

論文内容の要旨

論文題目: **Functional Development by Phase-Control
in Iron Chalcogenides**
(鉄カルコゲナイドにおける相制御による機能開拓)

氏 名 高 山 知 弘

強相関係物質と呼ばれる物質群は多彩な相転移現象を示す。ここで強相関係物質群とは、遷移金属化合物をはじめとした、電子間の相互作用が大きく物性にその効果があらわに現れる物質群を指す。これらの物質群では、その電子間の相互作用に起因して、物質毎に特有な相転移を示す。さらにこの物質群においては、種々の相互作用の競合によって複数の相が拮抗するような状態が実現される。そのような状態においては、磁場や電場、圧力などの外場に敏感となり、相転移を誘起・制御することが可能となり、巨大な物質応答が得られることが期待されている。

本論文においては、このような強相関係物質群における相制御について、鉄カルコゲナイドの示す2つ相転移に着目をし、2つの視点からその発展を目指した。ひとつは多彩な物性変化を示す新たな相制御の舞台を探索することである。これに関しては、電子の軌道状態の変化を利用した物性制御を試みた。強相関係においては電子軌道が電荷・スピンなどと同様に電子に内在する自由度として取り扱うべき状況が実現される。そこで、軌道の自由度を利用した新たな物性開拓が期待されている。このような観点から、鉄カルコゲナイドのスピン方向の転移について調べ、その転移に伴う軌道状態の変化やそれに伴う物性変化を明らかにするべく研究を行った。また、もう一方の指針として、新たな相制御手法の

開発を行った。ここでは、物質中に内在する欠陥を利用する物性制御を考案した。従来物性研究においては欠陥の存在は物質本来の姿を隠すものとして排除されるべきものであったが、ここでは、これを逆に積極的に利用することを考える。この点については、鉄カルコゲナイドにおける鉄欠損の秩序・無秩序転移に着目し、この転移を利用することによって新奇な磁気メモリ効果の開発に成功した。これらの 2 つの指針について以下に順に述べる。

はじめにスピンの方向の転移について述べる。本論文で扱った鉄カルコゲナイドは、NiAs 構造を基調として構造をとるが、ここで鉄のスピンは c 面内においては強磁性的に結合し、 c 軸方向にはその強磁性面が反強磁性的に積層するという磁気構造を形成する。このような反強磁性的秩序を持った鉄のスピンはある温度 T_s を境にしてその方向を変化させる。すなわち、低温側においては c 軸と平行方向を向いていたスピンの、 T_s を境に回転し、磁気構造を同一に保ったまま c 面内に寝るといった磁気転移を示す。このようなスピンの方向の転移は、鉄イオンの d 電子の軌道状態を変化を伴うことが予測されるため、このスピン方向の転移により生じる軌道状態の変化やそれに伴う物性変化の探求およびその転移の磁場による制御を試みた。この転移に関しては 2 つの物質、FeS および Fe_7Se_8 を対象とした。まず、FeS について述べる。この物質は上記のような磁気構造が $T_N = 600$ K で生じる反強磁性物質である。FeS では、400 K 付近において一次転移で、スピンの方向が変化する。X 線による回折実験から、この温度において格子が大きく歪む様子、すなわち c 軸長が大きく縮み、 a 軸長が伸びる様子が観察された。このような格子の変形から、鉄イオンの d 電子の軌道状態が変化していることが推察される。これは、低温側においては鉄イオンの最外殻電子軌道は c 面内に広がった $e_{g\pi}$ 軌道であったのに対し、転移温度より高温側においては c 軸方向の伸びた a_{1g} 軌道に変化していると考えられるものである。そして、このような軌道状態の変化は種々の物性、例えば伝導性や光学的性質に影響を与えるものであると期待でき、実際に、この物質において軌道状態の変化に伴い、電気伝導性の次元性が変化する様子が観察された。これは、転移温度より低温側においては c 面内の電気伝導が支配的な 2 次元的伝導であったものが、高温側においては、面内方向と面間方向の伝導度がほぼ等しい 3 次元的伝導に移行するものである。このような伝導の次元性の変化は軌道状態の変化に起因したものであると考えられ、軌道状態の影響がマクロな物性にあらわに現れた、興味深い例であると考えられる。

ここで、この物質群における軌道状態の変化はスピンの方向の変化に伴って生じることから磁場によってスピンの方向を変化させることによって、軌道状態およびそれに伴う物性変化を制御できることが期待される。しかし、上記の物質 FeS においては、反強磁性磁化率の異方性が小さいために磁場による制御はあまり有効ではなかった。このため、より磁場に敏感となり、磁場による軌道状態の制御が可能となる物質として、フェリ磁性物質 Fe_7Se_8 に着目した。この物質では化学量論組成より鉄が $1/8$ だけ欠損しているが、その欠損により生じた空孔が秩序配列を形成する。その秩序状態においては、空孔は反強磁性副格子の片一方のみに存在するため、2 つの磁気副格子間のバランスが崩れ、フェリ磁性を示す。

ここでは、このような空孔秩序を持つ Fe_7Se_8 のうち、一次のスピン方向の転移を示す $3c$ 構造と呼ばれる構造を持つものを対象とした。まず、この物質において磁場によるスピン方向の転移を制御を試みた。この物質ではスピン方向の一次転移は134 Kで生じる。ここで、高温側の相を安定化するような方向に磁場を印加していくと、この転移温度が大きく低下していく ($\Delta T/H \sim 15 \text{ K/T}$) 様子が観察された。このことは、この物質において、磁場により容易にスピンの方向を制御できる、すなわち磁場により軌道状態を制御することができることを意味するものである。また、このスピン方向の転移の振舞いにおいて、印加磁場強度を増していき転移温度が低下していくにつれ、転移がブロードになっていく振舞いが観察され、5 T以上の磁場下ではスピン方向の変化は連続的となる様子が見られた。このことは、このスピン方向の一次転移がある温度で消失するような臨界点の存在を示唆するものである。この臨界現象は、スピンだけではなく、軌道状態の変化を含む転移であることから、従来研究されてきた種々のモデルによるスピンの臨界現象やモット転移で考慮される電荷の臨界現象などとは異なる、電子軌道の臨界現象として興味深いものである。なお、軌道状態の変化を介した電気伝導の制御という観点においては、この物質では軌道状態の変化が伝導には直接的な影響を与えていないように見られ、磁場による電気伝導の制御という点については、この物質は適当ではないと思われる。

次にもう一方の相転移、空孔の秩序・無秩序転移について述べる。鉄カルコゲナイドは鉄が欠損しやすいという性質を有する。ここで、欠損量が少なく定比に近い組成では、空孔はランダムに配置しているが、欠損量が多くなるとある組成を境にし空孔が秩序配列を形成するようになる。この空孔の秩序・無秩序状態は磁性と強く結合しており、空孔の無秩序の状態では2つの磁気副格子が等価となり反強磁性に、秩序状態では Fe_7Se_8 で述べたようにフェリ磁性となる。また、空孔の秩序状態は高温では不安定となり、よりエントロピーの大きい無秩序相になる。ここで、化学組成を一定のまま、空孔の配置を変化させることができれば、一つの試料において磁性を反強磁性またはフェリ磁性に作り分けることができることになる。このような空孔の配置制御による磁性の制御を鉄欠損硫化鉄 Fe_{1-x}S において試みた。空孔の配置制御法としては、熱処理による制御を採用した。すなわち、通常空孔が整列し、フェリ磁性を示すような試料においても、高温から急冷することによって、無秩序状態がクエンチされ反強磁性相が得ることができないかと考えた。このような磁気相変化は、空孔の秩序・無秩序転移が生じる臨界組成近傍の組成を持つ試料において最も起こり易いと予測されることから、臨界組成近傍のフェリ磁性相、 $\text{Fe}_{0.92}\text{S}$ という組成を持つ試料に着目した。この組成の試料において、徐冷試料と急冷試料の磁気特性を評価したところ、徐冷試料が磁化曲線にヒステリシスを有するフェリ磁性を示したのに対し、急冷試料はヒステリシスを持たない超常磁性的振舞いを示した。このような磁氣的性質の違いは、空孔の秩序状態が部分的に壊れたために生じたものであると考えられる。また、この超常磁性相を再度加熱・徐冷する、またはアニールすることによって、フェリ磁性相へ復元することも確認した。このことから、この臨界組成を有する試料において、熱処理によって

磁性を制御できることがわかった。この現象は、DVDなどで利用されている相変化光材料の磁性材料版とみなすことができ、応用面での発展が期待できる。

以上のように本論文では、鉄カルコゲナイドにおけるスピン方向の転移および空孔の秩序・無秩序転移に着目をした機能開拓に努めた。前者においては、軌道状態を利用した伝導性制御および軌道状態転移の臨界性といった現象が観察された。これらの現象は軌道による物性制御という点において新たな知見をもたらすものとして重要な成果であると考えられる。また、後者では空孔の配置を利用した新規磁気メモリ効果の開発を行った。これは、従来考慮されていなかった物質中の欠陥を利用した物性制御法を提案するものである。これらのことから本論文で得られた成果は、強相関係研究において基礎的および応用面の両視点において、新たな展開を示したものであると考えられる。