

バナジウム酸化物に特有の多重基底状態競合をもたらす 新奇量子物性の探究

The study of novel quantum phenomena caused from
the competition among multiple ground states in vanadium oxides

上田 寛 (UEDA YUTAKA)
東京大学・物性研究所・教授



研究の概要

バナジウム酸化物に特有の多重基底状態競合をもたらす新奇量子物性（電荷秩序とスピン・ギャップ形成を伴う相転移、悪魔の階段状電荷整列転移、電荷秩序転移と超伝導、軌道秩序誘起（スピン）・パイエルス転移、量子スピン現象など）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い、 t_{2g} 電子が示す電子相関効果についての理解を深める。

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) NaV_2O_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) ZnV_2O_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) MgTi_2O_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を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

（主な購入設備等を含む）

- (1) 物質合成と単結晶育成（ガス循環精製装置付パージ型グローブボックス）。
- (2) 高圧環境も含めた物質の構造評価（封入管式X線発生装置およびX線実験用液体窒素ガス吹付装置）。
- (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（低温・強磁場・超高压発生装置、比熱測定装置）。
- (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. これまでの成果

（図・写真等含めても良い）

(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。

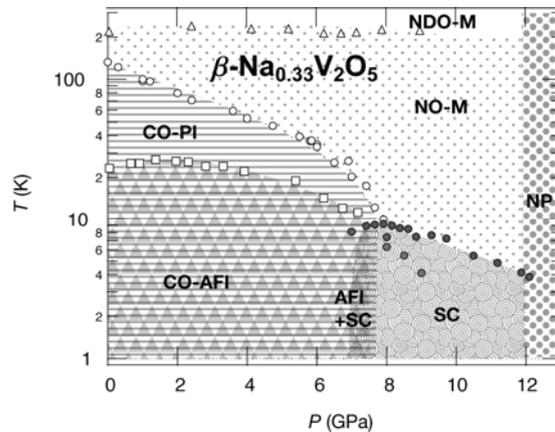


図1. $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の温度(T)–圧力(P)相図。

[4. これまでの成果 (続き)]

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いる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。この超伝導はわずかのAイオン不定比性によって消失し、BCSというよりエキゾチック超伝導の可能性を示唆している。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+} (= Ca, Sr)物質では、同様に加圧により電荷秩序転移は抑えられるが、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、この新相の基底状態は金属反強磁性である。また、 A^{+} (= 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、新金属相、電荷秩序相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+} (= 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。

(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。金属絶縁体転移は結晶構造変化を伴う1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2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1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2次転移で、2割以上のRb置換で消失する。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、この絶縁体相は低温で反強磁性に転移する。また、 Cr^{3+} と Cr^{4+} の混合原子価物質 $K_2Cr_8O_{16}$ の合成と単結晶育成に成功し、金属強磁性転移、強磁性金属絶縁体転移という新奇な逐次相転移を見出した。

5. 今後の計画

(1) 引き続きベータバナジウムブロンズにおける微視的電子状態、多重基底状態競合を明らかにし、新奇な量子物性を探究する。特に、圧力誘起超伝導の特性を明らかにする。

(3) ホランダイトについて、圧力-温度相図での基底状態競合および微視的電子状態を明らかにし、新奇な量子物性の探究を行う。

(3) 新奇な物性を示す新物質開発を行う。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)
(研究代表者は太字、研究分担者は二重下線、連携研究者は一重下線)

- (1) T. Suzuki, I. Yamauchi, Y. Shimizu, **M. Itoh**, N. Takeshita, C. Terakura, H. Takagi, Y. Tokura, T. Yamauchi, and **Y. Ueda**, High-pressure ^{51}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, **79**, 081101(R)/1-4, 2009.
- (2) **Y. Ueda** and T. Yamauchi, Superconductivity, charge order and magnetic transitions under high pressure in vanadium bronzes, J. Physics: Conference Series, **121**, 052005/1-4, 2008.
- (3) T. Yamauchi and **Y. Ueda**, Superconducting β (β')-vanadium bronzes under pressure, Phys. Rev. B, **77**, 104529/1-18, 2008.
- (4) T. Waki, M. Takigawa, T. Yamauchi, J. Yamaura, H. Ueda, **Y. Ueda**, Site-selective NMR in the quasi-1D conductor $\beta\text{-Sr}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$, J. Physics and Chemistry of Solids, **68**, 2143-2147, 2007.
- (5) **Y. Ueda**, M. Isobe, T. Yamauchi and H. Ueda, Rich Behaviors of Vanadium Oxides under High Pressure, J. Phys. Soc. Jpn., **76**, Suppl. A 100-103, 2007.
- (6) 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, **75**, 014437/1-5, 2007.
- (7) 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}Na NMR study of a single crystal, Phys. Rev. B, **74**, 054434/1-14, 2006.
- (8) 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., **75**, 073801/1-4, 2006.

ホームページ等

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