

論文審査の結果の要旨

氏名 山 崎 悟 志

本論文は6章からなる。第1章は、序論であり、三元系遷移金属カルコゲナイドがとる一般的な構造について具体的な物質例を挙げ説明した後、本研究の対象物質である擬ホランダイト型遷移金属カルコゲナイドの位置づけと物質合成は数多くなされているにもかかわらずその詳しい構造や物理的性質については未知の部分が多いという背景に触れ、それを明らかにするという研究の目的が述べられている。特に、擬ホランダイト型構造は二次元三角格子と二次元二重鎖より形成されているため、磁性体では磁気フラストレーション効果が期待されるため、軌道自由度をもたない Cr^{3+} 物質である擬ホランダイト型クロムカルコゲナイド $\text{A}_x\text{Cr}_5\text{X}_8$ (A:アルカリ金属、アルカリ土類金属; X: S, Se, Te) に着目したことが述べられている。

第2章は、粉末X線回折とその Rietveld 解析、透過電子顕微鏡・電子線回折、帯磁率測定、比熱測定、粉末中性子回折などの実験方法について述べられている。第3章では粉末試料の合成法と試料の評価について触れ、本研究では3種類の新物質を含む12種類の物質の合成に成功したことが述べられている。

第4章は、擬ホランダイト型クロム硫化物についての構造と磁性について述べられている。まず、格子定数や局所構造のAカチオン依存について述べ、 Sr^{2+} よりイオン半径の小さいAカチオンが擬ホランダイト型構造を形成しない点を、 AS_{10} 多面体の変形という観点から説明している。続いて、個々の物質の物性について、 KCr_5S_8 と $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_5\text{S}_8$ はそれぞれ 50 K 近傍と 60 K 近傍で2段の反強磁性転移を示すこと、 RbCr_5S_8 は負の格子熱膨張を伴って 42 K で反強磁性に転移すること、 CsCr_5S_8 は 100 K 近傍で構造相転移を示した後 10 K で反強磁性に転移すること、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Cr}_5\text{S}_8$ では 100 K 以下で強磁性相関が発達するが 30 K で反強磁性に転移することなどが述べられている。また、いずれの物質も反強磁性磁気秩序を示すが、帯磁率のキュリー・ワイス則解析から求めたワイス温度と実際の反強磁性転移温度の比が 10 を越え、強いフラストレーション効果が認められたことが述べられている。 KCr_5S_8 と $\text{Ba}_{0.5}\text{Cr}_5\text{S}_8$ の2段転移は、フラストレーションにより抑えられていた三角格子の反強磁性秩序が、二重鎖の反強磁性秩序の発達を引き金となり一気に三次元磁気秩序が起こると説明している。 RbCr_5S_8 では粉末中性子回折より磁気反射を観測し、磁気格子が $2 \times 2 \times 2$ の超格子を持つことを明らかにし、局所構造から見込まれる磁気相関を議論して、反強磁性磁気構造モデルを提案している。 CsCr_5S_8 や RbCr_5S_8 で観測された構造相転移について

は、トンネル位置を占めるイオン半径の大きい Cs^+ や Rb^+ の環境が、温度低下と共に窮屈になるのを緩和するために起こると説明している。

第5章は、擬ホランダイト型クロムセレン化物及びテルル化物の構造と磁性について述べられている。セレン化物は硫化物同様反強磁性磁気秩序を示すが、磁気フラストレーションの程度は硫化物に比して小さく、Cr 三角形の歪が硫化物に比べて大きいことと一致することが述べられている。また、 RbCr_5Se_8 と CsCr_5Se_8 では、 CsCr_5S_8 で見られた構造相転移を示唆する帯磁率の異常が観測され、この相転移は CsCr_5S_8 同様トンネル位置を占める Cs^+ や Rb^+ の環境が温度低下と共に窮屈になるのを緩和するために起こると説明している。一方、テルル化物では、 KCr_5Te_8 と $\text{Rb}_{0.5}\text{Cr}_5\text{Te}_8$ が硫化物やセレン化物と同じ構造をとるのにたいし、 RbCr_5Te_8 と CsCr_5Te_8 は少し異なる構造をとることが述べられている。また、テルル化物は強磁性を示し、強磁性転移温度は構造の違いによって 100 K 程度異なることが述べられている。第6章はまとめである。

以上、本論文は、3つの新物質を含む12種類の擬ホランダイト型クロムカルコゲナイドを合成し、磁性、磁気秩序、構造相転移、フラストレーション効果などを検証するとともにそれらの起源を局所構造の観点から説明し、また、磁気構造モデルも提案するなど、未知であった擬ホランダイト型クロムカルコゲナイドの物性を明らかにした点において意義がある。

なお、本論文第3、4、5章は上田寛との共同研究であるが、論文提出者が主体となって合成、分析、測定、解析および検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。尚、第4章については学術雑誌に出版予定である。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。