

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18728

研究課題名(和文)超強磁場における固体中の化学的カタストロフィー

研究課題名(英文)Chemical catastrophe in solids at an ultrahigh magnetic field

研究代表者

松田 康弘(Matsuda, Yasuhiro)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：10292757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：固体内で原子が2量体(ダイマー)を形成する際に、格子変形と同時に電子の局在化が起こり、金属から絶縁体に転移する物質群が複数報告されている。ダイマーは原子間に分子軌道が作られるため、固体中での分子と見なすことができる。VO₂は代表的なダイマー結晶であり、スピン制御によって分子軌道が抑制されれば、絶縁体から金属に変化が期待される。本研究では、VO₂にWをドーピングすると分子軌道の安定性をコントロールできることに着目し、540 Tまでの超強磁場下での化学的カタストロフィー(CC)機構の有無について調べた。その結果、W6%の結晶で金属絶縁体転移を見出し、500 TでCC機構が生じることを発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

純粋な分子の化学的カタストロフィー現象には10万テスラ以上の磁場が必要であり、宇宙物理において主に理論的に研究されている。また、計算機科学の発展によって、そのような宇宙強磁場では新しい分子軌道形態も理論的に発見されている。今回、固体内において類似の現象が実験的に発見されたことで、分子や原子の電子状態への極限強磁場効果について、宇宙物理との学際的研究が展開可能であり学術的意義は大きい。さらに、固体物理の見地からは、半世紀以上にわたり不明であった絶縁体金属転移機構への電子スピンの役割が、直接的に実験から解明されたインパクトは大きい。

研究成果の概要(英文)：Dimerization of two atoms in solids is a phenomenon that has been observed several materials and localization of electrons due to it sometimes induces metal-insulator transition. A molecular orbital is formed when the dimerization takes place, and thus the dimers can be regarded as molecules in solids. VO₂ is a prototypical such dimer crystal and the magnetic-field-induced insulator-metal transition is expected to occur if the collapse of the molecular orbital is induced by controlling electron spins. In the present study, we utilize controlling stability of the molecular orbital formation by doping of W and have investigated the possible chemical catastrophe (CC) mechanism. As the result, we have successfully found the field-induced insulator-metal transition in the W-doped VO₂ with 6% of W at approximately 500 T. It is a concrete evidence of occurrence of the CC in solids.

研究分野：固体物理

キーワード：強磁場 分子軌道 金属絶縁体転移

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化学的カスτροφイーは、共有結合状態にある2個の電子のスピンを反平行(1重項)から平行(3重項)にすることで結合性軌道が不安定化し、固体や分子が原子へと分解する現象である。一般に、化学結合の強さは 10^5 K 程度であり。白色矮星や中性子星などで 10^5 T 以上の磁場が存在するとき起こるとされているが、その崩壊過程の観測例はない。フェルミ粒子の2重占有禁止(パウリの排他律)がその根幹にあり極めて量子力学的であるため、その観測は学術的意義が高い。本研究では、固体内で局所構造として形成される分子に注目した。エネルギー的考察から、その分子軌道は 200 T 以上の強磁場によってスピンを平行にすることで抑制できるとの着想に至った。これは固体内での『化学的カスτροφイー』現象であり、その発見と解明が本研究の目的である。このようなスピンによる分子制御は固体物理学において例が無く、実現すれば宇宙から固体までの広い物理において高い価値がある。

2. 研究の目的

一般に固体中で形成される局所的な数個の原子の集合体は、2量体(ダイマー)や3量体(トライマー)などと称される。最近、いくつかの遷移金属化合物でこのような多量体化と同時に、金属から絶縁体に転移する物質が報告されており興味を持たれている。さらに注目すべきは、多量体形成においては原子間に分子軌道が形成されること、および、その形成に必要な温度(金属絶縁体転移温度と等しい)が 200 ~ 300 K 程度であることである。これは、固体内では、分子軌道の結合エネルギーが、二桁から三桁スケールダウンしていることを意味している。その物理的原因は、電子相間の関与が示唆されているものの現在のところ明らかではない。本研究においてその本質的機構も解明する。

3. 研究の方法

本研究では、2量体を形成することが報告されている VO_2 , CuIr_2S_4 , MgTi_2O_4 と、3量体形成が報告されている CsW_2O_6 を対象とする。これらの物質の低温での基底状態は、スピン1重項の非磁性絶縁体であり、転移温度は 340 K (VO_2)、230 K (CuIr_2S_4)、260 K (MgTi_2O_4)、210 K (CsW_2O_6) である。磁場中で多量体の崩壊に伴う絶縁体から金属への転移を探索する。

研究においては、2量体(ダイマー)結晶の代表物質である VO_2 に最初に着目した。また、対象とする分子軌道の安定性が『化学的カスτροφイー』の観測条件と密接な関係があるため、W(タングステン)ドーピングによって、分子軌道形成の安定化エネルギーをコントロールした。具体的には、パルスレーザー堆積法で TiO_2 基板に W ドーピング量を変えて成長させた VO_2 薄膜を対象として研究を開始した。膜厚は 13 nm - 19 nm 程度であり、膜厚が小さいことは熱交換速度の観点から本研究において実験的に重要な点である。

『化学的カスτροφイー』の観測は、分子軌道の形成が電気的絶縁性を誘起することから、電気伝導性の磁場依存性を観測すれば良い。もっとも、500 T 級の磁場中での電気抵抗測定は電磁ノイズ環境の観点から十分な精度で行うのは容易ではない。そこで、電磁ノイズの影響を受けづらい光学的測定から電気伝導性を評価する。 VO_2 は低温の絶縁体相(分子軌道相)でエネルギーギャップが 0.6 eV 程度あるため、近赤外領域で光学的に透明であるが、高温の金属相では不透明になる。この光学応答の磁場依存性を観測することは 500 T 磁場中でも技術的に容易であるため、高精度の測定が可能である。高い信号強度を得るために光源には波長 1.977 μm の近赤外ファイバーレーザーを用い、検出器には高速の HgCdTe PIN フォトダイオードを使用した。

4. 研究成果

図1は、W ドーピング量 6% の VO_2 薄膜における、520 T までの光透過強度の磁場依存性の結果である。この図ではゼロ磁場で強度を規格化している。また、挿入図には低磁場領域を拡大した図を示した。測定温度は 14 K であり、 $\text{W}_{0.94}\text{V}_{0.06}\text{O}_2$ の金属絶縁体転移は約 100 K であるため分子軌道が形成されて十分安定化した絶縁体相にある。

光透過強度は 120 T 近傍からゆっくりと変化し始め、加速的に変化が大きくなり、500 T 近傍で金属相の値に到達する[1]。金属相での光透過レベルは、磁場を加える直前に 300 K で測定を行って決めている。観測された光透過強度の磁場による減少は、エネルギーギャップが閉じて金属化が起こったことで説明される。室温での金属相のレベルよりも

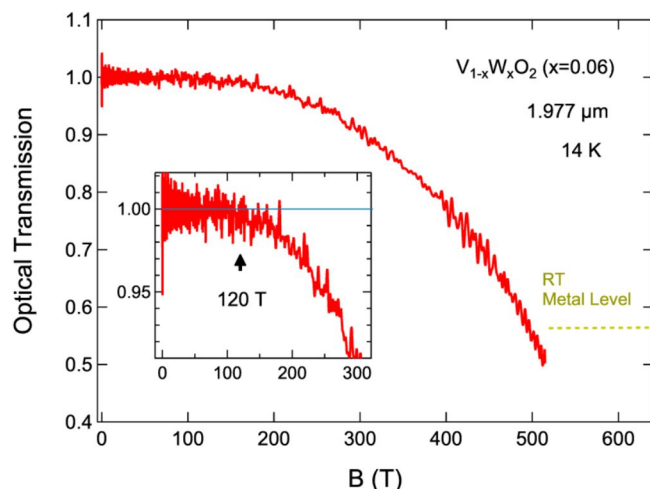


図1 $\text{V}_{0.94}\text{W}_{0.06}\text{O}_2$ の赤外光透過強度の磁場依存性。挿入図は 120 T 付近の拡大図。

さらに透過強度が低くなるのは、14 K での磁場誘起金属相が、室温ゼロ磁場での金属に比べて、より高い伝導度を持つことに起因すると期待される。低温では格子散乱が抑えられることから十分に期待される効果である。磁場誘起相が高温の金属相とは性質の異なる新規相である可能性もあり興味深い。また、120 T まで光透過強度に磁場依存性がみられないことから、金属化に必要な閾磁場値があることがわかる。比較的高温の 131 K での同様の測定もっており、閾磁場値が温度にあまり依存しないことも見出している。

さらに、W ドープ量が異なる薄膜について調べた結果を図 2 に示した。透過光強度の絶対値は薄膜の厚みに依存するため、光透過率から吸収係数 α を見積もっている。さらに、ゼロ磁場での金属相 (M) と絶縁体相 (I) のそれぞれの α の差で、磁場による変化分 $\Delta\alpha = \alpha(B \neq 0) - \alpha(B=0)$ を規格化して、各 W ドープ量についての磁場による影響を示している。3.6% の W ドープ試料の実験では、電磁濃縮法磁場発生装置の放電スイッチの動作が不安定であったために、想定値の 500 T よりも低い 360 T までの測定となっているが、有意な変化が 200 T 付近から観測された。6% の試料に比べて 2 倍程度の閾磁場であることがこれよりわかり、金属絶縁体転移温度が、約 200 K と高いことを反映していると考えられる。もっとも、転移温度が 300 K 近傍の $x=0$ の試料では転移は 540 T まで観測されていない。このことから単に転移温度と閾磁場が単純な線形の関係ではないことが予想される。

磁場誘起絶縁体金属転移が W ドープした VO_2 で生じることが、本研究から確定したと言える。このことから、低温での絶縁体相が、スピンをコントロールすることで金属に相転移することが示された。金属化の説明で最も可能性の高いメカニズムは、本研究で提案しているダイマー内の分子軌道の崩壊による電子の非局在化である。この場合、金属相への転移は格子変形を伴う 1 次相転移となることが期待される。磁場によるスピンゼーマン効果が分子軌道の不安定性を誘起し、ポテンシャル障壁を乗り越えて相転移が起こったと考えられる。図 3 はその概念図である[1]。本研究において、 $x=0.06$ の試料については磁場による分子軌道崩壊現象『化学的カタストロフィー』が生じたと考えられる。

しかしながら、本研究の測定範囲では磁場誘起相転移は 500 T においても完了せず、滑らかにさらに良い金属へと変化している。磁場誘起金属相は、高温の金属相とは異なる新規な金属相である可能性も大きく、その全貌の解明は今後の課題である。さらに、 $x=0$ の VO_2 では 540 T まで磁場による影響は殆ど観測されなかった。量子効果が強く効いている可能性が高いと考えている。磁場領域を 500 T から 1000 T 級へと拡大することが今後、極めて重要であることがわかる。技術的にはすでにクリアできることは確かめられているが[2]、極限的条件での磁場発生となるため装置への負担も大きいため今後慎重に進めて行くことが必要である。

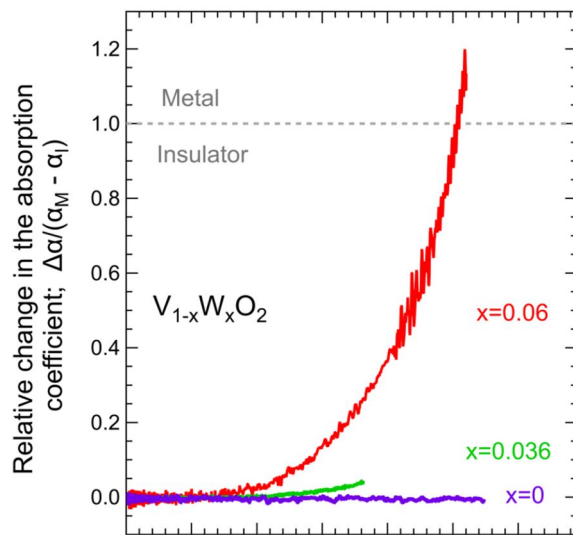


図 2 1.977 μm での吸収係数の磁場による相対変化。絶縁体金属転移での変化量で規格化している。 $x=0, 0.036, 0.06$ それぞれでの実験での温度は、35, 27, 14 K である。

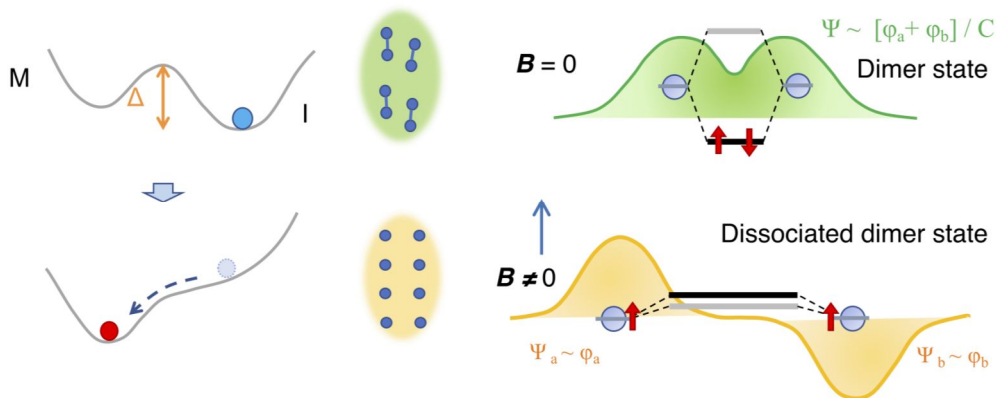


図 3 1.977 μm での吸収係数の磁場による相対変化。絶縁体金属転移での変化量で規格化している。 $x=0, 0.036, 0.06$ それぞれでの実験での温度は、35, 27, 14 K である。

研究計画では、VO₂の他に、CuIr₂S₄、MgTi₂O₄、CsW₂O₆も研究対象にあげたが、Wドーピングを系統的に研究することが重要と判断し、本研究期間内では取り組むことができなかった。しかし、VO₂の結果から、これらの結晶についても分子軌道崩壊が磁場で誘起できると期待される。現在、CuIr₂S₄、MgTi₂O₄については結晶を準備し、具体的な実験を始める計画をしている。また、電気伝導性に加えて磁歪及び磁化についても今後研究を行っていく予定である。

磁場による分子軌道崩壊現象である『化学的カタストロフィー』をWドーピングしたVO₂の絶縁体金属転移の観測を通して見出した。今後、波動関数の磁場依存性を数値的に解析することによって、定量的な考察も可能になると考えられる。宇宙でのH₂分子の崩壊現象などとの対応から、10⁵ Tを超える宇宙での強磁場現象研究との学際的发展が期待できる。さらに固体物理的観点からは、VO₂の金属絶縁体転移の転移機構の詳細は60年以上議論が続いている重要問題である。本研究の電子状態のスピン依存性は、電子相関効果の観点から大変興味深い。なぜなら、純粋なモット絶縁体の基底状態は反強磁性であるが、反強磁性を規定するエネルギースケールは絶縁体相の安定エネルギーよりも一桁以上小さいため、スピン自由度は絶縁体状態に影響を及ぼさないためである。VO₂の低温での絶縁体化において、純粋なモット機構はあてはまらないことが実験的に明らかになったと言える。多くの別の物質においても、低温の量子効果が強く効いている状態で、スピンのみをコントロールした場合の電子状態変化を調べることで実験的に極めて明解な答えを出すことが可能である。室温に近い実用も見据えた物質の場合、スピンを極低温でコントロールするにはその室温級の特性温度エネルギーに見合った1000 Tクラスの磁場が必須である。本研究はその1つのデモンストレーションでもある。

【参考文献】

- [1] Y. H. Matsuda, D. Nakamura, A. Ikeda, S. Takeyama, Y. Muraoka, and Y. Suga, Magnetic-field-induced insulator-metal transition in W-doped VO₂ at 500 T, arXiv:2001.08580.
- [2] D. Nakamura, A. Ikeda, H. Sawabe, Y. H. Matsuda, and S. Takeyama, Record indoor magnetic field of 1200 T generated by electromagnetic flux-compression, Review of Scientific Instruments **89**, 095106 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yasuhiro H. Matsuda, Daisuke Nakamura, Akihiko Ikeda, Shojiro Takeyama, Yuji Muraoka, Yuki Suga	4. 巻 2001.08580.
2. 論文標題 Magnetic-field-induced insulator-metal transition in W-doped V02 at 500 T	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 arXiv	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Y. H. Matsuda, A. Ikeda, D. Nakamura, S. Takeyama, Y. Suga, Y. Muraoka, Y. Kakita, T. T. Terashima, Y. Kohama and F. Iga
2. 発表標題 Insulator-metal transition in correlated electron systems at ultrahigh magnetic fields
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (SCES '19) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田康弘, 中村大輔, 池田暁彦, 嶽山正二郎, 村岡祐治, 壽賀友貴
2. 発表標題 W ドープした V02 における 500 T 超強磁場下での絶縁体金属転移
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松田康弘, 中村大輔, 池田暁彦, 嶽山正二郎, 村岡祐治, 壽賀友貴
2. 発表標題 WドープしたV02における超強磁場下での磁場誘起 - 絶縁体金属転移の観測
3. 学会等名 日本物理学会 2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/organization/labs/y._matsuda_group.html

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
--	---------------------------	-----------------------	----