

令和元年5月29日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04020

研究課題名(和文) 非整合な軌道/電荷秩序状態における新奇物性

研究課題名(英文) Novel phenomena in the incommensurate orbital/charge ordered state

研究代表者

勝藤 拓郎 (Katsufuji, Takuro)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：00272386

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属酸化物におけるd電子の軌道/電荷秩序に由来する非整合な秩序と、それがもたらすエキゾチックな物性について実験的に調べた。その結果、Tiの二重鎖を持つホランダイト型Ti酸化物、Vの擬三角格子をとるV酸化物などにおいて、特徴的な非整合超格子構造とその温度、ドーピング依存性を明らかにした。さらに、そのような非整合秩序の形成に伴う輸送現象、磁性、熱物性の特異な振舞を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物性物理の研究分野の中でも、現在最も活発な研究が進んでいる強相関電子系の研究において、非整合な軌道/電荷秩序という新たな研究分野を作り上げることができた。さらに本研究で扱ったホランダイト型Ti酸化物においては、大きな熱起電力、高い電気伝導度、低い熱伝導度を持つことから、新たなn型熱電材料としても期待されている。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the incommensurate superstructures caused by the orbital and charge ordering of d electrons in transition-metal oxides and have studied the exotic physical properties caused by such ordering. We have found characteristic incommensurate superstructures in hollandite Ti oxides with double chains of Ti ions and the V oxides with quasi-triangular lattices of V ions, and have found the anomalies associated with such ordering in transport, magnetic, and thermal properties. From these measurements, we have clarified the physics of incommensurate orbital/charge ordering and have opened up a way in the research of strongly correlated electron systems.

研究分野：数物系科学

キーワード：軌道整列 電荷整列 非整合 緩和現象

1. 研究開始当初の背景

様々なタイプの軌道/電荷秩序状態が見つっており、盛んな研究が成されていた。研究例の多い Mn 酸化物の e_g 軌道における軌道/電荷秩序に加えて、Ti,V 酸化物などの t_{2g} 軌道における軌道/電荷秩序が研究されていた。

こうした中で、Ti,V 酸化物などの t_{2g} 軌道における軌道/電荷秩序において、格子に対して非整合な周期をもつ秩序が、研究代表者によって見つかった。具体的には、擬一次元ホランダイト構造をとる $Ba_xTi_8O_{16+\delta}$ において、200K 付近で 1 次元鎖方向への長周期超格子構造の形成を伴う相転移を起こすことが見出されていた。また V が擬三角格子を形成する $BaV_{10}O_{15}$ において、過去に 130K 付近で V の t_{2g} 軌道の軌道秩序を伴う V 三量体構造相転移を起こすことが(研究代表者の研究によって)知られていたが、それより高温側で非整合な超格子構造が出現することが実験的に明らかになっていた。一方、こうした非整合秩序に伴う物性の詳細や、こうした秩序の起源は明らかではなかった。

2. 研究の目的

このような非整合な超構造を持つ軌道/電荷秩序相は、それ自体として興味深い状態である。特に t_{2g} 軌道における非整合構造はこれまではあまり知られておらず、その物性と電子状態を明らかにすることは、強相関電子系の研究において大きな意味を持つ。また非整合秩序は、非整合性に由来する非自明な現象が期待される。

本研究においては、(1) 様々な実験手法を用いた非整合秩序の解明 (2)非整合に由来する非自明な現象の探索 (3) 競合と揺らぎに由来する現象の研究 (4) 新たな非整合秩序を示す物質の開発 の4つを行った。

3. 研究の方法

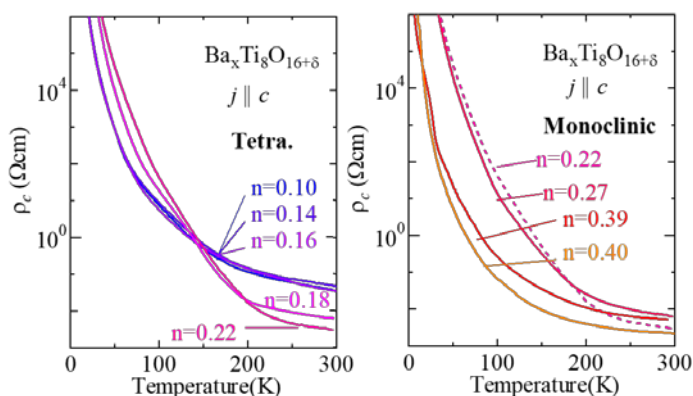
試料は、主にフローティングゾーン法によって純良単結晶を作製した。作製した試料について、電気抵抗、帯磁率、熱起電力、熱伝導度、歪、比熱等のマクロ物性測定を行い、非整合秩序に伴う物性の異常を調べた。さらに放射光を含む x 線回折実験、電子線回折実験によって、非整合秩序の詳細を調べた。また、マクロ物性の時間依存性(緩和現象)を調べるとともに、磁気力顕微鏡(MFM)等を用いて、揺らぎの詳細を調べた。

4. 研究成果

(1) ホランダイト型 $Ba_xTi_8O_{16+\delta}$ における電荷秩序による超格子構造と物性

Y. Yamashita, T. Okuda, S. Mori, and T. Katsufuji et al., Phys. Rev. Materials 2, 074409-1~7 (2018).

ホランダイト型 $Ba_xTi_8O_{16+\delta}$ は、Ti の二重鎖を持つ構造であり、Ti1 個あたりの d 電子数 n が 0.2 付近の試料において、 $T_c=200K$ 付近で電子相転移を起こし、そこで電気抵抗率、帯磁率が異常を示すこと、さらにそれが Ti の電荷整列と考えられる 5 倍周期の超格子構造を伴うことが、我々の研究によって明らかになっていた。本研究では、電子数 n を様々に変化させた単結晶試料を作製し、その物性を調べた。その結果、200 K 付近の異常(電子相転移)は $n = 0.1$ から 0.27 まで



の幅広い範囲で起こるが、電気抵抗率、磁化率、熱起電力、熱伝導度の異常は $n=0.2$ 付近で最大になることが分かった。また、 $n \leq 0.25$ の試料では 200K 付近で tetragonal から monoclinic への構造相転移が起こることが分かった。一方、超格子構造については、電子線回折実験により、 $n=0.1$ の試料でも、 $n=0.2$ と同様に 5 倍周期の超格子秩序 (= 電荷秩序) が現れることが明らかになった。転移温度については、tetragonal-monoclinic の相転移温度より電荷秩序の相転移温度の方が低く、様々な物性の異常はこの 2 つの転移温度の間で起こることが明らかになった。これらのことは、この物質において、広いキャリア (電子) 密度の範囲で 5 倍周期が安定となり、結果としてキャリア密度と周期が一致する $n=0.2$ で、相転移に伴う物性の異常が一番大きくなることを意味している。

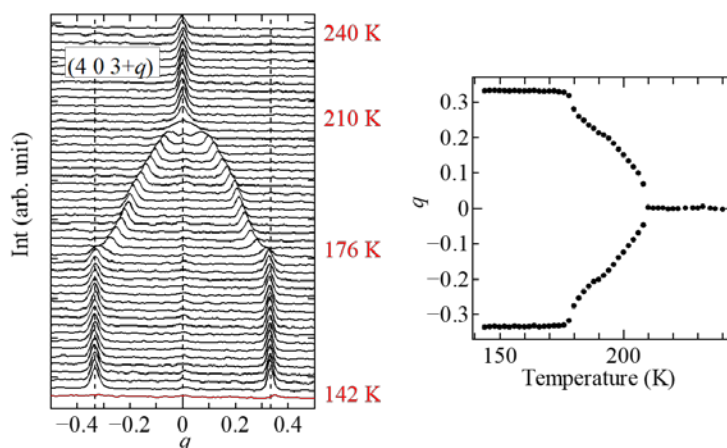
さらに、Ba 濃度 x が 1.3 より大きい組成において、帯磁率がその他の組成とは全く異なるスピングャップ的な振舞を示すことを見出した。このようなスピングャップを示す試料の単結晶の x 線回折実験を行った結果、室温において Ba の欠損の秩序に由来すると思われる 3 倍周期の秩序が観測された。このとき、 d 電子数 n もおよそ $1/3$ であることから、Ba の秩序と d 電子数が整合することによって、二重鎖巻で電子がシングレット対を形成すると考えられる。

(2) 擬三角格子系 $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ における軌道秩序による超格子構造と物性

T. Kajita, S. Mori, T. Okuda, and. Katsufuji et al., 投稿準備中

$\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ は V が擬三角格子系にある結晶構造であり、 $T_c=130\text{K}$ 付近で V 三量体形成を伴う構造相転移を起こす。この V 三量体は V の t_{2g} 軌道の軌道整列によることが明らかになっており、またこの相転移によって電気抵抗が 3 桁ほど増大する。一方、130K 以上にも超格子構造が現れることが示唆されていた。本研究

ではこの超格子構造について、単結晶 x 線回折実験、比熱測定、歪測定、熱起電力等の測定から明らかにすることを目指した。その結果、 $T_{ic}=248\text{K}$ でまず c 軸方向に非整合ピークが形成され、 $T_{com}=238\text{K}$ 付近で整合なピークに変化し、さらに $T_{ic\ ab}=210\text{K}$ 以下で ab 面内に



不整合なピークに変化して、それが $T_3=176\text{K}$ 付近で 3 倍周期にロックし、 $T_c=130\text{K}$ で三量体相に相転移するという、非常に複雑な振舞を見せることを見出した。比熱測定においては、上記 5 つの相転移温度に加えて、磁気相転移に対応すると思われる $T_{mag}=148\text{K}$ にもピークが観測された。さらに歪、電気抵抗率や磁化率において、 $T_c=130\text{K}$ における大きな変化に加えて、 $T_{ic\ ab}=210\text{K}$ と $T_3=176\text{K}$ でも異常が観測された。熱起電力においても、200K 以下でゼーベック係数の増加が始まって、 T_c 直上で $150\ \mu\text{V/K}$ まで上昇するなど、こうした非整合相の影響が観測されることが明らかになった。

このような超格子構造、特に 3 倍周期の超格子構造は、V 価数が $2.8+$ なので電荷整列では説明できない。我々はこの超格子構造を説明するモデルとして、V 三量体形成を提案した。b 軸方向に見た場合、 $T_c=130\text{K}$ 以下の構造は、V 三量体と孤立 V が交互に配列する構造となり、このことによって格子の周期に対して整合な構造となることができる。一方、V 三量体を (孤立 V なし) に隙間なく b 軸方向につなげると、格子の周期に対して非整合となり、単位胞の 3 倍

進むことによって整合となることができると考えられる。これが $T_3=176\text{K}$ 以下で観測される 3 倍周期構造の原因であり、それより高温の非整合相は、この 3 倍周期が電荷の自由度により緩んだ構造であると考えることができる。

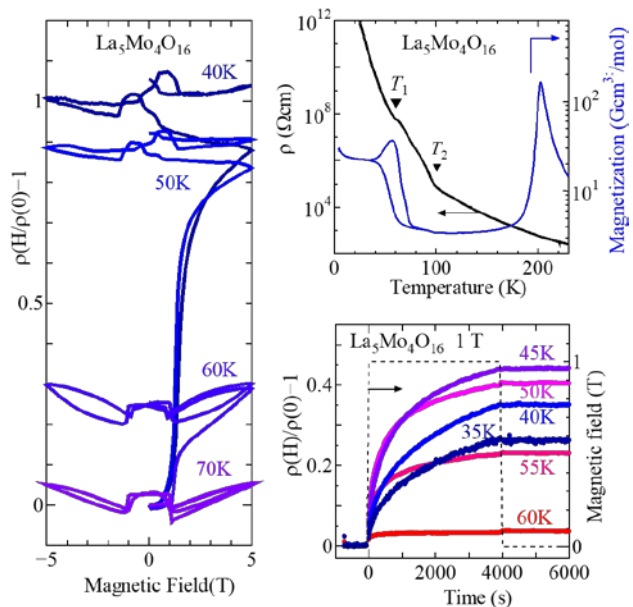
(3) 2次元磁性体 $\text{La}_5\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ における低温の相転移と緩和

Y. Mizuno, T. Hasegawa and T. Katsufuji, Phys. Rev. B 95, 224436-1~5 (2017)

S. Kogo, T. Kajita, and T. Katsufuji, 投稿準備中

$\text{La}_5\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ は、Mo の正方格子を基とする 2 次元磁性体であり、200K 以下で、面内でフェリ磁性となり面間方向でフェリ磁性モーメントが反強磁性的に配列する磁気秩序を示す。この磁気秩序は 1T 以下の弱磁場で面間方向が強磁性的に配列した磁気秩序にメタ磁性転移し、それに伴って負の磁気抵抗効果も起こる。この物質に関して、純良な単結晶を作製すると、 $T_1=60\text{K}$ と $T_2=95\text{K}$ にも相転移が現れることが分かった。この相転移についてより詳細な研究を行った。

$T_1=60\text{K}$ 以下の磁化曲線で大きな自発磁化が発生し、この温度以下では面間方向の配列が零磁場でも強磁性的である結果が示唆された。また、この領域で磁場とともに電気抵抗が増大する正の磁気抵抗が観測された。 $M(H)$ 曲線にはいくつかのステップが観測され、 c 軸方向に超格子構造があることが予想されたため、放射光 x 線構造解析を行った。超格子構造と思われるピークが観測されたが、試料による再現性がなく、今後の課題として残った。



$T_1=60\text{K}$ 以下においては、磁化、電気抵抗とともに磁場印加によって時間依存性を示す緩和現象が観測された。さらに、この緩和現象は緩和時間が単純な熱活性を示すのではなく、印加した磁場に対して時間依存性がスケーリングを示す振舞を示すことも明らかになった。さらに、低温の磁化において、スピングラスに見られるメモリー効果が観測されることも分かった。

以上のことから、 $T_1=60\text{K}$ 以下では磁気状態に乱れが存在することが示唆される。磁気力顕微鏡(MFM)によって磁気ドメインの構造を調べた結果、 $T_1=60\text{K}$ 以下で 100nm 程度の強磁性ドメインが現れること、またこの強磁性ドメイン構造は 0.3T 程度の磁場で消失することも明らかになった。以上のことから、この系では $T_1=60\text{K}$ 以下では強磁性状態であるが、ドメインが非常に小さいため、磁場印加に対して異常な緩和現象が観測されること、また正の磁気抵抗はドメイン壁での伝導と考えられることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 10 件)

以下全て査読有り

(1) K. Funahashi, Y. Kakesu, T. Kajita, Y. Obata, Y. Katayama, K. Ueno, T. Suzuki, J. G. Checkelsky, and T. Katsufuji, "Magnetotransport Properties of the Orbital-Ordered State of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{13}\text{O}_{18}$ ", J. Phys.

Soc. Jpn. 88, 024708-1~8 (2019). DOI: 10.7566/JPSJ.88.024708

(2) K. Funahashi, T. Higashide, T. Ueno, K. Tasaki, Y. Tahara, M. Adachi, T. Saiki, T. Kajita, and T. Katsufuji, “Doping effect on orthorhombic Sr_2VO_4 with $s=1/2$ dimers”, Phys. Rev. B 98, 184422-1~7 (2018). DOI:10.1103/PhysRevB.98.184422

(3) J. Matsuno, J. Fujioka, T. Okuda, K. Ueno, T. Mizokawa, and T. Katsufuji, “Strongly correlated oxides for energy harvesting”, Sci. Tech. Adv. Mater.19, 899 (2018). DOI:10.1080/14686996.2018.1529524

(4) Y. Yamashita, T. Okuda, S. Mori, Y. Horibe, R. Murata, and T. Katsufuji, “Transport, magnetic, thermoelectric, and structural properties of hollandite titanates $\text{Ba}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16+\delta}$ ”, Phys. Rev. Materials 2, 074409-1~7 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.074409

(5) T. Katsufuji, T. Saiki, S. Okubo, Y. Katayama, and K. Ueno, “Thermal conductivity of SrVO_3 - SrTiO_3 thin films: Evidence of intrinsic thermal resistance at the interface between oxide layers”, Phys. Rev. Materials 2, 051002(R)-1~5(2018). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.051002

(6) K. Takubo, K. Yamamoto, Y. Hirata, H. Wadati, T. Mizokawa, R. Sutarto, F. He, K. Ishii, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, G. Matsuo, H. Ishii, M. Kobayashi, K. Kudo, and M. Nohara, “Commensurate versus incommensurate charge ordering near the superconducting dome in $\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Te}_2$ revealed by resonant x-ray scattering”, Phys. Rev. B 97, 205142 (2018). DOI: /10.1103/PhysRevB.97.205142

(7) T. Kajita, Y. Obata, Y. Kakesu, Y. Imai, Y. Shmizu, M. Itoh, H. Kuwahara, and T. Katsufuji, “Trimerization and orbital ordering in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{13}\text{O}_{18}$ ”, Phys. Rev. B 96, 245126-1~7 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.245126

(8) T. Saiki, N. Yamaguchi, Y. Obata, Y. Kakesu, T. Kajita, and T. Katsufuji, “Photoinduced phase transitions over three phases in $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{13}\text{O}_{18}$ ”, Phys. Rev. B 96, 035133-1~4 (2017). DOI:10.1103/PhysRevB.96.035133

(9) Y. Mizuno, T. Hasegawa and T. Katsufuji, “Anomalous relaxation behavior in the resistivity and magnetization of $\text{La}_5\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ ”, Phys. Rev. B 95, 224436-1~5 (2017). DOI:10.1103/PhysRevB.95.224436

(10) N. Yamaguchi, A. Furuhashi, H. Nishihara, R. Murata, K. Takayama, and T. Katsufuji, “Photoinduced dynamics in doped Mott insulators with polaronic conduction: $\text{Ba}_2\text{Ti}_{13}\text{O}_{22}$ and $\text{Ba}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ ”, Phys. Rev. B 94, 045119 (2016). DOI:10.1103/PhysRevB.94.045119

[学会発表] (計 6件)

① T. Katsufuji, “Anomalous metal-insulator transition in V, Nb, and Ta oxides” (invited), The 19th Japan-Korea-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems, 2019.1.13, Tokyo (Japan)

② T. Katsufuji, “Thermal conductivity of SrVO_3 - SrTiO_3 multilayer thin films: Evidence of intrinsic thermal resistance at the interface”, 2018 E-MRS Fall Meeting, 2018.9.18, Warsaw (Poland)

③ T. Katsufuji, “Charge ordering and thermoelectric properties in Hollandite Titanates” (invited), The 18th Taiwan-Japan-Korea Symposium on Strongly Correlated Electron Systems, 2018.2.22, Kenting (Taiwan)

④ T. Katsufuji, “Orbital degrees of freedom and thermal properties for various titanates and vanadates” (invited), PCST17, 2017.9.14, Rome (Italy)

⑤ T. Katsufuji, “Photoinduced phase transitions over three phases in $\text{AV}_{13}\text{O}_{18}$ ” (invited), 17th Korea-Taiwan-Japan Workshop on Strongly Correlated Electron System, 2017.2.20, Yongpyong

(Korea)

- ⑥ T. Katsufuji, “Anomalous relaxation behavior in $\text{La}_5\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ as a possible spin/charge-coupled system”(invited), The 8th APCTP Workshop on Multiferroics, 2016.10.9, Shanghai (China)

〔図書〕 (計 1 件)

勝藤拓郎 内田老鶴圃 「基礎から学ぶ強相関電子系」 2017 年 264 ページ

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：森 茂生

ローマ字氏名：MORI, shigeo

所属研究機関名：大阪府立大学

部局名：大学院工学研究科

職名：教授

研究者番号 (8 桁)：20251613

(2) 研究分担者

研究分担者氏名：奥田 哲治

ローマ字氏名：OKUDA, tetsuji

所属研究機関名：鹿児島大学

部局名：大学院理工学研究科

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：20347082

(3) 研究分担者

研究分担者氏名：和達 大樹

ローマ字氏名：WADATI, hiroki

所属研究機関名：東京大学

部局名：物性研究所

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：00579972

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。