

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	酒見 龍裕
学位授与の要件	学位規則第4条第1・②項該当		
論 文 題 目			
Successive phase transitions in organic-inorganic layered perovskite $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ (Me : transition metal)			
(有機無機層状ペロブスカイト $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ (Me :遷移金属)における逐次相転移)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	鈴木 孝 至	
審査委員	教 授	高 島 敏 郎	
審査委員	教 授	世 良 正 文	
〔論文審査の要旨〕			
<p>強磁性秩序状態と強誘電秩序状態を併せ持ち、両状態の交差相関効果を示す物質をマルチフェロイックス（多重強秩序物質）と呼ぶ。近年、マルチフェロイックスは、強磁性材料のみを用いて製作されるデータストレージと比較して極めて高速で大容量のストレージを実現するための基本材料や多値メモリ開発の基本材料と位置づけられ、精力的に研究されている。取り分け、金属と有機物を骨格とする ABX_3 型ペロブスカイト構造を有する化合物は、新規マルチフェロイックスとして注目されている。本論文の著者は、これらの化合物の中から、$(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ (Me: 遷移金属)なる物質群に着目した。この物質群の多くは、逐次構造相転移し現れる構造相の幾つかが強弾性秩序状態を示す。また、遷移金属を起源とする強磁性秩序状態を示すものがある。更に、本物質中に存在するアルキルアミン基 $(C_nH_{2n+1}NH_3)^+$ が永久分極を有することから、これを起源とする強誘電秩序状態を示すものがある。すなわち、これまで研究されてきた多くのマルチフェロイックスが強磁性秩序と強誘電秩序しかもたないのに対し、本物質群からは、強磁性秩序と強誘電秩序だけでなく、強弾性秩序も同時に併せ持つ化合物を見出す可能性がある。つまり、電場でスピンを、磁場で分極を制御できるだけでなく、新規の三者交差相関効果によって、応力でスピンや分極を制御し電場や磁場で物質の構造を制御できるようになる。本論文の著者は、この可能性実現に向け、新物質合成・単結晶育成に始まり、各種物性測定を行った。</p> <p>本論文は4章からなる。第1章では、$(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ の先行研究における物性と相転移について概説し、本研究の目的を述べている。第2章では、本研究で実施した物性実験方法について概説している。主な項目は、単結晶育成、試料温度可変の単結晶 X 線回折による構造解析、熱緩和法による比熱測定、誘電率測定、分極測定、磁化率測定、磁化測定および応力下における試料の偏光顕微鏡観察である。単結晶育成では、これまで多結晶しか報告例のない $(C_3H_7NH_3)_2FeCl_4$ について、初めて大型純良単結晶の育成に成功した。三端子法に基づく誘電物性測定のための試料セル、および Sawyer-Tower 回路を用いた分極の</p>			

電場依存性の測定装置を独自に開発した。さらに、試料温度を変化させながら試料の偏光顕微鏡観察を行うために、液体ヘリウムクライオスタット内部で試料に任意の応力を印加できる独自機構を開発した。第3章では、各種実験結果を示すとともに考察を述べ、第4章で本研究の結論を述べている。

本論文は、多数の新物質を作製し研究を行った中から $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ および $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$ に関する成果を纏めているが、その主なものを列挙する。

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$:

上記の各種実験により、高温側から I ~ V 相の構造相を確認するとともに、26 K 以下に誘電率測定・分極測定によって弱強誘電相 (VI 相) を新発見した。I 相については、偏光顕微鏡測定によって分域構造の消失を確認し、先行研究を覆し空間群を $I4/mmm$ と特定した。I - II 相転移は、比熱異常から 2 次転移であると推定される。更に、II 相は分域構造が出現することから空間群 $Bmab$ の強弾性相と結論している。IV 相および V 相は、単結晶 X 線回折により、空間群をそれぞれ $Bmab$, $Pbca$ と特定した。また、V 相については、応力下偏光顕微鏡観察により強弾性相であることも確認した。取り分け重要な成果は、 $T_N = 10$ K 以下の反強磁性相 (VII 相) において、分極の電場依存性がヒステリシスループを示すことを見出したことである。即ち、反強磁性と弱強誘電性が共存し交差相関が期待されるマルチフェロイックスであることを初めて証明した。更に、分域構造を確認し、VII 相では、反強磁性と弱強誘電性だけでなく強弾性も同時に共存する可能性も指摘している。

$(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_2\text{FeCl}_4$:

300 K 以下の温度域に 3 つの構造相を見出した。室温相の空間群は $Bmab$ の強弾性相であることを特定した。更に、磁化率・磁化測定により $T_N = 89$ K 以下の温度域で弱強磁性を示すことを初めて見出した。以上の結果より、当該物質は複数の強制的秩序を併せ持つことを初めて明らかにした。

以上の内容はマルチフェロイックスの研究分野において学術的価値が高く、博士論文としてふさわしい。よって、本論文の著者は博士 (理学) の学位を受けるのに十分な能力と実績を有するものと認める。

試験の結果の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 （ 理 学 ）	氏名	酒見 龍裕
学位授与の要件	学位規則第4条第1・②項該当		
論文題目			
Successive phase transitions in organic-inorganic layered perovskite ($(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$) (Me : transition metal) (有機無機層状ペロブスカイト($(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$) (Me :遷移金属)における逐次相転移)			
試験担当者			
主 査	教 授	鈴木 孝 至	印
審査委員	教 授	高 畠 敏 郎	印
審査委員	教 授	世 良 正 文	印
〔試験の結果の要旨〕			
判定 合格			
学位請求論文の内容及び関連する以下の事項について口述試験を行った。			
1. 偏光顕微鏡によって異なる構造ドメインが明確に区別できる原理 2. $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MeCl_4$ の潮解性によって、試料表面全体が水に覆われる場合のタイムスケール 3. 熱緩和法による比熱測定において一次相転移の潜熱が比較的観測しづらい理由 4. 強磁性と強誘電性が共存するマルチフェロイクスにおいて可能となる交差相関（電気磁気効果）の発生機構および強磁性秩序・強誘電秩序との関係			
申請者は、いずれの質問に対しても、これまでの研究や勉学の成果を基に、正しく解答することが出来た。以上により、本申請者は博士（理学）の学位を授与するに値する学識を有することを、審査員全員の一致によって認めた。			

備考 要旨は、400字程度とし、試験の方法も記載すること。