

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24340080

研究課題名(和文)複合自由度が競合・協調した多軌道強相関電子系における新奇な軌道物性の探究

研究課題名(英文) Study on novel physical properties due to competition or cooperation among degrees of freedom in strongly correlated electron systems with multi-orbitals

研究代表者

伊藤 正行 (ITO, Masayuki)

名古屋大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90176363

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円

研究成果の概要(和文)：電子間に強いクーロン相互作用が働く強相関3d電子系では、3d電子が持つ軌道の自由度とスピン、電荷、格子の自由度が競合あるいは協調して新奇な軌道物性が現れる。本研究では、遍歴と局在の狭間の3d金属絶縁体転移近傍に位置する多軌道系で発現するそのような物性の発現機構の解明を目指した。具体的には、遷移金属酸化物・化合物を対象に、重い電子系、軌道秩序、フラストレーション、鉄系超伝導などの物理を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Strongly correlated 3d electron systems have novel physical properties due to the competition or cooperation among degrees of freedom. In this study, we have investigated localized or itinerant electron systems with multi-orbitals located in the vicinity of the metal-insulator transition to clarify the mechanism of the novel physical phenomena. We found rich physics of heavy fermion, orbital order, frustration, Fe-based superconductivity, and so on in the 3d transition metal oxides and compounds.

研究分野：強相関電子系物理学

キーワード：多軌道系 強相関電子系 複合自由度 軌道物性 遷移金属酸化物 重い電子系 鉄系超伝導 局所軌道秩序

1. 研究開始当初の背景

電子間に強いクーロン相互作用が働く強相関 $3d$ 電子系では、 $3d$ 電子が持つスピン・電荷・軌道や格子の自由度が競合あるいは協調して新奇な物性が現れる[]。特に、遍歴と局在の狭間の金属絶縁体転移近傍の多軌道系では、多軌道の自由度が重要な役目を果たす軌道物性が発現する。軌道依存モット転移は、軌道揺らぎと軌道間のスピンを揃えようとするフント結合の競合の結果、電子相関によって分裂したバンドと分裂しない遍歴性バンドが出現する。さらに、三角格子に代表される幾何学的フラストレーションが存在すると、軌道物性は大きな影響を受ける。 LiVO_2 は、軌道秩序を伴い、スピン-重項クラスターを形成するが、軌道状態の直接観測が待たれていた。また、 LiV_2O_4 は、低温で有効質量が増大する重い電子系であり、その発現機構について、軌道揺らぎを含め様々なモデルが提案されていたが、決着していない重要課題であった。ホランダイト型構造やカルシウムフェライト型構造などの二重鎖構造を持つ混合原子価遷移金属酸化物の研究も始まったところであった。また、2008年に発見された鉄系超伝導体は、単バンドの高温超伝導体と異なった多バンド系であり、超伝導発現機構に軌道揺らぎの重要性が議論されていた[]。特に、軌道自由度があらわに現れた物性として、鉄系超伝導体の正方晶相で、結晶の対称性より低い Fe 面内異方性が発見され注目されていた。このように、本研究を開始した当初、多軌道系の金属絶縁体転移近傍の金属や絶縁体では、軌道の自由度が重要な役目を果たす新奇物性が数多く見出されており、それらの解明が急がれていた。

2. 研究の目的

本研究では、遍歴と局在の狭間に存在する多軌道強相関 $3d$ 電子系を対象に、軌道自由度と電荷、スピン、格子の自由度が競合あるいは協調して現れる新奇な物性の発現機構の解明を目的とした。具体的には、(1)幾何学的フラストレーションを持つ LiVO_2 におけるスピン-重項クラスターの形成と軌道状態、(2)スピネル型バナジウム酸化物 LiV_2O_4 における重い電子系の発現機構と軌道状態、(3)二重鎖を持つ混合原子価酸化物 $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ 、 NaV_2O_4 、 NaCr_2O_4 の軌道状態と磁性、(4)二次元ハニカム格子イジング系 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ の伝導性と磁性、(5) LaCoO_3 におけるスピנקロスオーバー、(6)鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ における Fe 面内異方性と局所軌道秩序、(7)超伝導と反強磁性が共存する鉄系超伝導体 $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ における相分離、(8)鉄系超伝導体 $\text{Ca}_{10}\text{Pt}_4\text{As}_8(\text{Fe}_{1-x}\text{Pt}_x\text{As})_{10}$ の超伝導と構造の関係などの解明を目指した。

3. 研究の方法

本研究では、核磁気共鳴 (NMR) を主たる測定手段として、さらに、必要に応じ、電気

抵抗、帯磁率、比熱などの巨視的物理量の測定と中性子散乱、ミュ-中間子を用いた μSR などの実験を行った。特に、鉄系超伝導体の研究では、試料合成と上記の物性測定を総合的に行うことによって、初めて本研究の目的を達成することが出来た。幾つかの遷移金属酸化物の試料については、学外の共同研究者から提供していただいた。中性子散乱と μSR 実験は、共同利用施設の研究者の方々との共同研究として実施した。また、本研究の多くは、研究室の学生諸君との共同研究として実施したものであり、これらの皆様に感謝いたします。

4. 研究成果

(1)幾何学的フラストレーションを持つ $3d$ 電子系では、フラストレーションを解消するために、軌道秩序によるスピン-重項クラスターが形成される場合がある。そのような系の代表物質が、三角格子を持つ LiVO_2 である。しかし、その軌道状態の直接観測は行われていなかった。本研究では、単結晶試料を用いた ^{51}V 核の NMR 実験を行い、ナイトシフトテンソルと電場勾配テンソルを決定し、高温常磁性相と低温非磁性相の軌道状態を評価した。その結果、 $T_c \sim 450\text{-}500\text{K}$ で起きる構造相転移に伴って軌道状態が変化し、低温非磁性相では、図1に示す軌道秩序が起きていることを観測した。この軌道秩序によって、非磁性三量体が形成される。

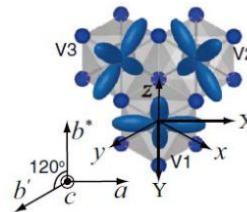


図1. LiVO_2 の非磁性相における軌道秩序。マイノリティ d_{xy} 軌道が描かれている。

(2)スピネル型構造を持つ LiV_2O_4 は、 $3d$ 電子系で重い電子系的振る舞いを示す代表物質として、注目されて来た。しかし、重い電子系的振る舞いの起源は、近藤効果、電子相関、磁気揺らぎ、軌道揺らぎ、フラストレーション効果など様々な理論モデルが提案されていたが、どのモデルが妥当であるのか明らかになっていなかった。本研究では、 LiV_2O_4 の単結晶試料を用いた NMR 実験を行い、低温で反強磁性揺らぎが増強されること、また、 a_{1g} 軌道に1個の電子が、 e_g' 軌道に0.5個の電子が占有され、この占有率は重い電子系的振る舞いを示す低温でも変わらないことを見出した。これらの結果と、バナジウムが幾何学的フラストレーションを持つパイロクロア格子を形成していることを考慮し、局在的な a_{1g} 電子によるスピン液体中を e_g' 電子が遍歴

的に振舞った結果、有効質量が増大するとする軌道依存スピン液体モデルを提案した。さらに、 LiV_2O_4 の粉末試料を用いて、約 10GPa までの高圧 NMR 実験を行った。 ^7Li 核と ^{51}V 核のナイトシフトと核スピン格子緩和率の測定を行い、磁気揺らぎの波数 $q=0$ と $q \neq 0$ 成分の圧力依存性を調べた。その結果、重い電子系的振る舞いを示す温度圧力域 (約 20K 以下、約 1.5GPa 以下) で反強磁性揺らぎが増強され、圧力をさらに増加させると磁気揺らぎが抑制されることを見出した。また、約 7GPa 以上の圧力で、一次転移である金属絶縁体転移に伴い、絶縁体相と金属相が共存することを見出した。特に、この絶縁体相は、非磁性となることが分かり、その起源として四量体モデルを提案した。

(3) 二重鎖を基本構造として持つ混合原子価酸化物として、ホランダイト型構造 $\text{A}_2\text{M}_6\text{O}_{16}$ (A: アルカリ金属, M: 遷移金属) とカルシュームフェライト型構造 AM_2O_4 を持つ 3 つの系をとりあげ、電子構造に基づく物性の発現機構について調べた。 $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ は、クロムと酸素と軌道混成のために、二重鎖ではなく四本鎖を基本構造とする擬一次元的な電子構造を形成し、強磁性状態中で金属絶縁体転移を示すとするモデルが提案されていた。本研究では、 ^{53}Cr 核の NMR を用いた内部磁場の測定から、この系では軌道混成が強いことを実験的に示した。反強磁性金属 NaV_2O_4 においては、 ^{51}V 核の NMR 実験から、バナジウムが図 2 に示す軌道状態をとることを見出した。さらに、その結果、二重鎖内の反強磁性相互作用 J_{AF} と強磁的な二重交換相互作用 J_{H} が生じ、この相互作用間の競合のために、磁気秩序相で不整合ヘリカルスピン構造をとることを明らかにした。

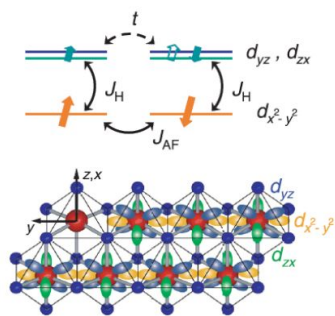


図 2. NaV_2O_4 の電子状態と電子軌道

一般に、巨大磁気抵抗効果は、マンガン酸化物のように強磁性体中で発現するが、 NaCr_2O_4 は、反強磁性体であるにもかかわらず、巨大磁気抵抗効果を示し、その発現機構に興味を持たれていた。本研究では、二重鎖内の強磁性二重交換相互作用と反強磁性超交換相互作用の競合の結果、弱強磁性を持つ反強磁性体であることを見出し、さらに、巨大磁気抵抗効果の起源について議論した。

(4) $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ は、図 3 に示すように、 CoO_6 八面体が一次元鎖を形成し、この一次元鎖が二次元八ニカム格子を形成する。本研究を行う以前は、室温以下の物性は明らかになっていなかった。電気抵抗、帯磁率、比熱、NMR などの測定から、この系は、擬一次元的な伝導を示し、約 100K 以下で電気抵抗が増大する振る舞いを示すこと、強磁性相を持った一次元イジグ鎖が反強磁性相互作用でつながった二次元八ニカム格子を形成するにもかかわらず、0.48K まで磁気秩序を示さないことを見出した。

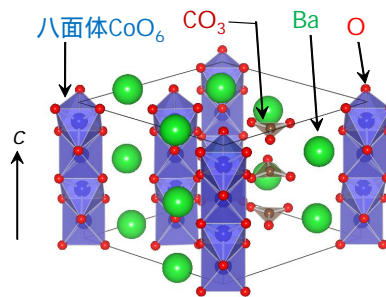


図 3. $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ の結晶構造

(5) LaCoO_3 は、温度や圧力によってスピン状態がクロスオーバーする系の代表物質である。しかし、温度を上げると、低温の低スピン状態からどのような状態にクロスオーバーするかは、長年にわたって多くの研究が行われて来たが、未解決の問題であった。本研究では、 ^{59}Co 核の核スピン格子緩和率の測定から、スピncrossオーバーに伴って、そのダイナミクスが異常な磁場依存性を持つことを見出した。

(6) 鉄系超伝導体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ の正方晶相で、結晶の C_4 対称性を破った Fe 面内異方性 (C_2 対称性) が、電気抵抗測定などで報告され注目されていた。しかし、巨視的物理量の測定が主で、ミクロな電子状態についてはあまり報告されていなかった。本研究では、ミクロな電子状態の異方性を調べるために、単結晶試料を用いて ^{75}As 核の NMR 実験を行った。特に、最近接に Co を持たない ^{75}As 核の NMR スペクトルを選択的に測定し、電気四重極相互作用によって分裂したサテライトスペクトルから電場勾配テンソルを決定した。その結果、電場勾配は、Fe 面内で二回対称 (C_2 対称) の異方性を示し、以下の特徴を持つことが明らかになった。この異方性の大きさは、 $x=0$ でも、斜方晶相の値の約 2% にすぎないものの、構造相転移温度から室温まで広い温度領域で存在し、温度降下にともなって徐々に増大する。さらに、Co ドープ量が増加すると増大する。また、超伝導を発現する Co ドープ域では、構造相転移は抑制され、系全体としては C_4 対称が安定化されるに

もかわらず、むしろ異方性は大きくなる。これらの結果から、電場勾配の Fe 面内異方性の振る舞いは、格子欠陥やドーブされた Co によって誘起された局所的な軌道秩序によって起きるとする理論モデルと矛盾しないことを示した。

(7)鉄系超伝導体 $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ は、超伝導と反強磁性が共存する系として報告され、その起源が注目されていた。特に、同一相で超伝導と反強磁性が発現しているのか、それとも、相分離が起きているのかが問題となっていた。本研究では、Rb と Fe の組成を変え、超伝導を示す試料と示さない試料を合成し、電気抵抗、帯磁率、NMR、中性子散乱、 μ SR などの測定を行った。その結果、超伝導と反強磁性は、それぞれ別の相で発現し、試料が相分離を起こしていることを示した。さらに、各相の結晶構造、磁性、伝導性を明らかにした。特に、超伝導は、図 4 に示す正方晶(空間群 $I4/mmm$) 構造で、Fe の欠損がほとんどない場合に発現することを見出した。

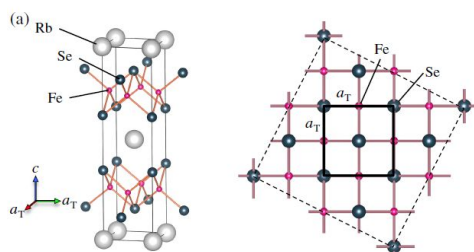


図 4. $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ において、超伝導を示す相の結晶構造

(8) 鉄系超伝導体 $Ca_{10}Pt_4As_8(Fe_{1-x}Pt_xAs)_{10}$ の ^{75}As 核の NMR および核四重極共鳴 (NQR) 実験を行った。その結果、 $Fe_{1-x}Pt_xAs$ 層が超伝導を担っており、 $PtAs$ 層は、金属状態になく、超伝導に寄与しないことを見出した。さらに、 $Fe_{1-x}Pt_xAs$ 層に Pt が多量ドーブされているにもかかわらず、33.4K もの超伝導転移温度を持つことから、超伝導の対関数が S_{++} 対称を持つ可能性が大きいことを指摘した。

<引用文献>

M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, Metal-insulator transitions, Rev. Mod. Phys. **70**, 1998, 1039-1263.

H. Kontani, Y. Inoue, T. Saito, Y. Yamakawa, S. Onari, Orbital fluctuation theory in iron-based superconductors : s++-wave superconductivity, structure transition, and impurity-induced nematic order, Solid State Commun., **152**, 2012, 718-727.

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 13 件)

Y. Shimizu, S. Aoyama, T. Jinno, M. Itoh, and Y. Ueda, Site-selective Mott transition in a quasi-one-dimensional vanadate V_6O_{13} , Phys. Rev. Lett., refereed, **114**, 166403/1-5, 2015. DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.166403

Y. Kobayashi, S. Kototani, K. Ohishi, M. Itoh, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, and M. Sato, Identification of various coexisting phases in superconducting and non-superconducting samples of $Rb_xFe_{2-y}Se_2$, J. Phys. Soc. Jpn., refereed, **84**, 2015, 044710/1-7. DOI: 10.7566/JPSJ.84.044710

Y. Kobayashi, S. Kototani, M. Itoh, and M. Sato, Emergence of superconductivity and magnetic ordering tuned by Fe-vacancy in alkali-metal Fe chalcogenides $Rb_xFe_{2-y}Se_2$, J. Phys. : Conf. Ser., refereed, **568**, 2014, 022024/1-5. DOI: 10.1088/1742-6596/568/2/022024

M. Toyoda, Y. Kobayashi, M. Itoh, and M. Sato, Lower symmetrical behaviour of electronic state in the FeAs plane of $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ - ^{75}As NMR study-, J. Phys. : Conf. Ser., refereed, **568**, 2014, 022029/1-5. DOI: 10.1088/1742-6596/568/2/022029

H. Igarashi, Y. Shimizu, Y. Kobayashi, and M. Itoh, Spin disorder in an Ising honeycomb chain cobaltate, Phys. Rev. B, refereed, **89**, 2014, 054431/1-5. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.054431

Y. Kobayashi, T. Iida, K. Suzuki, T. Kawamata, M. Itoh, and M. Sato, ^{75}As NQR and NMR studies on the superconducting state of $Ca_{10}Pt_4As_8(Fe_{1-x}Pt_xAs)_{10}$, J. Phys. Soc. Jpn., refereed, **83**, 2014, 014712/1-6. DOI: 10.7566/JPSJ.83.014712

H. Takeda, Y. Shimizu, M. Itoh, M. Isobe, and Y. Ueda, Local electronic state in the high-valence hollandite-type chromium oxide $K_2Cr_8O_{16}$ investigated by ^{53}Cr NMR, Phys. Rev. B, refereed, **88**, 2013, 165107/1-7. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.165107

H. Takeda, Y. Shimizu, M. Itoh, H. Sakurai, and E. Takayama- Muromachi, Magnetic frustration effects in the new colossal magnetoresistance oxide NaCr_2O_4 , J. Korean Phys. Soc., refereed, **62**, 2013, 1914-1918. DOI: 10.3938/jkps.62.1914

Y. Kobayashi, S. Saiki, S. Kototani, M. Itoh, and M. Sato, Phase separation of antiferromagnetism and superconductivity in $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ observed by using Rb NMR, J. Korean Phys. Soc., refereed, **63**, 2013, 448-452. DOI: 10.3938/jkps.63.448

Y. Kobayashi, A. Ichikawa, M. Toyoda, M. Itoh, and M. Sato, In-plane anisotropy of the magnetic and the electric properties of the Fe pnictide $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, J. Korean Phys. Soc., refereed, **63**, 2013, 481-485. DOI: 10.3938/jkps.63.481

T. Jin-no, Y. Shimizu, M. Itoh, S. Niitaka, and H. Takagi, Orbital reformation with vanadium trimerization in d^2 triangular lattice LiVO_2 revealed by ^{51}V NMR, Phys. Rev. B, refereed, **87**, 2013, 075135/1-5. DOI : 10.1103/PhysRevB.87.075135

H. Takeda, M. Itoh, and H. Sakurai, Local magnetic properties of the antiferromagnetic metal NaV_2O_4 with frustrated double-chain structure investigated by NMR and magnetization measurements, Phys. Rev. B, refereed, **86**, 2012, 174405/1-8. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.174405

Y. Shimizu, H. Takeda, M. Tanaka, M. Itoh, S. Niitaka, and H. Takagi, An orbital-selective spin liquid in a frustrated heavy fermion spinel LiV_2O_4 , Nature Communications, refereed, **3**, 981/1-5, 2012. DOI: 10.1038/ncomms1979

[学会発表](計5件)

M. Toyoda, Y. Kobayashi, M. Itoh, and M. Sato, Lower symmetrical behaviour of electronic state in the FeAs plane of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ - ^{75}As NMR study-, 27th International Conference on Low Temperature Physics, August 11, 2014, Buenos Aires (Argentina).

H. Takeda, Y. Shimizu, M. Itoh, S. Niitaka, and H. Takagi, NMR study on

the heavy fermion spinel oxide LiV_2O_4 under high pressure, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2013, August 8, 2013, University of Tokyo (Tokyo, Bunkyo-ku).

T. Takahashi, Y. Shimizu, and M. Itoh, Microscopic observation of spin crossover in LaCoO_3 , International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2013, August 7, 2013, University of Tokyo (Tokyo, Bunkyo-ku).

Y. Kobayashi, S. Saiki, S. Kototani, M. Itoh, and M. Sato, Phase separation of antiferromagnetism and superconductivity in $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ observed by Rb NMR, 19th International Conference on Magnetism, July 12, 2012, Busan (Korea).

Y. Shimizu, K. Matsudaira, M. Itoh, and T. Katsufuji, Orbital induced molecule formations in itinerant triangular vanadates, 19th International Conference on Magnetism, July 9, 2012, Busan (Korea).

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

伊藤 正行 (ITO, Masayuki)

名古屋大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 9 0 1 7 6 3 6 3

(2)研究分担者

小林 義明 (KOBAYASHI, Yoshiaki)

名古屋大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号: 6 0 2 6 2 8 4 6

清水 康弘 (SHIMIZU, Yasuhiro)

名古屋大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号: 0 0 4 1 5 1 8 4