

氏名	井原慶彦
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第3223号
学位授与の日付	平成20年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科物理学・宇宙物理学専攻
学位論文題目	Magnetism and superconductivity in hydrous cobaltate $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ studied by microscopic measurements (微視的測定手段を用いた水和コバルト酸化物 $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ における磁性と超伝導の研究)
論文調査委員	(主査) 教授 石田 憲二 教授 前野 悦輝 教授 松田 祐司

論文内容の要旨

本論文は、水和物コバルト酸化物 $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の超伝導体について、核磁気共鳴 (NMR)、核四重極共鳴 (NQR) の実験から超伝導、常伝導状態の物性を微視的に調べたものである。この超伝導体は2003年に物質・材料研究機構の室町グループにより報告され、その後超伝導状態の解明のため多くの実験がなされた。超伝導は、母物質 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ を水に浸すことにより Na を抜き、結晶の中に水分子を挿入することにより c 軸長が母物質より倍程度伸びた状態で出現する。(Bilayered Hydrate (BLH) 構造) ただこの構造は、室温では不安定で、水が蒸発し CoO_2 層間に水と Na からなる層を一層もつ、Mono-layered Hydrate (MLH) 構造に変化する。超伝導は BLH 構造にのみ見られ、無水物、MLH 構造には超伝導は見られない。また現在では様々な実験から、この超伝導は、銅酸化物高温超伝導体に見られるような異方的超伝導体と考えられている。

井原氏の研究は、BLH と MLH 構造の物質に対し Co 核の NQR を行い、超伝導を示す BLH 構造にのみ 80K 以下の低温で磁気励起が発達していることを、核スピン-格子緩和率 ($1/T_1$) の測定から明らかにした。この結果は低温の磁気励起と超伝導に何らかの関係があることを示している。さらに、13種類の超伝導転移温度の異なる試料に対し Co-NQR を行い、Co-NQR 周波数と磁気励起に関係があること、超伝導は磁気励起が大きな試料に現れ、磁気相の近傍に見られることを明らかにした。これらの結果から、Co 核の NQR 周波数を横軸にとりこの系の相図を作成した。またこの相図は重い電子系超伝導体の相図と似ていることも指摘した。

本論文の「第一章：序章」では、 $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の超伝導の背景や基礎物性の紹介、NMR、NQR の原理を概説している。「第二章：実験」では、 $\text{Na}_x(\text{H}_3\text{O})_z\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ に行った Co-NQR や Co-NMR、 ^{17}O -NMR の結果の紹介がなされている。また最近行っている単結晶試料についての実験結果も述べられている。「第三章：議論、考察」では得られた結果について考察し、1) $1/T_1T$ の温度変化から磁気励起の性質、2) NQR 周波数と超伝導転移温度と磁気異常の温度から、この系に関する相図の構築、3) 磁気秩序状態の NQR スペクトルから内部磁場や磁気モーメントについての議論がなされている。また単結晶を用いたナイトシフトの角度変化や温度変化について調べられている。「第四章：結論」では、行った NMR、NQR の実験から構築されたこの超伝導体における相図が、重い電子系に酷似していることを指摘し、この超伝導体も強相関電子系の超伝導と考えられること、また常伝導状態の磁気励起と超伝導転移温度に関係が見られることを指摘し、超伝導転移温度は磁気転移温度が絶対零度に抑えられた点 (量子臨界点) で最も高くなっていることを示した。

井原氏は学位論文の研究を通し、水和物コバルト酸化物超伝導は、強相関電子系に見られる異方的超伝導体であることを示し、超伝導出現には常伝導状態の磁気励起が密接に関係していることを指摘した。

論文審査の結果の要旨

1. 研究目的の評価

2003年に水和物コバルト酸化物の超伝導が発見され、多くの研究者がこの超伝導に注目した。この超伝導体は高温超伝導体と同じ、層状構造を持つものの、Co原子は三角格子を形成しており、正方格子からなる銅酸化物高温超伝導との比較から大変興味を持たれた。発見当初より様々な研究がなされたが、その中で重要な結果と考えられているのが、角度分解光電子分光（ARPES）の実験結果である。この実験から示された無水物コバルト酸化物のフェルミ面の形状は、それまで報告されているものと異なっており、また水を挿入した水和物でもフェルミ面は大きく変化しないと報告された。ただしARPESの結果では、なぜ水和物だけが超伝導を示すのかという点に関し説明がなされていない。井原氏は、無水物、水和物の常伝導状態の磁気励起を調べることにより、水を挿入した時のフェルミ面の変化がわかるのではないかと考え、磁気励起と結びついている核スピン-格子緩和率（ $1/T_1$ ）の測定を行った。これは磁気励起の起源はフェルミ面のネスティングによると考えられ、フェルミ面の変化により、磁気励起も影響を受けると考えられるからである。また超伝導転移温度の異なる試料について磁気励起を調べ、超伝導と関係している磁気励起の特徴、超伝導と磁気励起の関係を調べた。上記の研究目的は明確で、本超伝導の発現機構を考える上からも重要と考えられ、研究目的として評価できる。

2. 研究手段に関する評価

今回用いられた実験手法である核磁気共鳴（NMR）、核四重極共鳴（NQR）は物質の電子状態を原子レベルで知ることが出来る微視的な実験手法であり、非常に弱い磁性や磁気励起を知るには適した手法である。また超伝導転移温度の異なる10数種類の試料も調べており、実験データも信頼に足るものと認められる。

3. 結果、考察の評価

井原氏は研究を通し、水を挿入した超伝導を示す物質にのみ低温での磁気励起の発達を見出した。これは水を挿入することによりフェルミ面が変化していることを示すと考えられ、超伝導と低温の磁気励起に関係があることを指摘した。また超伝導を示す試料と同じ結晶構造をもつ試料の中に磁気秩序を示す試料が存在することを初めて報告し、この超伝導が磁気相の近傍で現れることを示した。コバルト核の核四重極共鳴周波数に試料依存性が見られることから、この系に関して相図を作成し、今まで試料依存性や経時変化のためはっきりしていなかったこの超伝導と磁気相の関係を明らかにした。これらの結果はこの超伝導を理解する上で大変重要であり、高く評価できる。

このような理由から、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。