

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2006～2010

課題番号：18104008

研究課題名(和文) バナジウム酸化物に特有の多重基底状態競合がもたらす新奇量子物性の探究

研究課題名(英文) The study of novel quantum phenomena caused from the competition among multiple ground states in vanadium oxides

研究代表者

上田 寛 (UEDA YUTAKA)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：20127054

研究成果の概要(和文)：ベータバナジウムブロンズでは、温度と圧力をパラメーターとして、電荷無秩序金属相、電荷秩序反強磁性相、電荷秩序スピン・ギャップ相、超伝導相など多彩な基底状態競合現象が見出された。超伝導はそのような多重基底状態競合の庭に咲いた花といえる。特に遷移金属酸化物系では初めての電荷秩序と競合する超伝導で、次元クロスオーバーや電荷揺らぎの増大を伴って出現する。一方、ホランダイトバナジウム酸化物では、バナジウム酸化物に特有のスピン1重項対形成を伴った電荷秩序型金属絶縁体転移が見出された。同じくホランダイト構造を持つクロムホランダイトではこれまた世界で初めて強磁性を維持したままの金属絶縁体転移が見出された。

研究成果の概要(英文)：In  $\beta$ -vanadium bronzes, we found the competition among a rich variety of electronic states such as charge disordered metallic phases, charge ordered antiferromagnetic insulator phases, charge ordered spin-gapped insulator phases and superconducting phases, in pressure-temperature electronic phase diagrams. Metaphorically speaking, the superconductivity is in bloom in the garden with the competition among various ground states. Particularly, the superconductivity which competes with charge order is the first example in transition metal oxides. It is accompanied by the dimensional crossover and the enhancement of charge fluctuation. In hollandite vanadium oxide, the metal-insulator transition was found. It is accompanied by the charge order and the formation of spin singlet  $V^{4+}$ - $V^{4+}$  pairs inherent in vanadium oxides. Furthermore, a very unique metal-insulator transition remaining ferromagnetic in the insulator phase was discovered in hollandite chromium oxide.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	29,300,000	8,790,000	38,090,000
2007年度	18,400,000	5,520,000	23,920,000
2008年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2009年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
2010年度	0	0	0
総計	65,600,000	19,680,000	85,280,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：強相関係

## 1. 研究開始当初の背景

(1)  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  における新奇な電荷秩序転移と悪魔の花相図の発見。

(2) ベータバナジウムブロンズにおける金属絶縁体転移と圧力誘起超伝導の発見。

(3)  $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  における軌道秩序誘起構造相転移

と反強磁性転移の発見。

(4)  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  における軌道秩序誘起金属絶縁体転移の発見。

## 2. 研究の目的

(1) バナジウム酸化物特有の基底状態競合がもたらす新奇量子物性の探究を温度と圧力を可変パラメータとして徹底的に行う。

(2) アルカリ金属をカウンターイオンとする新規3元(4元)酸化バナジウムおよび周辺物質(TiやCrの酸化物)の開発を行う。

(3)  $t_{2g}$  電子が示す電子相関効果についての理解を深める。

## 3. 研究の方法

(1) 高圧を含む様々な雰囲気下での物質合成および単結晶育成。

(2) 高圧環境も含めた物質の構造評価。

(3) 高圧環境も含めた電磁気物性、熱物性など基礎物性の評価。

(4) 高圧環境も含めた核磁気共鳴による微視的電子状態の解明。

## 4. 研究成果

(1) ベータバナジウムブロンズ  $\beta\text{-A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  ( $A = \text{Li, Na, Ag, Ca, Sr, Pb}$ ) は、 $A = \text{Pb}$  を除いてすべて常圧で電荷秩序を伴った金属絶縁体転移を示し、低温絶縁体相(図1のCO-PI)の基底状態は  $A^+$  ( $= \text{Li, Na, Ag}$ ) では反強磁性(図1のCO-AFI)で、 $A^{2+}$  ( $= \text{Ca, Sr}$ ) ではスピン・ギャップである。高温金属相(図1のNO-M)ではどの物質でも、d電子は三つのVサイトに分布している。低温絶縁体相ではすべての物質でb軸方向に3サイトおきに  $V^{5+}$  が整列し、他のサイトは  $V^{4+}$  と  $V^{5+}$  の中間的な電荷状態を取る電荷秩序を示す。電荷秩序転移は加圧により抑えられ、 $A^+$  ( $= \text{Li, Na, Ag}$ ) では7–10 GPa域で電荷秩序相に接して超伝導相(図1のSC)が現れ、さらに高圧域では非超伝導の新相(図1のNP)が現れる。

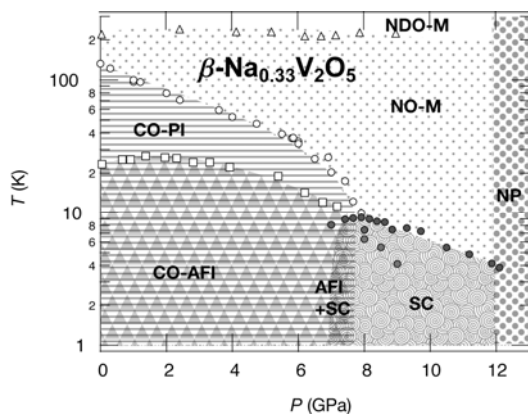


図1.  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の温度( $T$ )–圧力( $P$ )相図。

金属相の伝導性は超伝導相が現れる臨界圧付近ではフェルミ液体的挙動を示すようになり、圧力により擬1次元伝導から擬2次元(3次元)伝導への次元クロスオーバーが起こる。また、臨界圧力に向かっての電子の有効質量の増大がみられ、電荷揺らぎが超伝導に重要な役割を果たしていることを示唆している。一方、超伝導相に接しているのは電荷秩序型反強磁性絶縁体相であり、反強磁性スピン揺らぎの役割も無視できない。

図2に電気抵抗と超伝導転移温度( $T_{sc}$ )の磁場変化を示す。超伝導転移温度は7 Tの磁場でも2 K程度の減少で、超伝導転移温度がそれほど高くないにもかかわらず、超伝導臨界磁場は非常に高く、わずかのAイオン不定比性によっても超伝導が消失することも合わせて、通常のBCS型とは異なるエキゾチックな超伝導体であると示唆される。

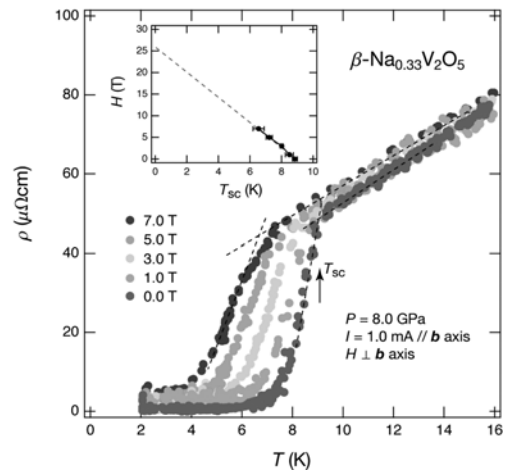


図2.  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の8 GPa下での電気抵抗の磁場変化。挿入図は超伝導転移温度の磁場変化を示す。

一方、2倍のd電子数を持ち、同様に3倍周期の電荷秩序型金属絶縁体転移を示す  $A^{2+}$  ( $= \text{Ca, Sr}$ ) 物質では、図3に示すように、同様に加圧により電荷秩序相(図3のCO1)は抑えられるが、超伝導は示さない。代わりに結晶対称性の異なる新金属相(図3のCDO2)が電荷秩序相に接して現れる。この新相は圧力に対し強固で10 GPaを超えても生き残っていて、この新相の出現が超伝導の出現を阻んでいる。この新相の基底状態は金属反強磁性である。また、 $A^+$  ( $= \text{Li, Na, Ag}$ ) では見られない5倍周期の超構造を持った電荷秩序相も現れ、金属相(図3のCDO1)、新金属相(図3のCDO2)、電荷秩序相(図3のCO1, CO2)が接する狭い相境界では電荷秩序周期が3, 5, 7, 11, 13と素数のみを持った相の間の新奇な逐次相転移が観測された。 $A^{2+}$  ( $= \text{Ca, Sr}$ ) 物質における電荷秩序相はその周期に関わらずすべて基底状態はスピン・ギャップ状態で、そ

の原因として  $V^{5+}$ によって挟まれたブロックが偶数の電子を持つことがあげられ、新しいスピン・ギャップ形成機構を示唆している。

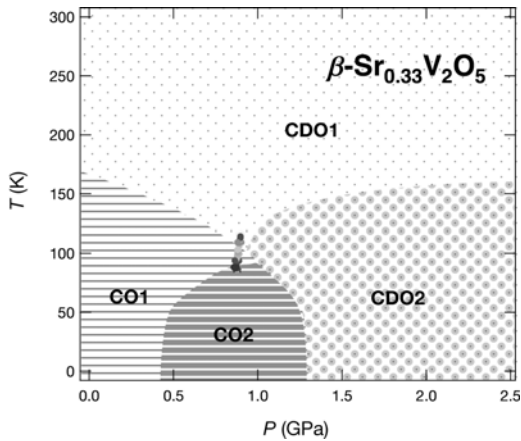


図3.  $\beta\text{-Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  の温度( $T$ )—圧力( $P$ )相図。

(2) ホランダイト構造を持つバナジウム酸化物  $A_2V_8O_{16}$  ( $A = K, Rb$ )の高圧下での合成・単結晶育成を行い、これらの物質が金属—絶縁体転移を示すことを見出した。図4に  $K_2V_8O_{16}$  の電気抵抗と磁化率の温度変化を示す。この金属—絶縁体転移は結晶構造変化を伴う一次転移で、低温絶縁体相は電荷秩序を示唆する超構造を示し、また、スピン・シングレット形成を伴ったスピン液体状態をとる。 $K_2V_8O_{16}$ のKサイトをRbで置換すると、転移は二段に別れ、高温側の金属—絶縁体転移は正方晶から正方晶への一次転移で、 $Rb_2V_8O_{16}$ の金属—絶縁体転移に終端する。一方、低温側の転移は伝導性や磁化率の変化を伴わない正方晶から単斜晶への二次転移で、2割以上のRb置換で消失する。二段への分裂はVサイトをTiで置換した場合も生じ、この場合は3-4%置換程度で二段とも消失する。Ti置換による急激な金属—絶縁体転移の消失は転移の起源が電荷秩序にあることを物語っている。すなわち、 $V^{3+}/V^{4+}=1/3$ の混合原子価化合物である  $A_2V_8O_{16}$  ( $A = K, Rb$ )において、Vサイトに置換したTiは絶縁体相では安定な  $Ti^{4+}$ 状態をとろうとするため、ランダムに分布したTiは金属絶縁体転移での電荷秩序を阻害する。因みに、本研究で初めて合成された  $K_2Ti_8O_{16}$ は金属絶縁体転移を示さず最低温まで金属パウリ常磁性である。選択的原子価状態による電荷秩序の阻害は、Cr置換にもみられ、同様に転移は二段に分裂し、二段とも数%のCr置換で消失する。この場合は安定な  $Cr^{3+}$ 状態によるもので、実際、固溶限界は  $V^{3+}$ がすべて  $Cr^{3+}$ で置き換わる  $K_2Cr_2V_6O_{16}$ であった。 $K_2V_8O_{16}$ の金属—絶縁体転移は加圧により始め抑えられるが、1 GPa以上では転移温度は上昇し、この絶縁体相では磁性が復活し、低次元磁性を示す。こ

のことは、1 GPa以上では孤立スピンを持ったサイトを含む別な電荷秩序絶縁体相が存在することを示している、温度—圧力相図の中での基底状態の競合が見られる。V酸化物とTi酸化物の違いは象徴的で、V酸化物に特有な電荷秩序を伴った金属—絶縁体転移はTi酸化物では起こらない。

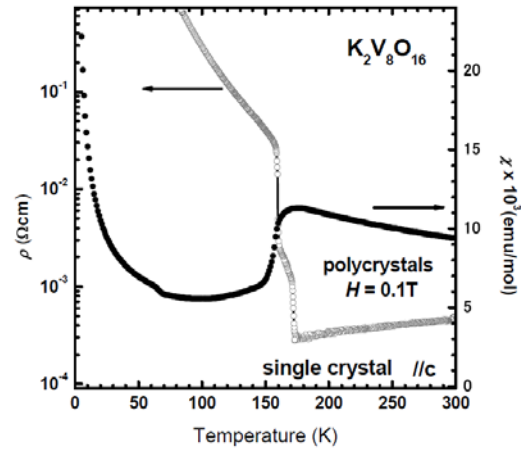


図4.  $K_2V_8O_{16}$ の電気抵抗と磁化率。

さらに、ホランダイト型Cr酸化物  $K_2Cr_8O_{16}$ の合成・単結晶育成に成功し、180 Kでの金属強磁性転移、95 Kでの強磁性金属—絶縁体転移という逐次相転移を見出した。 $Cr^{3+}$ と  $Cr^{4+}$ は安定に存在する環境条件が全く異なるため混合原子価物質の報告例はなく、その意味でも  $K_2Cr_8O_{16}$ の合成はインパクトがあり意義深い。また、一般に強磁性と金属伝導との密接な関連は、二重交換相互作用などよく理解されてきたが、電荷秩序や構造相転移を伴わず強磁性のまま絶縁体に転移する現象は全く例がなく、新たな知見であり、学術的なインパクト、独創性・新規性が高い新発見である。今後、理論的理解を含めて格段の発展を期すため、平成22年度—24年度科学研究費補助金(基盤研究(A)「クロム酸化物における強磁性金属—絶縁体転移の機構解明と新奇量子物性の探究」)に引き継がれることとなった。

#### 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10件)

- (1) S. Yamazaki, C. Li, K. Ohoyama, M. Nishi, M. Ichihara, H. Ueda, and Y. Ueda, Synthesis, structure and magnetic properties of  $V_4O_9$  - A missing link in binary vanadium oxides -, J. Solid State Chem., 査読有, **183**, 2010, 1496-1503.
- (2) T. Suzuki, I. Yamauchi, Y. Shimizu, M. Itoh, N. Takeshita, C. Terakura, H. Takagi, Y. Tokura,

T. Yamauchi, and Y. Ueda, High-pressure  $^{51}\text{V}$  NMR study of the magnetic phase diagram and metal-insulator transition in quasi-one-dimensional  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ , Phys. Rev. B, 査読有, **79**, 2009, 081101(R)/1-4.

(3) M. Isobe, S. Koishi, S. Yamazaki, J-I. Yamaura, H. Gotou, T. Yagi, and Y. Ueda, Substitution Effect on Metal-Insulator Transition in  $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ , J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, **78**, 2009, 114713/1-6.

(4) K. Hasegawa, M. Isobe, T. Yamauchi, H. Ueda, J-I. Yamaura, H. Gotou, T. Yagi, H. Sato, and Y. Ueda, Discovery of Ferromagnetic-Half-Metal-to-Insulator Transition in  $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ , Phys. Rev. Lett., 査読有, **103**, 2009, 146403/1-4.

(5) Y. Ueda and T. Yamauchi, Superconductivity, charge order and magnetic transitions under high pressure in vanadium bronzes, J. Physics: Conference Series, **121**, 査読有, 2008, 052005/1-4.

(6) T. Yamauchi and Y. Ueda, Superconducting  $\beta$  ( $\beta'$ )-vanadium bronzes under pressure, Phys. Rev. B, 査読有, **77**, 2008, 104529/1-18.

(7) Y. Ueda, M. Isobe, T. Yamauchi and H. Ueda, Rich Behaviors of Vanadium Oxides under High Pressure, J. Phys. Soc. Jpn., **76**, 査読有, 2007, Suppl. A 100-103.

(8) T. Yamauchi, H. Ueda, J. Yamaura and Y. Ueda, Multiple ground state competition under pressure in  $\beta\text{-Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ , Phys. Rev. B, 査読有, **75**, 2007, 014437/1-5.

(9) M. Itoh, I. Yamauchi, T. Kozuka, T. Suzuki, T. Yamauchi, J. Yamaura and Y. Ueda, Charge disproportionation and metal-insulator transition in the quasi-one-dimensional conductor  $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ :  $^{23}\text{Na}$  NMR study of a single crystal, Phys. Rev. B, 査読有, **74**, 2006, 054434/1-14.

(10) M. Isobe, S. Koishi, N. Kouno, J. Yamaura, T. Yamauchi, H. Ueda, H. Gotou, T. Yagi and Y. Ueda, Observation of Metal-Insulator Transition in Hollandite Vanadate,  $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ , J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, **75**, 2006, 073801/1-4.

[学会発表] (計 5 件)

1. 上田寛 (招待講演), Hollandites: novel metal-insulator transitions, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010/9/25, 大阪.

2. Y. Ueda (招待講演), Hollandites: a novel class of oxides with unusual properties, APS March Meeting, 2010/3/18, Portland, Oregon (USA).

3. Y. Ueda (招待講演), Novel electromagnetic properties of quasi-one-dimensional conducting vanadium oxides, The 2<sup>nd</sup> Indo-Japan Seminar, Novel Magnetic Materials and their Electronic Structures, 2007/2/28, Tokyo (Japan).

4. Y. Ueda (招待講演), Have been fascinated with vanadium oxides, Kyoto Conference on

Solid State Chemistry, Transition Metal Oxides -Past, Present and Future-, 2006/11/15, Kyoto (Japan).

5. Y. Ueda (招待講演), Rich Behaviors of Vanadium Oxides under High pressure, ICM Satellite Workshop in Fukuoka, Novel Pressure-induced Phenomena in Condensed Matter Systems, 2006/8/27, Fukuoka (Japan).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: V 酸化物蛍光体

発明者: 中島智彦、土屋哲男、熊谷俊弥、上田寛、磯部正彦

権利者: 産業技術総合研究所、東京大学

種類: 特許

番号: 特願 2007-224846

出願年月日: 1998年8月30日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://yueda.issp.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上田 寛 (UEDA YUTAKA)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号: 20127054

(2) 研究分担者

植田 浩明 (UEDA HIROAKI)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号: 10373276

(H20→H22: 連携研究者)

磯部 正彦 (ISOBE MASAHIKO)

東京大学・物性研究所・技術専門職員

研究者番号: 70396919

(H20→H22: 連携研究者)

伊藤 正行 (ITOH MASAYUKI)

名古屋大学・理学研究科・教授

研究者番号: 90176363

(H20→H22: 連携研究者)

竹下 直 (TAKESHITA NAO)

独立行政法人産業技術総合研究所・研究員

研究者番号: 60292760

(H20→H22: 連携研究者)

山内 徹 (YAMAUCHI TOURU)

東京大学・物性研究所・技術専門職員

研究者番号: 10422445

(H20→H22: 連携研究者)