

2025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		
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		
研究分担者 (氏名・所属機関・部局・職名)	研究代表者	奥田哲治	(鹿児島大学理工学研究科 准教授)
	研究分担者	田代龍太郎	(鹿児島大学理工学研究科 修士2年生)
		関屋南星	(鹿児島大学理工学研究科 修士2年生)
		武田清宇	(鹿児島大学理工学研究科 修士2年生)
		木原唯翔	(鹿児島大学理工学研究科 修士1年生)
		堀之内拓翔	(鹿児島大学理工学研究科 修士1年生)
		丸田涼空	(鹿児島大学理工学研究科 修士1年生)
		道添雄輝	(鹿児島大学理工学研究科 修士1年生)
		阿久根来斗	(鹿児島大学工学部 4年生)
		木下翔太	(鹿児島大学工学部 4年生)
		宮川智喜	(鹿児島大学工学部 4年生)
		宮坂拓臣	(鹿児島大学工学部 4年生)
研究所側 受入教員名	勝藤 拓郎 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、本共同研究により、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目的としている。

実験内容と研究成果

(応募時の申請で掲げた予想成果に対し、どこまで達成できたかを明記してください。)

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-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) 二量体物質 Ti_2O_3 の熱電特性の元素置換効果に関して、これまでに調査してきた Mg、V、Cr 置換とは明らかに定性的に異なる置換効果を示す Al 置換に対して、高置換領域においてクラック等のない良質な大型の単結晶を育成することで、優れた熱電特性を実現する。
 - (2) Verwey 転移温度以下で特殊な trimer (trimeron) 形成を示すマグネタイト Fe_3O_4 の元素置換効果に関する研究を進展させ、本系に対して電子ドーピング可能なドーパントを探索し、優れた熱電特性を実現する。
- の2点を目標とした。この研究目標に対して、現時点の進捗状況は以下である。

- (1) 高 Al 置換領域の Ti_2O_3 の大型の単結晶育成に関しては成功していない。その一方、比較的クラックの少ない単結晶は育成でき、高いゼーベック係数を維持したまま電気抵抗率が減少することは確認できた。
- (2) 前年度までに Fe_3O_4 の構造、輸送特性の Mg、Al 置換効果を調査したが、今年度は、ホール係数などの追加実験を行ないこれまでの実験結果との整合性を確認した。また、高価数で置換され電子ドーピングの可能性のある V、Cr、Mn 置換を調査した。残念ながら、これらの置換では室温近傍では、置換に対する抵抗率の減少を観測できなかったが、置換による Verwey 転移消失後に、さらなる Mn 置換により低温での電気抵抗率の減少を観測できた。格子定数の置換依存から Mn は2価で置換されており、Mn の有する d 電子が伝導に寄与していることが示唆された。

今年度は、苦戦し、論文、学会発表等の研究成果としてまとめることができなかったが、幾つかの新たな展開の糸口を見出し、また追加実験等も順調に進んでいる。最終年度となる来年度に以上の研究成果を公表していく予定である。

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)

なし