氏名(本籍)	わた なべ まなぶ 渡 辺 学 (茨城県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第3669号
学位授与年月日	平成17年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	磁性高温超伝導体 $\text{RuSr}_2\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ における超伝導と磁性及び単結晶合成の研究
主査	筑波大学教授 理学博士 門脇和男
副査	筑波大学教授 工学博士 瀧田宏樹
副査	筑波大学教授 理学博士 松本秀樹
副査	筑波大学講師 博士(理学) 掛谷一弘

論文の内容の要旨

超伝導と磁性の共存問題は1950年代から半世紀にも渡り、未解決の問題として残されている重要な研究課題である。従来の金属、合金系における超伝導では超伝導状態がs-波であることもあって、超伝導と強磁性は共存出来ないことが知られている。その理由は、超伝導状態では2つの電子が対をなし、クーパペアと呼ばれる一重項スピン状態を形成しており、磁性の源である不純物原子のスピンが、超伝導クーパペアのスピン反転を伴う散乱を起こし、この一重項の対を破壊するため、これによって超伝導は僅かの磁性不純物によって忽ち抑制されてしまうと理解されている。このような場合、超伝導転移点の磁性不純物の濃度依存性はAbrikosov-Gor'kov理論で極めて良く説明することができる。

ところが、1970年代に、Matthias等に依る RERh_4B_4 系の三元希土類硼化物や REMo_6S_8 、 REMo_6Se_8 などのChevrel相化合物の発見によって、希土類磁性と超伝導が共存する系が発見された。また、1987年に発見された高温超伝導体、例えば、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系や、1990年代になって発見された $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ 金属間化合物においても希土類の磁性と超伝導が共存することが発見された。しかしながら、その後の研究により、これらの場合、総じて、超伝導と共存するのは反強磁性であり、強磁性はやはり共存しないと考えられるに至り、強磁性と超伝導の共存は不可能であるとの考えが一般的となった。

ところが、その後、1995年に至り、Ruを含む高温超伝導体 $\text{RuSr}_2\text{RECu}_2\text{O}_8$ や $\text{RuSr}_2\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ が発見され、さらに、2000年、 UGe_2 や URhGe のウラン系の重い電子系超伝導体で強磁性と超伝導の共存が発見され、異方的超伝導と強磁性の共存問題が再びにわかに脚光を浴びてきたのである。

この博士論文の著者の渡辺学君は、このような磁性と超伝導の問題の重要性にいち早く関心を持ち、早くも卒業論文の段階で「 $\text{Ru}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Sr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ における超伝導と強磁性の共存に関する研究」と題した研究を始めている。

その後、同様の物質である $\text{RuSr}_2\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 系に興味をもち、本研究論文では、様々な特性が一見極めて類似している $\text{RuSr}_2\text{RECu}_2\text{O}_8$ (Ru-1212)と $\text{RuSr}_2\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Ru-1222)において、特に両者の違いが顕著であるRuのNb置換効果を中心にRuを、Rh、Cuに置換した系を、結晶構造、伝導、磁性、比熱など

を中心に詳細に研究した。すなわち、Ru-1212系はNb置換に対し超伝導と強磁性共に急速に消失するが、一方、Ru-1222系は100% Nb置換した系も超伝導であり、また、強磁性はNb置換量とともに徐々に減少するが、80% Nbを置換しても強磁性が依然として観測されるという驚くべき違いを発見した。この結果は、超伝導の起源と磁性の起源が伝導度で規定されていることを示しており、超伝導転移点が従来の超伝導体のように、磁性元素のスピン散乱に依って規定されるのではないことを示している重要な知見である。強磁性転移温度が絶縁体になると急速に減少すると言う事実は、この物質の強磁性が局在電子によって発現しているのではなく、遍歴電子の強磁性であることを強く示唆している。磁気モーメントの測定から、低温では磁化はRu原子当り、約 $0.56\mu_B$ であり、Ru-1212の場合のように、約 $1\mu_B$ とは大きく異なっており、また、低温での強磁場帯磁率も大きく、この結果もRu-1222系の強磁性を担っているRuの磁気モーメントは局在していないと言う見解を支持していると考えられる。

一方、Ruを、周期表では右隣に位置するRhや3d遷移元素で非磁性元素であるCuに置換した場合、超伝導が急速に抑制されることが新たに本研究によって分かった。Rh置換の場合は10%程度まで、Cu置換の場合は5%程度までしか置換ができず、それ以上で固容限界に達してしまう。それと同時に、電気伝導が金属的から半導体的な性質へ変わり、それがさらに超伝導と強磁性を阻害しているようにこの実験結果からは見える。この結果は、前述のように、超伝導と磁性の発現がともに金属的伝導を必要条件としているとする見解に矛盾しない。

しかしながら、これまでのように多結晶体の研究から断定的な結論を得ることは難しく、超伝導と磁性の共存問題をより深く探求するためには良質の単結晶の存在が必要不可欠である。このような観点に立ち、渡辺君は果敢にもRu-1222系の単結晶の育成に取り組んだ。

この物質は、まず、第一に、多元素（5（6）元素）を含む系であること、第二に、これまで高温での相図が全く知られていないこと、第三に、高温で分解溶融する物質であること、第四に融点の大きく違う物質に高温で熱分解すること、第五に、単結晶育成に必要な適当な液体相が知られていないこと、第六に、融解するために高温にせねばならず、その結果、原料棒への融液のし込み現象が発生するなど、結晶育成を阻む問題が多発すること、など、良質で且つ大型の単結晶育成には結晶成長を不安定化する多くの課題をすべて解決する必要がある、問題の難易度も極めて高い。

このような問題に対して、渡辺君は、まず、1100度付近で起こる熱分解を見出し、その課程をDSC（示差走査熱量計）やTGA（熱天秤）により詳細に調べた。また、1100度付近の高温から急冷した試料の微細組織をEPMA（電子プローブマイクロアナライザー）を用いて分析し、高温での状態図の作成を試みた。このような研究は、極めて複雑で、長期にわたる実験を丹念に、着実にやり、約二年間費やしてようやく融液の組成をほぼ割り出し、浮遊帯域溶融法によって、原料棒を溶融し、融帯を安定に移動することが最終的に可能となった。この功績は、単結晶育成にとって極めて重要で、高く評価される。

さらに、この融帯を用いて高速融帯移動を様々な原料組成で繰り返し行い、得られた膨大な物質の分析をおこなった。そして、そこで作られた物質を原料棒として、Nbが100%の試料ではあるが、0.5mm/hの低速で融帯移動に成功した。この物質の組織をEPMAで調べた結果、 $NbSr_{1.9}Gd_{0.75}Cu_{0.32}O_x$ 及び $Gd_{0.6}Ce_{0.29}Nb_{0.14}O_y$ の2相が交互に融帯移動方向にラメラ状の組織として整列して成長していることが分かった。これまでの融帯移動では少なくとも3相存在していたが、ここまでの実験で2相に減ったこと、この両者の組織比はほぼ1:1であり、従って、両者の和はほぼ目的の $NbSr_2Gd_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10}$ の組成比に大変近いこと、などが分かった。このことは、さらに低速化することで、この2相が反応し、目的の単結晶が育成出来る可能性が高いことが分かった。事実、この実験の過程でサイズは0.5mm程度であるが、得られた結晶棒の一部に単結晶として得られている。現時点ではまだ、大型化には成功していないが、このような結果を得たことは単結晶育成に極めて重要な情報を提供したものと考えられる。

審査の結果の要旨

このように、渡辺学君は、磁性と超伝導の共存問題にたいして、高温超伝導体で且つ、Ruが層状に配位した強磁性体に注目し、多結晶体ではあるが、超伝導と磁性に対するNb, Rh, Cuの置換効果を、結晶構造の解析をはじめとして電気抵抗や磁化、帯磁率測定、比熱測定などを通して詳細に調べた。その結果、Ruの示す強磁性とCuO₂層の超伝導はほとんど相互作用がなく、両者はほぼ独立の系として共存していること、超伝導と強磁性の両者は伝導が無ければ消失してしまうこと、従って、この系の強磁性が局在電子によるものではなく、遍歴磁性であること、Ru-1212系とRu-1222系は大変類似しているが、Nb置換に関しては大きく異なることなどを、実験結果から見出した。これらの知見は、この系における超伝導と強磁性の共存を理解する上で大変重要であると考えられる。

また、これまでの多結晶体での研究を、さらに精密な物性研究へ進めるために必要不可欠である大型単結晶育成に果敢に挑戦し、高温における相図を作成し、最終的には、0.5 mm程度ではあるが、単結晶を含む溶融体を得ることに成功した。渡辺君はこの困難な過程を、丹念に、且つ、諦めずに着実に研究を進め、溶融体の組成をほぼ突き止め、大型単結晶育成の目処を付けたことはこの分野の研究の発展に大きく貢献したと考えられる。この業績は高く評価できる。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。