

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	低次元構造をもつクロムカルコゲン化合物の単結晶育成と異方的物性評価
Title(English)	
著者(和文)	矢野力三
Author(English)	Rikizo Yano
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10094号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:笹川 崇男,東 正樹,神谷 利夫,中村 一隆,吉本 護
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10094号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文の要約

層状ダイカルコゲナイドとその派生した層状カルコゲナイドは実に多彩で興味深い現象を引き起こす可能性があり、基礎物理学的にも工業応用上でも魅力的な物質系である。ところが、Crを中心とする層状カルコゲナイドでは純良な単結晶の育成方法が確立しておらず、詳細に物性を調べる手立てがなかった。特に CrX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$)という層状ダイカルコゲナイドは熱力学的に準安定相で合成が難しく、 CrS_2 に至っては古くから合成が試みられているものの合成に成功した報告がなく、多結晶焼結体すらも得られていない状況であった。

これらを鑑み、 CrX_2 層をもつカルコゲナイドを系統的に合成・単結晶育成し、単結晶ならではの異方的物性評価を行い、「 CrX_2 層をもつ物質系を系統的に整理し、この系がもつ可能性を見いだす」ことが本研究全体での目的である。本研究で扱う各物質系における背景や期待される物性について以下でさらに詳しく述べていく。

第一章では本研究の研究背景として、低次元構造のもつ特徴や CrX_2 層を持つ物質で期待する特性と、関連する物性分野について分野横断的にまとめ、本研究の目的を述べた。

第二章では本研究で用いた単結晶育成法や、各種測定方法について述べた。

第三章では CrX_2 層と A 層 ($A = \text{Ag}, \text{Cu}$) を交互に持つ物質である $A\text{CrX}_2$ に着目し、初めて純良単結晶育成とその異方的物性評価を行った。この物質の多結晶体による報告では、その特性について金属から絶縁体まで食い違う報告がなされていたが、純良な単結晶を用いた物性測定によりこの物質の本質を次のように明らかにした。 $X = \text{S}$ の系は電子相関の強い絶縁体的特性をもち、面内と面直方向に巨大な異方性があり、3ケタ以上も電気抵抗率に違いがあることがわかった。初めての硫化物でマルチフェロイック性が議論されてきた AgCrS_2 に加えて、 CuCrS_2 においても、この高い面直方向の絶縁性から誘電測定が可能となり、誘電性と磁性の異常からマルチフェロイック特性も持ち合やす可能性を指摘した。一方で $X = \text{Se}$ の系は、有限の電子相関が残ったフェルミ液体的な金属であり、比較的高い熱電特性をもつことを実験的に示した。また、この系においては、磁気転移温度以上の温度において特異な磁性のピークや輸送特性の異常も観測し、磁気抵抗などの測定の結果も合わせて示している。

第四章では、前章で述べた $A\text{CrX}_2$ の不定比組成をもった派生化合物とみなせる $\text{Ag}_x\text{Cr}_{2+y}\text{X}_4$ の純良な単結晶育成、結晶構造解析およびこの物質の組成比と輸送特性の関係について議論した。この物質はこれまでその結晶構造のみしか報告されておらず、この物質の持つ特性について明らかにされていなかった。また、 $\text{Ag}_x\text{Cr}_{2+y}\text{X}_4$ がどのように $A\text{CrX}_2$ から派生するのかを結晶構造の積層パターンから考察することで、Crの価数が+3となる先行研究の $\text{Ag}_{0.37}\text{Cr}_{1.21}\text{X}_2$ ではなく、 $\text{Ag}_x\text{Cr}_{2+y}\text{X}_4$ という組成式で書く方がより適切であると提案した。これにより、 x と y の値によってCrの価数およびキャリア量が変わり得ると指摘した。実験的には、 X サイトの系統的なSからSeへの固溶によって結晶構造がわずかに変化し、それと同時にn型からp型へキャリア種が変化することなどを明らかにした。さらに、この物質の持つ格子のランダムネスによって、従来の代表的熱電材料である Bi_2Te_3 を凌駕する極めて低い熱伝導率を持つことが分かり、その結果この

物質が高温熱電材料としてとても有望であることを初めて見出した。また、この Se に完全に置換した物質の結晶構造については未だ完全に明らかになってはいないが、構造解析の結果から空間群と可能性のある結晶構造などを推定した。

第五章では、熱力学的不安定相である CrX_2 の単結晶合成と輸送特性を報告し、Cr の異常電子価に由来するスピンや軌道の自由度について議論した。第三章で得られた $A\text{CrX}_2$ からの A デインターカレーションによる CrSe_2 の新しい合成経路を開拓し、これまで合成の報告がなかった CrS_2 とこれらの固溶系 $\text{Cr}(\text{S,Se})_2$ 単結晶を得ることに成功し、これらの物性を初めて報告した。これらの物質では、 Cr^{4+} のスピンと軌道が三角格子に配置されることで幾何学的なフラストレーションが生じ、秩序化した基底状態は出現できないと期待されている。ところが最近報告された CrSe_2 では、結晶格子を歪ませてサイトを非等価にすることで軌道とスピンの秩序状態が形成されてしまうことが近年報告されている。これによる物性の変化を本研究によって合成した CrSe_2 においても観測した。一方、本研究で初めて合成した CrS_2 は 1.8 K という極低温までそのような秩序化を示すような抵抗率の異常などが観測されておらず、低温までスピンと軌道のフラストレーションが残留したスピン軌道液体状態をもつ有力な物質候補であることを見出した。

第六章では、上記の3種の物質系を概観し、結晶構造や電子構造の観点からまとめて議論した。これによって、この物質群は A と Cr の比と、X サイトの構成によって、電子のフィリングと電子相関が系統的に変化するような興味深い物性開拓に適した恰好の舞台であることを示した。(Fig. 1)

そして最後に付録では、 CrX_2 層以外の低次元構造として擬一次元鎖をもつ CrPS_4 にも着目し、単結晶育成と異方的磁化特性について議論した。それによってこの物質が比較的低磁場の 1 T 以下でスピフロップ(SF)することを明らかにし、通常の SF では見られないようなフロップ磁場の温度依存性を観測した。これらを磁気相図にまとめると、この物質は常磁性相-反強磁性相-SF 相の三重点をもたない例の少ないスピフロップ物質であることを明らかにした。

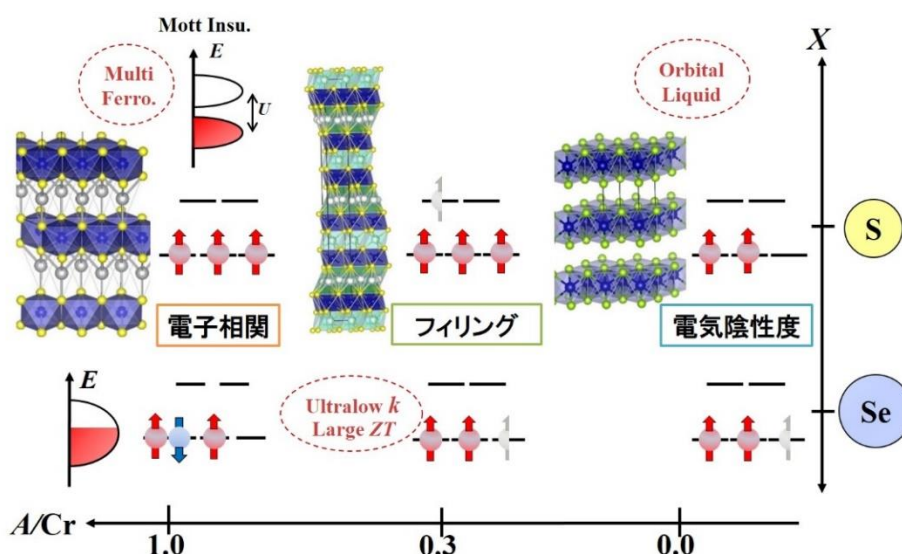


Fig.1 本研究で扱った CrX_2 層をもつ化合物の組成と電子構造, 重要な特徴のまとめ。