

# 研究報告書

## 「遷移金属酸化物の軌道自由度と光の相互作用」

研究期間：平成19年9月～平成23年3月

研究者：勝藤 拓郎

### 1. 研究のねらい

遷移金属酸化物には、電子が縮退した複数の d 軌道のどれを占めるかという自由度(軌道自由度)が存在する。こうした軌道自由度は、結晶構造、誘電性などの様々な物性を支配することが知られている。この軌道自由度が光とどのような相互作用を持つかを調べることは、基底状態としての軌道状態、およびそこから励起状態の詳細と密接に関連しており、基礎研究として興味深いのみならず、応用の観点からも重要である。本研究では、このような軌道自由度と光の相互作用に関して、「物質開発」と「光学測定」の双方を平行して行うことによって基礎的な知見を得ることを目指した。特に、(1)軌道自由度に由来する新しい物性を示す物質の開発 (2)軌道自由度を持った物質の電子構造の光学的手法による研究 (3)軌道自由度を持った物質の新奇光学応答の開拓 を 3 本の柱として、遷移金属酸化物における軌道自由度と光の間の相互作用の研究を進めた。

### 2. 研究成果

#### (1)軌道自由度に由来する新しい物性を示す物質の開発

Vの三角格子二層を基本構造とするBaV<sub>10</sub>O<sub>15</sub>の良質な大型単結晶をフローティングゾーン法によって作製することに成功した。この単結晶を測定した結果、120K付近の構造相転移温度で電気抵抗が 1000 倍に増大することを見出した(図 1 左上)。粉末x線構造回折実験の結果、この構造相転移では、ほぼ正三角形を形成する3つのVイオン間の結合長が短くなり、三量体を形成することを明らかにした。また共鳴x線散乱実験の結果、この三量体においてVの t<sub>2g</sub>軌道が軌道整列していることを明らかにした(図 2)。一方、BaをSrで置換したSrV<sub>10</sub>O<sub>15</sub>においては、低温まで三量体構造相転移が起こらないことを見出した。

さらに物質開発を進めた結果、同様な三量体を形成する物質として、A<sub>2</sub>V<sub>13</sub>O<sub>22</sub> (A=Ba,Sr)とSrV<sub>13</sub>O<sub>18</sub>を見出した。A<sub>2</sub>V<sub>13</sub>O<sub>22</sub>は、本研究によって初めて合成された系であり、Vの三角格子三層を基本構造とする。A=Baでは 290K、A=Srでは 380K以下で抵抗が増大し、帯磁率が大きく減少することを見出した(図 1 右上)。またx線回折実験によって、この転移温度でV三量体を形成することを明らかにした(図 1 右下)。一方、V三角格子無限層(=面心立方格子)を基本構造とするSrV<sub>13</sub>O<sub>18</sub>においては、270K以下で三量体相転移を起こすことを見出し、さらに、転移温度より高温側は4つのVイオンが

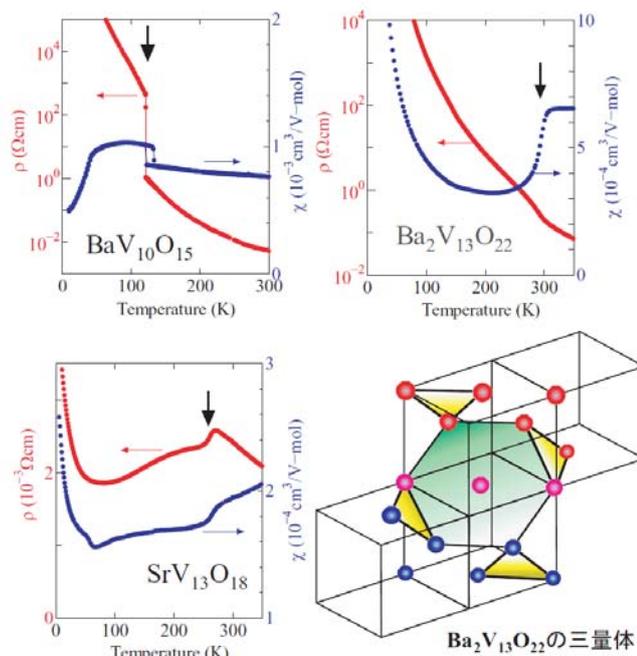


図1. 3つの系での三量体相転移(太矢印)にともなう電気抵抗率(赤)と帯磁率(青)の異常。右下:Ba<sub>2</sub>V<sub>13</sub>O<sub>22</sub>における三量体(黄色)の様子。

クラスターを形成するV四量体で特徴づけられることを明らかにした。また、三量体の転移温度以下で、電気抵抗が減少することも見出した。(図1左下)

これらの研究から、 $V^{3+}$ イオン、すなわち $d^2$ 電子が三角格子上にある系においては、三量体を形成する軌道整列が普遍的に起こることが、実験的に明らかになった。こうした三量体は、「固体中のイオンがつくる分子」ととらえることができ、本研究によって得られた新たな概念である。

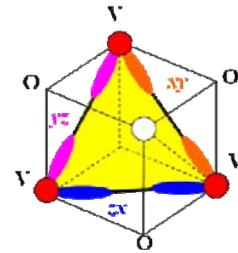


図2. V三量体の軌道整列の模式図

### (2) 軌道自由度を持った物質の電子構造の光学的手法による研究

V三角格子二層系 $BaV_{10}O_{15}$ の単結晶試料を用いて光学反射率測定を行い、クラマースクローニッチ変換によって光学伝導度スペクトルを求めた。その結果、120KのV三量体相転移温度よりかなり高温から連続的に低エネルギーのspectral weightが減少すること、三量体相転移に伴って不連続にスペクトルが高エネルギー側にシフトし、電子状態に0.3eV程度のギャップが開く様子を明らかにした(図3)。一方、同じ結晶構造であるが三量体相転移を起こさない $SrV_{10}O_{15}$ においては、低温まで連続的に低エネルギーのspectral weightが減少することを見出した。

また、57Kで軌道整列とスピン整列が同時に起こるスピネル型 $MnV_2O_4$ に関して同様な測定を行い、軌道整列に伴ってスペクトルが異方的に変化することを見出し、これが軌道整列に伴う異方的な電子構造の変化に対応することを明らかにした。

これらの研究は、軌道整列の電子構造が、ギャップと異方性によって特徴づけられることを示している。

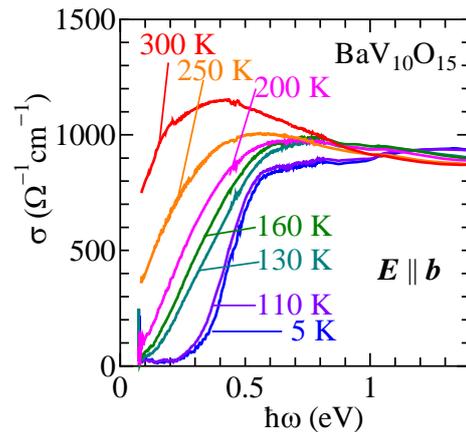


図3.  $BaV_{10}O_{15}$ の光学伝導度スペクトルの温度依存性

### (3) 軌道自由度を持った物質の新奇光学応答の開拓

ポンププローブ時間分解光学反射率測定によって、軌道自由度に関する新奇な光誘起状態の探索を目指した。ポンプ光としてTi:サファイヤレーザーと再生増幅器からの波長780nm、パルス幅130fs、繰り返し周波数1kHzのパルスレーザーを用い、プローブ光として水の自己位相変調を用いて波長変換した0.9eV-2.5eVの光を用いる測定システムを立ち上げた。

試料としては、120K以下で三量体相転移を起こすV三角格子二層系 $BaV_{10}O_{15}$ を選んだ。転移温度以下でポンプ光を照射すると、照射後1ps程度で低エネルギー側( $h\omega < 1.4$  eV)では反射率が上昇し、高エネルギー側( $h\omega > 1.4$  eV)では反射率が減少することを見出した。さらに、1ps以降ではほとんど反射率が変化しないことも分かった(図4左)。こうしたポンプ光照射に伴う反射率変化を $h\omega$ に対してプロットすると、5Kと250Kの反射率スペクトルの差とほぼ一致することがわかった(図4右)。この

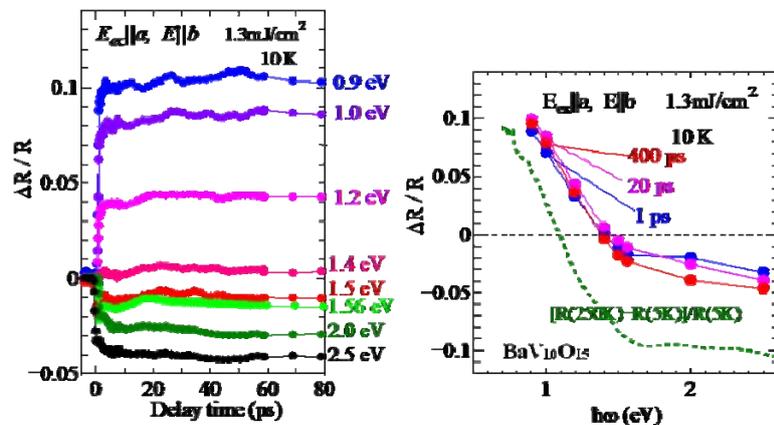


図4  $BaV_{10}O_{15}$ のポンププローブ反射率測定の結果。左はポンプ光照射後の反射率の時間変化。右は反射率の変化のプローブ光の $h\omega$ 依存性。

ことは、ポンプ光照射によって系が低温相(三量体相)から高温相への変化していること、すなわちポンプ光照射によって1ps以内に三量体が壊れていることを示している。

同様の実験を、同じ構造であるが三量体相転移を起こさない $\text{SrV}_{10}\text{O}_{15}$ に対して行ったところ、1ps程度で起こる反射率の変化が、10ps程度の緩和時間で振動しながら減衰することを見出した。この結果は、試料表面にできた光誘起状態が弾性波的に試料内部へpropagateしていくモデルで解釈できる。この $\text{BaV}_{10}\text{O}_{15}$ と $\text{SrV}_{10}\text{O}_{15}$ の実験結果の違いは、光誘起によって相転移が起こる場合と、単に光誘起状態が生成する場合との、質的な差を示したものである。

また、57Kで軌道整列とスピン整列が同時に起こるスピネル型 $\text{MnV}_2\text{O}_4$ に関しても同様な時間分解ポンププローブ反射率測定を行った。Tetragonalである軌道整列相のac面にポンプ光を照射したところ、プローブ光の偏光方向に依存する異方的な反射率変化を見出した。これは、ポンプ光照射によって軌道整列が融けて、系が等方的になったことを意味する。また、このような軌道整列の融解が、ポンプ光強度に対してしきい値的に起こることを見出した。

### 3. 今後の展開

$\text{MnV}_2\text{O}_4$ のように軌道整列によって系の対称性が下がる場合には、軌道整列の方向がドメインを形成し、その方向をポンプ光の偏光によって制御できる可能性がある。これは光学スイッチなどへの応用の観点からも重要な現象である。これまでのところ、 $\text{MnV}_2\text{O}_4$ においては、ポンプ光の偏光方向に依存する反射率変化は観測されておらず、軌道整列の方向をポンプ光の偏光によって制御できる可能性については否定的である。この原因として、 $\text{MnV}_2\text{O}_4$ では軌道と格子の結合が強すぎるため、格子と結合して安定化した軌道整列の方向を光の電場では変えられない、という可能性が考えられる。今後は、ドーピングによって軌道整列と格子の結合を弱めた系を作製することにより、軌道整列の方向をポンプ光の偏光によって制御することを目指す。

### 4. 自己評価

当初の研究計画において掲げた、(1)物質開発 (2)光学測定 (3)新奇光誘起現象の探索のそれぞれに関して、着実な成果を挙げたと考えている。特に、物質開発においては、三量体転移という現象を、3つの異なる物質系において見出すことができ、「固体内分子」という新たな概念を提案できたのは望外であった。また、さきがけの予算の大半を使って立ち上げた時間分解ポンププローブ分光装置は順調に稼働しており、研究期間内の成果はもちろん、さきがけ研究期間が終わった後も成果を挙げ続けることを期待している。研究計画に掲げた中で唯一、顕微分光法を用いた軌道秩序相ドメインの空間依存性の研究はほとんど手つかずの状態で行ったため、これは今後の課題である。一方、本来は「発見的」な成果を挙げることを目論んで始めた研究であったが、特に光誘起現象においては着実な成果を挙げることを優先しすぎたために、今後の新たな展開の芽という観点からすると、若干物足りない成果であったかもしれない。このさきがけ研究を土台にして、より大きな飛躍を目指すのが今後の課題である。

### 5. 研究総括の見解

遷移金属酸化物には、電子が縮退した複数のd軌道のどれを占めるかという自由度(軌道自由度)が存在する。勝藤研究者は遷移金属酸化物の軌道自由度を光との相互作用の視点から明らかにし利用することを目標として、軌道自由度に由来する物性を示す物質について、新しい物質の開拓、電子構造の光学的手法による解明、新規光学応答の開拓について研究を実施した。バナジウムの三角格子二層を基本とする物質において、構造相転移に伴いバナジウムイオンの3量体を形成し軌道整列が起こることを実験的に明確にし、この3量体構造は、固体中のイオンがつくる分子としてとらえることができる一般性のある新しい概念であることを明らかにした。又、軌道自由度を持つ物質の光学物性の計測、新規光学応答の開拓を実施し、軌道自由度を持つ物質に対する理解を更に深め、新たな機能開拓の端緒を切り開いたことも高く評価される。

今後は、新しい物質の開拓と機能探索を継続しつつ、軌道自由度と光の相互作用に関するより深い物性物理の確立を期待したい。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1.	M. Ikeda, Y. Nagamine, S. Mori, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, and T. Katsufuji, "Phase transitions and the role of vanadium $t_{2g}$ states in $AV_{13}O_{18}$ (A=Sr,Ba)", Phys. Rev. B 82, 104415 (2010).
2.	J. Miyazaki, K. Matsudaira, Y. Shimizu, M. Itoh, Y. Nagamine, S. Mori, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, and T. Katsufuji, "Formation of a Three-Dimensional Network of V Trimers in $A_2V_{13}O_{22}$ (A=Ba, Sr)", Phys. Rev. Lett. 104, 207201(2010).
3.	T. Kajita, T. Kanzaki, T. Suzuki, J. E. Kim, K. Kato, M. Takata, and T. Katsufuji, "Opening of a charge gap with V trimerization in $BaV_{10}O_{15}$ ", Phys. Rev. B 81, 060405(R) (2010).
4.	A. Nogami, T. Suzuki, and T. Katsufuji, "Second Harmonic Generation from Multiferroic $MnWO_4$ ", J. Phys. Soc. Jpn. 77, 115001 (2008).
5.	T. Suzuki, and T. Katsufuji, "Magnetodielectric properties of spin-orbital coupled system $Mn_3O_4$ ", Phys. Rev. B 77, 220402(R) (2008).

### (2) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

T. Katsufuji "Coupling between spin and orbital degrees of freedom in various vanadates (invited)", ICAUMS2010 (2010.12, Jeju, Korea)

T. Katsufuji "Trimerization with orbital ordering in various vanadates", 日本物理学会 2010 年秋季大会シンポジウム (2010. 9, 大阪)

T. Katsufuji "Ferroelectrics with magnetic ions (invited)", RCBJSF-10 (2010.6, Yokohama)