

2023年度 各務記念材料技術研究所共同研究報告書

研究課題名	多量体相関に着目した新たな光誘起相転移物質の探索
重点課題	Ⅲ－C（省エネルギーと物性）
新規・継続	継続
研究代表者	オクダ テツジ
氏名	奥田 哲治
所属機関・部局・職名	鹿児島大学・理工学研究科・准教授

研究目的

現在、急激に上昇する情報量を伝達・処理する省エネルギー型技術として光技術が急速に発展している。光通信などの光を情報媒体とする技術は、飛躍的に高い空間密度・時間密度での情報伝達・情報処理を実現できるポテンシャルを持っており、我々の生活を支える基盤技術になりつつある。それゆえ、現代においては、光技術の可能性と応用の幅を広げ深化させる基礎研究は極めて重要な意味合いを持つ。

このような背景のもと、近年、「光誘起相転移」現象が光技術に革新的展開をもたらすものと期待されている。古くから知られるフォトクロミズムとは異なり、**光誘起相転移とは僅かな光の照射を種として物質の構造や電子状態が巨視的に変化する協力現象のことを言う。**物質の輸送特性、磁性、強誘電特性などのマクロ物性が、光照射によりフェムト秒、ピコ秒の瞬時で変化する場合もあり、超高速スイッチングの動作原理としても期待されている。実際、様々な分子性結晶や酸化物材料において観測されてきた。最近、申請者は、新たな光誘起相転移物質として注目されている「擬ブルッカイト型酸化物 Ti_3O_5 」に着目し、輸送特性制御の観点から元素置換によりその相転移周辺の臨界現象を調べてきた。この物質のナノ結晶における常磁性 λ 相と非磁性二量体 β 相の間の光誘起相転移は、 $1\text{\AA}$ を超える原子の移動を伴う新しい型の光誘起相転移として興味を持たれている。本課題では、勝藤拓郎教授との共同研究により、このような Ti_3O_5 や類縁物質に着目し、**新たな光誘起相転移物質を創成することを目指す。**

実験内容と研究成果

光誘起相転移とは僅かな光の照射を種として物質の構造や電子状態が巨視的に変化する協力現象のことを言う。物質の輸送特性、磁性、強誘電特性などのマクロ物性が、光照射によりフェムト秒、ピコ秒の瞬時に変化する場合もあり、超高速スイッチングの動作原理としても期待される。本現象は、Mn 酸化物における反強磁性の電荷・軌道整列相と強磁性伝導相のように、光のエネルギー程度で十分に行き来できる程度のエネルギー差しかない複数の相状態が競合する場合にしばしば観測される。電荷・軌道整列を伴い多量体を形成する様々な多量体物質もその候補となり、実際、勝藤教授等による先駆的研究により、いくつかの多量体物質であるにおいて光誘起相転移に関する報告がなされている。

本課題で着目する擬ブルッカイト型酸化物 Ti_3O_5 は、室温において $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ の一種の電荷整列状態が安定化し、隣接する孤立 Ti^{3+} イオン (spin-1/2) がスピン二重項の二量体 (dimer) を形成し非磁性 β 相となることが知られている。昇温により一部の dimer が解け常磁性 λ 相に 1 次構造相転移により転移し、さらなる昇温ではほぼ同構造の常磁性 α 相へ 2 次構造相転移により転移する。(例えば、M. Onoda, J. Solid State Chem. **136**, 67 (1998).) 近年、この Ti_3O_5 のナノ結晶において、強度または波長の異なる光を用いて λ 相と β 相の間を可逆的に相転移させることが報告された。(S. Ohkoshi, et al., Nat. Chem. **2**, 539 (2010).) この光誘起相転移は、Mn 酸化物で見られていたような電子相転移起源のものとは異なり、ナノ結晶化により増強された表面エネルギーの寄与が重要な役割を果たす 1Å を超える Ti 原子の移動を伴う新しい型の光誘起相転移として興味を持たれている。

一方、申請者は、本物質に関して、FZ 法により元素置換した単結晶を育成し、熱電特性などの輸送特性の制御の観点から、相転移近傍の臨界現象を調べてきた。(R. Takahama, et al., Phys. Rev. Materials **4**, 074401 (2020).) これまでに、Ti の一部を Al^{3+} イオンまたは Mg^{2+} イオンにより置換した単結晶において、室温で β 相、 λ 相、 α 相のすべての相が現れ、電気伝導性に優れる組成域において比較的優れた高温熱電特性が現れることや、 β - λ 相境界近傍において特異な磁性を示すことなどを見出してきた。さらに、本共同研究課題により、早大・勝藤研により、 Ti_3O_5 の単結晶における光誘起相転移が、pump 光を照射する結晶面の方位に依存することを明らかにしてきた。(T. Saiki, et al., Phys. Rev. B **105**, 075134 (2022).) また、鹿児島大・奥田研では、 Ti_3O_5 と同様に二量体系の典型物質とされるコランダム Ti_2O_3 に着目し、Mg 置換した単結晶の育成と物性評価を実施した。

以上の結果を踏まえて、本共同研究課題では、

- (1) 鹿児島大・奥田研において、元素置換した二量体物質の単結晶育成と基礎物性評価を継続し深化させると共に、未知の光誘起相転移や優れた熱電特性などの新物性を持つ新物質の探索・開発を推し進める。
- (2) 早大・勝藤研において、鹿児島大・奥田研で実施できない光学伝導度測定や pump-probe 分光測定による光誘起相転移の観測を実施する。

の 2 点を継続して本年度の目標とした。これらの目標に対して、本年度は、上記の (1)、(2) の分担制により推進し、以下の研究成果をあげた。

- (1) 鹿児島大・奥田研においては、コランダム型 Ti_2O_3 の Mg 置換系で観測された室温付近の高い熱電電力因子のさらなる改善を目指し、V 置換、Cr 置換した Ti_2O_3 の単結晶育成および熱電特性評価を実施し、Mg 置換系と同等の熱電電力因子を示すことを確認した。また、新たな多量体系として、trimeron 形成が示唆されている Fe_3O_4 の元素置換系の単結晶育成と物性評価にも着手し、幾つかのあらたな結果を得た。
- (2) 早大・勝藤研において、 MgTiO_3 - Ti_2O_3 混晶系のポンプ・プローブ分光を推進し、幾つかの新たな知見を得た。また、 MgTi_2O_5 - Ti_3O_5 混晶系の光学伝導測定を実施し、Al 系との比較により本系においては dimer 面に垂直方向の光学伝導が増強されていることを見出した。この伝導は、擬ブルッカイト型構造にある Ti-Ti 梯子構造に沿った伝導であり、帯磁率に観測される組成依存の大きい高いキュリー・ワイス温度持つ第 2 のキュリー・ワイス成分の起源となっている可能性を見出した。本研究成果は、現在投稿中の論文の一部にまとめられている。

研究成果の公表状況 (論文、国際・国内会議、学会発表、特許等の知財)

論文 (投稿中 1 件)

1. "Successive change from band insulating phase to spin-singlet dimer phase in the pseudobrookite titanate MgTi_2O_5 - Ti_3O_5 system", D. Indo, T. Yoshinaga, M. Arizono, K. Takasu, T. Izaki, T. Shirasaki, H. Arai, H. Kuwahara, K. Akimoto, K. Ikeda, T. Katsufuji, and T. Okuda, submitted to Phys. Rev. B.

国際会議開催 (1 件)

1. The 22nd Japan-Korea-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems (JKT22) (第 22 回日韓台強相関電子系シンポジウム), 鹿児島大学工学部稲盛会館, 15-17 March 2024.

奥田哲治 (鹿児島大)、勝藤拓郎 (早大)、木村剛 (東大) が Local Organizing Committee を務めた。

学会発表 (1 件)

1. "絶縁体-金属転移を示す Ti_2O_3 の光誘起ダイナミクス", 秋元郁, 池田凱, 吉田大凌, 高須和也, 猪崎哲郎, 奥田哲治, 勝藤拓郎, 日本物理学会第 78 回年次大会, 東北大学, 口頭発表