

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	矢野 力三	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名
	主査	笹川 崇男	准教授	審査員	吉本 護	教授
	審査員	東 正樹	教授			
		神谷 利夫	教授			
		中村 一隆	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」と題して書かれ、全六章と付録から構成されている。

第一章の「序論」では、本研究の対象とした CrX_2 層 ($X = \text{S}, \text{Se}$) を持つ化合物の特徴および先行研究についてまとめ、研究目的を述べている。

第二章の「実験手法」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ている。

第三章の「 ACrX_2 ($A = \text{Ag}, \text{Cu}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) 単結晶の育成と物性」では、 CrX_2 層と A 層 ($A = \text{Ag}, \text{Cu}$) が交互に積層した構造をもつ ACrX_2 について、純良単結晶育成とその異方的物性評価に初めて成功したことを報告している。対象物質の先行研究は多結晶で行われており、電子物性について食い違う報告がされていた。本研究では、育成に成功した純良単結晶を用いた測定から、物質本来の電子物性が次のように明らかにされている。 $X = \text{S}$ の系では、強い電子相関により絶縁体的特性をもち、磁性との共存によりマルチフェロイック特性が期待されることを議論している。一方で $X = \text{Se}$ の系では、有限の電子相関が残ったフェルミ液体的な金属となり、その寄与により比較的高い熱電特性をもつという実験結果を示している。

第四章の「 $\text{Ag}_x\text{Cr}_{2-y}\text{X}_4$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) 単結晶の育成と物性」では、前章で述べた AgCrX_2 の不定比組成をもった派生化合物とみなせる $\text{Ag}_x\text{Cr}_{2-y}\text{X}_4$ について、単結晶育成、結晶構造解析、および電子輸送特性の実験結果を報告している。まず、 $\text{Ag}_x\text{Cr}_{2-y}\text{X}_4$ がどのように ACrX_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し、 Cr 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ている。これにより、 x と y の値によってクロムの価数およびキャリア量が決まることも指摘している。実験的には、 X サイトを系統的に S から Se に固溶してゆくことによって、 n 型から p 型にキャリアの種類が変化することを明らかにしている。加えて、熱電特性の評価から、この物質は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を見出し、高温熱電材料として有望であることを報告している。

第五章「熱力学的不安定相 CrX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) の新規開拓」では、熱力学的不安定相である CrX_2 の単結晶合成と、その電子特性について報告している。第三章で得られた ACrX_2 単結晶から化学的および電気化学的に A イオンを脱離させることにより、これまでに合成報告のある CrSe_2 のみならず、 CrS_2 および (Se_xS) 固溶組成の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ている。これら物質では、 Cr^{4+} のスピンの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。 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秩序状態をつくるのが最近報告された。一方で、本研究で初めて合成に成功した CrS_2 単結晶では、1.8 K の極低温までその兆候は観測されていない。従って、 CrS_2 はフラストレーションの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と結論付けている。

第六章の「総括」では、本論文を通して得られた結果に関して総合的な議論を行い、本論文を総括するとともに、この分野の将来展望を述べている。

付録の「擬一次元鎖を持つ CrPS_4 単結晶の磁気特性評価」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 について、単結晶育成と異方的磁化測定を行った結果を述べている。1 T 以下という比較的低磁場でスピントロップ転移が観測されること、その磁気相図には通常と異なって常磁性相-反強磁性相-スピントロップ相の三重点がないことを報告している。

以上を要するに、低次元構造をもつ種々のクロムカルコゲン化合物を単結晶化し、物質固有の電子物性を電子フリンギング・電子相関・結晶構造の特徴の観点から系統的に明らかにしている点において、理学上ならびに科学技術上貢献するところが大きい。よって、博士(理学)の学位論文として十分に価値があるものと認められる。