

平成21年 4月30日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19340097
 研究課題名（和文） 遷移金属酸化物の多自由度結合系における強相関量子相の研究
 研究課題名（英文） A study on quantum phases of strongly correlated electron systems with coupled degrees of freedom in transition metal oxides
 研究代表者
 伊藤 正行 (Masayuki Itoh)
 名古屋大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号：90176363

研究成果の概要：

3d 遷移金属酸化物を対象に、電荷・スピン・軌道・格子の多自由度が結合することによって現れる強相関電子系で発現する異常物性の発現機構の解明と新しい物性を開拓することを目指した研究を行った。具体的には、核磁気共鳴 (NMR) 法を用いた実験研究を行い、バナジウム酸化物やコバルト酸化物などで発現する金属絶縁体転移、電荷秩序転移、軌道秩序、スピン転移などの新奇物性についてミクロな物性を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	10,500,000	3,150,000	13,650,000
2008年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

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 遷移金属酸化物 多自由度結合系 NMR 金属絶縁体転移
 電荷秩序 スピン状態 軌道状態

1. 研究開始当初の背景

3d 遷移金属酸化物中の強相関電子系は、3d 電子が持つ電荷・スピン・軌道の自由度によって高温超伝導や巨大磁気抵抗効果など従来の物理概念を書き換える重要な物性を発現する舞台となってきた。

我々のグループは、本研究を開始する以前は、特に、3d 遷移金属酸化物の中で、軌道秩序、軌道液体、軌道揺らぎなどの軌道自由度に着目した研究を進めて来た。この一連の研

究の過程で、軌道自由度が電荷・スピンの自由度および格子の多自由度と結合している系において、新たな物性が発現していることを強く認識するようになった。そのような物性が期待できる系として、当時、バナジウム酸化物で初めて超伝導が発見されたバナジウム・ブロンズはその代表候補であった。我々は、この系の軌道状態について調べた結果、電子構造は、軌道秩序によって結晶構造から期待される構造とは異なることを解明

し、この特異な電子構造がこの系の物性に大きく影響していることを示した。その結果、この擬一次元導体は、金属絶縁体転移、カチオン秩序無秩序転移、電荷秩序転移、圧力誘起超伝導転移、悪魔の階段型電荷秩序転移など、軌道の自由度が電荷・スピンの自由度および格子の多自由度と結合した新奇な量子物性を発現する宝庫であることが分かってきた。これらの系以外にも、幾何学的フラストレーション効果が存在すると、強相関電子系の物性に大きな影響を与えることが期待され、三角格子やパイロクロア格子などを持つ系の物性に興味もたれていた。また、スピン自由度の観点からは、コバルト酸化物の異常なスピン状態が新たな熱電効果の起源を与えるとして注目されていた。

上記のように、本研究を開始した時は、バナジウム酸化物やコバルト酸化物などの 3d 遷移金属酸化物の中に、電荷・スピン・軌道・格子の多自由度が結合して現れる新奇な量子相が期待され、その物性の理解と物性発現機構の解明が望まれる状況であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、核磁気共鳴(NMR)法を用いて、3d 遷移金属酸化物を対象に、電荷・スピン・軌道・格子の多自由度が結合することによって現れる強相関量子相の異常物性の発現機構を解明し、新しい物性を開拓することであった。

具体的には、バナジウム酸化物とコバルト酸化物などを主な研究対象にして、(1)金属絶縁体転移を伴う擬一次元電子構造を持つバナジウム・ブロンズにおける金属絶縁体転移と電荷秩序転移、(2)ホーランドダイト型バナジウム酸化物の金属相における軌道状態、(3)スピネル型バナジウム酸化物における新奇な非磁性基底状態、(4)フラストレーション効果を持つコバルト酸化物における基底状態とスピン・ダイナミクス、および、(5)良好な熱伝特性を持つ層状コバルト酸化物における局所磁性と熱伝効果、などの新奇物性の解明を目的とした。

3. 研究の方法

本研究で用いたバナジウム酸化物とコバルト酸化物などの試料は、固相反応法、FZ 法、フラックス法などで合成した。

単結晶試料および粉末試料に対して、フーリエ変換 NMR 法を用いた NMR 実験を行った。特に、磁場中で単結晶試料を 1 軸あるいは 2 軸回転できる NMR プローブを用いて、角度分解 NMR 測定を行うことにより、ナイトシフト・テンソルと電気四重極相互作用テンソルを正確に決定した。また、電子系の動的帯磁率についての情報を得るために、核スピン格子緩和率 $1/T_1$ や核スピンスピン緩和率 $1/T_2$

の測定を行った。これらの実験で得られたデータに対して行った様々なモデルや理論研究に立脚した解析を行い、それらの結果をもとに、バナジウム酸化物やコバルト酸化物などの電子状態や磁性について調べた。

本研究で用いた試料の一部は、東京大学物性研究所の上田寛教授と早稲田大学の勝藤拓郎教授から提供を受けた。両教授に感謝申し上げます。

4. 研究成果

数々のバナジウム酸化物とコバルト酸化物などの研究を行ったが、以下では、その代表的な成果について記す。

(1)電荷秩序転移を伴った金属絶縁体転移を起こす擬一次元物質 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ を対象にして、金属相のスピン・ダイナミクスを理解するために核スピン格子緩和率 $1/T_1$ を測定し、Na イオンの秩序無秩序転移で、バナジウムの電子状態が大きく変化することを見出した。同時に、この系が一次元系固有のスピン拡散を持つことを初めて観測し、朝永ラッティンジャー液体のモデルに立脚してスピン・ダイナミクスが理解できることを示した。

(2) $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ と同類の構造を持つ $\beta\text{-Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ では $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ とは異なるカチオンの秩序化を示すこと、および、Li イオンの変位に伴う新しい電荷の不均一化を金属相で示すことを見出し、 β 構造を持つバナジウム $\beta\text{-A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ では、A カチオンが電子状態に大きな影響を与えることを明らかにした。

(3)ホーランドダイト型バナジウム酸化物 $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ を取り上げ、単結晶試料を用いたナイトシフトの測定から、局所帯磁率の異方性軸が温度とともに回転する特異な現象を見出した。これは、多軌道効果に起因すると考えられる。

(4)約 700K で電荷秩序転移を起こすスピネル型酸化物 AlV_2O_4 のスピン状態を V 核と Al 核の NMR 測定から調べ、低温の電荷秩序相では、1 つの V サイトは常磁性スピンを持ち、他の 2 つの V サイトは非磁性となることを明らかにした。この結果は、理論的研究から提案された 7 量体モデルで説明できることを示した。

(5)三角格子を形成する擬一次元コバルト酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ は、フラストレーション効果による新奇物性が期待できる系である。NMR 測定から、常磁性相において、一次元鎖内の強磁性相関が高温で発達し、低温で鎖間の反強磁性相関が発達することを明らかにした。

(6)良好な熱伝特性を持つ層状コバルト酸化物 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ の三角格子を形成するコ

バルトサイトと岩塩層を形成するコバルトサイトの局所的な磁性を初めて明らかにし、さらに、酸素量によってこの磁性が大きく変化することを解明した。

上記の成果は、3d 遷移金属酸化物中の多自由度が結合したいくつかの新奇物性について、他の測定手段で得られなかったミクロな性質を新たに解明した点において重要である。さらに、これらの成果は、今後の理論的研究に役立つであろう。また、本研究で単結晶試料を用いた角度分解 NMR 測定が、多自由度結合系のミクロな物性を調べる上で大変有効であることを実感した。今後、この手法を用いて、3d 遷移金属酸化物の金属絶縁体転移近傍で発現する新奇物性の研究を展開したい。

5. 主な発表論文等

(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 12 件)

- ① I. Yamauchi, M. Itoh, Y. Shimizu, T. Yamauchi, and Y. Ueda, Spin diffusion in the quasi-one-dimensional conductor $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, J. Phys. : Conference Series, 150 042237-1~042237-4 (2009) 査読有
- ② I. Yamauchi, M. Itoh, Y. Shimizu, T. Yamauchi, J. Yamaura, and Y. Ueda, Local spin susceptibility in the metallic phase of the quasi-one-dimensional conductor $\beta\text{-Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, J. Phys. : Conference Series, 150 042236-1~042236-4 (2009) 査読有
- ③ T. Takami, Y. Umeshima, H. Nanba, and M. Itoh, ^{59}Co NMR study on local magnetic properties of misfit layered Co oxides with rocksalt-type and CoO_2 layers, J. Phys. : Conference Series, 150 042199-1~042199-4 (2009) 査読有
- ④ Y. Shimizu, M. Tanaka, M. Itoh, and T. Katsufuji, Microscopic observation of the spin-singlet cluster in the frustrated spinel AlV_2O_4 , J. Phys. : Conference Series, 150 042181-1~042181-4 (2009) 査読有
- ⑤ K. Okai, M. Itoh, Y. Shimizu, M. Isobe, J. Yamaura, and Y. Ueda, Metal-insulator transition in the hollandite vanadate $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ investigated by ^{51}V NMR measurements, J. Phys. : Conference Series, 150 042155-1~042155-4 (2009) 査読有
- ⑥ H. Nanba, Y. Umeshima, Y. Shimizu, and M. Itoh, Spin dynamics of the

frustrated ferromagnetic-chain system $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, J. Phys. : Conference Series, 150 042140-1~042140-4 (2009) 査読有

- ⑦ T. Suzuki, I. Yamauchi, Y. Shimizu, M. Itoh, N. Takeshita, C. Terakura, H. Takagi, Y. Tokura, T. Yamauchi, and Y. Ueda, High-pressure ^{51}V NMR study of the magnetic phase diagram and metal-insulator transition in quasi-one-dimensional $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, Phys. Rev. B, 79 081101(R)-1~081101(R)-4 (2009) 査読有
- ⑧ P. J. Baker, T. Lancaster, S. J. Blundell, W. Hayes, F. L. Pratt, M. Itoh, S. Kuroiwa, and J. Akimitsu, Muon spin relaxation study of LaTiO_3 and YTiO_3 , J. Phys. : Condensed Matter, 20 465203-1~465203-7 (2008) 査読有
- ⑨ I. Yamauchi, M. Itoh, T. Yamauchi, and Y. Ueda, Spin dynamics in quasi-one-dimensional conductor $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$: ^{51}V nuclear spin-lattice relaxation measurements, J. Phys. Soc. Jpn. 77 104715-1~104715-5 (2008) 査読有
- ⑩ Y. Shimizu, M. Tanaka, M. Itoh, and T. Katsufuji, Spin-singlet formation in the geometrically frustrated spinel oxide AlV_2O_4 : ^{51}V and ^{27}Al NMR measurements, Phys. Rev. B 78 144423-1~144423-6 (2009) 査読有
- ⑪ I. Yamauchi, M. Itoh, T. Yamauchi, and Y. Ueda, ^{23}Na NMR study of the Na order-disorder transition in the quasi-one-dimensional conductor $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, Physica B : Condensed Matter, 403 1590-1592 (2008) 査読有
- ⑫ I. Yamauchi, M. Itoh, T. Yamauchi, J. Yamaura, and Y. Ueda, NMR study on the electronic structure of the quasi-one-dimensional conductor $\beta\text{-Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, Physica B : Condensed Matter, 403 1587-1589 (2008) 査読有

[学会発表] (計 20 件)

- ① 田中萌、武田晃、清水康弘、伊藤正行、新高誠司、竹下直、高木英典、単結晶 NMR でみた LiV_2O_4 の電子状態、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 30 日、立教学院池袋キャンパス
- ② 山内一宏、伊藤正行、山内徹、山浦淳一、上田寛、NMR で見た擬一次元導体 $\beta\text{-Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の金属相、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 29 日、立教学院池袋キャンパス
- ③ 江崎達郎、高見剛、清水康弘、伊藤正行、何長振、上田寛、マルチフェロイック

- Ni₃V₂O₈ の NMR 測定、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教学院池袋キャンパス
- ④ 武田晃、伊藤正行、桜井裕也、NMR で見た Na_{1-x}Ca_xV₂O₄ の磁気秩序、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教学院池袋キャンパス
- ⑤ 清水康弘、伊藤正行、竹下直、磯部正彦、山内徹、上田寛、ホーランドイト K₂V₈O₁₆ の高圧下 NMR、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教学院池袋キャンパス
- ⑥ 高見剛、伊藤正行、磯部雅朗、新井正男、川嶋哲也、室町英治、⁵⁹Co NMR を用いた Ca_{1-x}Na_xCo₂O₄ の微視的磁性に関する研究、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教学院池袋キャンパス
- ⑦ 堀部宗尚、高見剛、清水康弘、伊藤正行、⁵⁹Co NMR を用いた Ca_{1-x}Na_xCo₂O₄ の微視的磁性に関する研究、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教学院池袋キャンパス
- ⑧ 下方綾子、高見剛、伊藤正行、YBa₂(Cu, Co)₄O₈ 単結晶の常圧下合成およびその超伝導特性、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 27 日、立教学院池袋キャンパス
- ⑨ Y. Shimizu, K. Okai, M. Itoh, M. Isobe, J. Yamaura, and Y. Ueda, Anisotropic local spin susceptibility probed by ⁵¹V NMR in the quasi-1D multiband metal K₂V₈O₁₆, The International Symposium on Anomalous Quantum Materials 2008 and the 7-th Asia-Pacific Workshop, 2008 年 11 月 8 日、東京大学
- ⑩ I. Yamauchi, M. Itoh, T. Yamauchi, and Y. Ueda, Metal-insulator transition in the quasi-one-dimensional conductor β-Li_{0.33}V₂O₅ : ⁵¹V NMR study, The International Symposium on Anomalous Quantum Materials 2008 and the 7-th Asia-Pacific Workshop, 2008 年 11 月 8 日、東京大学
- ⑪ T. Takami, Y. Umeshima, H. Nanba, and M. Itoh, ⁵⁹Co NMR study on local magnetic properties of [Ca₂CoO₃]_{0.62}CoO₂ and [Ca₂Co_{1.3}Cu_{0.7}O₄]_{0.62}CoO₂, The International Symposium on Anomalous Quantum Materials 2008 and the 7-th Asia-Pacific Workshop, 2008 年 11 月 8 日、東京大学
- ⑫ 高見剛、梅島康秀、難波寛、伊藤正行、⁵⁹Co NMR を用いた Ca_{1-x}Na_xCo₂O₄ の微視的磁性に関する研究、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 23 日、岩手大学
- ⑬ 堀部宗尚、高見剛、清水康弘、伊藤正行、⁵⁹Co NMR を用いた Ca_{1-x}Na_xCo₂O₄ の微視的磁性に関する研究、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 23 日、岩手大学
- ⑭ 山内一宏、伊藤正行、山内徹、上田寛、⁵⁹Co NMR を用いた Ca_{1-x}Na_xCo₂O₄ の微視的磁性に関する研究、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 22 日、岩手大学
- ⑮ 武田晃、伊藤正行、桜井裕也、⁵⁹Co NMR を用いた Ca_{1-x}Na_xCo₂O₄ の微視的磁性に関する研究、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 22 日、岩手大学
- ⑯ 田中萌、清水康弘、伊藤正行、新高誠司、竹下直、高木英典、重い電子系 LiV₂O₄ 単結晶の NMR、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学
- ⑰ 清水康弘、岡井克典、生駒毅、伊藤正行、磯部正彦、上田寛、ホーランドイト型バナジウム酸化物 K₂V₈O₁₆ の NMR、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 26 日、近畿大学
- ⑱ 山内一宏、清水康弘、伊藤正行、山内徹、上田寛、擬一次元導体 β-Na_{0.33}V₂O₅ におけるスピン拡散-⁵¹V 核の核スピン-格子緩和率測定-、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 26 日、近畿大学
- ⑲ 田中萌、清水康弘、伊藤正行、勝藤拓郎、スピネル型酸化物 AlV₂O₄ の NMR II、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 24 日、近畿大学
- ⑳ 田中萌、清水康弘、伊藤正行、スピネル型酸化物 AlV₂O₄ の NMR、日本物理学会第 62 回年次大会、2007 年 9 月 24 日、北海道大学
- [その他]
ホームページ
<http://i-ken.phys.nagoya-u.ac.jp/>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
伊藤 正行 (Masayuki Itoh)
名古屋大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：90176363
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
清水 康弘 (Yasuhiro Shimizu)
名古屋大学・高等研究院・特任講師
研究者番号：00415184
高見 剛 (Tsuyoshi Takami)
名古屋大学・大学院理学研究科・特任助教
研究者番号：40402549