

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26707018

研究課題名(和文) 超高圧・極低温・精密磁場制御環境の実現と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) Quantum phase transition study by combination of ultrahigh-pressure, ultralow-temperature, fine control of magnetic field, and NMR

研究代表者

北川 健太郎 (Kitagawa, Kentaro)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：90567661

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,500,000円

研究成果の概要(和文)：核磁気共鳴(NMR)実験としては未到達の多重極限環境の構築を行い、種々の強相関電子系物質の超高圧下量子相転移の研究を行うこと、新奇量子物性の開拓を目的として研究を開始した。計画通り超高圧・極低温・2軸回転磁場制御環境下における核磁気共鳴測定を実現した他、本課題の技術は幅広い共同研究者により重い電子系等の研究に用いられている。特筆すべき成果として、Kitaev量子スピン液体の初めての実現が期待されるイリジウム酸化物において、2つの量子スピン液体を核磁気共鳴実験により発見した。

研究成果の概要(英文)：Construction of new NMR system under multi-extreme condition and studies of several strongly correlated electron systems had been conducted. The developed system successfully enabled NMR experiments under a combination of ultrahigh-pressure, ultralow-temperature, and two-axis-rotated field. The technique has been also provided for a vast area of joint researchers. It is worth noted that this project discovered two types of quantum spin liquids by NMR experiment on iridate systems, where Kitaev quantum spin liquid has been expected to be realized for the first time.

研究分野：固体物理学、核磁気共鳴実験

キーワード：強相関電子系 超高圧 核磁気共鳴 重い電子系 量子スピン液体

1. 研究開始当初の背景

固体物性研究において、自由に基底状態を制御しつつ細かに内部状態を観測することは、相図研究・基底状態探索の要である。理想的な制御手段としては、純良な結晶に乱れ及び対称性の低下を導入しないことが重要であり、静水圧力がそうである。一方核磁気共鳴 (NMR) 法は、特に磁場方向制御下において単結晶試料を用いた場合には、磁気・構造・超伝導の詳細を別々の物理量 (スペクトル分裂・緩和率) として測定可能なほぼ唯一の測定手段である。

従って圧力下 NMR は、強相関電子系、特に磁性と超伝導が絡み合う非従来型超伝導の研究に盛んに用いられてきたが、試料室サイズの問題から、超高压力域に適用することは困難であった。従来からあるピストンシリンダー型圧力装置を用いた 3~4 GPa (万気圧) 級 NMR の場合、有機化合物や Ce f 電子重い電子系化合物のような圧力に比較的敏感な系には向いているが、それ以外の、Yb, Pr 化合物系、及び鉄系高温超伝導系などには圧力域が不十分でその微視的詳細は未解明であった。また、固体用で実用的に 5 GPa を超える高压 NMR 技術は国内外に存在しなかった。その様な状況で、研究代表者は独創的な超高压装置を開発し、初めての本格的な 10 GPa 超級超高压 NMR 測定技術を開発してきた他、鉄系高温超伝導体の母物質に対して NMR 研究を行い、超伝導転移と同温度で自発的に構造相転移を伴う反強磁性相が共存状態として発現することを報告した。その際は、純良単結晶を用いて精密に 2 軸回転で磁場を制御して NMR 測定を行なった事から、初めてスペクトル上で両者を分離してそれぞれの振る舞いを測定することが可能になり、磁性と超伝導の本質的で新しい共存形態の発見につながった。この様に、新たな基底状態の発見につながる超高压下単結晶磁場中 2 軸回転 NMR 測定手法を次のステップに進める為に、さらなる装置開発と物性研究への適用を意図して研究を開始した。

2. 研究の目的

核磁気共鳴 (NMR) 実験としては未到達の多重極限環境の構築を行い、種々の強相関電子系物質の超高压下量子相転移の研究を行うこと、新奇量子物性の開拓を目的とする。

3. 研究の方法

上記目的を達成するために、超高压・極低温・精密磁場方向制御を組み合わせることが出来る、極めてユニークな核磁気共鳴・バルク測定システムを開発・改良することを一つの柱とした。次に、新物質の超高压下物性の探索をもう一つの柱とした。代表例として、研究代表者らが 2014 年に発表した新しい 124 型構造を持つ Yb 系非

フェルミ液体化合物 YbCo $_2$ Ge $_4$ の物性を明らかにすること、2015 年に高山らにより発表されたキタエフ量子スピン液体関連物質 -Li $_2$ IrO $_3$ の超高压物性を微視的に明らかにして初のキタエフ量子スピン液体の発現を目指した。

4. 研究成果

3 年間の研究期間で上記の目標は概ね達成した。当初全く想定しなかった成果として、2 つの量子スピン液体を MMR 実験により発見した。この成果は、キタエフ系物質開発を体現するものとして、複数の国際会議招待講演に繋がった。以下に示す成果以外にも、本課題の技術は幅広い共同研究者により Ce, Pr, Yb 重い電子系化合物等の相図研究、NMR 研究に用いられており、多数の発表がなされてきている。

(1) 超高压・極低温・精密磁場制御環境の実現

研究代表者は、平成 27 年 3 月に高知大から東京大学に異動している。その為、平成 26 年度は異動元の環境に則した安価なヘリウム再凝縮装置を開発したが、その後は新たな NMR 実験室においてよりシンプルな通常のウェットマグネットを使用したシステム開発を行った。具体的には、大きなボア径 (~59mm) を持ち 1K ポットを独立に備える温度可変インサートを自ら設計作成した上で、 3 He 循環冷凍機とステッピングモーター駆動の磁場中 2 軸回転機構を組み合わせた。結果、外径 29mm の 17 万気圧級超高压セルを使用可能な NMR・バルク測定プローブ及び温度可変インサート (現在までの実績は 0.66-400 K) を 27 年度中に完成させた (図 1)。つまり、「超高压・極低温・精密磁場制御環境」を予定通り実現させ、そのような環境での NMR 実験を初めて可能にした。インサート全体の寒剤消費量は全ての温度域で液体ヘリウム 10L/日であり、現在は更に部分 FRP 化により低ヘリウム消費にしたインサートの外製化と、プローブの希釈冷凍機化を進めている。

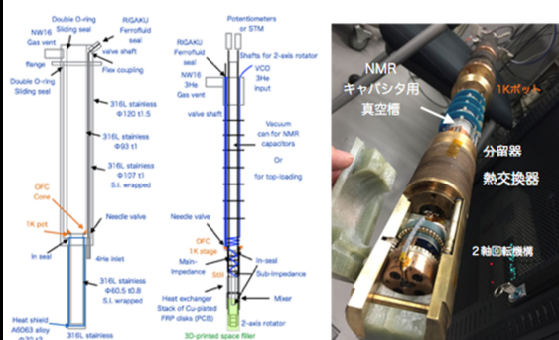


図 1 : 今回開発した超高压 (~17 GPa)・極低温 (>0.66 K)・精密磁場制御 (2 軸回転) NMR・バルク測定システム

(2) 新 Yb 非フェルミ液体化合物の物性解明

代表者らが 2014 年に発見した新しい構造を持つ重希土類 Yb 化合物の物性研究を進めてきた。YbCo $_2$ Ge $_4$ は、ランタノイド系化合物としては非常に有名な ThCr $_2$ Si $_2$ 構造と類似した構造を持

つ、 YbCo_2Ge_4 は常圧下において 20 mK まで秩序化せず、かつ非フェルミ液体的振る舞いを示すため、磁気不安定点に近い量子臨界物質であることが判明した。X 線吸収及び高電子分光測定によると Yb の価数は非常に3価に近く、従って 4f 軌道にホールを1個、合成角運動量 $J=5/2$ の状態を持つ。 Yb^{3+} の基底はクラマース二重項であるが、一般には基底のスピサイズが大きいと量子ゆらぎは生じにくい。 YbCo_2Ge_4 は $J_z=+5/2$ に近いイジング二重項が基底であることが比熱のエントロピー、磁化率の異方性と有効磁子数から明らかであり、大きなスピンを持ちながら量子臨界点に近いと思われる新奇な物質であった。現在、この系に注力するために他の研究課題により詳細な高圧下物性を探索しており、概ね 3 GPa 以上に反強磁性と思われる磁性が発現することが分かりつつある。

(3)キタエフ量子スピン液体の探求

局在スピンが絶対零度でもゆらぎ続ける、量子スピン液体の発見は固体物性研究の長年夢の一つであったが、近年では、幾つかの $S=1/2$ スピン系、擬三角格子有機化合物とカゴメ格子 Cu 酸化物において相互作用 J の一万分の一程度までスピが秩序化しないことが見出されている。しかしながら、このような幾何学的フラストレーションに依った $S=1/2$ 系では厳密解を示すのが難しいという理論面の問題があり、実験上の問題としては NMR などに試料不均一性の影響が最低温度域に大きく現れ素励起を議論しづらいつい2重の困難さがあつた。

その中、A. Kitaev が2009年に提唱した異方的イジング相互作用を持つハニカム模型は、 $1/2$ スピンを2つのマヨラナフェルミオンの自由度に分解することで2次元系としては珍しい量子スピン液体の厳密解を理論的にもたらしめた。その後、G. Jackeli, G. Khaliullin がイリジウム酸化物においてスピン軌道相互作用と結晶場による産物の $1/2$ 擬スピが正に異方的イジング相互作用(キタエフ相互作用)の舞台になることを提唱した。ただし、代表的なハニカムイリジウム酸化物の Na_2IrO_3 , Li_2IrO_3 などでは他の相互作用の影響により結局量子スピン液体としての基底状態は発見されていない。

代表者は、研究協力者から提供された新規二次元ハニカム型イリジウム酸化物 $\text{H}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$ の NMR 実験を行い、量子スピン液体か否かを検証するために静的な内部磁場を測定した。結果は最低温度の 0.8 K まで 0.01 ポーア磁子以下であり、これまでで最もきれいな量子スピン液体であることを発見した。さらに、三次元版の「ハイパーハニカム」格子を持つ新物質 $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ において代表者らが開発した対向アンビルセルと上記のシステムを用いて 3.3GPa の超高压下単結晶 NMR 実験を行った。その圧力ではノンコリニア磁性が完全に消失し、この系も極めて綺麗な量子スピン液体であることを見出した。現在、市販の超高压下磁化測定セルを用いた測定の他、NMR 測定により磁場依存、磁場方向依存、圧力依存を調べており、極低温において磁場依

存のギャップ的振る舞い、磁場強度・方向依存の量子スピン液体相・常磁性相転移のような振る舞いなど興味深い結果が得られている。今後、キタエフらが提唱した2種類のマヨラナフェルミオンの励起との整合性を慎重に検討する。 $\text{H}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$ の結果については論文執筆が概ね終了した所である。 $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ の高圧研究に関しては物理学会で発表済みであり、今後論文執筆を行う。

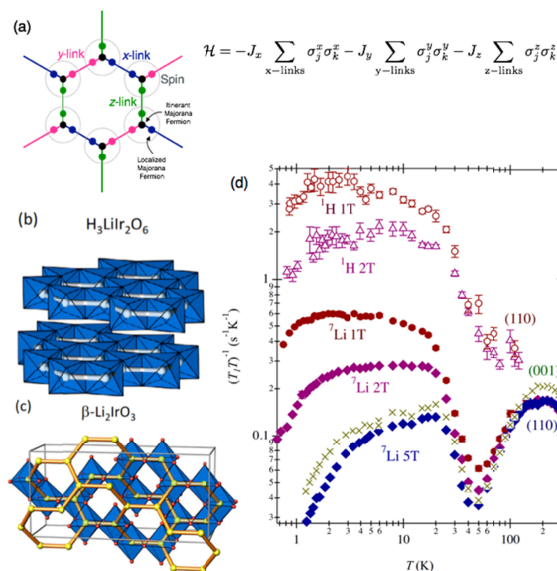


図2：(a)キタエフ量子スピン液体モデル (b) ハニカムイリジウム酸化物 $\text{H}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$ および (c) ハイパーハニカム $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ の結晶構造。(d) $\text{H}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$ の ^7Li -NMR スピン-格子緩和率。低磁場極限でギャップレス的に振る舞い、高磁場ではギャップ的な量子スピン液体となっている。

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 5 件)

(1) Akito Sakai, Kentaro Kitagawa, Kazuyuki Matsubayashi, Makoto Iwatani, and Philipp Gegenwart, ***T/B scaling without quasiparticle mass divergence: YbCo_2Ge_4*** , *Physical Review B* **94**, 041106-1-4 (2016), 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.94.041106

(2) K. Yamada, D. Aoki, K. Kitagawa, and M. Takahashi, ***Frequency-swept solid-state ^{33}S NMR of an organosulfur compound in an extremely low magnetic field***, *Chemical Physics Letters* **630**, 86-89 (2015), 査読有, DOI: 10.1016/j.cplett.2015.04.040

(3) K. Matsubayashi, T. Hirayama, T. Yamashita, S. Ohara, N. Kawamura, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, S. Watanabe, K. Kitagawa, and Y. Uwatoko

Pressure-Induced Valence Crossover and Novel Metamagnetic Behavior near the Antiferromagnetic Quantum Phase Transition of YbNi_3Ga_9 , *Physical Review Letters* **114** 086401-1-5 (2015), 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.086401

(4) Kazuhiro Yamada, Kentaro Kitagawa, and Masato Takahashi, **Field-swept ^{33}S NMR study of elemental sulfur**, *Chemical Physics Letters* **618**, 20-23 (2015), 査読有, DOI: 10.1016/j.cplett.2014.10.061

(5) Masahiro Matsumura, Naoya Tomita, Junichirou Matsuoka, Yasuki Kishimoto, Harukazu Kato, Kentaro Kitagawa, Takashi Nishioka, Hiroshi Tanida, and Masafumi Sera, **Ru-NQR Study for Novel Phase Transition in $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$** , *Journal of the Physical Society of Japan* **83**, 103705-1-5 (2014), 査読有, DOI: 10.7566/JPSJ.83.103705

[学会発表] (計34件)

(1) 林義之, 北川健太郎, 岸本恭来, 高山知弘, 高木英典, **ハイパーハニカム $-\text{Li}_2\text{IrO}_3$ 単結晶の NMR**, 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学豊中キャンパス(大阪府大阪市), 2017 年 03 月 17 日

(2) K. Kitagawa, **Honeycomb-lattice iridate as spin-orbital complex quantum liquid**, *Workshop on Solid-state chemistry for oxide and mixed anion systems*, 京都大学宇治キャンパス(京都府宇治市), 2017 年 02 月 07 日

(3) K. Kitagawa, **Strong spin-orbit coupling and exotic magnetism in complex Ir oxides**, 2016 Hefei Conference on Novel Phenomena in High Magnetic Fields (2016nphmf)(招待講演)(国際学会), Hefei, 中華人民共和国, 2016 年 10 月 31 日

(4) K. Kitagawa, T. Takayama, Y. Kishimoto, R. Takano, H. Takagi, **New spin liquids on honeycomb iridates as seen by NMR**, *Topo Mat Meeting*(国際学会), Stuttgart, ドイツ連邦共和国, 2016 年 09 月 19 日

(5) 高野陸, 北川健太郎, 高山知弘, 高木英典, **二次元ハニカム $\text{A}_3\text{LiIr}_2\text{O}_6$ ($A=H, D$) における量子スピン液体状態の NMR 測定**, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢大学角間キャンパス(石川県金沢市), 2016 年 09 月 13 日

(6) K. Kitagawa, **New spin liquids on honeycomb iridates as seen by NMR**, *5th International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM2016)*(招待講演)(国際学会), Fethiye, トルコ共和国, 2016 年 04 月 27 日

(7) 高野陸, 北川健太郎, 高山知弘, 岸本恭来, 高木英典, **水素置換 Li_2IrO_3 における量子スピン液体状態の NMR 測定**, 日本物理学会第 71 回年次大会, 東北学院大学泉キャンパス(宮城県仙台市), 2016 年 03 月 21 日

(8) K. Kitagawa, **New spin liquids on honeycomb**

iridates as seen by NMR, *JKT workshop on correlated electron systems*(招待講演)(国際学会), 東京大学本郷キャンパス(東京都文京区), 2016 年 02 月 20 日

(9) K. Kitagawa, **Spin liquid-like state in complex Ir oxides**, *MPI Ringberg Symposium on High Temperature Superconductivity*(招待講演)(国際学会), Ringberg(ドイツ), 2015 年 10 月 11 日

(10) 北川健太郎, 岸本恭来, 高山知弘, 高木英典, **極低温・超高压 NMR 測定による $-\text{Li}_2\text{IrO}_3$ のスピン液体的挙動の研究**, 第 56 回高压討論会, JMS アステールプラザ(広島県広島市) 2015 年 11 月 11 日

(11) 北川健太郎, 岸本恭来, 高山知弘, 高木英典, **Li_2IrO_3 の H 置換及び高压下の NMR で見たスピン液体的性質**, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市), 2015 年 09 月 18 日

(12) 三好広晃, 松林和幸, 上床美也, 北川健太郎, **10GPa 超級超高压 NMR 技術の高压化・大容積化**, 第 55 回高压討論会, 徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市), 2014 年 11 月 21 日

(13) 岸本恭来, 北川健太郎, 岩谷誠, 西岡孝, 松村政博, 真木祥千子, 山浦淳一, 服部泰佑, 石田憲二, 松林和幸, 上床美也, **Yb_{124} 化合物の NMR から見た量子臨界性**, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学春日井キャンパス(愛知県春日井市), 2014 年 09 月 10 日

(14) 北川健太郎, 岩谷誠, 西岡孝, 岸本恭来, 松村政博, 真木祥千子, 山浦淳一, 服部泰佑, 石田憲二, 松林和幸, 上床美也, **新構造を持つ Yb_{124} 化合物のバルク測定・NMR から見た量子臨界性**, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学春日井キャンパス(愛知県春日井市), 2014 年 09 月 08 日

(他 20 件)

[その他]

ホームページ等

http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/takagi_lab/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北川 健太郎(KITAGAWA KENTARO)

東京大学・大学院理学系研究科・講師

研究者番号: 90567661

(4) 研究協力者

高木 英典(TAKAGI HIDENORI)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号: 40187935

高山 知弘(TAKAYAMA TOMOHIRO)

Max Planck Institute for Solid State Research

Department of Quantum Materials・Scientist

研究者番号: なし