

Study on single crystal growth and physical properties of new rare-earth chalcogenides including Ni

その他（別言語等）のタイトル	新規Ni含有希土類カルコゲナイドの単結晶育成と物性研究
著者	GUO Qing
学位名	博士（工学）
学位の種別	課程博士
報告番号	甲第431号
研究科・専攻	工学専攻・先端生産システム工学コース
学位授与年月日	2019-03-25
URL	http://doi.org/10.15118/00009904

氏 名 国 慶

学 位 論 文 題 目 新規 Ni 含有希土類カルコゲナイドの単結晶育成と物性研究

論 文 審 査 委 員 主査 教授 戎 修二
教授 高野 英明
教授 柴山 義行

論文内容の要旨

二元系希土類カルコゲナイドは多様で興味深い物性を示すので、その組成・結晶構造とともに精力的に研究されてきた。例えば、直方晶系の結晶構造を有する希土類硫化物 α - R_2S_3 ($R = Tb, Dy$) は、特異な逐次的反強磁性転移を示す。層状構造を有する希土類テルル化物 RTe_3 ($R = Gd, Tb, Dy$) は、電荷密度波 (CDW) 転移や圧力下での超伝導転移を示す。筆者の一連の希土類カルコゲナイドに関する研究の中で、 α - R_2S_3 ($R = Tb, Dy$) の磁気熱量効果 (MCE) と高磁場・低温域における $GdTe_3$ の物性を先行的に調べた。

希土類化合物のこのような魅力的な物性に加えて、遷移金属を含有した化合物についても多くの特徴的物性が報告されている。この遷移金属含有希土類化合物には、未開の領域が広く存在しており、次世代社会に有益な材料に繋がる新奇物性を発現する未知物質が潜んでいる可能性があるため、本研究では、遷移金属を含有した新しい希土類カルコゲナイドを探索することを目的とした。その結果、筆者は新しい遷移金属含有希土類カルコゲナイド $R_{10}NiTe_9$ ($R = Gd, Tb$) を発見し、これらの磁性と伝導について詳細に調べた。

$R_{10}NiTe_9$ の単結晶は、 R 、 R_3Ni および R_2Te_3 の混合物の熱処理によって育成された。SEM-EDX 分析により、 R 、 Ni および Te の比が約 10 : 1 : 9 であることが確認された。XRD 分析より、得られた単結晶が室温で空間群 $Fm\bar{3}m$ を有する $NaCl$ 型構造の $R_{10}NiTe_9$ であることを明らかにした。この構造中で Ni は Te_{10} 個につき 1 個の割合で置換する形でランダムに入っていると結論した。磁性の面では次のことを明らかにした。(A) $Gd_{10}NiTe_9$ に関して、(1) 168 K で強磁性転移を示す。この意義深い点は、より低温で反強磁性転移を示す $GdTe$ にわずかに Ni を含有させたことにより、高温での強磁性を発現させることに成功したことである。さらに、(2) 低温における磁化過程において、磁場の増加に対して磁化が減少する領域が存在するという希少な現象を見出した。これに関しても希土類元素 Gd と遷移金属元素 Ni との協力現象であると結論した。(B) $Tb_{10}NiTe_9$ に関しては、(1) 120 K 以下で二段の逐次磁気転移を示唆する二つのピークを磁化の温度依存性に見出した。また (2) 高温側転移点より低温で顕著な FC/ZFC 効果も見出した。導電性に関しては、次のことを明らかにした。 $Gd_{10}NiTe_9$, $Tb_{10}NiTe_9$ 両化合物において、(1) 電気抵抗率は室温で通常の金属より 10^4 倍程度以上大きい。(2) その温度依存性は極めて弱く、電気抵抗率の値は 50 K 程

度までほとんど変化しない。(3) 50 K より低温で電気抵抗率が急激な上昇を示す。

以上のように新規 Ni 含有希土類カルコゲナイド $Gd_{10}NiTe_9$, $Tb_{10}NiTe_9$ の単結晶育成に成功し、磁性と伝導における新奇物性を見出した。この結果は同化合物におけるさらなる深化した物性研究、また新規の化合物群 $R_{10}NiTe_9$ における物性研究ならびに新材料開発への新たな途を開くと考えられる。

ABSTRACT

Since binary rare earth chalcogenides exhibit diverse and interesting physical properties, they have been vigorously studied about their compositions and crystal structures. For example, the rare earth sulfides $\alpha-R_2S_3$ ($R = Tb, Dy$) with orthorhombic crystal structure exhibit peculiar successive antiferromagnetic transitions. The rare earth tellurides RTe_3 ($R = Gd, Tb, Dy$) with layered structure exhibit charge density wave (CDW) transition and superconducting transition under high pressure. In the author research on a series of rare earth chalcogenides, the magnetocaloric effect (MCE) of $\alpha-R_2S_3$ ($R = Tb, Dy$) and the physical properties of $GdTe_3$ in high magnetic field and low temperature region were investigated previously.

In addition to such attractive physical properties of rare earth compounds, many characteristic physical properties have also been reported for rare earth compounds including transition metals. In these transition-metal rare earth compounds, there still exist no-studied areas and it is a possible that unknown substances may be hidden, which exhibit novel physical properties leading to materials useful for the next generation society. So in this study, we aimed to search for new rare earth chalcogenides including transition metal. As a result, I discovered new transition-metal rare earth chalcogenides $R_{10}NiTe_9$ ($R = Gd, Tb$) and investigated their magnetic and electrical properties in detail.

Single crystals of $R_{10}NiTe_9$ were grown by heat treatment of a mixture of R , R_3Ni and R_2Te_3 . SEM-EDX analysis confirmed that the ratio of R , Ni and Te was about 10: 1: 9. XRD analysis revealed that the obtained single crystal was NaCl-type structure with space group Fm-3m at room temperature. It was concluded that in this structure Ni was randomly substituted Te in a ratio of 1 per 10. In terms of magnetism, the following points have been clarified. (A) In the case of $Gd_{10}NiTe_9$, (1) it exhibits a ferromagnetic transition at 168 K. It implies that I succeeded in emerging ferromagnetism at high temperature by slightly incorporating Ni into GdTe having an antiferromagnetism at a lower temperature. (2) In the magnetization process at low temperature, it has been found that there is a region where the magnetization decreases with increasing the magnetic field. It was also concluded to be cooperative phenomenon between the rare earth element Gd and the transition metal element Ni. (B) For $Tb_{10}NiTe_9$, (1) two peaks suggesting successive magnetic transitions were found below 120 K in the temperature dependence of magnetization. (2) A remarkable FC / ZFC effect was found below a temperature at which the high temperature side magnetic transition occurs. As for electrical conductivity, the followings were clarified. In both compounds $Gd_{10}NiTe_9$ and $Tb_{10}NiTe_9$, (1)

electrical resistivity is about 10^4 times greater than conventional metal at room temperature. (2) Temperature dependence of electrical resistivity is extremely weak, and the value of electric resistivity hardly changes down to about 50 K. (3) Temperature dependence of electrical resistivity shows a sharp rise below about 50 K.

As mentioned above, single crystals of $\text{Gd}_{10}\text{NiTe}_9$ and $\text{Tb}_{10}\text{NiTe}_9$ were successfully grown, as new rare earth chalcogenides including Ni, and exhibited novel physical properties on magnetism and electrical conductivity. This result seems to open up a new way to study deepened physical properties of the present compounds, research on physical properties in new compound group $R_{10}\text{NiTe}_9$ and develop new materials.

論文審査結果の要旨

本論文中で、著者は希土類元素と遷移金属元素を含む化合物には未開の領域が広く存在することに注目し、両タイプの磁性元素が織りなす新たな物理現象を見出すために、新規遷移金属含有希土類化合物の探索を行った。二元系希土類カルコゲナイドの単結晶育成と物性研究から着手し、その中で、希土類カルコゲナイド $\alpha\text{-Tb}_2\text{S}_3$ と $\alpha\text{-Dy}_2\text{S}_3$ の磁気熱量効果が磁場により制御可能であることを論じるとともに、強磁場が GdTe_3 の反強磁性相転移に特異な影響を及ぼすことを見出した。その後、希土類カルコゲナイドに組み込む遷移金属元素として Ni、希土類元素として Gd、カルコゲンとして Te を選択し、新規化合物を探索した。

固相反応法やアーク溶解法で複数の前駆体を合成し、これらを Ar ガスを封入した石英管内でモリブデン箔に包んで加熱することにより、複数の生成物の中に目的とする Ni 含有 Gd テルル化物の単結晶が育成されることを見出した。EDX 分析により単結晶試料中の元素比率が $\text{Gd}:\text{Ni}:\text{Te} = 10:1:9$ であることを明らかにし、X 線回折法によりこの結晶構造が立方晶系の NaCl 型 GdTe において 10 個に 1 個の割合で Te が Ni に置換されたものであることを解析した。本物質 $\text{Gd}_{10}\text{NiTe}_9$ の組成比は仕込組成とは異なっており、また同組成比の $\text{Tb}_{10}\text{NiTe}_9$ 単結晶の育成にも成功したことから、これらがこの組成比を好んで結晶化することが論じられた。

Ni を含有しない NaCl 型 GdTe は 90 K より低温で反強磁性転移を示すのに対して、同構造の $\text{Gd}_{10}\text{NiTe}_9$ は約 170 K で強磁性転移を起こすことを見出し、さらにその低温での磁化過程において、磁化が一度磁場増加に対して減少するという希有な現象を発見した。これらの現象に関して、著者は希土類元素 Gd と遷移金属元素 Ni の協力現象として考察している。 $\text{Tb}_{10}\text{NiTe}_9$ の磁性はさらに複雑であり、強磁性相互作用と反強磁性相互作用の競合により、弱磁場下では約 120 K 以下の低温で磁化に逐次的ピークや磁場中冷却 (FC) 効果が見られることを見出している。また両新規物質における電気抵抗率の温度依存性が極めて弱いという特徴を持っていることも論じている。

遷移金属含有希土類化合物において、新たな物質群を見出し、新奇物性を発見したことは意義深く、化合物中の希土類元素と遷移金属元素が織りなす物理において新たな問題を提起し、物質探索の面では大きな発展性を期待させ、新機能材料開発への萌芽ともなり得る。以上の理由により、著者は博士（工学）の学位を授与されるに相応しいと認める。