

勝藤拓郎研究室

1. はじめに

我々のグループは、遷移金属酸化物を中心とした「強相関材料」と呼ばれる物質群を研究対象としている。この物質群は、遷移金属の d 電子間のクーロン相互作用が強く金属と絶縁体の境に位置すること、さらに d 電子のスピンや軌道の自由度が結合することにより、外場、例えば磁場や光に対する特異な応答がしばしば観測される。このような現象は様々なデバイス、特に1つの素子に複数の機能を持つようなマルチファンクショナルなデバイスの創成に有用である。

材研においては、こうした強相関材料に関して、光学的手法を始めとする様々な手法を用いて研究を行っている。2023年度に得られた成果の中から、3つを紹介する。

2. TTB構造Ta酸化物における金属絶縁体転移と磁気抵抗

$\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ はtetragonal tungsten bronze (TTB) 構造をとり、Nbの平均価数が4.8価で $4d$ 電子がNbあたり0.2個あるために金属となる。一方、Baを同じ2価のSrやEuで置換すると金属絶縁体転移を起こし、Eu置換においては金属絶縁体転移近傍の組成でNb $4d$ 軌道の伝導電子と Eu^{2+} の $s=7/2$ の局在スピンの間の相互作用に由来する巨大な負の磁気抵抗を示すことが知られている。

NbをTaにおき代えた $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ もTTB構造をとることが知られているが、その物性は明らかになっていない。伝導電子がNbの $4d$ 軌道からTaの $5d$ 軌道に代わることによる相違を明らかにすることも目的に、 $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ およびBaを2価のEuで置換した $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ の単結晶を作製してその物性を調べた。その結果、母物質の $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ はNbの場合と同様に、 c 軸方向の電気抵抗率が1桁程度低い異方性のある金属であること、またBaをEuで置換するとNbの場合と同様に金属絶縁体転移を起こすこと、さらに金属絶縁体転移近傍で負の磁気抵抗を示すことを見出した。一方、光学反射率測定による光学伝導度スペクトルにおけるドルーデウエイトがNbの場合の半分程度であること、Eu置換によって金属絶縁体転移する組成がNbの場合は $x=2.2$ 程度であるがTaの場合は $x=1.7$ 程度であること、また負の磁気抵抗の大きさがNbの場合は最大で $\rho(0)/\rho(H) \sim 10^4$ 程度まで大きくなるがTaの場合は $\rho(0)/\rho(H) \sim 8$ 程度に留まることが明らかになった(図1)。このような違いは、Taの $5d$ 軌道がNbの $4d$ 軌道よりも浅い位置にあるため、酸素 $2p$ 軌道との混成が小さいこと、 Eu^{2+} の $4f$ 準位とのエネルギー差が大きくなって d 電子と $4f$ スピンとの磁氣的相互作用が小さくなることに由来すると考えられる。

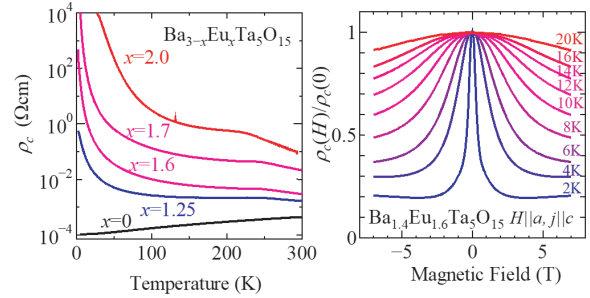


図1 左: $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ 単結晶の抵抗率 右: $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ ($x=1.6$) 単結晶の磁気抵抗効果

3. Ti_2O_3 の光誘起相転移

コランダム構造の Ti_2O_3 は Ti^{3+} ($3d^1$) を含み、低温では絶縁体であるが、500K付近で緩やかに金属へ相転移する。この相転移は、Ti-Tiの二量体において結合方向に伸びた結合軌道に2個の電子が入る絶縁体相から、結合方向に垂直に広がった軌道に電子が入る金属相への変化と考えられている。これまでに光学反射率測定も行われており、光学伝導度における1eV付近のピークが金属相では低エネルギー側にシフトし、3eV付近のピークは強度が減少することが知られている。またTiの一部をVやMgイオンで置換すると低温まで金属相が支配的になることも明らかになっている。

我々はこの Ti_2O_3 に室温でパルスレーザー光を照射して絶縁体相から金属相への光誘起相転移が起こるかを調べた。その結果、パルス照射前と照射後の反射率スペクトルの差は、室温で絶縁体相である Ti_2O_3 と室温で金属相である $\text{Mg}_{0.18}\text{Ti}_{1.82}\text{O}_3$ の差スペクトルにほぼ等しく、光誘起相転移が起こっていることが明らかになった。また、光学伝導度スペクトルをローレンツ関数でフィッティングし、そのパラメータを動かすことによってパルス照射前後のスペクトルの差をフィッティングした結果、1eVのピークは光照射によって低エネルギー側にシフトする一方、3eVのピークはピーク幅が広がることが明らかになった。さらにすでに金属相にある $\text{Mg}_{0.18}\text{Ti}_{1.82}\text{O}_3$ にパルスレーザーを照射したところ、光誘起によって1eVのピークのシフトは起こる一方、3eVのピークはMgドーピングによってすでに抑制されており、光照射によっても変化しないことが明らかになった(図2)。

このような結果は、 Ti_2O_3 における絶縁体相から金属相への変化が、フェルミ面付近の低エネルギーの電子状態の連続的な変化とTi-Tiの結合状態の急激な変化の2つによって成り立っていることを示唆している。

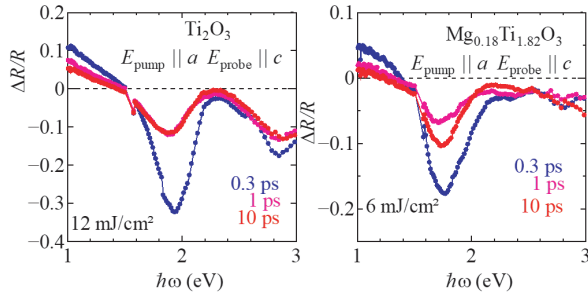


図2 Ti_3O_5 (左) と $\text{Mg}_{0.18}\text{Ti}_{1.82}\text{O}_3$ (右) の時間差0.3 ps, 1 ps, 10 ps における光誘起スペクトル変化

4. Mgをドーピングした Ti_3O_5 系の光学スペクトル

擬ブルックライト構造をとる Ti_3O_5 は Ti^{3+} (d^1) 2個と Ti^{4+} (d^0) 1個が単位胞に存在し、室温においては β 相と呼ばれる Ti^{3+} - Ti^{3+} が強い二量体結合を形成する状態にある。しかし温度を上げたり、Tiの一部をMgやAlで置換することによって、 β 相からTiの位置が大きく動いた λ 相や α 相に相変化することが知られている。 β 相では二量体由来の異方性の大きな光学伝導度スペクトルが観測されている他、光照射によって β 相から λ 相へ光誘起相転移を起こすことが知られている。

Ti_3O_5 のTiをMgで置換した $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$ の混晶系 ($0 < x < 1$) では、Ti 1個あたりの d 電子数が0個から2/3個まで変化させた状態が実現されている。我々はこの物質系の単結晶試料の光学反射率測定を行い、光学伝導度スペクトルを求めた結果、 d 電子数の大きなところではTi-Tiの二量体が形成される ac 面のスペクトルの1eV付近にピークが現れるが、 d 電子数が少ないところではそれに垂直な b 軸方向のスペクトルの低エネルギー側に大きなスペクトル強度が現れることが明らかになった(図3)。遷移金属酸化物のスペクトルは電子数に依存した単調な変化となるのが通常であり、例外として知られているのが整数価数で系が電子相関によりモット絶縁体になる場合である。その場合でも、電子数によって異方性が大きく変化する例はほとんど知られていない。

この実験結果は、 Ti_3O_5 においては β 相だけでなく γ 相

や α 相においてもTiの d 電子は ac 面内の二量体で結合軌道形成するため b 軸方向に動けないが、二量体のTiのうちの1つをMgで置換すると結合軌道を組めなかった d 電子が b 軸に伸びた梯子型のTi鎖上を動くことによって低エネルギーにスペクトル強度が現れると解釈される。しかしバンド計算によれば、 Ti_3O_5 の γ 相や α 相においては ac 面内の二量体における結合軌道の形成ははっきりせず、むしろ b 軸に伝導があることが示唆されている。このことは、Ti二量体形成が単純に結晶構造に由来するものではなく、電子相関に由来するものであることを示唆している。

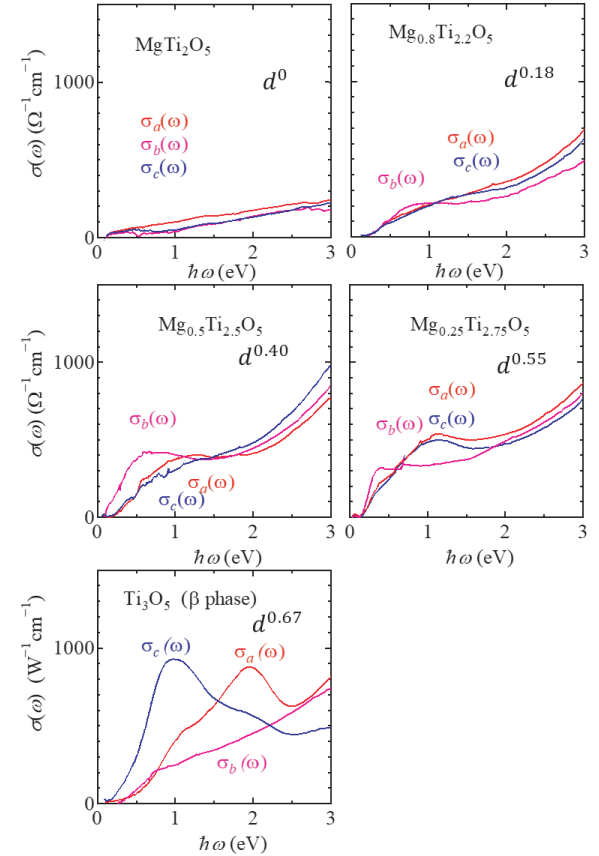


図3 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$ の光学伝導度スペクトル

著書・論文

W. Sekino, R. Takei, S. Ito, H. Takei, K. Iwamoto, Y. Katayama, K. Ueno, H. Kuwahara, and T. Katsufuji Charge transport, specific heat, and optical properties across the metal-insulation transition in $\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ Phys. Rev. Mater. 7 (2023), 124404-1~10.
T. Katsufuji, T. Yoshida, K. Akimoto, S. Okubo, and T. Saiki Pump-probe optical spectroscopy of hexagonal YMnO_3 over wide time and energy ranges Phys. Rev. B 108 (2023), 125131-1~8.
S. Nakamura and T. Katsufuji Mössbauer study of A-site ordered spinel $\text{LiFeCr}_4\text{O}_8$ Interactions 245 (2024), 7.
R. Takahama, M. Arizono, D. Indo, T. Yoshinaga, C. Terakra, N. Takeshita, T. Shirasaki, M. Noda, H. Kuwahara, R. Kajimoto, T. Saiki, T. Katsufuji, and T. Okuda Magnetic and Transport Properties of the Pseudobrookite $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_5$ Single Crystals JPS Conf. Proc. 38 (2023), 011114.
K. Takasu, M. Arizono, T. Shirasaki, H. Arai, H. Kuwahara, T. Yoshida, T. Katsufuji, and T. Okuda Crystal Growth and Magnetic Properties of the MgTiO_3 - Ti_2O_3 System JPS Conf. Proc. 38 (2023), 011116.

講演・発表

Metal-insulator transition and negative magnetoresistance in $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ TJK21 (the 21st Taiwan-Japan-Korea Symposium on Strongly Correlated Electron Systems) 2023. 4. 6 Invited
Magnetotransport properties of $\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ (R = rare earth) TJK21 (the 21st Taiwan-Japan-Korea Symposium on Strongly Correlated Electron Systems) 2023. 4. 6 general
Metal-insulator transition and large negative magnetoresistance in $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ SOLC23 (Sapienza-Japan research collaboration meeting Spin-Orbital-Lattice correlations induced phenomena in emerging materials 2023) 2023. 7. 3 Invited
Novel aspects of orbital ordering in Ba-V-O with V triangular lattice ISNTE-4 (4th International Symposium on Negative Thermal Expansion and Related Materials) 2023. 7. 7 Invited
Orbital-ordered phase and nematic phase in spinel vanadates QLC2023 (International Conference on Quantum Liquid Crystals 2023) 2023. 8. 10 general
絶縁体-金属転移を示す Ti_2O_3 の光誘起ダイナミクス 日本物理学会 第78回年次大会, 2023. 9. 16, 一般
$\text{La}_5\text{Mo}_{4-x}\text{T}_x\text{O}_{16}$ (T = Mn, Fe, Co) におけるメタ磁性転移のスローダイナミクス 日本物理学会 第78回年次大会, 2023. 9. 17, 一般
$\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ の物性と熱電特性 日本物理学会 第78回年次大会, 2023. 9. 18, 一般
$\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ における金属絶縁体転移と負の磁気抵抗 日本物理学会 第78回年次大会, 2023. 9. 18, 一般
Slow dynamics in strongly correlated electron systems JKT22 (the 22nd Japan-Korea-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems) 2024. 3. 15 Invited
Photounduced dynamics of the insulator-metal transition in Ti_2O_3 JKT22 (the 22nd Japan-Korea-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems) 2024. 3. 15 general
Magnetotransport properties of $\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ (R = rare earth) JKT22 (the 22nd Japan-Korea-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems) 2024. 3. 15 general