

論文審査の結果の要旨

氏名 高山 知弘

本論文は、題目「鉄カルコゲナイドにおける相制御による機能開拓」に表現されるように、強相関係物質の一種である鉄カルコゲナイドを対象として、その多彩な相転移現象を利用することで新たな物質機能の開発を目指した研究である。論文は全五章からなる。

第一章では、研究の背景と目的が述べられている。物質の機能開拓について物質の示す相転移、特に強相関係と呼ばれる物質群の多彩な相転移現象を利用することで巨大な応答や新奇現象の発現が期待できることが述べられている。このような物質の示す相転移現象を利用した機能開拓という観点において、本論文では 2 つのアプローチ、新たな相制御の舞台の探索、および新規相制御手法の開発を行うことが述べられている。ここで、前者については電子の軌道状態を利用した機能開発、後者では物質に内在する欠陥を介した相制御を行うという本論文の方針が示されており、それらの研究背景についても言及されている。第一章の最後には、上の 2 つのアプローチを考える上で鉄カルコゲナイドの恰好の舞台となることが示されている。従来の強相関係物質における相転移現象の研究や相制御手法が基礎的な観点に重きを置いていること、また応用研究が既存の有名物質に集中しているなかで、本論文で主張されている方針は、強相関係物質の多彩な現象を生かした機能開発の有用な切り口であると評価できる。

第二章では、研究で用いた試料の作製方法および評価法について述べられている。試料の作製方法については単結晶を化学気相輸送法で育成したこと、試料の評価については結晶構造、磁気特性、輸送特性について、各々の測定手法が述べられている。

第三章では、鉄カルコゲナイドの示す相転移現象のひとつ、スピン方向の変化について述べられている。まず、このスピン方向の転移が反強磁性秩序を持った鉄のスピンが低温では c 軸方向を向いており、高温においては ab 面内にあることが紹介されている。この転移は鉄イオンの d 電子の軌道状態の変化を伴うとされ、軌道状態変化と物性相関およびその外場制御を行うという点で適したものであることが強調されている。第三章の前半部分では硫化鉄 FeS に関する研究について述べられている。この物質の約 400 K においてスピン方向転移に伴う構造変化から、軌道状態の変化が議論されている。次に FeS の電気伝導の次元性が相転移の前後で 2 次元的な伝導から 3 次元的な伝導へと変化することを示し、これを軌道状態変化による次元スイッチングであると結論した。次元スイッチング現象は軌道効果がマクロな物性に顕に現れた貴重な例である。第三章の後半では、このスピン転移の磁場制御という観点から Fe_7S_{10} についての研究が述べられている。この物質では鉄原

子の欠損により生じた空孔の規則配列に起因したフェリ磁性を示す。磁場によってスピン方向転移すなわち軌道転移の磁場制御が可能である。これを実証するとともに、ある磁場強度以上で消失する臨界点の存在を発見した。この臨界点は軌道自由度を含んでいることから、臨界挙動の詳細の解明は軌道状態転移のユニバーサリティクラスを明らかにする鍵となり得る。

第四章では、新たな相制御手法の開発という観点から鉄カルコゲナイドの欠陥制御についての研究が述べられている。鉄カルコゲナイドは鉄が欠損しやすく、それによって生じた空孔が秩序—無秩序転移を示す。これを利用した物性制御を行うとのアイデアが述べられている。前半部分では、鉄欠損型硫化鉄 Fe_{1-x}S において、この秩序—無秩序転移を示す臨界組成の探索および転移の電気伝導への影響が述べられている。この転移が硫化鉄の金属—絶縁体転移の起源のひとつであると推論している。第四章後半では、この転移を利用した磁気メモリ効果の開発が示されている。この磁気メモリ効果は、熱処理条件を適切に選択することによって、空孔の秩序状態を制御し、その磁性を変化させることを原理とする。原理の提案に続き、メモリ動作が実験的に検証された。新規アイデアに基づく磁気メモリ効果は、メモリ・記録材料の高機能化・高安定性を実現する可能性を有したものであるということが主張されている。

第五章では、結論として本論文で行われた研究についてまとめられ、その展望および研究の意義について述べられている。

以上、本論文は、鉄カルコゲナイドの示す 2 種類の相転移に着目し、それを新規物性・機能へと展開させたことに最大の特徴がある。軌道状態変化に伴う次元スイッチングの発見および軌道臨界点の発見などの新規物性開拓、磁気メモリ効果の提案と実証、いずれも強相関電子の科学と技術の新しい方向性を示すメッセージを含んでおり、物質科学研究の発展に寄与するところ大である。よって、本論文は博士（科学）の学位請求論文として合格と認められる。