

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月21日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22684018

研究課題名（和文） 軌道選択モット転移と軌道液体の実験研究

研究課題名（英文） Experimental studies on orbital selective Mott transition and orbital liquid

研究代表者

清水 康弘 (Yasuhiro Shimizu)

名古屋大学 大学院理学研究科 物質理学専攻

研究者番号：00415184

研究成果の概要（和文）：電子の軌道運動を原子レベルで観測することができる核磁気共鳴法（NMR）を新たに開発した。従来の軌道分解 NMR は非磁性の絶縁体・金属に限られてきたが、本研究は磁性材料における遷移金属磁性原子核をプローブとした電子軌道の直接観測に成功した。その結果、バナジウム酸化物において、軌道や原子サイトごとに起こる金属-絶縁体転移や高圧下の臨界現象を微視的に観測するなど、強相関物理学の進展において重要な成果をもたらした。

研究成果の概要（英文）：We have investigated nuclear magnetic resonance, NMR, capable to detect electron orbital motion in atomic resolution. Although conventional NMR technique has been limited in measurements of nonmagnetic insulators and metals, we have succeeded to probe directly electron orbitals using magnetic transition metal nuclear sites for magnetic materials. Our microscopic observations of orbital- and site-selective metal-insulator transitions in vanadates provide important progress for understanding strongly-correlated electron physics.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
2011年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2012年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	18,100,000	5,430,000	23,530,000

研究分野：物性物理学

科研費の分科・細目：物性 II

キーワード：強相関電子系、核磁気共鳴、遷移金属酸化物

1. 研究開始当初の背景

軌道は、磁性と伝導性を司る鍵となる電子のもつ自由度であり、量子力学を用いて電子の集団運動および多体効果を理解する上で欠かせない。しかし、多電子系では電子相関のために縮重度のある軌道状態は理論的に自明でない。実験的にも、規則的に配列した軌道を決定する手段は確立してき

たが、秩序していない軌道占有状態を決定するのは容易ではなく、未だに確立していない。

Mott 転移と超伝導体の物質科学は、5重縮退した d 軌道を伝導電子が占有する遷移金属酸化物の研究が主体であるが、その理論的記述は軌道依存 Mott 転移の枠組みで理解される。実験的には $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_4$ や

RMnO₃ などにおいて磁性と Mott 転移の結合がこれまで研究されてきたが、これらの系における強磁性的金属相もしくは反強磁性的絶縁相は厳密に理解されているとはいえない。問題を複雑にしているのは、局所的には Hund 則結合と Yahn-Teller 歪みによる結晶場分裂の競合であり、非局所的には Peierls 不安定性もしくは超交換相互作用による反強磁性相関と二重交換相互作用等による強磁性相関との競合である。幾何学的フラストレーションと重なって出現する、LiV₂O₄ における重い電子的挙動、Nd₂Mo₂O₇ におけるスピングラス的振る舞いが近年注目されている典型例である。軌道縮退が顕著な状況では、Mott 転移近傍で未だ実現していない量子軌道液体が出現する可能性もある。軌道縮退に起因する相互作用の拮抗は、強相関物理の多様性を広げる一方、量子力学を用いて物性を理解しようとする現代物理学の難問として提示されている。

従来の電子軌道観測手法は、主に軌道・磁気秩序をした絶縁相を対象としたものであり、スピンまたは軌道の分極が大きく、観測が容易であった。一方、軌道縮退の残った金属相もしくは Mott 絶縁体相において、微妙な軌道占有率の違いを、分光測定などの高エネルギープローブで見分けることは容易ではなかった。

2. 研究の目的

軌道自由度を含めた強相関電子集団の局所構造を決定する実験手法を確立することで、微視的な観点から遷移金属酸化物の Mott 転移を見直し、軌道依存 Mott 転移の物理を実験的に構築することが本研究の目的である。軌道縮退系の Mott 転移近傍の金属相の異常性の起源を明らかにし、これまで遍歴性に隠されていたスピン・軌道液体を解き明かすこと目指した研究を行った。

3. 研究の方法

電子の局所的かつ低エネルギーの情報を観測する手段である NMR を用いて、遷移金属酸化物の軌道占有率を調べた。これまで主に凝縮系物理の対称性の破れ観測する手段として活躍してきた NMR を、軌道状態の観測手段として積極的に活用し、高圧下も含めた軌道依存 Mott 転移を調べた。原子核スピンと電子スピン間に働く超微細相互作用の異方性成分が軌道の分極に関する情報を繊細に含んでいる点に注目し、主にバナジウムとコバルト酸化物の金属—絶縁体転移を挟んだ微妙な軌道占有率の変化を調べた。特に、代表的な強相関物質である V₂O₃、V₆O₁₃、LiV₂O₄、LiVO₂、LaCoO₃、Na_xCoO₂、K₂V₈O₁₆、BaV₁₀O₁₅ 等における軌道分解 NMR 測定を行った。

4. 研究成果

軌道自由度を有するバナジウム酸化物の軌道分解 NMR 測定を行った結果、特にスピネル化合物 LiV₂O₄(3d^{1.5})の示す重い電子金属的性質を微視的に観測することに成功した。重い電子の起源を巡ってこれまで多くの理論的研究が行われてきたが、ミクロな電子状態は未解明であった。本研究では、単結晶角度回転 NMR 測定を室温から 1.5K まで行い、軌道秩序をはじめ観測した。得られた軌道占有率は、電子相関の弱い金属で期待されるものとは異なり、軌道依存 Mott 絶縁体で予想されているものと一致した。磁気秩序はフラストレーションにより抑制され、ギャップレスの軌道依存スピン液体状態を示唆する結果を得た[2]。

二次元三角格子の典型物質である LiVO₂(3d²)の軌道分解 NMR 測定を 600K まで行い、500K の構造相転移点において、軌道の再構成を観測した。三方晶歪が支配的な金属相から斜方晶の局所歪をもつ軌道秩序状態への転移が起きていることが分かった。この軌道秩序は、軌道・スピンプラストレーションを解消するバナジウム三量体形成を決定づける結果であり、その微視的に観測した初めての成果である[1]。混合原子価の二次元三角格子系 BaV₁₀O₁₅(3d^{2.2})においても、サイト依存の軌道状態を NMR によって調べ、連続的な軌道秩序を伴う三量体形成の過程を明らかにした[9]。一方、Mott 転移の典型例である V₂O₃(3d²)では、軌道縮退した金属相の軌道占有率を決定し、高圧下で出現する量子臨界的振る舞いと的相关を明らかにした。

擬一次元ジグザグ鎖を有するバナジウム酸化物 K₂V₈O₁₆(3d^{1.25})の軌道状態を常圧・高圧(2GPa)において観測した。スピンスグレットと一次元的な軌道秩序形成を伴った、パイエルス転移と Mott 転移の競合した金属絶縁体転移であることが分かった[11]。同じく擬一次元鎖を有する V₆O₁₃(3d^{0.66})では、サイト依存の軌道誘起パイエルス転移が起きていることを見出した。

コバルト酸化物の代表的物質である LaCoO₃ の軌道秩序を単結晶 NMR 実験によって初めて突き止めた。これまで常磁性絶縁体相のスピン状態に関して、高スピン(S=2)か中間スピン(S=1)かの論争があったが、本研究は、高スピン状態が支配的な状態にあることが直接的な軌道観測によって決定づけた。また、高スピンから低スピンへのクロスオーバーにおいて、顕著な磁場依存性のある臨界的なスピン-軌道揺らぎを観測した。

以上の研究は、強相関電子系における金属絶縁体転移近傍の異常な物性に対して新たな微視的な知見をもたらす貴重な成果である。本研究を通して、低エネルギー励起に敏

感な NMR の特長を生かし、軌道縮退系の研究手法が新たに確立することができた。圧力と電子数を系統的に変化させたときの各軌道の占有率の変化と磁気相関との関係を調べる手段として、NMR が強力な微視的プローブであることを示した。放射光施設などの大型の実験設備に頼らず、微小な試料において、高圧下の実験ができる点、X線、光電子分光、中性子散乱実験などに比べて優位な技術として今後の発展が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 21 件)

1. Orbital reformation with vanadium trimerization in d^2 triangular lattice LiVO_2 revealed by ^{51}V NMR, T. Jin-no, Y. Shimizu, M. Itoh, S. Niitaka, H. Takagi, *Physical Review B* 査読有 **87**, 075135/1-5 (2013).
2. An orbital-selective spin liquid in the frustrated heavy fermion spinel LiV_2O_4 , Y. Shimizu, H. Takeda, M. Itoh, S. Niitaka, H. Takagi, *Nature Communications* 査読有 **3**, 981 (2012).
3. Magnetodielectric effects and spin-charge coupling in the spin-liquid candidate κ -(BEDT-TTF) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$, M. Poirier, S. Parent, A. Côté, K. Miyagawa, K. Kanoda, Y. Shimizu, *Physical Review B* 査読有 **85**, 134444/1-8 (2012).
4. Electronic states of half-metallic chromium oxides probed by ^{53}Cr NMR, H. Takeda, Y. Shimizu, M. Itoh, M. Isobe, Y. Ueda, *J. Phys: Conf. Ser.* 査読有 **400**, 032098/1-4 (2012).
5. Spin-state transition in RCoO_3 (R=La, Pr, and Nd): Single-crystal ^{59}Co NMR measurements, A. Shimokata, S. Yamada, Y. Shimizu, M. Itoh, *J. Phys: Conf. Ser.* 査読有 **400**, 032086/1-4 (2012).
6. 3d electron quadrupole moments in vanadium oxides, T. Jinnô, S. Aoyama, Y. Shimizu, M. Itoh, Y. Ueda, *J. Phys: Conf. Ser.* 査読有 **400**, 032084/1-4 (2012).
7. Absence of magnetic order in Ising honeycomb-lattice $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$, K. Igarashi, Y. Shimizu, E. Satomi, Y. Kobayashi, T. Takami, M. Itoh, *J. Phys: Conf. Ser.* 査読有 **400**, 032024/1-4 (2012).
8. Orbital ordering and spin-singlet clusters in triangular-based vanadates, Y. Shimizu, K. Matsudaira, M. Itoh, T. Kajita, M. Ikeda, J. Miyazaki, T. Katsufuji, *J. Phys: Conf. Ser.* 査読有 **400**, 032085/1-4 (2012).
9. Spin-singlet trimer state induced by competing orbital order in triangular-lattice $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$, Y. Shimizu, K. Matsudaira, M. Itoh, T. Kajita, T. Katsufuji, *Physical Review B* 査読有 **84**, 064421/1-6 (2011).
10. Uniaxial Strain effects on the Mott and superconducting transitions in κ -(ET) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$, Y. Shimizu, M. Maesato, G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有 **80**, 074702/1-7 (2011).
11. Metal-insulator transition in the hollandite $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ with a frustrated zigzag ladder probed by ^{51}V NMR, Y. Shimizu, K. Okai, M. Itoh, M. Isobe, J. Yamaura, T. Yamauchi, Y. Ueda, *Physical Review* 査読有 **B 83**, 155111/1-8 (2011).
12. Uncovering the magnetic and non-magnetic phases of a quantum spin liquid, F.L. Pratt*, P.J. Baker, S.J. Blundell, T. Lancaster, S. Ohira-Kawamura, C. Baines, Y. Shimizu, K. Kanoda and I. Watanabe, G. Saito, *Nature* 査読有 **471**, 612-615 (2011).
13. Anisotropic hyperfine coupling in vanadium oxides, Y. Shimizu, H. Takeda, M. Tanaka, M. Itoh, S. Niitaka, H. Takagi, Y. Ueda, *Journal of Physics: Conference Series* 査読有 **273**, 012128/1-4 (2011).
14. Local spin susceptibility in the orbital-frustrated vanadium oxide $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$, Y. Shimizu, K. Matsudaira, M. Itoh, T. Kajita, T. Katsufuji, *J. Phys: Conf. Ser.* 査読有 **320**, 012071/1-6 (2011).
15. Magnetic interactions and orbital state in double chain systems investigated by NMR measurements, M. Itoh, H. Takeda, Y. Shimizu, H. Sakurai, M. Isobe, Y. Ueda, *J. Phys: Conf. Ser.* 査読有 **320**, 012070/1-6 (2011).
16. Anisotropic spin dynamics in the frustrated chain $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ detected by single-crystal ^{59}Co NMR, Y. Shimizu, M. Horibe, T. Takami, M. Itoh, *Physical Review B* 査読有 **82**, 094430/1-8 (2010).
17. Pressure-induced superconductivity and Mott transition probed by ^{13}C NMR on the spin liquid κ -(ET) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$, Y. Shimizu, H. Kasahara, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito, *Physical Review B* 査読有 **81**, 224508/1-5 (2010).
18. Formation of a three-dimensional network of V trimers in $\text{A}_2\text{V}_{13}\text{O}_{22}$ (A =Ba, Sr), J. Miyazaki, K. Matsudaira, Y. Shimizu, M. Itoh, Y. Nagamine, S. Mori, J. Kim, K. Kato, M. Takata, T. Katsufuji, *Physical Review Letters* 査読有 **104**, 207201/1-4 (2010).
19. Magnetic properties of the quasi-one-dimensional superconductor β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ under high pressure investigated by ^{51}V NMR, I. Yamauchi, T. Suzuki, Y. Shimizu, M. Itoh, N. Takeshita, T. Yamauchi, Y. Ueda, *Physica C* 査読有 **470**,

S742-S743 (2010).

20. Low-energy excitations proved by ^{51}V NMR in the multiferroic $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, T. Esaki, Y. Shimizu, T. Takami, M. Itoh, Z. He, Y. Ueda, *Journal of Physics: Conference Series* 査読有 **200**, 012070/1-4 (2010).
21. Rotation of Hyperfine Fields at the V site in the Multiband Metal $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$, Y. Shimizu, K. Okai, M. Itoh, M. Isobe, J.-I. Yamaura, Y. Ueda, *Journal of Physics: Conference Series* 査読有 **200**, 012187/1-4 (2010).

[学会発表] (計 30 件)

1. 神野貴昭, 松平健一郎, 清水康弘ら, NMR でみた $\text{AV}_{10}\text{O}_{15}$ (A=Ba, Sr) の軌道状態, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 27 日, 広島大学.
2. 高橋拓也, 清水康弘, 伊藤正行, LaCoO_3 におけるスピンと軌道のゆらぎ II, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 27 日, 広島大学.
3. 武田晃, 清水康弘ら, LiV_2O_4 の高圧 NMR 測定, 日本物理学会第 68 回年次大会, 2013 年 3 月 28 日, 広島大学.
4. 高橋拓也, 清水康弘ら, LaCoO_3 におけるスピンと軌道ゆらぎ, 日本物理学会秋季大会, 2012 年 9 月 19 日, 横浜国立大学.
5. 神野貴昭, 清水康弘, 伊藤正行, 上田寛, V_2O_3 の金属絶縁体クロスオーバーに伴う軌道状態の変化, 日本物理学会秋季大会, 2012 年 9 月 21 日, 横浜国立大学.
6. 武田晃, 清水康弘ら, NMR で見た LiV_2O_4 の圧力効果, 日本物理学会秋季大会, 2012 年 9 月 21 日, 横浜国立大学.
7. Y. Shimizu et al., Orbitaly induced molecule formations in itinerant triangular vanadates, The 19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems, 2012.7.9. Busan, Korea.
8. H. Takeda et al., Magnetic Frustration Effects in the New Colossal Magnetoresistance Oxide NaCr_2O_4 , The 19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems, 2012.7.9. Busan, Korea.
9. M. Itoh *et al.*, Site-dependent metal-insulator transition and orbital order in quasi-one-dimensional V_6O_{13} , The 19th International Conference on Magnetism with Strongly Correlated Electron Systems, 2012.7.9. Busan, Korea.
10. 清水康弘ら, 二元系バナジウム酸化物における金属絶縁体転移とスピン・軌道局所構造, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 26 日, 関西大学.
11. 神野貴昭, 清水康弘ら, 二次元三角格子

LiVO_2 における軌道秩序と三量体形成, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 26 日, 関西大学.

12. 武田晃, 清水康弘ら, NMR で見たカルシウムフェライト型クロム酸化物 NaCr_2O_4 の局所磁性, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 27 日, 関西大学.
13. 青山知史, 清水康弘ら, ^{51}V NMR でみたバナジウム酸化物 V_6O_{13} の金属絶縁体転移と軌道状態, 日本物理学会秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学.
14. 見田直紀, 五十嵐広和, 清水康弘ら, Na_xCoO_2 単結晶の NMR 測定, 日本物理学会秋季大会, 2011 年 9 月 22 日, 富山大学.
15. 神野貴昭, 清水康弘ら, 単結晶 ^{51}V NMR でみた VO_2 の軌道状態, 日本物理学会秋季大会, 2011 年 9 月 22 日, 富山大学.
16. 清水康弘ら, LaCoO_3 における軌道秩序とゆらぎ, 日本物理学会秋季大会, 2011 年 9 月 23 日, 富山大学.
17. 武田晃, 清水康弘ら, 強磁性クロム酸化物 CrO_2 および $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ における局所磁性と電子状態 ^{-53}Cr 核 NMR-, 日本物理学会秋季大会, 2011 年 9 月 24 日, 富山大学.
18. Y. Shimizu et al. Orbital Ordering and Spin-Singlet Clusters in Triangular-Based Vanadates, 26th International Conference on Low Temperature Physics, 2011.8.11. Beijing, China.
19. H. Takeda, Y. Shimizu, et al. Electronic States of Half-Metallic Chormium Oxides Proved by ^{53}Cr NMR, 26th International Conference on Low Temperature Physics, 2011.8.11. Beijing, China.
20. A. Shimokata, S. Yamada, Y. Shimizu, M. Itoh, Spin-State Transition in RCoO_3 (R = La, Pr, and Nd): Single-Crystal ^{59}Co NMR Measurements, 26th International Conference on Low Temperature Physics 2011.8.11. Beijing, China.
21. T. Jinno, S. Aoyama, Y. Shimizu, M. Itoh, Y. Ueda, 3d Electron Quadrupole Moments in Vanadium Oxides, 26th International Conference on Low Temperature Physics, 2011.8.11. Beijing, China.
22. 清水康弘ら, RCoO_3 (R=La, Pr) の ^{59}Co NMR による軌道解析, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2011 年 3 月 25 日, 新潟大学.
23. 神野貴昭, 青山知史, 清水康弘ら, マグネリ相酸化バナジウム $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ の単結晶 ^{51}V NMR 測定, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2011 年 3 月 25 日, 新潟大学.
24. 武田晃, 清水康弘ら, NMR でみた高価数クロム酸化物 CrO_2 および $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ の電子状態, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2011 年 3 月 25 日, 新潟大学.

25. Y. Shimizu, Local spin susceptibility in the orbital-frustrated vanadium oxide $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$, International Conference on Frustration in Condensed Matter 2011.1.12.Sendai, Japan.
26. 武田晃, 清水康弘ら, ホーランド型クロム酸化物 $\text{A}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$)の NMR 測定, 日本物理学会秋季大会, 2010年9月23日, 大阪府立大学.
27. 松平健一郎, 清水康弘ら, 層状フラストレーション系 $\text{AV}_{13}\text{O}_{18}$ の ^{51}V NMR, 日本物理学会秋季大会, 2010年9月23日, 大阪府立大学.
28. 清水康弘, 武田晃ら, $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ の圧力下 ^{51}V NMR, 日本物理学会秋季大会, 2010年9月23日, 大阪府立大学.
29. 下方綾子, 山田俊平, 清水康弘, 伊藤正行 RCoO_3 ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) の単結晶 ^{59}Co -NMR, 日本物理学会秋季大会, 2010年9月23日, 大阪府立大学.
30. 山田俊平, 清水康弘, 伊藤正行, LaCoO_3 のスピン転移における軌道ゆらぎ, 日本物理学会秋季大会, 2010年9月23日, 大阪府立大学.

[その他]

ホームページ等

http://i-ken.phys.nagoya-u.ac.jp/index_shimizu.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

清水康弘 (名古屋大学高等研究院、講師) :
研究統括
研究者番号 : 00415184

(2)連携研究者

研究協力者 : 井上晶次 (名古屋大学理学研究科、技官) : 実験装置の設計担当
研究協力者 : 武田晃 (名古屋大学理学研究科、DC) : NMR 測定
研究協力者 : 神野貴昭 (名古屋大学理学研究科、MC) : 試料合成、NMR 測定