

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25287083

研究課題名(和文) 極限条件下の角度制御核磁気共鳴測定による量子相転移の研究

研究課題名(英文) Study of quantum phase transitions by angle resolved NMR under extreme conditions

研究代表者

瀧川 仁 (Takigawa, Masashi)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：10179575

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、移金属元素や希土類元素を含む化合物が強磁場、高圧、極低温などの極限的な環境下に置かれたときに、電子間の強い相互作用が引き起こす新奇な量子状態を、核磁気共鳴によって微視的に解明することを目指した。フラストレーションを持つ低次元スピン系に関しては、強磁場下において磁化が量子化される磁化プラトー現象や、磁気励起が束縛対を形成するスピンネマティック相関を観測することに成功した。また非磁性2重項の結晶場基底状態を持つプラセオジウム化合物に対して、四極子秩序に伴う結晶対称性の破れをマイクロに検証し、非常に低い磁場によって異なる秩序変数の間の量子相転移が発現することを見出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed at microscopic understanding of novel quantum phenomena caused by strong electronic correlation in transition-metal or rare-earth compounds, when they are placed in extreme environments such as strong magnetic field, high pressure, or very low temperatures, by using nuclear magnetic resonance technique. Regarding low dimensional spin systems with frustration, we succeeded in observing magnetization plateaus, quantization of magnetization in strong magnetic fields, and spin-nematic correlation caused by bound pairs of magnetic excitations. Concerning Pr compounds with non-magnetic doublet crystalline field ground state, we obtained microscopic direct evidence for symmetry breaking due to quadrupole order and quantum phase transition between different order parameters induced by very small magnetic fields.

研究分野：核磁気共鳴法を用いた強相関電子系の量子現象の研究

キーワード：核磁気共鳴 量子相転移 極限環境 量子スピン系 重い電子系

1. 研究開始当初の背景

相互作用する量子系において磁場や圧力などの外的パラメータを変えることにより、基底状態の対称性が不連続に変化する現象は量子相転移と呼ばれ、強相関電子系や量子スピン系の研究の中心的テーマとなっている。典型例として、絶縁体に圧力を印加すると金属に転移する現象や、シングレット非磁性基底状態を持つスピン系に磁場を印加すると、エネルギーギャップが消失して磁気秩序を示す現象がある。これらは秩序パラメータが比較的単純で直観的に理解しやすい例であるが、近年は秩序パラメータや秩序構造が複雑で自明でない量子状態に興味を持たれている。

例えばf電子系化合物では、磁気双極子はゼロであるが電荷分布や磁化分布の高次のモーメント(電気4極子や磁気8極子)が有限の値を持って周期的に配列する多極子秩序状態が見出されており、高圧力下でこのような秩序が消失する量子臨界点近傍において、多極子の揺らぎに起因する非フェルミ液体状態や超伝導の可能性が興味を呼んでいる。量子スピン系においても類似した多極子秩序が提案されている。例えば最近接強磁性相互作用と次近接反強磁性相互作用がフラストレートしたスピン1/2の擬1次元鎖に強磁場をかけると、スピン磁化は一様であるのに、隣接スピン間の相関が異方的な超周期構造を形成し自発的に回転対称性を破ったスピン・ネマティック(スピン液晶)状態が出現することが期待されている。通常の反強磁性状態が1マグノンのボーズ凝縮相として理解できるのに対し、ネマティック相は2マグノン束縛状態のボーズ凝縮相として記述されるが、まだ実証例は存在していなかった。このような非自明な秩序は通常の物性実験手段で検出することが困難であり、しばしば「隠れた秩序」と呼ばれてきた。



図1. フラストレートしたスピン1/2鎖におけるスピン・ネマティック状態。楕円は隣接スピン相関の強い方向を示す。

2. 研究の目的

本研究の目的は、核磁気共鳴(NMR)を用いて、遷移金属化合物や希土類化合物などの強相関電子系における「隠れた秩序」を検証することである。また、核磁気緩和率の測定を通して、このような秩序が発生あるいは消失する量子臨界点近傍における揺らぎの性質を解明する。NMRの共鳴周波数は、原子スケールでの局所的な電子状態を反映するので、高次多極子の秩序化に伴う電荷・磁化の分布を直接検出することが出来る。更に、隠れた秩序による対称性の破れを、共鳴線の分裂として明瞭に観測できる可能性を有するなど、本研究の目的に適した優れた実験手段である。

3. 研究の方法

本研究の目的である非自明な量子状態を検証するには、磁場方位を精密に制御しながら単結晶試料のNMRスペクトルを測定する必要がある。研究代表者のグループでは磁場中で試料の方向を任意に制御できる2軸回転ゴニオメータを備えたNMRプローブを開発し、長年にわたって精密な角度制御NMR測定を行ってきた。本研究ではまず、希釈冷凍機中でピエゾ回転素子を用いて、試料の角度制御を再現性良く実行できる技術確立した。これによって、30ミリケルビンまでの極低温、16テスラまでの強磁場下で角度制御NMR実験を行うことが可能となった。更に高い磁場を必要とする場合は、グルノーブル強磁場実験施設(フランス)やアメリカ国立強磁場研究所(フロリダ)などの海外の施設を利用した。

高圧についても、研究代表者のグループでは10GPaを超える高圧域で均一性の良い圧力環境を提供する対向アンピル型圧力セルを開発してきた。本研究ではこれと2軸回転機構を組み合わせて、高圧力下で角度制御NMR実験を行った。

研究対象とする物質は遷移金属酸化物および希土類金属間化合物で、これらの純良単結晶試料は連携研究者(廣井、中辻)のグループによって作成された。

4. 研究成果

(1)フラストレートした擬1次元スピン系におけるネマティック相関およびネマティック秩序の検証: 図1に示されたスピン・ネマティック秩序を示す候補物質として、スピン1/2鎖を持つ LiCuVO_4 が良く研究されてきた。この物質はゼロ磁場でヘリカルスピン構造を示すが、7テスラ以上の磁場でスピン密度波状態に転移する。スピン密度波状態の上限磁場(41テスラ)近傍では磁化が発散的に増大するのに対し、そこから45テスラの飽和磁場の間では磁化が緩やかに増大することから、41-45テスラの狭い磁場領域においてスピン・ネマティック秩序が発生している可能性が指摘されていた。

本研究では、この物質に対してLiおよびVサイトのNMRを行うことによって、スピン・ネマティック相関および秩序を実験的に検証することを試みた。まず結晶構造の対称性と磁気秩序の波数に基づく考察から、核磁気緩和率の測定において、Vサイトは磁場に垂直なスピン揺らぎを、Liサイトは磁場に平行なスピンの揺らぎをそれぞれ選択的に反映することが結論された。低温でスピン密度波を示す磁場領域(10-34テスラ)での核磁気緩和率の温度依存性を図2に示す。磁場が結晶のa方向に平行な場合のVサイトの緩和率(図2c)は、低温で熱活性型の温度依存性を示し、磁場に垂直なスピン励起に磁場とともに増大するエネルギーギャップが存在することを表している。これは2個のマグノ

ンが束縛状態を形成する場合に理論的に予測される結果と一致している。一方でc方向の磁場に対するLiサイトの緩和率(図2b)は、磁気転移温度に向かって発散的な増大を示し、スピン密度波転移に予想される磁場に平行なスピン揺らぎを表している。しかし転移温度における緩和率の値は磁場の増大に対して20テスラ付近でピークに達し、より高磁場では減少に転じる。この結果は飽和磁場に近づくにつれて、スピン・ネマティック相関が支配的となり、密度波転移に伴うスピン揺らぎが抑制されるという理論的予測とよく一致している。

更に45テスラまでの高磁場でNMR実験を行い、ネマティック秩序の有無を検証した。しかしNMRシフトの実験結果は磁化測定で観測された飽和磁場付近の緩やかな増大を再現せず、41テスラ以上で完全に一定となった。この原因としては、Liの欠損などの不純物のためにマグノン束縛対が局在化し、空間的に一様なボーズ凝縮状態が形成できなくなったためと考えている。

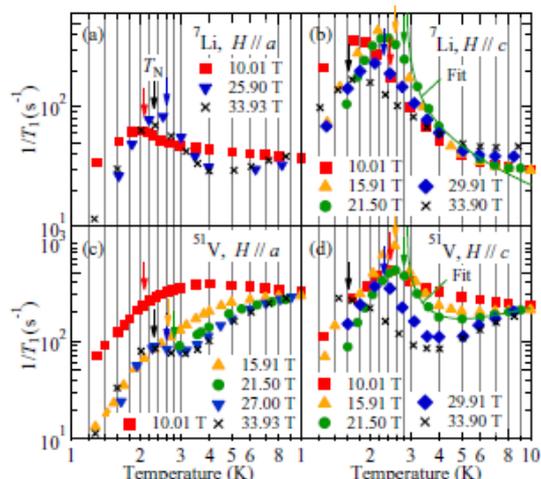


図2. フラストレートした擬1次元スピン系LiCuVO₄のLiおよびVサイトにおける核磁気緩和率。

(2)擬カゴメ格子スピン系「ボルボサイト」における磁化プラトーおよび新奇量子相の観測

天然鉱物として知られていたボルボサイト(Cu₃V₂O₇(OH)₂·2H₂O)はスピン1/2を担うCu²⁺イオンがフラストレーションの強い擬カゴメ格子を形成することから、量子磁性の研究対象となっている。特に、廣井らが良質の単結晶育成に成功して以来、研究が急速に進んでいる。その結果、26テスラ以上の非常に広い磁場領域において、1/3に量子化された磁化プラトーが観測された。このことから、スピン系としてはカゴメ格子よりもむしろ、図3(b)のJで示された強い反強磁性相互作用によって形成される3量体が、フラストレートした弱い相互作用によって結合したモデルが妥当ではないかと考えらる。

本研究で得られた低温(0.4ケルビン)強磁場(磁場方向はカゴメ面に垂直)における

バナジウム(V)サイトのNMRスペクトルを図3(a)に示す。6テスラから24テスラにかけては、両端にピークを持つ非整合スピン構造に特徴的な広がったスペクトルが観測され、この磁場領域はスピン密度波状態であることが明らかとなった。また28テスラ以上の磁場ではスペクトルはシャープな一本のピークから成り、スピン1/2を持つ3量体がup-up-downの長周期構造を形成した1/3次プラトー状態が実現していることを示している。

一方、24-26テスラの間磁場領域ではスピン密度波やプラトー状態では説明できない別のスペクトル形状が現れており、新しい量子相が出現していることが明らかになった。フラストレートした2次元スピン系に関しても、強磁場でネマティック秩序が出現する可能性が理論的に指摘されている。

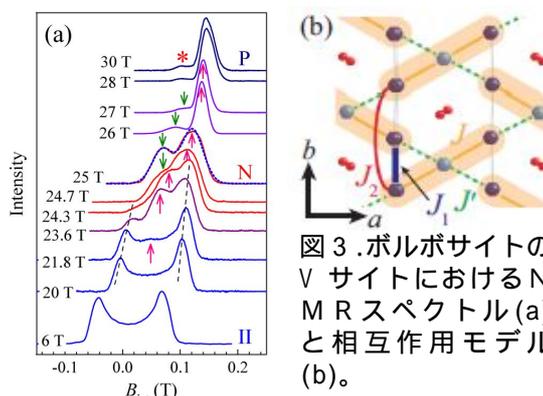


図3. ボルボサイトのVサイトにおけるNMRスペクトル(a)と相互作用モデル(b)。

(3)カゴ状構造を有するプラセオジウム化合物における四極子秩序相の解明と揺らぎの検証

希土類金属間化合物においては、局在性の強いf電子が伝導電子との混成によって遍歴性を獲得することにより、近藤効果による磁性の消失や超伝導の発現といった興味深い現象が発生する。このような現象は従来セリウム(Ce)やイットルビウム(Yb)を中心に研究が行われていたが、近年2個のf電子を有するプラセオジウム(Pr)に関心が高まっている。偶数個のf電子を有する非クラマースイオンでは時間反転に対する縮退がなく、結晶場基底状態が磁気モーメントを持たない場合がある。しかしそのような場合でも、電気四極子や磁気八極子などの高次の多極子が存在し、非自明な秩序が期待できる。Pr₂Al₂₀(T=Al, V)は図4(a)に示すように、Alによってカゴ状に囲まれたPrイオンがダイヤモンド格子を形成する構造を持つ。結晶場基底状態は非磁性2重項で磁気モーメントを持たないが、3z²-r²型、x²-y²型の四極子及びxyz型の八極子の自由度があり、低温で多極子秩序と思われる相転移を示す。

本研究ではPrTi₂Al₂₀の単結晶試料に対してAlサイトのNMR測定を行い、低温での四極子秩序にともなう対称性の破れを直接検証するとともに、秩序パラメータを決定した。一例として、磁場を[111]方向に印可した場合の1つのAlサイトのスペクトルの温

度依存性を図 4 (b)に示す。この共鳴線は Pr を囲むカゴ状の Al サイトのうち、[111]方向の 120 度回転で互いに移り変わる 3 つの等価なサイトからの信号である。4 K では 1 本であった共鳴線が 2.1 K 以下の低温で強度比 2:1 の 2 本に分裂する。この分裂は $3z^2-r^2$ 型の四極子モーメントが発生したことにより結晶の 3 回対称性が破れ、3 つの Al サイトが 2:1 の非等価なサイトに分かれたことを示している。対称性の考察から、 $3z^2-r^2$ 型、 x^2-y^2 型の四極子と xyz 型の八極子のうち、 $3z^2-r^2$ 型の強的四極子秩序が発現した場合にのみこのような分裂が生じることが結論できる。

また、磁場の強度を変えることによって秩序パラメータが不連続に変化することを見出し、様々な磁場方向に対して四極子秩序の温度・磁場相図を決定した。更に得られた結果を局在四極子モデルで説明するためには、四極子間相互作用の異方性が磁場に非線型に依存する必要があることを見出した。

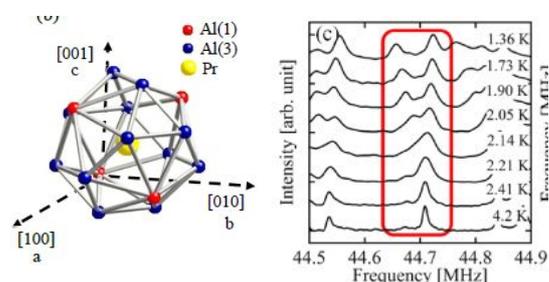


図 4 . (a) $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ において Pr サイトを囲む Al 原子の配置。(b) 四極子秩序による NMR 共鳴線の分裂。

(4) 価数揺動イッテルビウム化合物における磁場誘起量子臨界現象と圧力誘起反強磁性：中辻らによって合成されたイッテルビウム化合物 YbAlB_4 には、結晶構造の異なる 2 種類の物質 (α 型、 β 型) があり、両者ともに Yb の平均価数が 2.7 程度の価数揺動状態を示す。 α 型は低温でフェルミ液体的な振る舞いを示すのに対し、 β 型は磁化率や比熱が低温で発散する非フェルミ液体状態を示すことから、近年注目を集めている。

本研究では両者についてアルミ (Al) およびホウ素 (B) サイトの NMR 測定を行った。 β 型の非フェルミ液体的振る舞いは磁場印加とともに急激に抑制されるので、磁場中 NMR によって観測することは困難である。一方で、8 ギガパスカルの高圧下 NMR 測定において、反強磁性秩序による共鳴線の分裂が 8 ケルビン以下の低温で観測された。一方、 α 型に関してはこれまで特筆すべき異常は報告されていなかったが、本研究で 50 ミリケルビンの極低温で核磁気緩和率の磁場依存性を測定したところ、2 テスラおよび 3.5 テスラにおいてシャープなピークが観測された。この異常の起源については、現在他のグループの測定結果との比較を含めて検討中であるが、対称性の変化を伴わない何らか

の量子臨界現象である可能性が高い。

5 . 主な発表文等

〔雑誌論文〕(計 10 件) 以下全て査読有り。

“Spin dynamics in the high-field phases of volborthite”, M. Yoshida, K. Nawa, H. Ishikawa, M. Takigawa, M. Jeong, S. Krämer, M. Horvatić, C. Berthier, K. Matsui, T. Goto, S. Kimura, T. Sasaki, J. Yamaura, H. Yoshida, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* **96**, (2017) 180413(R)-1-5.

DOI:10.1103/PhysRevB.96.180413

“Dynamics of bound magnon pairs in the quasi-one-dimensional frustrated magnet LiCuVO_4 ”, K. Nawa, M. Takigawa, S. Krämer, M. Horvatić, C. Berthier, M. Yoshida, and K. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **96**, (2017) 134423-1-6.

DOI:10.1103/PhysRevB.96.134423

“Classical Spin Nematic Transition in $\text{LiGa}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{Cr}_4\text{O}_8$ ”, R. Wawrzynczak, Y. Tanaka, M. Yoshida, Y. Okamoto, P. Manuel, N. Casati, Z. Hiroi, M. Takigawa, and G. J. Nilsen, *Phys. Rev. Lett.* **119**, (2017) 087201-1-6.

DOI:10.1103/PhysRevLett.119.087201

“NMR Observation of Ferro-quadrupole Order in $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ ”, T. Taniguchi, M. Yoshida, H. Takeda, M. Takigawa, M. Tsujimoto, A. Sakai, Y. Matsumoto, and S. Nakatsuji, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, (2016) 113703-1-4.

DOI:10.7566/JPSJ.85.113703

“Site-selective ^{11}B NMR studies on YbAlB_4 ”, S. Takano, M. S. Grbic, K. Kimura, M. Yoshida, M. Takigawa, E. C. T. O’Farrell, K. Kuga, S. Nakatsuji, and H. Harima, *J. Phys.: Conf. Series.* **683**, (2016) 012008-1-6.

DOI:10.1088/1742-6596/683/1/012008

“Single crystal ^{27}Al -NMR study of the cubic Γ_3 ground doublet system $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ ”, T. Taniguchi, M. Yoshida, H. Takeda, M. Takigawa, M. Tsujimoto, A. Sakai, Y. Matsumoto, and S. Nakatsuji, *J. Phys.: Conf. Series.* **683**, (2016) 012016-1-9.

DOI:10.1088/1742-6596/683/1/012016

“One-Third Magnetization Plateau with a Preceding Novel Phase in Volborthite”, H. Ishikawa, M. Yoshida, K. Nawa, M. Jeong, S. Krämer, M. Horvatić, C. Berthier, M. Takigawa, M. Akaki, A. Miyake, M. Tokunaga, K. Kindo, J. Yamaura, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **114**, (2015) 227202-1-5.

DOI:10.1103/PhysRevLett.114.227202

“Novel Phase Transition in the Breathing Pyrochlore Lattice: ^7Li -NMR on $\text{LiInCr}_4\text{O}_8$ and $\text{LiGaCr}_4\text{O}_8$ ”, Y. Tanaka, M. Yoshida, M. Takigawa, Y. Okamoto, Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **113**, (2014) 227204-1-5.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.113.227204](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.227204)

“Search for a spin-nematic phase in the quasi-one-dimensional frustrated magnet LiCuVO_4 ”, N. Büttgen, K. Nawa, T. Fujita, M. Hagiwara, P. Kuhns, A. Prokofiev, A. P. Reyes, L. E. Svistov, K. Yoshimura, and M. Takigawa, *Phys. Rev. B* **90**, (2014) 134401-1-7. DOI:10.1103/PhysRevB.90.134401

“Anisotropic spin fluctuations in the quasi one-dimensional frustrated magnet LiCuVO_4 ”, K. Nawa, M. Takigawa, M. Yoshida, and K. Yoshimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, (2013) 094709-1-13.

DOI: 10.7566/JPSJ.82.094709

〔学会発表〕(計3件)

M. Takigawa, “NMR observation of a symmetry breaking phase in $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ under high pressure” *Recent Progress in Low-Dimensional Quantum Magnetism*, 2016年9月5 - 16日、ローザンヌ連邦工科大学、ローザンヌ、スイス。

M. Takigawa, “Interactions and Phase Diagram of the Shastry-Sutherland Spin System $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ ” *Current Trends in Frustrated Magnetism*, 2015年2月9 - 13日、ジャワハルラル・ネルー大学、ニューデリー、インド。

M. Takigawa, “Search for a nematic phase and bound magnon pairs in LiCuVO_4 ”, *Novel Quantum Materials and Phases*, 2014年5月14 - 17日、沖縄科学技術大学院大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://masashi.iissp.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀧川 仁 (TAKIGAWA, Masashi)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：10179575

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

中辻 知 (NAKATSUJI, Satoru)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：70362431

北川 健太郎 (KITAGAWA, Kentaro)

東京大学・理学系研究科・講師

研究者番号：90567661

廣井 善二 (HIROI, Zenji)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：30192719

上床 美也 (UWATOKO, Yoshiya)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：40213524

吉田 誠 (YOSHIDA, Makoto)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：40379475