

2024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	軌道分子相関を有する強相関電子系物質の基礎物性
重点課題	Ⅲ－C（省エネルギーと物性）
新規・継続	新規
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

電子材料の基礎物性の正しい理解は、省エネルギーをもたらす電子・エネルギーデバイスの高性能化、高機能化の実現に必要不可欠である。本共同研究では、光物性や多量体物性の第一人者である勝藤教授と輸送・熱特性評価を専門とする申請者との共同研究により、強相関電子系物質における軌道分子相関に関わる物性を多角的に調査することで、新電子・エネルギー技術をもたらす新物質・新現象発見への道筋を模索する。具体的には、強相関電子系酸化物における電荷整列や軌道整列を伴いながら **dimer** や **trimer** などの多量体を形成しようとする軌道分子相関が、強相関電子系酸化物の熱電特性や光物性に及ぼす影響を、輸送特性、熱特性、光特性など多様な基礎物性評価を行うことで解明する。それにより、優れた熱電材料や、超光速スイッチングを可能とする光誘起相転移現象を示す物質の発見に繋がる、新たな道筋を見出すことを本研究の研究目的とする。

実験内容と研究成果

物質中で、磁性金属イオンが複数結合し一種の孤立した分子のように振舞う現象が観測される。その最も単純なものがスピン一重項二量体 (dimer) である。dimer では、初等量子力学で習うように、二つのイオンが、原子軌道が重なる程度まで近づき、二つの軌道状態が結合性軌道と反結合性軌道に再構成され、エネルギーの低い結合性軌道に電子が収容され一つの軌道分子ようになる。結合性軌道の形成による原子間結合は有機物質における原子間結合のメカニズムであるが、孤立分子のように振舞うこのような dimer の形成も物質における一般的な現象であり、有機物質だけでなく遷移金属酸化物などの無機化合物においても古くから観測され議論されてきた。近年においては、三つ以上のイオンからなる多様な多量体形成が遷移金属酸化物において観測されている。このような孤立多量体を形成しようとするイオン間の相関を、多量体を軌道分子として捉えて、本申請書では「軌道分子相関」と呼ぶことにする。

近年、このような軌道分子相関を持つ多量体物質において、超高速スイッチングの新動作原理として期待される光誘起相転移や、排熱からのエネルギー回収に期待される熱電変換が可能となる優れた熱電特性などの新物性が見出されつつあり、申請者らも幾つかの先駆的な研究成果を上げてきた。例えば、勝藤教授らによって、多量体物質である $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{13}\text{O}_{18}$ (T. Saiki, *et al.*, Phys. Rev. B **96**, 035133 (2017).) や $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ (T. Saiki, *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 024704 (2021).) での光誘起相転移に関する報告が世界に先駆けてなされている。また、申請者も、dimer 物質の典型とされる幾つかの Ti 酸化物において、種々に元素置換した単結晶を育成し、比較的優れた熱電特性を見出してきた。(例えば、R. Takahama, *et al.*, Phys. Rev. Materials **4**, 074401 (2020).) さらに、勝藤教授との共同研究により、ナノ粒子系で光誘起相転移が起こることが報告されている Ti 酸化物 (S. Ohkoshi, *et al.*, Nat. Chem. **2**, 539 (2010).) の単結晶において、pump 光を照射する結晶面の方位に依存する光誘起相転移現象を見出してきた。(T. Saiki, *et al.*, Phys. Rev. B **105**, 075134 (2022).)

以上の背景、実績を踏まえ、本課題では、これまでの勝藤教授との共同研究を基盤として、軌道分子相関を有するより幅広い強相関電子系物質に着目し、新たな光誘起相転移物質や、より優れた熱電特性を有する遷移金属酸化物の探索を行う。特に、本課題においては、軌道分子相関系の光誘起相転移や優れた熱電特性のメカニズム解明を第一の目的として、既存、新規問わず多様な強相関電子系物質に着目し軌道分子相関に関わる基礎物性を多角的に調査することで、新電子・エネルギー技術をもたらす新物質発見への道筋を見出すことを研究の主目的とした。

以上を踏まえて、本年度は、本共同研究課題において、

- (1) 鹿児島大・奥田研において、元素置換した二量体物質 Ti_2O_3 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、早大・勝藤研において、その光誘起相転移に関する研究を推し進める。
 - (2) 新たな軌道分子相関を有する物質として、Verwey 転移温度以下で特殊な trimer (trimeron) が形成されることが報告されているマグネタイト Fe_3O_4 に着目し、その元素置換した物質の単結晶育成と、得られた単結晶の基礎物性評価を行い、基礎物性への元素置換効果を明らかにする。
- の2点を目標とした。この研究目標に対して、以下の研究成果をあげた。
- (1) 鹿児島大・奥田研において、 Ti_2O_3 の Al 置換効果を新たに調査し、その特徴を明らかにした。また、早大・勝藤研において、 Ti_2O_3 における光誘起相転移現象の観測 (研究成果、論文1) に成功した。
 - (2) 鹿児島大・奥田研において、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} イオンを置換した Fe_3O_4 の単結晶育成に成功し、その構造、輸送、磁気特性評価を行った。その結果、Mg は B サイトの Fe^{2+} と置換されキャリア (電子) 数を減少させ、Al は B サイトの Fe^{3+} と置換されキャリア数に変化を与えないことを明らかにした。また、両置換共に、電気伝導性を低下させるため、熱電特性を悪化させることも分かった。来年度以降は、電子ドーピングを可能とするドーパントを見出すことで熱電特性の改善を試みると共に、これらの元素置換に関する研究を推し進めることで trimeron 形成の相関が基礎物性に及ぼす影響を明らかにしていく。

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 (2 件)

1. K. Akimoto, K. Ikeda, T. Yoshida, K. Takasu, T. Izaki, T. Okuda, and T. Katsufuji, "Photoinduced dynamics of Ti_2O_3 ", **Physical Review B** **110**, 155158-1~8 (2024).
2. 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, "Successive change from band insulating phase to spin-singlet dimer phase in the pseudobrookite titanate MgTi_2O_5 - Ti_3O_5 system", **Physical Review B** **109**, 205138-1~10 (2024).

学会発表 (1 件)

1. 池田凱, 秋元郁, 吉永汰正, 有藺実駿, 犬童代梧, 奥田哲治, 勝藤拓郎, "光学スペクトルから見た $\text{Mg}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_5$ の Ti 二量体形成", 日本物理学会第 79 回年次大会、口頭発表