

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2006～2010

課題番号：18104008

研究課題名（和文）バナジウム酸化物に特有の多重基底状態競合をもたらす新奇量子物性の探究

研究課題名（英文）The study of novel quantum phenomena caused from the competition among multiple ground states in vanadium oxides

研究代表者

上田 寛（UEDA YUTAKA）

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：20127054

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：強相関電子系、物性実験、バナジウム酸化物、電磁気物性、高圧物性

1. 研究計画の概要

本研究は、 NaV_2O_5 における新奇な電荷秩序転移と悪魔の花相図の発見、ベータバナジウムブロンズにおける金属絶縁体転移と圧力誘起超伝導の発見、 ZnV_2O_4 における軌道秩序誘起構造相転移と反強磁性転移の発見、 MgTi_2O_4 における軌道秩序誘起金属絶縁体転移の発見、などの実績や背景をもとに提案されたもので、バナジウム酸化物に特有の多重基底状態競合をもたらす新奇量子物性（電荷秩序とスピン・ギャップ形成を伴う相転移、悪魔の階段状電荷整列転移、電荷秩序転移と超伝導、軌道秩序誘起（スピン・）パイエルズ転移、量子スピン現象など）の探究を温度と圧力を可変パラメータとして徹底的に行うものである。また、新物性は新物質開発と不可分であり、アルカリ金属をカウンターイオンとする新規 3 元（4 元）酸化バナジウムおよび周辺物質（Ti や Cr の酸化物）の開発を行う。これら系統的研究から、 t_{2g} 電子が示す電子相関効果についての理解を深める。

2. 研究の進捗状況

温度と圧力を可変パラメータとする物質合成、構造と電磁気物性の評価、NMR による微視的電子状態の評価、により、以下に示すような酸化バナジウムにおける多重基底状態競合と新奇な量子物性を明らかにした。

(1) ベータバナジウムブロンズ $\beta\text{-A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ($A = \text{Li, Na, Ag, Ca, Sr, Pb}$) は、 $A = \text{Pb}$ を除いてすべて常圧で金属絶縁体転移を示す。高温金属相では、d 電子は三つの V サイトに分布しているが、低温絶縁体相では電荷分離が起こり、b 軸方向に 3 倍周期をもった電荷秩序を示す。電荷秩序転移は加圧により抑えられ、

$A^+ (= \text{Li, Na, Ag})$ では 7 - 10 GPa 域で電荷秩序相に接して超伝導相が現れ、さらに高圧域では非超伝導の新相が現れる。臨界圧付近では、擬 1 次元伝導から擬 2 次元（3 次元）伝導へのクロスオーバーや臨界圧に向かっての電子の有効質量の増大がみられ、電荷揺らぎが超伝導に重要な役割を果たしている。一方、2 倍の d 電子数を持つ $A^{2+} (= \text{Ca, Sr})$ 物質では、加圧により電荷秩序転移は抑えられるが、超伝導は示さない。代わりに結晶対称性の異なる新金属相が電荷秩序相に接して現れる。また、 $A^+ (= \text{Li, Na, Ag})$ では見られない 5 倍周期の超構造を持った電荷秩序相も現れ、各相が接する狭い相境界では電荷秩序周期が 3, 5, 7, 11, 13 と素数のみを持った相の新奇な逐次相転移が観測された。これら電荷秩序相はすべてスピン・ギャップを示す。

(2) ホランダイト構造を持つバナジウム酸化物 $A_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ ($A = \text{K, Rb}$) は、電荷秩序とスピン・シングレット形成を伴った金属絶縁体転移を示す。金属絶縁体転移は加圧により始め抑えられるが、1 GPa 以上では転移温度は上昇し、この絶縁体相は低温で反強磁性に転移する。また、 Cr^{3+} と Cr^{4+} の混合原子価物質 $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ の合成と単結晶育成に成功し、金属強磁性転移、強磁性金属絶縁体転移という新奇な逐次相転移を見出した。

3. 現在までの達成度

当初の計画以上に進展している。

（理由）

高圧 (8 GPa) - 強磁場 (7 T) - 低温 (2 K) 環境での電気抵抗測定装置開発における遅れはあるが、ベータバナジウムブロンズにおける、(1) 12 GPa という高圧域までも含めた圧力

温度相図上での多彩な基底状態の競合の解明、(2)各電子相の微視的電子状態の解明、(3)圧力誘起超伝導発現における電子系の擬1次元から2次元(3次元)への次元クロスオーバーおよび電荷揺らぎの役割、(4)偶数の電子を持つ電荷秩序相のスピン・ギャップ基底状態、また、ホランダイト型バナジウム酸化物における、(5)金属絶縁体転移の発見、(6)Rb, Ti, Cr 固溶系における色々な電子相の競合の解明、(7)圧力下での基底状態競合の解明、など予定通りの成果が得られ、研究は順調に進展している。加うるに、(8)ベータバナジウムブロンズにおける素数の超周期構造持つ電荷整列相間の逐次相転移の発見、(9)ホランダイト構造を持つCr³⁺とCr⁴⁺の混合原子価物質の開発とそこでの初めての強磁性金属 - 絶縁体転移の発見、(10)1次元磁性鎖がVO₄四面体を媒介として磁気交換相互作用をおよぼす10種以上の低次元磁性体の開発とその多彩な基底状態の解明、(11)副産物としての、バナジウム酸化物における白色発光の発見とその薄膜化に成功、など予定以上の成果があった。

4. 今後の研究の推進方策

今後の研究計画・方法について当初計画からの基本的な変更はない。具体的には

(1)引き続いてベータバナジウムブロンズはじめバナジウム酸化物における微視的電子状態、多重基底状態競合を明らかにし、新奇な量子物性を探究する。特に、圧力誘起超伝導の特性を明らかにする。

(2)ホランダイト物質について、圧力 温度相図での基底状態競合および微視的電子状態を明らかにし、新奇な量子物性の探究を行う。

(3)新奇な物性を示す新物質開発を行う。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計58件)

High-pressure ⁵¹V NMR study of the magnetic phase diagram and metal-insulator transition in quasi-one-dimensional β -Na_{0.33}V₂O₅, 10人, M. Itoh (4番目), N. Takeshita (5番目), T. Yamauchi (9番目), Y. Ueda (10番目), Phys. Rev. B, **79**, 081101(R)/1-4, 2009, 査読有.

Superconducting β (β')-vanadium bronzes under pressure, T. Yamauchi and Y. Ueda, Phys. Rev. B, **77**, 104529/1-18, 2008, 査読有.

Rich Behaviors of Vanadium Oxides under High Pressure, Y. UEDA, M. ISOBE, T. YAMAUCHI, and H. UEDA, J. Phys. Soc. Jpn., **76**, Suppl. A 100-103, 2007, 査読有.

Multiple ground state competition under pressure in β -Sr_{0.33}V₂O₅, T. Yamauchi, H. Ueda,

J.-I. Yamaura, and Y. Ueda, Phys. Rev. B, **75**, 014437/1-5, 2007, 査読有.

Charge disproportionation and metal-insulator transition in the quasi-one-dimensional conductor β -Na_{0.33}V₂O₅: ²³Na NMR study of a single crystal, 7人, M. Itoh, T. Yamauchi (5番目), Y. Ueda (7番目), Phys. Rev. B, **74**, 054434/1-14, 2006, 査読有.

[国際学会発表](計34件)

Y. Ueda, CHARGE ORDER, SUPERCONDUCTING AND MAGNETIC TRANSITIONS IN LOW DIMENSIONAL VANADIUM OXIDES (招待講演), International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials, SP-SSM 2008, 2008/06/28-07/03, Nantes (France).

Y. Ueda, Novel electromagnetic properties of quasi-one-dimensional conducting vanadium oxides (招待講演), The 2nd Indo-Japan Seminar, Novel Magnetic Materials and their Electronic Structures, 2007/2/27-3/1, Tokyo (Japan).

Y. Ueda, Have been fascinated with vanadium oxides (招待講演), Kyoto Conference on Solid State Chemistry, Transition Metal Oxides -Past, Present and Future-, 2006/11/14-18, Kyoto (Japan).

Y. Ueda, Rich Behaviors of Vanadium Oxides under High pressure (招待講演), ICM Satellite Workshop in Fukuoka, Novel Pressure-induced Phenomena in Condensed Matter Systems, 2006/8/26-29, Fukuoka (Japan).

T. Yamauchi, H. Ueda, Y. Ueda, The superconductors trinity (招待講演), M2S-HTSC-VIII, 2006/7/9-14, Dresden (Germany).

[国内学会発表](計62件)

植田浩明, 電荷秩序の引き起こす超伝導と悪魔の階段, 招待講演, 日本物理学会, 第62回年次大会, 2007/9/21-24, 北海道大学.

上田寛, フラストレーションと自己組織化—フラストレーションと軌道秩序—, 招待講演, 日本物理学会, 2007年春季大会, 2007/3/18-21, 鹿児島大学.

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 特許

発明者: 中島智彦、土屋哲男、熊谷俊弥、

上田寛、磯部正彦

権利者: 独立行政法人産業技術総合研究所、
東京大学

種類: 特願 2007

番号: 224846

出願年月日: H19/08/30

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<http://yueda.issp.u-tokyo.ac.jp/>