

博士論文

Two-Channel Kondo Effect
in the Nd-based Caged Compound $Y_{1-x}Nd_xCo_2Zn_{20}$

〔Nd 内包カゴ状化合物 $Y_{1-x}Nd_xCo_2Zn_{20}$ における
2チャンネル近藤効果〕

論文の要約

山本 理香子

広島大学大学院先進理工系科学研究科
量子物質科学プログラム

2023年3月

Contents

1	Introduction	1
1.1	Crystalline electric field effect	2
1.2	Single-channel Kondo effect	5
1.3	Two-channel Kondo effect	7
1.3.1	Quadrupolar Kondo effect	8
1.4	Two-channel Kondo effect for a Nd^{3+} ion	9
1.5	$\text{NdTr}_2\text{X}_{20}$ (<i>Tr</i> : Transition metal, $X = \text{Al, Zn, Cd, and Mg}$)	11
1.5.1	$\text{NdCo}_2\text{Zn}_{20}$	11
1.6	Purpose of this thesis	18
2	Crystal growth and characterization	19
2.1	Crystal growth	19
2.1.1	Preparation of starting materials	19
2.1.2	Melt-growth method	20
2.1.3	Bridgman method	20
2.1.4	Zn self-flux method	21
2.2	Sample characterization of $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Co}_2\text{Zn}_{20}$	30
3	Experimental procedure	41
3.1	Capacitive Faraday method	41
3.1.1	Capacitive Faraday magnetometer	41
3.1.2	Contribution of background signal	44
3.2	Thermal expansion and magnetostriction	50
3.3	Specific heat and magnetocaloric effect	51
3.4	Inelastic neutron scattering	52
3.4.1	MARI chopper spectrometer	52
3.4.2	High Energy Resolution (HER) triple-axis spectrometer	53
3.5	Neutron diffraction	54
3.5.1	G4-1 two-axis spectrometer	54
3.5.2	High Q-Resolution (HQR) triple-axis spectrometer	55
4	Crystalline electric field level schemes of $\text{NdTr}_2\text{Zn}_{20}$ ($Tr = \text{Co, Rh, and Ir}$) investigated by inelastic neutron scattering	56
5	First-order antiferromagnetic transition of $\text{NdCo}_2\text{Zn}_{20}$	66
5.1	Thermal expansion and magnetostriction	67
5.2	Magnetization	70

5.3	Specific heat and magnetic Grüneisen ratio	73
5.4	Magnetic field versus temperature phase diagram	75
6	Effect of Ga and Cd substitutions on the first-order antiferromagnetic transition in NdCo₂Zn₂₀	77
7	Magnetic structure of NdTr₂Zn₂₀ (Tr = Co, Rh, and Ir) studied by neutron diffraction	88
7.1	Powder neutron diffraction measurements of NdTr ₂ Zn ₂₀ (Tr = Co, Rh, and Ir) .	89
7.2	Single-crystal neutron diffraction experiment of NdCo ₂ Zn ₂₀	94
7.2.1	Nuclear and magnetic reflections	94
7.2.2	Magnetic structure analysis	99
8	Low-energy inelastic neutron scattering of NdCo₂Zn₂₀	105
9	Feasibility of two-channel Kondo effect in Nd diluted system Y_{1-x}Nd_xCo₂Zn₂₀	108
9.1	Evaluation of Nd composition and intersite magnetic interaction	109
9.2	Transport and magnetic properties	112
9.3	Non-Fermi liquid behavior	115
10	Summary	120

論文の要旨

題目 Two-Channel Kondo Effect in the Nd-based Caged Compound $Y_{1-x}Nd_xCo_2Zn_{20}$
(Nd 内包カゴ状化合物 $Y_{1-x}Nd_xCo_2Zn_{20}$ における 2 チャンネル近藤効果)

氏名 山本 理香子

希土類を含む金属間化合物では、 $4f$ 電子の磁気モーメントと伝導電子のスピンとの交換相互作用によって多様な物性が現れる。なかでも、「近藤効果」は、強相関電子系の特徴的な電気伝導や磁性を記述する上で最も重要な基本概念である。従来の近藤効果では、不純物スピン $S_I = 1/2$ と混成する伝導バンドの自由度 (チャンネル) の数は $M = 1$ であり、近藤一重項の形成を伴って局所フェルミ液体となることが、理論と実験によりすでに実証されている。一方、伝導バンドのチャンネル数が $M = 2$ となる「2 チャンネル近藤効果」では、不純物スピンの伝導バンドによって過剰に遮蔽され、非フェルミ液体的 (NFL) 挙動と残留エントロピーの存在が理論的に予言されている。これまでに、 f^2 配位の U または Pr を含む化合物を対象として、局所的な電気四極子を擬スピンとみなした「四極子近藤効果」の研究が集中的に行われてきた。しかしながら、四極子と一次で結合する局所歪みの影響を分離することが難しいため、実験的な実証には至っていない。一方、「磁氣的 2 チャンネル近藤効果」では、スピンの局所歪みとは結合しないという利点があるが、その研究例は少ない。

そこで本研究では、 $4f^3$ 配位の立方晶 $NdTr_2Zn_{20}$ (Tr : 遷移金属) における NFL 挙動に着目し、磁氣的な 2 チャンネル近藤効果の可能性について調べた。カゴ状構造をとる $NdTr_2Zn_{20}$ では、Nd が 16 個の Zn 原子に囲まれているため、伝導電子と $4f^3$ 電子の混成 ($c-f$ 混成) は実効的に増強される。このうち $NdCo_2Zn_{20}$ は、 $T_N = 0.53$ K で比熱のシャープなピークを示し、反強磁性秩序を起こす。電気抵抗率 $\rho(T)$ は $T_N \leq T \leq 4$ K で上凸の温度変化を示し、この NFL 的挙動は 2 チャンネル Anderson 格子の理論モデルで説明できることから、2 チャンネル近藤効果の可能性が示唆された。なお、理論計算によると、Nd の結晶場基底状態が Γ_6 二重項の場合に、2 チャンネル近藤効果の発現が予言されている。そこでまず、 $NdTr_2Zn_{20}$ の非弾性中性子散乱実験により Nd の結晶場準位を同定した。また、中性子回折実験によって、 T_N 以下の磁気構造を決定した。 $NdCo_2Zn_{20}$ では一次相転移の可能性があったため、その近傍での磁気ゆらぎと元素置換の効果について調べた。さらに、単サイトの効果について明らかにするために、Nd を希薄にした系の磁性と電気伝導を測定し、磁氣的な 2 チャンネル近藤効果の可能性について調べた。

$\text{NdTr}_2\text{Zn}_{20}$ ($Tr = \text{Co, Rh, Ir}$)における Nd^{3+} の結晶場準位を決定するために、粉末非弾性中性子散乱実験を行った。実験は、英・RAL 研究所 ISIS の時間分析分光装置 MARI を使用した。 $Tr = \text{Co}$ では $E = 3.8$ と 7.2 meV, $Tr = \text{Rh}$ では 3.1 と 3.8 meV, $Tr = \text{Ir}$ では 3.0 と 5.3 meV に分散のない励起を観測した。非弾性スペクトルの温度変化を立方晶の結晶場ハミルトニアンに基づき解析し、基底状態は Γ_6 二重項であり、第一励起状態の Γ_8 四重項とは 35 K から 44 K 離れていることを明らかにした。したがって、 $\text{NdTr}_2\text{Zn}_{20}$ ($Tr = \text{Co, Rh, Ir}$)では、磁気的な 2 チャンネル近藤効果が起こる可能性がある。なお、 $Tr = \text{Co}$ では、 7.2 meV の磁気励起ピーク付近の 7.7 meV で肩構造が観測され、結晶場励起とフォノン励起が結合した状態が実現していると考えられる。

$\text{NdCo}_2\text{Zn}_{20}$ では、 T_N でシャープな比熱のピークが観測されることから、一次相転移が示唆されたが、電気抵抗や磁化の温度変化ではヒステリシスは観測されていなかった。そこで、 T_N での磁気転移について調べるために、熱膨張と磁歪、磁化、比熱、磁気熱量効果を測定した。熱膨張と磁歪は、 $0.35 < T_N < 0.53$ K, $B_c < 0.3$ T でヒステリシスを伴う明瞭な変化を示し、 $T_N < 0.35$ K, $B_c > 0.3$ T ではブロードなピークに変化した。これは、一次相転移が磁場により二次相転移に変化したことを示唆する。磁気熱量効果から求められる磁気 Grüneisen 比 $\Gamma_{\text{mag}}(B)$ は、 $T = 0.5$ K において、 $B_c = 0.15$ T で傾きを変え、 0.28 T でブロードな山をもつ。 $C(B)$ と $\Gamma_{\text{mag}}(B)$ から求めたエントロピーの磁場変化 $S(B)$ は、 B_c 以上で肩構造をもち、緩やかに減少する。これらの結果は、一次相転移の直上に強い磁気ゆらぎが存在することを示している。

次に、 $\text{NdCo}_2\text{Zn}_{20}$ の磁気転移に対する元素置換の効果について調べるために、Zn サイトを Cd で置換した $\text{NdCo}_2\text{Zn}_{20-x}\text{Cd}_x$ と、Ga で置換した $\text{NdCo}_2\text{Zn}_{20-y}\text{Ga}_y$ を作製した。 $\text{Cd}^{2+}(\text{Ga}^{3+})$ は Zn^{2+} よりもイオン半径が大きい(小さい)ため、化学的な圧力効果が予想される。また、 Ga^{3+} による置換では、 $4p$ 電子ドープによる c - f 混成効果の増強も期待される。実際には、Cd と Ga 置換の両方で格子定数は増大した。一方で、 $T = 1.8$ K の磁化過程から見積もられる磁気相互作用は、無置換の $x, y = 0$ と $x = 1$ で強制的であるのに対して、Ga 置換では反強的に変化した。 $x, y = 0$ の T_N でのシャープな比熱ピークは、Cd 置換系 $x = 1$ で 0.55 K のブロードなピークに変化した。Nd 間の磁気相互作用が乱され、 T_N に分布が生じたと考えられる。一方、Ga 置換系 $y = 1, 2$ では、 T_N はそれぞれ $0.78, 1.5$ K に上昇し、二次相転移を示す典型的なラムダ型のピークに変化した。 $4p$ 電子ドープにより反強磁性相関が増強され、AFM 秩序が安定化したため、 T_N が最大 3 倍にまで上昇したと考えられる。

$\text{NdTr}_2\text{Zn}_{20}$ ($Tr = \text{Co, Rh, Ir}$)の磁気構造を調べるために、粉末中性子回折実験を行った。実験では、仏・LLB 研究所の G4-1 分光器を使用した。 $Tr = \text{Rh, Ir}$ では、 $T_N = 0.94, 0.65$ K 以下で、それぞれ 4 つの磁気反射が観測された。一方、 $Tr = \text{Co}$ では磁気反射が 1 つしか観測されなかった。これらの磁気反射は、いずれも $\mathbf{k} = [0.5, 0.5, 0.5]$ の伝搬ベクトルで指数付けでき

た。 $Tr = \text{Rh, Ir}$ の磁気構造モデルを群論的考察により構築し、磁気反射は磁気モーメントが $[1\ 1\ -2]$ または $[-1\ 1\ 0]$ の方向を向く Γ_6 型のモデルにより再現できた。 $Tr = \text{Co}$ については、JRR-3 の HQR 三軸中性子分光器 (T1-1) を用いて、単結晶中性子回折実験を行った。この実験により、30 個の磁気反射を観測した。磁気反射は $\mathbf{k} = [0.5, 0.5, 0.5]$ および $[-0.5, -0.5, 0.5]$ で指数付けでき、マルチドメイン構造の可能性が高い。磁気構造解析により、 $Tr = \text{Co}$ も $Tr = \text{Rh, Ir}$ と同様の磁気構造をとると考えられる。なお、 $Tr = \text{Co}$ の秩序モーメントは $1.1(3)\ \mu_B/\text{Nd}$ であり、 $Tr = \text{Rh, Ir}$ の $1.39(2), 1.39(10)\ \mu_B/\text{Nd}$ よりも小さく見積もられた。また、 $Tr = \text{Co}$ の冷中性子での粉末非弾性中性子散乱実験を、JRR-3 の HER 三軸中性子分光器 (C1-1) にて行った。ストークス・アンチストークス散乱が $0.5\ \text{meV}$ 以下で観測された。この励起エネルギーは、磁気エントロピー S_m が $R\ln 2$ から減少する温度とおおよそ一致しており、基底 Γ_6 二重項の自由度が関与した低エネルギー励起であると考えられる。

さらに、Nd 単サイトの効果について調べるために、Nd 希薄系 $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Co}_2\text{Zn}_{20}$ の単結晶を作製した。Nd 組成 x の増加に伴い、格子定数は線形的に増大することから、均一な固溶体が形成されている。Nd 組成は、電子プローブマイクロ分析 (EPMA) により見積もることができる。しかし、EPMA では研磨した表面状態のみを観察しており、また $x < 0.05$ の微小な値を検出するには分解能が十分でない。そこで、実際の Nd 組成を決定するために、 $T = 1.8\ \text{K}$ の磁化 $M(B)$ のデータを用いて磁気相互作用を見積もった。その結果、 $x \leq 0.06$ では磁気相互作用がほとんど無視できることが分かった。また、Nd が希薄な $x \leq 0.06$ では、 $x = 1$ と同様に $\rho(T)$ の上凸の温度変化が現れた。さらに、 $0.017 \leq x \leq 0.06$ の $\rho(T)$ は x でよくスケールでき、磁気相互作用を無視できる単サイト状態が実現していると考えられる。これら Nd が希薄な系では、 $\chi(T)$ と C_m/T が $0.2\ \text{K}$ 以下で対数的な発散を示す。これらの温度変化は、2 チャンネル近藤効果から期待される NFL 的挙動と一致する。NFL 的挙動は磁場により抑制され、 $B = 2\ \text{T}$ で $0.18\ \text{K}$ 付近に現れる比熱の山は、Zeeman 効果による基底 Γ_6 二重項の分裂により説明できる。さらに、 $x = 0.017$ では、最低温 $0.08\ \text{K}$ 以下に $0.75R\ln 2$ の S_m が残っている。したがって、より低温で 2 チャンネル近藤効果から予想される $0.5R\ln 2$ の残留エントロピーが存在していると考えられる。

以上の結果から、Nd 内包カゴ状化合物 $\text{NdCo}_2\text{Zn}_{20}$ の一次相転移と NFL 的挙動ならびに Nd 希薄系 $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Co}_2\text{Zn}_{20}$ における単サイトの NFL 的挙動では、2 チャンネル近藤効果による磁気ゆらぎが主要な役割を担っていることが強く示唆される。