

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25287090

研究課題名(和文) 擬三角格子上的新奇な秩序状態と特異な外場応答の探索

研究課題名(英文) Search for novel ordered states and anomalous response to the external field for quasi-triangular lattices

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) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：擬三角格子上的新奇な秩序状態として、(1) Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>V<sub>13</sub>O<sub>18</sub>の電荷整列と三量体相の競合と有効質量の重い金属相(2) Ba<sub>x</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>16</sub>におけるTi1次元鎖上のd電子の変調構造を見出した。また擬三角格子系の特異な外場応答として(c) 擬三角格子系Ti,V酸化物フォノン熱伝導度が軌道/電荷整列転移温度前後で普遍的な振舞を示すことと(d) 擬三角格子系Ti酸化物のポーロン伝導における光誘起効果が系の次元性に依存した振舞を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：We found (1) the competition between a charge-ordered phase and a trimer phase and an anomalous metallic state with the heavy effective mass in Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>V<sub>13</sub>O<sub>18</sub> and (2) the modulation of d electrons on the Ti 1D chain in Ba<sub>x</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>16</sub>, both of which are novel ordered phases on quasi-triangular lattices of transition-metals. We also found that (c) the phonon thermal conductivity of various titanates and vanadates with quasi-triangular lattices exhibit a universal behavior above and below the orbital/charge ordering temperature and (d) the photoinduced dynamics of polarons in various titanates with quasi-triangular lattices strongly depends on the dimensionality of the electronic structures.

研究分野：数物系科学

キーワード：軌道/電荷整列 遷移金属酸化物 熱電効果 光誘起効果

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物における電荷・軌道・スピン自由度がエンタングルすることによって生まれる新しい秩序状態について研究が進んでいた。こうしたエンタングルメントによって、非共役な外場による物性制御が可能になること、例えば磁場による電気抵抗制御、結晶構造制御、電気分極の制御等が知られていた。

このような状況下で、本申請代表者によって、 $3d^1$  や  $3d^2$  イオンが擬三角格子上に配置する系において新奇な秩序状態が見つかった。例えば  $BaV_{10}O_{15}$  において、 $T_c=130K$  で V が三量体を形成する相転移を起こし電気抵抗が 3 桁跳ぶことが知られていた。さらに  $BaV_{13}O_{18}$  では、 $T_c=200K$  で 13 個の V で形成されるユニットが、隣どうして非等価になる電荷整列相転移を起こし、 $T_c=70K$  で V 三量体を形成する別の相転移を起こすことが知られていた。すなわち、このような新奇な相転移が、三重縮退した  $t_{2g}$  軌道に 1 個または 2 個の電子があるイオンが擬三角格子を組む系で普遍的に観測されることが明らかになりつつあった。

2. 研究の目的

上記のような電軌道・スピン自由度を有する遷移金属イオンが擬三角格子上に配列する酸化物において、新奇な秩序状態を発現する物質を創成する。その良質な巨大単結晶を作製し、多角的な実験手法によって、エキゾチック状態の可能性を含む新奇な秩序状態の本質を明らかにする。さらに、そうしたエキゾチック相において、エネルギー的に縮退した状態が多数あることに由来する特異な外場応答の探索を行う。

3. 研究の方法

擬三角格子の新奇な秩序状態について (1) 物質探索と単結晶合成 (2) 秩序状態の解明 (3) 特異な外場応答の探索 の 3 点を柱として研究を行う。オリジナルな物質の開発と精密な実験のための単結晶の合成を行う。創成された物質のエキゾチック秩序状態の物理の解明のために、様々な実験手法を用いることにより、多角的な観点から研究を行う。電子線回折実験では幅広い運動量空間において超格子点の探索とその温度変化を観察する。さらに単結晶を用いた NMR 実験によって、スピン/軌道状態を明らかにする。また、光学測定により秩序状態における電子状態を明らかにする。

さらに、こうした系の秩序状態の不安定性、すなわちエネルギー的に縮退した状態が多数あることに由来する特異な外場応答の探

索を行う。特に、軌道自由度や非整数価数(電荷)の自由度に由来する特異な熱物性を探索する。さらに、有限周波数における強電場効果とも言うべき新奇な光誘起現象の探索を、ポンププローブ分光法を用いて行う。

4. 研究成果

(1)  $Ba_{1-x}Sr_xV_{13}O_{18}$  の新奇な基底状態と秩序相の競合 (T. Kanzaki and T. Katsufuji et al., Phys. Rev. B 89, 140401(R) (2014))

$BaV_{13}O_{18}$  は V の平均価数が +2.62 (d 電子数が 2.38) であり、それが擬 fcc 格子 (擬三角格子 c 軸方向に fcc 的に積層させたもの) を形成する六方晶の結晶構造をとる物質である。我々のこれまでの多結晶による研究により、この物質は  $T_{co}=200K$  付近で単位胞が 2 倍になる電荷整列的な相転移があることが知られていた。さらに Ba サイトを Sr で置換すると  $T_{tr}=70K$  付近の低温で V 三量体を形成する相転移が現れること、また Sr 濃度を増やすと V 三量体転移温度が上昇して、電荷整列相転移が消失することなどが知られていた。一方、多結晶による研究では、 $BaV_{13}O_{18}$  には三量体転移があるのかどうか、あるいはその基底状態が何であるのかが明らかになっていなかった。

我々は新たにこれらの物質の単結晶のフローティングゾーン法による合成に成功し、その物性を調べた。その結果、ストイキオメトリーに近い  $BaV_{13}O_{18}$  は  $T_{tr}=70K$  と  $T_{co}=200K$  の双方の相転移があるが、オフストイキオメトリーな試料は三量体相転移が消失して、 $T_{co}=200K$  の電荷整列相転移のみが残ることが分かった。三量体相転移が存在する試料では、 $T_{tr}$  で面内の抵抗率  $\rho_a$  が減少する一方、面間の抵抗率  $\rho_c$  が増加するという、異方的な振舞を示すことが分かった。さらに三量体相転移が消失した物質の基底状態が金属状態であることが、電気抵抗測定および比熱の測定から明らかになった。

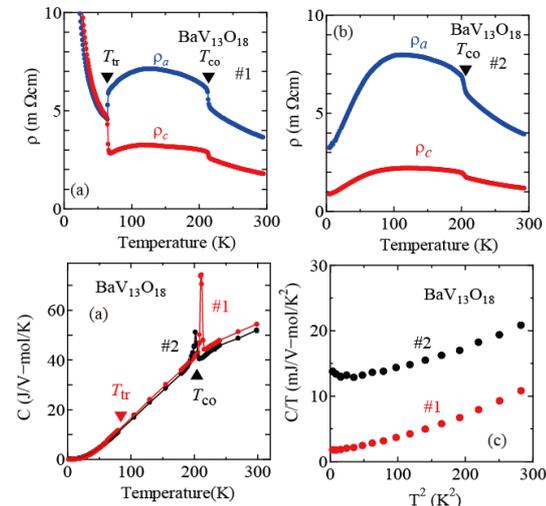


図1 BaV<sub>13</sub>O<sub>18</sub>の電気抵抗率と比熱

さらに三量体相転移が消失した物質の光学測定を行った結果、 $T_{co}=200\text{K}$  以下で光学伝導度スペクトルの  $0.2\text{eV}$  以下のスペクトル強度が減少するものの完全なギャップは開かないこと、金属状態を示すドルーデスペクトルは  $0.01\text{eV}$  までは観測されないことなどが明らかになった。これらの結果を合わせると、三量体相転移が消失した物質の基底状態は準粒子の有効質量が比較的重い状態となっていることが分かった。

一方、Sr をドープした  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{13}\text{O}_{18}$  の単結晶試料では、多結晶の場合と同様に  $x$  の増加とともに三量体相転移温度が上昇した。 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{13}\text{O}_{18}$  の試料で光学測定を行った結果、 $T_{tr}$  で光学伝導度スペクトルの  $0.5\text{eV}$  以下のスペクトル強度が大きく抑制されることが明らかになった。また NMR の測定から、スピン帯磁率 (Knight shift) スピン緩和率 ( $1/T_1T$ ) がいずれも三量体転移以下で抑制されることが明らかになった。

(2) ホランダイト  $\text{Ba}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16+\delta}$  の新奇な電子相転移 (R. Murata, T. Okuda, S. Mori, and T. Katsufuji et al., Phys. Rev. B 92, 220408(R) (2015))

ホランダイト  $\text{A}_2\text{B}_8\text{O}_{16}$  は  $\text{BO}_6$  を形成する B サイトの三角格子から 2 列を取り出した Ti の二重鎖を基本とする 1 次元構造をとる。これまでに V や Cr を B サイトに持つホランダイト構造は盛んに研究されており、1 次元に由来する特徴的な電子相転移が観測されていたが、d 電子が少ない Ti のホランダイト酸化物についてはほとんど研究が成されていなかった。我々は  $\text{Ba}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16+\delta}$  の単結晶をフローティングゾーン法によって作製し、その物性を調べた。その結果、 $T_c=200\text{K}$  付近に電子相転移があり、 $T_c$  で電気抵抗率と帯磁率に異常が現れること、熱起電力は室温で鎖方向が  $-130\text{mV/K}$ ,  $-200\text{mV/K}$  で、 $T_c$  以下で絶対値が増加すること、熱伝導度は  $T_c$  以上では温度低下とともに減少する  $k$  が、 $T_c$  以下で増大に転ずること、などが明らかになった。さらに放射光粉末 x 線回折実験の結果から、 $T_c$  以下で正方晶から単斜晶へ構造相転移することが明らかになった。

この電子相転移の起源について明らかにするために、 $\text{Ba}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16+\delta}$  ( $x=1.06$ ,  $\delta=0.15$ , Ti1 個あたりの電子数  $n=0.18$ ) の試料について電子線回折実験を行った。その結果、 $T_c$  より高温では 9 倍周期の超格子ピークが現れるが、 $T_c$  以下では 5 倍周期に変化することが分かった。この 5 倍周期は  $1/n$  にほぼ対応しており、Ti の d 電子密度の変調構造である、すなわち 1 次元鎖上の d 電子の電荷秩序であると考えられる。一方、 $T_c$  より上の温度の 9 倍周期は A サイトの欠損した Ba の秩序構造であると考えられる。すなわち、この物質では Ti の d 電子の変調構造が現れることによって Ba の秩序構造も変化するという、興味深い現象を

示すことが明らかになった。

さらに、光学スペクトルを測定した結果、 $1\text{eV}$  付近に d 電子の鎖方向へのホッピング伝導に対応するポーラロンピークが現れること、 $T_c$  以下では  $0.4\text{eV}$  以下のスペクトル強度が減少して、その分が  $2\text{eV}$  付近に移動することが分かった。これらの結果より、1 次元上の d 電子の電荷秩序に伴う電子構造の変化が明らかになった。

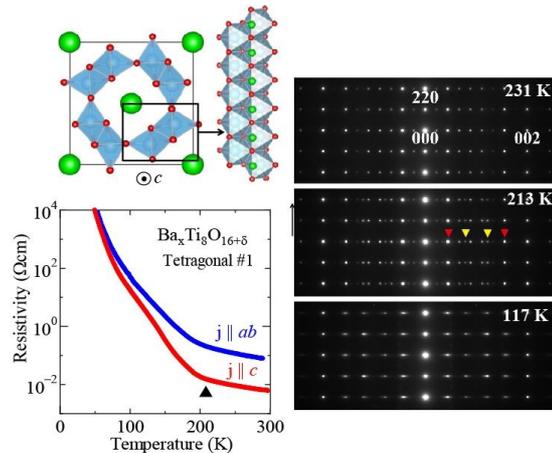


図2  $\text{Ba}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16+\delta}$  の結晶構造、電気抵抗率、電子線回折

(3) 擬三角格子系 Ti, V 酸化物の軌道/電荷整列に見られるフォノン熱伝導度の普遍的な振舞 (T. Katsufuji and T. Okuda et al., J. Phys. Soc. Jpn. 85, 013703 (2016))

d 電子の軌道/電荷整列は、一般的にはそれに伴う格子の変化を回折実験によって捉える実験方法が一般的であるが、直接軌道や電荷を観測する方法として共鳴 x 線回折実験がある。一方、軌道/電荷整列によって普遍的な変化を示すマクロ物性というのは実は少ない。例えば電気抵抗や帯磁率が軌道/電荷整列によって変化する例が数多く知られているが、その変化の仕方は物質によって様々である。

我々は、これまでに我々自身が見出してきた軌道/電荷整列物質、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_{13}\text{O}_{22}$ ,  $\text{Ba}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16+\delta}$ ,  $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ ,  $\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$  などについて、熱起電力と熱伝導度を測定した。これらの物質はいずれも低温で d 電子の軌道/電荷整列を起こすが、最低温では  $\text{Ba}_2\text{Ti}_{13}\text{O}_{22}$ ,  $\text{BaV}_{13}\text{O}_{18}$  は金属であるが、 $\text{Ba}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16+\delta}$ ,  $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$  は絶縁体であるといった違いがある。一方、フォノン熱伝導度(熱伝導度から電気伝導度とヴィーデマン-フランツ則から求めた電子熱伝導度を引いたもの)はいずれの物質においても、 $T_c$  以上では温度とともに低下するが、 $T_c$  以下で増大に転ずることが分かった。この振舞は、軌道/電荷揺らぎが熱キャリアーである音響フォノンを散乱し、その揺らぎが  $T_c$  に向かって増大することによってフォノン熱伝導度が減少すること、 $T_c$  以下では軌道/電荷が長距離秩序することによる揺らぎが抑制されて音響フォノンが散乱されなくなり、フォノン熱伝導度

が増大することによって説明される。これらの実験から、フォノン熱伝導度が軌道/電荷整列において普遍的な振舞を示すマクロ物性であることが明らかになった。

さらにこれらの物質においては、 $d$  軌道の縮退に由来する大きな熱起電力が普遍的に観測されることが分かった。これらのことは、軌道/電荷揺らぎによって熱伝導度が抑制される一方、軌道縮退によって熱起電力が増大しているため、熱電材料として有望であることを意味している。

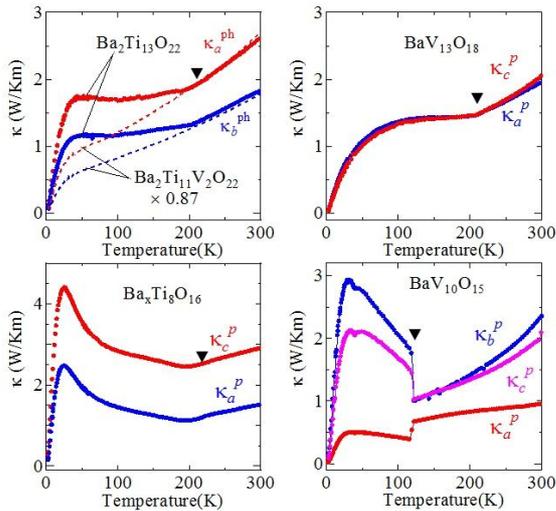


図3 様々なTi酸化物、V酸化物のフォノン熱伝導度

(4) 擬三角格子系Ti酸化物のポーラロン伝導における光誘起効果 (N. Yamaguchi and T. Katsufuji et al., submitted.)

擬三角格子系のTi, V酸化物は多くの場合、遷移金属の平均価数が非整数であり、そのため理論上は金属となるが、多くの場合はドルーデ的な伝導ではなくポーラロン伝導に支配されている。さらにそのようなポーロンが秩序化したものが軌道/電荷整列と考えることができる。

我々は擬三角格子系酸化物のうち、 $Ba_2Ti_{13}O_{22}$ ,  $Ba_xTi_8O_{16+\delta}$ を取り上げて、それらの物質の光誘起効果を調べた。この2つの物質はいずれもTiの電子数が1以下( $Ba_2Ti_{13}O_{22}$ が $n=0.92$ 、 $Ba_xTi_8O_{16+\delta}$ が $n=0.2$ )であり、光学スペクトルでもポーロンの吸収に対応するピークが( $Ba_2Ti_{13}O_{22}$ では $\hbar\omega=0.5\text{eV}$ 、 $Ba_xTi_8O_{16+\delta}$ では $\hbar\omega=0.9\text{eV}$ )に観測される。さらにいずれの物質でも $T_c=200\text{K}$ 付近で電子相転移を起こす。一方、 $Ba_xTi_8O_{16+\delta}$ では結晶構造が1次元的であり電気伝導度も1次元的な異方性を示すが、 $Ba_2Ti_{13}O_{22}$ ではTiが3次元的なネットワークを形成し異方性も小さい。

これらの物質にTiサファイアレーザーからのパルス幅140fs、波長795nmのパルスをポンプ光として照射し、その後同じレーザーから出て白色化されたプローブ光の反射率

を測定することにより、光誘起光学スペクトル変化を測定した。その結果、3次元系である $Ba_2Ti_{13}O_{22}$ ではポンプ光照射直後(0.3ps以内)にポーロン吸収ピークの幅が増大してその後そのままの状態であるのに対して、1次元系である $Ba_xTi_8O_{16+\delta}$ では、ポンプ光照射後0.3ps以内に0.9eV付近のポーロン吸収ピークと $T_c=200\text{K}$ での電荷整列に由来する2eV付近のピークが双方抑制された後に、1-2psの間にポーロン吸収ピークの強度は復活するが、2eVのピークは抑制されたままであることが分かった。

このような違いは、系の次元性に違いに由来する、すなわち1次元系では電子相転移による電荷ギャップが大きいためポーロン吸収ピークより高エネルギー側にピークが現れるのに対して、3次元系では電荷ギャップがポーロンの束縛エネルギーより小さく、そのためポーロン吸収ピークのみによってスペクトルが支配されているためであると考えられる。

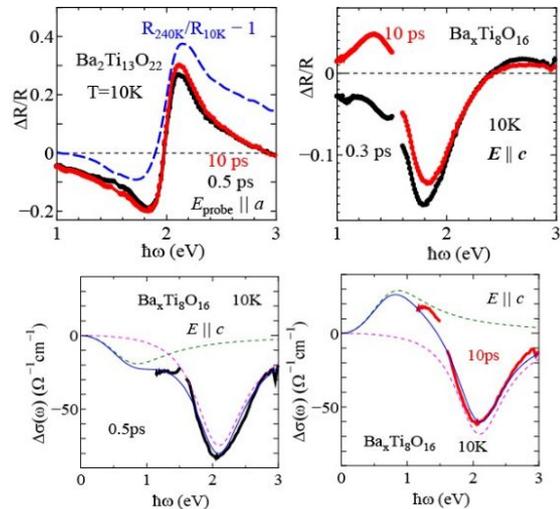


図4  $Ba_2Ti_{13}O_{22}$ と $Ba_xTi_8O_{16+\delta}$ の光誘起スペクトル

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12件)

以下すべて査読あり

- R. Koborinai, S. E. Dissanayake, M. Reehuis, M. Matsuda, T. Kajita, H. Kuwahara, S.-H. Lee, and T. Katsufuji "Orbital Glass State of the Nearly Metallic Spinel Cobalt Vanadate", Phys. Rev. Lett. 116, 037201-1~5 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.037201  
T. Katsufuji, T. Okuda, R. Murata, T. Kanzaki, K. Takayama, and T. Kajita "Universal Behaviors of the Phonon Thermal Conductivity Associated with Charge/Orbital Ordering in Transition-Metal Oxides", J. Phys. Soc. Jpn. 85, 013703-1~5 (2016). DOI: 10.7566/JPSJ.85.013703

R. Murata, T. Sato, T. Okuda, Y. Horibe, H. Tsukasaki, S. Mori, N. Yamaguchi, K. Sugimoto, S. Kawaguchi, M. Takata, and T. Katsufuji, “Electronic phase transition in hollandite titanates  $Ba_xTi_8O_{16+\delta}$ ”, Phys. Rev. B 92, 220408(R)-1~5 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.220408

H. Nishihara, A. Furuhashi, N. Yamaguchi, R. Koborinai, and T. Katsufuji, “Coupling between Mott excitation and d-d transitions in  $CoV_2O_4$ ”, Phys. Rev. B 92, 140401(R)-1~5 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.140401

T. Konishi, K. Kobayashi and T. Katsufuji, “Long-time relaxation of the magnetization in a pure crystal magnet  $La_5Mo_4O_{16}$ ”, Phys. Rev. B 92, 020419(R)-1~5 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.020419

T. Ito, Y. Shimada, and T. Katsufuji, “Magnetoresistance in a doped Mott-Hubbard system:  $RTiO_3$ ”, Phys. Rev. B 91, 024411-1~5(2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.91.024411

Y. Ishitsuka, T. Ishikawa, R. Koborinai, T. Omura, and T. Katsufuji, “Comparative studies of the thermal conductivity of spinel oxides with orbital degrees of freedom”, Phys. Rev. B 90, 224411-1~6 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.224411

T. Kanzaki, J. Fujioka, Y. Tokura, H. Kuwahara, and T. Katsufuji, “Anomalous metallic ground state in  $BaV_{13}O_{18}$ ”, Phys. Rev. B 89, 140401(R)-1~5(2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.89.140401

T. Ueno, J. Kim, M. Takata, and T. Katsufuji, “Effect of Offstoichiometry on the Physical Properties of  $Sr_2VO_4$ ”, J. Phys. Soc. Jpn. 83, 034708-1~5 (2014). DOI: 10.7566/JPSJ.83.034708

K. Takubo, Y. Onishi, A. Furuhashi, A. Nogami, and T. Katsufuji, “Photoinduced dynamics of spinel  $MnV_2O_4$ ”, Phys. Rev. B 88, 214416-1~7 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.214416

A. Furuhashi, H. Nishihara, K. Takubo, and T. Katsufuji, “Photoinduced dynamics in spinel and pyrochlore vanadates as Mott-Hubbard insulators with magnetic ordering”, Phys. Rev. B 88, 060410(R)-1~5(2013). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.060410

K. Takayama, T. Koyama, S. Mori, K. Kato, M. Takata, J. Fujioka, Y. Tokura, J. Miyazaki, and T. Katsufuji, “Electronic Phase Transition and an Anomalous Ordered Phase in  $Ba_2Ti_3O_{22}$  with  $3d^1$  Ions on a Triangle-Based Lattice”, Phys. Rev. Lett. 110, 196405-1~5 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.196405

[学会発表](計6件)

勝藤拓郎 “軌道・電荷整列物質と熱物性”, 日本物理学会 2015 年秋季大会シンポジウム, 2015.9.17, 関西大学(大阪府吹田市)

T. Katsufuji, “Anomalous Magnetic and Transport Properties in A Layered Magnet:  $La_5Mo_4O_{16}$ ” (invited), The 15th Taiwan-Japan-Korea Symposium on Strongly Correlated Electron Systems, 2015.3.27, Hsinchu (Taiwan)

T. Katsufuji “Competing phases in  $BaV_{13}O_{18}$  with V quasi-fcc lattice” (invited), SMEC2015, 2015.3.10, Fort Lauderdale (USA)

T. Katsufuji “Photoinduced dynamics of spinel  $MnV_2O_4$  as a spin-orbital coupled system” (invited), 14th Korea-Japan-Taiwan Workshop on SCES, 2014.2.23, Muju (South Korea)

勝藤拓郎 “遷移金属酸化物における  $t_{2g}$  軌道の自由度がもたらす新奇物性” 物性研究所短期研究会「強相関電子系における局所対称性の破れと量子物性」, 2013.11.28, 東京大学物性研究所(千葉県柏市)

T. Katsufuji, “Orbital ordering and trimerization in various vanadates with V ions on triangle-based lattices”, LBPMS2013, 2013.8.29, つくば国際会議場(茨城県つくば市)

## 6. 研究組織

### (1) 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

### (2) 研究分担者

森 茂生 (MORI, Shigeo)  
大阪府立大学・工学研究科・教授  
研究者番号: 20251613

### (3) 連携研究者

奥田 哲治 (OKUDA, Tetsuji)  
鹿児島大学・理工学研究科・准教授  
研究者番号: 20347082