

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03449

研究課題名（和文）近藤量子スピン液体の実現

研究課題名（英文）Realization of Kondo Spin Liquid

研究代表者

小林 理気（Kobayashi, Riki）

琉球大学・理学部・講師

研究者番号：40614673

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では「遍歴電子または局在と遍歴の中間に位置するような電子に対して、幾何学的フラストレーションはどのような影響を与えるのか」という学術的問いに答える事を最終目標とし、Ce5Si3とCe5Ga2Geの微視的実験を実施した。実験の結果、これらの物質の4f電子の一部は近藤効果によって遍歴的性質を持ち、それが0.5meVのスピンギャップと分散関係を示す未知の基底状態を形成している事が明らかになった。この結果は近藤効果によって遍歴的な性質を持ち始めた4f電子がフラストレーションによりスピン一重項でも近藤一重項でもない未知の非磁性基底状態にクロスオーバーしていく姿を初めて示したと言えるかもしれない。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では「遍歴電子または局在と遍歴の中間に位置するような電子に対して、幾何学的フラストレーションはどのような影響を与えるのか」という物性物理学者が長年追い求めていた問いに対して、Ce5Si3とCe5Ga2Geがその問いに答えることができるかもしれない有力な研究対象である事を世界で初めて示した。この問題を実験的に研究するための有力物質が今まで無かった状況において本研究の成果が示す学術的意義は大きいと言える。本研究をきっかけに実験と理論の両方においてこの問題に対する研究が進むのではないかと期待している。

研究成果の概要（英文）：This study aims to answer the academic question, “How does geometrical frustration affect itinerant or quasi-itinerant electron systems?” To address this, we conducted microscopic experiments on Ce5Si3 and Ce5Ga2Ge. Our results revealed that some 4f electrons in these materials exhibit itinerant properties due to the Kondo effect, forming an unknown ground state with a 0.5 meV spin gap and dispersion relation. This finding suggests that 4f electrons, influenced by the Kondo effect, undergo a crossover to a nonmagnetic ground state that is neither a spin singlet nor a Kondo singlet due to frustration, marking the first demonstration of such a crossover.

研究分野：強相関電子系

キーワード：強相関電子系 4f電子系 近藤効果 幾何学的フラストレーション spin singlet Kondo singlet 中性子非弾性散乱

1. 研究開始当初の背景

本研究では「幾何学的フラストレーションは局在電子だけの物理なのか、遍歴電子または局在と遍歴の中間に位置するような電子に対して、幾何学的フラストレーションはどのような影響を与えるのか」という学術的問いに対して実験的研究から答えることを最終目標として研究を開始した。この「近藤量子スピン液体」とも呼ぶべき特異な量子状態を実現する上でボトルネックとなっていたのは、上記の問いにアプローチすることが可能な対象物質の欠如であった。現在我々は近藤量子スピン液体を実現させるアイデアとして、量子スピン液体の性質を示す希土類(4f)金属間化合物に対して圧力を印加することで近藤効果を誘起させ、量子スピン液体を形成している4f電子に遍歴的性質を付与させる方法を考えている。先行研究の $\text{Yb}_2\text{Pt}_2\text{Pb}$ や YbAl_3C_3 は基底状態が量子スピン液体であることが報告されているが、これらの物質では $\text{Yb}(4f_{13})$ 元素が磁性を担うために、単純な正の物理圧力印加ではこれらの物質に対して近藤効果を誘起・増強させることができない。Yb元素を含む化合物において近藤効果を誘起・増強させるためには、負の圧力印加が必要になる。負の圧力効果を与える方法として不純物置換による化学圧力が一般的には使われるが、この方法はしばしば化学圧力以外の影響も物質に与えてしまうことから、乱れに対して敏感なフラストレーションの研究とは相性が悪い。そのため、量子スピン液体から近藤量子スピン液体への変化を観測するためには、Yb元素とは逆の圧力応答を示すCe(4f)元素を含む金属間化合物の中で、幾何学的フラストレーションを持つ物質を発見することが必要になる。

我々は前回の科研費(若手B)の研究によって、正方晶 Cr_3B_3 型の結晶構造を持つ Ce_5Si_3 と $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ が上記の問いにアプローチすることができる最も適した物質であることを突き止めた。この結晶構造は、幾何学的な二次元フラストレーション構造を持つShastry-Sutherland Lattice (SSL)が二枚重なって、四面体構造と呼ばれる代表的な三次元幾何学的フラストレーション構造を形成している。この構造は、二次元で見ても三次元で見てもフラストレーションを持つShastry-Sutherland Tetrahedron Lattice (SSTL)とも呼べる特徴を示している。実際、 Ce_5Si_3 と $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ の比熱測定では2~3 KにおいてCe2サイトが起源のShottky型の比熱異常が観測され、これらの異常は量子スピン液体の一種であるスピンドイマー(SD)形成による非磁性一重項基底状態と三重項励起状態の間の遷移によるものではないかと考えられてきた。しかしながら、疑似粉末試料を用いた中性子非弾性散乱実験ではSD形成の微視的証拠となるスピングャップを観測する事ができなかった。

2. 研究の目的

前回の中性子非弾性散乱実験でスピングャップが観測できなかった理由として、以下の二つの可能性が考えられた。①試料の量が足りなかった、②中性子フラックスがあまり高くない原子炉での実験であった。そこで本研究では、世界最高強度のパルス中性子実験施設での大量の多結晶試料を用いた中性子非弾性散乱実験を実施し、前回の実験では観測することができなかったスピングャップの観測を目指した。また、これらの物質に物理圧力を印加することで近藤効果を誘起させ、近藤量子スピン液体を実現させることを目標とした。

3. 研究の方法

中性子非弾性散乱実験は、日本のJ-PARC/MLFに設置されたBL12高分解能チョッパー分光器(HRC)を用いて実施した。試料として、 Ce_5Si_3 と $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ の単結晶試料を粗く砕いた疑似多結晶試料と、複数の小型単結晶試料の方位を合わせて並べたアSEMBル単結晶試料を使用した。また、一部中性子非弾性散乱実験では超伝導マグネットを利用し、磁場中での中性子非弾性散乱実験も行った。 Ce_5Si_3 の磁気構造の決定には、日本の研究用原子炉であるJRR-3に設置された三軸分光器TOPANを使用した。 $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ では、キャパシタンス式磁力計を用いた極低温磁化測定と電気抵抗測定を共同利用施設で実施した。また、共同研究者には Ce_5Si_3 と $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ 、それぞれの非磁性リファレンス試料である La_5Si_3 と $\text{La}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ の $^{29}\text{Si-NMR}$ と $^{69}\text{Ga-NMR}$ 測定を行って頂いた。すべての実験は ^3He 冷凍機もしくは希釈冷凍機を利用し、0.3~300 Kの温度範囲で実施した。

4. 研究成果

4. 1 中性子非弾性散乱実験によるスピングャップの直接観測

Ce_5Si_3 と $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ 及びそれらの非磁性リファレンス試料の疑似多結晶試料を用いた中性子非弾性散乱実験では、 Ce_5Si_3 において約0.5 meVスピングャップの観測に初めて成功したが、一方で $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ では明確なスピングャップを観測することができなかった。 Ce_5Si_3 で観測されたスピングャップは明確な分散関係を示しており、この結果は通常の孤立ダイマーモデルではこのスピングャップを説明できないことを表している。またスピンドイマーモデルでは三重項

励起状態が存在するが、我々のデータではその三重項励起状態の縮退が解けているような振る舞いが現れている。そこで我々は計画を変更し、これらの物質の圧力印加実験を行う前に単結晶試料を用いた中性子非弾性散乱実験を実施することで観測されたスピングャップについて詳しく調査することにした。アSEMBル単結晶試料を用いた実験では Ce_5Si_3 と $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ の両方において明確なスピングャップと分散関係を観測することに成功した。特に擬似多結晶試料では明確なスピングャップを観測することができなかった $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ においても Ce_5Si_3 と同じ約 0.5 meV のスピングャップが観測され、これらの物質が両方ともスピングャップを形成している微視的証拠を得ることができた。また $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ の分散関係は Ce_5Si_3 と比較すると変化が小さく、これは Ce_5Si_3 よりも $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ の方が Ce 原子間距離が大きいことに起因しているのかもしれない。

4. 2 中性子回折実験による Ce_5Si_3 の磁気構造の決定

上記の中性子非弾性散乱実験により、 Ce_5Si_3 と $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ の両方の物質において三重項励起状態の縮退が解けていることがわかった。特にこの三重項励起状態の分離の起源を明らかにするためには、Ce1 サイトが Ce2 サイトの位置に作り出す内部磁場について見積もる必要がある。特に Ce_5Si_3 では Ce1 サイトが約 12 K で反強磁性転移することが知られており、この磁気秩序が Ce2 サイトに作り出す内部磁場を見積もるためには Ce1 サイトの磁気構造を決定する必要がある。そこで Ce_5Si_3 の磁気構造を決定するために、中性子回折実験を実施した。前回実施した実験では擬似多結晶試料での実験であったため、三本の磁気散乱しか観測することができず、伝搬ベクトル $\mathbf{k} = [0,0,1]$ の整合反強磁性であることしか明らかにすることができなかった。今回の単結晶試料を用いた実験では、磁気構造の決定に必要な十分な磁気散乱の測定に成功しており、得られたデータを用いて現在解析を進めている。また分裂した三重項励起状態を詳しく調べるために、磁場中での中性子非弾性散乱/回折実験も行ったが、データの統計が不十分であったため議論できるような結果は得られていない。現在新たに磁場中での実験を計画している。

4. 3 極低温磁化・電気抵抗測定による $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ の非フェルミ液体的振る舞いの観測

$\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ の基底状態を詳しく調べるために、0.3 K までの磁化測定を実施した。スピンドイマーが基底状態の場合、非磁性一重項基底状態と磁場印加による分裂した三重項励起状態がクロスする磁場においてメタ磁性転移が観測されるが、 $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ では 7 T の磁場まで明確なメタ磁性転移は観測されなかった。磁化率の温度依存性においても Schottky 比熱の異常が現れる温度付近においてブロードな山を形成した後にはわずかに磁化率が減少する振る舞いが見られるが、スピンドイマーで期待される磁化率がゼロに向かうような急速な減少は観測されなかった。この結果も $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ の基底状態がシンプルなスピンドイマーでは説明できないことを示している。電気抵抗測定では金属的な電気抵抗の温度依存性を示すが、近藤効果による電気抵抗の極大などは見られなかった。また低温では非フェルミ液体的な電気抵抗が温度に比例する振る舞いが観測された。

4. 4 NMR 実験による $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ の Ce2 サイトの局在磁性消失の観測

次に中性子散乱実験とは別の微視的実験プローブである NMR を使ってこれらの物質の T_1 の測定を共同研究者に測定して頂いた。実験の結果、 $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ の Ce2 サイトは 80 K という高い温度から $1/T_1$ が減少する振る舞いが観測されており、30 K 以下において $T_1 T$ が一定になる。これは 30 K より低温で Ce2 サイトの局在磁性が消失していることを示唆している。このような振る舞いが生じる原因として近藤効果による Kondo-Singlet やスピンドイマーや VBS (または RVB) 形成による Spin-Singlet などが考えられるが、局在磁性の証拠である結晶場が中性子非弾性散乱実験により観測されていたり、磁化率が 3 K まで増大し続けているなど、全ての実験データを矛盾なく説明することができるモデルは現在のところ無い。また NMR 測定で印加した約 6 T の磁場は 0.5 meV のスピングャップを破壊するには十分な大きさであることから、NMR の結果と $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ の基底状態を結び付けるには慎重な議論が必要になるだろう。

5. まとめと今後の課題

以上の結果をまとめると、本研究により以下の二つの結果が明らかになった。① Ce_5Si_3 と $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ の Ce2 サイトは 0.5 meV のスピングャップを持つ。② そのスピングャップは当初予想していたような単純な孤立スピンドイマーモデルでは説明することができず、未知の基底状態が実現している可能性が高い。今後、 $Q=E=0$ 付近の詳細な分散関係の解析と磁気構造解析、また磁場中中性子非弾性散乱実験などを進めることができれば、この未知の基底状態についてより踏み込んだ議論ができるだろう。また、今回実施することができなかった圧力下でのマクロ物性測定についてはこれらの解析が終了次第実験に取り掛かる予定である。本研究により Ce_5Si_3 と $\text{Ce}_5\text{Ga}_2\text{Ge}$ が常圧下においても非常に奇妙な基底状態を持っていることが明らかになった。これらの物質のさらなる研究により、今後我々の最終目標である近藤量子スピン液体が実現できるのではないかと期待している。

5. 主な発表論文等

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

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Ueta Daichi, Iwata Yuki, Kobayashi Riki, Kuwahara Keitaro, Masuda Takatsugu, Itoh Shinichi | 4. 巻 109 |
| 2. 論文標題 Neutron scattering study on dimerized 4f1 intermetallic compound Ce5Si3 | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 205127-205135 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.109.205127 | 査読の有無 無 |
| 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 - |

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 植田大地, 小林理気, 桑原慶太郎, 益田隆嗣, 伊藤晋一 |
| 2. 発表標題 スピンドイマー形成化合物Ce5Si3の磁場中磁気励起 |
| 3. 学会等名 日本中性子科学会第23回年会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 植田大地, 小林理気, 桑原慶太郎, 益田隆嗣, 伊藤晋一 |
| 2. 発表標題 スピンドイマー形成化合物Ce5Si3の磁気励起 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高良圭佑, 與儀護, 藤井岳, 小林理気 |
| 2. 発表標題 Ce5Ga2Geの微視的電子状態に関するNMRによる研究 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 小林理気, 清水悠晴, 富井大海, 植田大地, 山下穰 |
| 2. 発表標題 シャストリーサザーランド四面体格子Ce5Ga2Geの極低温磁化測定 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 植田大地, 岩田由規, 小林理気, 桑原慶太郎, 益田隆嗣, 伊藤晋一 |
| 2. 発表標題 スピンドイマー形成化合物Ce5Si3の中性子実験による磁気励起の研究 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 小林理気, 塩見砂理菜, 植田大地 |
| 2. 発表標題 シャストリーサザーランド四面体格子Ce5Ga2Geの非磁性基底状態 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 植田大地, 岩田由規, 小林理気, 桑原慶太郎, 益田隆嗣, 伊藤晋一 |
| 2. 発表標題 中性子非弾性散乱実験によるフラストレート系Ce5Si3の研究 |
| 3. 学会等名 日本中性子科学会第21回年会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 植田大地, 岩田由規, 小林理気, 桑原慶太郎, 益田隆嗣, 伊藤晋一 |
| 2. 発表標題 スピンドライマー形成化合物Ce5Si3の中性子非弾性散乱実験による研究 |
| 3. 学会等名 KEKサイエンスフェスタ |
| 4. 発表年 2021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 | 植田 大地 (Ueta Daichi) | | |
| 研究協力者 | 池田 陽一 (Ikeda Yoichi) | | |
| 研究協力者 | 清水 悠晴 (Shimizu Yusei) | | |
| 研究協力者 | 矢野 真一郎 (Yano Shinichiro) | | |
| 研究協力者 | 大熊 隆太郎 (Okuma Ryutarou) | | |

6. 研究組織（つづき）

| | 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 | 岩田 由規 (Iwata Yuki) | | |
| 研究協力者 | 藤井 岳 (Fujii Gaku) | | |
| 研究協力者 | 富井 大海 (Tomii Hiromi) | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |