

# 論文審査の結果の要旨

氏名 米 澤 茂 樹

本論文は5章からなる。第1章は序章であり、超伝導および強相関電子系一般の概念とその背景について述べられている。また、強相関電子系の舞台となるペロブスカイト酸化物やパイロクロア酸化物に関するマテリアルレビューがあり、本論文の主題であるオスミウムパイロクロア酸化物に関する研究の歴史と意義について概観されている。さらに本研究の目的がまとめられている。第2章では実験手法について述べられており、様々な固体化学的実験手段の詳細な説明がなされている。

第3章は結果の報告である。試料合成について、得られた試料の評価の結果、さらに様々な物性測定の結果についてまとめられている。試料合成では未知のオスミウム酸化物の発見とその単相化のために様々な出発物質を試み、合成条件を工夫したことが述べられている。その結果、3つの酸化物 $A\text{Os}_2\text{O}_6$  ( $A$ はアルカリ金属元素で、 $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ )が見出された。これらは基本的には従来知られていたパイロクロア酸化物に属するが、X線回折実験から、従来型と若干異なる結晶構造をとることが明らかとなった。精密な構造解析は粉末放射光X線回折パターンのリートベルト解析によって行われた。その結果は高エネルギー研究所の澤、垣内氏との共同研究であるが、解析上、最も重要な構造モデルは論文提出者によって提案されたものであり、構造決定におけるその寄与は十分であると判断する。得られた構造は従来型とは異なるため、論文提出者によって新たに  $A$ 型パイロクロア構造と命名された。この  $A$ パイロクロア酸化物という名称は現在、一般的に $A\text{Os}_2\text{O}_6$ の呼称として用いられている。

引き続き第3章において、論文提出者は合成した  $A$ 型パイロクロア酸化物において、電気抵抗、磁化、比熱測定を行い、その物性を明らかにしている。特筆すべきは、低温で全ての物質が超伝導性を示すことを明らかにしたことである。その転移温度は、 $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ に対して、9.6K, 6.3K, 3.3Kである。この値はそれまで知られていた唯一のパイロクロア酸化物超伝導体 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の1Kと比較して非常に高い。この事実は何らかの新しい超伝導機構が働いていることを示唆している。

さらに第3章では、物質の化学的性質、特に、水の影響が議論されている。また、 $K\text{Os}_2\text{O}_6$ については単結晶の作製に成功し、その物性を報告している。特に興味深いのは7.5Kにおいて、比熱にシャープなピークを観測し、また、同温度で電気抵抗に大きな落ちを見出し

たことである．これらは何らかの1次相転移の存在を示唆している．現時点でその起源は明らかではないが，K原子のラットリング現象と関連があると推測されている．さらなる物質探索の試みとして，より小さなアルカリ金属イオンをもつ物質や他の5d遷移金属を含む物質の合成を試みたが，現時点では成功していない．

第4章には考察が述べられている．パイロクロア酸化物の超伝導特性については，引き続き様々な実験が行われており，現時点では明らかではない部分が多いが，興味深い物理の存在が予想されている．特に一番転移温度の高い $\text{KOs}_2\text{O}_6$ は異常に高い上部臨界磁場をもつことから，非BCS的な超伝導の可能性を議論している．また，他のグループによるNMRや $\mu\text{SR}$ 実験の結果にふれ，同様に $\text{KOs}_2\text{O}_6$ の超伝導性が異常であることが述べられている．また，播磨らによるバンド計算の結果に基づいた考察が行われ，フェルミ面の形状から反強磁性揺らぎが重要な役割を果たす可能性が示唆されている．

最後に，パイロクロア型酸化物の構造的特徴として，アルカリ金属イオンのラットリング現象について述べられている．アルカリ金属イオンはオスミウムと酸素が作る比較的大きなケージの中にあるため，大きな原子変位パラメータや異常に低いエネルギーをもつアインシュタイン型比熱が観測されている．特に最も小さなカリウム原子の場合にラットリングが激しく，低温でもその非調和振動が止まらないため，7.5Kで観測された相転移を起こすものと思われる．さらにラットリングはケージを流れる伝導電子にも大きな影響を与えており，電気抵抗の上に凸な温度依存性や大きな電子比熱係数の原因となっていることが示唆されている．

第5章には結論とまとめが述べられている．論文提出者が発見したパイロクロア酸化物超伝導体 $\text{AOs}_2\text{O}_6$ は，構造的にも物性的にも非常にユニークな系と考えられ，興味深い化学的また物理的性質を持っていると思われる．よって，その発見の科学的な意義は極めて大きく，今後の研究の大きな展開が予想される．

なお、本論文第3章は，村岡，山浦，松下，村松，坂井，広井との共同研究であるが，論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったものであり，論文提出者の寄与が十分であると判断する．

したがって，博士（理学）の学位を授与できると認める．