

論文審査の結果の要旨

氏名 片山 尚幸

本論文「二次元三角格子系バナジウムカルコゲナイドにおける電子物性」は、層状バナジウムカルコゲナイドを舞台に、スピナー重項を基底状態とする系の電子相制御を試みた研究である。系に遍歴性を高めていく過程で現れる電子相図の解明と、相境界近傍の金属相で現れる新奇物性の開拓に取り組んでいる。論文は全7章からなる。

第1章では研究の背景が述べられている。従来の反強磁性モット絶縁体の系では、局在極限から遍歴極限まで横断する過程で、常磁性絶縁体相、反強磁性絶縁体相、常磁性金属相の三相で特徴付けられる電子相図が現れる。幾何学的フラストレーションの影響が加わり、反強磁性絶縁体相が不安定化するとどのような変化が電子相図に現れるのか、という問題意識を取り上げ、これまで知られている多くの幾何学的フラストレーション系で基底状態としてスピナー重項絶縁体状態が相図上に現れることを述べている。スピナー重項絶縁体相近傍の金属相では、超伝導をはじめとした新奇な物性が現れる可能性があることを指摘し、物質開拓を通してスピナー重項の系の電子相制御を行うことが重要と述べている。

第2章では、スピナー重項を基底状態とする系の電子相制御という本研究の目的について説明している。出発物質として、絶縁体-三量体スピナー重項絶縁体転移を示す層状 LiVO_2 を取り上げ、O-S-Se変化によるバンド幅制御とLi量制御によるキャリア数制御という二つの戦略を提案している。

第3章では、研究で扱うすべての化合物の合成法及び試料評価について説明している。

第4章から第6章では実験結果とそれに対する考察が述べられている。第4章の前半では LiVS_2 が示す相転移の詳細が述べられている。電気抵抗・磁化測定・NMR等による物性測定や、電子線回折・EXAFSによる構造解析を通して、 LiVS_2 が金属-三量体スピナー重項絶縁体転移を示すことを明らかにしている。実験結果を元に、第4章の後半では LiVS_2 の相転移機構や高温金属相で現れる異常物性について議論している。低温スピナー重項絶縁体相では、従来のモット絶縁体よりも電気抵抗率がかなり小さく遍歴性が高いこと、スピン秩序由来のギャップとしてはスピニングャップが大きすぎることを指摘し、低温相を遍歴性の高い絶縁体と捉えて相転移機構を考えていく必要があると述べている。また、高温金属相では、転移温度直上で電子線回折像に散漫散乱が現れ、磁化率が正の温度依存性を示す。これより、量体化に向けたVの短距離秩序が発達しており、擬ギャップが生じていると指摘している。高温金属相では、EXAFS測定からV-V間距離に相当するピークが消失したように見えるとの異常も見出だされた。量体化に向けたVのフォノン異常という可能性を念頭に、高温金属相の詳細な構造解析を進めてい

くことが重要と結論付けている。

第5章では、 LiVS_2 - LiVSe_2 置換系の物性と LiVS_2 の圧力効果について述べられている。まず、**S-Se** 置換によってスピナー重項絶縁体相が抑制されることを明らかにし、**O-S-Se** 変化による電子相図を完成させた。また、スピナー重項絶縁体転移線から離れるほど常磁性磁化率が増大することに着目し、**S-Se** 置換に伴って現れた金属相でも擬ギャップが現れると指摘している。一方で、静水圧下ではスピナー重項絶縁体相は安定化し、系は金属化しないことを明らかにした。スピナー重項絶縁体相の方が常磁性金属相よりも体積が小さいことに着目し、体積効果が正の圧力効果の原因と結論付けている。

第6章では $1T\text{VS}_2$ の物性について述べられている。 LiVS_2 から **Li** を取り除き、 d^2 から d^1 へとキャリア数を制御すると、系が完全に金属化されることを電気抵抗測定から明らかにしている。また、低温で現れる二次元 CDW 相が、静水圧下では別の CDW 相へと転移することを明らかにした。 $1T\text{VS}_2$ の高圧下での CDW 転移温度圧力依存性が、同じ結晶構造・電子状態を持つ $1T\text{VSe}_2$ の三次元 CDW 転移温度圧力依存性と良く似ていることに着目して、二次元 CDW-三次元 CDW 転移であると結論している。

第7章では、本論文で行われた研究について総括的な議論を行っており、本研究で得られた知見がまとめられている。

以上、本論文にまとめられた研究は、スピナー重項を基底状態とする系の電子相制御を行い、絶縁体から金属まで横断できる系を無機化合物で初めて開発した先駆的なものである。また、金属相で現れる **V** の量体化に向けた短距離秩序発達とそれに伴う擬ギャップ形成は、スピナー重項の系に見出された新しい現象である。高温超伝導の擬ギャップ状態との類似性も物理的に極めて興味深い。これらの結果は強相関電子物理、量子磁性物理の発展に寄与するところ大であり、本論文は博士(科学)の学位請求論文として合格と認められる。