

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博士論文概要

論文題目

新奇Ta酸化物における伝導電子と磁気モーメントの結合

Coupling between Conduction Electrons and Magnetic Moment in
Novel Ta Oxides

申請者

武井 春樹
Haruki TAKEI

物理学及応用物理学専攻 複雑量子物性研究

2024年11月

ランタノイド（以下希土類）のうち La を除く元素は、 $4f$ 軌道に電子を持っている。 $4f$ 軌道は内殻に分布しているため、隣り合う原子との化学結合に寄与することはほとんどないが、局在モーメントを持つために合金では伝導電子との相互作用が発生し、Kondo 効果に代表される興味深い現象を引き起こす。一方、遷移金属酸化物において、遷移金属の d 軌道の伝導電子と希土類の $4f$ 電子の相互作用に由来する現象はあまり知られていない。原子番号 41 番の Nb は $4d$ 電子を持つ遷移金属であり、酸化物中では 5 価イオンを取ることが多い。 $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ は Tetragonal Tungsten Bronze (TTB) 構造をとり、化学量論的に予想される Nb の価数は $4.8+$ で、酸化物でありながら Nb イオンが $4d$ 電子を持つ金属である。この化合物中の Ba を希土類 R で置換した $\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ では、金属絶縁体転移や負の磁気抵抗といった興味深い現象を示すことが知られている。その起源として、Nb の $4d$ 電子と希土類の $4f$ モーメントの結合が関係していると予想されているが、その正確な発生メカニズムは明らかになっていない。

本研究では、 $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ と Ba を希土類で置換した $\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ を対象としている。Ta は周期表では Nb のすぐ下に位置し、その電子配置は $[\text{Xe}]4f^{14}5d^36s^2$ である。Nb と同様に酸化物中の Ta イオンは 5 価となることが多い。化学量論的に予想される $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ 中の Ta の価数は 4.8 価であり、Ta あたり 0.2 個の $5d$ 電子を持つことが期待される。Ta の持つ $5d$ 電子と Nb の持つ $4d$ 電子では、軌道の広がりエネルギー準位に違いがあり、それが $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ の Ba を希土類で置換した際に生じる d 電子と $4f$ モーメントとの結合の強さにも影響を及ぼすことが予想される。したがって、 $5d$ 電子を持つ新奇 Ta 酸化物である $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ と Ba を希土類で置換した $\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ の諸物性を調査することは、Ta の $5d$ 電子と希土類の $4f$ モーメントとの結合に関連する新奇物性を期待させるとともに、 $\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ で報告されている特異な物性の起源を解明するために有意義であると考えられる。

本論文は全 6 章から構成されている。第 1 章では、本研究の背景と論文全体の概要を述べた。第 2 章では、研究対象となる $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ と関連の深い先行研究の内容についてまとめた。はじめに $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ の結晶構造について述べ、つづいて $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ の輸送特性に見られる異方性について述べた。さらに、 $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ の Ba を Sr で置換した $\text{Ba}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ で見られる金属絶縁体転移、Eu で置換した $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ で見られる金属絶縁体転移と、その磁気抵抗について述べた。最後に 3 価をとる希土類で置換した $\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ で見られるキャリアドーピングの効果について述べた。

第 3 章では、 $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ と Ba を La から Tm までの希土類で置換した $\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ の単結晶試料の Floating Zone 法による作成と、その輸送特性と光学特性の測定結果について議論した。はじめに、 $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ の電気抵抗率の温度依存性の測定から、 $\rho_a > \rho_c$ となる異方性が観測された。このような異方性は、TTB 構造をとる $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ の結晶構造に起因するものであり、測定から得られたホール

係数や光学反射率の異方性の結果とも一致した。ホール係数の値は負を示し、キャリアは電子であった。つづいて、 $\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ の粉末 X 線回折の結果から格子定数を算出し、希土類置換によって格子定数が減少することを確認した。これは、Ba と希土類イオンのイオン半径の違いに起因する。希土類イオンは 2 価または 3 価をとることから、2 価の Ba と置換しても Ta あたりの電子数は変わらないか、増加することが予想される。それにもかかわらず、Thermogravimetric Analysis (TGA) の結果から見積もられた Ta の価数はおおよそ 4.9+ であり、これは Ta あたりの 5d 電子の数が約 0.1 個であることを意味している。このような希土類置換によって生じる Ta あたりの 5d 電子の減少は、Ba、希土類、Ta といった陽イオンの欠損に起因していると考えられる。電気抵抗率の温度依存性の測定から、希土類置換によって電気抵抗率が増加することが示された。特に $R = \text{Eu}$ では、 $x \sim 1.7$ で金属絶縁体転移を生じることがわかった。ホール係数の測定から、希土類置換によってキャリア数が減少することが示され、このようなキャリア数の減少は、光学伝導度スペクトルの Drude 重みから見積もったキャリア数の減少と一致した。 $\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ で観測されたこれらの輸送特性と、先行研究による $\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ の輸送特性との違いについて、Nb の 4d 軌道と Ta の 5d 軌道のエネルギー準位の差に着目することで説明した。

第 4 章では、第 3 章で扱った単結晶試料の磁気特性と磁気抵抗の測定結果について議論した。磁化率の測定から、 $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ は $\text{Ba}_3\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ と同様に Pauli 常磁性を示すことがわかった。 $\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ は希土類によらずいずれも Curie 常磁性を示し、Curie-Weiss 則から求めた希土類イオンあたりの有効磁気モーメントから、Eu は 2 価、それ以外の希土類は 3 価であることが示された。 $\text{Ba}_{3-x}\text{R}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ の電気抵抗率の磁場依存性を測定したところ、3 価希土類については 2 K、7 T で約 0.5% の小さな正の磁気抵抗を示した。この正の磁気抵抗は、印加磁場と電流の方向に対する異方性が見られないことから、その起源がスピンであると考えられる。一方で、Eu については負の磁気抵抗が観測された。 x の増加に伴って負の磁気抵抗の大きさは増加し、金属絶縁体転移点に近い $x = 1.7$ では、4 K、7 T で $\rho_c(0)/\rho_c(H) \sim 8$ に達した。しかし、 $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ で観測された $\rho_c(0)/\rho_c(H) \sim 10^4$ と比べるとその大きさは 3 桁ほど小さい。Ta と Nb で見られるこのような負の磁気抵抗の大きさの違いは、Ta の 5d 軌道が Nb の 4d 軌道よりも約 0.5 eV 高い位置にあるために、 Eu^{2+} の準位とのエネルギー差が大きくなり、結果として Ta の 5d 電子と 4f モーメントとの結合の方が、Nb よりも Ta の方が弱くなっていると考えられる。

第 5 章では、 $\text{Ba}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ で観測された Yb の価数変化と磁気抵抗の測定結果について議論した。Eu と並び Yb も 2 価をとりやすい希土類であり、 $\text{Ba}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ 中でも 2 価または 2 価と 3 価の混合価となることが予想され、それに起因する特異な物理現象が期待できる。電気抵抗率の測定から、 x の増加に伴っ

て電気抵抗率が増加することが示された。ホール係数の測定から、 x の増加に伴ってキャリア数も減少することが示され、 x の増加に伴う電気抵抗率の増加がキャリア数の変化によるものであることが示された。一方で、ホール係数は温度の低下とともに増加（キャリア数は減少）することがわかった。このような温度に対するキャリア数の振る舞いは $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ では見られなかったものであるが、 $\text{Ba}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ではよく似た現象が知られている。光学測定の結果から、 x の増加に伴って光学伝導度から求めた Drude 重みが小さくなることがわかった。 x の増加に伴う Drude 重みの変化から見積もったキャリア数の減少は、ホール係数から見積もったキャリア数の減少と一致する。磁化率の測定から、 $\text{Ba}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ も他の希土類と同様に Curie 常磁性であることがわかった。Curie-Weiss 則から Yb あたりの有効磁気モーメントを求めると、 x の増加に伴って増加することが示された。これは、 x の増加と共に Yb イオンが $\text{Yb}^{2+} (J = 0)$ から $\text{Yb}^{3+} (J = 7/2)$ に変化することを意味している。比熱の測定結果は $x \geq 1.0$ のときに 4K 以下で増加を示しており、これも Yb に有効磁気モーメントが存在することを示唆している。このような $\text{Ba}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Ta}_5\text{O}_{15}$ が示す輸送特性と磁気特性のうち、 x の増加に伴うキャリア数の減少は、他の希土類と同様に陽イオンの欠損に起因するものであると考えられる。また、ホール係数の温度依存性と Yb の価数変化については、 Yb^{2+} のエネルギー準位が Ta の 5d バンドのエネルギー準位と非常に近い位置に存在していると考ええることで説明することができる。電気抵抗率の磁場依存性を測定したところ、3 T よりも小さな磁場の範囲で支配的となる正の磁気抵抗と、それ以上の磁場で支配的となる負の磁気抵抗を観測した。いずれの磁気抵抗も、 x の増加および温度の低下に伴ってその大きさが増加した。印加磁場と電流の方向に対する異方性が見られないことから、それらの起源はスピンであると考えられる。正の磁気抵抗は Ta の 5d 電子が Yb の 4f モーメントと結合することで生じる Zeeman 分裂、負の磁気抵抗は外部磁場によって Yb の 4f 電子が遍歴的になることが原因として考えられる。

第 6 章では、本研究の総括を行った。

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

氏名： 武井 春樹

印

(2025年 1月 16日 現在)

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○論文	H. Takei, S. Ito, Y. Katayama, K. Ueno, H. Kuwahara, and T. Katsufuji, "Valence Change of Yb in Transition Metal Oxides $Ba_{3-x}Yb_xTa_5O_{15}$ ", J. Phys. Soc. Jpn. 93 , 104703 (2024)
○論文	H. Takei, S. Ito, K. Iwamoto, Y. Katayama, K. Ueno, H. Kuwahara, and T. Katsufuji, "Transport, magnetic, and magnetotransport properties of $Ba_{3-x}R_xTa_5O_{15}$ (R = rare earth)", Phys. Rev. Mater. 8 , 054405 (2024)
講演	H. Takei, S. Ito, K. Ueno, H. Kuwahara, and T. Katsufuji, "Valence Change and Magnetoresistance for $Ba_{3-x}Yb_xTa_5O_{15}$ ", 70 years of the Tanabe-Sugano diagrams, PS2, Waseda University, Tokyo, Japan, September 2024
講演	H. Takei, S. Ito, Y. Katayama, K. Ueno, and T. Katsufuji, "Magnetotransport properties of $Ba_{3-x}R_xTa_5O_{15}$ (R = rare earth)", The 22nd Japan-Korea-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems, PS37, Kagoshima University, Kagoshima, Japan, March 2024
講演	H. Takei, K. Iwamoto, S. Ito, Y. Katayama, K. Ueno, and T. Katsufuji, "Magnetotransport properties of $Ba_{3-x}R_xTa_5O_{15}$ (R = rare earth)", The 21st Taiwan-Japan-Korea Symposium on Strongly Correlated Electron Systems, P06, NSRRC, Hsinchu, Taiwan, April 2023
講演	武井春樹, 伊藤聡見, 上野和紀, 桑原英樹, 勝藤拓郎, 「 $Ba_{3-x}Yb_xTa_5O_{15}$ の価数変化と磁気抵抗」, 日本物理学会 第79回年次大会, 16pE306-16, 北海道大学, 2024年9月
講演	武井春樹, 伊藤聡見, 岩本健汰, 片山裕美子, 上野和紀, 勝藤拓郎, 「 $Ba_{3-x}R_xTa_5O_{15}$ の物性と熱電特性」, 日本物理学会 第78回年次大会, 18aA401-8, 東北大学, 2023年9月
講演	武井春樹, 岩本健汰, 伊藤聡見, 片山裕美子, 上野和紀, 勝藤拓郎, 「 $Ba_3Ta_5O_{15}$ の物性と希土類置換効果」, 日本物理学会 2023年春季大会, 22aH2-8, オンライン, 2023年3月
その他 (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 $Ba_{3-x}R_xNb_5O_{15}$ ", Phys. Rev. Mater. 7 , 124404 (2023)
その他 (論文)	T. Katsufuji, T. Suzuki, H. Takei, M. Shingu, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, H. Sagayama, and T. Arima, "Structural and Magnetic Properties of Spinel FeV_2O_4 with Two Ions Having Orbital Degrees of Freedom", J. Phys. Soc. Jpn. 77 , 053708 (2008)
その他 (論文)	H. Takei, T. Suzuki, and T. Katsufuji, "Nonvolatile memory effect of capacitance in poly-crystalline vanadate", Appl. Phys. Lett. 91 , 072506 (2007)
その他 (講演)	H. Takei, "Effectiveness of Thermal Bottleneck in Topology Optimization for Thermal Conduction Design", 2024 International Conference on Electronics Packaging, FD3-1, Toyama International Conference Center, Toyama, Japan, April 2024
その他 (講演)	H. Takei, "Topology Optimization of a Thermal Conduction Block using the Thermal Bottleneck", 2023 International Conference on Electronics Packaging, FD1-3, Civic Auditorium Sears Home Yume Hall, Kumamoto, Japan, April 2023
その他 (講演)	武井春樹, 「構造関数と低次元化モデルを用いた熱解析モデルの企業間共有」, 第34回マイクロエレクトロニクスシンポジウム, 12D1-1, 大同大学, 2024年9月
その他 (講演)	武井春樹, 「ROM技術を利用した熱解析モデルの企業間共有」, 第61回日本伝熱シンポジウム, B142, 神戸国際会議場, 2024年5月
その他 (講演)	武井春樹, 「3次元熱解析を用いた構造関数の物理的解釈」, 第60回日本伝熱シンポジウム, G131, 福岡国際会議場, 2023年5月

早稲田大学 博士（理学） 学位申請 研究業績書

氏名： 武井 春樹

印

(2025年 1月 16日 現在)

種類別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
その他 (講演)	武井春樹, 勝藤拓郎, 大坂恵一, 加藤健一, 高田昌樹, 「スピネル型 CoV ₂ O ₄ における磁性転移と構造異常」, 日本物理学会 第62回年次大会, 24aWH-4, 北海道大学, 2007年9月
その他 (講演)	武井春樹, 鈴木健士, 勝藤拓郎, 「スピネル型 FeV ₂ O ₄ における磁性・構造相転移と巨大磁歪」, 日本物理学会 2006年秋季大会, 25aZQ-3, 千葉大学, 2006年9月 発明の名称：口金付ランプおよび照明器具
その他 (特許)	特許番号：JP2012048950 発明者：武井春樹 登録日：2012年03月08日 発明の名称：発光モジュール及びこれを備えた照明器具
その他 (特許)	特許番号：JP2012009779 発明者：武井春樹, 小柳津剛, 川島浄子, 斎藤明子 登録日：2012年01月12日 発明の名称：発光装置および照明装置
その他 (特許)	特許番号：JP2011238793 発明者：武井春樹, 川島浄子, 泉昌裕, 斎藤明子, 柴原雄右, 小柳津剛 登録日：2011年11月24日 発明の名称：固体発光装置および照明装置
その他 (特許)	特許番号：JP2011192602 発明者：武井春樹, 川島浄子, 小柳津剛 登録日：2011年09月29日 発明の名称：照明装置
その他 (特許)	特許番号：JP2011108742 発明者：武井春樹, 斎藤明子, 川島浄子, 小柳津剛, 辻俊雄, 熊谷昌俊, 井上優, 富山和也 登録日：2011年06月02日 発明の名称：発光モジュールおよび照明装置
その他 (特許)	特許番号：JP2011091213 発明者：武井春樹, 小柳津剛, 川島浄子 登録日：2011年05月06日 発明の名称：配線基板および発光装置
その他 (特許)	特許番号：JP2010245258 発明者：武井春樹, 小柳津剛, 川島浄子 登録日：2010年10月28日 発明の名称：発光装置
その他 (特許)	特許番号：JP2010225607 発明者：武井春樹, 小柳津剛, 川島浄子 登録日：2010年10月07日