

令和 4 年 5 月 20 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H01853

研究課題名（和文）強相関電子系における軌道/電荷揺らぎと新奇物性

研究課題名（英文）Fluctuation of the orbital/charge degree of freedom and novel physical properties in strongly correlated electron systems

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） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：遷移金属酸化物におけるd電子の軌道自由度の空間的・時間的な揺らぎによる新奇物性について実験的な研究を行った。その結果、軌道秩序を示すV酸化物において、核生成-核成長プロセスに従う相転移ダイナミクスを見出した他、一軸歪下での光学測定によって、軌道自由度の共役な外場である歪によって軌道相関を制御できることを明らかにした。さらにパルス光照射による軌道秩序の融解において、特徴的な選択則を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子間のクーロン相互作用の強い強相関電子系において、電荷、スピン、軌道といった電子の複数の自由度に基づくマルチファンクショナルなデバイスや、巨大な外場応答を用いたデバイスが期待されている。その中で、軌道/電荷自由度の静的な秩序だけでなく、動的・空間的な揺らぎの様子を明らかにすることによって、より進んだ機能を発現することが可能になる。

研究成果の概要（英文）：We have experimentally investigated novel properties of transition metal oxides caused by spatial and temporal fluctuations in the orbital degrees of freedom of d electrons. We found dynamics of phase transitions dominated by a nucleation-growth process in orbital-ordered V oxides. Also, we found that the orbital correlation can be controlled by the strain, which is an external field conjugate to the orbital degrees of freedom, by optical measurements under uniaxial strain. Furthermore, we found a characteristic selection rule in the melting of orbital ordering by the irradiation of a laser pulse.

研究分野：数物系科学

キーワード：軌道自由度 揺らぎ 核生成-核成長 一軸歪 光誘起現象

1. 研究開始当初の背景

Ti や V 酸化物などの t_{2g} 軌道が縮退した系において、様々な軌道/電荷秩序が見出されていた。それまでに見つけていた軌道秩序の多くは格子に対して整合であったが、 $BaV_{10}O_{15}$ などにおいて格子に非整合な軌道秩序が現れることも明らかになっており、異なる軌道秩序間の競合など、静的な物理を超えた現象に興味を持たれるようになっていた。一方、2次元 Mo 酸化物では磁場印加時にスローダイナミクスを示すことが知られており、軌道秩序との関連性も含めて興味を持たれていた。また、光照射に伴う軌道秩序の融解、すなわち軌道秩序に対する光誘起相転移についても、いくつかの実験例があった。以上のように、単なる静的で格子に整合な軌道秩序だけではなく、軌道秩序が生み出す様々な時間スケールや長さスケールにわたる揺らぎや相関についての研究が始まるようになっていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、軌道自由度の静的秩序を超えて、軌道の揺らぎや相関の物理を明らかにすることである。格子やスピンの揺らぎについては、測定方法も確立しており、またそれがどのような物性にどのような影響を与えるかも知られている。一方、軌道/電荷自由度については、秩序状態については測定方法も物性への影響もほぼ確立しているが、その揺らぎについては、測定方法も確立しておらず、物性にどのような影響を与えるかも知られていない。したがって、本研究の目的は、軌道/電荷自由度の揺らぎが物性にどのような影響を与えるかについて、測定方法も含めて新たに確立することにある。

3. 研究の方法

本研究においては、いくつかの異なるアプローチを用いて研究を行った。1つ目は、相転移における $10^1 \sim 10^4$ 秒のスローダイナミクスを様々な物理量において測定することである。特にバルク敏感な測定量を用いて、相分率の時間依存性を精密に測定することにより、ダイナミクスの起源と特徴を明らかにする。2つ目は一軸歪を通じた軌道相関の制御である。具体的には単結晶に圧電素子を用いて一軸歪を印加した状態で光学反射率を測定し、一軸歪による軌道相関の変化を反射率スペクトルの変化を通じて調べる。3つ目は、パルス光照射による軌道秩序の制御である。特に、光誘起相転移の単なる発見ではなく、光の偏光方向や進行方向に依存した光誘起相転移の選択則を見出し、もとの軌道秩序との関連を明らかにすることを目指す。

4. 研究成果

(1) 軌道秩序の相転移ダイナミクスと核生成-核成長プロセス

T. Katsufuji *et al.*, Nature Communications 11, 2324-1~7 (2020).

遷移金属酸化物などの縮退した局在 d 電子の軌道自由度が秩序化することを軌道秩序という。こうした軌道秩序は一般的に格子に整合した秩序をとるが、格子に不整合なものもあることを、我々のグループはこれまでの研究で明らかにしてきた。このような軌道秩序がスローダイナミクスを示す場合があることが、我々のグループにおける近年の研究で明らかになった。

そうした物質の1つに $BaV_{10}O_{15}$ がある。この物質は 130K 以下で V 三量体形成、すなわち正三角形の頂点に位置する V イオンが互いに近づくような構造相転移が起こるが、これは V の 3重縮退した t_{2g} 軌道の軌道秩序に由来することが分かっている。この物質において、V の一部を Ti に置換して転移温度を下げた物質について、相転移に際してスローダイナミクスを示すことを見出した。具体的には、電気抵抗率、帯磁率、歪の3つの測定から、高温相(軌道無秩序相)から低温相(軌道秩序相)への転移の際に、相体積がある変態時間で急激に変化し、その変態時

間が転移温度以下で、低温にしても転移温度に近づいても増大する(すなわち温度に対して最小値をとる)振舞を示すことを見出した。

このような振舞は核生成-核成長ダイナミクスを示唆する。実際に、相体積の時間依存性と、

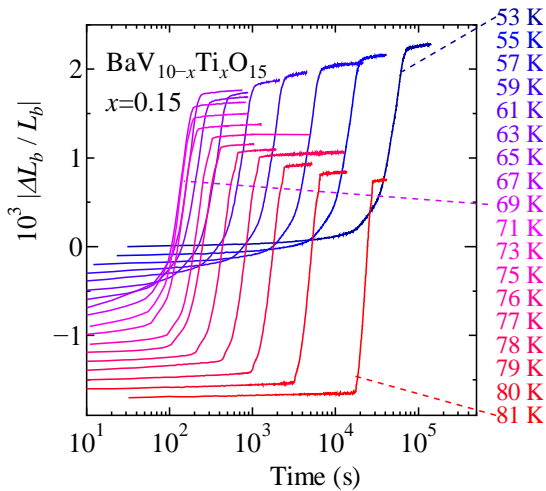


図 1 BaV_{10-x}Ti_xO₁₅ x=0.15 における歪の時間依存性

そこから見積った変態時間の温度依存性は、核生成-核成長ダイナミクスと一致する。このとき核生成を支配するのは軌道秩序相と軌道無秩序相の間の界面張力であり、実験的にこの値を見積もることに成功した。通常の相転移においては、秩序相と無秩序相の間の界面のエネルギーが各相よりも大きくなることはないが、軌道秩序とスピン秩序が結合した系においては、軌道秩序相と軌道無秩序相の間の V イオンはスピン間相互作用が損をするため、これが界面エネルギーに寄与していると考えられる。これらは、軌道秩序が生み出す新たなナノ構造の揺らぎということができる。

さらに、BaV₁₀O₁₅系と同様なV三量体形成を伴う軌道秩序を示すBaV₁₃O₁₈系においても、相転移におけるスローダイナミクスを見出した。しかしBaV₁₃O₁₈系においては、相体積の時間依存性がBaV₁₀O₁₅系のそれよりも緩やかであることが分かった。これはBaV₁₃O₁₈系においては相転移にともなってtwinが形成し、それにとまって不均一な応力が発生するためであると考えられる。

(2) 一軸歪下での光学反射率スペクトル変化と軌道相関

T. Saiki *et al.*, Phys. Rev. B 101, 121111(R) -1~5 (2020).

スピン(磁化)と共役な関係にある外場は磁場であり、電気分極と共役な関係にある外場は電場である。その観点から言うと、軌道の縮退は歪によって解けるため、軌道と共役な外場は一軸歪である。しかし、軌道自由度に関して一軸歪下での測定を行うことは、測定の困難さもあって、バルク結晶に対してはこれまでにほとんどなされていなかった。

我々は、 piezoelectricity を用いて一軸歪を印加した状態で光学反射率スペクトルを測定できるシステムを構築し、130 K で軌道秩序を起こす BaV₁₀O₁₅ の単結晶について室温で一軸歪下での反射率スペクトル測定を行った。その結果、一軸歪の印加によって、反射率スペクトルがほぼ等方的に変化し、それが温度低下による

スペクトル変化とほぼ対応ことを見出した。さらに、直方晶である BaV₁₀O₁₅ の 3 軸にそれぞれ一軸歪を印加した結果、転移温度以上で最も大きな格子定数の温度変化を示す b 軸方向に一軸歪を印加した場合が、もっとも大きなスペクトル変化を示すことを見出した。また、piezoelectricity による一軸歪印加に伴う、ポアソン比に基づく垂直方向

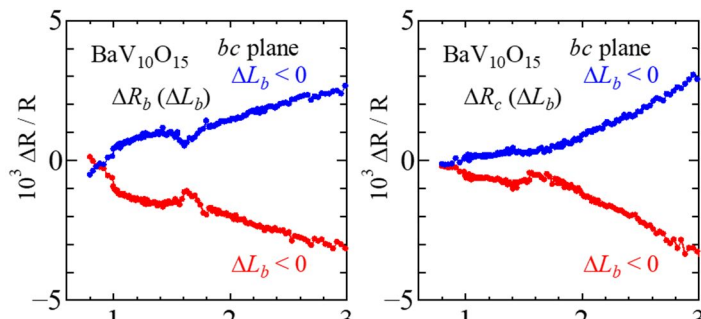


図 2 BaV₁₀O₁₅ における一軸歪下での光学反射率スペクトル変化。いずれも bc 面上の反射率スペクトルで、一軸歪の方向は b 軸方向。赤が引張歪、青が圧縮歪。偏光方向が左図は b 軸、右図は c 軸。

の歪の影響も考慮して、純粋な一軸歪に由来する反射率変化スペクトル変化を抽出することにも成功した。

これらの結果は、軌道間の相互作用（軌道の2次）が歪の1次と結合（軌道歪結合）しており、転移温度以上でも軌道相関が発達すると考えることで理解できる。すなわち、歪を印加することによって軌道歪結合を通じて軌道間相関が発達し、それは温度の低下に伴う軌道相関の発達と同等であること、また転移温度以上の格子定数の温度変化は、軌道相関の発達により軌道歪結合を通じて歪が増大することに由来すること、さらに軌道歪結合が最も大きいのがb軸方向の歪であること、として説明ができる。このことは、軌道相関（軌道揺らぎ）が物性に影響を与えていること、さらにそれを歪という外場によって制御できることを意味している。

(3) 光誘起相転移の選択則と相転移に伴う歪の効果

T. Saiki *et al.*, Phys. Rev. B 105, 075134 (2022).

Ti₃O₅は室温では低温相であるβ相をとるが、温度を上げて行くに従い中間温度相のλ相、高温相のα相に相転移する。β相においては、Ti³⁺ (3d¹)の二量体（軌道秩序によって安定化）がc軸方向に存在するが、λ相においては原子が大きく動くことにより、このTi³⁺二量体が消失することが知られている。さらに、Ti₃O₅のナノ結晶に対してレーザーを照射することにより、β相とλ相の間の永続的な光誘起相転移が起こることも知られている。

我々はTi₃O₅単結晶に対してポンププローブ分光測定を行い、光誘起相転移の有無を調べた。その結果、ac面にa軸偏光のパルスレーザーを入射した場合は、光誘起によるスペクトル変化はあるものの、β相からλ相への相転移は起こらず、b相内に留まっていることが明らかになった。一方、ab面にa軸偏光のパルス光を照射すると、光誘起によるスペクトル変化はβ相からλ相へのスペクトル変化と一致し、光誘起相転移が起こっていることが明らかになった。

この違いは、Ti₃O₅がβ相からλ相へ相転移をする際、c軸の格子定数が5%程度という大きな変化を示すこと、さらに単結晶の面に対して光照射を行うと、光が照射された部分は、面内方向は1mm程度のサイズであるが、面に垂直方向は光の侵入長である100nm程度あることと関係していると考えられる。すなわち、c軸が面内方向にある場合、1mmの5%=50nm程度の変位を原子が起こす必要があるが、それは10⁻¹²s程度の時間スケールでは起こりえず、結果として相転移は抑制されることになる。一方、c軸が面に垂直方向にある場合、100nmの5%=5nm程度の変位は短い時間スケールでも起こることができるため、光誘起によって相転移が起こることになる。

Ti³⁺ (3d¹)の軌道秩序を伴う二量体を光によって壊すことが光誘起相転移の発端ではあるが、相転移の結果としての結晶歪と、光が照射した部分のサイズの関係により、光誘起相転移の有無が決まるという特異な選択則が存在することが明らかになった。

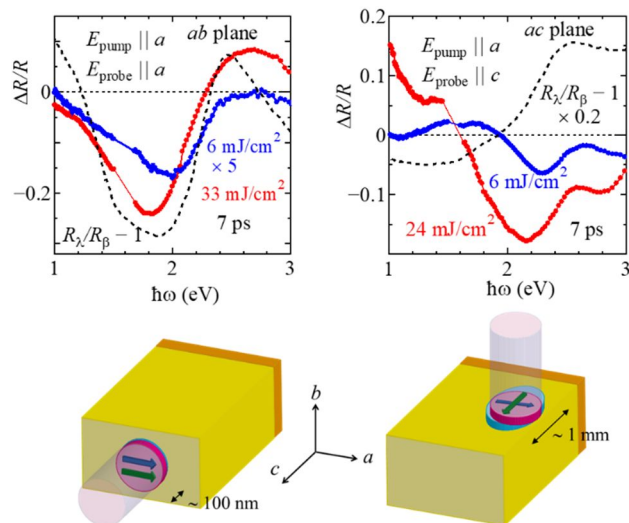


図3 Ti₃O₅における光誘起反射率スペクトル変化。左上はab面上でポンプ光もプローブ光も偏光方向がa軸方向、右上はac面上で、ポンプ光の偏光はa軸方向、プローブ光の偏光方向はc軸方向。点線は対応する偏光での相転移に伴うスペクトル変化。下は光と結晶方向の関係

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 2件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Saiki Takuo, Yoshida Taishi, Akimoto Kaoru, Indo Daigo, Arizono Mitsutoshi, Okuda Tetsuji, Katsufuji Takuro	4. 巻 105
2. 論文標題 Selection rule for the photoinduced phase transition dominated by anisotropy of strain in Ti305	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 75134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.105.075134	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 Iwamoto Kenta, Sekino Wataru, Ito Satomi, Katayama Yumiko, Ueno Kazunori, Katsufuji Takuro	4. 巻 91
2. 論文標題 Large Negative Magnetoresistance in Ba3-xEuxNb5015	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 33702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.91.033702	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 Kondoh Yuhki, Takei Ryosuke, Okuda Tetsuji, Ueno Kazunori, Katayama Yumiko, Saiki Takuo, Sekino Wataru, Kajita Tomomasa, Katsufuji Takuro	4. 巻 104
2. 論文標題 Metal-insulator transition in Ba3-xSrxNb5015	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.104.125128	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 Kajita Tomomasa, Kuwahara Hideki, Mori Shigeo, Katsufuji Takuro	4. 巻 3
2. 論文標題 Superstructures arising from V trimers with orbital ordering in BaV10015	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 33046
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.3.033046	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Katsufuji Takuro, Miyake Masayuki, Naka Makoto, Mochizuki Masahito, Kogo Sota, Kajita Tomomasa, Shimizu Yasuhiro, Itoh Masayuki, Hasegawa Takatoshi, Shimose Shunsuke, Noguchi Shunta, Saiki Takuo, Sato Takuro, Kagawa Fumitaka	4. 巻 3
2. 論文標題 Orbital and magnetic ordering and domain-wall conduction in ferrimagnet La ₅ Mo ₄ O ₁₆	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 13105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.3.013105	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Saiki Takuo, Funahashi Kazuma, Yamazaki Teruo, Kajita Tomomasa, Katsufuji Takuro	4. 巻 90
2. 論文標題 Pump-probe Spectroscopy with Uniaxial Strain for BaV ₁₀₀ 15	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 24704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.024704	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 Yasuda T., Kondo Y., Kajita T., Murota K., Ootsuki D., Takagi Y., Yasui A., Saini N. L., Katsufuji T., Mizokawa T.	4. 巻 102
2. 論文標題 Interplay between electronic correlation and atomic disorder in a low carrier density 4d transition-metal oxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 205133
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.205133	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 Takahama Ryusei, Ishii Toi, Indo Daigo, Arizono Mitsutoshi, Terakura Chieko, Tokura Yoshinori, Takeshita Nao, Noda Masaaki, Kuwahara Hideki, Saiki Takuo, Katsufuji Takuro, Kajimoto Ryoichi, Okuda Tetsuji	4. 巻 4
2. 論文標題 Structural, magnetic, transport, and thermoelectric properties of the pseudobrookite AlTi ₂₀₅ -Ti ₃₀₅ system	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 74401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.4.074401	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 Katsufuji Takuro, Kajita Tomomasa, Yano Suguru, Katayama Yumiko, Ueno Kazunori	4. 巻 11
2. 論文標題 Nucleation and growth of orbital ordering	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2324
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-16004-2	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Saiki T., Ohkubo S., Funahashi K., Yamazaki T., Kajita T., Katsufuji T.	4. 巻 101
2. 論文標題 Change in the optical spectrum of BaV10015 with applied uniaxial strain	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 121111R
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.121111	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 Katsufuji Takuro, Ikeda Hiroaki, Ashizawa Misa, Oike Michiyo, Kajita Tomomasa	4. 巻 89
2. 論文標題 Nonlinear Behavior in the Electrical Resistance of Strongly Correlated Insulators	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 44702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.044702	査読の有無 有
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 -

1. 著者名 Dash S., Enomoto H., Kajita T., Ono K., Horiba K., Kobayashi M., Kumigashira H., Kandyba V., Giampietri A., Barinov A., Stramaglia F., Saini N. L., Katsufuji T., Mizokawa T.	4. 巻 100
2. 論文標題 Temperature-dependent evolution of Ti 3d spectral features at surface of BaxTi8O16+	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125153
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.100.125153	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2件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Takuro Katsufuji
2. 発表標題 Novel optical response in d1 and d2 multimer systems
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Katsufuji
2. 発表標題 Anomalous magnetism and possible domain-wall conduction in La ₅ Mo ₄ O ₁₆
3. 学会等名 KTJ-Symposium 2020（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020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
研究分担者	奥田 哲治 (Okuda Tetsuji) (20347082)	鹿児島大学・理工学域工学系・准教授 (17701)	
研究分担者	溝川 貴司 (Mizokawa Takashi) (90251397)	早稲田大学・理工学術院・教授 (32689)	

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			
イタリア	ローマ大学			