

# 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。2024年度に得られた成果の中から、3つを紹介する。

## 2. $Ba_{3-x}Y_xTa_5O_{15}$ におけるYbの価数変化

$Ba_3Ta_5O_{15}$ はtetragonal tungsten bronze (TTB) 構造をとり、Taの平均価数が4.8個で5d電子がTaあたり0.2個存在して金属となる。Baを希土類Rで置換する( $Ba_{3-x}R_xTa_5O_{15}$ )と、多くの場合希土類は3価となる。この置換によってTaの5d電子数はむしろ減少するが、これは希土類置換によってカチオンが欠損するからであると考えられている。さらにTa 5d軌道の遍歴電子と希土類4f軌道局在スピンの結合により、小さな正の磁気抵抗を示す。しかし希土類がEuの場合は4f<sup>7</sup>でhalf-filledとなる2価が安定となり、 $x=1.7$ 付近で金属から絶縁体へと転移すること、転移点近傍でTa 5d電子とEuの4fスピンとの間の結合に由来する  $\rho(0)/\rho(H) \sim 8$  程度の大きな負の磁気抵抗を起こすことが知られている。

希土類がYbの場合、2価が4f<sup>14</sup>の閉殻であることから3価よりも安定であることが期待される。しかし常圧下で合成されるバルクの酸化物において、Ybが2価となる物質はこれまでに知られていなかった。我々は $Ba_{3-x}Yb_xTa_5O_{15}$ を  $0 \leq x \leq 1.2$  の範囲で作製し、 $x$ が小さいところではYbは2価 ( $J=0$ ) であるが、 $x$ が大きくなると3価 ( $J=7/2$ ) に価数変化することを磁化測定と比熱測定の結果から明らかにした。このことは、伝導帯であるTaの5d軌道が非常に浅い位置にあるため、 $x$ が小さい場合はフェルミエネルギーがYbの2価よりも高い位置に来るが、 $x$ が大きくなると相対的にYbの3価の方が安定になるためであると考えられる。

さらに $Ba_{3-x}Yb_xTa_5O_{15}$ の磁気抵抗を測定したところ、低磁場では正の磁気抵抗を示すが、それより高磁場では負の磁気抵抗を示すことを見出した。これらの結果が磁場方向に依存しないことから、Ybのスピンに依存した磁気抵抗であると考えられる。この複数の磁気抵抗の存在は、Ybのスピンを整列に伴ってTaのバンドがup spinとdown spin

で分裂することに加えて、Ybの軌道そのものが伝導に寄与してそれが磁場によって変化すること、すなわち重い電子系に類似した磁気抵抗効果に由来すると考えられる。

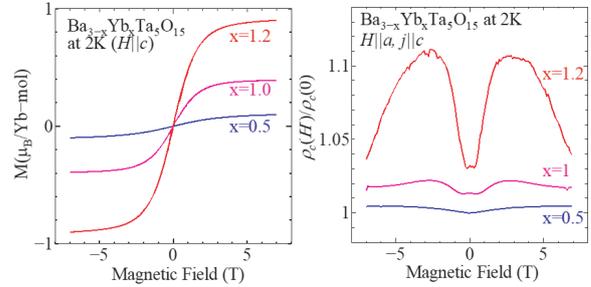


図1 左:  $Ba_{3-x}Yb_xTa_5O_{15}$ の2Kにおける磁化の磁場依存性  
右:  $Ba_{3-x}Yb_xTa_5O_{15}$ の2Kにおける電気抵抗率の磁場依存性

## 3. $La_5Mo_4O_{16}$ 系における磁化のスローダイナミクス

$La_5Mo_4O_{16}$ は  $ab$  面内で  $Mo^{4+}(4d^2)$  と  $Mo^{5+}(4d^1)$  が正方格子上で市松状に配置しており、局在スピンの200K以下で反強磁性的に秩序化するため面内ではフェリ磁性となるが、隣り合う面ではそのフェリ磁性モーメントが互いに反対方向を向く面間反強磁性となる。しかし面間方向の反強磁性相互作用は面内の相互作用と比較して3桁ほど小さいため、1T以下の弱い磁場で、面内のフェリ磁性秩序を保ったまま面間方向のフェリ磁性モーメントが同じ方向を向く面間強磁性相へのメタ磁性転移が起こる。このメタ磁性転移におけるスローダイナミクスを調べた。 $La_5Mo_4O_{16}$ においては70K以下で軌道秩序が起こって面間反強磁性が基底状態でなくなるため、低温で面間反強磁性-強磁性のスローダイナミクスを調べるために、MoサイトにMnをドーピングして意図的に軌道秩序を壊して面間反強磁性を安定化させた試料を用いている。

面間反強磁性から強磁性へ、および面間反強磁性から強磁性への相転移において磁化の時間依存性を測定した結果、いずれの場合も時間とともに磁化が変化するスローダイナミクスが観測され、その緩和時間は臨界磁場が近づくにつれて発散的に増大することが明らかになった。その緩和時間の温度・磁場依存性を解析した結果

$$T \ln \tau = T \ln \tau_0 + \frac{1}{k_B} \frac{A^2}{|\mu_B H - B|}$$

ですべてのデータがフィッティングできることが分かった。これは隣の層と弱く相互作用した2次元スピン系において、スピンの反転した部分が面内の磁氣的相互作用を界面エネルギーとして核生成-核成長するモデルによって導かれる式であり、 $A$ が面内の磁氣的相互作用、 $B$ が面間の磁氣的相互作用に対応する。実験結果から求められた値は、この物質の相互作用の大きさと矛盾しないものであった。

これは、磁氣的相互作用のみに支配された系におけるスローダイナミクスという非常に珍しい例である。

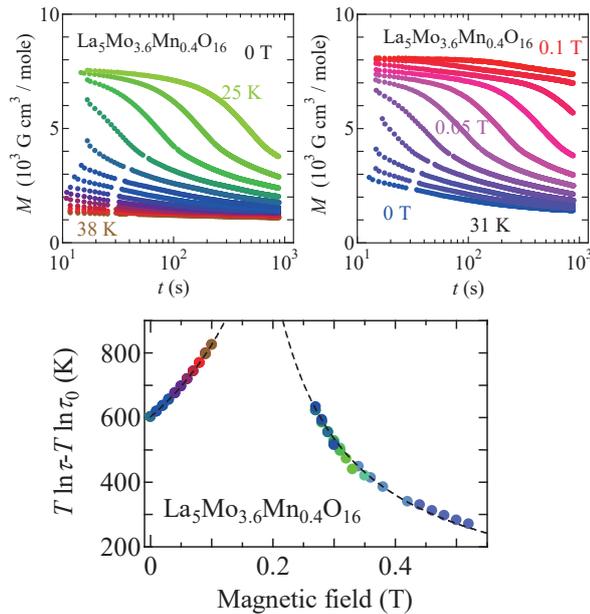


図2 上:  $\text{La}_5\text{Mo}_{3.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{16}$  の面間強磁性から面間反強磁性への緩和における磁化率の時間依存性。左は0Tで様々な温度下, 右は31Kで様々な磁場下における結果。下: 様々な温度, 磁場における  $T \ln \tau - T \ln \tau_0$  を磁場に対して図示したもの。

#### 4. $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}$ におけるモット絶縁体-金属転移

VOは2価のV ( $3d^3$ ) をもつNaCl構造のモット絶縁体である。実際の組成式は $\text{V}_x\text{O}_y$ であり,  $x=y$ であっても欠損がある (すなわち  $x=y=1$  ではない) こと, その欠損はランダムに配置していることが知られている。一方, NbOはVOと同様の電子配置 ( $4d^3$ ) を持つ金属である。このNbOにおいては, NbもOも4つのうち1つが規則的に欠損することが知られている。

我々は $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}$ の単結晶を作製し, モット絶縁体から金属への変化がどのように起こるかを, 電気抵抗率, 磁化率, 光学反射率等の測定によって調べた。その結果,  $x$ が0.2より小さいところでは電気抵抗率 $\rho$ の温度微分 $dp/dT$ が負で磁化率がキュリーワイス常磁性となる典型的な

モット絶縁体の振る舞いを示し,  $x$ が0.7より大きいところでは $dp/dT$ が正となり磁化率が温度に依存しないパウリ常磁性となる, 典型的な金属の振る舞いを示した。一方,  $0.3 \leq x \leq 0.6$ では,  $dp/dT$ が正であるものの磁化率はキュリーワイス的な振る舞いを示す, モット絶縁体と金属の中間的な振る舞いを示す中間相であることを見出した。

$(\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O})_\delta$ として, 各組成における $x, y, \delta$ をTGA, ICP, および試料の密度測定によって求めた結果, VとOの欠損量である $\delta$ は,  $x=0$ では $\delta=0.16$ であるが, NbをVで置換すると $x$ が大きくなるにつれて $\delta$ は大きくなって,  $x=0.5$ 付近で $\delta=0.25$ になることが分かった。さらに, 格子定数の $x$ 依存性は単純なベガード則に従わず,  $x < 0.5$ ではあまり変化しないが,  $x \geq 0.5$ では大きく変化することを見出した。このことは,  $x$ が0.5より小さいところでは $x$ とともに欠損の数が増えるので, 大きなイオン半径を持つNb置換による格子定数の増大をキャンセルしているが,  $x$ が大きいところでは欠損の数 $\delta$ が1/4に固定されるため, 格子定数はとともに増大していると考えられる。また, 粉末 $x$ 線の禁制ピークの現れ方から,  $x > 0.2$ で欠損が秩序化し始めて,  $x=0.5$ を超えたところで欠損が完全に秩序化することが明らかになった。これは,  $x \geq 0.5$ で欠損の数 $\delta$ が0.25に収束することと一致している。これらの結果を踏まえて,  $0.3 \leq x \leq 0.6$ の中間相は, 本来は金属相であるが, 欠損が完全には秩序化していないために, 乱れによって絶縁体的な特徴を併せ持った相になっていると考えられる。

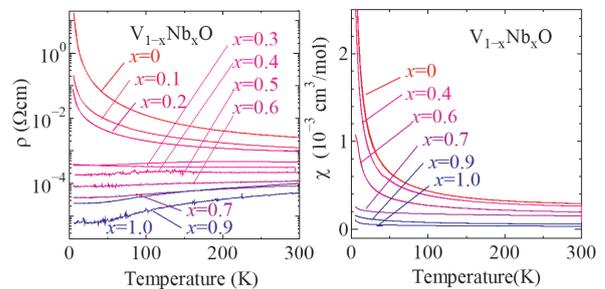


図3 左:  $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}$  の電気抵抗率の温度依存性  
右:  $\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}$  の磁化率の温度依存性

著書・論文

|  |
|--|
| <p>R. Yoshimura, A. Yanagida, T. Iwata, S. Miyamoto, Y. Shimizu, and T. Katsufuji<br/>           Properties of mixed transition-metal monoxides <math>V_{1-x}Nb_xO</math> and <math>V_{1-x}Ti_xO</math><br/>           Phys. Rev. Mater. 9 (2025), 034411-1~7</p>  |
| <p>M. Saito, R. Mikawa, T. Hasegawa, and T. Katsufuji<br/>           Slow dynamics in a highly two-dimensional magnet: <math>La_3Mo_{4-x}Mn_xO_{16}</math><br/>           Phys. Rev. B 110 (2024), 184429-1~6</p>  |
| <p>K. Akimoto, K. Ikeda, T. Yoshida, K. Takasu, T. Izaki, T. Okuda, and T. Katsufuji<br/>           Photoinduced dynamics of <math>Ti_2O_3</math><br/>           Phys. Rev. B 110 (2024), 155158-1~8</p>   |
| <p>H. Takei, S. Ito, Y. Katayama, K. Ueno, H. Kuwahara, T. Katsufuji<br/>           Valence Change of Yb in Transition Metal Oxides <math>Ba_{3-x}Yb_xTa_5O_{15}</math><br/>           J. Phys. Soc. Jpn. 93 (2024), 104703-1~8</p>  |
| <p>M. Okawa, R. Shimoyama, R. Takayanagi, A. Yasui, E. Ikenaga, T. Katsufuji, T. Saitoh, T. Mizokawa<br/>           Charge Disproportionation for Trimerization and Tetramerization in Spinel-Type <math>AlV_2O_4</math><br/>           J. Phys. Soc. Jpn. 93 (2024), 074709-1~6</p>   |
| <p>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<br/>           Successive change from band insulating phase to spin-singlet dimer phase in the pseudobrookite titanate <math>MgTi_2O_5 - Ti_3O_5</math> system<br/>           Phys. Rev. B 109 (2024), 205138-1~10</p>   |
| <p>H. Takei, S. Ito, K. Iwamoto, Y. Katayama, K. Ueno, H. Kuwahara, and T. Katsufuji<br/>           Transport, magnetic, and magnetotransport properties of <math>Ba_{3-x}R_xTa_5O_{15}</math> (<math>R</math> = rare earth)<br/>           Phys. Rev. Mater. 8 (2024), 054405-1~11</p>  |
| <p>R. Nakamura, D. Takegami, A. Melendez-Sans, L. H. Tjeng, T. Miyoshino, K. Iwamoto, W. Sekino, M. Yoshimura, K.-D. Tsuei, T. Katsufuji, and T. Mizokawa<br/>           Interplay between strongly localized Eu <math>4f</math> and weakly localized Nb <math>4d</math> electrons in <math>Eu_3Nb_5O_{15}</math><br/>           Phys. Rev. B 109 (2024), 165148-1~6</p> |

講演・発表

|  |
|--|
| <p>Orbital ordering of the <math>t_{2g}</math> states in transition-metal oxides<br/>           70 years of the Tanabe-Sugano diagrams<br/>           2024. 9. 11 招待</p>       |
| <p>Valence Change and Magnetoresistance for <math>Ba_{3-x}Yb_xTa_5O_{15}</math><br/>           70 years of the Tanabe-Sugano diagrams<br/>           2024. 9. 10 一般</p>        |
| <p>Orbital-spin coupling in spinel <math>Co_{1-x}Mn_xV_2O_4</math><br/>           70 years of the Tanabe-Sugano diagrams<br/>           2024. 9. 10 一般</p>                     |
| <p>Slow dynamics in the metamagnetic transition of <math>La_3Mo_{4-x}Co_xO_{16}</math><br/>           70 years of the Tanabe-Sugano diagrams<br/>           2024. 9. 10 一般</p> |
| <p>Insulator-Metal transition in <math>V_{1-x}Nb_xO</math> with a NaCl structure<br/>           70 years of the Tanabe-Sugano diagrams<br/>           2024. 9. 10 一般</p>       |
| <p><math>Ba_{3-x}Yb_xTa_5O_{15}</math>の価数変化と磁気抵抗<br/>           日本物理学会 第79回年次大会<br/>           2024. 9. 16 一般</p>  |
| <p>NaCl型 <math>V_{1-x}Nb_xO</math> における絶縁体-金属転移<br/>           日本物理学会 第79回年次大会<br/>           2024. 9. 17 一般</p>   |
| <p>光学スペクトルから見た <math>Mg_{1-x}Ti_{2+x}O_5</math> のTi二量体形成<br/>           日本物理学会 第79回年次大会<br/>           2024. 9. 17 一般</p>  |

|   |
|---|
| <p>スピネル型 <math>\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_4</math> の軌道-スピン-歪結合<br/> 日本物理学会 第79回年次大会<br/> 2024. 9. 18 一般</p>   |
| <p>スピネル型 <math>\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{O}_4</math> の軌道-スピン-歪結合<br/> 日本物理学会 第79回年次大会<br/> 2024. 9. 18 一般</p>   |
| <p><math>\text{La}_5\text{Mo}_{4-x}\text{Co}_x\text{O}_{16}</math> のメタ磁性転移におけるスローダイナミクス<br/> 日本物理学会 第79回年次大会<br/> 2024. 9. 18 一般</p>  |
| <p>強相関電子系物質における構造と物性<br/> 第1回構造物性研究会<br/> 2024. 9. 21 招待</p>  |
| <p>強相関材料の軌道自由度と多機能性<br/> 第443回物性談話会<br/> 2024. 10. 28 招待</p>  |
| <p>Novel Magnetoresistance of <math>\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}</math> (<math>R = \text{rare earth}</math>)<br/> KTJ23 (The 23rd Korea-Taiwan-Japan Symposium on Strongly Correlated Electron System)<br/> 2025. 3. 14 一般</p> |
| <p>Coupling between orbital, spin, and strain in spinel vanadates and perovskite titanates<br/> KTJ23 (The 23rd Korea-Taiwan-Japan Symposium on Strongly Correlated Electron System)<br/> 2025. 3. 15 招待</p>  |