

# 学位論文要旨

## 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 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ (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)

韓 晶

### 【序論】

近年、低消費電力メモリやスピントロニクス of 基盤材料としてマルチフェロイック物質が注目されている。マルチフェロイックスとは強誘電性、強磁性、強弾性といった強的な秩序相のうち、二つ以上の交差相間関係がある物質と定義されている。これらの物質は、磁場による電気分極制御や電場による磁化制御など、異なる外場による応答が可能であるという特徴を有している。中でも、磁場による分極制御が可能な化合物は、巨大な磁気電気効果 (M-E 効果) を生じることが報告されており、現在、盛んに研究されている。この性質を有する物質群として、三次元 perovskite 構造持つ無機酸化物などが挙げられ、実際、 $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{DyMnO}_3$ ,  $\text{TbMnO}_3$  などが報告されている。一方、有機-無機ハイブリッド材料においてもマルチフェロイックスの

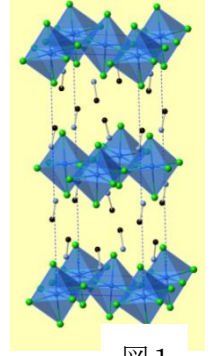
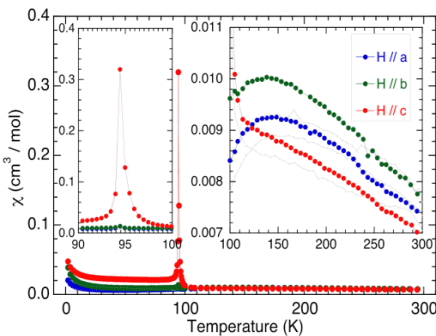


図 1



図

発見を目指して研究されている。これらの系においても無機物と同様に、perovskite 構造が注目されており、三次元 perovskite 構造を有する物質として  $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6]$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{M}(\text{HCOO})_3$  などが報告されている。また、2次元層状 perovskite 構造持つ物質についてもマルチフェロイックス物性を示す化合物があり、例え

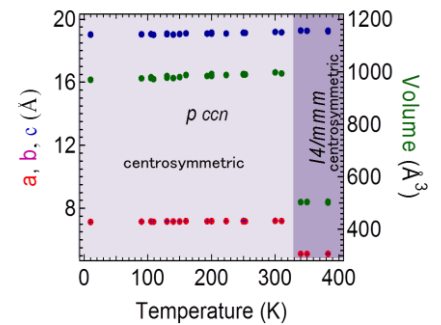
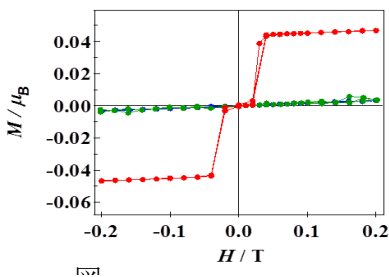


図 2

ば、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{MnCl}_4]$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{CuCl}_4]$  などがあ。この 2次元層状 perovskite 構造を有する物質群の中に、本論文でターゲットとする  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$  と  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$  がある。本研究では、これまで多くの注目を集めながら、その磁気構造が明らかにされていない  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$  や  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$  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。

### 【実験】

$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$  は、溶媒 MeOH に溶かした  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  と  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を用いて結晶する法で作製した。一方、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$  の単結晶は、同じ様な方法で合成しました。得られた単結晶は単結晶 X 線構造解析によってその構造を明らかにした (図 1)。また、磁気測定は SQUID 磁束計によって測定した。



### 【結果と考察】

①  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$   $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$  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。その理由として、 $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$  は強弾性転移、強誘電転移、弱磁性転移などを含む多くの相転移があるため、ドメイン構造を考慮した複雑な解析が必要になるからである。例えば、文献 [Knorr, K.; Jahn, I. R.; Heger, G. Solid State Commun., 1974, 15, 231-238.] では、構造に関して 330K で tetragonal から orthorhombic に転移して、また 231K で tetragonal に戻ると報告されている。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 (I4/mmm)、中間相では orthorhombic (Pccn) と示唆されたものの、中間層から低温相への相転移は観測されなかった。そこで、これを確かめる為、単位格子における各軸の温度依存性を測定した (図 2)。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しか観測された。このことから、中間相から低温相にかけての相転移は存在しないことを本実験で明らかにした。ここで重要なことは、高温相から中間相にかけての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  $\chi-T$  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。この原因として、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、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 (図 3)。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測定した (図 4)。その結果、92K 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。また、低温での磁化曲線および各磁場での温度依存性から、反強磁性から弱強磁性へと転移することが明らかになった。これらの結果をまとめると、図 5 に示す相図が得られた。

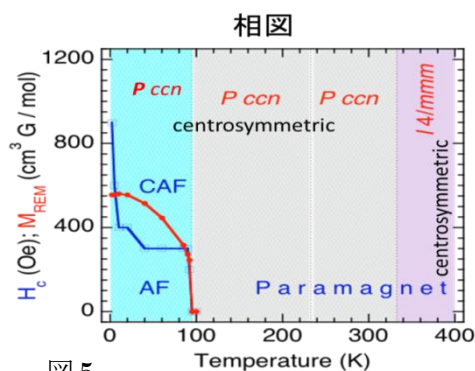


図 5

## ② $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$

続いて、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。本系においても、過去の文献 [J.Ooyama: Master's Thesis, Hiroshima University(2007)] で、中間相での対称心の破れと強誘電相の出現が報告されている。しかし、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$  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観測されず、高温から低温にかけて centrosymmetric の空間群を有していた。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る。FC (Field Cooling) で冷却後、10K で測定した磁化曲線を図 6 に示す。この図から 10K での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る。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る。例えば、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。

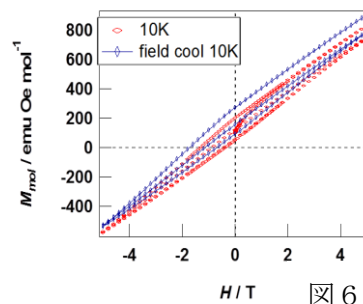


図 6

### 【まとめ】

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っていなかった  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$  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。特に、non-centrosymmetric な中間相を有していると考えられていた両系において、高温から低温にかけて centrosymmetric な空間群であることを明らかにした。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。この結果を基にすると、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$  の基底状態も  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{FeCl}_4]$  と同様であると推測された。また、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。