

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月11日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04012

研究課題名(和文) 多軌道電子系における遍歴と局在の狭間に現れる新奇量子相の探究

研究課題名(英文) Investigation on novel quantum phases appeared between itinerant and localized regions in multi-orbital electron systems

研究代表者

伊藤 正行 (Itoh, Masayuki)

名古屋大学・理学研究科・教授

研究者番号：90176363

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：遍歴と局在の狭間の多軌道強相関d電子系は、多軌道効果によって新奇な量子物性を発現する。本研究では、私たちが開発を進めて来た軌道分解核磁気共鳴(NMR)法などのNMR法を駆使して、遍歴と局在の狭間で現れる多軌道電子系の新奇量子相の物性発現機構の解明を目的とする研究を行った。その結果、新規超伝導体の電子相図、一次元導体導体の電荷秩序、スピン・クロスオーバー物質の電子状態、鉄系超伝導体の軌道ネマティック揺らぎと秩序、スピン軌道相互作用が重要な軌道縮退系における隠れた秩序、キタエフ・スピン液体候補物質の磁気励起、励起子絶縁体候補物質の高圧物性などについて重要な知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体物理学の分野では、物性開拓と物質探索が分野の発展を牽引してきた。その中で、新奇物性の発現機構を解明することが、新たな発展には重要である。本研究では、新奇物性が数多く現れる物質群である多軌道強相関電子系を対象にし、従来理解されていなかった物性発現機構に対して光をあてることができた。本研究で得られた成果は、この分野の進展に寄与するとともに、将来、応用分野の基礎研究としても生かされる可能性を持っている。

研究成果の概要(英文)：Strongly correlated multi-orbital d electron systems between itinerant and localized regions show novel quantum phenomena due to the multi-orbital effect. In this study we have performed characteristic nuclear magnetic resonance (NMR) experiments such as orbital-resolved NMR to understand the phenomena of the strongly correlated electron systems. We obtained interesting results of electronic phase diagram of a superconducting system, charge order in a one-dimensional conductor, nematic order and fluctuation in iron-based superconductors, electronic states of a spin-crossover material, hidden order in a degenerated electron system, magnetic excitations in a candidate of the Kitaev spin liquid, and high-pressure properties of an excitonic-insulator candidate.

研究分野：強相関電子系物理学

キーワード：強相関電子系 多軌道電子系 新奇量子相 鉄系超伝導体 キタエフ・スピン液体 軌道縮退系 励起子絶縁体 核磁気共鳴

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電子間に強いクーロン相互作用が働く強相関 d 電子系では、スピン・電荷・軌道の内部自由度が競合や協奏して新奇な物性が現れる。中でも、遍歴と局在の狭間で起きる金属絶縁体転移近傍の多軌道電子系では、強い電子間相互作用やスピン軌道相互作用と軌道状態が絡み合って新奇物性が現れる。研究を開始した当初、スピン軌道相互作用が重要な α - Sr_2VO_4 では、隠れた秩序である磁気八極子秩序などの可能性が議論されていた。また、軌道秩序によって支配された電子構造を持つバナジウム・ブロンズの電荷秩序については、統一的な理解が求められていた。一方、新規超伝導体を探索する研究の中で、 $\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x\text{P}$ は、擬ギャップと関係した新奇な超伝導発現機構が期待されていた。多軌道電子系を持つ鉄系超伝導体では、正方晶相の領域で、結晶の対称性を破った局所的なネマティック秩序とその揺らぎが議論されていた。また、 LaCoO_3 におけるスピン・クロスオーバーの現象は、古くから研究されてきたが、その軌道状態とスピン状態は明確に理解されていない状況が続いていた。 α - RuCl_3 は、強いスピン軌道相互作用の結果、基底状態として厳密にスピン液体となるキタエフ・モデルの候補物質として興味もたれていた。励起子絶縁体候補物質の高圧物性も注目を集めていた。このように、研究を開始した当初、金属絶縁体転移近傍の多軌道電子系を持つ物質や関連物質では、新奇物性が数多く見出されており、その発現機構を理解することが急務となっていた。

2. 研究の目的

本研究では、核磁気共鳴(NMR)法を主な実験手段として用いて、多軌道 d 電子系を持つ遷移金属酸化物・化合物および関連物質において現れる新奇物性の発現機構の解明を目指した研究を進めた。具体的には、(1) $\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x\text{P}$ における電子相図、(2)バナジウム・ブロンズ β - $\text{Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ における電荷秩序、(3)スピン・クロスオーバー物質 LaCoO_3 の軌道状態とスピン状態、(4)鉄系超伝導体の正方晶相における局所ネマティック秩序とその揺らぎ、(5)スピン軌道相互作用が重要な軌道縮退系 α - Sr_2VO_4 における隠れた秩序、(6)キタエフ・スピン液体候補物質 α - RuCl_3 における磁気励起、(7)励起子絶縁体候補物質 Ta_2NiSe_5 の高圧物性などの解明を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、単結晶試料を用い、試料に印加する外部磁場の角度を精密に制御した NMR 法を用いた。この測定を行うことにより、ナイト・シフトのテンソルと電場勾配テンソルの精密決定が可能となり、詳細な局所磁性と電気的性質の情報を得ることができる。特に、ナイト・シフトの異方性の解析から、 d 軌道の分解(軌道分解 NMR 法)が可能となり、軌道状態の情報が得られる。また、電場勾配の異方性から、鉄系超伝導体に対してネマティック秩序や揺らぎ(ネマティック感受率)に関する情報が得ることができる。さらに、約 10GPa まで発生できる対向アンビル型圧力セルを用いた高圧 NMR 実験を行い、高圧物性を調べた。後述の研究成果の中で、 $\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x\text{P}$ は平井大悟郎氏(東大物性研)、 β - $\text{Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ は山内徹(東大物性研)と上田寛(豊田理化学研)の両氏、 α - Sr_2VO_4 は桜井裕也氏(物質・材料研究機構)から試料提供を受けた。また、本研究の一部は、学外の研究者の方々との共同研究として実施した。NMR 実験は、名古屋大学大学院理学研究科物理学教室固体磁気共鳴研究室所属の大学院生との共同研究である。これら共同研究者の皆様へ感謝いたします。

4. 研究成果

(1) 新規超伝導体探索の中で研究された $\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x\text{P}$ は、図 1 に示すような特異な相図を持つ[]。特に、超伝導(SC)相が、擬ギャップ(Pseudo gap)相が消失する付近で出現することから、新奇な超伝導発現機構が期待されていた。まず、母物質である RuP は、温度を下げると、金属(Metal)相、擬ギャップ相、非磁性絶縁体(Non-mag. insulator)相に転移することを、ナイト・シフトと核スピン格子緩和率の測定から、明確に示した。一方、Ru を Rh で置換すると、非磁性絶縁体相が急激に抑制され、擬ギャップ相も $x=0.45$ の組成で消失し、金属相に転移する。このとき、低温で超伝導相が出現する。本研究では、特に、擬ギャップ相で、核スピン格子緩和率が修正コリン八式に従い、そのコリン八・パラメーターが図 1 に示すような振る舞いを見せることが分かった。この結果より、Rh 濃度を増やすと反強磁性相関が抑制され、金属相との相境界でほとんど消失しており、超伝導は磁気揺らぎに起因しないと結論づけられた。また、超伝導を示す $x=0.5$ の試料では、核スピン格子緩和率が、超伝導転移温度の直下でコヒーレンス・ピークを示すことから、この超伝導は

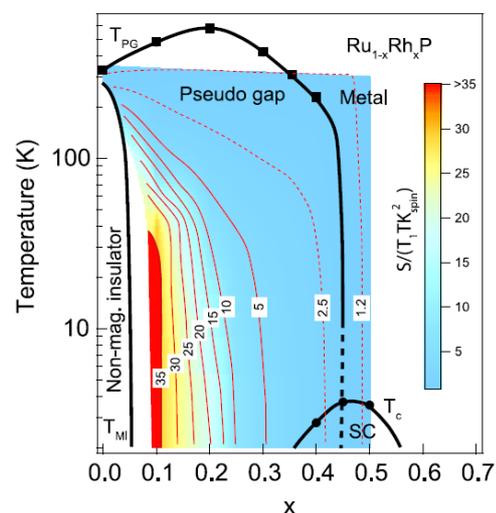


図 1 . $\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x\text{P}$ の相図とコリン八・パラメーターの等高線プロット

超伝導は

フォノンによるBCS超伝導である可能性が大きいことを示した。

(2) $\beta\text{-Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ は、バナジウム・ブロンズ $\beta\text{-A}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}$ など) に属する物質の一つである。この物質群は、バナジウムの $3d$ 軌道が軌道秩序を起こした結果、3本の梯子鎖が弱く結合した擬一次元的な電子構造[]を持つ。また、A イオンの秩序無秩序転移と電荷秩序転移を起こすが[]、電荷秩序の構造は、A イオンの種類によって異なっており、その統一的理解が望まれていた。そのためには、A イオンの種類を変えて、電荷秩序構造を調べることが有効であると考え、本研究では、まだ電荷秩序構造が解明されていない $\beta\text{-Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ に対して、角度分解 NMR スペクトルの詳細な解析を行った。その結果に基づき、Li 無秩序相、Li 秩序相、および、絶縁体相における電荷分布モデルを提案した。特に、絶縁体相に対して提案した電荷秩序構造モデルを、図 2 に示す。この構造は、結晶構造の $2a \times 6b \times c$ の超格子構造と整合しており、 b 軸方向に $3b$ 毎に非磁性バナジウム・サイトが存在する特徴を持っている。これは、 $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ で提案されている構造と基本的には同じであるが、 $\beta\text{-Ag}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ とは異なっている。

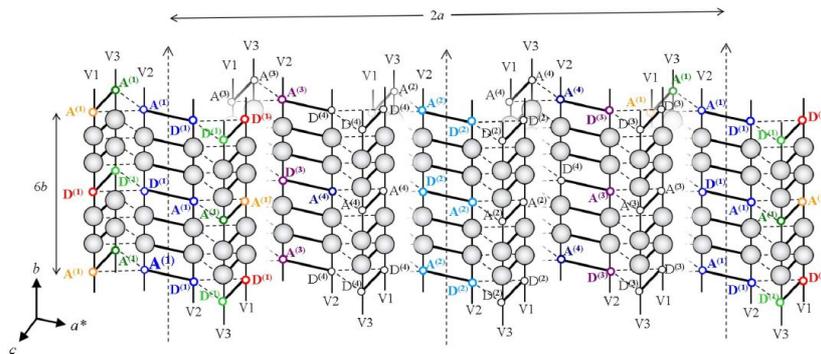


図 2 . $\beta\text{-Li}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ の低温絶縁体相の電荷秩序パターン

(3) LaCoO_3 は、 Co^{3+} ($3d^6$) が、低温の低スピン ($S=0, t_{2g}^6$) 状態から高温の高スピン状態 ($S=2, t_{2g}^4 e_g^2$) や中間スピン状態 ($S=1, t_{2g}^5 e_g^1$) などの磁気的なスピン状態にクロスオーバーする物質として古くから知られている[,]。しかし、どのようなスピン状態にクロスオーバーするのか、いまだに解明されていない。本研究では、Co 核と La 核のナイト・シフトと電気四重極周波数の温度変化について、スピン軌道相互作用と三方対称結晶場を考慮した電子状態をもとに詳細な解析を行った。その結果、中間スピン状態よりも高スピン状態にクロスオーバーする可能性が大きいことを示した。また、このスピン・クロスオーバーに伴って NMR スペクトルの対称性は変わらず、結晶の対称性は保持されること、すなわち、ヤーンテラー効果による軌道秩序を持つ中間スピン状態へのクロスオーバーを支持しないことを示した。さらに、スピン・ダイナミクスの観点からは、図 3 に示すように、スピン・クロスオーバー温度で、Co 核の核スピン格子緩和率 T_1^{-1} が大きな磁場依存性を示し、 $T_1^{-1} = a + bH^2$ (a と b は定数) とあらわされる著しい特徴を持っていることを見出した。

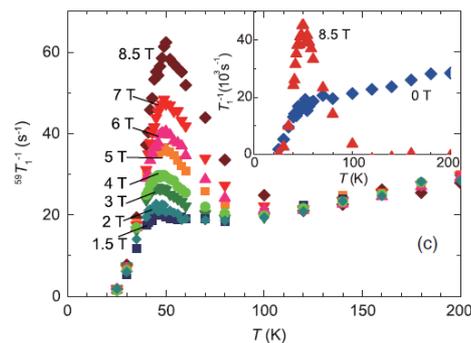


図 3 . 様々な磁場で測定した LaCoO_3 における Co 核の核スピン格子緩和率 T_1^{-1} の温度変化。内挿図は、8.5 T の T_1^{-1} のデータを、零磁場と磁場による寄与に分離した結果。

(4) 多軌道電子系である鉄系超伝導体では、超伝導発現機構にスピン揺らぎのみならず軌道揺らぎの重要性が指摘されている。この軌道自由度と関係した物性として、正方晶相でも、結晶の対称性を破った 2 回対称性が観測され、局所的なネマティック秩序として注目されている[]。本研究では、このネマティック状態を NMR 実験で検出することを目的とした研究を行った。このために、 BaFe_2As_2 、 LiFeAs 、および、 NaFeAs の単結晶試料を用いて、As 核の角度分解 NMR 実験を行った。その結果、 c 面内の電場勾配に異方性が観測された。この異方性パラメータ η は、図 4 に示すようにキュリー・ワイス型 $\eta = \eta_0 + C/(T - \Theta)$ の温度変化を示した。ここで、 η_0 と C は定数、 T は温度、 Θ はワイス温度である。さらに、ラマン散乱から得られたネマティック感受率とスケールすることから、 η はネマティック感受率をモニターしていると結論づけられる。このネマティック揺らぎと不純物や格子欠陥などによる内部応力が、NMR で観測された局所的なネマティック秩序を誘起すると考えられる。本研究の結果は、ネマティック揺らぎを調べる上で、NMR は有効なプローブであることを示している。

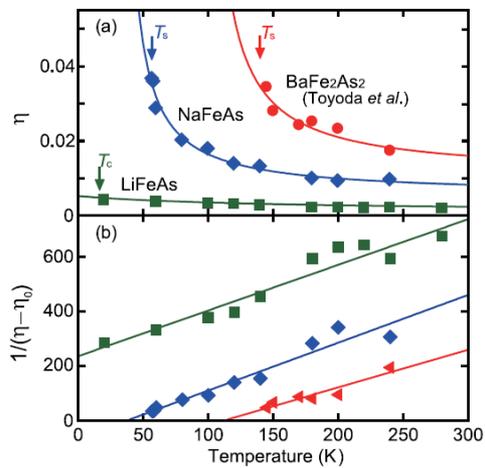


図4. (a) BaFe_2As_2 、 NaFeAs 、 LiFeAs における電場勾配の c 面内異方性パラメーター η の温度変化。実線は、キュリー・ワイス則でフィットした結果。(b) $(\eta - \eta_0)^{-1}$ の温度変化。

(5) $\alpha\text{-Sr}_2\text{VO}_4$ は、二次元正方格子モット絶縁体であり、127K で正方晶相から斜方晶相へ、101K で斜方晶相から正方晶相へ構造相転移を起こし、さらに、約 10K で反強磁性相に転移する。正方晶相では、正方対称の結晶場により、基底状態の縮退が残る軌道縮退系である。スピン軌道相互作用が重要な役割を果たし、電子状態は三個のクラムース二重項に分裂すると考えられる。さらに、イオン間の相互作用を入れると、磁気八極子秩序が隠れた秩序として起きる可能性があることが理論的に指摘され、興味を持たれている[]。一方、第一原理計算からは、基底状態は、軌道秩序を伴う反強磁性秩序であるとの議論もある[]。本研究では、V 核の NMR 実験を行い、構造相転移上下の高温正方晶相と低温正方晶相の磁性と電子状態を調べた。その結果、高温相では、電気四重極相互作用が消失したマジック角近傍でスペクトルが観測され、その超微細相互作用定数は $S=1/2$ を持つ V^{4+} の値に近い値を持つことが分かった。一方、101K 以下の低温常磁性相では、非磁性的なスペクトルが観測され、反強磁性相では、副格子磁化の温度変化に対応すると考えられるスペクトルの広がり観測された。しかし、これらの結果は、必ずしも上記の二つのモデルで説明しきれない。

(6) ハニカム格子を持つ量子スピン系の基底状態は、ボンド方向に依存したキタエフ型の相互作用を持つ場合にスピン液体となることが、厳密に証明された[]。現実の候補物質として、キタエフ型相互作用を持つと考えられる $\alpha\text{-RuCl}_3$ が注目されている。本研究では、Cl 核の NMR 実験と核四重極共鳴(NQR)実験を行った。特に、核スピン格子緩和率の温度変化と磁場変化の測定を行い、遍歴的なマヨロナ・フェルミオンと局所的なフラックス励起と考えられる磁気励起を観測した。

(7) 励起子絶縁体候補物質 Ta_2NiSe_5 は、常圧下では 328K で励起子凝縮を起こし励起子絶縁体に転移すると考えられている[]。この物質は、層状構造を持ち、約 3GPa で層間がスライドする構造相転移を起こす。高圧下の NMR 実験を行い、Se 核の NMR スペクトルの変化からこの構造相転移を観測した。また、核スピン格子緩和率の温度変化を測定した結果、約 3GPa 以下では励起子絶縁体転移に伴う異常が観測されないが、約 3GPa 以上の圧力域では、励起子絶縁体転移に伴う異常が観測された。

< 引用文献 >

- D. Hirai, T. Takayama, D. Hashizume, and H. Takagi, Phys. Rev. B, **85**, 2012, 140509(R)/1-5.
M.-L. Doublet and M.-B. Lepetit, Phys. Rev. B, **71**, 2005, 075119/1-7.
H. Yamada and Y. Ueda, J. Phys. Soc. Jpn., **68**, 1999, 2735-2740.
J. B. Goodenough, J. Phys. Chem. Solids, **6**, 1958, 287-297.
M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B, **54**, 1996, 5309-5316.
J.-H. Chu, J. G. Analytis, K. De Greve, P. L. McMahon, Z. Islam, Y. Yamamoto, and I. R. Fisher, Science, **329**, 2010, 824-826.
G. Jackeli and G. Khaliullin, Phys. Rev. Lett., **103**, 2009, 067205/1-4.
Y. Imai and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn., **75**, 2006, 094713/1-17.
A. Kitaev, Ann. Phys., **321**, 2006, 2-111.
Y. Wakisaka, T. Sudayama, K. Takubo, T. Mizokawa, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi,

N. Katayama, M. Nohara, and H. Takagi, Phys. Rev. Lett., **103**, 2009, 026402/1-4.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計7件)

S. Li, M. Toyoda, Y. Kobayashi, M. Itoh, K. Ikeuchi, Y. Yoneda, A. Otani, D. Matsumura, S. Asano, J. Mizuki, and M. Sato, Local structure study of the iron-based systems of BaFe₂As₂ and LiFeAs by X-ray PDF and XAFS analyses, Physica C: Superconductivity and its applications, **555**, 2018, 45-53, 査読有.

DOI: 10.1016/j.physc.2018.10.003

M. Toyoda, A. Ichikawa, Y. Kobayashi, M. Sato, and M. Itoh, In-plane anisotropy of the electric field gradient in Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ observed by ⁷⁵As NMR, Phys. Rev. B, **97**, 2018, 174507/1-9, 査読有.

DOI: 10.1103/PhysRevB.97.174507

M. Toyoda, Y. Kobayashi, and M. Itoh, Nematic fluctuations in iron arsenides NaFeAs and LiFeAs probed by ⁷⁵As NMR, Phys. Rev. B, **97**, 2018, 094515/1-10, 査読有.

DOI: 10.1103/PhysRevB.97.094515

Y. Shimizu, T. Takahashi, S. Yamada, A. Shimokata, T. Jin-no, and M. Itoh, Symmetry preservation and critical fluctuations in a pseudospin crossover perovskite LaCoO₃, Phys. Rev. Lett., **119**, 2017, 267203/1-6, 査読有.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.119.267203

T. Kajita, Y. Obata, Y. Kakesu, Y. Imai, Y. Shimizu, M. Itoh, H. Kuwahara, and T. Katsufuji, Trimerization and orbital ordering in Ba_{1-x}Sr_xV₁₃O₁₈, Phys. Rev. B, **96**, 2017, 245126/1-7, 査読有.

DOI: 10.1103/PhysRevB.96.245126

I. Yamauchi, M. Itoh, T. Yamauchi, J.-I. Yamaura, and Y. Ueda, Local magnetic susceptibility, spin dynamics, and charge order in the quasi-one-dimensional conductor β-Li_{0.33}V₂O₅ investigated by site-selective ⁵¹V NMR, Phys. Rev. B, **96**, 2017, 205114/1-13, 査読有.

DOI: 10.1103/PhysRevB.96.205114

S. Li, Y. Kobayashi, M. Itoh, D. Hirai, and H. Takagi, Metal-insulator transition and magnetic fluctuations in polycrystalline Ru_{1-x}Rh_xP investigated by ³¹P NMR, Phys. Rev. B, **95**, 2017, 155137/1-8, 査読有.

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.155137

[学会発表](計40件)

Y. Kobayashi, M. Toyoda, and M. Itoh, Nematic fluctuations in iron arsenide superconducting system probed by ⁷⁵As NMR, International Conference on Magnetism, 2018.

S. Li, S. Kawai, Y. Yamamoto, Y. Kobayashi, and M. Itoh, Exciton condensation in excitonic insulators investigated by NMR, International Conference on Magnetism, 2018.

Y. Shimizu, Y. Nagai, M. Itoh, J. Yoshitake, J. Nasu, and Y. Motome, Quantum criticality of Kitaev spin liquid, International Conference on Highly Frustrated Magnetism, 2018.

H. Yamada, Y. Kobayashi, Y. Shimizu, M. Itoh, K.M. Ranjith, and R. Nath, ³¹P NMR study of a quantum spin system CuP₂O₆ with two-dimensional planes and one-dimensional chains, 28th International Conference on Low Temperature Physics, 2017.

Y. Kato, Y. Shimizu, Y. Kobayashi, M. Itoh, T. Jin-no, H. Sakurai, T. -H. Kao, H. -D. Yang, Magnetic properties of α-Sr₂VO₄ with degenerated orbitals studied by single-crystal ⁵¹V NMR, 28th International Conference on Low Temperature Physics, 2017.

Y. Kobayashi, K. Inadomi, and M. Itoh, Low-temperature electronic state in the titanium-oxypnictide BaTi₂As₂O, 28th International Conference on Low Temperature Physics, 2017.

Y. Kato, Y. Shimizu, Y. Kobayashi, M. Itoh, H. Sakurai, Ting-Hui Kao, and Hung-Duen Yang, Orbital degenerated 3d¹ system α-Sr₂VO₄ investigated by ⁵¹V NMR, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2016.

S. Li, Y. Kobayashi, M. Itoh, D. Hirai, Z. Hiroi, and H. Takagi, Magnetic fluctuations of Ru_{1-x}Rh_xP investigated by ³¹P NMR, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2016.

Y. Kobayashi, D. Koyanagi, M. Itoh, M. Isobe, H. Takagi, and H. Sakurai, Magnetic order and valence change in the A-site ordered perovskite Cr oxide CaCu₃Cr₄O₁₂ probed by ^{63,65}Cu NQR, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2016.

K. Okada, Y. Kobayashi, M. Itoh, Y. Hirata, K. Hashizume, T. Aoyama, and K. Ohgushi, NMR study on electronic and magnetic properties of Fe-based ladder compounds AFe_2Se_3 ($A = Ba, Cs$), International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2016.
M. Toyoda, Y. Kobayashi, and M. Itoh, ^{75}As NMR studies on the nematic state in the iron pnictide $NaFeAs$, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2016.

〔その他〕

ホームページ等

http://i-ken.phys.nagoya-u.ac.jp/index_j.html

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：小林 義明

ローマ字氏名：KOBAYASHI, Yoshiaki

所属研究機関名：名古屋大学

部局名：理学研究科

職名：准教授

研究者番号（8桁）：60262846

研究分担者氏名：清水 康弘

ローマ字氏名：SHIMIZU, Yasuhiro

所属研究機関名：名古屋大学

部局名：理学研究科

職名：講師

研究者番号（8桁）：00415184

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。