}$  核の緩和率は圧力によって単調に増加する。 $^{87}\text{Rb}$  と  $^{85}\text{Rb}$  核の測定から、これはスピン揺らぎによる緩和の増大が原因となっていることが分かった。また、格子的な揺らぎによる緩和も圧力により増大する。3GPa での結果を常圧下と比べるとスピン揺らぎは約 1.2 倍、格子に起因する揺らぎは約 2.3 倍程度大きくなる。この結果は磁氣的緩和よりも格子的緩和が圧力により増大されやすいことを示している。しかし、2GPa,3GPa での実験結果から、圧力印加により Rb 核における緩和率の温度変化が  $^{39}\text{K}$  核ほど明確になるとは考えにくい。

次に 3GPa での  $^{39}\text{K}$ -NMR について記す。 $^{39}\text{K}$  スペクトルは非常に顕著な圧力依存性を示した。100K での圧力下におけるスペクトルは常圧下と比べ線幅が約 2 倍に広がった。さらに 50K 以下の低温では常圧下で見られた温度変化以上に線幅が増大し、線形が非対称になる振る舞いが観測された。K イオンが立方対称位置からずれることにより生じる核四重極相互作用ではこの結果を説明できていない。

常圧下で  $^{87}\text{Rb}$  の緩和率に比べれば非常にはっきりとした温度変化を示した。 $^{39}\text{K}$  の緩和率は圧力を印加することでさらに顕著に温度変化する。圧力下の  $T=20\text{K}$  における  $1/(T_1T)$  は常圧下の 40 倍程度まで増大する。このような異常な温度変化がスピン、格子振動、超微細結合定数の変化等、何に起因するものであるのかは今のところ明確ではない。

スペクトルや緩和率の挙動は磁気秩序の形成や構造相転移の可能性を有しているが今のところ何に起因しているか明確ではない。

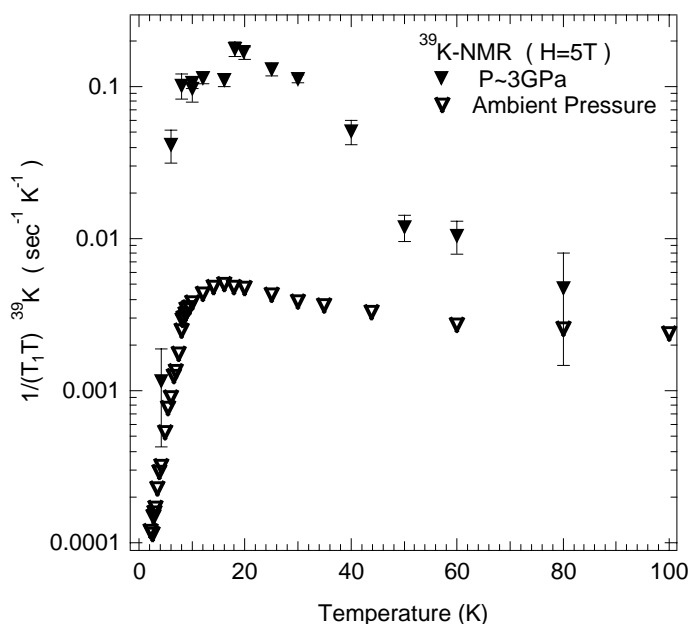


図 5.  $^{39}\text{K}$  での  $1/(T_1T)$  の温度依存性

#### 4. 総括

$^{87}\text{Rb}$  核における緩和率の測定から  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  の超伝導状態は Line nodes ではないと考えられる結果が得られた。計算結果では Point nodes である ABM 状態が最もよく緩和率の挙動を再現した。また、 $T_c$  直下で非弾性散乱などにより準粒子の寿命が短くなっているならば、BCS 状態で実験結果を説明できると考えられる。圧力下での測定から  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  のスピン相関が圧力によって変化しないことが分かった。これはスピン相関と  $T_c$  の値に結びつきがないことを示している。

$\text{KOs}_2\text{O}_6$  と  $\text{RbOs}_2\text{O}_6$  のアルカリサイトにおける緩和率の振る舞いには温度依存性・圧力依存性ともに明確な差異が存在することが本研究により明らかになった。このアルカリサイトにおける緩和率の顕著な違いの原因は  $\text{AOs}_2\text{O}_6$  の A イオン周りの空間にあると結論づけられる。つまり、NMR/NQR の測定で見られている  $\text{KOs}_2\text{O}_6$  の異常は大きく振動している  $\text{K}^+$  イオンに由来している可能性が高い。