

論文審査の結果の要旨

氏名 東 堂 栄

本研究は、高純度・高品質のマグネタイト Fe_3O_4 結晶を作製し、常圧および高圧下において広範囲な温度領域で、詳細な電気抵抗測定を行い、マグネタイトの示す特徴的な輸送現象を明らかにしたものである。

本論文は全体で4章からなり、まず第1章では古くから磁性材料として利用されている $T_C=858\text{K}$ に磁氣的キューリー点をもつマグネタイトの物性研究の歴史を概観し、特にスピネル構造に特有な2種類の結晶学的サイト(A, B サイト)に異なる磁性状態の鉄イオン Fe^{2+} 、 Fe^{3+} が位置することによって引き起こされるマグネタイトの興味ある現象を紹介している。その中でも、電気抵抗が1桁以上変化する $T_V = 120\text{K}$ (歴史的にフェルベ転移点と呼ぶ) の相転移現象は、Bサイトに同数存在する Fe^{2+} 、 Fe^{3+} が、 $T > T_V$ では電荷無秩序状態、 $T < T_V$ では電荷秩序状態をとる「フェルベモデル」が提唱され、伝導率の高温側の半導体的／低温側の絶縁体的振る舞いを説明するとされてきたが、近年そのような電荷状態を否定する実験結果が相次ぎ、 $T < T_V$ での電子状態の再検討が迫られている。すなわち、マグネタイトの $T_V = 120\text{K}$ の相転移機構そのものの再検討が必要となっている。このフェルベ転移点は、不純物や酸素の化学当量、さらに圧力に敏感であることが既に知られており、この相転移機構解明の上で重要な情報を提供する筈であるが、これまでの研究は試料の純良性や圧力の静水圧性、さらに高圧力下での電氣的・磁氣的測定の信頼性に問題があり、決定的な結論を得るに至っていないのが現状である。

本研究は、このような状況を打開するため、論文提出者が独自に開発した手法により極めて純良な結晶を育成し、それをを用いて静水圧性の高い圧力発生装置で信頼性の高い電氣的測定を行い、マグネタイトの相転移の機構を解明することを目的としている。

第2章では、マグネタイト純良単結晶作製のために、鉄—酸素系相図を詳しく分析し、酸素欠損を伴わないように温度とともに酸素分圧を精密に制御し、

- 1 -

さらに冷却速度、焼鈍速度の最適値を試行錯誤して確立している。そして、単結晶育成のために、フローティングゾーン法とブリッジマン法の両方を用いて、直径 10mm, 15mm、長さ 50-80mmの大型単結晶を得ることに成功している。これらの結晶のフェルベ転移は $T_V = 123\text{K}$ 、その温度での電気抵抗は2桁以上変化しており、精密な元素分析によりその組成を $\text{Fe}_3\text{O}_{4.002\pm 0.002}$ と決定した。ちなみに、純良な結晶程 T_V が高く、 T_V での電気抵抗値の変化が大きいことが知られており、本結晶はこれまでに例を見ないほど良質の結晶である。また論文提出者は、系統的な研究を進めるため、酸素組成 4.007, 4.013, 4.035 の結晶も作製している。

高圧力下における信頼性の高い電氣的測定のためには、まず静水圧性の高い圧力発生装置が必要であるが、そのために東大物性研で改良されたキュービック・アンビル型装置を用いている。さらにまた、試料への電極の接触方法、試料周辺のアセンブリー、圧力媒体等にも論文提出者は工夫をこらし、常圧では $100\text{K} < T < 900\text{K}$ の温度範囲、高圧力下では $P < 9\text{GPa}$, $3\text{K} < T < 300\text{K}$ の範囲で4端子法による電気抵抗測定を行っている。

第3章では実験結果を示しているが、まず単結晶を用いた常圧における電気抵抗の温度依存性を紹介している。磁氣的キュリー点 $T_C=858\text{K}$ 以上の高温からの降温につれて、電気抵抗は T_C で何ら異常を示さず増加する。そして780K付近で極大をとった後金属的に減少し、 $T_m=300\text{K}$ 付近で極小を取る。その後再び増加して半導体的様相を呈し、 $T_V=123\text{K}$ では約2桁のジャンプを示して、低温相の絶縁体状態に入る。

次に高圧低温下における電気抵抗の詳細な測定結果を示している。昇圧とともに T_m , T_V ともに減少するが、前者の変化は急激であり約3GPaで消失している。一方、 T_V は3GPa付近までは圧力に対して直線的に減少するが、その後急激に非線形的な変化を示した後、 $P_C=7.5\text{GPa}$ で突然80K付近から0Kに転移する。これらの結果をもとにして、温度—圧力相図中に相境界を示す T_m , T_V , P_C を書き込み、各相の電氣的性質を特徴付けた電子相図を完成させている。

第4章は以上の実験結果をもとに議論を行っている。まず以前他のグループが行った同様の高圧低温実験では15.8GPaに至るまで半導体的伝導を示しているのに対し、本実験では臨界圧力 $P_C=7.5\text{GPa}$ の存在と明瞭な絶縁体—金属転移が発見された。これは用いた結晶の純良性と高圧低温装置の優秀性によるもの

- 2 -

であり、ここに本研究の神髄がある。作成した電子相図から、マグネタイトは、常圧では昇温順に、絶縁体相 ($T < T_V$)、半導体相 ($T_V < T < T_m$)、金属I相 ($T_m < T$) からなる。昇圧とともに半導体相は急激に不安定になり、約3GPa以上では消失する。臨界圧力以上では全温度領域にわたって金属であるが、金属相Iとは異なる状態であると予想され、金属相IIと名付けられている。これらの電子相図を、これまで提案されている複数のモデルで説明する試みがなされているが確定的なものではなく、今後の理論的發展を促している。

以上、本論文は純良結晶の作製と信頼性の高い高圧低温下における電気抵抗測定によって、マグネタイトの高圧力下における絶縁体—金属転移を発見したものであり、マグネタイトの電子状態の研究に極めて大きなインパクトを与えた。

なお、本論文の第2、3、4章の一部は、毛利信男、竹下 直、森多美子、金原崇浩4氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

従って、博士(理学)の学位を授与できると認める。