T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学創造　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　理学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	矢野　力三	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	笹川　崇男
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	東　正樹

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

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系の物性探索や物質開拓が他の物質系と比べるとあまり進んでいない．特に単結晶の育成方法が確立しておらず，詳細な物性を調べる手立てがなかった．さらに CrS_2 という層状ダイカルコゲナイドに至っては，これまで幾度とその合成をこころみた報告があったにもかかわらず，長い間この物質の合成に成功した報告がなく，結晶焼結体すらも得られない状況であった．

これらを鑑み，CrX_2 (X = S, Se)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，この層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詳しく述べていく．

第一章では CrX_2 層を持つ物質と関連分野についてまとめ，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 層を持つ物質として $ACrX_2$ (A = Ag, Cu; X = S, Se)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．この物質はこれまで多結晶体の報告ではその特性について食い違う報告がなされていたが，本研究によって”純良”単結晶育成に成功したことからこの物質本来の特性が議論できるようになった．その結果，この物質は X = S の系は電子相関の強い絶縁体的特性をもつことが明らかとなり，また，その高絶縁性からマルチフェロイック特性などの性質も持ち合わすことが明らかとなった．一方で X = Se の系は，有限の相関が残ったフェルミ液体的な金属であり，その相関が残ったことによって比較的高い熱電特性をもつことが明らかになった．加えて特異な磁気構造や，磁気応答など多彩な物性を本質的に持つことが明らかになった．

第四章では，不定比性化合物 $Ag_xCr_{2+y}X_4$ の単結晶育成，およびこの物質の組成比と電子構造について議論した．この物質はこれまでその結晶構造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，この物質の成り立ちを考慮することで，先行研究とは異なる組成式で書く方がより結晶構造をよく反映し，不定性によって電子構造が変わり得ることを指摘した．X サイトの系統的な S と Se 固溶によって，構造が変化すること，同時に p 型 n 型が変化することなどを明らかにした．そして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，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導いた．

第五章では，熱力学的不安定相である CrX_2 の単結晶を第三章で得られた $ACrX_2$ からの A デインターカレーションによって作製することを試み，これまで合成の報告がなかった CrS_2 の単結晶を得ることにも成功し，これらの特性について議論した．近年報告された $CrSe_2$ のもつ逐次相転移に由来する物性の変化を，本手法によって合成した $CrSe_2$ においても観測した．これによって $CrSe_2$ は本質的に軌道と電荷の秩序化が生じてしまっており，低温までスピンと軌道のフラストレーションが残らずに秩序化してしまう物質であることを再確認した．一方，本研究で初めて合成した CrS_2 は低温までそのような秩序化を示すような絶縁体化などは生じておらず，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可能性のある候補物質である事を見出した．

第六章では，上記の CrX_2 層を持つ物質を概観し，これらのもつ特性を整理し，この層をもつ物質の特徴について電子構造の観点からまとめて議論した．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を系統的に制御できることを見出し，この物質系のもちうる物性について整理した．

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測定を行った．この物質では比較的低磁場の 1T 以下でスピンフロップすることを明らかにし，通常のスピンフロップ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，この物質は報告例の少ない三重点をもたないスピンフロップ物質であることが明らかとなった．

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学創造　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　理学　）
学生氏名： Student's Name	矢野　力三	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	笹川　崇男
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	東　正樹

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

Layered chalcogenides having CrX_2 (X = S, Se) layers are expected to show interesting and attracting properties derived from their two-dimensional electrons and frustrated spins on the triangular Cr-lattice. However, details of electronic and magnetic properties have been unrevealed due to the lack of single crystals or difficulty for preparing samples (in particular, metastable dichalcogenides CrX_2). In this study, we established crystal growth techniques of three layered chalcogenide systems having the CrX_2 layers and systematically evaluated their anisotropy of electronic and magnetic properties.

The main part of this thesis is divided into three parts in accordance with three material systems: $ACrX_2$, $Ag_xCr_{2+y}X_4$, and CrX_2 (A = Cu, Ag; X = S, Se). First, we focused $ACrX_2$, which has tetrahedrally sandwiched A layers between the CrX_2 layers and thereby breaks space inversion symmetry. By systematic substitutions, it was revealed that strong electron correlations govern the electronic properties in this system. The second material system is non-stoichiometric $Ag_xCr_{2+y}X_4$, which derives from $AgCrX_2$ and has two disordered Ag- and Cr-layers. A slight composition change of x and y was found to occur by a substitution of Se for S, which directly affected the carrier type and the carrier concentration in this system. As the third system, we successfully prepared layered dichalcogenides CrX_2 by deintercalation of A from $ACrX_2$ for the first time. The substitution effect of X indicated electric negativity of X and the orbital degree of freedom of Cr^{4+} play important roles in this system. The systematic evaluation using single crystals revealed that the combination of the strong electron correlations, the band filling, and the electron negativity in those material systems are the origin of a large verity of physical properties from multiferroic insulators to high performance thermoelectric metals. Furthermore, those materials should be a promising platform to investigate various phenomena related to the above electronic features.

In Appendix, magnetic properties of $CrPS_4$ as a one-dimensional system instead of layered systems were reported. We found that $CrPS_4$ is an unusual spin flop magnet having a unique magnetic phase diagram without the tricritical point of paramagnetic-antiferromagnetic-spin flop phases.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).