

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	韓 晶
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
<p style="text-align: center;">Structural and Magnetic Phase Transitions in the Layered Perovskite-Like Compounds $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ and $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4$</p> <p style="text-align: center;">(ペロブスカイト型テトラクロロ鉄 (II)メチルアンモニウムとテトラクロロ鉄 (II)エチルアンモニウムの構造, 磁気物性と相転移の研究)</p>			
論文審査担当者			
	主 査	教 授	井上 克也
	審査委員	教 授	水田 勉
	審査委員	教 授	中島 覚 (自然科学研究支援開発センター)
	審査委員	教 授	鈴木 孝至 (先端物質科学研究科)
〔論文審査の要旨〕			
<p>外場がない状態で二重安定性を示す物性を強制的秩序とよぶ。例えば磁場がない状態で、磁化のオーダーを示すことは強磁性である。このような強制的秩序のうち最も基本的なものとしては強磁性の他には強誘電性と強弾性秩序がある。これらの強制的秩序を同じ固体中で複数持つものでそれらの強制的秩序間で交差相関関係を持つものをマルチフェロイックと呼び、近年盛んに研究され始めている。交差相関は例えば、強誘電強磁性タイプマルチフェロイックの場合、磁化を電場で、電気分極を磁場で反転させる電気-磁気効果 (M-E 効果) のように、直接応答ではなく交差応答のことを指す。このような物質は、新しい物性を示すことから、注目されている。しかしながら、10 年ほど前までは、強磁性強誘電体が、なぜ存在しないかについて論文が出されていることが示すように強磁性、強誘電体はほとんど知られておらず、また強弾性についてはごく一部超音波物性として研究されているのみで、物性の空白部分であった。その後、キラル構造を持つ磁性体が焦誘電強磁性体として認識されたことに始まり、無機酸化物で実際に M-E 効果を示す物質が見出され、盛んに研究されている。しかしながら、無機酸化物マルチフェロイックスのように分極性の強磁性体の統一的な物質設計はまだ知られておらず、現在のところこれまでに異常な磁性として報告されてきた物質の精査から見出されるケースがほとんどである。</p> <p>分子性化合物の物性に関しては、最近 30 年間で研究が進められ、強磁性体や強誘電体の設計、合成が可能となっている。分子性化合物の特徴は、設計が容易である点であり、マルチフェロイックスでも期待がもたれる。2 次元層状 perovskite 構造持つ物質として $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{MnCl}_4]$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{CuCl}_4]$ などが、研究されている。$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$ $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$ の構造や磁性は、40 年程前から現在に至るまで多くの論文で報告されているが、これらの中で統一的な見解は得られていない。本博士論文では $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$ と $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$ に着目し、詳細に調べることでその磁気構造および相図を明らかにした。</p> <p>そこで本研究では、まず、各相での詳細な構造を検証した。その結果、高温相では tetragonal</p>			

(I4/mmm), 中間相では orthorhombic (Bmab) と示唆された。中間層から低温相への相転移は不明であったため、単位格子における各軸の温度依存性を測定した。その結果、高温相から中間相にかけては不連続な軸の変化が観測されたものの、中間相から低温相にかけては連続的な変化のみ観測された。このことから、中間相から低温相にかけての相転移は空間群のみの変化か、高次元の相転移あることが示唆された。さらに、すべての温度範囲で対称心を持つことが本研究でわかった。次いで、各相における磁気構造についても詳細に調べた。得られた χ -T 曲線の高温部分を外挿することで得られた Curie 定数は $4.2 \text{emu} \cdot \text{K/mol}$ であり、これは理論的に見積もられた Curie 定数 $3.6 \text{emu} \cdot \text{K/mol}$ より 25% 大きな値であった。の原因として、測定した試料に僅かに鉄酸化物が混入したものと推測された。より詳細な磁気構造を検証する為に、結晶の各軸方向に対する磁化率の温度依存性を測定した。その結果から、*c* 軸方向が磁化容易軸であることが明らかになった。そこで、*c* 軸方向における各温度での磁化曲線を詳細に測定した。その結果、94K において反強磁性に特有のスピンフリップが観測された。このことから、200 Oe 以下で反強磁性体のメタ磁性であることが明らかになった。これらの結果から相図が得た。化合物 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$ についても検討した。 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$ において詳細な構造解析を行ったところ、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$ と同様に中間相から低温相での構造相転移は明確には観測されず、高温側で centrosymmetric であったものが 204 K 以下で non-centrosymmetric の空間群に変化していることが明らかとなった。磁性について検証したところ、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$ にみられた顕著なメタ磁性は観測できなかったが、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$ の結果を踏まえると同様の性質を有していることが示唆された。FC (Field Cooling) で冷却後、10K で測定した磁化曲線は磁気ヒステリシスが中心から高磁化方向にずれていることが分かった。一方、逆磁場の FC で同様の実験を行うと、ヒステリシスは低磁化方向にずれた。また、磁化曲線において $+5 \text{T} \rightarrow -5 \text{T} \rightarrow +5 \text{T}$ で測定を行ったとき、5 T での磁化は同じ値に戻らない。単結晶を粉末にして強弾性ドメインをなくして測ると、磁気異常がなくなることも判明した。この原因として、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$ では異常なヒステリシスが観測され、この異常なヒステリシスは強弾性ドメインの影響である可能性が考えられる。これは本実験で初めて観測された新しい知見である。

以上の結果をまとめると、本研究においてこれまで明らかにならなかった $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$ と $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$ の構造及び磁気構造を明らかにした。また、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$ の磁化曲線から反強磁性の基底状態を有していることを明らかにした。 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$ では、異常なヒステリシスが観測され、この異常なヒステリシスは強弾性ドメインの影響である可能性が考えられる。また、両系の磁気的な相図を完成させた。本研究は 6 章にまとめられ、3 月 24 日に公聴会を行った。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

(1) “On the Nature of the Structural and Magnetic Phase Transitions in the Layered Perovskite-Like $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ ”

Jing Han, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue and Mohamedally Kurmoo;

Inorg. Chem. **2014**, 53, 2068-2075.

(2) “High Magnetic Hardness for the Canted Antiferromagnetic, Ferroelectric and Ferroelastic Layered Perovskite-like $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ ”

Jing Han, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue and Mohamedally Kurmoo; *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 2866-2874.