

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18540317  
 研究課題名（和文） NaCl型Mott半導体FeMnSおよびCrMnSの圧力誘起相転移の研究  
 研究課題名（英文） Study on pressure induced phase transitions in NaCl type Mott semiconductors FeMnS and CrMnS  
 研究代表者  
 美田 佳三（MITA YOSHIMI）  
 大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教  
 研究者番号：40231617

## 研究成果の概要：

Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Sについては鉄 18%の、Cr<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>Sについてはクロム 18%の試料について高圧力下で赤外反射測定とX線回折実験をおこなった。いずれも圧力誘起の金属転移が観測されその転移圧力を求めることができた。この結果をX線回折のそれとあわせることによりイオン間距離と金属転移の関係を定量的に明らかにすることができた。このことよりこの系統の物質の金属転移や超巨大磁気抵抗効果のメカニズム解明のための重要なデータを提供できた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,000,000		1,300,000
2007年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：Mott 絶縁体、高圧力、相転移

## 1. 研究開始当初の背景

強相関半導体MnSに鉄やクロムをドーブしたM<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>S (M=Fe, Cr)はある組成範囲で超巨大磁気抵抗効果(CMR)を示すことがロシアのグループによって報告された。これはCMRが非ペロブスカイト型物質しかも陰イオン半径の異なる硫化物でもおこりうるということを示したという点で重要である。これと金属転移、磁気転移の関係も興味深い。

Mott絶縁体の金属転移は隣接イオンからのキャリアのトランスファー（以後 t）が遷移金属イオンのクーロン反発に打ち勝つことによりおこる。また多くの場合それに先行もしくはそれと同時に磁気相転移もおこる。したがってこれらに関係した現象の理解には金属化などの物性変化と t の関係を明らかにすることが不可欠である。現在広く研究が行われているCMR物質であるMnペロブスカイ

トは $MnX_6$ 八面体を中心にした構造をしておりイオン置換（化学的圧力印加）により八面体間の結合角の変化を通して $t$ を制御して物性をコントロールすることがほとんどである。しかし置換量コントロールにより結合角の変化を通して $t$ を変化させる場合、結合角変化から $t$ の変化を理論的に見積もることは非常に難しいということとイオン置換では $t$ のコントロールをすることで系のランダムネスも変化させてしまうという難点を持つ。

一方試料に圧力を印加することにより系のランダムネスを変化させることなく純粋に結合長だけの関数として $t$ を制御できる。また、NaCl型Mnカルコゲナイドは $MnX_6$ 八面体を形成しておりMnペロブスカイトのコアとみなすことができる。よってこれの圧力誘起の相転移条件を明らかにすることはMnペロブスカイトのコア部分におけるCMRなどの特徴的な物性の発現機構の解明に大きな貢献をすることができる。

## 2. 研究の目的

NaCl型Mnカルコゲナイド半導体 $Fe_xMn_{1-x}S$ 及び $Cr_xMn_{1-x}S$ の磁氣的相転移や特に金属転移を光学的手段により探索、また各イオン間距離の圧力依存性を調べる。それによりこれらの物質の陽イオン-陰イオン間距離と金属化などの関係を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) 試料はロシアのL.V.キレンスキー物理学研究所で作成、提供されたNaCl型Mnカルコゲナイド半導体 $Fe_xMn_{1-x}S$ 及び $Cr_xMn_{1-x}S$ の単結晶を用いる。使用が混晶であるので蛍光X線解析により組成の絶対値とその均一度の評価を行う。圧力実験には転移などの物性変化が明確になるように組成均一度の高いものを用いる。

(2) 高圧力を印加した条件下で赤外反射などの光学測定を行い金属転移などの相転移を検出する。試料が金属転移すれば赤外領域の反射率が急増するはずであるので検出は容易である。

(3) 次に同じ圧力領域においてX線構造解析を行い高圧相の結晶構造の決定と相転移直前の陽イオン間、陰イオン間、そして陽イ

オンと陰イオンの間の距離を圧力の関数として求める。

(4) データを解析して金属転移などの相転移と各種イオン間距離の関係を明らかにする。

(5) 得られた成果は学術雑誌に論文として、また国際会議および国内学会や研究会において発表する。

## 4. 研究成果

(1) ロシアから提供された $Fe_xMn_{1-x}S$ 及び $Cr_xMn_{1-x}S$ の単結晶サンプルの蛍光X線分析を行ったところ共に鉄、クロムを18%含有するものが組成均一度が良かったためこれらを本実験に使用することとした。

(2) 最初にラマン散乱で300Kから10Kまでの低温においてマグノンの探索を行ったがいずれの場合も信号強度が弱すぎるためか検出できなかった。また赤外領域における吸収測定をトライしたが光透過率が低く透過光の検出はできなかった。

(3) 以上のことはある程度想定していたので最後に赤外反射測定により金属転移の探索を行った。

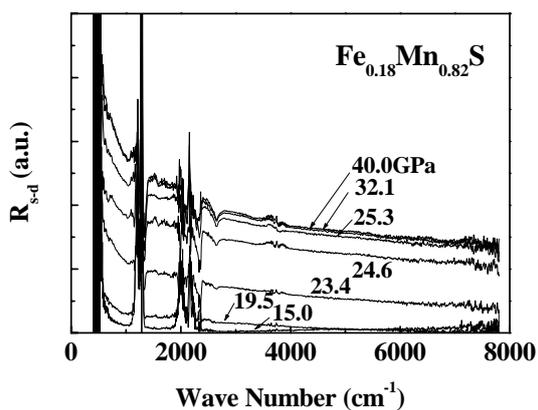


図 1

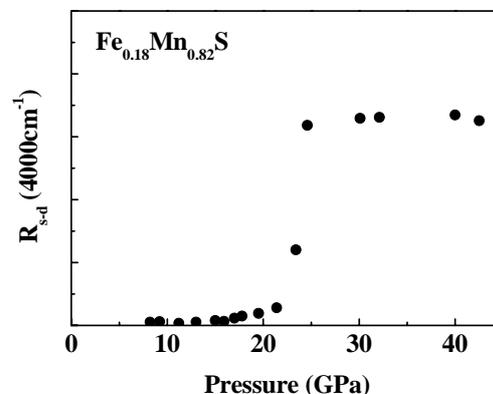


図 2

図1はFe=18%の試料における様々な圧力下での赤外反射スペクトル、図2は4000cm<sup>-1</sup>での反射率の圧力依存性を示すグラフである。これらによれば反射率は15GPaから増加し始り25GPaあたりで飽和することがわかる。よってこのあたりの圧力でキャリアの増加に関する急激な変化が起こっていることがわかる。さらにいったん飽和した反射率はそれ以上加圧してもほとんど変化を示さない、つまりキャリアの増加現象は25GPaあたりで終了したことを示す。圧力引加によるキャリアの増加は金属または半金属への転移を示唆するが、もし25GPaからはじまる高压相が半金属であればさらなる加圧によってバンドオーバーラッピングがより以上に進行してキャリア数即ち反射率は増加し続けるはずである。しかし事実はそのようではなく一定の値に落ち着いているのであるから高压相は加圧によってもキャリアの増加は起こらない即ち真性の金属相であることがわかる。

(4) つぎにこの現象を結晶構造の面から調べるために高压力下でX線回折測定を行った。そのスペクトルの例を図3に示す：

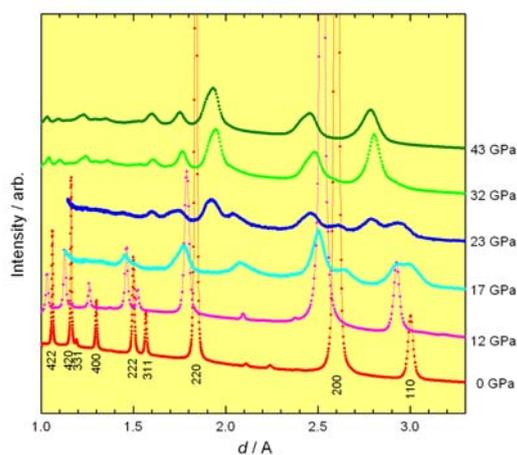


図3

これによればまず12GPaまではNaCl型構造、32GPa以上の高压相はMnP構造類似ながらより対象性の低い未知の構造であることがわかる。これらの中間の圧力でまさに反射率が急増しているのであるからこの圧力領域における相転移は構造変化の面からも証明されたことになる。さらに重要なことは17および23GPaにおいてはこれら両者の単純な和スペクトルになっていることである。これにより今回観測された金属転移は中間相を介さずNaCl型の反強磁性絶縁状態が直接構造未知の強磁性金属状態に転移していくことが明らかになった。

(5) 上記のX線データを解析することにより金属転移が始まる15GPaにおける格子定数

は5.035オングストロームであることが明らかとなった。過去の研究よりマンガンとイオウのイオン半径はそれぞれ0.82および1.84オングストロームなのでイオン間スペースが最も狭いのはこの結晶の場合[110]方向である。即ち①金属転移は最初にマンガン陽イオンとイオウの陰イオンが接触することにより起こるといえる。②またそのとき二つのイオンの半径は本来のそれぞれの約67パーセントまで縮んでいることが明らかとなった。もうひとつのクロム化物の場合もほぼ同じ値を示したのでこの系統の物質の高压力下金属転移の条件(上記①と②)を明らかにすることができた。これまでの研究では単に転移の圧力値のみが示されていたに過ぎなかったが今回イオウの圧縮比という新たな切り口で転移条件のデータを提供できたことになり、今後のこの系統の物質群の強相関物性の解明に大きな貢献ができたと考えている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1件)

①G. Abramova, N. Volkov, G. Petrakovskiy, Y. Mita, O. Bajukov, D. Velikanov, A. Vorotynov, V. Sokolov, A. Bovina, “Metal-dielectric transitions in Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>S single-crystals”, JETP Lett. 86, No. 6, 371-374, (2007)、査読あり。

〔学会発表〕(計 5件)

①加賀山朋子、美田佳三、G. Abramova, V. Sokolov, G. Petrakovskiy, “Mott半導体(Fe, Mn)Sの圧力誘起相転移”, 第49回高压討論会、発表年月日：2008年11月14日、発表場所：姫路商工会議所。

②G. Abramova, G. Petrakovskiy, N. Volkov, M. Boehm, Y. Mita, A. Vorotynov, R. Szymczak, R. Zuberek, D. Velikanov, V. Sokolov, N. Kiselev., “3d-solid solution sulfides -new materials for electronics”, 3rd International Conference on Physics of electronic materials, 発表年月日：2008年10月2日、発表場所：Kaluga, Russia.

③ 美田佳三、加賀山朋子、G. Abramova, V. Sokolov, G. Petrakovskiy, “Mott半導

体 $\text{Fe}_{0.18}\text{Mn}_{0.82}\text{S}$ の圧力誘起相転移”，日本物理学会 2008 年秋季大会、発表年月日：2008 年 9 月 20 日、発表場所：岩手大。

④G. Abramova, V. Sokolov, G. Petrakovskiy, N. Volkov, M. Boehm, Y. Mita, N. Kiselev, I. Filatova, A. Pichugin, ” Synthesis and metal-dielectric transitions in 3d-sulfides solid solutions”, Russia-Japan Seminar on Advanced Materials and Processing, 発表年月日：2007 年 9 月 15 日、発表場所：Novosibirsk, Russia.

⑤ G. Abramova, G. Petrakovskiy, M. Boehm, B. Ouladdiaf, A. Vorotynov, A. Karatashev, D. Velikanov, V. Sokolov, Y. Mita, A. Bovina, ” Magnetic transition in  $\text{Fe}_{0.27}\text{Mn}_{0.73}\text{S}$  single-crystal”, Int. Interdiscip. Meeting on Structure & Magnetic Ordering in Solids (Multiferroics-2007), 発表年月日：2007 年 9 月 5 日、発表場所：Rostov-on-Loos, Russia.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

美田 佳三 (MITA YOSHIMI)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：40231617

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし