

令和 2 年 7 月 9 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05522

研究課題名(和文) 近藤空孔による不均一電子状態の微視的研究

研究課題名(英文) Microscopic study of heterogeneous electronic states by Kondo holes

研究代表者

酒井 宏典 (Sakai, Hironori)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究主幹

研究者番号：80370401

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：強相関f電子系化合物CeCoIn5における配位子サイトを非磁性元素で置換した系について、核磁気共鳴(NMR)法、核四重極共鳴(NQR)法を用いて微視的に調べた。強相関f電子超伝導体CeCoIn5に、ホールドープに相当するInサイトのZn置換を行うと伝導電子とf電子との混成が切断された局所電子状態が作られ、不均一な電子状態を形成する一方、電子ドープに相当するCoサイトのNi置換を行うと一様な電子状態ができることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、従来研究が磁性原子サイト置換に着目していたのとは異なり、配位子置換が容易に近藤空孔を作ることができること、近藤空孔による不均一電子状態が広く見られることなどを明らかにした。こうした不均一電子状態は、遍歴スピン系や量子スピン系などの強相関d電子系における不純物効果を理解する上でも重要と考えられる。特に、Yb系で広く観測される2価Yb²⁺と3価Yb³⁺の価数揺動状態は、電子正孔対称性から近藤空孔状態との共鳴混成状態と見ることができ、近年研究が盛んになったYb元素を基に構成された重い電子系の非フェルミ液体的挙動の微視的機構の解明にも寄与するものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Strongly correlated f-electron compound CeCoIn5 substituted slightly by non-magnetic elements for the ligand sites has been investigated by means of nuclear magnetic resonance (NMR) and nuclear quadrupole resonance (NQR) techniques. In the case of Zn-substitutions for the In sites, which correspond to hole-doping, the Zn substituent break the Kondo path of f and conduction electrons and then heterogeneous electronic state appears. In the case of Ni substitutions for the Co sites, a rather homogeneous electronic state is found to appear.

研究分野：無機固体物性

キーワード：核磁気共鳴 核四重極共鳴 近藤空孔

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2つの磁気モーメントは伝導電子を介して、お互いに磁氣的に相互作用して安定化される一方、局在磁気モーメントと伝導電子との相互作用 J が大きくなると、局在磁気モーメントは近藤効果によって打ち消される。伝導電子の海には、 $1/k_F$ の波が立っていて、運動量空間のフェルミ面を特徴づける。伝導電子と局在 f 電子の間の混成強度 V が増大すると J は大きくなり、基底状態 ($T \rightarrow 0$) は磁気秩序状態から非磁性金属状態へと移り変わる。このとき、有効質量の大きい f 電子と伝導電子と混じり合った仮想粒子(重い電子)状態が実現する。局所磁気モーメントを担う f 電子をもつ Ce 原子や U 原子が結晶格子を組み、伝導電子として外殻の s 電子や d 電子、格子点間にある配位子原子からの p 電子などが供出されれば、“近藤格子”物質と呼ばれる。現在、実験的に最も精力的に研究されている近藤格子に、重い電子系超伝導体 $CeCoIn_5$ ($T_c=2.3$ K) がある。 $CeCoIn_5$ は、反強磁性ゆらぎが発達し、磁気秩序する寸前にある(量子臨界的)[①]。重い電子系の基底状態は、 f 電子と伝導電子が絡み合った多体の量子凝縮相であり、 f 原子を一部非磁性原子に置換(近藤空孔)したときの局所環境変化は自明ではない。

Ce系では f 配置となる La 原子、U系では Th 原子置換の磁性元素置換の研究が盛んに行われてきた。例えば、これらの希薄置換系では電気抵抗率が、通常金属の T^2 的な温度依存性に従わず、 T^4 や $\ln T$ などという風変わりな温度依存性が出現するからで、これらは“非フェルミ液体”的挙動とされ、“量子ゆらぎ”の証拠とされてきた。元素置換によって格子体積や混成強度 V が変化したような電子状態を基礎として、理論的に“非フェルミ液体的”挙動機構の説明が試みられてきているが、 T^4 や $\ln T$ などといった多様な温度依存性の統一的説明に成功していない。その理由は、希薄置換子の影響が微視的に理解されていないからである。最近、近藤格子 URu_2Si_2 の Th 置換系において、走査型トンネル顕微鏡 (STM) による表面観察によって近藤空孔の周りに、伝導電子の $1/k_F$ の波が局所的に起こること、近藤空孔から離れた電子状態は依然、重い電子状態を保っていることが報告された[②]。つまり、これらの電子状態は一様ではなく不均一であることが重要なのではないかと着想した。しかし、この実験では表面状態観察に限られ、バルクの電子状態について不明であった。

最近 $CeCoIn_5$ の配位子であるインジウム $In[5p]$ をカドミウム $Cd[5p]$ で数%置換した系において、反強磁性秩序が誘起できることが知られていたが[③]、図1のように、(表面ではなくバルク電子状態において) Cd 置換子周りの局所的な範囲において、近藤効果を受けずに f 電子の磁気モーメントが残ることを微視的に明らかにした[④]。本系でも、置換子から離れたところは重い電子状態のまま、伝導 $5p$ 電子の部分的欠如による近藤空孔が不均一電子状態を形成している。一方、スズ $Sn[5p]$ 置換では、この不均一な電子状態を作らない。

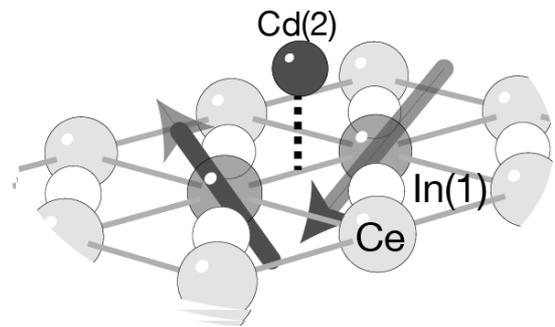


図1 置換子 Cd 周りの局所誘起モーメント。

2. 研究の目的

本研究の目的は、配位子サイトの非磁性元素置換によって生成した近藤空孔の微視的知見を得て、量子臨界金属における非フェルミ液体的挙動の統一的理解を目指すことである。さまざまな量子臨界点に近い強相関 f 電子系において、希薄な非磁性元素置換により通常金属的ではない(非フェルミ液体的)挙動が普遍的に現れるが、その機構は全く解明されていない。核磁気/核四重極共鳴(NMR/NQR)法を用いて、近藤空孔がバルク全体に与える影響を微視的に調べ、重い電子系を含む強相関電子系一般の不純物効果について普遍的な知見を得る。

3. 研究の方法

NMR/NQR 法によれば、置換子周辺とそれ以外の電子状態を区別して観測することができる。また、NMR/NQR 法は、表面状態でなく、バルクの性質を見ることが出来るプローブである。In サイトを Cd や Zn で置換した近藤格子系 $CeCoIn_5$ について実験を進める。NQR 周波数は、観測核位置における電場勾配に相当するため、2.5%の Cd および Zn で置換された $2 \times 2 \times 2$ 超格子を仮定し、密度汎関数理論(DFT)を用いた電子状態計算を行い全ての In サイトの電場勾配を検討した。ここでは、正方晶 $CeCoIn_5$ の結晶学的 In サイトは 2 つあり、正方対称をもつサイトを In(1)サイト、直方対称をもつサイトを In(2)サイトと呼ぶ。超格子モデル計算では、置換子は In(1)サイト、In(2)サイトへ等確率で配分されるとした。

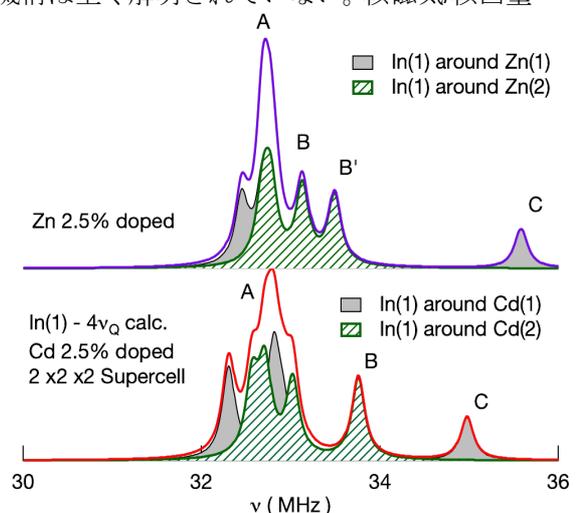


図2 $CeCoIn_5$ の $2 \times 2 \times 2$ 超格子に Zn 2.5%、Cd 2.5%を置換した場合の In(1)-NQR スペクトルの計算結果。

4. 研究成果

(1) Zn 置換 CeCoIn₅

図2は、CdやZnを2.5%ドーブしたCeCoIn₅のIn(1)サイトに関する電場勾配の計算結果である。CdやSn置換CeCoIn₅のNQRスペクトル形状をよく再現しており[4]、Zn置換の場合もスペクトル形状をよく説明する。図2においてBやB'とラベル付けしたピークは、In(2)サイトに置換された置換子周りのIn(1)が、Cとラベル付けしたピークは、In(1)サイトに置換された置換子周りのIn(1)に対応することが判明した。置換子から離れたIn(1)は、CeCoIn₅のNQRと変わらない位置に現れる。Cd置換CeCoIn₅の場合、特にBピークでNQR緩和率 $1/T_1$ が増強しており、これは共鳴するIn(1)核のある環境ごとに、電子状態が異なることを意味する。各ピークにおけるNQR緩和率の温度依存性から、図1に示したようにIn(2)に置換したCd置換子の周りでのみ、局在磁気モーメントによる磁気ゆらぎの影響を強く受けていることがわかった[4]。同様に、Zn置換CeCoIn₅のIn(1)-NQRスペクトルも図3に示したように、B、B'に対応するサブピークが観測され、NQR緩和率がAピークよりも増大していることを確認した。Zn置換の場合も、Cd置換の場合と同様、不均一な電子状態が形成されていることが明らかとなった。

図4はZn 7%置換CeCoIn₅におけるAピーク、BピークのNQR緩和率の温度依存性である。この組成では、反強磁性(転移温度 T_N)と超伝導(転移温度 T_c)が共存することが知られており[5]、[6]、NQR緩和率 $1/T_1$ 測定でも T_N と T_c を確認し、微視的に共存していることを明らかにした。 T_N 直上で、Bピークの $1/T_1$ は大きな臨界発散を示す一方、Aピークでの臨界発散はほとんど見られない。これは、反強磁性秩序がZn置換子周りの局在モーメントが誘因となっていることを示している。一方、 T_c では超伝導ギャップ生成に伴う $1/T_1$ の減少が両ピークで見られ、置換子周りでも近接効果により超伝導状態が試料全体で実現していることが明らかとなった。

(2) Ni 置換 CeCoIn₅

CoサイトをNiで置換する電子ドーブの場合は、置換量に応じて T_c が一様に減少してゆき、25%置換で T_c が消失する[7]、[8]。同じく、電子ドーブに相当するInサイトのSn置換も同様に振舞う[9]、[10]ことが知られている。NQRスペクトルは、図5のようにサブピークは見られず、スペクトル内にもNQR緩和率の分布は観測されなかった。これは、近藤空孔系と異なり、CeCoIn₅の電子ドーブ系では一様な電子状態が現れ、詳細な $1/T_1$ の温度依存性からも、ドーブ前の純CeCoIn₅よりも、置換量に伴い、磁気揺らぎが抑えられてゆく様子が見られた。

本研究により、近藤格子において近藤空孔を形成すると不均一電子状態が一般的に現れることを示せた。また、不均一電子状態の微視的研究に、NMR/NQR手法が有効であることも示した。一方、近藤格子への余剰電子ドーブは比較的一様に起こる、ことが微視的に示せた。重い電子系化合物における非フェルミ液体的挙動の微視的機構解明に寄与するものと考えられる。

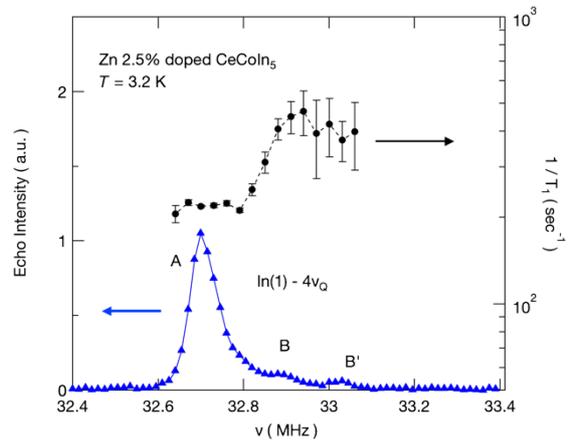


図3 3.2 KにおけるZn 2.5%置換CeCoIn₅のIn(1)-NQRスペクトルとNQR緩和率の周波数依存性。

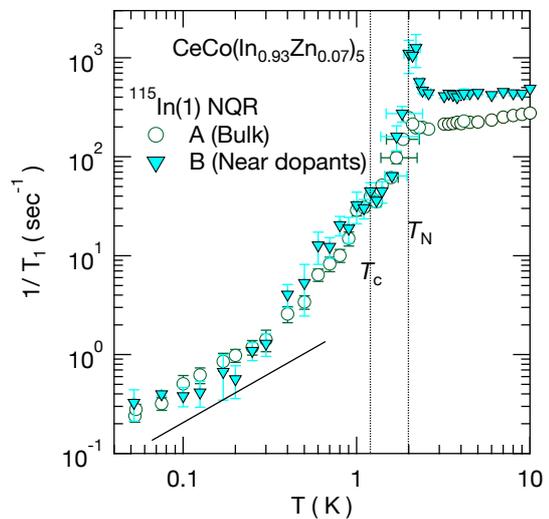


図4 Zn 7%置換CeCoIn₅のIn(1)-NQR緩和率の温度依存性。

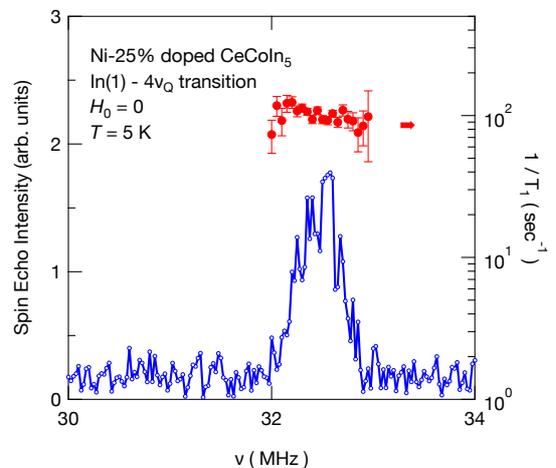


図5 5 KにおけるNi 25%置換CeCoIn₅のIn(1)-NQRスペクトルとNQR緩和率の周波数依存性。

<引用文献>

- ① H. Sakai, S. E. Brown, S.-H. Baek, F. Ronning, E. D. Bauer and J. D. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 137001 (2011).
- ② M. H. Hamidian, A. R. Schmidt, I. A. Firmo, M. P. Allan, P. Bradley, J. D. Garrett, T. J. Williams, G. M. Luke, Y. Dubi, A. V. Balatsky and J. C. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 18233 (2011).
- ③ L. D. Pham, T. Park, S. Maquilon, J. D. Thompson and Z. Fisk, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 056404 (2006).
- ④ H. Sakai, F. Ronning, J.-X. Zhu, N. Wakeham, H. Yasuoka, Y. Tokunaga, S. Kambe, E. D. Bauer and J. D. Thompson, *Phys. Rev. B* **92**, 121105(R) (2015).
- ⑤ M. Yokoyama, H. Mashiko, R. Otaka, Y. Sakon, K. Fujimura, K. Tenya, A. Kondo, K. Kindo, Y. Ikeda, H. Yoshizawa, Y. Shimizu, Y. Kono and T. Sakakibara, *Phys. Rev. B* **92**, 184509 (2015).
- ⑥ M. Yokoyama, H. Mashiko, R. Otaka, Y. Oshima, K. Suzuki, K. Tenya, Y. Shimizu, A. Nakamura, D. Aoki, A. Kondo, K. Kindo, S. Nakamura and T. Sakakibara, *Phys. Rev. B* **95**, 224425 (2017).
- ⑦ M. Yokoyama, H. Mashiko, T. Hasegawa, Y. Shimizu, Y. Ikeda, K. Tenya, S. Nakamura, D. Ueta, H. Yoshizawa and T. Sakakibara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 094713 (2016).
- ⑧ M. Yokoyama, K. Suzuki, K. Tenya, S. Nakamura, Y. Kono, S. Kittaka and T. Sakakibara, *Phys. Rev. B* **99**, 054506 (2019).
- ⑨ E. D. Bauer, N. O. Moreno, D. J. Mixson, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, M. F. Hundley, R. Movshovich and P. G. Pagliuso, *Physica B* **359-361**, 35 (2005).
- ⑩ E. D. Bauer, C. Capan, F. Ronning, R. Movshovich, J. D. Thompson and J. L. Sarrao, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 047001 (2005).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Kambe S., Sakai H., Tokunaga Y., Walstedt R. E., Kratochvilova M., Uhlirova K., Custers J. | 4. 巻 101 |
| 2. 論文標題 In115 NQR study with evidence for two magnetic quantum critical points in dual Ce site superconductor Ce3PtIn11 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 081103(R)-1-5 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.081103 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 H. Sakai, T. Hattori, Y. Tokunaga, S. Kambe, F. Ronning, J.-X. Zhu, K. Suzuki, Y. Oshima, and M. Yokoyama |
| 2. 発表標題 NQR/NMR study on Zn-doped CeCoIn5 |
| 3. 学会等名 12 PRAGUE COLLOQUIUM ON f-ELECTRON SYSTEMS (PCFES12-2018)（国際学会） |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hironori Sakai |
| 2. 発表標題 Local Moments in the Heterogeneous Electronic State of Cd or Zn-Substituted CeCoIn5 --Around Kondo holes -- |
| 3. 学会等名 The International Workshop on Recent Progress in Superconductivity (IWRS 2017)（招待講演）（国際学会） |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 酒井 宏典, 服部 泰佑, 徳永 陽, 神戸 振作, Filip Ronning, Jianxin Zhu, 鈴木 康平, 大島 佳樹, 横山 淳 |
| 2. 発表標題 Zn置換CeCoIn5におけるNQR/NMR研究 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会(2018年) |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|---|--|----|
| 研究協力者 | (Ronning Filip) | | |
| 研究協力者 | (Zhu Zin Xian) | | |
| 研究協力者 | (Bauer Eric D.) | | |
| 研究協力者 | (Baumbach Ryan E.) | | |
| 連携研究者 | 横山 淳 (Yokoyama Makoto) (70361285) | 茨城大学・理学部・准教授 (12101) | |
| 連携研究者 | 芳賀 芳範 (Haga Yoshinori) (90354901) | 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究主幹 (82110) | |
| 連携研究者 | 神戸 振作 (Kambe Shinsaku) (40224886) | 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究主席 (82110) | |

6. 研究組織（つづき）

| | 氏名 (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|--|---|----|
| 連携研究者 | 服部 泰佑 (Hattori Taisuke) (80757667) | 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・博士研究員 (82110) | |