

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 14 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25707030

研究課題名(和文) 価数と軌道の揺らぎによる新奇量子状態の解明

研究課題名(英文) Novel quantum states induced by valence and orbital fluctuations

研究代表者

中辻 知(Nakatsuji, Satoru)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：70362431

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,200,000円

研究成果の概要(和文)：研究成果の概要：強相関電子系における新量子相の創出のために、純良単結晶による多角的物性研究を行った。価数揺動系 $-YbAlB_4$ においては、量子臨界現象が有限の圧力領域において現れることを発見し、異常金属相が安定に現れる可能性を明らかにした。これは価数揺らぎによる可能性が高い。次に、四極子重い電子系 $PrV_2Al_{12}O_{20}$ において、反強的四極子秩序相内にて重い電子超伝導が現れることを発見し、軌道ゆらぎによる量子臨界現象の可能性を明らかにした。最後に、 Ba_3CuSb_{209} において、 $Cu(II)$ イオンの動的ヤーンテラー効果がスピンと軌道の量子液体を安定化していることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Our study revealed the following novel quantum states in correlated electron systems. (1) In the valence fluctuating system $-YbAlB_4$, we found that a quantum criticality is stable in the finite range of pressure and appears without magnetic criticality, suggesting a formation of a strange metal phase due to strong valence fluctuations. Secondly, our success in growing a high quality single crystal of the quadrupolar heavy fermion system $PrV_2Al_{12}O_{20}$ lead us to discover that $PrV_2Al_{12}O_{20}$ exhibits a heavy fermion superconductivity in the anti-quadrupolar ordered phase. Furthermore, our pressure measurements found that this superconductivity is most likely driven by the quantum critical quadrupolar fluctuations. (2) In our studies on Ba_3CuSb_{209} , we reported the first observation of striking absence of the static Jahn-Teller distortion down to the lowest temperature, and the first determination of dynamic Jahn-Teller frequencies, indicating the formation of a quantum spin-orbital liquid state.

研究分野：固体物理(実験)

キーワード：価数揺らぎ 軌道揺らぎ 量子臨界現象 スピン・軌道液体 重い電子超伝導 異常金属

1. 研究開始当初の背景

凝縮系物理学の一つのフロンティアは新しい量子状態の発見にある。超流動、ボーズ凝縮、量子ホール効果等、新しい量子状態の発見がその新概念創出を牽引してきた。強相関系においては、これらに匹敵する重要な量子状態として、(1) 量子臨界揺らぎによる非フェルミ液体とエキゾチック超伝導、(2) 磁性絶縁体におけるスピン液体に注目が集まっている。ここでは、従来の「スピン」のみに注目した研究ではなく、(1) 電子の他の自由度である「価数(電荷)」、「軌道」の揺らぎによる新しい量子臨界現象と超伝導の開拓、(2) 「スピン」と「軌道」が複合することで現れる新しいスピン・軌道液体状態の解明を目的とする。

2. 研究の目的

(1) 量子相転移 量子相転移のなかでも最も顕著な例のひとつは磁気量子臨界点近傍のスピン揺らぎによる異方的超伝導や異常金属相である。これらは強相関物質の典型である Ce^{3+} をベースとした重い電子系において初めて発見され、その後、銅酸化物・鉄系高温超伝導の理解にも寄与してきた。この歴史に新たな潮流を生み出すべく、これまでに確立された「スピン」に代わる新しい自由度の揺らぎによる量子臨界現象を開拓し、その典型例を創出することを目的とする。より具体的には、A. 価数揺らぎによる量子臨界現象と超伝導と B. 軌道揺らぎによる量子臨界現象と超伝導を取り上げる。

(2) スピン・軌道液体 我々はスピンを軌道とカップルさせることで、新しく「スピン軌道液体」の実現可能性を実験的に指摘した(中辻 *et al.*, *Science* (2012).)。通常、軌道はその相関エネルギーが高く、スピンより高温で秩序を示す。そのなか、我々は多結晶を用いた研究からペロブスカイト型構造を有する銅酸化物 $Ba_3CuSb_2O_9$ が 25 mK までスピ

ン液体として振る舞うのみならず、銅酸化物系として初めてヤーン・テラー転移(軌道秩序)が低温まで抑えられることを見出した。単結晶試料を用いた多角的な研究により、この新しいスピン・軌道液体の性質を解明する。

3. 研究の方法

(1) 量子相転移

A. 価数揺らぎによる量子臨界現象と超伝導

ここでは我々が独自に開発した重い電子系 β - $YbAlB_4$ を取り上げる。我々は $Ce^{3+}(4f^1)$ とは電子・ホールの対称にある $Yb^{3+}(4f^3)$ をベースとした重い電子系の新物質探索から β - $YbAlB_4$ を開発し、30 年以上探索されてきた Yb 系重い電子超伝導を発見した(中辻 *et al.*, *Nature Phys.* (2008).)。そこで、より純良化した単結晶を用いた、巨視的・微視的測定から、この機構を解明することを目的とする。特に、超純良単結晶を育成し、静水圧力下での電気抵抗の精密測定を行う。

B. 軌道揺らぎによる量子臨界現象と超伝導

近年、我々は、非磁性の軌道自由度である四極子のみを持つ系 $PrTi_2Al_{20}$ を開発し、軌道秩序状態での超伝導(酒井、中辻, *J. Phys. Soc. Jpn.* (2011), 同(2012).)。さらに、圧力下での軌道秩序の量子臨界現象とその近傍での重い電子超伝導を世界で初めて実現した(松林、中辻 *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* (2012).)。また、化学的圧力により、 PrV_2Al_{20} では低温で四極子近藤効果を示唆する異常な金属状態が現れることを見出した。そこで、四極子近藤物質 $PrT_2Al_{20}(T$ 遷移金属)を対象として、純良大型単結晶を育成し、常圧下、圧力下での多角的精密測定から軌道揺らぎによる新奇量子臨界現象、エキゾチック超伝導状態を確立・解明を目指す。

(2) スピン・軌道液体

$Ba_3CuSb_2O_9$ において、軌道秩序を抑えることで、局所的な軌道相関がスピンのダイマー状態を安定化し、それが動的に揺らいでいるこ

とで、一種の量子液体状態を形成している可能性がわかってきた Ba₃CuSb₂O₉ の純良単結晶の構造解析・ESR 測定・超音波測定を行い、その基底状態と軌道揺らぎのダイナミクスを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 量子相転移

A. 価数揺らぎによる量子臨界現象と超伝導

まず、我々の開発した価数揺動系超伝導体 β-YbAlB₄ に注目し、圧力下での測定の結果、常圧で見つかった量子臨界現象が圧力下で強靱に存在すること、さらに、0.4 GPa を超えるとフェルミ液体相が現れることが分かった。さらに、圧力を増加させると 2.5 GPa 以上で反強磁性秩序が弱い一次転移を経て現れることが確認された。また、電気抵抗の振る舞いは、幅広い領域において、従来の金属とは異なる T-linear の振る舞いをすることを確認した。以上のことから、常圧での量子臨界性は、反強磁性量子相転移から大きく離れており、それゆえ、その起源は反強磁性スピン揺らぎによるものでないことが決定的になった。また、その量子臨界性は一つの新しい量子相を作る質的に新しいものであることも明らかになった(富田、中辻他 Science (2015))。

次に、常圧で量子臨界相を形成する β-YbAlB₄ 同組成で構造の異なる α-YbAlB₄ は低温でフェルミ液体を示す。この系の c 軸方向に磁場を印加した際に現れる全く新しいタイプの量子臨界現象を発見した。この量子臨界現象は、磁気秩序などがその臨界磁場近傍に現れないことが、物性研究所、瀧川研究室の核磁気共鳴実験から明らかになった。さらに、量子臨界現象が顕著に表れる 2 テスラ付近からさらに高磁場において、動的緩和率が発散的に増大する現象が、測定限界である 6 テスラにおいても現れることが分かった。このことは量子臨界相が磁気臨界性とは関係なく

現れていることを意味しており、ひとつの可能性としてトポロジカル量子相転移の可能性を示唆する。

B. 軌道揺らぎによる量子臨界現象と超伝導

次に、軌道ゆらぎによる新しい量子臨界現象の探索の結果、我々が開発した多極子重い電子 PrV₂Al₂₀ において、四極子秩序相内において重い電子超伝導が現れることを発見した。さらに、低温比熱の詳細な研究を行った結果、多極子秩序が 2 段転移を経て現れることを見出した。さらに、比熱は最低温付近でべき乗則に従うことを明らかにした。このことは、この系に特徴的な多極子と伝導電子の強い混成効果の結果として、多極子秩序のゴールドストーンモードが存在していることを強く示唆する。(辻本、松本、中辻他 Phys.Rev.Lett.(2014)).多極子秩序のゴールドストーンモードの存在は理論的に議論されているが、実験的には見つかっておらず、この系における今後の研究が期待される。

(2) スピン・軌道液体

Ba₃CuSb₂O₉ において、スピン自由度に加えて軌道自由度も最低温まで凍結しない『量子スピン軌道液体』実現の可能性が指摘され、良質な試料を使った構造解析、ESR 測定、超音波測定等の共同研究から軌道凍結のサインであるヤーン・テラー歪が最低温まで生じないことを明らかにした(片山、澤、中辻 et al., PNAS (2015)). さらに、軌道状態のダイナミクスの観測等、量子スピン軌道液体の直接的な証拠を得るために、我々は、純良なペロブスカイト型銅酸化物 6H-Ba₃CuSb₂O₉ の良質な大型結晶を用いて、大阪大学にある強磁場施設の広い周波数範囲を有する電子スピン共鳴(ESR)測定装置での研究を行った。その結果、低い周波数での観測では軌道が最低温まで凍結せず、高い周波数では軌道が凍結したように観測されることをみいだした。このことから軌道量子揺らぎの時間スケールが 20

K 以下で 100 ピコ秒程度であることを明らかにした (萩原、中辻 et al., PRB Rapid (2015).). この成果は、超伝導やヘリウムの超流動と比類する『量子スピン軌道液体』という新しい量子液体状態のダイナミクスを明らかにしたもので、強磁場を用いて初めて可能となった研究成果である。

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)

[雑誌論文](計 59 件)

Y. Matsumoto 他 7 名 8 番目” Field Evolution of Quantum Critical and Heavy Fermi-Liquid Components in the Magnetization of the Mixed Valence Compound β -YbAlB₄” J. Phys. Soc. Jpn. 査読有 84 巻 2015 年 024710 (1-7) DOI :

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.024710>

D. E. MacLaughlin 他 14 名 13 番目” Unstable spin-ice order in the stuffed metallic pyrochlore Pr_{2+x}Ir_{2-x}O_{7- δ} ” Phys. Rev. B 査読有 92 巻 2015 年 054432/1-12 DOI :

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.92.054432>

Y. Matsumoto 他 7 名 8 番目” Field Evolution of Quantum Critical and Heavy Fermi-Liquid Components in the Magnetization of the Mixed Valence Compound β -YbAlB₄” J. Phys. Soc. Jpn. 査読有 84 巻 2015 年 024710/1-7 DOI :

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.024710>

T. Higo and S. Nakatsuji” Magnetization Anomaly due to the Non-Coplanar Spin Structure in NiS₂” J. Phys. Soc. Jpn. 査読有 84 巻 2015 年 053702/1-5 頁 DOI :

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.84.053702>

Y. Shimura, 他 5 名 6 番目” Field-induced quadrupolar quantum criticality in PrV₂Al₂₀” Phys. Rev. B. 査読有 91 巻 2015241102/1-5 頁 DOI :

<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.91.241102>

D. Uematsu 他 8 名 5 番目” Large trigonal-field effect on spin-orbit coupled

states in a pyrochlore iridate” Phys. Rev. B. 査読有 92 巻 2015 年 094405 /1-6 頁 DOI : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.92.094405>

A. B. Sushkov 他 6 名 5 番目” Optical evidence for a Weyl semimetal state in pyrochlore Eu₂Ir₂O₇” Phys. Rev. B. 査読有 92 巻 2015 年 241108/1-4 DOI : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.92.241108>

Y. Nambu 他 8 名 8 番目” Spin Fluctuations from Hertz to Terahertz on a Triangular Lattice” Phys. Rev. Lett. 査読有 115 巻 2015 年 127202/1-5 DOI:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.127202>

S. Nakatsuji, N. Kiyohara and T. Higo” Large anomalous Hall effect in a non-collinear antiferromagnet at room temperature” Nature 査読有 527 巻 2015 年 212-215 頁 DOI : [10.1038/nature15723](http://dx.doi.org/10.1038/nature15723)

T. Kondo 他 20 名 19 番目” Quadratic Fermi node in a 3D strongly correlated semimetal” Nat. Comms. 査読有 6 巻 2015 年 10042/1-8 頁 DOI : [doi:10.1038/ncomms10042](http://dx.doi.org/10.1038/ncomms10042)

Y. Tokiwa 他 3 名 3 番目” Quantum criticality in a metallic spin liquid” Nature Mater. 査読有 13 巻 2014 年 356-359 頁 DOI : [10.1038/nmat3900](http://dx.doi.org/10.1038/nmat3900)

M. Tsujimoto 他 4 名 5 番目” Heavy-Fermion Superconductivity in the Quadrupole Ordered State of PrV₂Al₂₀” Phys. Rev. Lett. 査読有 113 巻 2014 年 267001 DOI : <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.267001>

K. Kuga 他 2 名 3 番目” Two magnetic phases in α -YbAl_{1-x}FexB₄” J. Phys. Soc. Jpn. 査読有 3 巻 2014 年 012013(1-4)頁 DOI : <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.3.012013>

Y. Matsumoto 他 2 名 3 番目” Suppression of the Heavy Fermion State in Magnetic Fields in the Mixed Valent α -YbAlB₄” J. Phys. Soc. Jpn. 査読有 3 巻 2014 年 011076(1-5) DOI : <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.3.011076>

A. Sakai 他 2 名 3 番目” Superconducting

properties of the ferroquadrupolar cubic Γ_3 compound $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ ” J. Phys. Soc. Jpn. 査読有 3 巻 2014 年 011066 (1-6)頁 DOI : <http://dx.doi.org/10.7566/JSPSCP.3.011066>
M. Tsujimoto 他 2 名 3 番目” Sample Dependence of the Quadrupolar Transition in the Nonmagnetic cubic Γ_3 Compound $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ ” J. Phys. Soc. Jpn. 査読有 3 巻 2014 年 011066(1-6) DOI : <http://dx.doi.org/10.7566/JSPSCP.3.011074>
K. Kimura 他 6 名 2 番目” “Quantum fluctuations in spin-ice-like $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ” Nature Communications 査読有 4 巻 2013 年 1934(1-6)頁 DOI : 10.1038/ncomms2914
Y. Ishiguro 他 6 名 3 番目” “Dynamical spin-orbital correlation in the frustrated magnet $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ ” Nature Communications 査読有 4 巻 2013 年 2022(1-6)頁 DOI : 10.1038/ncomms3022
Y. Tokunaga 他 5 名 5 番目” “Magnetic excitations and c-f hybridization effect in $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ and $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ ” Phys. Rev. B. 査読有 88 巻 2013 年 085124 (1-7) DOI : 10.1103/PhysRevB.88.085124
H. Sagayama 他 6 名 7 番目” “Determination of long-range all-in-all-out ordering of Ir^{4+} moments in a pyrochlore iridate $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ by resonant x-ray diffraction” Phys. Rev. B 査読有 87 巻 2013 年 100403 (1-4) DOI : 10.1103/PhysRevB.87.100403
②1 Y. Shimura 他 4 名 5 番目” “Evidence of a High-Field Phase in $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ in a [100] Magnetic Field” J. Phys. Soc. Jpn. 査読有 82 巻 2013 年 043705 (1-4) DOI : <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.043705>

[学会発表] (計 46 件)

S. Nakatsuji “Quantum Melting of Spin Ice” Edgar Luscher Seminar 2015 “Neues aus der Festkörperphysik” 2015/02/07-13, Klosters/Schweiz, Switzerland (招待講演)
S. Nakatsuji “Strange metal without magnetic instability in $\beta\text{-YbAlB}_4$ ” American Physical Society March Meeting, Invited Session: Emergent

Quantum Phases and Their Transitions in Correlated Electron Systems 2015/03/02-6, San Antonio, Texas, USA (招待講演)
S. Nakatsuji “Fermi node, chiral spin liquid, and quantum metal-insulator transition in correlated semimetals” カブリ理論物理学研究所 Conference 2015/07/28-2015/08/02 サントバーバラ(USA) (招待講演)
S. Nakatsuji “Novel quantum and functional phases in correlated electron systems: from spin liquids to anomalous Hall effect in chiral antiferromagn” マック スプランク複雑系物理学研究所/物性研究所共催・国際ワークショップ 2016/02/27-03/04 ドレスデン(ドイツ) (招待講演)
S. Nakatsuji “Optical evidence for a Weyl semimetal state in pyrochlore $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ” アメリカ物理学会 March Meeting 2016, 2016/03/14-18 ボルチモア(USA) (招待講演)
Y. Matsumoto 他 5 名 6 番目” “Novel quantum criticality under strong valence fluctuations in YbAlB_4 ” Toyota RIKEN International Workshop 2015, 2015/11/17-19 名古屋大学 愛知県名古屋市 (招待講演)
Y. Matsumoto 他 4 名 5 番目” “Heavy fermion superconductivity in a multipolar ordered state of $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ ” 首都大学東京 International Symposium 2015 “New Quantum Phases Emerging from Novel Crystal Structure” 2015/09/24-25 首都大学東京 東京都八王子市 (招待講演)
Y. Matsumoto 他 4 名 5 番目” “Heavy fermion superconductivity in a multipolar ordered state of $\text{PrV}_2\text{Al}_{20}$ ” School and Workshop on Strongly Correlated Electronic Systems – Novel Materials and Novel Theories 2015/08/10-21, トリエステ(イタリア) (招待講演)
Y. Matsumoto 他 6 名 7 番目” “Novel Quantum Criticality in Valence Fluctuating YbAlB_4 Systems and Its Topological Aspects” Strongly Correlated Topological Insulators: SmB_6 and Beyond, 2015/06/02-05 ミシガン (USA) (招待講演)

Y. Matsumoto 他5名6番目” Unconventional quantum criticality in valence fluctuating YbAlB₄” 韓国物理学会 Spring Meeting 2015, 2015/04/22-24, Daejeon(韓国)(招待講演)

S. Nakatsuji “Quantum Fluctuations, Chirality Anomalous Metallic Behavior in Pr₂Tr₂O₇” Workshop on Frustration and Topology in Condensed Matter Physics, 2014/02/13-16, 台南市(台湾) (招待講演)

S. Nakatsuji “Topological excitations and anomalous semi-metallic phase in Pr based pyrochlore oxides” OIST International Workshop on Novel Quantum Materials and Phases 2014/05/13-17 OIST 沖縄県国頭郡恩納村 (招待講演)

S. Nakatsuji “Strange metal without magnetic criticality” Aspen Summer Workshop 2014 “Modern Trends in Quantum Magnetism” 2014/05/25-2014/06/22, Aspen CO, USA (招待講演)

S. Nakatsuji “Emergent Non-Fermi-Liquid Phases Without Magnetic Criticality” Gordon Research Conference, “Correlated Electron Systems: Textures, Topology, and Strong Interactions” 2014/06/22-27, South Hadley MA, USA (招待講演)

S. Nakatsuji “Emergent excitations in spin liquids through coupling with electrons and orbitals” 7th International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2014, 2014/07/07-11 Cambridge, UK (基調講演)

S. Nakatsuji “Anomalous Metal and Unconventional Superconductivity in the quadrupolar Kondo system PrTr₂Al₂₀ (Tr = Ti, V)” 13th Bilateral German-Japanese Symposium on “Interplay of Spin- and Orbital Degrees of Freedom in Strongly Correlated Electron Systems” 2014/7/13-16, Rottach-Egern, Germany (招待講演)

S. Nakatsuji “Orbital Ordering and Heavy Fermion Superconductivity in PrTr₂Al₂₀” 2014 Autumn Meeting of Japanese Physical Society, Symposium “Next Generation of Heavy Electron Materials” 2014/09/07-10, 中

部大学 愛知県春日井市 (招待講演)

S. Nakatsuji “Quantum Fluctuations, Chirality and Anomalous Metallic Behavior in Spin Ices” APCTP workshop “Bad Metal Behavior and Mott Quantum Criticality” 2013/07/15-16, Pohang, (Korea)(招待講演)

S. Nakatsuji “Quantum Fluctuations and Anomalous Semi-metallic Behavior in Pr based Spin Ices” International Workshop on “Spin Orbit Entanglement: Exotic States of Quantum Matter in Electronic Systems” 2013/07/15-08/02, Dresden, (Germany) (招待講演)

S. Nakatsuji “Quantum Fluctuations and Quantum Criticality in Pr-based Spin Ice Materials” Autumn Meeting of Japanese Physical Society, Symposium “QED in Magnetism: Quantum Spin Ice” 2013/09/25-28, 徳島大学 徳島県徳島市 (招待講演)

② S. Nakatsuji “Anomalous metallic phases without magnetic criticality” International Conference on conference on “Quantum Criticality: Experiment and Theory” 2013/09/15-19, Freudenstadt-Lauterbad, (Germany) (招待講演)

② S. Nakatsuji “Quantum fluctuations, spin chirality, and anomalous metal phase in spin ice materials” CIFAR Quantum Materials Program Meeting, 2013/10/16-20, Vancouver, (Canada) (招待講演)

[その他] <http://satoru.issp.u-tokyo.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

中辻 知 (NAKATSUJI, Satoru)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号 : 70362431