

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19740224
 研究課題名（和文） 金属絶縁体転移近傍に出現する超伝導・異常金属相の電子状態の解明
 研究課題名（英文） Superconductivity and anomalous metals near metal-insulator transitions
 研究代表者
 清水 康弘（SHIMIZU YASUHIRO）
 名古屋大学・高等研究院・特任講師
 研究者番号：00415184

研究成果の概要：強相関電子系における超伝導発現の起源を調べるために、幾何学的なフラストレーションをもつ有機モット絶縁体およびバナジウム酸化物絶縁体における金属-絶縁体転移、超伝導相近傍の金属相の異常性を調べた。有機モット絶縁体においては、共有結合固体とよばれる非磁性モット絶縁体からの磁場誘起絶縁体-金属転移し、非フェルミ液体的な電気抵抗の挙動を見出した。バナジウム酸化物においては、9GPa下の高圧下NMRの実験手法を確立し、反強磁性秩序をもつ電荷整列絶縁体から、フェルミ液体的な帯磁率を示す金属相への一次転移を観測した。いずれもこれまでに知られていないタイプの絶縁体-超伝導転移の発見であり、強相関電子系における超伝導の普遍性を高める成果である。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,300,000	390,000	3,690,000

研究分野：物性物理

科研費の分科・細目：物理学，物性Ⅱ

キーワード：金属絶縁体転移，超伝導，核磁気共鳴

1. 研究開始当初の背景

金属-絶縁体転移近傍で現れる超伝導の発現メカニズムの解明は、物理学における最大の課題のひとつであり続けている。その解決のためには、多様な物質に普遍的な物理法則を経験的に導き出すこと、特定の系で詳細な変数制御によって超伝導に関係する金属-絶縁体転移の臨界現象を観測することの両面からの実験的アプローチが必要である。特

に、超伝導と磁性の関連性を裏付ける実験的根拠を得るには、磁気的な相関を制御しながら隣接する金属相と超伝導特性を調べる必要がある。

強相関電子系における超伝導の第一の特徴は、モット絶縁体の近傍に出現することである。通常、モット絶縁体の磁気的な基底状態は、反強磁性的な長距離秩序を持つ。最近本研究者らは、長距離秩序のないスピン液体

状態が超伝導相と隣接していることを三角格子有機モット絶縁体 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃において見出した。この発見は30年以上にわたる二次元格子上のスピン液体に関する議論を再燃し、フラストレーション系における金属-絶縁体転移、および超伝導に関する理論的研究の発端となった。特に重要な点は、反強磁性ゆらぎがフラストレーションによってかなり抑制された状態であるにもかかわらず、超伝導が出現していることである。つまり反強磁性秩序の存在は、超伝導出現の必要条件ではないことが明らかになった。それでは、超伝導発現に必要な現象は何か。候補としては、格子、電荷、スピンのゆらぎ、モット転移などがこれまで議論されてきたが、本研究では特にモット転移にスポットを当てた。

2. 研究の目的

以上の研究背景に基づいて、超伝導に相関のある現象を経験的かつ客観的に見出すことが、本研究の最終目的である。そのために、様々なスピン基底状態を示す強相関絶縁体を出発物質として、連続的に金属-絶縁体転移近傍の電子状態を制御し、絶縁相と隣接する金属相や超伝導相の相関を調べた。特に、金属-絶縁体転移や金属相の性質に対する幾何学的フラストレーションの影響に注目した。

3. 研究の方法

金属-絶縁体転移近傍の電子状態を不純物効果の影響なしに系統的に調べるには、物理的に圧力を加える手法が最も有効である。実験プローブは、伝導性と磁性の両面から金属-絶縁体転移を調べるために、主に電気抵抗と核磁気共鳴(NMR)測定を実施した。

研究対象物質としては、三角格子をもつ非磁性または反強磁性の有機モット絶縁体 $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ ($X = (\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5\text{P}$, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}$)、パイロクロア格子をもつスピネル酸化物の $\text{AlV}_2\text{O}_4 \cdot \text{LiV}_2\text{O}_4$ をフラストレーション系として取り上げた。電荷秩序と超伝導の観点から $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_4$ とゼロギャップ半導体 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ を取り上げた。

4. 研究成果

非磁性(スピンパイエルス状態)の三角格子分子性導体 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ において、高圧下の電気抵抗測定を行い、詳細なモット転移の圧力-温度相図を構築した。モット転移の一次転移境界線の傾きから、非磁性モット絶縁体と超伝導相が隣接していることを突き止めた。さらに磁場によってスピンギャップを潰すことで、磁場誘起モット転移を観測した。モット転移近傍の金属相で、フェルミ液体的挙動と異なる抵抗の温度依存性を観測した。

同系物質でゆがんだ三角格子をもつ

$(\text{CH}_3)_4\text{N}$ と $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}$ 錯体は、低温で反強磁性転移を示すが、モット転移の性質も大きく異なることがわかった。伝導面内と面間の電気抵抗測定を圧力下で行った結果、これらの2つの錯体は、モット転移点以上の高圧下で面内抵抗がフェルミ液体的な振る舞いを示すが、面間抵抗は絶縁体的なままであった。つまり、強い二次元性を示すことが明らかになった。一方、先の $(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5\text{P}$ 塩は、モット転移後ほとんど抵抗率に異方性のない金属であった。このことから、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5\text{P}$ 塩における一見異常な抵抗の温度依存性は、電子相関が弱められフォノンによる散乱が支配的になったことに起因すると考えられる。このことは、超伝導近傍の金属状態において必ずしも強い電子-電子散乱が必要ではないことを示唆する。

モット絶縁体と電荷秩序からの超伝導を比較するために、電荷秩序相と超伝導相が隣接する擬一次元梯子系 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_4$ において、改良型ブリッジマンアンビルセルを用いて高圧下のNMR測定を行った。9 GPaまでのNMR測定に初めて成功し、電荷秩序を完全に壊した金属状態でのスピン帯磁率の測定を行った。電荷秩序絶縁体でスピンは反強磁性秩序をもち、それが高圧下の超伝導相近傍まで続くことがわかった。低圧側で見られたキュリーワイス的な帯磁率をもつ金属は、高圧低温でフェルミ液体的な金属へクロスオーバーした。また、磁気的な相関の発達度を示す緩和率は、超伝導転移近傍の金属相で抑制された。以上の実験結果を踏まえれば、バンド幅制御型の絶縁体-金属転移によって誘起された金属相は、電荷濃度制御とは質的に異なり、弱相関(磁気相関の強くない)フェルミ液体の枠組みでできるといえるだろう。

同様に電荷秩序を示す三角格子分子性導体 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ においては、高圧下の¹³C NMRを行い、スピン帯磁率の温度・磁場依存性を調べた。低温で帯磁率が減少するにもかかわらず、ギャップレス的なスピン励起を観測した。これは最近の理論計算を裏付ける重要な実験結果である。

さらにVパイロクロア格子をもつ $\text{AlV}_2\text{O}_4 \cdot \text{LiV}_2\text{O}_4$ のスピン・軌道状態をNMRによって微視的に調べた。 AlV_2O_4 においては、7量体形成によって非磁性スピンと常磁性スピンの共存を観測し、理論的な予想を証明した。一方、 LiV_2O_4 は3d電子系では珍しく重い電子的挙動を示す金属であるが、その起源としてフラストレーション効果、局在・遍歴軌道間の近藤効果が注目されてきた。単結晶角度回転NMRによって軌道状態を調べた結果、3d軌道の混成割合が温度変化することを見出した。これは、低温で軌道ゆらぎが顕著になることを示す重要な結果である。今

後圧力を制御変数として AlV_2O_4 へと連続的に移行することができることと期待される。

以上の成果により、幾何学的なフラストレーションを有する系における金属相の微視的性質を明らかにすることができた。量子ゆらぎが増強されたことによって、フェルミ液体性が前面に出て、スピンゆらぎ（反強磁性秩序）が抑制されることがわかった。超伝導と磁気相関の明確な相関は見られなかったが、特徴的な幾何学的構造に起因した特異な金属-絶縁体転移相図を実験的に構築することができた。

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 11 件）

- [1] T. Suzuki, I. Yamauchi, Y. Shimizu*, M. Itoh, N. Takeshita, C. Terakura, H. Takagi, Y. Tokura, T. Yamauchi, Y. Ueda, "High-pressure ^{51}V NMR study of the magnetic phase diagram and metal-insulator transition in the quasi-one-dimensional $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ " Physical Review B 査読有 79 巻, 2009 年 081101(R) 頁.
- [2] H. Nanba, M. Horibe, T. Takami, Y. Shimizu*, M. Itoh, "Spin Dynamics of the Frustrated Ferromagnetic-Chain System $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ", J. Physics: Conf. Series 査読有, 150 巻, 2009 年, 042140 頁.
- [3] K. Okai, M. Itoh, Y. Shimizu*, M. Isobe, J. Yamaura, 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. Physics: Conf. Series 査読有, 150 巻, 2009 年, 042155 頁.
- [4] Y. Shimizu*, M. Tanaka, M. Itoh, T. Katsufuji, "Microscopic Observation of the Spin-Singlet Cluster in the Frustrated Spinel AlV_2O_4 ", J. Physics: Conf. Series 査読有, 150 巻, 2009 年, 042181 頁.
- [5] I. Yamauchi*, M. Itoh, Y. Shimizu, T. Yamauchi, 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. Physics: Conf. Series 査読有, 150 巻, 2009 年, 042236 頁.
- [6] I. Yamauchi*, M. Itoh, Y. Shimizu, T. Yamauchi, Y. Ueda, "Spin Diffusion in the Quasi-One-Dimensional Conductor $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ", J. Physics: Conf. Series 査読有, 150 巻, 2009 年, 042237 頁.
- [7] Y. Shimizu*, M. Takana, M. Itoh, T. Katsufuji, "Spin-singlet formation in the geometrically frustrated spinel oxide AlV_2O_4 : ^{51}V and ^{27}Al NMR measurements"

Physical Review B 査読有 78 巻, 2008 年, 14423 頁.

- [8] S. Yamashita, Y. Nakazawa*, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, "Thermodynamic properties of a spin-1/2 spin-liquid in a κ -type organic salt" Nature Physics 査読有 4 巻, 2008 年, 459 頁.
- [9] Y. Shimizu*, H. Akimoto, H. Tsujii, A. Tajima, R. Kato, "Mott Transition in a Valence-Bond Solid Insulator with a Triangular Lattice" Physical Review Letters 査読有 99 巻, 2007 年, 256403 頁.
- [10] Y. Shimizu*, H. Akimoto, H. Tsujii, A. Tajima, and R. Kato "Reentrant Mott transition from a Fermi liquid to a spin-gapped insulator in an organic spin-1/2 triangular-lattice antiferromagnet" J. Phys.: Condens. Matter 査読有 19 巻, 2007 年 145240 頁.
- [11] H. Taniguchi*, T. Okuhata, T. Nagai, K. Satoh, N. Mori, Y. Shimizu, M. Hedo, Y. Uwatoko, "Anomalous Pressure Dependence of Superconductivity in Layered Organic Conductor, $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ ", Journal of the Physical Society of Japan 査読有, 76 巻, 2007 年, 113709 頁.

〔学会発表〕（計 26 件）

- [1] 堀部宗尚, 高見剛, 清水康弘, 伊藤正行 NMR でみた擬一次元フラストレーション系 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の磁性, 2009 年 日本物理学会春季大会(第 64 回年次大会) 2009.3.27-30. 立教大学.
- [2] 清水康弘, 伊藤正行, 竹下直, 磯部正彦, 山内徹, 上田寛, ホーランダイト $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ の高圧化 NMR, 2009 年 日本物理学会春季大会 2009.3.27-30. 立教大学.
- [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 $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ の NMR 測定, 2009 年 日本物理学会春季大会 2009.3.27-30. 立教大学.
- [4] 鈴木泰輔, 山内一宏, 井上昌次, 清水康弘, 伊藤正行, 竹下直, 山内徹, 上田寛, 擬一次元伝導体 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の高圧物性, 2009 年 日本物理学会春季大会 2009.3.27-30. 立教大学.
- [5] 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, 2009 年 日本物理学会春季大会 2009.3.27-30. 立教大学.
- [6] Y. Shimizu, M. Itoh, K. Okai, M. Isobe, Y. Ueda, "Anisotropic Local Spin Susceptibility Probed by ^{51}V NMR in the Quasi-1D Multiband Metal $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ ", International Symposium on

Anomalous Quantum Materials (ISAQM2008), 2008.11.7-10. Yasuda Auditorium, Univ. of Tokyo.

[7] M. Itoh, Y. Shimizu, T. Suzuki, I. Yamauchi, N. Takeshita, T. Yamauchi, Y. Ueda, Phase diagram under high pressure in the quasi-one-dimensional superconductor β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$: NMR measurements, International Symposium on Anomalous Quantum Materials (ISAQM2008), 2008.11.7-10. Yasuda Auditorium, Univ. of Tokyo.

[8] 鈴木泰輔, 山内一宏, 井上晶次, 清水康弘, 伊藤正行, 竹下直, 山内徹, 上田寛 高圧 NMR 用ブリッジマンアンビルセルの改良と β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の NMR 測定, 日本物理学会 2008 年秋季大会 2008. 9. 20-23. 岩手大学.

[9] 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 LiV_2O_4 単結晶の NMR, 日本物理学会 2008 年秋季大会 2008. 9. 20-23. 岩手大学.

[10] 清水康弘, 小林晃人, 伊藤正行, 山本浩史, 鷹野芳樹, 高橋利宏, α -(ET) $_2\text{I}_3$ の高圧下 ^{13}C -NMR 日本物理学会 2008 年秋季大会 2008. 9. 20-23. 岩手大学.

[11] 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 LiV_2O_4 単結晶の NMR, 日本物理学会 2008 年秋季大会 2008. 9. 20-23. 岩手大学.

[12] Y. Shimizu, M. Tanaka, M. Itoh, T. Katsufuji, Microscopic Observation of the Spin-Singlet Cluster in the Frustrated Spinel AlV_2O_4 , 25th International Conference on Low Temperature Physics, 2008. 8. 6-13, Amsterdam.

[13] K. Okai, M. Itoh, Y. Shimizu, M. Isobe, J. Yamaura, Y. Ueda, Metal-Insulator Transition in the Hollandite Vanadate $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ Investigated by ^{51}V NMR Measurements, 25th International Conference on Low Temperature Physics, 2008. 8. 6-13, Amsterdam.

[14] H. Nanba, M. Horibe, T. Takami, Y. Shimizu, M. Itoh, Spin Dynamics of the Frustrated Ferromagnetic-Chain System $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, 25th International Conference on Low Temperature Physics, 2008. 8. 6-13, Amsterdam.

[15] I. Yamauchi, M. Itoh, Y. Shimizu, T. Yamauchi, Y. Ueda, Local Spin Susceptibility in the Metallic Phase of the Quasi-One-Dimensional Conductor β - $\text{Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, 25th International Conference on Low Temperature Physics, 2008. 8. 6-13, Amsterdam.

[16] I. Yamauchi, M. Itoh, Y. Shimizu, T.

Yamauchi, Y. Ueda, Spin Diffusion in the Quasi-One-Dimensional Conductor β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, 25th International Conference on Low Temperature Physics, 2008. 8. 6-13, Amsterdam.

[17] 田中萌, 清水康弘, 伊藤正行, 勝藤拓郎, スピネル型酸化物 AlV_2O_4 の NMR II, 日本物理学会第 63 回年次大会 2008. 3. 22-26. 近畿大学.

[18] 山内一宏, 清水康弘, 伊藤正行, 山内徹, 山浦淳一, 上田寛, 擬一次元導体 β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ におけるスピン拡散- ^{51}V 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. 3. 22-26. 近畿大学.

[19] 鈴木泰輔, 山内一宏, 清水康弘, 伊藤正行, 竹下直, 寺倉千恵子, 山内徹, 上田寛, 高木英典, 十倉好紀, 擬一次元超伝導体 β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の温度-圧力相図 II-超高压下の NMR 測定-, 日本物理学会第 63 回年次大会 2008. 3. 22-26. 近畿大学.

[20] 清水康弘, 岡井克典, 生駒毅, 伊藤正行, 磯部正彦, 上田寛, ホーランド型バナジウム酸化物 $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ の NMR, 日本物理学会第 63 回年次大会 2008. 3. 22-26. 近畿大学.

[21] 山内一宏, 清水康弘, 伊藤正行, 山内徹, 山浦淳一, 上田寛, 擬一次元導体 β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の金属絶縁体転移と電子構造, 2007 年日本物理学会 2007. 9. 21-24. 北海道大学.

[22] 山内一宏, 清水康弘, 伊藤正行, 山内徹, 山浦淳一, 上田寛, 擬一次元導体 β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の金属絶縁体転移と電子構造, 2007 年日本物理学会 2007. 9. 21-24. 北海道大学.

[23] 鈴木泰輔, 山内一宏, 清水康弘, 伊藤正行, 竹下直, 寺倉千恵子, 山内徹, 上田寛, 高木英典, 十倉好紀, 擬一次元超伝導体 β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の温度-圧力相図-超高压下の NMR 測定-, 2007 年日本物理学会 2007. 9. 21-24. 北海道大学.

[24] 岡井克典, 清水康弘, 伊藤正行, 磯部正彦, 上田寛, ホーランド型バナジウム酸化物 $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ 単結晶の NMR, 2007 年日本物理学会 2007. 9. 21-24. 北海道大学.

[25] 難波寛, 清水康弘, 伊藤正行, 1 次元コバルト酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の NMR, 2007 年日本物理学会 2007. 9. 21-24. 北海道大学.

[26] 田中萌, 清水康弘, 伊藤正行, 勝藤拓郎, スピネル型酸化物 AlV_2O_4 の NMR, 2007 年日本物理学会 2007. 9. 21-24. 北海道大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 康弘 (SHIMIZU YASUHIRO)
名古屋大学・高等研究院・特任講師
研究者番号: 00415184