

令和元年6月27日現在

機関番号：18001

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14342

研究課題名(和文)近藤量子スピン液体の実現とその物性研究

研究課題名(英文)Realization of Kondo spin-liquid state and study of their physical properties

研究代表者

小林 理気 (KOBAYASHI, Riki)

琉球大学・理学部・助教

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)：Ce<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>はシャストリー・サザーランド格子を持ち、スピンダイマーを基底状態に持つ可能性のあるたった1つのCe化合物である。本研究では、Ce<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>とそのLaドーピング系試料の純良単結晶育成と、それらの単結晶試料を用いた中性子散乱、常圧及び圧力下での物性測定などを行うことを計画し、以下の結果を得た。1. Ce<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ce<sub>4</sub>LaSi<sub>3</sub>, La<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>とCe<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>Geの純良単結晶試料を得ることができた。2. Ce<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>の中性子散乱実験からCe<sub>2</sub>サイトだけが反強磁性秩序を示すことを解明した。3. 圧力実験に関しては装置トラブルから期間中に終わることができなかつたが、現在、実験を進めている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回単結晶育成に成功したCe<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>Geは、Ce<sub>1</sub>サイトとCe<sub>2</sub>サイトの両方が0.01Kまで何の長距離磁気秩序も示さないことが明らかになった。これは極めて特異な状態であり、フラストレーションを持つCe<sub>2</sub>サイトだけでなく、フラストレーションを持たないCe<sub>1</sub>サイトまでが何故磁気秩序を示さないのか今後明らかにする必要がある。またフラストレーションを示す物質がCe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>とCe<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>Geの2つに増えたことで、これらの性質がCr<sub>5</sub>B<sub>3</sub>型の結晶構造に由来することがわかった。今後初めてのフラストレートCe近藤格子系として活発に研究が進むことが期待され、この点において本研究は高い学術的意義があったと言える。

研究成果の概要(英文)：Ce<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> is the only one sample, the Ce<sub>2</sub>-site of which may have the singlet spin-dimer ground state in Ce intermetallic compounds with Shastry-Sutherland lattice. In this study, we planned to grow the single crystals of Ce<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and its La doping system and performed neutron scattering, specific heat, and magnetization measurements under ambient/physical pressure by using these unique crystals. Based on the above plan, the following results were obtained. 1. we succeeded to grow the single crystals of Ce<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ce<sub>4</sub>LaSi<sub>3</sub>, La<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, and Ce<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>Ge that is the new isostructural compound. 2. we clarified that the only Ce<sub>1</sub>-site order antiferromagnetically in Ce<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> by neutron diffraction experiments. 3. we could not finish the pressure experiment at the planned time due to the experimental troubles. Now we have just started that experiment.

研究分野：数物系科学

キーワード：重い電子系 フラストレーション シャストリーサザーランド格子 近藤効果 スピンダイマー 非磁性一重項基底状態 反強磁性秩序

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

低次元性や幾何学的フラストレーションにより大きな量子揺らぎを持つ物質、いわゆる「量子スピン系」の研究は、今日まで  $d$  電子系化合物を中心に行われてきた。しかし全角運動量  $J$  が良い量子数である  $f$  電子系化合物においても、結晶場分裂によって二重項基底状態が実現していれば、 $d$  電子系と同様の議論が可能である。実際  $Ce_2Pt_2Pb$  や  $Yb_2Pt_2(Sn,Pb)$  などの  $4f$  電子系化合物では、磁性原子が幾何学的なフラストレーションを持つシャストリー・サザーランド格子 (SSL) を形成しており、量子スピン系になっていることが指摘されている。この  $4f$  電子系への研究対象の拡張は、研究対象物質がただ増えるだけではなく、この研究分野をさらに一歩進める革新的重要性を持っていると申請者は考えている。何故なら、これらの物質では  $f$  電子系、特に  $4f$  電子系化合物でしばしば観測される近藤効果を用いることで、この量子スピン系に遍歴性を付加出来る可能性を持つからである。これは言い方を変えると、Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 相互作用と近藤効果の SSL 上での競合状態とも言え、「Global Phase Diagram」というキーワードのもと理論的にも現在活発に研究が進められている。しかしながら、この「近藤量子スピン液体」とも言うべき特異な状態とその物性については理論・実験共に今日まで全く明らかになっておらず、固体電子論の根幹とも係る極めてエキサイティングな研究テーマであると言える。

この研究テーマを進めていく上でハードルとなっている問題の1つに、対象物質の少なさが挙げられる。二重項基底状態を形成し尚且つ近藤効果が期待できる希土類元素は比較的少なく、現在のところ Ce と Yb 化合物を中心に研究が進められている。特に Ce や Yb 元素が SSL を形成している金属化合物は申請者の知る限り  $Ce_2Pt_2Pb$ 、 $Yb_2Pt_2(Sn,Pb)$ 、 $Yb_2(Mg,Al)Si_2$ 、 $Yb_5(Si,Ge)_4$ 、 $Yb_4LiGe_4$  だけであり、特に Ce 化合物では1つと数が極端に少ない。しかし、Ce 化合物では圧力印加によって連続的に近藤効果を増強させることができるため、「量子スピン液体」から「近藤量子スピン液体」へ圧力による連続的変化が期待でき、その重要性が極めて高い。そこで申請者は Ce 金属化合物にターゲットを絞り、Ce 原子が幾何学的なフラストレーションを持つ物質の探索を行ったところ、正方晶  $Cr_5B_3$  型  $Ce_5Si_3$  の Ce2 サイトが SSL 格子を持つことを発見した。この物質では Ce1 サイトが 11.6 K で反強磁性に転移し、Ce2 サイトが 3.9 K でスピニングレットダイマーを形成していると提案されているが、微視的な測定や SSL という観点からの研究は行われていない。また、電気抵抗測定において  $-\log T$  の振る舞いも観測されており、近藤効果が存在していることも分かっている。幸い申請者はこの物質の圧力下の磁気特性の研究を以前に行っており、単結晶試料の育成経験も持っている。そこでこの物質に加えて新たにこの物質の幾何学的なフラストレーションを持たない Ce1 サイトを非磁性元素で置換した  $Ce_4XSi_3$  ( $X = \text{non-magnetic metal}$ ) の単結晶育成を行い、これらの2つの単結晶試料を用いて研究を進めた。

### 2. 研究の目的

本研究の最終目標は、近藤量子スピン液体の実現とその物性解明である。この目標遂行のために本研究では、

1.  $Ce_5Si_3$  と  $Ce_4XSi_3$  ( $X = \text{non-magnetic metal}$ ) 純良単結晶試料の育成及び新物質の探索
2. 中性子散乱実験によるスピンドイマーの直接観測と磁気構造の決定
3. 上記の純良単結晶試料による常圧及び圧力下物性評価

を短期目標として研究を進めた。

### 3. 研究の方法

$Ce_5Si_3$  と  $Ce_4XSi_3$  ( $X = \text{non-magnetic metal}$ ) の純良単結晶の育成には Ce 自己フラックス法を使用し、余剰 Ce フラックスの除去には遠心分離機を用いた。 $Ce_5Si_3$  の中性子散乱実験は、豪州原子力科学技術機構 (ANSTO) の OPAL リアクター設置の冷中性子三軸分光器 SIKA と、高強度粉末中性子回折分光器 WOMBAT を用いて行った。常圧での磁場中比熱と電気抵抗測定は、沖縄科学技術大学院大学 (OIST) 所有の Physical Property Measurement System (PPMS-DynaCool: Quantum Design 社製) を用いて行い、極低温比熱測定は東京大学物性研究所の益田研究室所有の  $^3\text{He}$  オプション付き PPMS をお借りした。圧力下磁化測定に関しては、OIST の Magnetization Property Measurement System (MPMS3: Quantum Design 社製) をお借りし、MPMS で測定可能な高圧下磁化測定用セラミックアンビル型圧力セル (mCAC) を用いて行った。

### 4. 研究成果

今回  $Ce_4XSi_3$  ( $X = \text{non-magnetic metal}$ ) における非磁性元素 X の候補として La, Lu, Y, Li を使用し、 $Ce_5Si_3$  と同じ単結晶育成条件を用いて単結晶の育成を行った。その結果、La 元素で良質な単結晶を得ることができ、また Y 元素でもわずかに小さな単結晶を得ることができたが、その他の元素では単結晶を得ることが出来なかった。そこで La 元素にターゲットを絞り、La 置換

試料の最適育成条件を決めた。その他にも  $Ce_5Si_3$  と同じ結晶構造を持つが、基礎マクロ物性が何も報告されていない  $Ce_5Ga_2Ge$  の単結晶育成にも挑戦し、最終的に大型単結晶の育成条件を突き止めることができた。得られた単結晶はいずれも 3~5mm 角程度の大きさを持ち、骸晶 (Hopper crystal) を形成する傾向があることがわかった。

SIKA を用いた冷中性子非弾性散乱実験では、今回の実験の範囲内ではスピンドイマー形成の直接的な証拠であるスピンギャップを観測することが出来なかった。観測出来なかった原因として現在、「アセトンの混入」と「測定エネルギー範囲」の2つの要因を考えている。今回の実験では試料の粉末化にアセトンを用いた湿式粉末化法を採用したが、乾燥時間が不十分だったためにアセトンが試料に混入してしまった。この不純物が非弾性散乱のデータに大きなバックグラウンドを形成し、S/N 比の悪化を招いてしまったと考えている。また今回、ショットキー比熱のピーク温度からスピンギャップの大きさを予想していたが、ショットキー比熱の詳細な解析から励起状態のエネルギー準位は分裂しており、その分裂幅は予想よりも大きい可能性が出てきた。そのために、今回実験の測定エネルギー範囲では観測することが出来なかったのかもしれない。現在単結晶を複数個アセンブルした試料での希釈冷凍機を用いた非弾性中性子散乱実験を計画しており、次回は広いエネルギー範囲での測定を行う予定である。SIKA と WOMBAT を用いた中性子回折実験では、反強磁性転移温度以下で明確な磁気散乱ピークを観測することに成功した。得られたデータの解析から伝搬ベクトルは  $q_m=(0, 0, 1)$  であり、Ce1 サイトだけが反強磁性秩序を示すモデルで説明することができた。これは、Ce2 サイトはスピンドイマーを形成して非磁性一重項基底状態をとるのに対してCe1 サイトは通常の長距離反強磁性秩序を示すと提案した先行研究の結果と矛盾しない。また秩序モーメントの向きは  $a$  軸であり、この結果も磁化測定の結果と一致している。

$Ce_5Si_3$  における Ce1 サイトと Ce2 サイトの原子数比は 1:4 になるので Ce1 サイトを 100% La 元素で置換した試料の化学式は  $Ce_4LaSi_3$  となる。La 元素はイオン半径が Ce 元素より大きいので、再隣接原子間距離が Ce2 サイトよりも大きい Ce1 サイトに選択的に置換されるとした仮定のもと、 $Ce_4LaSi_3$  の単結晶試料を育成して比熱の測定を行った。その結果、 $Ce_5Si_3$  で観測された反強磁性転移に伴う 型の比熱の異常は消失し、スピンドイマーによるショットキー型の比熱の異常に関しては形が非対称になりピークトップがわずかに低温へシフトする振る舞いが観測された。これは La 元素が選択的に Ce1 サイト置換されたものの、La の置換量が僅かに多くなったために Ce1 サイトから溢れた La 元素が Ce2 サイトにも置換されてしまい、スピンドイマーを一部破壊したのではないかと考えている。この試料の磁気比熱から磁気開放エントロピーを見積り、無置換である  $Ce_5Si_3$  の磁気開放エントロピーと比較したところ、 $Ce_{3.8}La_{1.2}Si_3$  の組成になっていることが判明した。現在 Ce と La の比を正確にコントロールするために、両者を予めアーク融解炉にて合金化した原料を用いて単結晶の育成を行っている。今回新たに単結晶の育成に成功した  $Ce_5Ga_2Ge$  は、格子定数が  $Ce_5Si_3$  と比べて  $a$  軸方向に 1.6%、 $c$  軸方向に 0.86% 広がった様な構造を持っている。比熱測定を行ったところ、 $Ce_5Si_3$  で観測された Ce1 サイトの反強磁性転移に伴う 型の比熱の異常は観測されず、2.8 K 付近にピークを持つショットキー型の比熱の異常だけが観測された。0.5 K までの比熱の測定と、0.012 K までの電気抵抗測定を行ったが、いずれも磁気秩序に対応するような異常は観測することが出来なかった。一般的に正方晶系の Ce 化合物は結晶場分裂によってクラマースダブレット以外の縮退は解けているが、このクラマースダブレットは時間反転対称性の破れ、つまり磁気秩序などを引き起こさない限り解けないため、これは極めて特異な状態であると言える。幾何学的なフラストレーションを持たない Ce1 サイトが何故磁気秩序を示さないのか、今後中性子散乱実験などのマイクロスコピックな実験によって精密に調べる必要がある。特にこの物質は Ga を含むので、中性子散乱実験以外にもマイクロスコピックな実験として NMR/NQR などの実験が有効になるだろう。今回装置トラブルのため、圧力化磁化測定に関しては期間内に実験を終えることができなかったが、現在急ピッチで実験の準備を進めている。今後、マイクロスコピックな実験によりスピンドイマーの微視的な証拠が得られれば、この物質の圧力下実験も  $Ce_5Si_3$  と同時並行で進め、スピンドイマーを形成している Ce の 4f 電子が遍歴性を獲得した時に生じる基底状態の変化について明らかにしていきたい。現在、今回の実験で得られたデータをまとめており、学術雑誌への投稿を準備している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計2件)

1. 小林理気, 中原賢史郎, 知念航矢, 矢野真一郎, “Two-layered Shastry-Sutherland 格子を有する  $Ce_5Si_3$  の基底状態”, 日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学野田キャンパス(2018)
2. Riki Kobayashi, Kenshiro Nakahara, Koya Chinen, Shin-ichiro Yano, Chin-wei Wang, “Valence-Bond-Solid State in Shastry-Sutherland Tetrahedron Lattice  $Ce_5Si_3$ ”, International conference on Magnetism SF (2018).

〔図書〕(計0件)

〔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

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：矢野 真一郎

ローマ字氏名：Yano, Shin-ichiro

研究協力者氏名：Wang, Chin-wei

研究協力者氏名：植田 大地

ローマ字氏名：Ueta, Daichi

研究協力者氏名：岡田 佳憲

ローマ字氏名：Okada, Yoshinori

研究協力者氏名：中原 賢史郎

ローマ字氏名：Nakahara, Kenshiro

研究協力者氏名：知念 航矢

ローマ字氏名：Chinen, Koya

研究協力者氏名：塩見 砂理菜

ローマ字氏名：Shiomi, Sarina

研究協力者氏名：桑森 泰山

ローマ字氏名：Kuwamori, Taizan

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。