

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2013

課題番号：21340093

研究課題名(和文) 高圧下角度制御核磁気共鳴測定による新奇な量子秩序相の探索

研究課題名(英文) Exploration of novel quantum phases by angle resolved NMR measurements under high pressure

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) 14,400,000円、(間接経費) 4,320,000円

研究成果の概要(和文)：高い容積効率を持ち、10GPaを超える圧力を発生できる、核磁気共鳴用の対抗アンビル型圧力セルを開発した。この圧力セルは、低温で液化封入したアルゴンを圧力媒体として用いることにより、均一な圧力が得られる、アンビル内に光ファイバーを導入し、試料室におかれたルビーの蛍光波長を観測することにより、圧力を実験中に校正することができる、セル全体を超伝導マグネット内で回転することにより、磁場中で試料の方位を任意に制御することが可能、といった利点を持つ。この圧力セルを利用して、鉄系超伝導体SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>における反強磁性と超伝導状態の共存など、新しい秩序状態を発見した。

研究成果の概要(英文)：We have developed a new type of opposed-anvil pressure cell for nuclear magnetic resonance experiments capable of producing more than 10 GPa. This cell has the following advantages: 1. Highly homogeneous pressure can be obtained by using Ar (introduced as liquid at a low temperature) as pressure medium. 2. Measurements of fluorescence from ruby placed in the sample space by using optical fiber introduced inside the anvil allows in-situ calibration of the pressure. 3. The whole cell can be rotated in the superconducting magnet allowing arbitrary alignment of the crystal along the external magnetic field. By using this pressure cell we discovered new ordered phases such as coexistence of the antiferromagnetism and superconductivity in the iron based material SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性II

キーワード：核磁気共鳴 高圧技術 強相関電子系 量子スピン系 量子相転移

### 1. 研究開始当初の背景

相互作用する量子多体系の基底状態を解明することは、凝縮系物理学の中心的課題である。例えば遷移金属元素を含む絶縁体化合物の多くは、低温で 3d 電子のスピンの方向に揃う強磁性、或いは隣接するスピンの反平行に揃う反強磁性状態を示す。また多くの金属は低温でクーパー対を形成し超伝導を示す。

近年は、このような良く理解されている秩序状態に加えて、新しいタイプのエキゾチックな秩序状態の可能性に興味を集めている。スピン系においては、低次元構造や競合する相互作用(フラストレーション)を持つ系においては、通常の磁気秩序状態が不安定となり、量子力学的なシングレット対が液体のように結晶中を動き回るスピン液体状態が現れる可能性に興味を集めている。また金属的な物質においては、スピンに加えて、電荷や軌道の自由度が現れ、それらの複合的な超周期構造、またこれらの密度波状態と超伝導との競合・共存状態など更に多彩な基底状態が期待されている。

### 2. 研究の目的

多体量子系の新奇な基底状態を実現するには、色々な物質に対して新しい量子状態を実現する可能性を高めるために、極低温において試料を高磁場や高圧力などの極限条件下におくこと、更にそこで物質の量子秩序状態を微視的に決定するための測定を行うことが必要となる。本研究の目的は、第1に比較的大きな試料に対して均一な高圧力を印加できる圧力セルを開発すること、第2に高圧力下の強相関量子系物質に対して核磁気共鳴(NMR)の測定を行い、基底状態における秩序状態を微視的に明らかにすることである。

核磁気共鳴法は特定の原子サイトに対する選択性を有し、局所的な対称性の変化に極めて敏感である。更に磁気モーメントと電気四重極モーメントを併せ持つ原子核は、電子のスピンや軌道磁気モーメントに限らず、電荷分布や結晶中の原子変位など殆ど全ての秩序構造に対するマイクロなプローブとなり得る。多くの場合、これらの核磁気共鳴法の利点をフルに活用するには、単結晶試料を用いて磁場の方位を精密に制御しながら測定を行うことが必要である。このような背景に基づいて、本研究では先端的な高圧発生技術と精密な角度制御核磁気共鳴測定法、更に極低温・強磁場の極限環境を組み合わせ、強相関量子系における新奇的な量子状態の発見とその秩序構造の微視的な解明を目指す。

### 3. 研究の方法

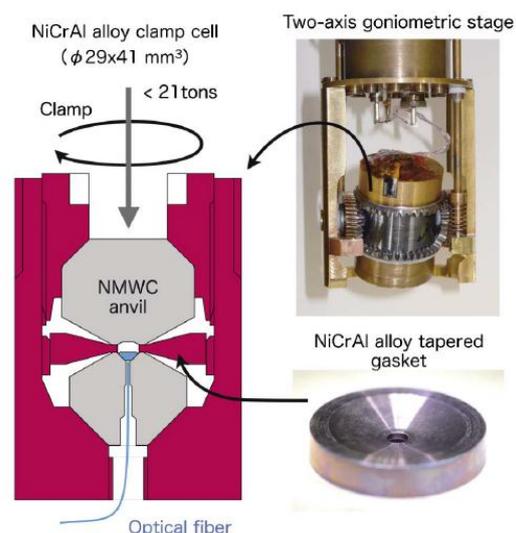
核磁気共鳴の測定には通常数  $\text{mm}^3$  以上の試料空間を必要とする。高圧下の核磁気共鳴測定には従来ピストン・シリンダー型の圧力セルが用いられてきたが、最高圧力が 3-4GPa に限られるのが難点であった。一方、ダイヤモンド・アンビルセルは、100GPa を超える圧

力が発生可能であるが、ミクロンサイズの試料に限られ、取り扱いにも熟練を要するという難点があった。本研究では、コンパクトな対向アンビル型の圧力セルで、なるべく試料容積を大きく保ちながら、10GPa 程度の圧力発生を試みた。

次にこの圧力セルを用いて、色々な遷移金属化合物における核磁気共鳴測定を実行した。

### 4. 研究成果

(1) 高い容積効率を持つ 10GPa 級 NMR 用対向アンビル型圧力セルを開発した。下図にその構造、及び 2 軸回転機構付 NMR プローブに装着した写真を示す。セル本体、及びガスケットには Ni-Cr-Al 合金、アンビルには非磁性タングステン・カーバイド合金を用いた。図に示すようにガスケットをすり鉢状に加工し、更に上下のアンビルに窪みをつけることによって、 $7\text{mm}^3$  という大試料容積を確保しながら、全体としては小型のセル(直径 29 mm、高さ 41 mm) で 10GPa を超える超高压を発生することに成功した。更にこの圧力セルはこれまでにない以下のような特徴を備えている。①液体窒素温度(絶対温度で 77 度)に冷却した状態でアルゴンガスを液化し圧力セルに封入する技術を確認し、アルゴンを圧力媒体とすることに成功した。これにより試料体積内で極めて均一な圧力が得られるようになった。②アンビル内に光ファイバーを導入し、試料室に置いたルビーの蛍光波長を測定することにより、実験中に圧力の絶対値を精度よく校正できる。③セル全体が小型なので、2 軸回転機構を用いて 4 He 温度可変インサート中で磁場に対する単結晶試料の方位を自由に制御することができる。この圧力セルを用いて、最高 14GPa (14 万気圧) の圧力が発生できることを実際に確認した。

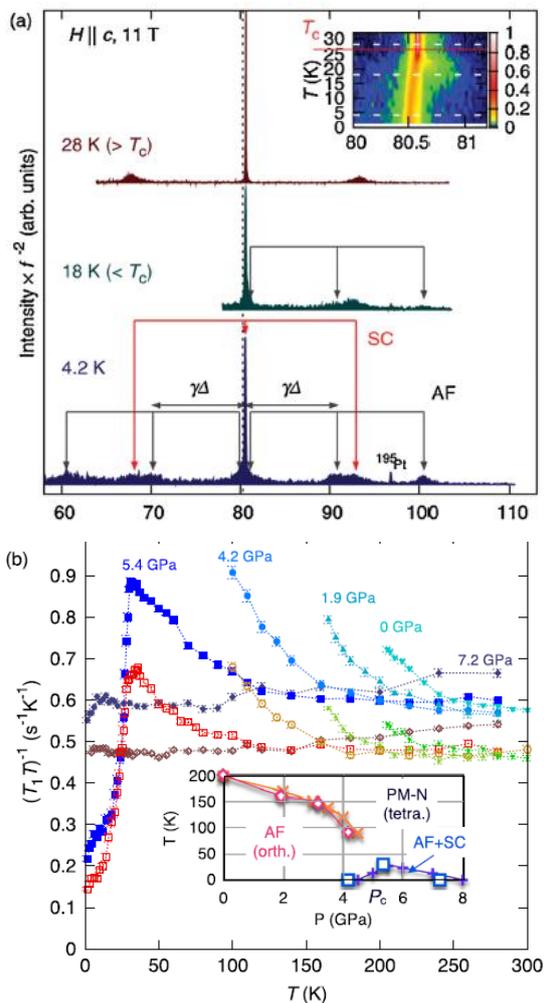


(2) 鉄系超伝導体  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  において高圧力下で超伝導が発現し、更に反強磁性相と超伝導相が空間的に異なる場所で共存する新し状態が発見された。 $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  は高温超伝導を示

す鉄ヒ素系化合物の代表物質の一つで、常圧では金属的反強磁性秩序（スピン密度波）を示す。Srを一価のアルカリイオン（例えばK）で化学的に置換することにより、超伝導を示すことが知られているが、元素置換によるランダムネスの効果によって微視的には不均一な状態となることが避けられない。一方元素置換を行わずに圧力を印加することによって、ランダムネスに影響されない系の本質的な量子相転移が観測できると期待される。

下図(a)に5.4GPaの高圧下におけるヒ素サイトの核磁気共鳴スペクトルの温度変化を示す。28K以上の温度域では四重極相互作用によって3本に分裂した常磁性相のスペクトルが観測される。これより低温（18K, 及び4.2K）では、反強磁性秩序によって生じた正負の内部磁場によって常磁性相の3本の共鳴線のそれぞれが2本に分裂し、計6本の共鳴線からなるスペクトル（図のAF）と、常磁性状態を示す3本のスペクトル（図のSC）が共存している様子が観測された。このうち、SCの信号成分は、下図(b)に示すように核磁気緩和率が28Kで鋭いピークを持つことから、反強磁性成分が現れるのと同じ温度（28K）で超伝導状態に転移することが明らかになった。色々な圧力で同様な測定を行い、下図(b)の内挿図に示すような相図を得た。

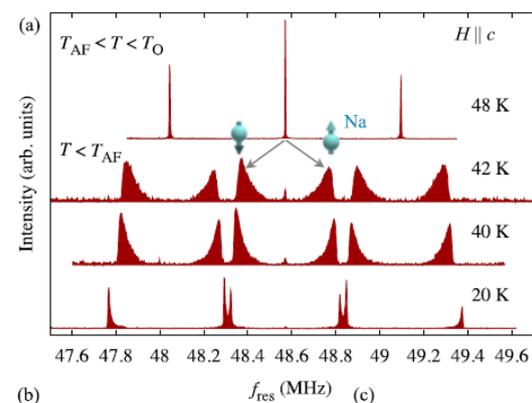
この結果は反強磁性秩序が消失する付近



の狭い圧力範囲においてのみ、超伝導状態と金属反強磁性状態が共存し、さらにこの両者は何らかの超周期構造を作って空間的に異なる領域に存在することを示唆している。

(3) 鉄系超伝導体の母物質 NaFeAs において、温度を変えることによって反強磁性秩序が非整合状態から整合状態へクロスオーバーを示すことを発見した。鉄ヒ素系化合物における反強磁性秩序は、フェルミ面のネステイングによって引き起こされるので、一般に反強磁性の周期が格子周期の整数倍ではない非整合状態を取り得ると考えられる。しかしこれまでに元素置換をしない物質においては、整合状態しか観測されていなかった。

下図に NaFeAs における Na サイトの核磁気共鳴スペクトルの温度依存性を示す。反強磁性転移温度直下（42K, 40K）では両端に鋭いピークを持つ非整合状態に特徴的な連続スペクトルを示すが、温度の低下とともに、整合状態を表すシャープな離散的スペクトルに変化する。このことは、転移温度直下ではスピン密度の空間的変調が正弦波的であったのが、温度の低下とともに、高調波の発達によって反強磁性ドメインとウォールに分離し、ドメインの体積分率が增加することを示している。非整合-整合クロスオーバーの対してこのようなメカニズムを提唱し、実験データを良く説明することを示した。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 12 件）以下全て査読有り

① “Anisotropic spin fluctuations in the quasi one-dimensional frustrated magnet  $\text{LiCuVO}_4$ ”, K. Nawa, M. Takigawa, M. Yoshida, and K. Yoshimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, (2013) 094709-1-13.  
DOI: 10.7566/JPSJ.82.094709

② “Incomplete devil’s staircase in the magnetization curve of  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ ”, M. Takigawa, M. Horvaić, T. Waki, S. Krämer, C. Berthier, F. Lévy-Bertrand, I. Sheikin, H. Kageyama, Y. Ueda, and F. Mila, *Phys. Rev. Lett.* **110**, (2013) 067210-1-5.  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.067210

- ③ “Magnetic Order in the Spin-1/2 Antiferromagnet Vesignieite”, M. Yoshida, Y. Okamoto, M. Takigawa, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, (2013) 013702-1-4.  
DOI: 10.7566/JPSJ.82.013702
- ④ “High-field Phase Diagram and Spin Structure of Volborthite  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”, M. Yoshida, M. Takigawa, S. Krämer, S. Mukhopadhyay, M. Horvatic, C. Berthier, H. Yoshida, Y. Okamoto, Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** (2012) 024703-1-9.  
DOI: 10.1143/JPSJ.81.024703
- ⑤ “Heterogeneous spin state in the field-induced phase of volborthite as seen via  $^{51}\text{V}$  nuclear magnetic resonance”, M. Yoshida, M. Takigawa, H. Yoshida, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. B* **84**, (2011) 020410(R)-1-4.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.020410
- ⑥ “Metal-Insulator Transition and Magnetic Order in the Pyrochlore Oxide  $\text{Hg}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ”, M. Yoshida, M. Takigawa, A. Yamamoto, and H. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 034705-1-9.  
DOI: 10.1143/JPSJ.80.034705
- ⑦ “Crossover from Commensurate to Incommensurate Antiferromagnetism in Stoichiometric  $\text{NaFeAs}$  Revealed by Single-Crystal  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{75}\text{As}$ -NMR Experiments”, K. Kitagawa, Y. Mezaki, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, and M. Takigawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 033705-1-4.  
DOI: 10.1143/JPSJ.80.033705
- ⑧ “Space Efficient Opposed-Anvil High-Pressure Cell and Its Application to Optical and NMR Measurements up to 9 GPa”, K. Kitagawa, H. Gotou, T. Yagi, A. Yamada, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, and M. Takigawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, (2010) 024001-1-12.  
DOI: 10.1143/JPSJ.79.024001
- ⑨ “Novel Ordered Phases in the Orthogonal Dimer Spin System  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ ”, M. Takigawa, T. Waki, M. Horvatic, and C. Berthier, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, (2010) 011005-1-12.  
DOI: 10.1143/JPSJ.79.011005
- ⑩ “Spontaneous Formation of a Superconducting and Antiferromagnetic Hybrid State in  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ ”, K. Kitagawa, N. Katayama, H. Gotou, T. Yagi, K. Ohgushi, T. Matsumoto, Y. Uwatoko, and M. Takigawa, *Phys. Rev. Lett.* **103**, (2009) 257002-1-4.  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.257002
- ⑪ “Phase Diagram and Spin Dynamics in Volborthite with a Distorted Kagomé Lattice”, M. Yoshida, M. Takigawa, H. Yoshida, Y. Okamoto, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **103**, (2009) 077207-1-4.  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.077207
- ⑫ “Antiferromagnetism of  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  studied by single crystal  $^{75}\text{As}$ -NMR”, K. Kitagawa, N. Katayama, K. Ohgushi, and M. Takigawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, (2009) 063706-1-4.

DOI:10.1143/JPSJ.78.063706

[学会発表] (計 7 件)

- ① M. Takigawa, “Incomplete devil’s staircase in the magnetization process of  $\text{Sr}_2\text{Cu}_2(\text{BO}_3)_2$ ”, *6<sup>th</sup> International Conference on Highly Frustrated Magnetism (HFM2012)*, June 4 – 8, 2012 年 6 月 4–8 日, マクマスター大学、ハミルトン、カナダ.
- ② M. Takigawa, “Metal-Insulator Transition and Antiferromagnetic Order in the Pyrochlore Oxide  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ ”, *Recent Advances in broad-band solid-state NMR of correlated electronic systems*, 2011 年 9 月 4–9 日, トロギール, クロアチア.
- ③ M. Takigawa, “Application of NMR to Strongly Correlated Electron Systems”, *Recent Advances in broad-band solid-state NMR of correlated electronic systems*, 2011 年 9 月 4–9 日, トロギール, クロアチア.
- ④ M. Takigawa, “High-field phases in Volborthite”, *5<sup>th</sup> International Conference on Highly Frustrated Magnetism (HFM2010)*, 2010 年 7 月 31 日–8 月 6 日, ジョンズ ホプキンス大学, バルチモア, アメリカ合衆国.
- ⑤ M. Takigawa, “Application of NMR to quantum magnetism”, *Tutorial lecture in the 5<sup>th</sup> International Conference on Highly Frustrated Magnetism (HFM2010)*, 2010 年 7 月 31 日–8 月 6 日, ジョンズ ホプキンス大学, バルチモア, アメリカ合衆国.
- ⑥ M. Takigawa, “Probing novel order and dynamics in strongly correlated electron systems by NMR”, *Joint Euromar 2010 and 17<sup>th</sup> ISMAR Conference – A WorldWide Magnetic Resonance Conference*, 2010 年 7 月 4–9 日, フィレンツェ, イタリア.
- ⑦ M. Takigawa, “Metal-Insulator Transition on the Pyrochlore Lattice”, *Joint European Japanese Conference: Frustration in Condensed Mater*, 2009 年 5 月 12–15 日, リヨン高等師範学校, リヨン, フランス.

[図書] (計 1 件)

- ① “Magnetization Plateaus”, Masashi Takigawa and Frédéric Mila, *Introduction to Frustrated Magnetism*, edited by Claudine Lacroix, Philippe Mendels, and Frédéric Mila (Springer-Verlag, Berlin 2011) p. 241-267.

[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.issp.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

吉田 誠 (YOSHIDA, Makoto)  
東京大学・物性研究所・助教  
研究者番号：40379475

八木 健彦 (YAGI, Takehiko)  
愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・特任教授  
研究者番号：20126189

上床 美也 (UWATOKO, Yoshiya)  
東京大学・物性研究所・教授  
研究者番号：40213524

陰山 洋 (KAGEYAMA, Hiroshi)  
京都大学・工学研究科。教授  
研究者番号：40302640

上田 寛 (UEDA, Yutaka)  
東京大学・物性研究所・教授  
研究者番号：20127054

中辻 知 (NAKATSUJI, Satoru)  
東京大学・物性研究所・准教授  
研究者番号：70362431

高木 英典 (TAKAGI, Hidenori)  
東京大学・理学系研究科・教授  
研究者番号：40187935

田島 裕之 (TAJIMA, Hiroyuki)  
兵庫県立大学・理学部・教授  
研究者番号：60207032