

# 東邦大学審査学位論文(博士)の要旨

氏名 嶋田 一雄

## 論文題目

磁気秩序を伴う金属-絶縁体転移の研究 ~  $\pi$ - $d$  系有機導体  $\lambda$ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$  における比熱測定 ~

## 論文要旨

本研究の目的は、 $\pi$ - $d$  系有機導体  $\lambda$ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$  における比熱の測定を通して、金属-絶縁体転移と磁気秩序の発現機構を明らかにすることである。

磁気秩序を伴う金属-絶縁体転移は、有機導体のみならず、様々な物質で見られる普遍的な相転移現象の一つである。また、磁気秩序相の周辺では、物質置換や磁場、圧力などの外場を制御することによって巨大磁気抵抗効果や超伝導といった多彩な物性が表れることが知られている。

本研究の対象物質である $\lambda$ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$  は零磁場・常圧では約 8 K で反強磁性秩序を伴う急激な金属-絶縁体転移を示し、磁場を加えていくと、反強磁性絶縁相→磁場誘起金属相→磁場誘起超伝導相と状態を変えることが知られている。これらの相転移現象は、伝導を担う $\pi$ 電子と局在性が強く、大きさ  $S = 5/2$  のスピンを持つ  $3d$  電子の間に働く反強磁性的な相互作用である $\pi$ - $d$  相互作用が原因であると考えられているが、相転移機構の本質的な理解は得られていない。

近年の研究で、局在  $3d$  スピン系が反強磁性絶縁相でも常磁性的な状態を持ち、伝導を担っていた $\pi$ 電子・スピン系が相転移の主体となっているという描像が秋葉等によって提案されている。そして、 $3d$  スピン系の自由度を利用することによって相転移温度以下での $\pi$ 電子系の情報を比熱などの熱測定から引き出すことができる可能性を指摘している。

本研究では、 $3d$  スピン系が常磁性的な状態にあるという立場で、この自由度を積極的に活用し、 $\pi$ - $d$  相互作用と $\pi$ 電子・スピン系の相転移の関係を明らかにすることを目標とした。

この目標を達成するために、まず、 $3d$  スピン系が反強磁性絶縁相でも常磁性的な振る舞いをすることを確認するために、零磁場での比熱の測定を行った。また、 $3d$  スピン系の自由度を用いて $\pi$ 電子系の情報を引き出すことができることを確かめるために、 $\pi$ 電子のつくる内部磁場の温度依存性与其他の研究例の比較を行った。その結果、 $3d$  スピンに由来する比熱を解析することにより、 $\pi$ スピンのつくる内部磁場の情報を引き出すことができることを明らかにした。更に、その温度依存性は低次元スピン系の特徴を持つことがわかった。

次に、 $\pi$ - $d$  相互作用の大きさと相転移の関係を調べるために、 $\lambda$ -(BETS) $_2$ FeBr $_x$ Cl $_{4-x}$  の電気抵抗と比熱の測定を行った。この系ではサイトごとに $\pi$ - $d$  相互作用の大きさが異なる可能性があったが、これらの相互作用を分離し、それぞれの大きさを見積もることに成功した。

更に、磁場誘起相転移現象の理解のために、磁場下比熱測定を行い、 $d$  スピンサイト上での有効磁場と相転移の関係を明らかにした。本物質では、反強磁性絶縁相での有効磁場の情報がほとんど得られていなかったため、これは相転移現象を理解するために重要な情報になると考えられる。

本研究では $\lambda$ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$  の反強磁性絶縁体転移の研究を行ったが、この研究で得られた知見は更に広範な磁気秩序を伴う金属-絶縁体転移の機構解明に繋がっていくものであると考えている。

論文審査の要旨及び審査結果の要旨

25年入学	研究分野 物理学	氏名 嶋田 一雄
審査委員	(主査) 西尾 豊 教授 (副査) 齋藤 敏明 教授 (副査) 河原林 透 教授 (副査) 田嶋 尚也 准教授 (副査) 小形 正男 (東京大学理学研究科教授)	
(論文題目) 磁気秩序を伴う金属—絶縁体転移の研究 $\pi$ -d 系有機伝導体 $\lambda$ -(BETS) <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub> における比熱測定		
(論文審査の要旨及び審査結果の要旨) 本論文では、比熱の測定結果を中心に $\pi$ -d 系有機導体 $\lambda$ -(BETS) <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub> の反強磁性秩序化と金属-絶縁体転移の機構について議論した。零磁場での比熱測定では、まず、先行研究の結果を再現することを確かめ、 $\pi$ 電子の $\pi$ スピン系が反強磁性絶縁体転移の主体であり、反強磁性絶縁相でも 3d スピン系は常磁性的な振る舞いをするということについて再論した。次に、 $\lambda$ -(BETS) <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub> の FeCl <sub>4</sub> アニオン上に存在する局在 3d スピンの自由度を活用することにより、反強磁性秩序化の主体であると考えている $\pi$ スピン系の磁化の温度依存性を明らかにし、 $\pi$ 電子 $\pi$ スピン系の相転移が低次元的な特徴を持つことを議論した。比熱の測定から、内部磁場や自発磁化の温度依存性を議論するという試みは初めてのものである。 次に、 $\pi$ -d 相互作用と相転移の関係を調べるために、Br 混晶系 $\lambda$ -(BETS) <sub>2</sub> FeBr <sub>x</sub> Cl <sub>4-x</sub> の電気抵抗測定及び比熱測定の結果を議論した。同じ試料を用いた比熱及び電気抵抗の測定から、Br 混晶系においても反強磁性転移と金属-絶縁体転移が同じ温度で起こっていることを明らかにした。更に、低温での比熱測定の結果を大きさの異なる Zeeman エネルギーを持つ二つの Schottky 比熱の重ね合わせで再現できることを発見した。これは、Br に置換されているアニオンサイトとされていないアニオンサイトで、 $\pi$ -d 相互作用の大きさが異なる可能性を示す結果であると考えられる。これに加え、三つの Br 置換量の異なる試料について同じ解析を行った結果を比較すると、 $\pi$ スピンの磁化 $M_{\pi}$ の大きさは Br 置換量であまり変化しないのではないかとわかった。 Br 置換による $\pi$ -d 相互作用の大きさや $\pi$ スピンの磁化 $M_{\pi}$ に対する影響の仕方は、Ga 混晶系 $\lambda$ -(BETS) <sub>2</sub> Fe <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> Cl <sub>4</sub> とは全く異なるものであった。Ga 混晶系では、FeCl <sub>4</sub> 分子を非磁性の GaCl <sub>4</sub> に置換することにより 3d スピンの濃度を変えることができる。この系では Ga 置換によって、3d スピンサイト上の内部磁場が小さくなるような振る舞いが観測された。Ga 置換では $\pi$ スピンと d スピンの距離は変わらないので、 $\pi$ -d 相互作用の大きさは変わらないと思われる。従っ		

て、Ga 置換により磁化  $M_{\pi}$  が変化したのではないかと予想される。このように、Br 混晶系と Ga 混晶系では、置換による効果が全く異なることがわかった。

最後に、 $\lambda$ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$  の磁場下での比熱の測定結果を議論した。零磁場の場合と同様に、測定を行った全磁場領域で Schottky 型の比熱の異常を観測したが、これは、通常の Schottky 比熱で見られる磁場依存性とは異なるものであった。 $\mu_0H = 4$  T までは、Schottky 型の比熱異常はほとんど磁場依存性を示さなかった。外部磁場が変化しても 3d スピンサイト上の有効磁場を一定にするような、内部磁場が存在している可能性がある。このような内部磁場は  $\pi$  スピンの磁化が、外部磁場によって傾く効果を考えることによって説明できると思われる。一方、 $\mu_0H = 10$  T までの磁場領域では、磁場を強くすると Schottky 比熱の山の頂点が潰れながら高温側へ移動していく振る舞いを観測し、異なる内部磁場を持つ二つの Schottky 比熱の重ね合わせとして実験結果を再現することができた。通常の Schottky 比熱と異なる実験結果は、 $\pi$ -d 相互作用のある系での反強磁性状態の本質的な特徴を反映しているのではないかと考えている。

$\mu_0H = 10$  T の磁場誘起金属相では内部磁場の異常は解消され、通常の 6 準位の Schottky 比熱が観測されるのではないかと期待して比熱の測定を行った。しかし、実際には、異常な内部磁場の存在を疑わせるような、非常に鈍い磁場依存性を持つ Schottky 型の比熱異常を観測した。このような、内部磁場の起源は不明であるが、相転移の磁場による抑制や磁場誘起金属相を理解するために有用な情報が隠されているのではないかと期待している。

本論文では、大きく三つの研究を行った。その共通点は、反強磁性絶縁相でも残っている 3d スピンの自由度を活用して、相転移の機構に迫るというものであった。この研究によって、 $\lambda$ -d 系有機導体  $\lambda$ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$  で見られる反強磁性秩序化を伴う金属-絶縁体転移の機構解明に向け、マクロな物理量である比熱を用いて 3d スピン周辺の内部磁場をミクロに評価できた。本研究で得られた知見が、 $\lambda$ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$  の相転移の機構解明のみならず、 $\pi$ -d 系有機導体更には、物質科学の発展に繋がっていくことを期待している。

これらの点を総合して、全審査委員は、論文提出者 嶋田一雄が博士の学位を受けるに十分な学識を有するものと判断し、最終試験の結果を合格と判定することに意見が一致した。