

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13523

研究課題名(和文)新構造124型希土類化合物の開発と超高压下新量子相の探索

研究課題名(英文) New 124-type structure rare-earth compound and investigation into ultrahigh-pressure novel phase of matter

研究代表者

北川 健太郎 (KITAGAWA, Kentaro)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・講師

研究者番号：90567661

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者らが発見した新構造物質とその他の新物質系の超高压物性探索を目的とした。新物質YbCo<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>では、超高压磁気相図の作成により1GPa付近での低い圧力での量子臨界点の存在を明らかにした。次に、本課題開始時に世界的に盛んに研究され始めたKitaev量子スピン液体に注力した。まず、常圧・無磁場下でKitaev系初のスピン液体実証として2次元蜂の巣格子H<sub>3</sub>LiIr<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の50mKまで常磁性が保たれたスピン液体性と特徴的な線形分散フェルミ励起を報告した。その後、類似の三次元ネットワークのハイパーハニカム型新物質 -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>において超高压下で磁性相とスピン-重項二量体形成の競合を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have investigated new structure material, which we discovered previously, and ultrahigh-pressure new phenomena for various materials. We have drawn a pressure-temperature phase diagram for a new material YbCo<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>, and found that a quantum critical point is located at as low as 1GPa. Next, we focused on Kitaev quantum spin liquid, which has attracted a lot of attention when we started this program. We discovered the first spin liquid material H<sub>3</sub>LiIr<sub>2</sub>O<sub>6</sub> as a candidate for such a liquid, where it exhibits paramagnetism down to 50mK and peculiar Dirac-like fermionic dispersions. In a cousin hyperhoneycomb-type beta-Li<sub>2</sub>IrO<sub>6</sub> compound, we reported a competition between the magnetic phase and spin-singlet dimer formation under ultrahigh pressures.

研究分野：固体物理学

キーワード：超高压技術 核磁気共鳴 スピン液体 重い電子系 Ir化合物 Yb化合物

1. 研究開始当初の背景

ランタノイド希土類化合物は局在性と遍歴性の競合や価数揺動により様々な基底状態をとり、圧力に敏感で基底状態を制御可能であることも魅力の一つである。特に Ce 化合物では、反強磁性 2 次相転移が丁度絶対零度に抑えられる点である量子臨界点近傍にこれまで非常に多数の非従来型超伝導が発見されてきている。しかしながら、Ce<sup>3+</sup> (4f<sup>1</sup>) の電子-ホール対応である Yb<sup>3+</sup> (4f<sup>13</sup>) 化合物系では、試料作成の難しさと Yb<sup>3+</sup>に近い価数を取ることが少ないことから、重い電子化合物のバリエーションも少なく、量子臨界性を示す物質は更に少なかった。重い電子に関連した超伝導体は、実に 1 例しか報告されていない。そのような状況で、研究代表者は新しい結晶構造を持ち、常圧下で量子臨界点に近く、これまでの量子臨界物質の中で圧倒的に大きい有効磁気モーメント (5.5 μ<sub>B</sub>、基底二重項イジング性の為に最大化されて見える) を持つ、極めて新奇性の高い Yb 新化合物 YbCo<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub> を発見した。

一方、量子スピンのトピックスとしては、キタエフハニカム模型が二次元以上でありながら量子液体としての厳密解が得られる模型であること、その後物質系での展開が提唱されたことから近年話題を集めている。元々の 1/2 スピンの自由度を 2 種類のマヨラナフェルミオンに分解して簡単に解くことが出来る。遍歴マヨラナ粒子がディラック分散をもつこと、局在マヨラナ粒子がトポロジカル量子計算に利用可能な点も注目されている。ただし、これまでのハニカム格子候補物質は全て磁気秩序を示してきた。2015年に研究協力者の高山らにより発表されたハイパーハニカム構造 -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> は常圧の磁気相関が主にキタエフ型相互作用であると推測されたため、超高压下で初のキ

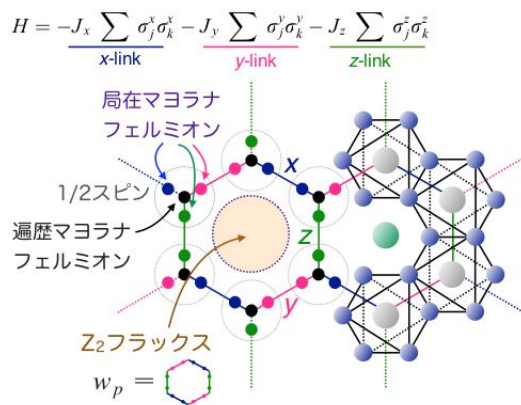


図1: キタエフハニカム模型

タエフ量子スピン液体の実現が期待されていた。

2. 研究の目的

新物質 YbCo<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub> の量子臨界性の詳細と秘密を明らかにすること、超高压実験を行い根底にある磁気相を明らかにすること、先端的な超高压技術の開発とさらなる物質開発を組み合わせることでこれまでになく量子相 (非従来型超伝導や量子スピン液体など) の探索を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

上記目的を達成するために、超高压・極低温・精密磁場方向制御を組み合わせることが出来る、極めてユニークな核磁気共鳴 (NMR) システムを開発・改良することを一つの柱とした。NMR は超伝導・磁性共存相や量子スピン液体の発見に特に有効であり、圧力は物性制御に不純物を導入しないためこれらの組み合わせは本課題の目的のために特に有効である。超高压技術はこれまで開発した 10GPa 級技術をより高压に発展させること、さらに 2 軸角度回転ステージ及び <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 希釈冷凍循環を組み合わせた新奇な NMR プロブを作成することとした。相補的な実験手法として、超高压磁化測定技術も開発することとした。

次に、新物質の超高压下物性の探索をもう一つの柱とした。主なターゲットとして、研究開始当初 2015 年に研究協力者の高山らにより発表されたキタエフ量子スピン液体関連物質 -Li<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub> の超高压物性を微視的に明らかにするなどして初のキタエフ量子スピン液体の発現を目指した。

4. 研究成果

YbCo<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub> の物性に関しては、これまでより純化した単結晶を用いた極低温までの超高压磁気相図を作成した。それにより 1 GPa 付近での低い圧力に量子臨界点が存在すること、それ以上の圧力に反強磁性相と思われる相の存在を明らかにした (学会発表 2 など)。Yb 重い電子系では典型的な相転移圧力が大きい上に価数揺動の影響が大きく 1 次相転移で量子臨界性が損なわれる傾向があるが、このような低い圧力で量子臨界性が現れるのは Yb 系化学量論比化合物としてはわずか数例目である。研究協力者との共同研究により常圧での Yb の価数が 2.9 程度と大きな有効磁子数 5.5 μ<sub>B</sub> と矛盾しない結果を得た他、磁気熱量比測定からは常圧でも温度/磁場 (T/B) スケーリングが観測される (雑誌論文 3) など、量子臨界点近傍に位置する証左はここでも得られている。

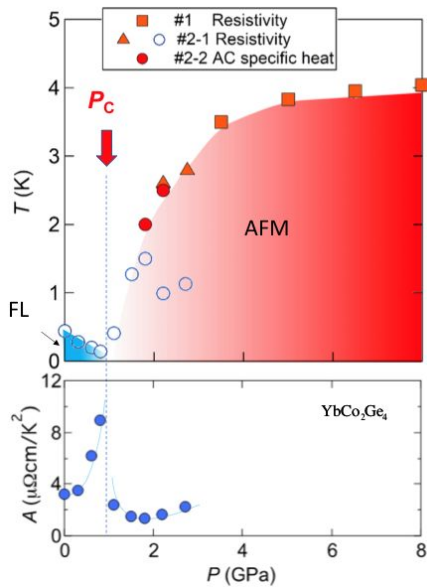


図2：YbCo<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub> 高圧相図及び量子臨界性

超高压技術の開発では、これまで殆ど不可能であった 10 GPa 強領域の NMR 測定を安定的に行える技術を開発した。具体的には、これまでは NMR と in-situ に使えて信頼できる圧力値測定法が無かったが、モアッサナイト窓と光ファイバーを同時に超硬アンビル内の穴に埋め込む手法を開発することで、ルビー蛍光圧力測定法を少なくとも 12 GPa まで安定して使えるようにした（学会発表 3 など）。

次に、超高压技術を活かした新物性探索では、本課題開始時に世界的に盛んに研究され始めたキタエフ系イリジウム化合物をターゲットとして、キタエフ量子スピン液体探索に注力した。まず、常圧・無磁場下でキタエフ系初のスピン液体実証として 2 次元蜂の巣格子  $\text{H}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$  の核磁気共鳴・磁化率・比熱により 50 mK まで常磁性が保たれたスピン液体性と、特徴的な線形分散フェルミ励起を報告した（雑誌論文 1）。その後、類似の三次元ネットワークのハイパーハニカム型  $-\text{Li}_2\text{IrO}_3$  において超高压下でのスピン液体発現を目指した研究を開始して磁性相とスピンパイエルス的なスピン-重項二量体形成の競合を明らかにした（学会発表 1 など）。この物質では液体性は発現しなかったが、代わりにスピン軌道相互作用の大きい系として新奇な磁性絶縁体・非磁性絶縁体転移を見出している。新物質開発・マクロ/ミクロ超高压測定技術のコラボレーションによる成果である。

## 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）

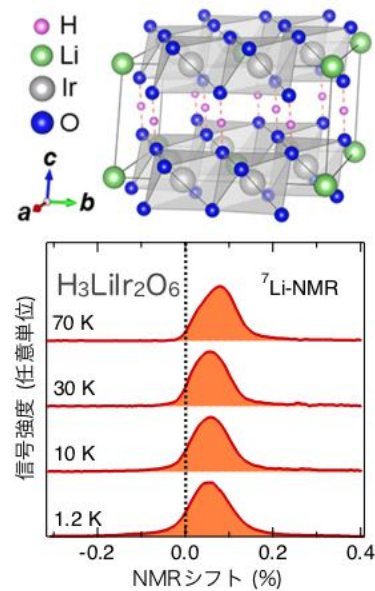


図3：ハニカム格子イリジウム化合物  $\text{H}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$  の結晶構造と量子スピン液体性を実証する NMR スペクトラム。相互作用の 1/100 程度に相当する 1.2 K の低温でも線幅の増加は殆どなく、スピンの量子的にゆらぎ続けている。

〔雑誌論文〕(計 4 件)

(1) K. Kitagawa, T. Takayama, Y. Matsumoto, A. Kato, R. Takano, Y. Kishimoto, S. Bette, R. Dinnebier, G. Jackeli, H. Takagi, **A spin-orbital-entangled quantum liquid on a honeycomb lattice**, *Nature* **554**, 341-345 (2018), 査読有, DOI: 10.1038/nature25482

(2) H. Tanida, K. Kitagawa, N. Tateiwa, M. Sera, T. Nishioka, **Pressure studies on the antiferromagnetic Kondo semiconductor  $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Al}_{10}$  ( $x=0, 0.1$ )**, *Phys. Rev. B* **96**, 235131-1-7 (2017), 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.96.235131

(3) Akito Sakai, Kentaro Kitagawa, Kazuyuki Matsubayashi, Makoto Iwatani, and Philipp Gegenwart,  **$T/B$  scaling without quasiparticle mass divergence:  $\text{YbCo}_2\text{Ge}_4$** , *Physical Review B* **94**, 041106-1-4 (2016), 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.94.041106

(4) K. Matsubayashi, N. Kawamura, M. Mizumaki and N. Ishimatsu, **Pressure-induced valence change toward the QCP in 4f-electron compounds determined by X-ray absorption spectroscopy**, *High Pressure Research* **36**, 419-428 (2016), 査読有, DOI: 10.1080/08957959.2016.1199695

〔学会発表〕(計 38 件)

(1) 林義之, 北川健太郎, 佐々木秀, 岸本

恭来, 高山知弘, 高木英典,  
**ハイパーハニカム  $Li_2IrO_3$  の NMR・磁化測定による高圧相図**, 日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス(千葉県野田市), 2018 年 03 月 23 日  
(2) 桑田凌, 岩谷誠, 北川健太郎, 上床美也, 松林和幸,  **$YbCo_2Ge_4$  における非フェルミ液体的挙動とメタ磁性的圧力効果**, 日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス(千葉県野田市), 2018 年 03 月 23 日  
(3) 與儀護, 佃春香, 盛小禰太一, 比嘉野乃花, 久保田史洋, 上原弘敬, 北川健太郎, 辺土正人, 仲間隆男, 大貫惇睦,  **$^{31}P$ -NMR による  $EuRu_2P_2$  の高圧下電子状態**, 日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス(千葉県野田市), 2018 年 03 月 23 日  
(4) K. Kitagawa, **Quantum Liquid and Phase Diagram of Honeycomb and Hyperhoneycomb Iridates**, *TMS-EPIQS 2nd Alliance Workshop: Topological magnets and topological superconductors*(招待講演)(国際学会), 京都大学北部キャンパス(京都府京都市), 2018 年 01 月 13 日  
(5) K. Kitagawa, **Quantum Spin Liquid Phenomena in Honeycomb and Hyperhoneycomb Iridates**, *International Workshop on Frontiers of Research in Quantum Materials*(招待講演)(国際学会), Stuttgart, ドイツ連邦共和国, 2017 年 12 月 19 日  
(6) 北川健太郎, **ハニカム・ハイパーハニカム Ir 酸化物のスピン液体物性**, 科学研究費補助金 基盤研究(A)研究会「第二回 量子スピン液体研究の新展開」(招待講演), 東京大学本郷キャンパス(東京都文京区), 2017 年 12 月 15 日  
(7) 桑田凌, 岩谷誠, 北川健太郎, 上床美也, 松林和幸,  **$YbCo_2Ge_4$  における圧力誘起磁気秩序**, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手大学上田キャンパス(岩手県岩手市), 2017 年 9 月 22 日  
(8) K. Kitagawa, **New  $J_{\text{eff}}=1/2$  Quantum Liquid on Honeycomb Lattice**, *1st Asia Pacific Workshop on Quantum Magnetism (APWQM 2017)*(招待講演)(国際学会), Seoul National University, 大韓民国, 2017 年 8 月 28 日  
(9) K. Kitagawa, **Honeycomb-lattice iridate as spin-orbital complex quantum liquid**, *Workshop on Solid-state chemistry for oxide and mixed anion systems*, 京都大学宇治キャンパス(京都府宇治市), 2017 年 02 月 07 日  
(10) K. Kitagawa, **Strong spin-orbit coupling and exotic magnetism in complex Ir oxides**, *2016 Hefei Conference on Novel Phenomena in High Magnetic Fields (2016nphmf)*(招待講演)(国際学会), Hefei, 中華人民共和国, 2016 年 10 月 31 日

(11) K. Kitagawa, T. Takayama, Y. Kishimoto, R. Takano, H. Takagi, **New spin liquids on honeycomb iridates as seen by NMR**, *Topo Mat Meeting*(国際学会), Stuttgart, ドイツ連邦共和国, 2016 年 09 月 19 日  
(12) K. Kitagawa, **New spin liquids on honeycomb iridates as seen by NMR**, *5th International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM2016)*(招待講演)(国際学会), Fethiye, トルコ共和国, 2016 年 04 月 27 日  
(13) K. Kitagawa, **New spin liquids on honeycomb iridates as seen by NMR**, *JKT workshop on correlated electron systems*(招待講演)(国際学会), 東京大学本郷キャンパス(東京都文京区), 2016 年 02 月 20 日  
(14) K. Kitagawa, **Spin liquid-like state in complex Ir oxides**, *MPI Ringberg Symposium on High Temperature Superconductivity*(招待講演)(国際学会), Ringberg(ドイツ), 2015 年 10 月 11 日  
(15) 北川健太郎, 岸本恭来, 高山知弘, 高木英典, **極低温・超高圧 NMR 測定による  $Li_2IrO_3$  のスピン液体的挙動の研究**, 第 56 回高圧討論会, JMS アステールプラザ(広島県広島市) 2015 年 11 月 11 日  
(16) 北川健太郎, 岸本恭来, 高山知弘, 高木英典,  **$Li_2IrO_3$  の H 置換及び高圧下の NMR で見たスピン液体的性質**, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市), 2015 年 09 月 18 日  
(他 22 件)

〔その他〕  
ホームページ等  
[http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/takagi\\_la b/](http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/takagi_la b/)

## 6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
北川 健太郎 (KITAGAWA KENTARO)  
東京大学・大学院理学系研究科・講師  
研究者番号: 90567661
- (2) 研究分担者  
松林 和幸 (MATSUBAYASHI KAZUYUKI)  
電気通信大学・大学院情報理工学系研究科・准教授  
研究者番号: 10451890
- (4) 研究協力者  
高木 英典 (TAKAGI HIDENORI)  
東京大学・大学院理学系研究科・教授  
研究者番号: 40187935
- 高山 知弘 (TAKAYAMA TOMOHIRO)  
Max Planck Institute for Solid State

Research · Department of Quantum  
Materials · Scientist  
研究者番号： なし