

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05521

研究課題名(和文) 正方対称場における2電子t_{2g}電子系のスピンと軌道秩序研究課題名(英文) spin and orbital degrees of freedom of t_{2g} electrons in tetragonal crystal fields

研究代表者

櫻井 裕也 (SAKURAI, Hiroya)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・グループリーダー

研究者番号：60421400

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：-Sr₂CrO₄の関連物質であるSr₃Cr₂O₇、Sr₄Cr₃O₁₀では構造相転移とともに磁化率が大きく減少する。構造相転移前後の結晶構造の変化を調べたところ、低温で縮退のないdxy軌道が2重縮退したdyz、dzx軌道より低エネルギーとなることが分かった。-Sr₂CrO₄と同様に、2つのd電子は1つが縮退した軌道に入るためdyz、dzx軌道による軌道秩序が生じていると考えられる。d電子が1つだけの-Sr₂V₀O₄では低エネルギー側に2重縮退したdyz、dzx軌道が位置しやはり類似の軌道秩序が期待されている。正方対称場中のt_{2g}軌道は軌道自由度を残すことを好むという知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

eg軌道のスピンと軌道の状態はMn酸化物を中心に非常に詳しく調べられている。一方でt_{2g}軌道が主役となる場合については立方対称場を基本とする場合は詳しく調べられているが、正方対称場中の場合は不十分であった。本研究により正方対称場でも立方対称場の場合と同様に軌道秩序状態を好むことが分かりd電子系の物理の理解が進んだ。

研究成果の概要(英文)：Sr₃Cr₂O₇ and Sr₄Cr₃O₁₀ show structural transitions. Our detailed analysis of their crystal structures revealed that, for both compounds, the dxy orbital of Cr ions is most likely lower in energy than the doubly degenerated dyz and dzx orbitals. Two 3d electrons of Cr ion occupy both the dxy orbital and the degenerated orbitals, which creates the orbital degree of freedom. So, the two compounds are expected to have orbital ordered states. The orbital ordering is also theoretically expected for alpha-Sr₂CrO₄ although temperature dependence of its magnetic susceptibility is largely different from that of Sr₃Cr₂O₇ and Sr₄Cr₃O₁₀. Furthermore, the similar orbital ordering is expected also for alpha-Sr₂V₀O₄ with 3d¹ electronic configuration, as the degenerated orbitals are lower in energy than the dxy orbital for the V oxide. Therefore, the t_{2g} orbitals in tetragonal crystal fields may tend to have the orbital degree of freedom.

研究分野：強相関電子物性

キーワード：t_{2g}軌道 正方対称場 Cr酸化物

1. 研究開始当初の背景

遷移金属イオンは酸化物中で通常酸素に6配位され d 軌道は2重縮退の e_g 軌道と3重縮退の t_{2g} 軌道に分裂する。 e_g 軌道の軌道自由度に関する研究は Mn 酸化物を中心に非常に精力的に行われ華々しい成果を得た。一方、正方対称場中の t_{2g} 軌道に関しては研究があまり進んでいなかった。 t_{2g} 軌道では特に6つの酸素のうち対角の2つの酸素が正八面体から上下に移動した正方対称場でも軌道縮退が残ることが特徴である(図1参照)。しかし、対象となる物質例が少ない上、いずれの物質も試料合成が難しいため研究が困難である。 t_{2g} 軌道は e_g 軌道に比べて Jahn-Teller 効果が小さい。また t_{2g} 軌道は $L = 1$ の完全系である。そのため軌道自由度はスピン自由度と競合しないしは結合し多様な物性が生じると期待されている。

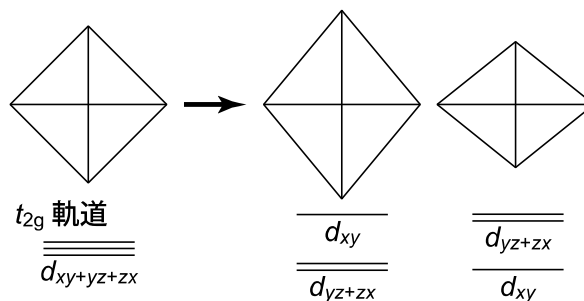


図1 八面体配位中の結晶場分裂

t_{2g} 電子系となる $3d$ 遷移金属元素には Ti, V, Cr がある。中でも Cr^{4+} を含む酸化物は異常高原子価状態となり興味深い。遷移金属元素の形式価数が高くなると、実際には酸素が典型的な場合の-2価から-1価的になる。このことを負の電荷移動エネルギー (NCTE) を生じるといふ。 $-Sr_2CrO_4$ では Cr^{4+} は $3d^2$ 電子配置を持つ。 CrO_6 八面体は縦長の歪みをもつため結晶場理論に従うと2重縮退した軌道に2電子が入り軌道の自由度はなくなるはずであった。

本課題実施者は超高压合成法等を用いて今まで不可能であった純良試料の合成に成功し、その試料を用いた磁化、比熱の測定により予期しえぬ構造相転移があることを見いだしていた。その後 NCTE により軌道準位が逆転し2電子のうち1つだけが2重縮退軌道に入って軌道自由度が生じていることを理論計算から見いだした。構造相転移は軌道秩序と考えられる。また圧力下で様々な電子状態が現れていることを示唆する結果が得られていた。

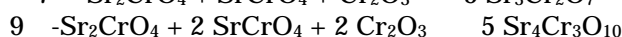
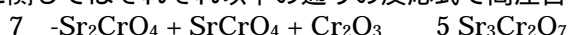
2. 研究の目的

研究目的は $-Sr_2CrO_4$ の圧力下で現れる様々な相を同定することを中心に2電子 t_{2g} 電子系の正方対称場における電子状態を理解することであった。具体的には $-Sr_2CrO_4$ の Sr をより小さな Ca で置換することで実際の圧力の代わりに化学圧を加えたことに相当する物質を合成し常圧下でその電子状態を調べることが目的とした。また、類縁化合物の $Sr_3Cr_2O_7$, $Sr_4Cr_3O_{10}$ (図2参照) 及びその Sr サイトを Ca で置換した物質や d 電子が1つの場合に相当する $-Sr_2VO_4$ などの電子状態と比較することで $-Sr_2CrO_4$ の電子状態を明らかにし2電子 t_{2g} 電子系の正方対称場における電子状態の特徴を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

過去の報告では $-Sr_2CrO_4$ の相転移は観測されていない。酸素量を厳密に制御した極めて純良な試料を作成する必要がある。そこで酸素不定性が無視できる CrO_4^{4-} オキソニウムイオンの Sr 塩である $-Sr_2CrO_4$ を原料とした高压合成により試料を合成した。 $-Sr_2CrO_4$ は同じく CrO_4^{2-} オキソニウムイオンの Sr 塩である $SrCrO_4$ と酸素不定性が無視できる SrO, Cr_2O_3 から Ar 流中で以下の化学反応式により合成した。

$SrCrO_4 + 5 SrO + Cr_2O_3 \rightarrow 3 -Sr_2CrO_4$
 $Sr_3Cr_2O_7$, $Sr_4Cr_3O_{10}$ に関してはそれぞれ以下の通りの反応式で高压合成により合成した。



Ca で置換した試料に関しては常圧で Ca_2CrO_4 となる相が存在しないため $CaCrO_4$, CaO , Cr_2O_3 を原料として高压合成を試みた。 $-Sr_2VO_4$ は $-Sr_2VO_4$ から高压合成により合成した。

結晶構造解析は粉末 X 線回折測定に加え微結晶による単結晶 X 線回折測定を行った。磁化測

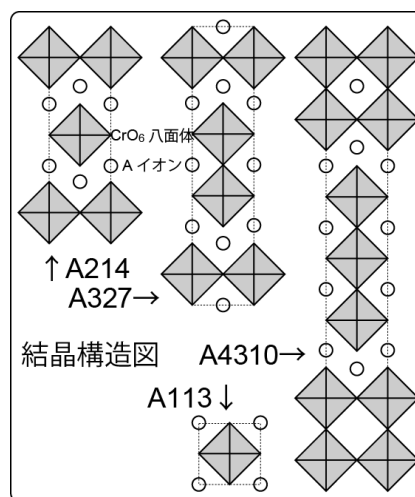


図2 $Sr_{n+1}Cr_nO_{3n+1}$, $n = 1$ (A214), 2 (A327), 3 (A4310)の結晶構造。

定は Quantum Desgin 社製 MPMS を用いた。電気抵抗と比熱の測定は同社製 PPMS を用いた。

研究の進捗にしたいがい t_{2g} 電子系で実際に spin-軌道結合が生じるのか調べる必要を感じたため、より spin-軌道相互作用が強いと考えられる Re^{6+} のイオンを含む $\text{Sr}_3\text{Re}_2\text{O}_9$ とそれと同構造で d 電子を持たない $\text{A}_3\text{W}_2\text{O}_9$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) を研究対象に加えるなどした。

4. 研究成果

Ca で置換した試料は十分に純良化できなかった。その理由は原料中に高圧下でも安定な CaO と Cr_2O_3 の割合が多く反応速度が遅いためと考えられる。通常の高圧合成の場合、反応時間は 1 時間もあれば十分であるが、例えば Ca_2CrO_4 の場合は 2 時間高圧合成した試料をグローブボックス中で取り出し、それを再度高圧合成するというのを 5 回繰り返してもまだ不純物が見られる。

そのように合成した Ca_2CrO_4 の磁化率の温度変化は図 3 のようになる。100 K 付近以下で帯磁率は急激に減少する。高温部ではほぼ温度に依存しない。このような振る舞いは $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ でも見られる。したがって $-\text{Sr}_2\text{CrO}_4$ に圧力を加えた状態が化学圧力を加えた

Ca_2CrO_4 で見られるとするなら、それは $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ で見られる状態と同じである可能性が高いと推測される。

$\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$ の結晶構造は 200 K の相転移により CrO_6 八面体が縦長から低温側で扁平になることが分かった。扁平な場合は NCTE の有無に拘わらず t_{2g} 軌道は d_{xy} 軌道が d_{yz} 、 d_{zx} 軌道に対して安定になる。したがって Cr^{4+} の 2 つの電子のうち 1 つが d_{xy} 軌道に入り、残りの 1 つが縮退した d_{yz} 、 d_{zx} 軌道に入るようになる。そのため軌道自由度が生じる。一方 $\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ の場合でも詳細な構造解析により同様の軌道状態が示唆された。このことから 2 つの t_{2g} 電子をもつ Cr 酸化物では単純に d_{yz} 、 d_{zx} 軌道を低エネルギーとするような構造となって軌道自由度がそもそもない状態にさせるのではなく、敢えて d_{xy} 軌道を低エネルギーとすることで縮退した d_{yz} 、 d_{zx} 軌道に 1 つ電子をもち軌道自由度が生じる状態を好んでいることが分かる。当然低温ではこの軌道自由度は軌道秩序により凍結していると思われる。しかし、単純に 2 重縮退した d_{yz} 、 d_{zx} 軌道を低エネルギー側にすれば軌道自由度によるエントロピーは発生しなくて済むのだから、意外な結果であると言える。また、このような軌道状態は NCTE がなく縦長の VO_6 から縮退した d_{yz} 、 d_{zx} 軌道に 1 つの電子をもつ $-\text{Sr}_2\text{VO}_4$ と類似している。したがって t_{2g} 電子系では正方対称場中でも軌道自由度を一部残した状態が好まれると予想できる。

上記の事はどの程度一般的なことを調べるため spin-軌道相互作用が強いと考えられる Re^{6+} の酸化物である $\text{Sr}_3\text{Re}_2\text{O}_9$ の電子状態を調べた。360 K 付近で構造相転移を生じることが分かった。この構造相転移は $\text{Sr}_3\text{W}_2\text{O}_9$ の構造相転移と比べて ReO_6 八面体の回転軸が異なり Re^{6+} の d 電子が低温相の構造に影響している。磁化率の温度変化、ミュオンスピン回転測定、バンド計算の結果を総合的に判断すると以下のことが分かった。すなわち、spin-軌道相互作用により Re の磁気モーメントは消失する（実際は共有結合性のため軌道成分が減少しわずかな磁気モーメントは残っている）と同時に、図 4 で示す C 型の軌道秩序（厳密には電気双極子及び電気四極子の秩序と思われる）が生じているようである。このように spin-軌道相互作用が強い場合でも t_{2g} 電子系では軌道秩序を好む傾向があるものと考えられる。

以上のことが本研究課題により判明した主な成果である。

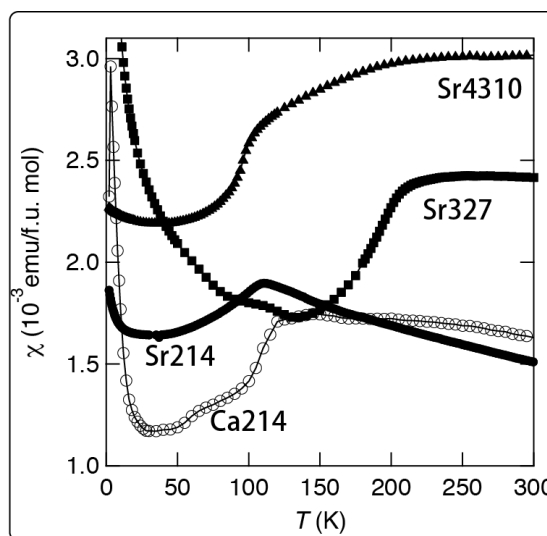


図 3 $-\text{Sr}_2\text{CrO}_4$ (Sr214)、 Ca_2CrO_4 (Ca214)、 $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Sr327)、 $\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ (Sr4310) の磁化率の温度変化。

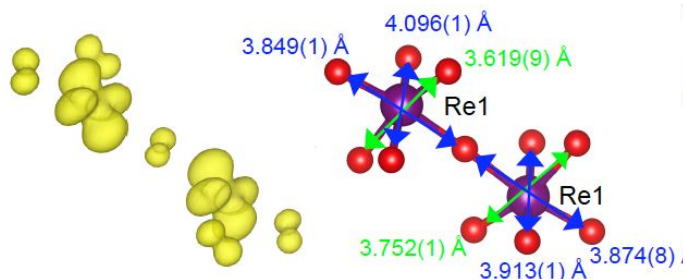


図 4 $\text{Sr}_3\text{Re}_2\text{O}_9$ の電子密度分布 (左図) と Re-O 間距離。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 SAKURAI Hiroya	4. 巻 67
2. 論文標題 Magnetic Properties of Sr3V3O7	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 107 ~ 109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.67.107	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamauchi Touru, Shimazu Taku, Nishio-Hamane Daisuke, Sakurai Hiroya	4. 巻 123
2. 論文標題 Contrasting Pressure-Induced Metallization Processes in Layered Perovskites, -Sr2MO4 (M=V, Cr)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 156601 (5)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.123.156601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 OHTA Hiroto, KATO Yusuke, WATANABE Yusuke, Aruga KATORI Hiroko, TSUJII Naohito, KIKUGAWA Naoki, SAKURAI Hiroya	4. 巻 67
2. 論文標題 Magnetocaloric Study of Ln2Co12P7 (Ln = Y, Nd, and Sm)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 97 ~ 99
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.67.97	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 TSUJII Naohito, SAKURAI Hiroya	4. 巻 67
2. 論文標題 Metamagnetic Transition and Magnetocaloric Effect of PrMnGe	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 103 ~ 106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.67.103	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Urushihara Daisuke, Asaka Toru, Fukuda Koichiro, Sakurai Hiroya	4. 巻 99
2. 論文標題 Ordinary and extraordinary structural phase transitions in the perovskite-related layered compound Sr ₃ W ₂ O ₉	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 94104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.094104	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Etter Martin, Isobe Masahiko, Sakurai Hiroya, Yaresko Alexander, Dinnebier Robert E., Takagi Hidenori	4. 巻 97
2. 論文標題 Charge disproportionation of mixed-valent Cr triggered by Bi lone-pair effect in the A-site-ordered perovskite BiCu ₃ Cr ₄ O ₁₂	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 195111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.97.195111	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kolodiaznyi T., Sakurai H., Avdeev M., Charoonsuk T., Lamonova K. V., Pashkevich Yu. G., Kennedy B. J.	4. 巻 98
2. 論文標題 Giant magnetocapacitance in cerium sesquioxide	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 54423
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.98.054423	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nozaki Hiroshi, Sakurai Hiroya, Ofer Oren, Ansaldo Eduardo J., Brewer Jess H., Chow Kim H., Pomjakushin Vladimir, Keller Lukas, Prsa Krunoslav, Miwa Kazutoshi, Mansson Martin, Sugiyama Jun	4. 巻 551
2. 論文標題 Magnetic structure for NaCr ₂ O ₄ analyzed by neutron diffraction and muon spin-rotation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physica B: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 137 ~ 141
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physb.2017.11.011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Urushihara Daisuke, Asaka Toru, Fukuda Koichiro, Sakurai Hiroya	4. 巻 74
2. 論文標題 High-pressure synthesis and crystal structure of the strontium tungstate Sr ₃ W ₂ O ₉	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry	6. 最初と最後の頁 120 ~ 124
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2053229617017879	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Urushihara Daisuke, Asaka Toru, Fukuda Koichiro, Sakurai Hiroya	4. 巻 56
2. 論文標題 Discovery of the High-Pressure Phase of Ba ₃ W ₂ O ₉ and Determination of Its Crystal Structure	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 13007 ~ 13013
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.7b01755	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kao Ting-Hui, Sakurai Hiroya, Yu Shan, Kato Harukazu, Tsujii Naohito, Yang Hung-Duen	4. 巻 95
2. 論文標題 Electronic phase transition between localized and itinerant states in the solid-solution system CaCu ₃ Ti _{4-x} Ru _x O ₁₂	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 195141-1 ~ 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.95.195141	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kao Ting-Hui, Sakurai Hiroya, Yu Shan, Kato Harukazu, Tsujii Naohito, Yang Hung-Duen	4. 巻 96
2. 論文標題 Origin of the magnetic susceptibility maximum in CaCu ₃ Ru ₄ O ₁₂ and electronic states in the A-site substituted compounds	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 024402-1 ~ 7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.96.024402	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 桜井裕也
2. 発表標題 (La,Sr) _n +1MnO _{3n+1} (n = 1, 2, 3; M = V)の合成と電子物性 -M = Crの場合との比較-
3. 学会等名 一般社団法人粉体粉末冶金協会2019年度春季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 桜井裕也
2. 発表標題 Sr _n +1Cr _n O _{3n+1} (n = 1, 2, 3)の構造相転移と電子状態
3. 学会等名 一般社団法人粉体粉末冶金協会2019年度秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sakurai Hiroya
2. 発表標題 Electronic properties of Ruddlesden-Popper phase V and Cr oxides
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 桜井裕也、漆原大典、浅香透、福田功一郎
2. 発表標題 A ₃ M ₂ O ₉ (A = Sr, Ba; M = W, Re)の結晶構造と電子物性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会春季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 桜井裕也
2. 発表標題 (La,Sr) _{n+1} CrnO3n+1 (n = 1, 2, 3) の合成と電子物性
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 桜井裕也、Ting-Hui Kao、余珊、加藤治一、辻井直人、Hung-Duen Yang
2. 発表標題 CaCu3Ti4-xRuxO12 (A = La, Na, Sr) のモット転移
3. 学会等名 一般社団法人粉体粉末冶金協会平成29 年度春季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 桜井裕也、Ting-Hui Kao、余珊、加藤治一、辻井直人、Hung-Duen Yang
2. 発表標題 Ca1-xAxCu3Ru4O12 (A = La, Na, Sr) の磁性と電子状態
3. 学会等名 一般社団法人粉体粉末冶金協会平成29 年度春季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroya Sakurai
2. 発表標題 Ferromagnetic interactions in rutile-related Cr(IV) oxides
3. 学会等名 JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	Max Planck Institute	Universitat Freiburg		
カナダ	TRIUMF	University of British Columbia	University of Alberta	
スイス	Paul Scherrer Institut			
スウェーデン	KTH Royal Institute of Technology			
オーストラリア	ANSTO	The University of Sydney		
タイ	KMITL			
ウクライナ	National Academy of Sciences of Ukraine,			
その他の国・地域	National Sun Yat-Sen University			