

令和 2 年 5 月 22 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05034

研究課題名（和文）可動イオンが引き起こす強相関電子の新規物性発現機構の解明

研究課題名（英文）Novel physical properties induced by mobile ions in strongly correlated electron systems

研究代表者

川崎 祐 (KAWASAKI, Yu)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部（理工学域）・准教授

研究者番号：10346588

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000 円

研究成果の概要（和文）：欠損が存在する遷移金属酸化物において、欠損位置を飛び移る事により移動するイオンの運動が遷移金属の電子状態にどのような影響を与え、金属絶縁体転移などの特異な性質が現れるかを研究した。特に、バナジウムの酸化物において、可動イオンである銀イオンが規則配列して静止する事がバナジウムの電子の整列を引き起こし、金属絶縁体転移が生じる事が明らかになった。そのバナジウムの電子の配列パターンは銀イオンの規則配列と密接に関係すると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果により、可動イオンの運動や秩序/無秩序が物質の電気・磁氣的性質を支配する電子の状態にどのような影響を与えるのかが明らかになった。この結果は酸化物の材料設計に新しい指針を与え、可動イオンのイオンダイナミクスが引き起こす新しい電子物性の創出に結びつくこと期待される。また、欠損が構造や電子状態と結びついて面白い物性を示すが、物性研究の対象として大きく広がっていくと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In transition metal oxides with defects, we have investigated how the motion of ions affects the 3d electronic state of transition metal and causes unique physical phenomena such as metal-insulator transition. Especially, in one of the mixed-valence vanadium oxides, it has been revealed that the metal-insulator transition is caused by silver ion ordering, which triggers the charge ordering of 3d electrons on vanadium. It is considered that the charge ordering pattern is strongly associated with the arrangement of silver ions.

研究分野：物性物理

キーワード：可動イオン 遷移金属酸化物 強相関系 金属絶縁体転移

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物は、スピン・電荷・格子・軌道の自由度が複雑に絡み合い、金属絶縁体転移や超巨大磁気抵抗効果を始め、非常に面白い物性を示すことから精力的な研究がなされてきた。特に、電荷の自由度に起因する電荷整列は、その電気伝導への大きなインパクトのため、広くそして活発に研究されてきた物理現象である。

バナジウムブロンズ $A_xV_2O_5$ は、 V^{4+} ($3d^1$)と V^{5+} ($3d^0$)の混合原子価酸化物であり、その電荷とスピンの自由度に起因して、多彩な電荷整列やそれに関係した物性が現れる。例えば、 α' - NaV_2O_5 における新奇な電荷整列、 β - $A_{1/3}V_2O_5$ ($A = Li, Na, Ag$)における電荷整列を伴う金属絶縁体転移、またその圧力下での超伝導、 η - $Na_xV_2O_5$ におけるスピンギャップ的挙動などがある。一方で、このような欠損が導入された遷移金属酸化物は、高温における A^+ イオン運動のため、固体イオニクスにおける重要な物質である。そこで行われる高イオン電導材料の創生は、次世代イオン2次電池電極材料や固体電解質材料の材料開発に直結している。

近年、バナジウムブロンズ δ - $Ag_{2/3}V_2O_5$ において、225 K における相転移が、 Ag^+ イオンの秩序が引き起こす電荷整列に起因した新奇な金属絶縁体転移であることが明らかにされた。固体イオニクスにおいては主役である可動イオンが、強相関電子系の研究においてあまり顧みられなかった背景もあり、可動イオンのダイナミクスや秩序/無秩序が強相関 3d 電子状態やその磁気状態に及ぼす影響を詳細に明らかにする必要性が高まっていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、欠損が導入された遷移金属酸化物において、可動イオンの秩序を伴って起こる電荷整列・金属絶縁体転移の微視的起源を明らかにし、可動イオンが強相関電子と結びついて発現する新奇物性の発現機構の解明である。

3. 研究の方法

目的を達成するため、バナジウムブロンズ δ - $Ag_{2/3}V_2O_5$ において、可動イオンである銀のイオン運動・秩序/無秩序に伴い、バナジウムの 3d 電子の電荷分離や電荷整列がどのように影響を受けるのかを微視的に明らかにする。その手段として、可動イオン(Ag^+)及び遷移金属イオン(V^{4+} , V^{5+})それぞれの核での NMR 測定を用いる。これによりサイト選択的にそれぞれの状態を調べる事ができると期待される。

4. 研究成果

バナジウムブロンズ δ - $Ag_{2/3}V_2O_5$ は、225 K において金属絶縁体転移を示し、それは Ag^+ イオンの秩序が引き起こす電荷整列に起因した新奇な相転移と考えられている。高温で既に 1/3 程度の V において電荷分離が起こっており、これが Ag^+ イオンの秩序に誘起されて電荷整列の発現に至った可能性がある。

まず、 Ag^+ イオン秩序を伴う場合のVの3d電子状態を調べるため、室温から試料を徐冷した。基底状態における ^{51}V -NMRスペクトルでは、NQR周波数の異なる2サイトの非磁性 V^{5+} の信号が観測された(図1)。これらの信号強度は2サイトの V^{5+} が数比1:1で存在する事を示しており、低温相での電荷整列モデルが提案された。このモデルではVの3d電子が Ag^+ イオン近くのVサイトに局在化し、 Ag^+ イオン秩序が電荷整列パターンに影響を及ぼしており、非常に興味深い。また、低温相における核スピン格子緩和率は熱活性型の温度依存性を示し、 $\Delta/k_B = 135\text{ K}$ の大きさのエネルギーギャップを持つスピン-重項の存在を示す(図2)。これは V^{4+} - V^{4+} のペアにおける3d電子スピン状態を反映していると考えられる。また、この V^{5+} -NMR信号は2サイトとも225 K以上で殆ど消失する事から(図1内挿図)、この金属絶縁体転移が電荷分離を伴う事が微視的観点から示された。

次に、室温から試料を急冷し、 ^{51}V -NMRスペクトルを測定した所、サテライトピークが不鮮明となり、 Ag^+ イオンが無秩序配列している事を示す(図3)。この場合、 Ag^+ イオン秩序を伴う場合と異なり、核スピン格子緩和率は2成分からなり、熱活性型の温度依存性を示さない速い緩和成分が現れた。これはスピン-重項を形成しない V^{4+} サイトの存在を示しており、 Ag^+ イオンの秩序/無秩序が電荷整列に及ぼす影響が現れていると考えられる。

以上の様に、 Ag^+ イオンの秩序/無秩序はVの3d電子状態、とりわけ電荷整列パターンやそれに関する磁気状態に影響を及ぼす事が明らかになった。

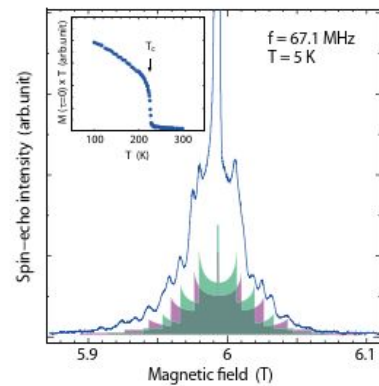


図1 低温相における ^{51}V -NMRスペクトルと V^{5+} -NMR信号強度の温度依存性

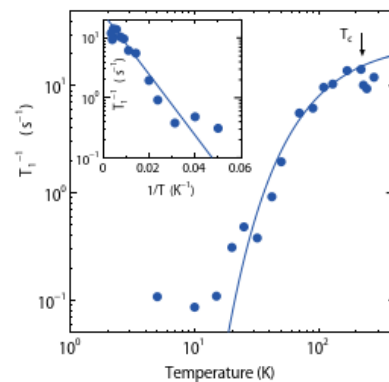


図2 低温相における核スピン格子緩和率

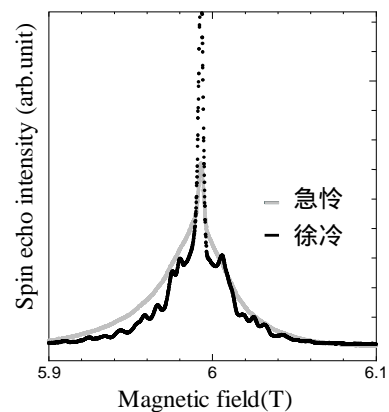


図3 低温相における ^{51}V -NMRスペクトル(急冷と徐冷)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kawasaki Y., Morioka R., Kishimoto Y., Nakamura K., Nishiyama K., Koyama T., Mito T., Baba T., Yamauchi T., Isobe M., Ueda Y.	4. 巻 807
2. 論文標題 51V-NMR study of charge order induced by cation order in -Ag2/3V2O5	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conf. Series	6. 最初と最後の頁 062001 ~ 062001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/807/6/062001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kawasaki Yu, Mori Hiro, Kishimoto Yutaka, Nakamura Koichi, He Zhangzhen, Itoh Mitsuru	4. 巻 30
2. 論文標題 NMR Study of Magnetic Structure in -CoV2O6	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 011088 ~ 011088
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSCP.30.011088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 森寛央, 川崎祐, 岸本豊, 中村浩一, 何長振, 伊藤満
2. 発表標題 -CoV2O6における磁気構造のNMRによる研究
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村浩一, 竹内智史, 犬飼宗弘, 川崎祐, 森寛俊広
2. 発表標題 Na系遷移金属酸化物における局所構造とNa+イオンの運動状態
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中村浩一, 竹内智史, 犬飼宗弘, 川崎祐, 森賀俊広, 桑田直明, 河村純一
2. 発表標題 Na系遷移金属酸化物における電気伝導のNa組成依存性
3. 学会等名 日本物理学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川崎祐, 岸本豊, 中村浩一, 水戸毅, 磯部正彦, 馬場拓行, 山内徹, 上田寛
2. 発表標題 バナジウムブロンズAg ₂ /3V ₂ O ₅ における金属絶縁体転移のNMRによる研究
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川崎祐, 岸本豊, 中村浩一, 真岸孝一, 何長振, 伊藤満
2. 発表標題 -CoV ₂ O ₆ における磁気構造とスピンドYNAMIX
3. 学会等名 日本物理学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yu Kawasaki, Hiro Mori, Yutaka Kishimoto, Koichi Nakamura, Zhangzhen He, and Mitsuru Itoh
2. 発表標題 NMR Study of Magnetic Structure in -CoV ₂ O ₆
3. 学会等名 The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	中村 浩一 (NAKAMURA Koichi) (20284317)	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・教授 (16101)	
研究 分担者	岸本 豊 (KISHIMOTO Yutaka) (80201458)	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・教授 (16101)	
研究 協力者	磯部 正彦 (ISOBE Masahiko)		