

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21684019

研究課題名（和文）

磁気競合現象による新しい量子相形成と相転移

研究課題名（英文）

Novel Phase Formation and Phase Transition due to Magnetic Competing Phenomena

研究代表者

中辻 知 (NAKATSUJI SATORU)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：70362431

研究成果の概要（和文）：

量子相転移、および、幾何学的フラストレーションによる新しい量子相形成と相転移現象の典型例の創出を目的として研究を行ってきた。その結果、金属では初めてのチューニングのいないゼロ磁場量子臨界現象、四極子自由度による近藤効果による異常金属相、自発的ホール効果を伴うスピン液体、乱れた蜂の巣格子に現れるスピンと軌道の協力現象で現れる短距離秩序等を見出した。

研究成果の概要（英文）：

We have explored low temperature states of new materials to search for novel quantum phases and phase transitions due to quantum criticality and geometrical frustration, and have discovered novel phenomena such as a quantum criticality without tuning in a metal, an anomalous metal due to the Kondo effect using quadrupolar degree of freedom, a zero field spontaneous Hall effect in a spin liquid state, and spin-orbital short-range order on a disordered honeycomb lattice.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	16,400,000	4,920,000	21,320,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	2,600,000	780,000	3,380,000
総計	21,400,000	6,420,000	27,820,000

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：量子液体、非フェルミ液体、超伝導、スピン液体、軌道揺らぎ

1. 研究開始当初の背景

強相関電子系において、近年、磁気競合現象

による新しい量子相形成と相転移に注目が集まっている。そのひとつが絶対零度での相

競合現象である量子相転移近傍でのエキゾチック超伝導の発現である。このスピンの量子臨界揺らぎによる超伝導発現機構の解明は固体物理学における最重要課題の一つである。もう一つの注目すべき磁気競合現象として、幾何学的にフラストレートした磁性があげられる。従来型の磁気転移をおさえることで、新しい磁性相としてのスピン液体状態、さらには、スピンのより高次の自由度（たとえば、カイラリティ）を秩序パラメータとした新しい相転移現象が現れる可能性があり、大変、関心を集めている。

## 2. 研究の目的

量子相転移および、幾何学的フラストレーションによる新しい量子相形成と相転移現象の典型例を創出することを目的とする。

## 3. 研究の方法

純良単結晶を主にフラックス法を用いて合成した。得られた単結晶を用いて、比熱、磁化率、電気抵抗、ホール抵抗などのバルク物性を室温から、希釈冷凍機の温度の範囲まで、さらには、高磁場 9 T までの範囲での測定を行った。また、共同研究として、放射光 X 線構造解析、中性子回折、ミュオンスピン共鳴実験など、多角的な測定を行った。

## 4. 研究成果

(1) 我々が開発した Yb 系化合物での初の重い電子系超伝導体  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub> において、まず、平均自由行程が 1  $\mu$ m の純良単結晶の育成に成功した。また、磁化および比熱の測定を極低温まで詳細に測定を行った。特に磁化の温度・磁場依存性を解析した結果、単純なスケーリング則を見出し、この系においてゼロ磁場量子臨界点が存在することを明確にした。さらに、Yb 系の重い電子系では大変めずらしく量子振動の測定に成功し、3 次元的な電子状態を明らかにした。この量子臨界点

が *f* 電子系では初めて価数揺動を伴い現れていることを見出した。また、2.7 GPa までの圧力下の電気抵抗測定を行い、圧力下での量子臨界現象を詳細に調べた結果、通常の磁気量子臨界点はこの系では 2 GPa 近傍に存在することが明らかとなった。このことは、常圧での量子臨界性が全く新奇なものであることを明確に示す結果である。同組成の関連した  $\alpha$  型においては、低温でフェルミ液体の状態が実現していること、また、 $\beta$  型と同様、強い価数揺動を伴いながらも、低温で近藤格子の振る舞いをしていることを明らかにした。

(2) 2 次元三角格子系 NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> においては、硫黄の濃度を精密に制御することで純良単結晶を育成しその特性を明らかにした。特に電子スピン共鳴測定についての大阪大学の萩原グループとの共同研究から三角格子に特徴的なスピンのつくる渦が対生成する相転移が現れている可能性を指摘した。また、その類縁物質 FeGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> と Fe<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> について圧力下の電気伝導性を明らかにし、圧力誘起の興味深いスピングラス・固体相転移の可能性を議論した。また、中性子回折の結果からこの系において低温でおこるスピン凍結現象の波数依存性と周波数依存性を明らかにした。また、その波数依存性が比熱から期待されるスピン波の予想と桁違いに合わないことから、この系で現れている磁気相関が通常のスピン波とは異なる量子相に基づく可能性を指摘した。さらに角度分解光電子分光の測定から高温で異常な価数揺らぎを伴っていることを指摘した。

- (3) 擬2次元三角格子 $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ の磁場中での磁気相図を明らかにし、それが理論的予測と数値的に一致することを明らかにした。
- (4) 次にフラストレートした磁性の研究として、パイロクロア酸化物 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ のホール伝導度を測定し、ホール効果が外部磁場・磁化がない状況でも低温で現れることを金属で初めて見出した。また、このことがカイラルスピン液体を考えれば説明できることを示した。 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ において $\mu\text{SR}$ の測定を行い、この液体状態においてスピンの実際に動的であることを確認した。 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ の低温のスピン液体相においてホール効果の異方性を明らかにした。このことからこの系での自発的なホール効果に伴う軌道電流はカゴメ面内に発生していることを突き止めた。また、高磁場での量子振動からメタ磁性転移によって引き起こされる電子状態の変化についての詳細を明らかにした。さらに、基底状態においてはスピンアイスのフラストレーションにより磁気秩序が抑えられているだけでなく、強い量子効果のために磁気的モノポールが励起されている可能性を見出した。
- (5) 新しく立方晶系  $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ ,  $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$  を作成し、それらが $\Gamma_3$ の非磁性の基底状態を持ち、四極子秩序を持つことを明らかにした。物性測定から、これらの物質が、四極子秩序と四極子の自由度を用いた近藤効果が競合することで現れる新しい量子臨界現象を研究する舞台となっていることを見出した。また、 $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$  については、中性子実験、ミュオン共鳴実験から軌道の自由度を持った非磁性の基底状態を持ち、強的な四極子秩序を持つことを確認した。
- (6) 価数揺動と異常金属状態との関係を調べるために、新しく立方晶系  $\text{SmTi}_2\text{Al}_{20}$ ,  $\text{SmV}_2\text{Al}_{20}$ ,  $\text{SmCr}_2\text{Al}_{20}$  の単結晶試料を作成し、それらがSm系では非常に珍しく、

近藤効果を示すこと、また、それらが強い価数揺動を持って現れることを発見した。また、Ti, V, Cr と置換をすることにより近藤温度をシステムティックに制御できることを見出した。物性測定とミュオン共鳴実験からこれらの物質が反強磁性秩序を示すことを明らかにした。

- (7) 新しい量子スピン系として  $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$  の系に着目し、この系がこれまでに考えられていた三角格子ではなく、蜂の巣格子を短距離で形成していること、また、そのために、遷移金属化合物としては初めて低温までヤーンテラー効果を示さないこと、さらには、スピンも低温まで液体状態を示すことがわかった。

## 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 16 件)

- ① **Spin-Orbital Short-Range Order on a Honeycomb-Based Lattice: S. Nakatsuji, K. Kuga, K. Kimura, R. Satake, N. Katayama, E. Nishibori, H. Sawa, R. Ishii, M. Hagiwara, F. Bridges, T. U. Ito, W. Higemoto, Y. Karaki, M. Halim, A. A. Nugroho, J. A. Rodriguez-Rivera, M. A. Green and C. Broholm, Science 336 (2012) 559. DOI: 10.1126/science.1212154**
- ② **Strong valence fluctuation effects in  $\text{SmTr}_2\text{Al}_{20}$  ( $Tr=\text{Ti, V, Cr}$ ), A. Sakai and S. Nakatsuji, *Physical Review B* 84, 201106(R)/1-5(2011). DOI:10.1103/PhysRevB.84.201106**
- ③ **Anisotropic heavy-Fermi-liquid formation**

- in valence-fluctuating  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub>, Y. Matsumoto, K. Kuga, T. Tomita, Y. Karaki, and S. Nakatsuji, *Physical Review B* Vol.**84**, 125126/1-7(2011).  
DOI:10.1103/PhysRevB.84.125126
- ④ **Magnetic properties of the quasi-two-dimensional antiferromagnet Ni<sub>0.7</sub>Al<sub>2</sub>S<sub>3.7</sub>**, T. Higo, R. Ishii, M. C. Menard, J. Y. Chan, H. Yamaguchi, M. Hagiwara, and S. Nakatsuji, *Physical Review B* Vol.**84**, 054422/1-7(2011).  
DOI:10.1103/PhysRevB.84.054422
- ⑤ **Quantum critical Kondo quasiparticles probed by ESR in  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>**, L. M. Holanda, J. M. Vargas, W. Iwamoto, C. Rettori, S. Nakatsuji, K. Kuga, Z. Fisk, S. B. Oseroff and P. G. Pagliuso, *Physical Review Letters* Vol.**107**, 026402/1-4 (2011).  
DOI:10.1103/PhysRevLett.107.026402
- ⑥ **Magnetic transition, long-range order, and moment fluctuations in the pyrochlore iridate Eu<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** S. Zhao, J. Mackie, D. MacLaughlin, O. Bernal, J. J. Ishikawa, Y. Ohta and S. Nakatsuji, *Physical Review B* Vol.**83**180402/1-4 (2011).Editor's suggestion  
DOI:10.1103/PhysRevB.83.180402
- ⑦ **Kondo Effects and Multipolar Order in the Cubic PrTr<sub>2</sub>Al<sub>20</sub> (Tr =Ti, V)** A. Sakai and S. Nakatsuji, *Journal of the Physical Society of Japan, Letter* 80 063701/1-4 (2011).Editor's Choice  
DOI: 10.1143/JPSJ.80.063701
- ⑧ **Anisotropic Hysteretic Hall Effect and Magnetic Control of Chiral Domains in the Chiral Spin States of Pr<sub>2</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**, L. Balicas, S. Nakatsuji, Y. Machida and S. Onoda, *Physical Review Letters* **106**, 217204/1-4 (2011).  
**DOI:10.1103/PhysRevLett.106.217204**
- ⑨ **Quantum Criticality without Tuning in the Mixed Valence Compound  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>** Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, K. Kuga, Y. Karaki, N. Horie, Y. Shimura, T. Sakakibara, A. H. Nevidomskyy, P. Coleman *Science*, **331**, 316-319 (2011).  
DOI: 10.1126/science.1197531
- ⑩ **Successive phase transitions and phase diagrams for the quasi-two-dimensional easy-axis triangular antiferromagnet Rb<sub>4</sub>Mn(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>** R. Ishii, S. Tanaka, K. Onuma, Y. Nambu, M. Tokunaga, T. Sakakibara, N. Kawashima, Y. Maeno, C. Broholm, D. P. Gautreaux, J. Y. Chan and S. Nakatsuji, *Europhysics Letter* **94**, 17001/1-5 (2011).  
DOI:10.1209/0295-5075/94/17001
- ⑪ **Time-reversal symmetry breaking and spontaneous Hall effect without magnetic dipole order**, Yo Machida, Satoru Nakatsuji, Shigeki Onoda, Takashi Tayama, Toshiro Sakakibara, *Nature*, **463** 210-213 (2010).  
DOI:10.1038/nature08680
- ⑫ **Novel Geometrical Frustration Effects in the Two-Dimensional Triangular-Lattice Antiferromagnet NiGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> and Related Compounds**, Satoru Nakatsuji, Yusuke Nambu, and Shigeki Onoda, *Journal of the Physical Society of Japan*, **79** 011003/1-16(2010) . Special Topic

DOI: 10.1143/JPSJ.79.011003

⑬ **Low-Dimensional Structure and Magnetism of the Quantum Antiferromagnet  $\text{Rb}_4\text{Cu}(\text{MoO}_4)_3$  and the Structure of  $\text{Rb}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$ ,**

Rieko Ishii, Dixie Gautreaux, Keisuke Onuma, Yo Machida, Yoshiteru Maeno, Satoru Nakatsuji, and Julia Y. Chan, *Journal of the American Chemical Society* **132** 7055-7061(2010).

DOI: 10.1021/ja100077v

⑭ **Pressure Dependence of Electrical Transport in the Triangular Antiferromagnetic Insulators,  $\text{FeGa}_2\text{S}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$**

T. Tomita, Y. Nambu, S. Nakatsuji, S. Koeda, M. Hedo and Y. Uwatoko, *Journal of the Physical Society of Japan* **78** 094603/1-4(2009).

DOI:10.1143/JPSJ.78.094603

⑮ **Structural properties of the two-dimensional triangular antiferromagnet  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$**  Y. Nambu, R. T. Macaluso, T. Higo, K. Ishida and S. Nakatsuji, *Physical Review B* **79** 214108/1-7(2009).

DOI:10.1103/PhysRevB.79.214108

⑯ **Spin dependent impurity effects in the 2D frustrated magnetism of  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$**  Y.

Nambu, S. Nakatsuji, Y. Maeno, E.K. Okudzeto, and J.Y. Chan, *Physical Review Letters* **101**, 207204/1-4 (2008).

DOI:10.1103/PhysRevLett.101.207204

[学会発表] (計 10 件)

① S. Nakatsuji, International Conference on Quantum Criticality and Novel Phases

(QCNP 09, Dresden, Germany, 2009 August) “Non-Fermi-Liquid and Novel Phase Formation in  $\beta\text{-YbAlB}_4$  and  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ”

② S. Nakatsuji, 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M<sup>2</sup>S-IX, Tokyo, 2009 September) “Non-Fermi-Liquid and Superconducting Properties of Quantum Critical  $\beta\text{-YbAlB}_4$ ”

③ S. Nakatsuji, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2010, Santa Fe, U.S.A, 2010 June) “Quantum Criticality in the Valence Fluctuating Superconductor  $\beta\text{-YbAlB}_4$ ”

④ S. Nakatsuji, Highly Frustrated Magnetism 2010 (HFM2010, Baltimore, U.S.A., 2010 August) “Frustrated Magnetism and Spontaneous Hall Effect in  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ”

⑤ S. Nakatsuji, International Conference “Physical Phenomena at High Magnetic Field VII” (PPHMF VII, Florida, U.S.A., 2010 December) “Chiral Spin Liquid and Spontaneous Hall Effect in the Frustrated Magnet  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ”

⑥ S. Nakatsuji, American Physical Society March Meeting, Symposium on “Gapless Spin Liquids” (Denver, USA, 2011 March 23rd) “Time-reversal symmetry breaking and spontaneous Hall effect without magnetic dipole order in  $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ”

⑦ S. Nakatsuji, CNLS conference “Novel Phenomena in Frustrated Systems” (Santa Fe USA, 2011 May)

**“Spin Liquids and Quantum Criticality in Itinerant Magnets”**

- ⑧ S. Nakatsuji International Conference on Low Temperature Physics (LT26, Beijing, China 2011 August)

**“Quantum criticality without tuning in the intermediate valence material  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>”**

- ⑨ S. Nakatsuji International Conference on Ultra Low Temperature Physics (ULT2011, Korea August)

**Plenary Talk “Novel Quantum Phases in 4f electron based Kondo Lattice Systems”**

- ⑩ S. Nakatsuji Tokyo-Cologne Workshop on Strongly Correlated Transition Metal Compounds (Cologne, Germany, September) **“Spin liquids, Quantum Criticality in Itinerant Magnets”**

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中辻 知 (NAKATUSUJI SATORU)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：70362431

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし