

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。2025年度に得られた成果の中から、3つを紹介する。

2. $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{O}_4$ におけるヤーン・テラー効果とスピン軌道結合

遷移金属の縮退した d 軌道に由来する軌道自由度は多様な物性を生み出し、スピン自由度との結合によってさらに多彩な現象を引き起こす。スピネル型バナジウム酸化物 AV_2O_4 では、 V^{3+} ($3d^2$) の t_{2g} 軌道に軌道自由度があり、 $\text{A} = \text{Zn, Mn, Fe}$ の場合には軌道秩序とともに正方晶歪みが現れる。特に FeV_2O_4 では、 V の軌道秩序とフェリ磁性に加え、 A サイトの Fe^{2+} ($3d^6$) が e_g 軌道の縮退に由来するヤーン・テラー歪みを起こし、温度低下に伴い立方晶から正方晶、斜方晶、再び正方晶へと逐次的な構造相転移を示す。一方、 CoV_2O_4 では V の電子が遍歴的であるため軌道秩序は現れず、代わりに磁歪が支配的で、その歪みの大きさは FeV_2O_4 より小さい。

本研究では、 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 系の詳細な歪測定と磁化測定

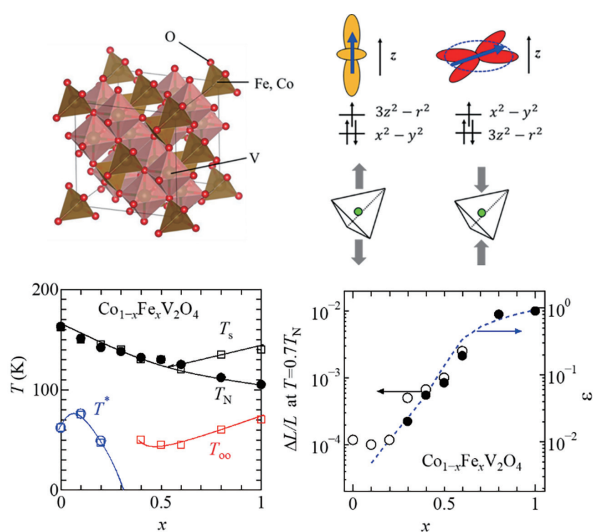


図1 左上: $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{O}_4$ の結晶構造 右上: スピネル構造 A サイトの Fe^{2+} ($3d^6$) の電子状態とヤーン・テラー歪
左下: $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{O}_4$ の相図 右下: $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{O}_4$ における正方晶歪の大きさ (丸は実験値、点線は計算値)

により、その相図を再構築した。その結果、 Co 側の小さな磁歪状態と Fe 側のヤーン・テラー歪みによる構造相転移が、組成 x の変化に伴い連続的につながることを明らかにした。相図上の広い範囲で、構造転移温度 T_g とフェリ磁性転移温度 T_N が一致する一方、歪みの大きさは x に応じて2桁変化することが分かった。

この実験結果は、 Fe^{2+} の e_g 軌道におけるヤーン・テラー効果とスピンの向きがスピン軌道相互作用を通じて結合するモデルに基づくランダウ理論の計算により、よく再現することができる。このことは、本系ではヤーン・テラー効果とスピン軌道相互作用の組み合わせに由来する、新しいタイプのスピン・軌道・格子の相関が実現していることを示すものである。

3. 軌道-スピン結合系 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ における相の関係

固体物理学においては、組成を変えた混晶系の研究により、相境界近傍で異なる相同士がどのようにつながるかを調べることによって、相の本質を理解することができる。上記のように $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 系においては、 Co 側の小さな磁歪状態と Fe 側の構造相転移が、組成 x の変化に伴い連続的につながり、ヤーン・テラー効果とスピン軌道結合の組み合わせによる新しい振舞が示唆された。

MnV_2O_4 においては、 Mn^{2+} ($3d^5$) は軌道自由度を持たないが、 V^{3+} ($3d^2$) の軌道秩序による正方晶への構造相転移と磁気秩序が同時に発現することが知られている。そこで、 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 単結晶を作製して、歪ゲージによる高感度歪測定と磁化測定を行い、 Co 側の小さな磁歪状態と Mn 側の V の軌道秩序がどのようにつながるかを調べた。得られた相図から、 MnV_2O_4 では磁気転移温度と構造転移温度が一致するが、 Co をドーピングすると両者が分離することが分かった。また、ネール温度以下での歪は比較的小さいのに対し、低温の構造転移に伴う歪はそれより1桁大きい。ランダウ理論による解析では、磁化と軌道自由度の双二次結合によりこれらの振舞いが再現され、小さな歪みは磁気秩序に起因し、大きな歪みは軌道秩序に由来することが示唆された。 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 系では Fe のヤーン・テラー効果が主要因であるが、 $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 系では V 軌道間のクーゲル・コムスキー型相互作用が原因であり、構造歪みの起源が本質的に異なることが明らかとなった。

さらに、温度によって正方晶歪の符号が変化する温度が磁化のピーク温度と一致することが明らかとなった。この挙動は $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{O}_4$ 系でも観測されたものであり、磁場中で結晶ドメインと磁区が整列する際、完全に立方対称に近い状態で磁区の運動が最も容易になることにより説明される。

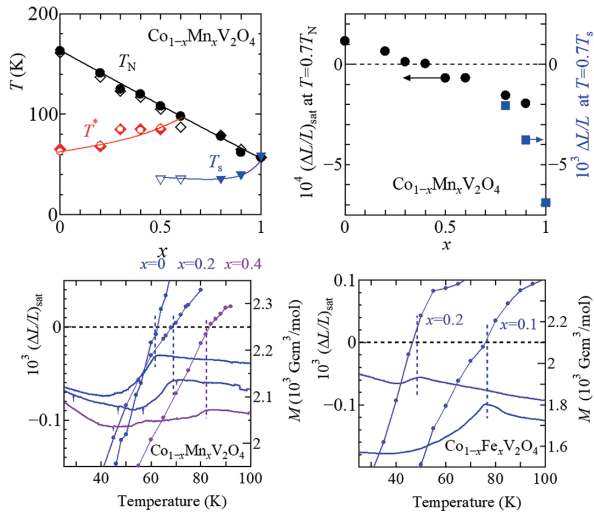


図2 左上: $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ の相図 右上: $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ における正方晶歪の大きさ。丸はネール温度以下での歪 (左軸), 四角は構造相転移温度以下での歪 (右軸) 左下: $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_4$ における磁化のピーク (実線, 右軸) と正方晶歪 (丸と線, 左軸) 右下: $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{O}_4$ における磁化のピーク (実線, 右軸) と正方晶歪 (丸と線, 左軸)

4. $\text{BaV}_{10-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ の二相共存状態における磁性

有機物や遷移金属化合物では、電荷秩序や軌道秩序に伴う相転移において、過冷却状態からの遅いダイナミクスが観測されることがある。このような遅いダイナミクスの起源としては、核生成・成長過程やガラス的挙動が提案されているが、どの長さスケールの不均一性が遅いダイナミクスを支配しているかを実験的に示すことは難しいことが知られている。

本研究では、 $\text{BaV}_{10-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x=0.15$) における軌道無秩序相 (OD) と軌道秩序相 (OO) の二相共存状態のスローダイナミクスに着目した。この系では、スローダイナミクス下で温度と待機時間を制御することで両相の体積比を変化させることができる。さらに、OO相とOD相ではネール温度がそれぞれ25 Kと15 Kで異なるため、磁化率測定により各相の寄与を区別できるという特徴を利用した。

測定の結果、二相共存状態では磁化率に二つのピークが現れ、OO相の体積分率が減少するにつれて、そのネール温度が低温側へシフトすることが分かった。一方、OD相のネール温度はほとんどシフトしないことが分かった。この結果は、OO相がナノメートルサイズのクラスターとして存在し、そのサイズが小さくなることで磁気秩序が抑制されることを示唆する。また、このサイズは核生成・成長理論から見積もられる臨界核サイズとも整合的である。一方、OD相は結晶全体に連結して存在するため、体積分率が小さくなくても長距離秩序が維持され、ネール温度のシフトが起こらないと考えられる。

以上より、本研究は磁化率測定を用いて二相共存状態の特徴的な長さスケールを評価する手法を提案し、 $\text{BaV}_{10-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ における遅いダイナミクスがナノスケールの核生成・成長過程に支配されていることを明らかにした。

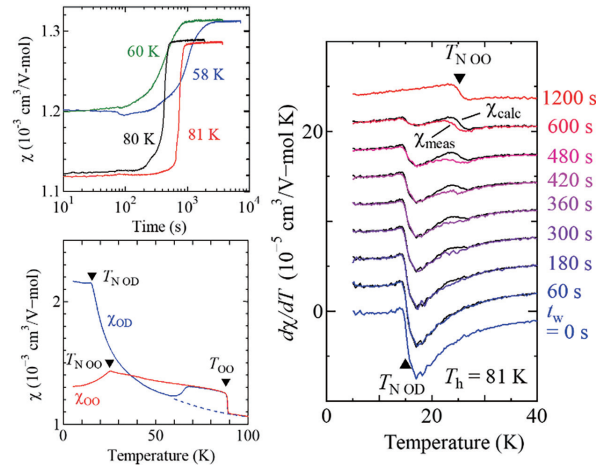


図3 左上: $\text{BaV}_{10-x}\text{Ti}_x\text{O}_{15}$ ($x=0.15$) の磁化率の時間依存性。左下: 急冷した場合 (軌道無秩序相, 青色) と徐冷した場合 (軌道秩序相, 赤色) の昇温過程での磁化率の温度依存性 右: 81 K で様々な待機時間 t_w で止めた後に急冷後に昇温で測定した磁化率の温度微分 (χ_{meas} , 赤～青色) と、軌道秩序相と軌道無秩序相の磁化率の温度微分を両相の体積比で足したもの (χ_{calc} , 黒色) の比較。15 K のステップが軌道無秩序相のネール温度, 25 K のステップが軌道秩序相のネール温度。

著書・論文

T. Katsufuji, H. Takei and Y. Shiraishi Magnetic properties of the two-phase coexisting state caused by orbital ordering in $\text{BaV}_{10-x}\text{T}_x\text{O}_{15}$ ($x = 0.15$) Phys. Rev. B 113 (2026), L020410-1~5
D. Takegami, H. Takei, M. Yoshimura, T. Katsufuji, T. Mizokawa Yb 4f-Ta 5d Hybridization and Valence Evolution in Tetragonal Tungsten Bronze $\text{Ba}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ J. Phys. Soc. Jpn. 95 (2026), 024708-1~6
S. Kusakabe, R. Mikawa, H. Takei, T. Katsufuji, Y. Kawasugi, and T. Suzuki Magnetotransport of the square-net topological semimetal with magnetization plateaus DyAgSb_2 Phys. Rev. B 112 (2025), 205119-1~8
M. Nakano, T. Kobayashi, and T. Katsufuji Coupling between Orbital and Spin Degrees of Freedom in Jahn-Teller Ions for $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{O}_4$ Phys. Rev. Lett. 135 (2025), 186701-1~7
D. Urushihara, A. Nakamura, K. Nakajima, K. Fukuda, S. Nakamura, T. Katsufuji and T. Asaka Octahedral Rotation Change in the Ruddlesden-Popper Compound $\text{Gd}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{O}_{12.5}$ by Topotactically Introduced Oxide Ions Inorg. Chem. 64 (2025), 9835-9841

講演・発表

モット・ハバード系 TiO_x の角度分解光電子分光 日本物理学会 第80回年次大会 2025. 9. 16 一般
オルソフェライト $\text{Sm}_{0.7}\text{Er}_{0.3}\text{FeO}_3$ のメスバウアー分光 日本物理学会 第80回年次大会 2025. 9. 17 一般
スピネル型 $\text{FeV}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ の軌道-スピン-歪結合 日本物理学会 第80回年次大会 2025. 9. 19 一般
$\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ の軌道秩序相転移における 2 相共存状態と磁性 日本物理学会 第80回年次大会 2025. 9. 19 一般
$\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{TiO}_3$ の軌道-スピン結合 日本物理学会 第80回年次大会 2025. 9. 19 一般
軌道縮退を有するフラストレーション系 $\text{BaV}_{9.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{15}$ の弾性応答 日本物理学会 第80回年次大会 2025. 9. 19 一般
Coupling between orbital and spin degrees of freedom in Jahn-Teller ions for $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{O}_4$ The International Workshop on "Exotic Quantum Phases due to Unhappy Electrons" 2025. 11. 13 一般
Orbital-spin coupling and orbital fluctuation in perovskite titanates TJK24 (The 24th Taiwan-Japan-Korea Symposium on Strongly Correlated Electron System) 2026. 3. 6 Invited
価電子密度解析を用いたスピネル型酸化物 AV_2O_4 ($\text{A} = \text{Fe}, \text{Mn}$) の軌道状態の研究 日本物理学会 2026年春季大会 2026. 3. 24 一般