

①

博 士 論 文

三元系ウラン化合物 U T X (T : 遷移金属, X : 半金属)

の物性研究

広島大学大学院生物圏科学研究科

環境計画科学専攻

川 中 浩 史

目 次

概 要	-----	i-vi
第 1 章	序 論	
1 - 1	本研究の背景	----- 1
1 - 2	UTX 化合物の従来の研究結果	--- 10
1 - 3	本研究の目的	----- 15
第 2 章	実 験	
2 - 1	試料作製	----- 19
2-1-1	多結晶試料作製	
2-1-2	単結晶試料作製	
2 - 2	測定方法	----- 22
2-2-1	X 線回折	
2-2-2	電気抵抗	
2-2-3	帯磁率	
2-2-4	磁化	
2-2-5	中性子回折	
2-2-6	熱電能	
2-2-7	比熱	
2-2-8	熱膨張	

第 3 章 結 果

3-1 U C u S n の物性 ----- 31

3-1-1 結晶構造

3-1-2 帯磁率

3-1-3 磁化

3-1-4 電気抵抗

3-1-5 熱電能

3-1-6 比熱

3-1-7 考察

3-2 U P d S n の物性 ----- 52

3-2-1 結晶構造

3-2-2 帯磁率

3-2-3 磁化

3-2-4 電気抵抗

3-2-5 考察

3-3 U P d I n の物性 ----- 58

3-3-1 結晶構造

3-3-2 帯磁率

3-3-3 磁化

3-3-4 電気抵抗

3-3-5 熱電能

3-3-6	比熱	
3-4	U P d I n 単結晶の物性	----- 72
3-4-1	結晶構造	
3-4-2	帯磁率	
3-4-3	磁化	
3-4-4	中性子回折	
3-4-5	電気抵抗	
3-4-6	考察	
3-5	U N i S n の物性	----- 92
3-5-1	結晶構造	
3-5-2	電気抵抗	
3-5-3	帯磁率	
3-5-4	磁化	
3-5-5	熱電能	
3-5-6	比熱	
3-5-7	熱膨張	
3-5-8	中性子回折	
3-5-9	磁気抵抗効果	
3-5-10	電気抵抗の圧力効果	
3-6	U _{1-x} T h _x N i S n の物性	-----119
3-6-1	電気抵抗	

3-6-2	帯磁率	
3-6-3	考察	
3-7	U P t S n の物性	-----130
3-7-1	結晶構造	
3-7-2	帯磁率	
3-7-3	磁化	
3-7-4	電気抵抗	
3-7-5	熱電能	
3-7-6	考察	
第4章	ま と め	
4-1	U T X 化合物	-----137
4-2	C a I n ₂ 型化合物	-----138
4-3	F e ₂ P 型化合物	-----139
4-4	M g A g A s 型化合物	-----139
第5章	結 論	-----141
	謝 辞	-----143
	参 考 文 献	-----144

概 要

近年、ウランの持つ5f電子に起因する特異な物性が注目を集めている。それは、5f電子を特徴とするウラン化合物が、遍歴バンドモデルでよく記述される3d遷移金属化合物と局在磁性モデルがよい出発点となる4f希土類化合物の丁度中間に位置し、遍歴と局在という両極端の概念だけではとらえることのできない物性を示すからである。

本研究では、ウランを含んだ電子相関の強い電子系の物理を明らかにすることを目的として三元系化合物UTX (T: 遷移金属, X: 半金属) に焦点を絞って物性研究を行った。UTXは大別すると(1)c軸方向にU原子が鎖状に並び一次元性の強いCaIn₂型六方晶構造を持つ化合物、(2)c面内にU原子が三角格子を形成し二次元性の強いFe₂P型六方晶構造をもつ化合物および(3)U原子が三次元的に配列したMgAgAs型立方晶構造をもつ化合物からなっている。具体的には、(1)CaIn₂型六方晶系化合物UCuSnおよびUPdSn、(2)Fe₂P型六方晶系化合物UPdInおよび(3)MgAgAs型立方晶系化合物UNiSnおよびUPtSnについて、電気抵抗、帯磁率、比熱、磁化、中性子回折等の測定を行った。

UCuSnおよびUPdSnは、CaIn₂型結晶構造をもち、U原子がc軸に沿って鎖を形成していることで、強い一次元性を持つ化合物である。近接U-U間距離は3.60~3.65Åで、ヒルリミット3.5Åに近い。また、U原子と最近接原子間距離は約3Åであり、近接U-U

間距離に比べてかなり小さい。帯磁率の測定結果では UCuSn および UPdSn はいずれも反強磁性体で、ネール温度 T_N はそれぞれ 65 K, 29 K である。 $T > T_N$ で帯磁率はキュリーワイス則によく従っており、 UCuSn に対して有効ボーア磁子数 $\mu_{\text{eff}} = 3.20 \mu_B$ および常磁性キュリー温度 $\theta_p = 25 \text{ K}$ 、 UPdSn に対して $\mu_{\text{eff}} = 3.29 \mu_B$ および $\theta_p = -5 \text{ K}$ を得た。磁化は UCuSn および UPdSn についてそれぞれ 4 T および 16 T の磁場でメタ磁性転移を示した後、飽和の傾向を示し、36 T の磁場で U 原子あたり $1.6 \mu_B$ および $1.8 \mu_B$ に達した。 UCuSn の電気抵抗は、温度降下と共に T_N までほとんど温度変化を示さないが、 $T < T_N$ で近藤効果的な上昇を示し、25 K で最大を示した後、急激に減少する。一方、 UPdSn の電気抵抗は、 $T > T_N$ で近藤効果を示唆する異常を示し、 $T < T_N$ で急激に減少し、異常に大きい磁気抵抗を示す。また、 UCuSn の熱電能の測定では、電気抵抗のピークの温度に対応して熱電能に極小が観測された。電子比熱係数 γ は、 UCuSn に対して $53 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ 、 UPdSn に対して $4 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ を得た。以上の結果を総合すると、 CaIn_2 型の化合物は、5f 電子が全温度範囲で U 原子に局在しており、伝導電子との混成効果を通して近藤効果を示す。一方、磁気的には、この化合物系は比較的高いネール点をもつキャリアー数の少ない磁気秩序物質であると言える。

UPdIn は、 Fe_2P 型結晶構造をもち、U 原子が c 面内で三角配置をした二次元性の強い層状化合物である。近接 U-U 間距離は

3.87 Å でヒルリミットより大きく、最近接 U - P d 間距離は 3.08 Å で近接 U - U 間距離に比べてかなり小さい。 4.2 K での磁化は基底状態で $0.3\mu_B$ の強磁性成分をもち、さらに、3 T および 16 T の磁場でスピントロップ転移を示しており、興味深い。 さらに、30 T の磁場では磁化はほとんど飽和しており、U 原子あたり $1.5\mu_B$ に達する。 磁化の温度依存性のアロットプロットを行うことにより、強磁性成分の消失する温度としてキュリー点 T_c が 8.5 K と決定された。 比熱 C の測定の結果から、電子比熱係数 γ は、1.5 K で $\gamma = 280 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ と評価され、基底状態でヘビーフェルミオン状態が形成されていることを示している。 さらに、 C/T は 8.5 K と 21 K に鋭いピークをもち、これらの温度で磁気相転移が起きていることを示唆している。 しかし、帯磁率は、 $T_c = 8.5 \text{ K}$ で急激に減少しているが、21 K 近傍では何ら異常を示していない。 そこで、U P d I n の基底状態 ($T < 8.5 \text{ K}$) および $8.5 \text{ K} < T < 21 \text{ K}$ での磁気構造を決定するために単結晶による中性子回折実験を行った。 その結果、U P d I n 化合物において、(1) U 原子は c 軸方向に固定された $1.5\mu_B$ の磁気モーメントをもち、(2) $T < 8.5 \text{ K}$ では c 軸方向に $0.3\mu_B$ の強磁性成分をもち、c 軸に沿って波数ベクトル $Q = 0.4\tau$ ($\tau \propto 2\pi/c$) をもつ "Square-Up" 構造を示すこと および (3) $8.5 \text{ K} < T < 21 \text{ K}$ では c 軸に沿って同じ Q をもつ正弦波構造を示すことを見いだした。 (110.4) 磁気散乱ピークの温度依存性より、ネール点は $T_N = 21 \text{ K}$ であることがわかった。 この温度は比熱の

ピークを示す温度によく一致している。電気抵抗は、 a, c 軸方向でこれまでには見られない異方的な温度依存性を示している。 c 軸方向では温度の低下とともに、 50K 付近から電気抵抗は増加し始め、 T_N で $d\rho/dT$ の最大値を示し、低温まで増加し続ける。 a 軸方向では 50K からわずかに増加するが、 T_N で山を示した後、低温で急激に減少する。以上の結果から、 UPdIn では c 面内での混成効果によって異方的ヘビーフェルミオン状態が出現していると考えられ、同時に、 U モーメントが c 軸に沿って波数ベクトル $Q=0.4\pi$ で変調した状態で $0.3\mu_B$ の小さな強磁性成分をもつことが明らかになった。

UNiSn および UPtSn は、 MgAgAs 型結晶構造、すなわち、ホイスラー型規則合金の空孔が規則配列した非常に対称性のよい構造をもつことが特徴である。最近接 $U-U$ 間距離は $4.5\sim 4.7\text{\AA}$ で、ヒルリミットよりかなり大きい。一方、 U 原子と最近接原子間距離は約 2.8\AA で、 UTX 化合物の中でもかなり小さい。

UNiSn は低温で半導体から金属へ転移することが知られているが、3ヶ月以上の長期間熱処理した試料ではじめて鋭い転移が観測された。高温側 ($T > 130\text{K}$) では、電気抵抗 ρ は半導体的な指数関数的増大を示している。これより UNiSn のエネルギーギャップは $E_g=70\text{meV}$ と評価される。 $T_N=45\text{K}$ 近傍で、 ρ は約 2 桁減少し、半導体から金属へ転移し、その後 4.2K で $\rho_0=4.9\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ に減少する。 ThNiSn の ρ は、 $T > 200\text{K}$ で半導体的温度依存性を示

し、 $E_g = 68 \text{ meV}$ のエネルギーギャップが得られる。この E_g の値が $UNiSn$ の値とよく一致していることから、 $T > T_N$ での半導体的振舞いは、 U の $5f$ 電子の存在に関係なく、 $MgAgAs$ 型結晶構造特有のバンド構造に起因していると解釈される。逆に、低温では $ThNiSn$ の ρ は何ら異常を示さないことから、 $UNiSn$ で観測された $T_N = 45 \text{ K}$ 近傍での半導体-金属転移は U の $5f$ 電子間の相関に関連していることを示唆している。電子比熱係数 γ は $UNiSn$ に対して $\gamma = 20 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ が得られ、キャリアー数が少ないことを考慮すると、質量増強はかなり大きい。帯磁率は T_N 以下で上昇するという極めて異常な振舞いを示している。4.2 K の磁化測定では誤差の範囲内で強磁性成分は観測されなかった。そこで、 $UNiSn$ の基底状態が常磁性状態、または、反強磁性状態のどちらであるかを知るために粉末中性子回折実験を行った。その結果、 U 原子は $1.55 \mu_B$ の磁気モーメントを持ち、タイプ I の反強磁性構造をとることを見いだした。ネール点は (110) の磁気散乱ピークの温度依存性より $T_N = 45 \text{ K}$ と決定された。また、 $UNiSn$ の U を Th で置換した系では、電気抵抗は高温側で半導体的な温度変化を示し、反強磁性転移温度で急激に減少するが、金属への転移は示さなかった。この結果は、 Th を置換した系では、高温で存在していたエネルギーギャップが反強磁性転移で完全に消失しないことを示している。以上の結果、 $UNiSn$ は T_N で反強磁性秩序が発生すると同時に帯磁率が異常な上昇を示し、半導体

から金属へ転移する物質であることが明らかになった。

UPtSnの帯磁率は、25Kでピークを示し、反強磁性転移を示唆している。電気抵抗は、UNiSnの場合と同様、高温側で半導体的振舞いを示しており、エネルギーギャップは $E_g=340\text{meV}$ と評価され、UNiSnの場合に比べて約6倍大きい値を持っている。低温では、反強磁性転移にともなう電気抵抗の減少がみられるが、UNiSnの場合のような金属への転移は観測されない。これはMgAgAs型結晶構造に起因するエネルギーギャップが大きいいため、反強磁性転移による5f-5d混成バンド状態と伝導バンド状態の重なりが起らないことによるものと考えられる。4.2Kでの磁化の磁場依存性は36Tまでわずかに上に凸の単調な曲線を描き、最高磁場36TにおいてもU原子当りの磁化は $0.5\mu_B$ であり非常に小さい。以上の結果、UPtSnはMgAgAs型立方晶構造をもつ $T_N=24\text{K}$ の反強磁性体であることが明らかになった。

本研究で研究対象とした3つの結晶構造では、それぞれ特徴ある物性が見いだされた。そして、それらの特異な物性はUの5f電子の混成効果によって出現していることが明らかになった。しかし、それらの特異な物性の理論的説明はまだ与えられていない。

第1章 序論

1-1 本研究の背景

ウラン (U) は1789年にM.H.Klaprthにより発見され、1781年に発見されたUranus (天王星) にちなんで命名された元素である。アクチノイド系列のアクチニウム (Ac) から数えて4番目の元素で原子番号92、原子量238.029であり、天然には ^{238}U (半減期 4.5×10^9 年) が99.27%、 ^{235}U (半減期 7.1×10^8 年) が0.71%、 ^{234}U (半減期 2.5×10^5 年) が0.005%の比で存在している。また、濃縮した ^{235}U 、 ^{233}U は、その核分裂を制御することによって原子炉の燃料として利用されている。

ウラン原子はラドン殻の外側に $(5f)^3 (6d)^1 (7s)^2$ の電子配置を持ち、ウラン金属及びウランを含む合金、化合物の物性、特に磁性は主としてウランイオンの不完全5f電子殻に起因している。この5f電子の波動関数は3d電子と4f電子の中間の拡がりを持っており、その極大は6s, 6p電子閉殻のわずかに内側に存在するが、そのすそは6s, 6p閉殻外にかなり拡がっている (図1.1.1参照)。したがって、5f電子は3d電子と4f電子の中間的な存在として、強い局在性と同時にある程度の非局在性を持つことを示唆している。5f電子の振舞いは基本的にこの二重性に起因する興味ある物性を現すことになる。この不完全5f殻に起因する磁性の問題の解決への手がかりとなる視点は、不完全3d殻で提唱されている二つの理論により与えられる。

ストーナー理論 (1 電子バンドモデル) [1]

モット・ハバード理論 (多体局在モデル) [2]

バンド描像に基づくストーナー理論では、簡単な強磁性の場合磁気秩序が生ずるための条件は

$$I(0) \cdot n(E_F) > 1 \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $I(0)$ は電子の原子内相互作用を表すストーナー因子であり、 $n(E_F)$ はフェルミエネルギーでの電子の状態密度である。すなわち、(1)の条件が満たされるときにのみ強磁性が出現する。また、反強磁性の出現に関しても同様の条件

$$I(q) \cdot n(E_F) > 1 \quad (2)$$

が成立する。ここで、 $I(q)$ は反強磁性変調の波数ベクトル q をもつときの電子の原子内相互作用を表すストーナー因子である。NaCl型結晶構造を持つアクチナイド化合物において、 $I(0)$ がほぼ一定であることがBrooks and Glotzel(1980)[3,4]によって指摘されている。したがって、バンド的視点からの磁気秩序の可能性は、フェルミエネルギー上での5f電子状態密度によって制御されることになる。一方、モット・ハバード理論では、局在電子系の視点から磁気秩序が理解される。5f電子の狭いバンド構造において、もしバンド幅がバンド形成の臨界値以下であれば、系を非磁性遍歴状態から磁性局在状態へ変化させる急激な転移、いわゆるMott転移が起こる。つまり、縮退していない電子状態では、磁気秩序が生ずる条件は

$$W < U_{eff} \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 W は5fエネルギーバンドの幅であり、 U_{eff} は有効原子内クーロン相互作用である。ウラン金属についての W 、 U_{eff} および $I \cdot n(E_F)$ の値は、 $W = 4 \text{ eV}$ 、 $U_{eff} \sim 2.3 \text{ eV}$

(Johansson 1975) [5]、 $I \cdot n(E_F) \sim 0.9$ (Brooks等 1984) [6]と評価される。これらの値からは、ウラン金属がモット・ハバード理論では非磁性遍歴状態にあるが、一方、ストーナー理論では磁氣的転移を起こしやすい状態にあることが予測される。実際、ウランの金属状態は、非磁性遍歴状態であることが知られている。ウランより多くの5f電子をもつネプツニウムNp、プルトニウムPuでは、ウランと同じ基底状態をもつが、アメリシウムAm (原子番号95, $(Rn) (5f)^7 (7s)^2$) では、 $W = 0.1 \text{ eV}$ 、 $U_{eff} = 5 \pm 1 \text{ eV}$ (Johansson 1975) [5]、 $I \cdot n(E_F) > 1$ (Brooks等1984) [6]が得られており、Amは金属状態では $(5f)^6$ の電子配置を持ち、角運動量 $J = 0$ の非磁性基底状態にあるが物理的性質はランタノイド元素と同様の局在モデルでよく記述できる振舞いを示すことが知られている。

ウランを含む合金、化合物の物性研究は、1950年代から主に二元系化合物 $U_m X_n$ について、特に磁性への興味から始められた。ウラン濃度の高い $U_6 X$ [7-8]、 $U_3 X$ [9]、 $U_2 X$ [10]、 $U X$ [11-15]等の化合物は、一般に対称性の低い結晶構造を持っている。最近接U-U間距離は軽アクチノイド金属での値と同程度であり、最近接U原子の5f電子波動

関数は互いに十分重なりあい、相対的に広い5fバンドをフェルミエネルギー付近に形成する。これらの化合物の多くは5f電子の遍歴的性質により、弱い強磁性、あるいは超伝導基底状態を持つことが知られている。5f電子の局在の傾向は、 U_6X から UX へとU濃度が減少するに従ってより顕著となる。

一方、ウランの濃度の低い UX_2 [16-26], UX_3 [27-30], UX_4 [31], UX_5 [32-36], UX_{11} [37], UX_{12} [38], UX_{13} [39], U_2X_{17} [40]等の化合物では最近接U-U間距離が大きいので、局在化の傾向が強くなる。中には最近接U-U間距離が大きいにもかかわらず、5f電子が遍歴性を示すものもある。この5f電子の非局在化は、5f-5f電子の波動関数の直接の重なりよりも5f電子と近接原子の伝導電子との混成がより支配的であることによるものと考えられる。4f電子系のCe化合物においては4f電子(f)と伝導電子(c)の混成の大きさの目安は結合因子 J_{c-f} で表される。アンダーソンモデルに基づけば、 $E_f - E_{4f} \ll U_c$ が成り立つとき、 J_{c-f} は

$$J_{c-f} = \frac{|V_{c-f}|^2}{|E_F - E_{4f}|} \quad (4)$$

で与えられる [41]。ここで、 U_c は4f電子の原子内クーロン斥力、 V_{c-f} はc-fの混成の大きさを表す行列要素、 E_F 及び E_{4f} はそれぞれフェルミエネルギー及び4f準位のエネルギーである。すなわち、混成効果はフェルミエネルギーと4f準位のエネルギーの相対的位置関

係に強く依存することがわかる。しかし、5f電子系の混成効果に対する理論的表式は未だ与えられていない。

強磁性を示すウラン化合物 UF_6 [42] の発見以来、磁性を持つU化合物の研究が精力的に行われ、それらの研究は5f電子の振舞いを考える上で重要な役割を果たした。Hillはウラン化合物の磁性を最近接U-U間距離 d_{U-U} の関数として整理し、化合物が磁性的か、非磁性的であるかのグループ分けを行った（図1.1.2参照） [43]。磁性、非磁性を区分する d_{U-U} の臨界値はHill-limitと呼ばれ、約3.5Åである。Hillは d_{U-U} が3.5Å以下のとき、直接の5f-5f電子波動関数の重なりが5fバンドを形成し、5f電子は遍歴的になり非磁性化すると考えた。荒っぽく言えば、 d_{U-U} がHill-limit以下の化合物は遷移金属のように振舞い、それ以上であれば、セリウムに似た希土類金属のように振舞うと考えられた。

しかし、ウラン化合物においてヘビーフェルミオン状態が見い出され、その中で超伝導が発見され、続いて反強磁性と超伝導が共存するヘビーフェルミオンなどが発見されるに至って、ウラン化合物への関心が一段と高まることになった。ここでヘビーフェルミオンについて簡単に概観する。

1975年 $CeAl_3$ [44] において重い電子の現象が報告され、さらに、1979年 $CeCu_2Si_2$ [45] において $CeAl_3$ 同様の現象が見い出され、初めてヘビーフェルミオンの名称が使われた。その後、ヘビーフ

エルミオンは強い電子相関をもつ多体問題として興味を集め、多くの研究が行われている。ヘビーフェルミオン状態は、フェルミ液体の特徴である絶対温度 T に比例する電子比熱 γT が異常に大きく、その比例係数 γ が通常の金属の $100 \sim 1000$ 倍も増大している状態を示している。普通の金属元素の γ は、Bi の $0.008 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ から大きくても Pd の $9.42 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ の範囲にあるので、ヘビーフェルミオン系化合物の γ が $1000 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ 越えるということは非常に驚くべきことである。電子系を相互作用のない独立なフェルミ粒子の集団であるとする、 γ は低温で

$$\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} n(E_F) \quad (5)$$

と表され、フェルミエネルギー E_F での電子状態密度 $n(E_F)$ に比例する。エネルギーが $\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ で与えられる自由電子モデルの場合には、 $n(E_F)$ は単位体積当り

$$n(E_F) = \frac{k_F m^*}{\pi^2 \hbar^2} \quad (6)$$

となり、電子の有効質量 m^* に比例する。ここで、 k_F はフェルミエネルギーに対応する波数である。(5), (6) 式から、 γ が大きい系を自由電子系に対応させると m^* が増強されていることになるので、この γ の大きい系をヘビーフェルミオン系、または重い電子系と呼んでいる。さらに、この系では常磁性帯磁率も異常に大きいことが知られている。

この系には高温ではキュリーワイス則的に振舞う局在モーメントが存在するが、しかし、ある特性温度（近藤温度）以下で局在モーメントは伝導電子と反強磁性的に結合して、多体的な一重項基底状態を形成する。近藤温度よりかなり低い温度では、帯磁率は温度に依存しない大きい一定値をとる。これをパウリ常磁性として扱うと、パウリ常磁性帯磁率 χ_P は

$$\chi_P = 2 \mu_B^2 n(E_F) \quad (7)$$

で与えられ、 χ_P の大きい値はフェルミエネルギーでの高い状態密度を意味する。ウラン系化合物といくつかのヘビーフェルミオン化合物に関して、0 Kにおける電子比熱係数 $\gamma(0)$ と帯磁率 $\chi(0)$ の関係を図1.1.3に示してある。この図はウィルソンプロット[46]と呼ばれ、 $\gamma(0)$ と $\chi(0)$ の比、つまりウィルソン比 $R = \chi(0)/\gamma(0)$ はほぼ一定の値をとる。低温での電気抵抗 ρ は、フェルミ液体に特有の式

$$\rho = \rho_0 + AT^2 \quad (8)$$

によって表される。定数 ρ_0 は不純物などによる残留抵抗であり、試料が良質である程小さくなる。また、 A は定数である。第2項は電子間相互作用に起因し、通常の金属では小さく観測が困難である。しかし、ヘビーフェルミオン系では、係数 A がほぼ γ の増大比の2乗に比例して大きくなり、通常の金属の $10^5 \sim 10^8$ 倍もの値が観測されている。ウラン系化合物においても前述のようなヘビーフェルミオンの振舞いを示す物質が数多く発見され、様々な基底状態を持つことが見い出

されている [47-49]。基底状態で反強磁性を示すものとして UCd_{11} [50], U_2Zn_{17} [51] があり、超伝導を示すものとして UPt_3 [52], UBe_{13} [53] がある。さらに、超伝導と反強磁性の共存という極めて特異な性質をもつ URu_2Si_2 [54] が興味あるヘビーフェルミオン物質として報告されている。

近年、我が国でもアクチナイド化合物の物性研究が重点領域研究の課題として取り上げられ、急速な高まりを示してきた。我々の研究室では、以前から三元系セリウム化合物 $CeTX$ (T: 遷移金属、X: 半金属) の示すヘビーフェルミオン、近藤効果、価数揺動等の物性について精力的な研究を行ってきた。中でも、(1) $CeNiSn$ は、低温でギャップが形成される極めて異常な価数揺動物質であること [55]、(2) $CeNiIn$ は、異方的な近藤効果を示す価数揺動化合物であること [56, 57]、(3) $CePdIn$ は、1.7K にネール点をもつ反強磁性ヘビーフェルミオン化合物であること [56, 58] および (4) $CePtIn$ は、磁気秩序も超伝導も示さないヘビーフェルミオン化合物であること [56] などが初めて見いだされた。そこでこれらの経過を踏まえて、Ce 系の延長として、三元系ウラン化合物 UTX (T: 遷移金属、X: 半金属) に焦点を絞って物性研究を開始した。その理由は、三元系化合物においては、U の 5f 電子と第二元素の遷移元素の d 電子との混成効果だけでなく、さらに、U の 5f 電子と第三元素の半金属の s, p 電子との混成効果が加わることで、三元系特有の興味深

い物性の出現が期待できると考えたからである。ウラン化合物の示す物性については、世界的にも研究が始まったばかりで、現在、実験結果の集積段階にあり、理論的にも確立されたものはない。これからの理論の発展を望みたい。これまで報告されている三元系ウラン化合物 UTX の物性研究について次節で概観する。

1-2 三元系化合物 U T X の従来の研究結果

U T X 系化合物は主に 4 つのタイプの結晶構造をもつことが知られており、これまでの研究結果を各結晶構造ごとにまとめて述べる。

i) C a I n₂ 型六方晶構造

この構造をもつ化合物として、Palstra 等 (1987) [59] による U P d S b, U P d S n, U A u S n, Andreev 等 (1988) [60] による U C u G a, U C u S n が報告されている。

U P d S b は $T_c = 65 \text{ K}$ 、飽和磁化 $0.7 \mu_B$ の強磁性体であり、その電気抵抗 ρ は T_c 以下で減少を示す。U P d S n, U A u S n はそれぞれ $T_N = 29 \text{ K}$, 35 K の反強磁性体であり、 ρ は前者では T_N 以下で急激に減少するが、後者では全温度範囲でほとんど一定である。

U C u G a は 2 つの磁気転移をもち、 $T_{N1} = 29 \text{ K}$ で反強磁性転移を、さらに $T_{N2} = 15 \text{ K}$ で別の反強磁性相への転移を示す。U C u S n では予備的な磁気測定が行われてはいるが、磁性の詳細は不明である。

ii) F e₂P 型六方晶構造

F e₂P 型構造の三元系化合物は U C o X (X = Al, Ga, Sn), U T G a (T = Co, Ni, Ru, Rh, Ir, Pt), U T S n (T = Co, Ru, Rh, Ir), U N i X (X = Al, Ga), U P d I n 等数多く見い出されている。

U C o X は Havela 等 (1986) [61] によって研究され、U C o G a, U C o S n はそれぞれ $T_c = 48 \text{ K}$, 80 K の強磁性体であり、U C o A l では明確な磁気転移点は観測されないが、 4.2 K での磁化曲線はメタ

磁性を示す。これらの化合物の磁気転移温度は、 SnGaAl の順に原子番号の減少と共に低下するが、これは5fバンド幅が増加して5f電子が非局在化することによるものとして説明された。

UTGa では、Sechovsky等(1986)[62]によりその帯磁率、磁化および比熱が測定されている。 URuGa 以外は大きい磁気異方性を示す強磁性体である。それらの磁性は、近接T元素のd電子状態と混成した狭い5fバンドに起因しており、 T_c および飽和磁気モーメントのT元素依存性は、この混成効果のT元素依存性によるものである。すなわち、d状態の占有電子数の増加は、d状態をフェルミ面から引き下げf-d混成を弱める。その結果、5f電子はより局在化し、磁気モーメントの増大が起こる。

UTSn 、 UNiX は、Palstra等(1987)[59]により帯磁率、比熱、電気抵抗が測定され、 UNiAl を除きすべて強磁性体であることが報告されている。強磁性転移にともなって電気抵抗は急激に減少する。 UNiAl は $T_N=21\text{K}$ の反強磁性体であり、その比較的小さい有効磁気モーメントは幅広い5fバンドの存在を、また電子比熱係数 $\gamma=160\text{mJ/K}^2\text{mol}$ はフェルミレベルでの大きい状態密度を示している。

UPdIn は、最初Troc等(1987)[63]により $T_c=6\text{K}$ の強磁性体であることが報告された。しかし、最近Bruck等(1988)[64]は UPdIn が $T_N=20.4\text{K}$ 以下で反強磁性に転移し、さらに、7Kで自発磁化をもつキュント反強磁性に転移することを見出した。また、 $\gamma=280\text{mJ/}$

$K^2\text{mol}$ をもつヘビーフェルミオン系であることを見出し、そのヘビーフェルミオン状態で強磁性相互作用が働いていることを指摘している。

iii) MgAgAs 型立方晶構造

この構造をもつ化合物としては、 UPtSn 、 URhSb および UNiSn が見い出されている。これら化合物の物性の概略は、Buschow等(1985)[65]、Palstra等(1987)[59]により調べられた。

UPtSn については、最初、Andreev等(1986)[66]は Fe_2P 型構造をもつ $T_c = 19\text{K}$ 、飽和磁化 $0.6\mu_B$ の強磁性体であるとしたが、Troc等(1985)[67]は $T_N = 7\text{K}$ の反強磁性体であると報告した。また、Buschow等、Palstra等は UPtSn が MgAgAs 型構造をもち、 $\gamma = 11\text{mJ/K}^2\text{mol}$ [68]を示す非磁性物質であると報告している。このように、この物質の構造および物性については矛盾する報告があり、さらなる研究が必要である。

URhSb [59,68]は、 40K 付近に幅広い帯磁率の山と 35K に比熱のピークを示し、その電気抵抗は通常の金属間化合物に比べて3桁も大きく、高温で半導体的な温度変化を示すことが報告されている。

Buschow等、Palstra等によると、 UNiSn は、 $T = 50\text{K}$ 以上ではエネルギーギャップをもつ半導体的振舞いを示すが、一方、 50K 以下では金属的となる。この半導体-金属転移に伴いキャリア数が急激に減少する。帯磁率は高温側でキュリーワイス則に従うが、 47K 以下で

はあたかも強磁性への転移を示唆するかのようには上へ折れ曲がる。比熱も48Kで異常ピークをもち、 γ 値として $28\text{mJ}/\text{K}^2\text{mol}$ が得られている。この γ 値はキャリア濃度の低い系としては比較的大きい値である。

Bykovetz等(1988)[69]はUNiSn中の ^{119}Sn のメスバウアー効果の測定を行った。その結果によると、熱処理しない試料は4.2Kまで非磁性的であり、 800°C , 210日間熱処理した試料では、その90%の部分が磁性的であるが、残りの部分は非磁性的である。磁性的部分は60Kから43Kの広い温度範囲にわたって常磁性から磁気秩序状態への一次転移を次々と起こし、43K以下で完全な磁気秩序配列を形成する。その秩序状態での ^{119}Sn の大きな内部磁場 $H_{\text{hf}} (=740\text{kOe})$ からUNiSnの基底状態は強磁性であることが示唆された。

UNiSnの電子構造はAlbers等(1987)[70]によりLMT0法を用いて計算された。その結果によると、majorityスピンバンドは金属的で、minorityスピンバンドにエネルギーギャップをもつhalf-metallic磁性体であり、磁気モーメントの計算値は $1.99\mu_B$ である。Hochst等(1986)[71]はXPSの測定から5fバンドがフェルミエネルギー付近の深さ約 1.1eV の位置にあるという結果を得た。また、Daalderop等(1988)[72]はUNiSnが強磁性体であるとしてスピン軌道相互作用を考慮してバンド計算を行い、大きいKerr効果が期待できることを指摘した。

以上のように、 $UNiSn$ について多くの実験、バンド計算等がなされているにもかかわらず、磁氣的基底状態はまだ明確ではない。また、磁気転移温度付近での半導体-金属転移が何によって起こっているかも明らかでない。

iv) $CeCu_2$ 型斜方晶構造

この構造をもつ化合物は、Troć等(1988)[72]により $UTSi$ 、 $UTGe$ ($T=Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt$)が報告されている。 $T=Co$ 以外は何らかの磁気秩序を示す。 $UTGe$ 系においては、 $UTSi$ 系よりも5f電子は局在的であるが、両系化合物とも、 $T=Ir$ を除き、類似の磁性を示す。 $UIrSi$ は弱い温度依存性を示す常磁性体であり、一方、 $UIrGe$ は大きい帯磁率をもつ反強磁性体である。

$CeCu_2$ 型構造では近接U-U間距離はHill-limitに近い。一方、5f軌道とT元素d軌道間の混成が強く、その磁性には5f電子の遍歴性が現れていると報告されている。

1 - 3 本研究の目的

本研究では、Uを含んだ電子相関の強い電子系の物理を明らかにする目的で三元系ウラン化合物 UTX ($T=Ni, Cu, Pd, Pt, X=Sn, In$) の物性研究を行った。

三元系ウラン化合物 UTX を研究対象に選んだ理由は、(1) UTX が最も簡単な組成比であること、(2) $U-T-X$ の種々の組合せによって様々な結晶構造が出現すること、(3) このため、 $5f$ 電子と近接 T 原子の d 電子系および近接 X 原子の s, p 電子との混成効果に多様な変化をもたせることができ、興味深い物性が出現することなどが期待されたからである。

種々の組合せの物質探索の結果、単相試料の作製に成功した物質を実験に用いた。(i) $CaIn_2$ 型六方晶構造をもつ新しく発見された $UCuSn$ および $UPdSn$ の物性研究、(ii) Fe_2P 型六方晶構造をもち、強磁性ヘビーフェルミオン状態を示す $UPdIn$ の多結晶および単結晶の物性研究および (iii) $MgAgAs$ 型立方晶構造をもち、半導体-金属転移を起こす $UNiSn$ および $UPtSn$ の物性研究を行った。

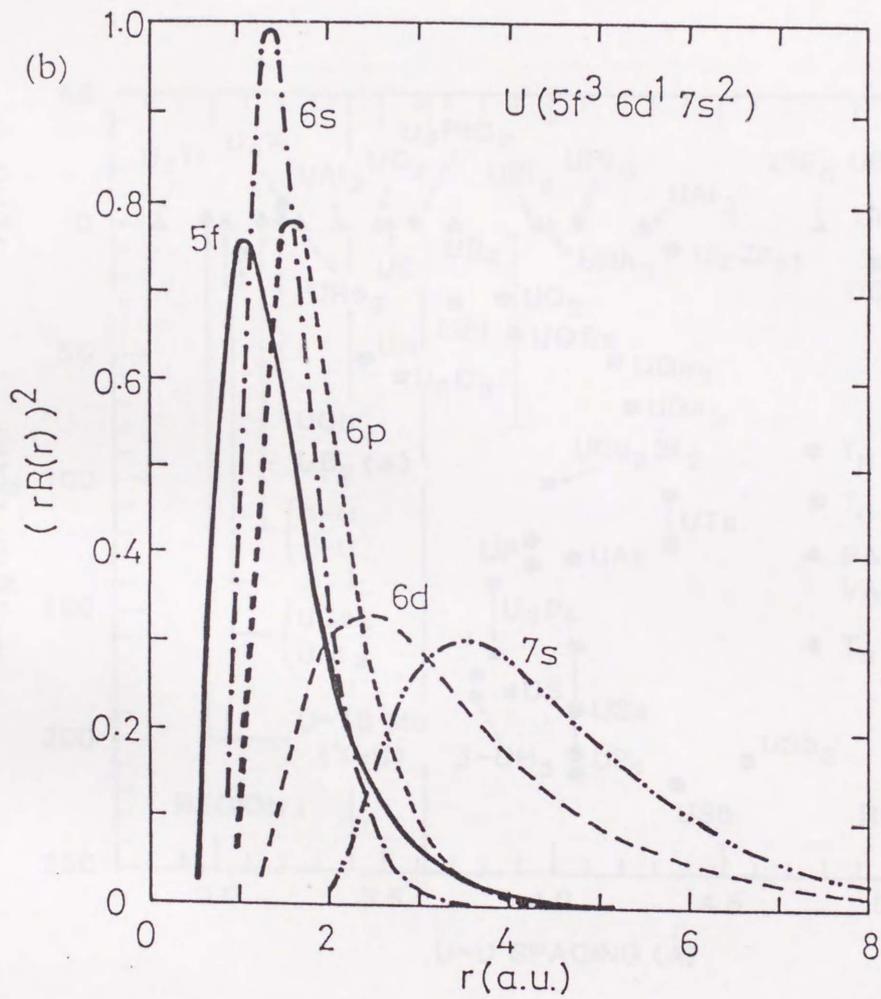


図 1.1.1 U の原子波動関数 [73]

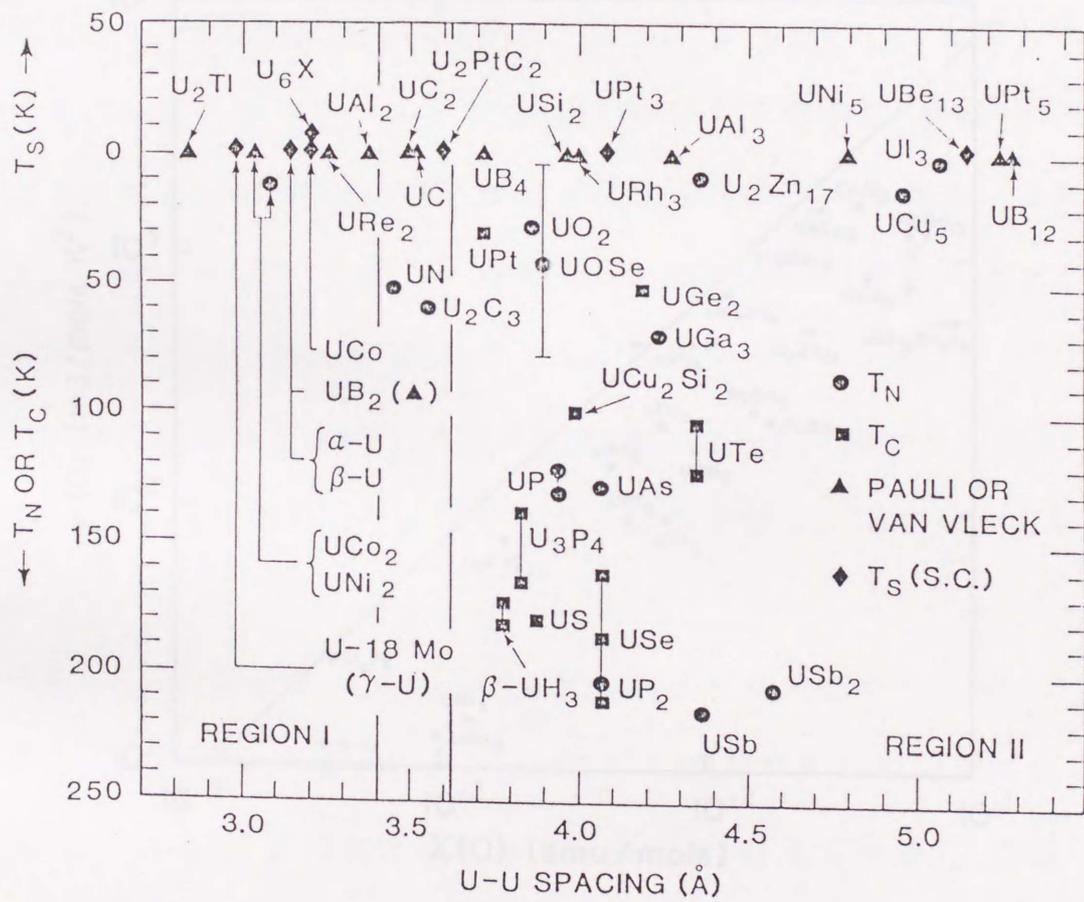


図 1.1.2 U 化合物の Hill-Plot [46]

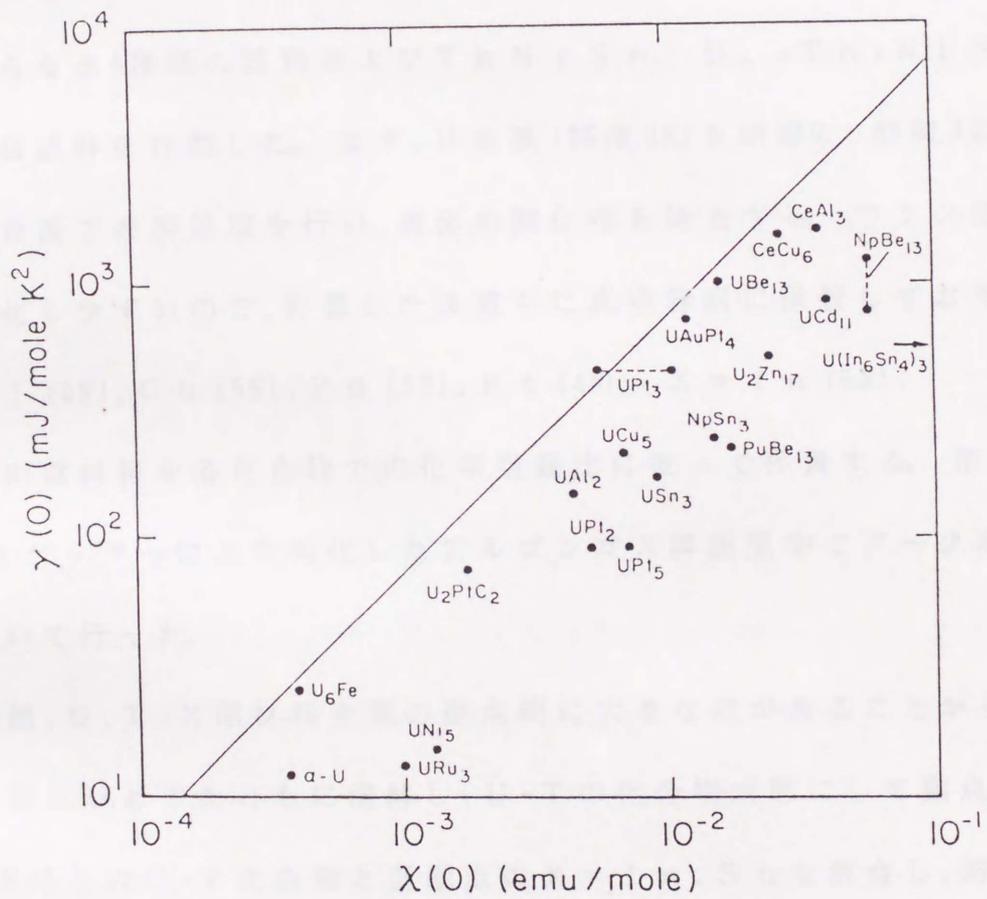


図 1.1.3 U 化合物の Willison-Plot [46]

第2章 実験

2-1 試料作製

2-1-1 多結晶試料作製

三元系 UTX ($T = Ni, Cu, Pd, Pt, X = In, Sn$) の全組合せからなる8種類の試料および $ThNiSn$, $U_{1-x}Th_xNiSn$ の多結晶試料を作製した。まず、U金属(純度3N)を硝酸6, 酢酸4の割合の混合液で表面処理を行い、表面の酸化物を除去する。ウランは非常に酸化しやすいので、秤量した後直ちに真空容器に保管しておく。

$T = Ni (5N), Cu (5N), Pd (3N), Pt (4N), X = In (5N),$

$Sn (5N)$ 原材料を各化合物での化学当量比に従って秤量する。溶解は、Tiゲッターにより純化したアルゴンガス雰囲気中でアーク溶解炉を用いて行った。

その際、U, T, X 原材料金属の融点間に大きな差があることから、通常最初にUとTをともに溶解し、U-Tの化合物状態にして融点を下げ、次にこのU-T化合物と低融点の $X = In, Sn$ を混合し、溶解した。場合によってはU-T化合物で逆に融点が上昇するものがある。このときには、U, T, X の3つを同時に混合し、溶解した。X線回折により生成試料が単相かどうかを確認した後、試料の単相化および均一化のため、試料をタンタル箔に包み、石英管中に真空封入、またはアルゴンガスとともに封入し、電気炉中で800℃、10日～90日の熱処理を行った。

X線回折に用いた試料は高純度アルゴンガスを満たしたグローブボックス内で粉末にし、ガラス製の測定試料板上にアピエゾングリースをトルエンで溶かした液で固定する。X線回折の結果、溶解したままの状態ではUPdInの場合のみ単相試料を得ることができた。

電気抵抗測定に用いた試料は、低速ダイヤモンドカッターを使用して $1 \times 1 \times 10 \text{ mm}^3$ の直方体に整形された。測定端子接着面をサンドペーパーで研磨し、これに端子として直径 0.1 mm の金線を銀ペースト、または金ペーストを用いて接着した。帯磁率測定には、ボタン状試料を破碎したもので、質量約 200 mg の破片を用いた。

磁化測定では、パルス強磁場下での渦電流による発熱を防ぐため、試料を微粉末状にし、アルミナ粉末と1:1の比で混合したのち、直径 3 mm のテフロンチューブに約 10 mm の長さに充填したものをを用いた。UPdIn多結晶試料の磁化測定では大きい磁氣的異方性が期待された。従って、粉末状試料をアルミナ粉末と混合し、数回の強いパルス磁場を加えて粒子を磁化容易軸方向にそろえた試料と、容易軸方向への回転を防ぐため、粒子をアルコール中で凍結させた試料の2種の試料を用意した。

中性子回折実験に用いたUNiSnの多結晶試料は、約 30 g の粉末状試料を干渉性中性子散乱断面積の小さいバナジウム箔製の直径 10 mm の筒に充填した。

2-1-2 単結晶試料作製

UPdInは、アーク溶解しただけの状態では単相の多結晶試料を得ることが出来たので、コングルエント・メルトと判断し、単結晶の作製を試みた。単結晶の育成はトリアーク溶解炉を用いたチョコラルスキー法により行った[74,75]。チョコラルスキー法は小さい種子単結晶の先端を融点よりわずかに高温の熔融状態の母体試料に浸し、種子結晶を回転させながら引き上げて単結晶を成長させる方法である。U化合物の試料作製のため新たに設計し、自作した単結晶育成装置のブロックダイヤグラムを図2.1に示す。この装置は、トリアーク溶解炉とボール盤を改良して作製した引き上げ装置を組み合わせたものである。3本のアーク電極は水冷式ケーブルによって分流抵抗器($0.5\Omega \times 3$)を介してアーク電源に接続されている。炉内をロータリーポンプによって真空引きしたのち、Tiゲッターを備えた純化装置を通して純化されたアルゴンガスを満たす。アルゴンガスは単結晶育成時に常時流され、炉上部の圧力調節弁を通り、オイルトラップおよびフィルターでろ過されたのち外部に放出される。母体試料は水冷されている銅製の炉皿上で、対称に配置した3本のタングステン(トリウム5%入り)電極からのアーク炎によって融液状態にされる。これに、種子結晶の先端を浸して回転させながらゆっくりと引き上げることにより単結晶が育成される。単結晶引き上げの時の母体試料の温度調整は、アーク電源の出力の微調整によって行うが、この温度

調整が単結晶育成の重要なポイントとなる。融液の温度が低いと融液が固化し、温度が高いと細い針のような結晶になる。UPdIn単結晶育成の最適条件は、試料回転速度13rpm、引き上げ速度13mm/hであった。これにより、直径3mm、長さ約20mmのUPdIn単結晶を得ることができた。試料の方位の決定はX線ラウエ法により行った。六方晶系の物質は、一般にc軸方向に結晶成長しやすいことが知られており、UPdSn単結晶もc軸方向に沿った結晶成長がみられた。

帯磁率及び磁化の測定に用いた単結晶試料は、X線ラウエ法で方位を決定した後、結晶表面がそれぞれc面とa面になるように約2mm角の立方体を切り出し、アクリル板にアロンアルファとアラルダイト接着剤で固定した。中性子回折測定に用いた試料は直径3mm長さ5~7mmの円柱状試料をX線ラウエ法で方位を決定した後、結晶軸まわりの回転によってa軸およびc軸に中性子線を入射できるように配向させ、アルミ板上に接着剤で固定した。このとき中性子の散漫散乱を小さくするため、固定に用いる接着剤を極力少なくするよう工夫した。

2-2 測定方法

2-2-1 X線回折

ウラン化合物の試料の評価と結晶構造および格子定数の決定は、粉末X線回折測定によって行った[76]。測定は、X線回折装置

(東芝ADG-301型)により出力0.6kWの鉄対陰極X線管球から発生するFeK α 線($\lambda = 1.93728 \text{ \AA}$)を用いて行った。

また、単結晶試料の方位決定は、出力0.6kWのタングステン対陰極X線管球から発生する白色X線を用いて背面ラウエ法によって行った。

2-2-2 電気抵抗

電気抵抗測定は、直流四端子法[77]により、 $4.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ の温度範囲で温度下降および温度上昇過程において行った。図2.2.1に電気抵抗測定装置のブロックダイアグラムを示す。測定装置は、定電流電源、電圧計、コンピューターおよび真空排気装置で構成されている。測定は自動化されており、電流の制御、電圧計からの電圧の読み込みおよびデータの処理をコンピューター制御で行っている。温度測定用熱電対にはAu-0.07%Fe/Chromelを使用している。

回路の温度差による熱起電力等の浮遊起電力の影響を除去するため電流方向を反転させ、その前後の測定電圧を平均することにより試料電圧 V_0 を求めた。電気抵抗 ρ は

$$\rho = \frac{V_0}{I_0} \frac{l}{S} \quad (2.1)$$

で与えられる。ここで、 I_0 は試料電流、 l は試料の電圧端子間距離、 S は試料断面積である。

高静水圧下での電気抵抗測定は、広島大学理学部藤原研究室の高静

水圧発生装置を用いて行った。

2-2-3 帯磁率

帯磁率測定は、高感度 ($S \sim 1 \times 10^{-9} \text{ emu/g}$) の光学式Cahn式磁気天秤 (島津TGA-31) により磁場 $H = 2.4 \text{ kOe}$ 中で $4.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ の温度範囲で温度上昇過程において行った。不均一磁場 H の中では、磁気モーメント M に $F = M \cdot \text{grad} H$ の力が働く。この力を測定して磁化および帯磁率を決定する方法をファラデー法という。実際の測定においては、力は比較的簡単に測定できるが、磁場勾配を正確に測定するのは困難である。通常、帯磁率が既知 χ_s の標準物質を用いて較正を行う。すなわち、磁場中で標準物質および試料に働く力 F_s および F を測定すれば、試料の帯磁率 χ は

$$\chi = \chi_s \frac{F}{F_s} \frac{M}{m} \quad (2.2)$$

で与えられる。ここで M は試料の1モル当りの質量、 m は測定に用いた試料の質量である。標準物質として、モール塩 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ を用いた。モール塩の帯磁率 χ_s は

$$\chi_s = \frac{32.6 \times 10^{-6} \times 290.2 \times m_s}{273.15 + T} \quad (2.3)$$

で与えられる。ここで、 m_s はモール塩の質量、 T は測定時の温度 ($^{\circ}\text{C}$) である。さらに、試料ホルダーに働く力 F_0 の補正を行う必要があり、実測値 F_s' から、 $F_s = F_s' - F_0$ 、 $F = F' - F_0$ として

(2.2)式を用いて帯磁率を決定した。なお、試料ホルダーに石英ガラス製のバスケットを使用することにより F_0 の値を F_s, F の $1/10^3$ 程度の実質的に無視できる大きさにすることができた。

帯磁率測定のプロックダイヤグラムを図2.2.2に示す。光学式Cahn天秤、電磁石および電源、温度コントローラーおよび真空排気装置で構成されている。試料に働く力 F は、天秤の平衡を保つためのフィードバックコイルに流れる電流値として検出される。温度測定用熱電対には Au-0.07% Fe / Chromel を用いた。

2-2-4 磁化

磁化測定は、大阪大学強磁場施設のパルス電磁石を用いて、パルス幅約 0.4 m s e c 、最高磁場 36 T のパルス磁場中で行った。パルス強磁場磁化測定装置のプロックダイヤグラムを図2.2.3に示す。パルス磁場は、コンデンサーバンクに蓄えた電気エネルギーの放電時の大電流をコイルに流すことによって発生させる。試料の磁化の時間微分値 dM/dt の信号をピックアップコイルで検出し、同じくピックアップコイルで検出した磁場の時間微分値 dH/dt を積分した磁場 H と対応させ、マイクロコンピュータで演算処理することにより $M-H$ 曲線や $dM/dH-H$ 曲線を得ることができる。

また、 $U N i S n$ の 4.2 K での精密な磁化測定は、 $S Q U I D$ 磁力計を用いて 1 T までの磁場中で行った。

2-2-5 中性子回折

UPdIn単結晶およびUNiSn多結晶試料についての中性子回折実験は、日本原子力研究所（JRR-2）に設置されている東京大学物性研究所の偏極中性子回折装置（PANSI）を用いて行った。PANSIでは、熱出力10MWの原子炉から発生する熱中性子を Pyrolytic Graphiteの(200)面のブラック反射を利用して波長を調整した単色中性子ビームを使用した。測定に用いた波長はUPdInの場合には1.166Å、UNiSnの場合は2.386Åである。また、PANSIでは、装置を組み変えることで2軸型中性子分光器、または3軸型中性子分光器として使用することができ、その2軸型および3軸型の両方を使用した。コリメーターはそれぞれ

40'-40'-40', 40'-40'-40'-40'であり、3軸型のアナライザーにはゲルマニウムGeの単結晶の(002)面の反射を用いた。低温領域測定での試料の冷却には、UPdInの場合、液体ヘリウム用クライオスタットを用い、UNiSnの場合ディスプレイックス・クライオスタットを用いた。

この中性子回折測定によって、磁気構造および磁気転移温度の決定を行った。

2-2-6 熱電能

熱電能測定は、広島大学理学部桜井研究室の熱電能測定装置により $2\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ の温度範囲で行われた。

熱電能は、試料の両端にある温度差が与えられたとき、その両端に生ずる電位差を温度差で割った量である。熱電能 S の温度依存性を示す一般的表式は、金属電子のボルツマン輸送方程式とフェルミ分布から次のように導かれる [78]。

$$S = \frac{\pi^2 k^2}{3 |e|} T \left(\frac{\partial \ln A}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Lambda}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (2.4)$$

ここで e は電子の電荷、 A は伝導電子のフェルミ面の面積、 Λ は電子の平均自由行程である。この式はモットの式と呼ばれ、熱電能 S は温度 T に比例しており、その比例定数は、伝導電子の状態密度およびその緩和時間のエネルギーに関する微分値として与えられることがわかる。このことから熱電能はフェルミ面での伝導電子の状態密度およびその電子の運動についての情報を与える。

測定は、Nagy and Toth [79] の方法に従って行った。図 2.2.4 にこの方法を模式的に示す。試料の上端および下端には、2 組の熱電対が点溶接されている。ここで用いた熱電対は Au-0.07% Fe / Chromel である。図 2.2 において ΔV_1 および ΔV_2 の電圧を測定することにより熱電能 S は

$$S = \frac{\Delta V_1}{\Delta V_1 - \Delta V_2} S_{AB} + S_A \quad (2.5)$$

で求められる。ここで S_{AB} は Au-0.07% Fe / Chromel の熱起電力であり、また、 S_A は Au-0.07% Fe の熱起電力である。

2-2-7 比熱

比熱測定は広島大学理学部藤田研究室の断熱法による比熱測定装置を用いて、 $1.5\text{K} \leq T \leq 77\text{K}$ の温度範囲で行われた。

低温での常磁性体金属の比熱は一般に次のように近似される。

$$C_P = \gamma T + \beta T^3 \quad (2.6)$$

ここで、温度に比例する第1項は電子比熱であり、係数 γ は電子比熱係数と呼ばれ、

$$\gamma = \frac{k_F k_B^2 m^*}{3\hbar^2} \quad (2.7)$$

で与えられる。ここで、 m^* は電子の有効質量である。また、第2項の係数 β は

$$\beta = 3N k_B \left(\frac{4\pi^4}{5\theta_D^3} \right) \quad (2.8)$$

で与えられる。ここで、 θ_D はデバイ温度である。(2.6)式はまた

$$C_P/T = \gamma + \beta T^2 \quad (2.9)$$

と表され、 C_P/T を T^2 に対してプロットすることにより縦軸との切片および直線の勾配から γ 、 β の値を評価することができる。

断熱法による比熱測定は、試料を断熱状態にしておき、ヒーターに一定時間電流を流し、試料に与えた熱量に対して試料の温度上昇を測定することのよって行われる。ヒーターに流した電流 I 、電圧 V および時間 t によって試料に与えた熱量 Q は

$$Q = I V \cdot t \quad (2.10)$$

で与えられ、そのときの温度上昇が ΔT とすると、試料の比熱 C は

$$C = \frac{I V \cdot t}{\Delta T} \frac{M}{m}$$

で与えられる。ここで、 M は 1 mol 当りの試料の質量、 m は試料の質量である。実際の測定では、試料のみでなくアデンダーの比熱も加わるので、あらかじめアデンダーの比熱を測定しておき、測定値を補正する必要がある。

2-2-8 熱膨張

熱膨張測定は、非接着型ストレインゲージ（新興、UL-10GR）を用いた測定装置で、 $4.2\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ の温度範囲で行った。図 2.2.5 に熱膨張測定装置のブロックダイヤグラムを示す。測定装置は、ストレインゲージ、ストレインゲージ作動用定電流電源およびブリッジバランス回路、電圧計、コンピューター、温度計および真空排気装置から構成されている。温度変化による試料の伸縮は、石英管を通してストレインゲージに伝達される。ストレインゲージは、4本のコンスタント抵抗線をブリッジ回路に組んだ構造になっており、抵抗線の伸縮によって抵抗値が変わり、そのブリッジのバランスがくずれることにより出力電圧が得られる。そのブリッジ回路図を図 2.2.6 に示す。実際の測定では、図 2.2.6 のように、外部に大きな抵抗 R_1 、 R_2 を接続して感度を上げ、変化量がより精度よく求められるようになっている。この

装置を用い、熱膨張は

$$\frac{\Delta l}{l_0} = S \cdot \frac{\Delta V}{V_0} \quad (2.11)$$

で求められる。ここで、 l_0 は室温での試料の長さ、 S は感度、 ΔV は出力電圧の変化量、 V_0 は室温での出力電圧である。ストレインゲージは測定する前に R_1 , R_2 を用いてブリッジを平衡にさせておき、測定時には、伸び、縮みに出力電圧の符号を対応させるため、あらかじめバイアス電圧として約 4mV の出力電圧を与えておく。

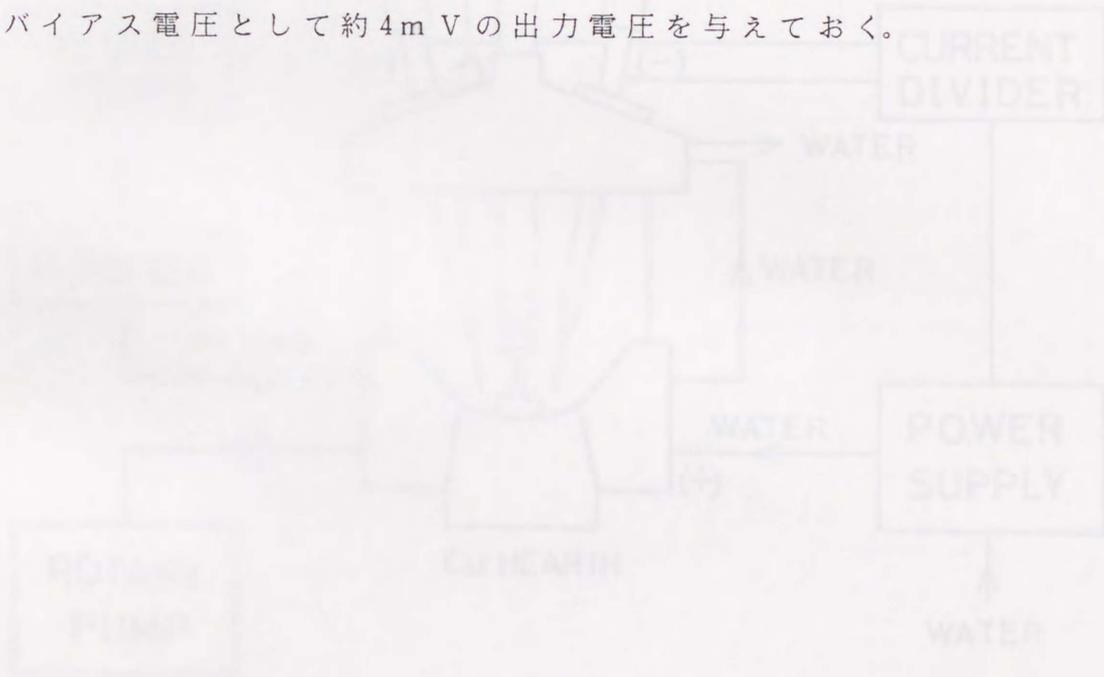


図 1 トリアーチョクラムキー

熱膨張測定装置のブロックダイアグラム

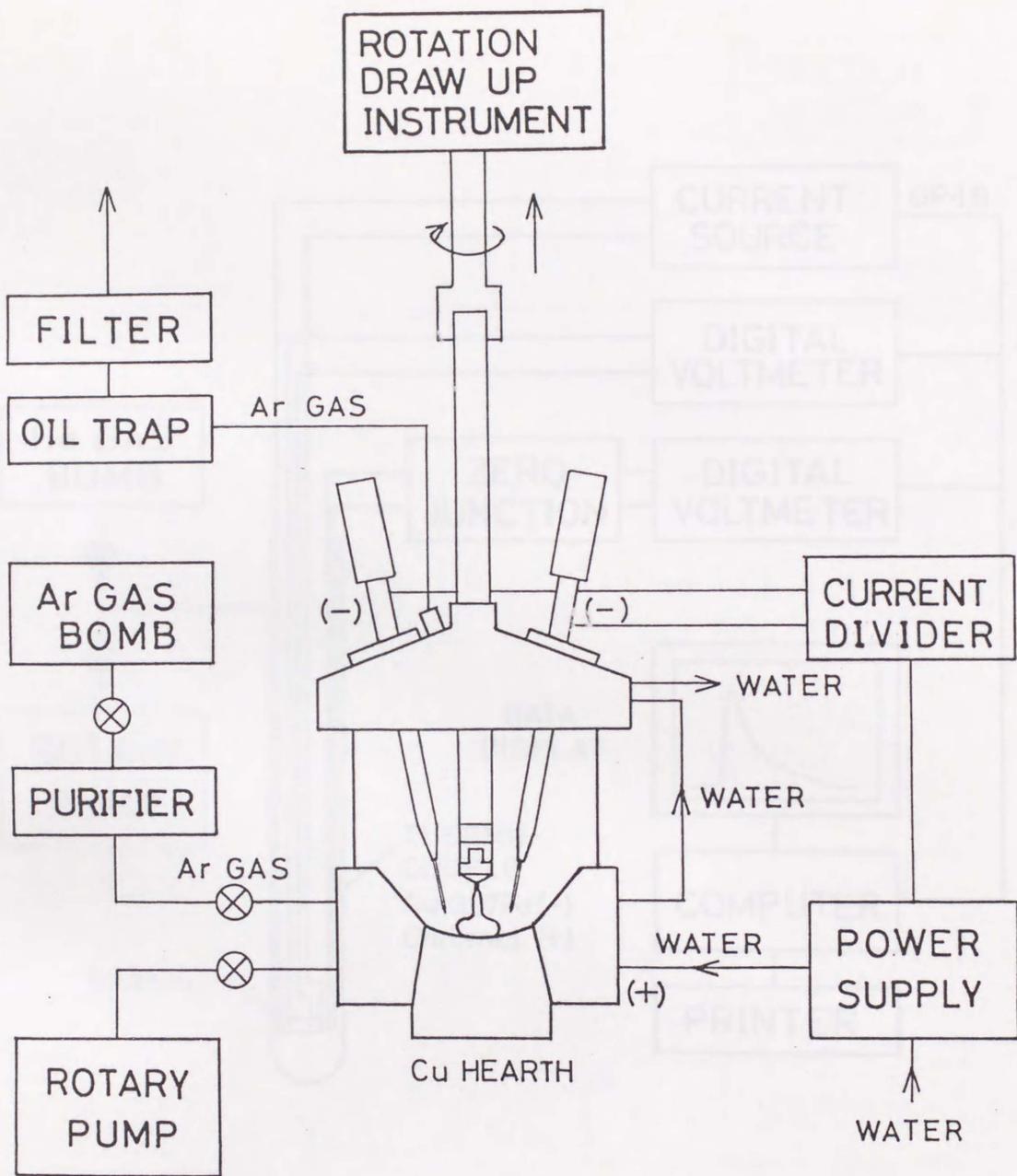


図 2.1 トリアークショコラルスキー法

単結晶育成装置のブロックダイヤグラム

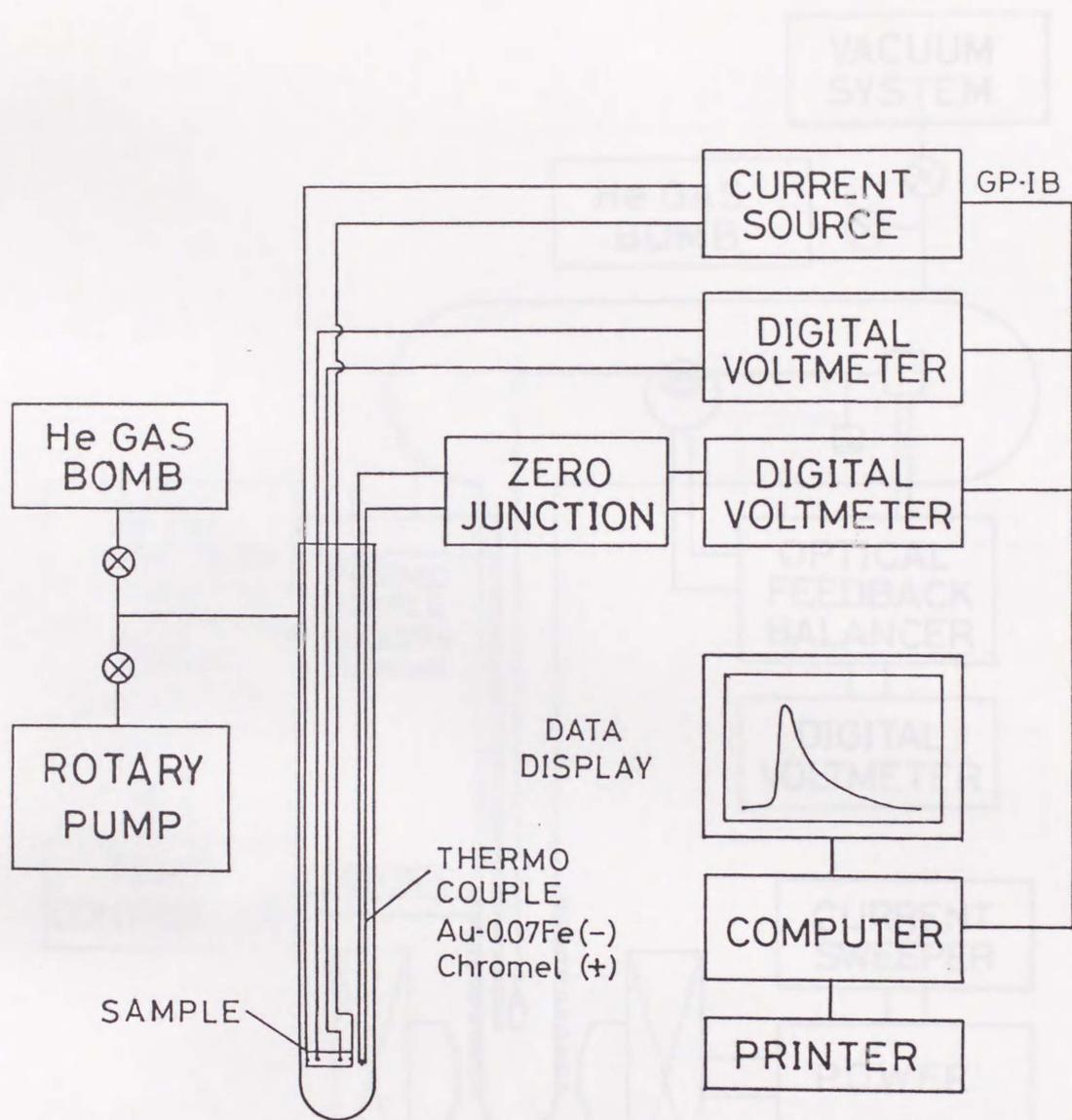


図 2.2.1 電気抵抗測定装置のブロックダイヤグラム

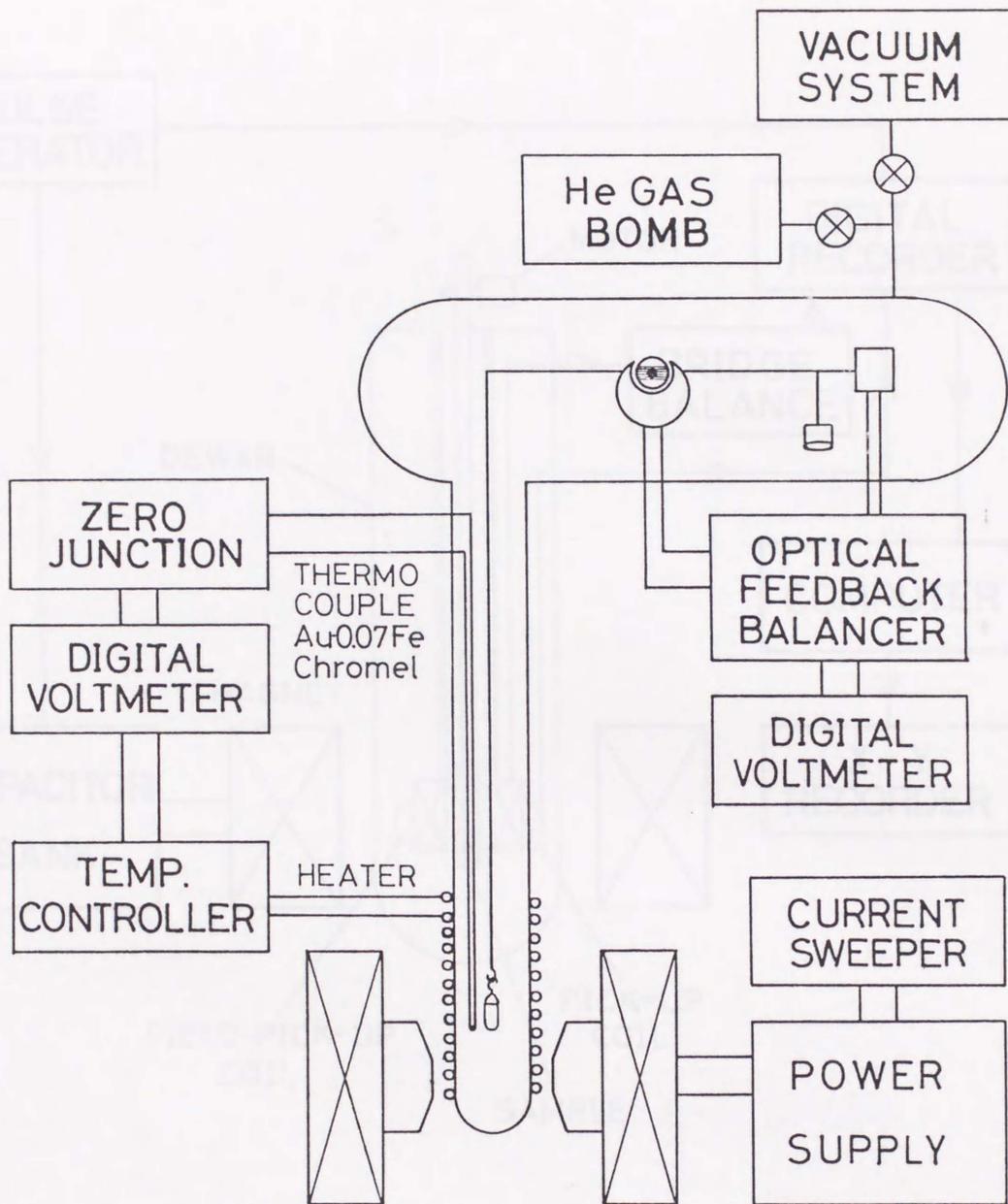


図 2.2.2 帯磁率測定装置のブロックダイヤグラム

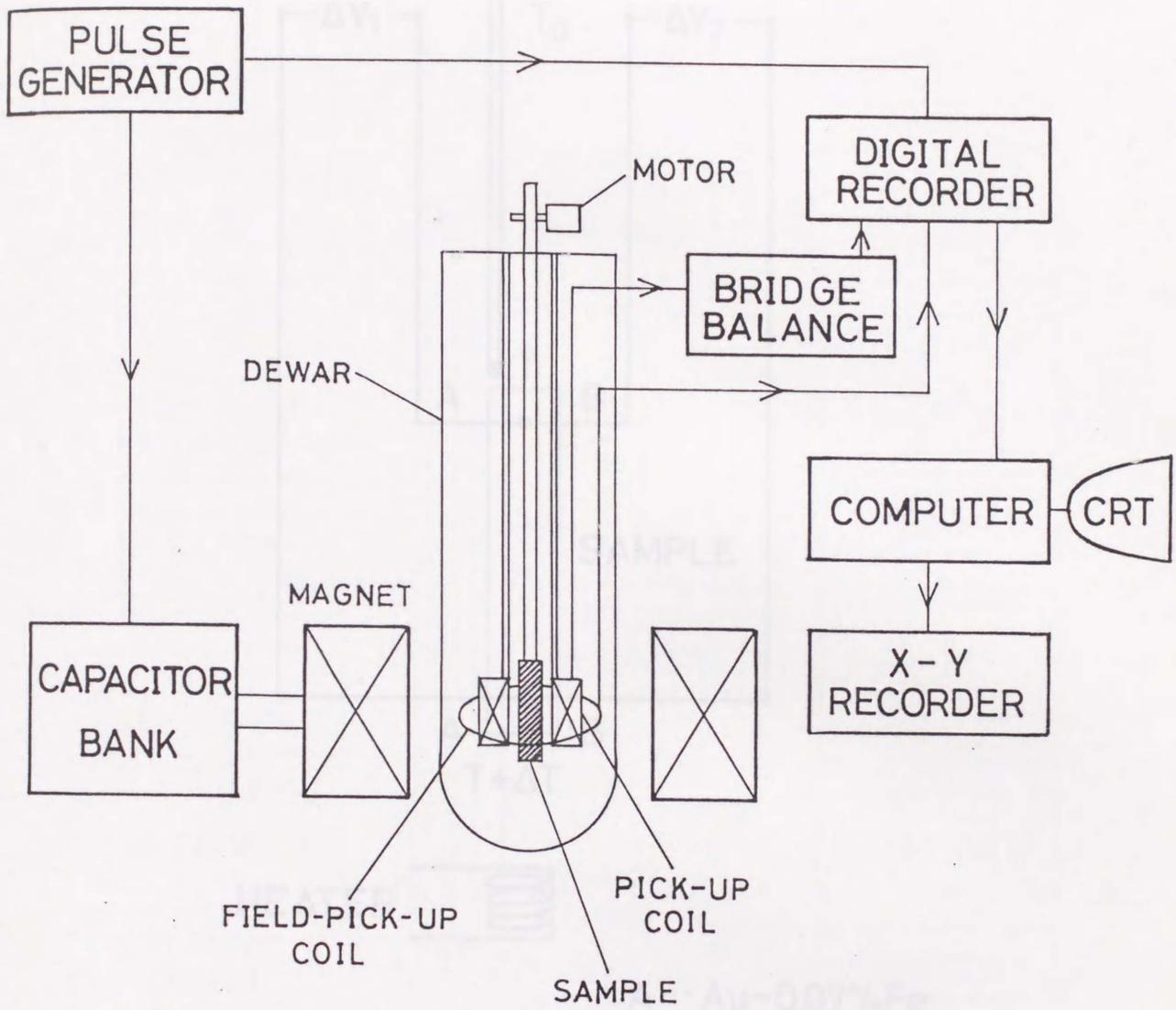


図 2.2.3 パルス強磁場磁化測定装置のブロックダイヤグラム

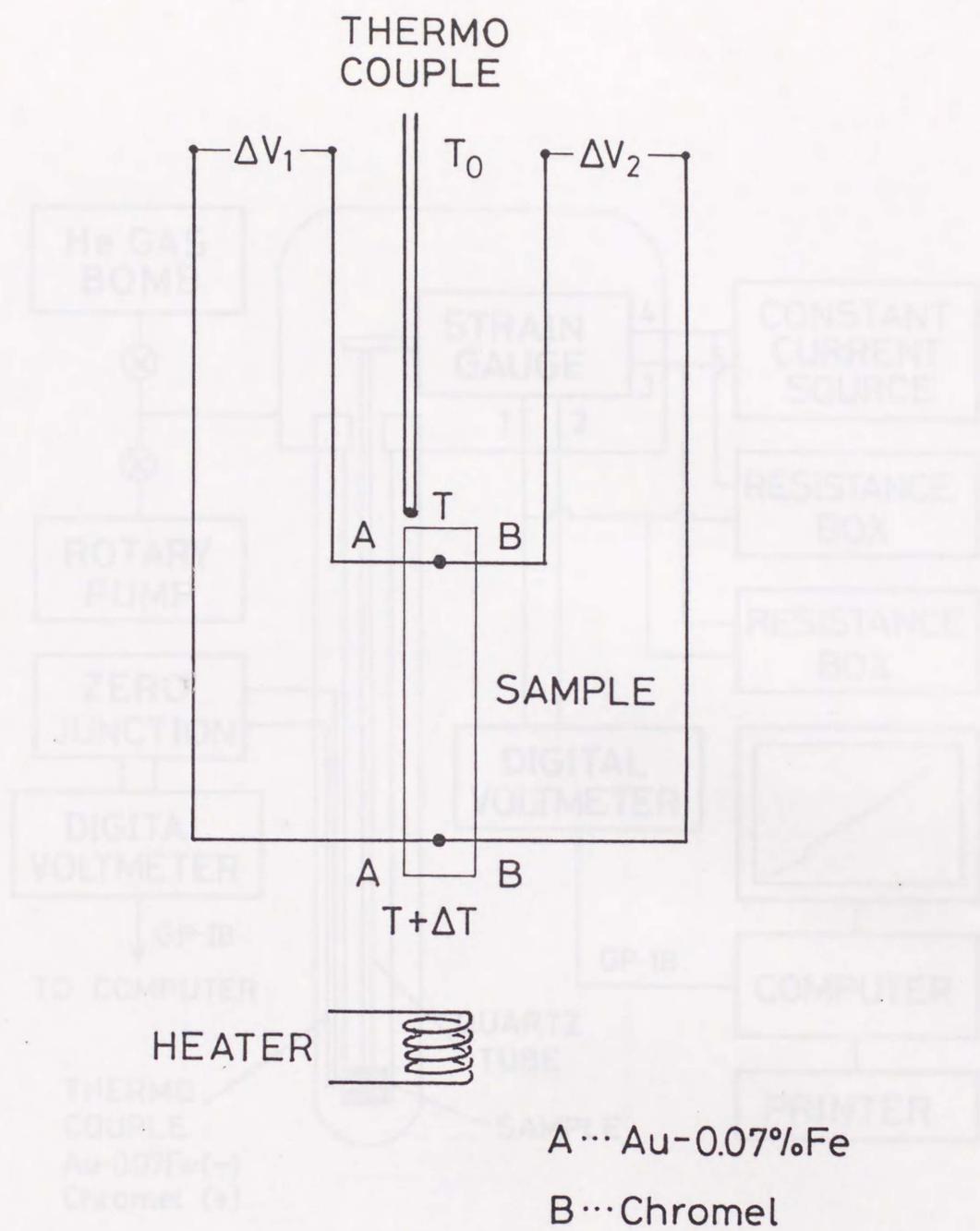


図 2.2.4 熱電能の測定方法

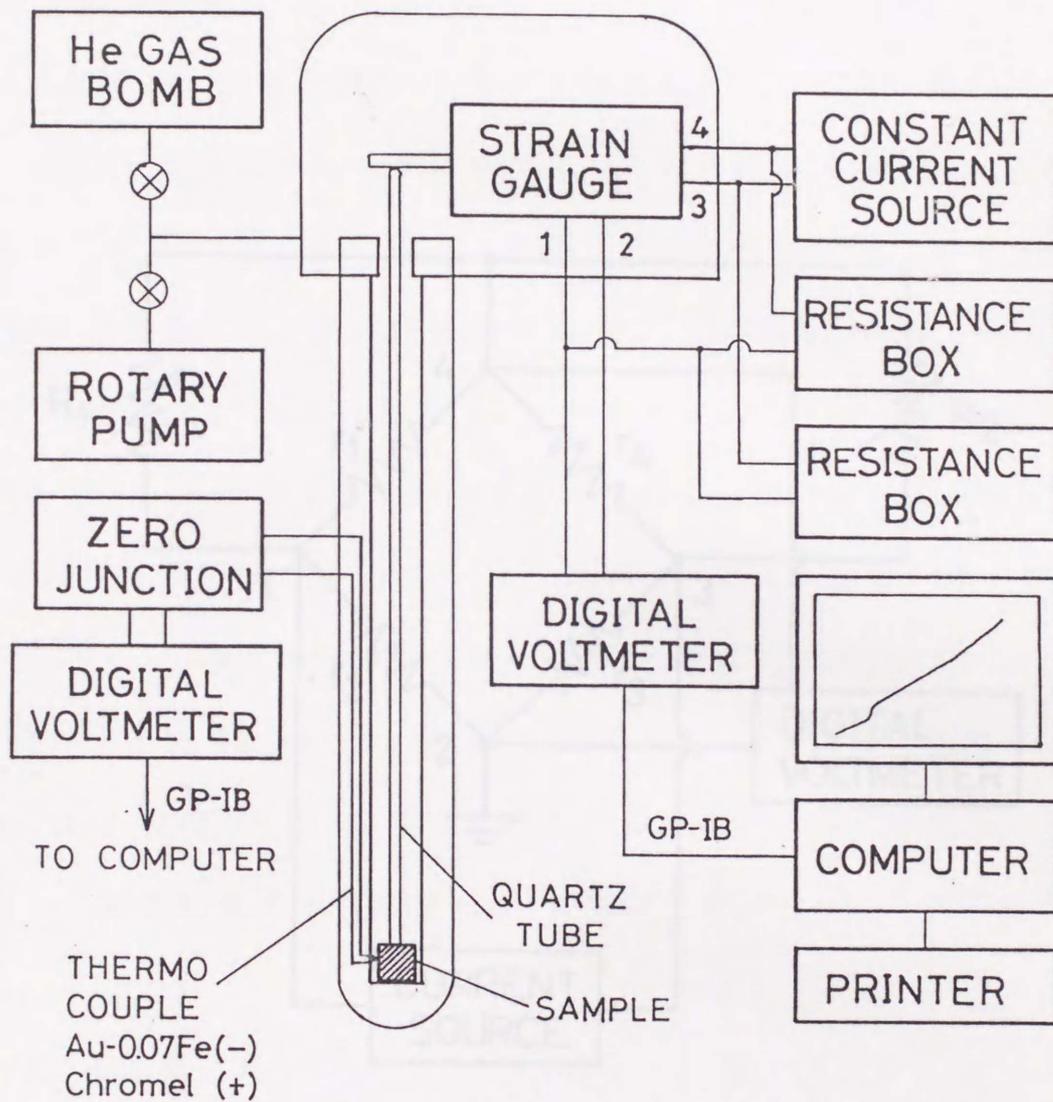


図 2.2.5 熱膨張測定装置のブロックダイヤグラム

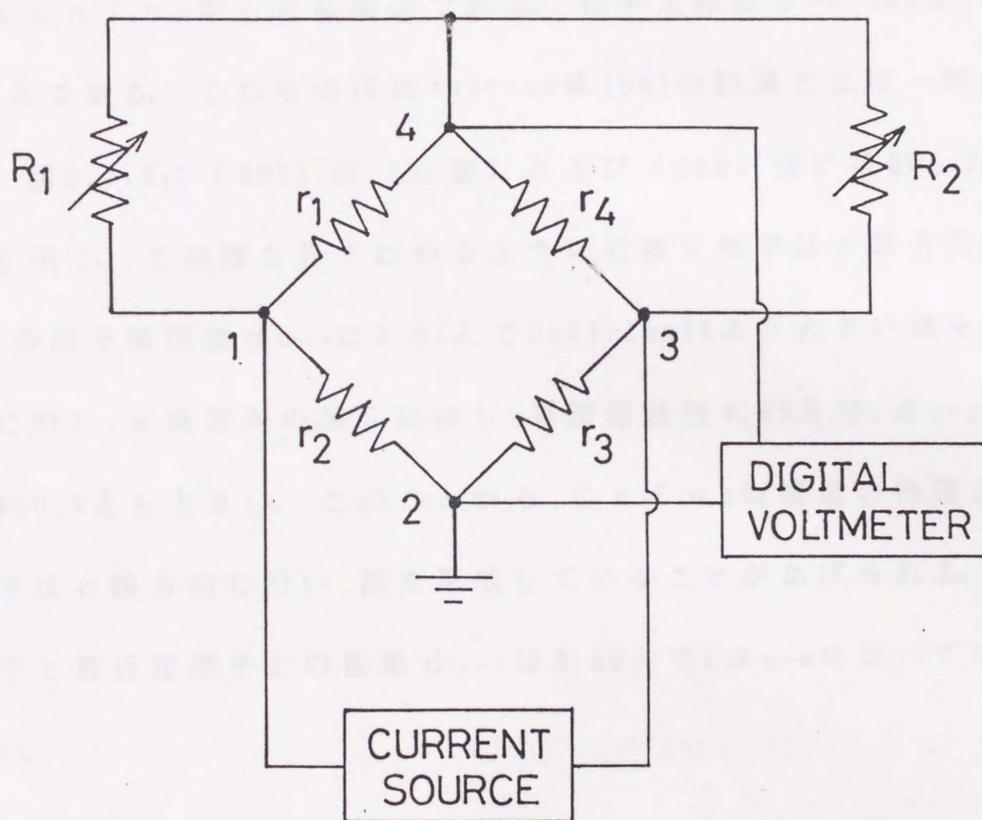


図 2.2.6 熱膨張測定 of 電気回路

第3章 結果

3-1 U C u S n の物性

3-1-1 結晶構造

結晶構造および格子定数は、粉末 X 線回折により決定した。図 3.1.1 に U C u S n の結晶構造を示す。この構造は、空間群 P6/mmc に属する C a I n₂ 型六方晶構造である。格子定数は $a = 4.545 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.241 \text{ \AA}$ である。これらの値は Andreev 等 [60] の結果とほぼ一致している。図 3.1.2 に (001) 面 (c 面) および (110) 面に投影した原子配置を示す。この図を見てわかるように近接 U 原子は c 軸方向にあり、その原子間距離 d_{u-u} は 3.62 \AA で Hill-limit より大きい値をもつ。それに対し、a 軸方向の第 2 近接 U-U 間距離は 4.55 \AA で、 d_{u-u} に比べて約 0.9 \AA も大きい。このことから、C a I n₂ 型構造の特徴として U 原子は c 軸方向に沿い、鎖を形成していることがあげられる。なお、U 原子と最近接原子との距離 d_{u-l} は 3.00 \AA で、 d_{u-u} に比べてかなり小さい。

3-1-2 帯磁率

U C u S n の帯磁率の温度依存性を図 3.1.3 に示す。帯磁率の 60 K での鋭いピークは、反強磁性への転移を示している。反強磁性転移温度より低い温度では、帯磁率はほぼ単調に減少している。60 K 以下の反強磁性秩序の存在は ¹¹⁹S n のメスバウアー効果 (Shinjo らとの共同研究・1989) によっても ¹¹⁹S n の内部磁場の存在より確認され

ている。

100 K以上の高温で逆帯磁率はキュリーワイス則に従っており、その直線部分から求めた有効磁気モーメント μ_{eff} および常磁性キュリー温度 θ_p は、それぞれ $3.20 \mu_B$ および 25 K である。 χ がキュリーワイス則に従っていることから、U の 5f 電子は高温で局在電子として振舞っていることがわかる。しかし、磁気モーメントの値は R-S 結合を仮定した U^{3+} , U^{4+} の期待される値よりも小さい。(表 3.1.1 参照)

3-1-3 磁化

4.2 K での強磁場下の磁化の磁場依存性を図 3.1.4 に示す。磁化は、磁場 H が 10 T を越えるまで直線的に増加し、 $H_{c1} = 12$ T でスピン・フロップを起こし、メタ磁性を示している。その後、磁化は単調に増加しているようにみえるが、微分帯磁率 $dM/dH - H$ 曲線は、 $H_{c2} = 17$ T にも幅広い山を示す。したがって、 H_{c2} でも磁気モーメントの再配列が起こっているものと考えられる。最高磁場 $H = 36$ T で磁化は $1.76 \mu_B$ に達しているが、依然として増加の傾向をしめしている。そこで 25 T 以上の高磁場領域で $M - 1/H$ のプロットを行い、得られた直線を $1/H \rightarrow 0$ に外挿してその切片より飽和磁化を見積ることにより、約 $2.3 \mu_B$ が得られた。この値は、これまでに報告されている UTX の値の中で最も大きい。また、磁場上昇、下降過程でヒステリシスが観測される。このヒステリシスは H_{c2} までの磁場の掃引では現れず、 H_{c2} を越えた 23 T までの磁場の掃引によってはじめて現れる。この

ことから、このヒステリシスは主に H_{o2} でのスピン再配列に伴って起こっていると考えられる。

3-1-4 電気抵抗

U C u S n の電気抵抗の温度依存性が図 3.1.5 に示してある。電気抵抗の値は室温で $0.83 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ であり比較的大きい。室温から反強磁性転移温度 60 K までほとんど変化を示さず、ほぼ一定であるが、通常の反強磁性転移とは異なり、 60 K で上向きの折れ曲がりを示す。この電気抵抗の増加を 1 n T に対してプロットするとその変化は良く直線にのり近藤効果が現れていることを示唆している。さらに、温度の低下とともに 25 K で山を示し、低温に向かって急激に減少する。これは 25 K で抵抗を減少させる何らかのコヒーレンスが生じることを示唆しているように見える。しかし、帯磁率には、この温度で何の異常も認められず、この抵抗減少が磁気転移によるものではないことを示している。

3-1-5 熱電能

U C u S n の熱電能の温度依存性を図 3.1.6 に示す。熱電能は、室温で約 $10 \mu \text{ V/K}$ の大きさを持ち、温度降下と共に 60 K まで単調に減少している。反強磁性転移温度で急激な減少を示し、これは電気抵抗の折れ曲がりとよく対応している。また、 25 K で負の極小値をとり、電気抵抗の山とよく対応している。 25 K でのこれらの伝導現象の異常な振舞いは、フェルミ面での状態密度および電子の易動度の変化が

25 K 付近で急激に起こっていることを示しているが、一方、磁気転移等の磁氣的異常が見られない点、興味深い現象である。25 K よりさらに低い温度では熱電能は再び正の値をとり、4 K でピークを示した後、ゼロに向かって減少している。

3-1-6 比熱

U C u S n の比熱の温度依存性を図 3.1.7 に示す。60 K で磁気転移を示す λ 型の異常が現れている。電気抵抗、熱電能に異常のみられた 25 K 付近には比熱の異常は現れていない。これは伝導現象の異常が磁気転移によるものではないことのもう一つの証拠を与えている。

比熱 C/T を温度の 2 乗 T^2 に対してプロットすると、図 3.1.8 に示すように、7 K 以下の温度範囲で直線関係が得られる。この直線を 0 K に外挿することにより、反強磁性秩序状態での γ の値が $53 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ と評価される。質量増強はヘビーフェルミオンにおけるほどではないが、通常の金属間化合物での大きさに比べればかなり大きい。

3-1-7 考察

以上の結果より、U C u S n は比較的高いネール温度 $T_N = 60 \text{ K}$ をもつ反強磁性体であることが明らかになった。電気抵抗の T_N での上向きの折れ曲がり、C r [80] や T m [81] でみられる反強磁性転移による電気抵抗の上向きの折れ曲がりと似ているが、 T_N 以下での増加の仕方が異なっている。すなわち、C r や T m では上に凸の増加を示しているのに対し、U C u S n では下に凸の増加を示し、近藤効果的な

温度変化 ($\rho \propto 1/nT$) を示す。したがって、60 Kで反強磁性転移と同時に、近藤効果が現れて電気抵抗が増加しているものと考えられる。また、25 Kでの電気抵抗の極大および熱電能の極小は、帯磁率、比熱に顕著な異常がみられないことから、電子系で何らかのコヒーレンスが生じ、フェルミ面での状態密度の変化が起こったことにより現れたものと考えられる。しかし、現時点ではその起源の詳細は不明である。帯磁率から評価された有効磁気モーメントは、R-S結合を考慮した μ_{eff} にもスピンだけを考慮した μ_s にも一致しない。Uの5f電子が原子状態にある場合でもR-S結合則が成立していないという指摘があり、したがって、 μ_{eff} の値から化合物中のUの5f電子の局在・遍歴について議論することは困難である。この領域での新しい理論の構築が必要である。ネール点は $T_N=60\text{ K}$ であるにもかかわらず、常磁性キュリー温度 θ_p が正の値を示すことは、c軸方向に沿っての最近接U原子のモーメント間に強い強磁性相互作用が働いていることを示唆している。UCuSnの磁気構造はc軸方向に強磁性配列したUの一次元鎖が互いに反強磁性的に結合しているとみなすことができる。



	S	L	J	g	μ_s (μ_B)	μ_{eff} (μ_B)
U^{3+} $5f^3$	$\frac{3}{2}$	6	$\frac{9}{2}$	0.727	3.27	3.62
U^{4+} $5f^2$	1	5	4	0.800	3.20	3.58
U^{5+} $5f^1$	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{5}{2}$	0.857	2.14	2.54

○ U ● Cu, Sn

表 3.3.1 R-S 結合を仮定した場合のウラン (U) の飽和磁化 μ_s および有効磁気モーメント μ_{eff}

図 3.1.1 R-S 結合を仮定したウランの結晶場分裂 (0.4 μ_B)

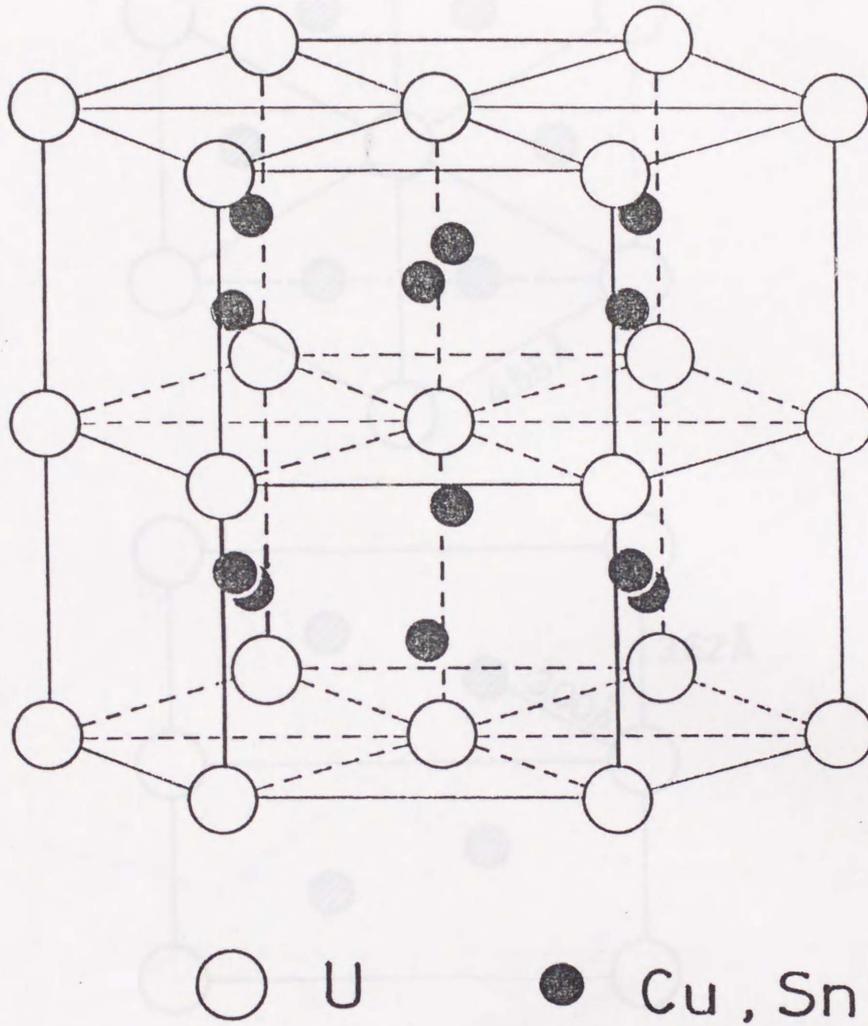


図 3.1.1 UCuSn の結晶構造 (CaIn₂型)

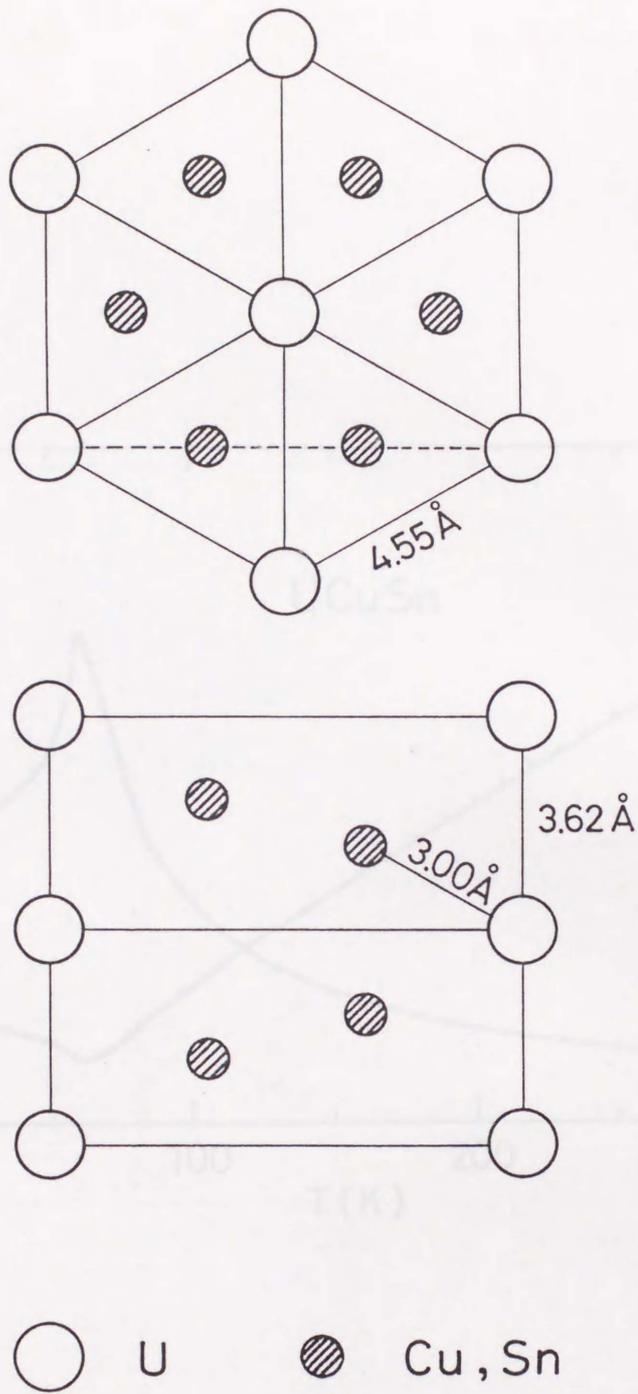


図 3.1.2 UCuSn の結晶構造

(上: (001) 面, 下: (110) 面)

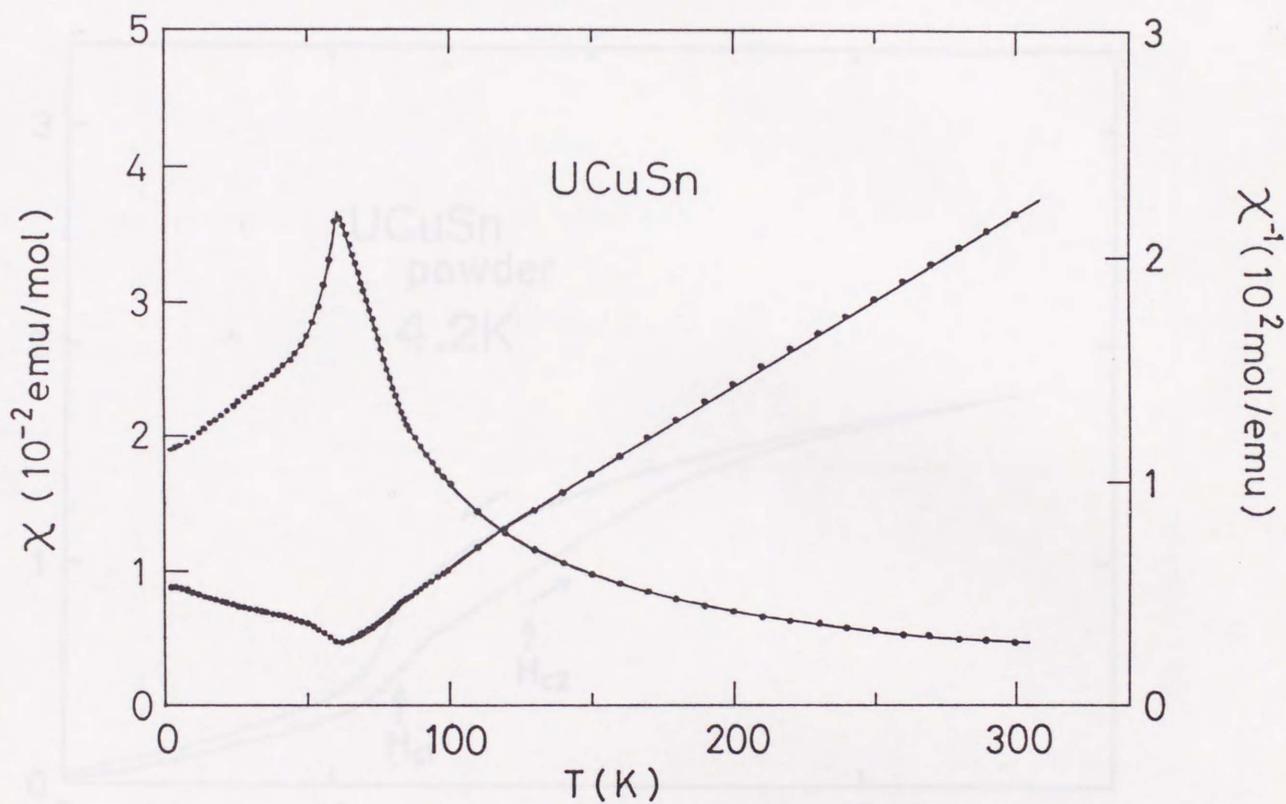


図 3.1.3 UCuSn の帯磁率および逆帯磁率の温度依存性

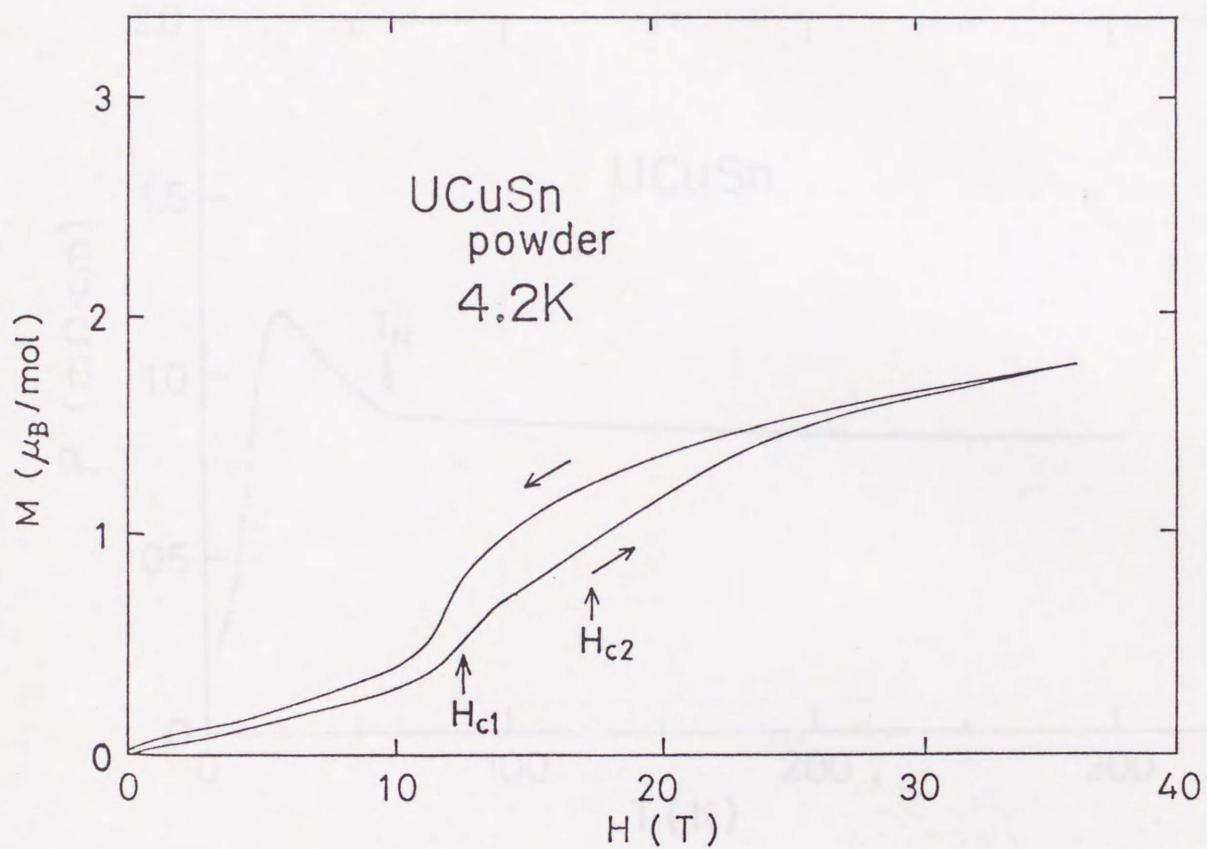


図 3.1.4 4.2K での UCuSn の磁化の磁場依存性

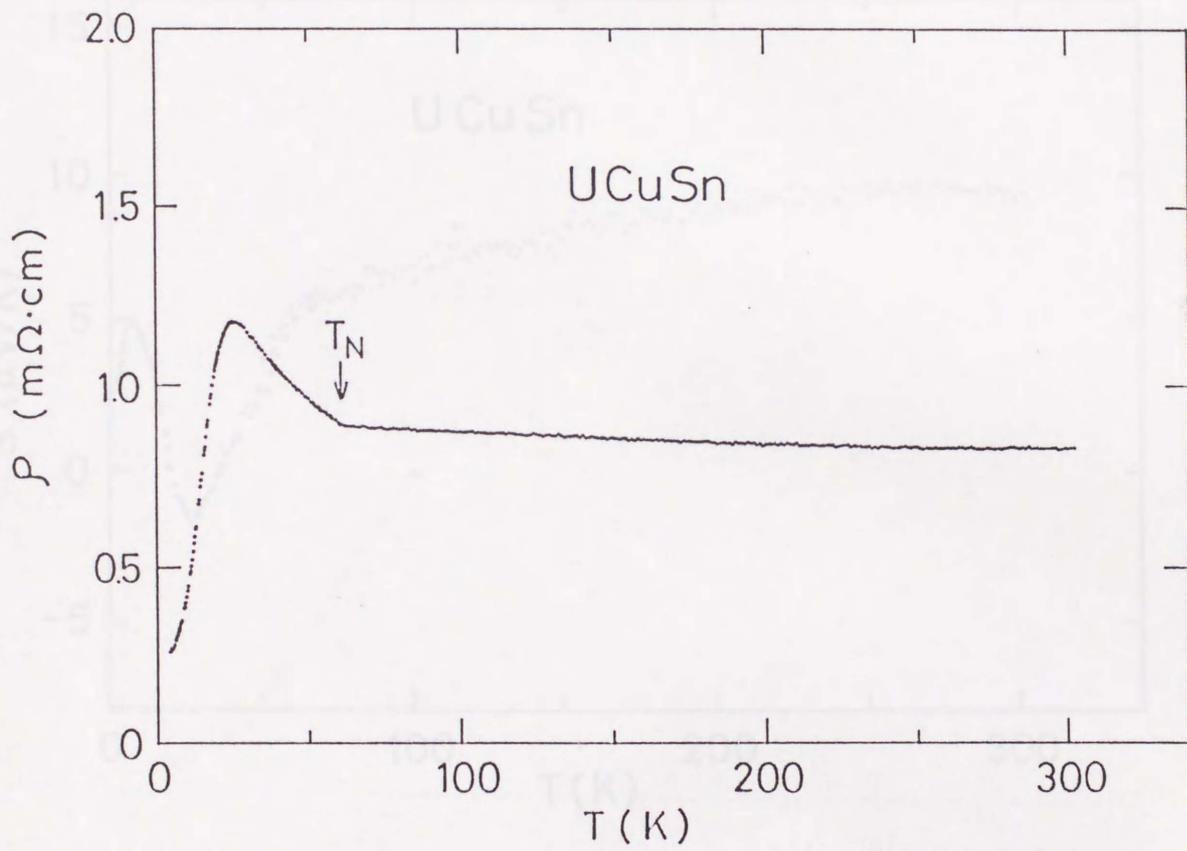


図 3.1.5 UCuSn の電気抵抗の温度依存性

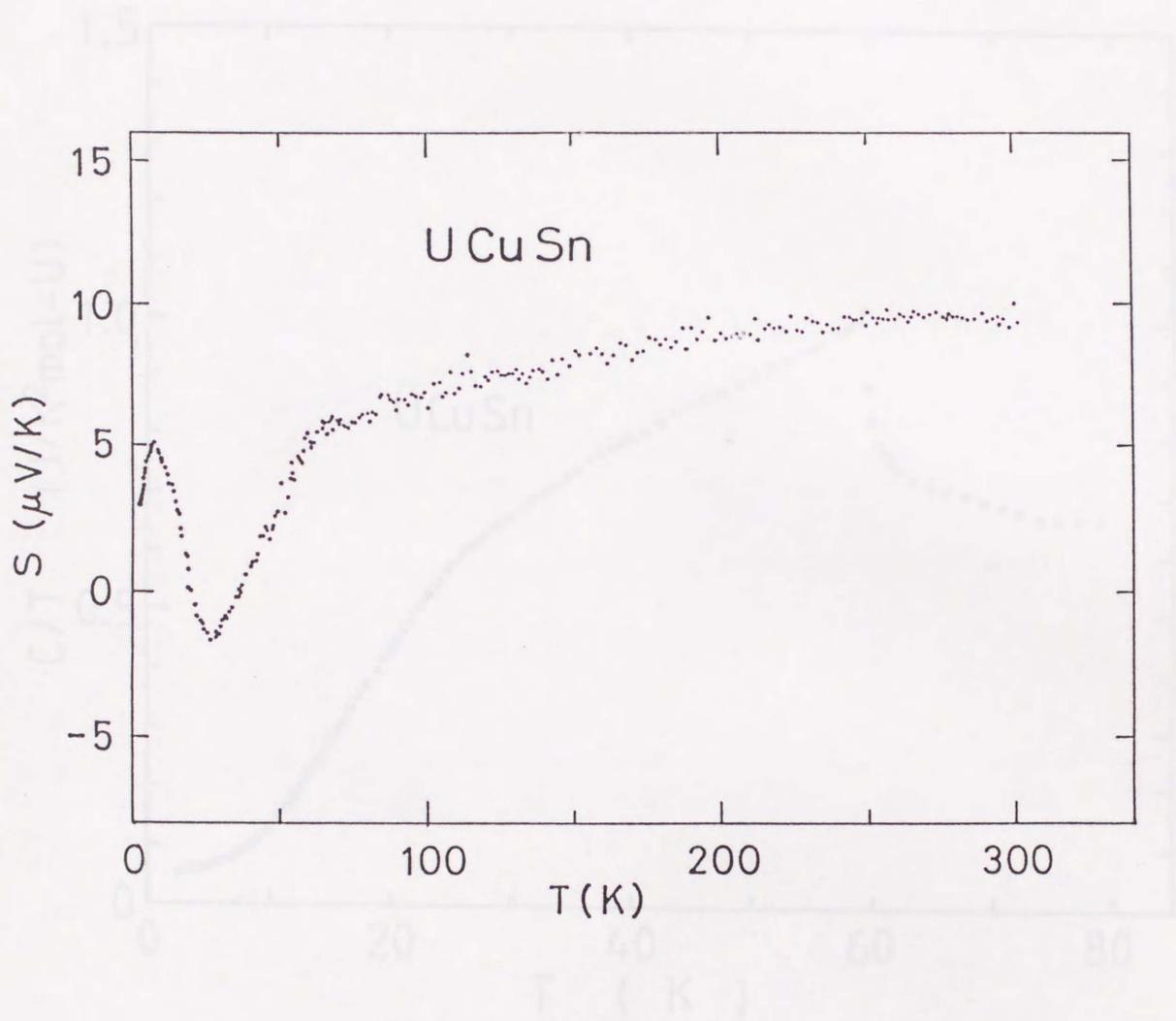


図 3.1.6 UCuSn の熱電能の温度依存性

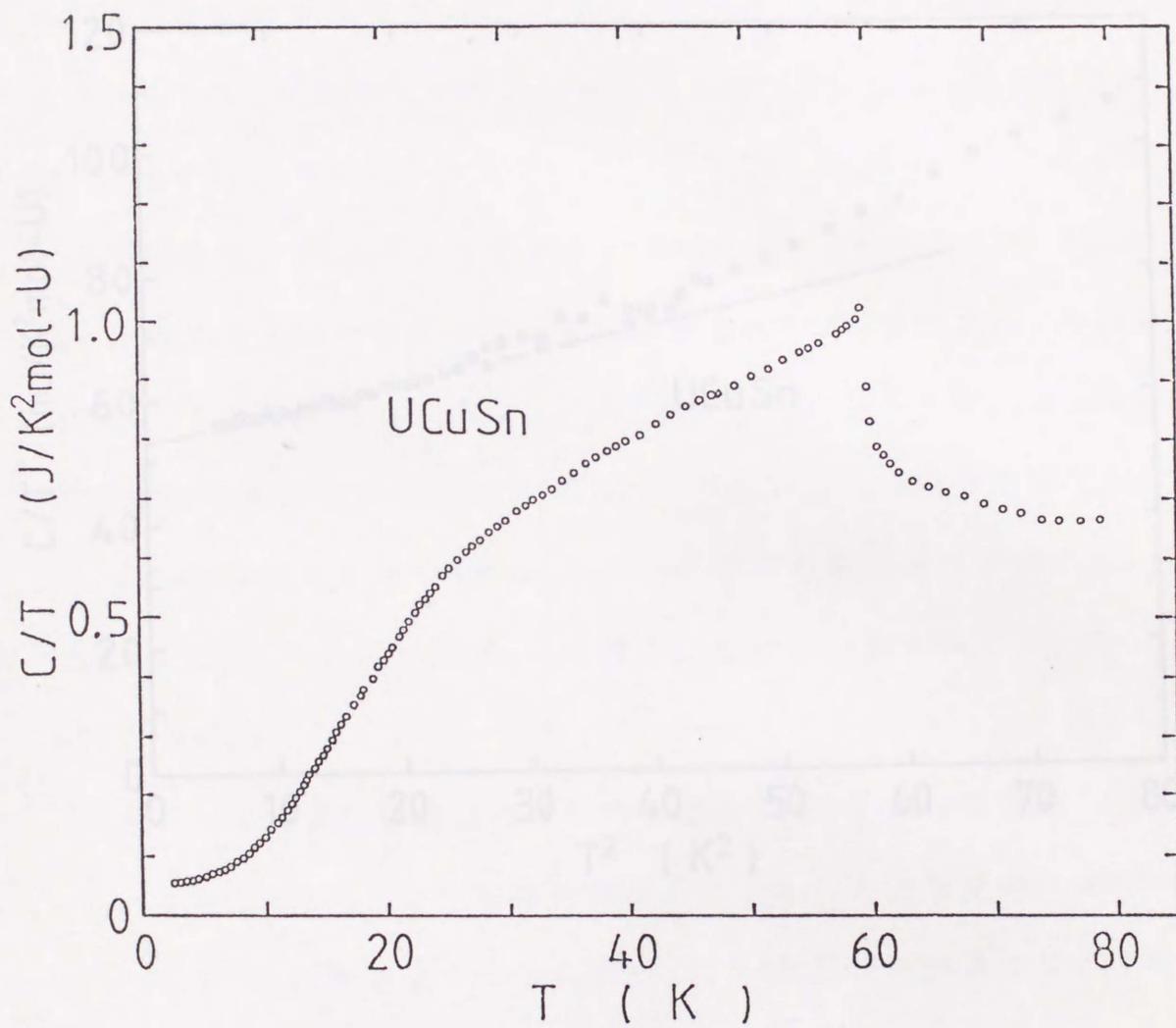


図 3.1.7 UCuSn の比熱の温度依存性

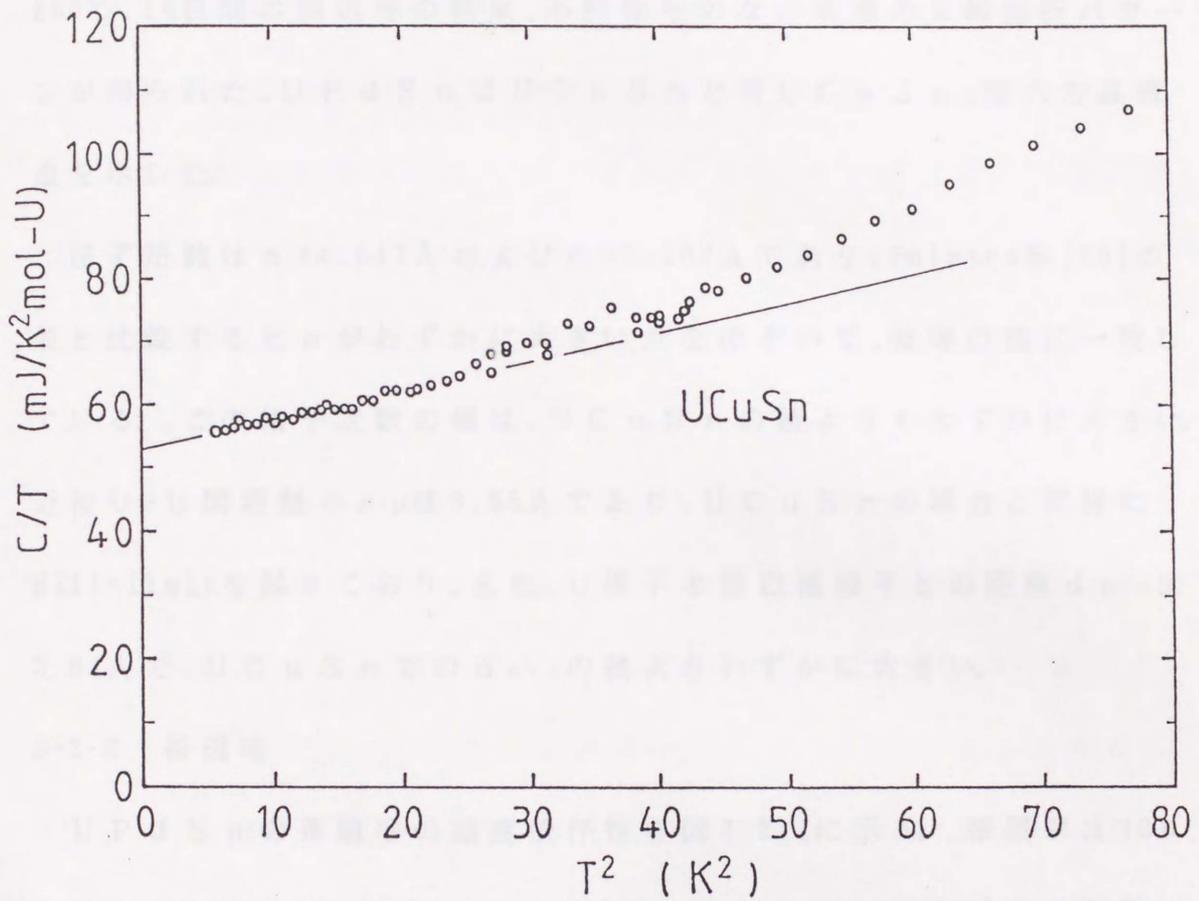


図 3.1.8 UCuSn の $C/T - T^2$ 曲線

3-2 UPdSnの物性

3-2-1 結晶構造

結晶構造は粉末X線回折法により決定した。UPdSn試料を800°C、10日間の熱処理の結果、不純物相のない単相のX線回折パターンが得られた。UPdSnはUCuSnと同じCaIn₂型六方晶構造を示した。

格子定数は $a = 4.617 \text{ \AA}$ および $c = 7.309 \text{ \AA}$ であり、Palstra等[59]の値と比較すると a がわずかに大きい点をのぞいて、彼等の値に一致している。この格子定数の値は、UCuSnの値よりもわずかに大きい。近接U-U間距離 d_{U-U} は 3.65 \AA であり、UCuSnの場合と同様にHill-limitを越えており、また、U原子と最近接原子との距離 d_{U-1} は 3.04 \AA で、UCuSnでの d_{U-1} の値よりわずかに大きい。

3-2-2 帯磁率

UPdSnの帯磁率の温度依存性を図3.2.1に示す。帯磁率は30Kでピークを示し、反強磁性転移を示唆している。この帯磁率の振舞いはPalstra等の結果とよく一致している。50K以上の高温では逆帯磁率はキュリーワイス則に従う温度依存性を示し、その傾きより求めた有効磁気モーメント μ_{eff} およびその切片より求めた θ_p は、それぞれ $3.29 \mu_B$ および -5 K である。 T_N 以上で χ^{-1} がキュリーワイス則に従っていることにより、UPdSnの5f電子は局在していると判断される。

3-2-3 磁化

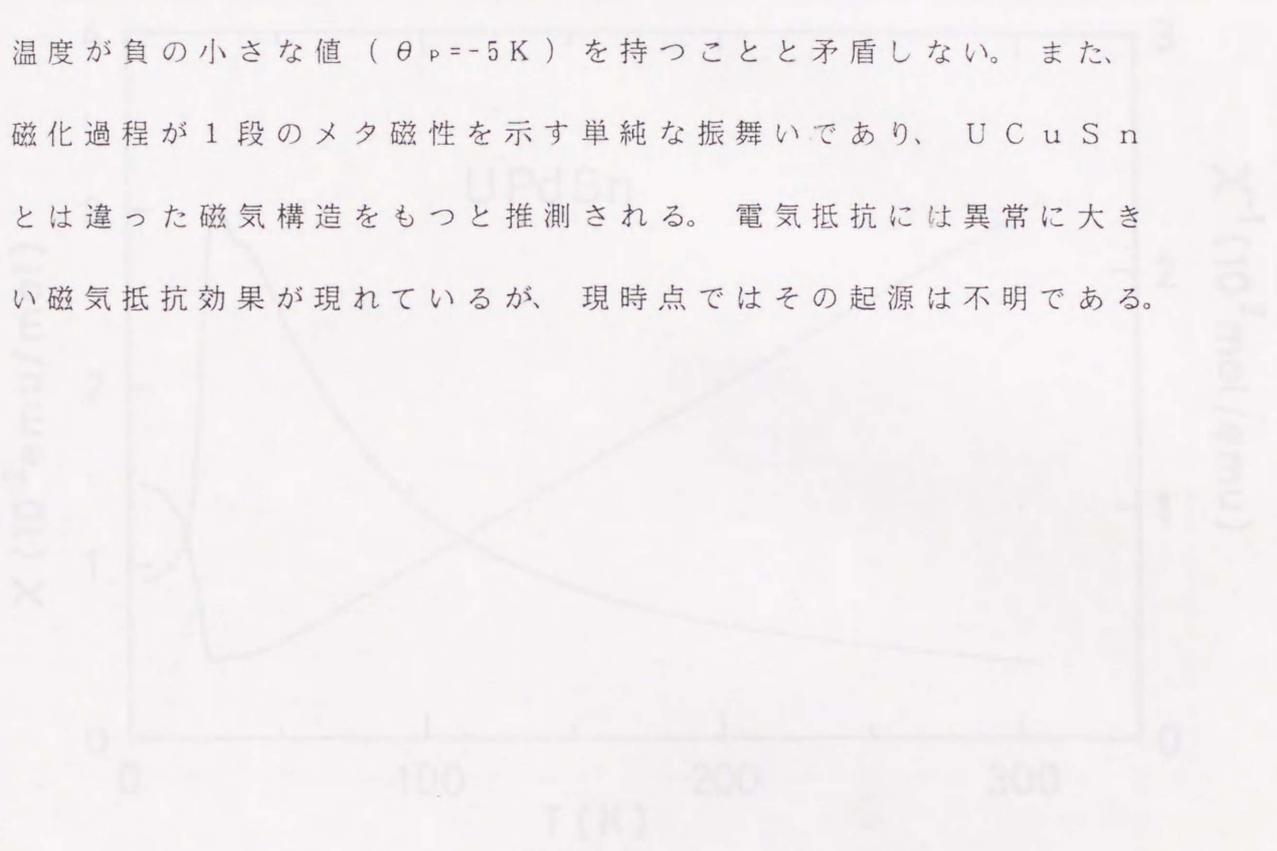
UPdSnの4.2Kでの磁化の磁場依存性を図3.2.2に示す。低磁場側では磁化は直線的に増加し、 $H=4\text{T}$ でメタ磁性を示す。その後磁場の増加と共に磁化は増加し、最高磁場 $H=36\text{T}$ で約 $1.5\mu_B$ に達する。15T以上の高磁場の磁化 M を磁場の逆数 $1/H$ に対してプロットすると良い直線関係が得られた。その直線を $1/H \rightarrow 0$ に外挿した値を飽和磁化として見積ると、約 $1.7\mu_B$ が得られる。UPdSnの磁化過程は、UCuSnのそれに比べて単純である。

3-2-4 電気抵抗

UPdSnの電気抵抗の温度依存性を図3.2.3に示す。電気抵抗は室温で $2.8\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ の大きい値を示し、UCuSnでの値の約3倍の大きさを持っている。温度降下と共に電気抵抗は減少し、150K付近からわずかに増加し、近藤効果的振舞いを示す。80K付近から再び減少し始め、反強磁性転移温度前後で磁気秩序による異常に大きい抵抗の減少を示す。4.2Kでの電気抵抗の値は $195\mu\Omega \cdot \text{cm}$ で、室温の約15分の1である。このような振舞いは、同じ結晶構造を持つUCuSnとはまったく違う点として注目される。Palstra等[59]の結果でも同じ様な温度依存性が観測されているが、100K付近の近藤効果的振舞いは見られず、また、80K付近からの抵抗の減少の割合も我々の結果に比べて小さい。このことは、この測定で用いた試料がPalstra等のものより良質であることによるものと考えられる。

3-2-4 考察

以上の実験結果から、 UPdSn は $T_N=30\text{K}$ を持つ反強磁性体であることが確かめられた。 UPdSn では、 c 軸方向の最近接 U-U 間距離が UCuSn での値に比べて大きいことから、強磁性相互作用がより弱くなっていることが予想される。この予想は常磁性キュリー温度が負の小さな値 ($\theta_P=-5\text{K}$) を持つことと矛盾しない。また、磁化過程が1段のメタ磁性を示す単純な振舞いであり、 UCuSn とは違った磁気構造をもつと推測される。電気抵抗には異常に大きい磁気抵抗効果が現れているが、現時点ではその起源は不明である。



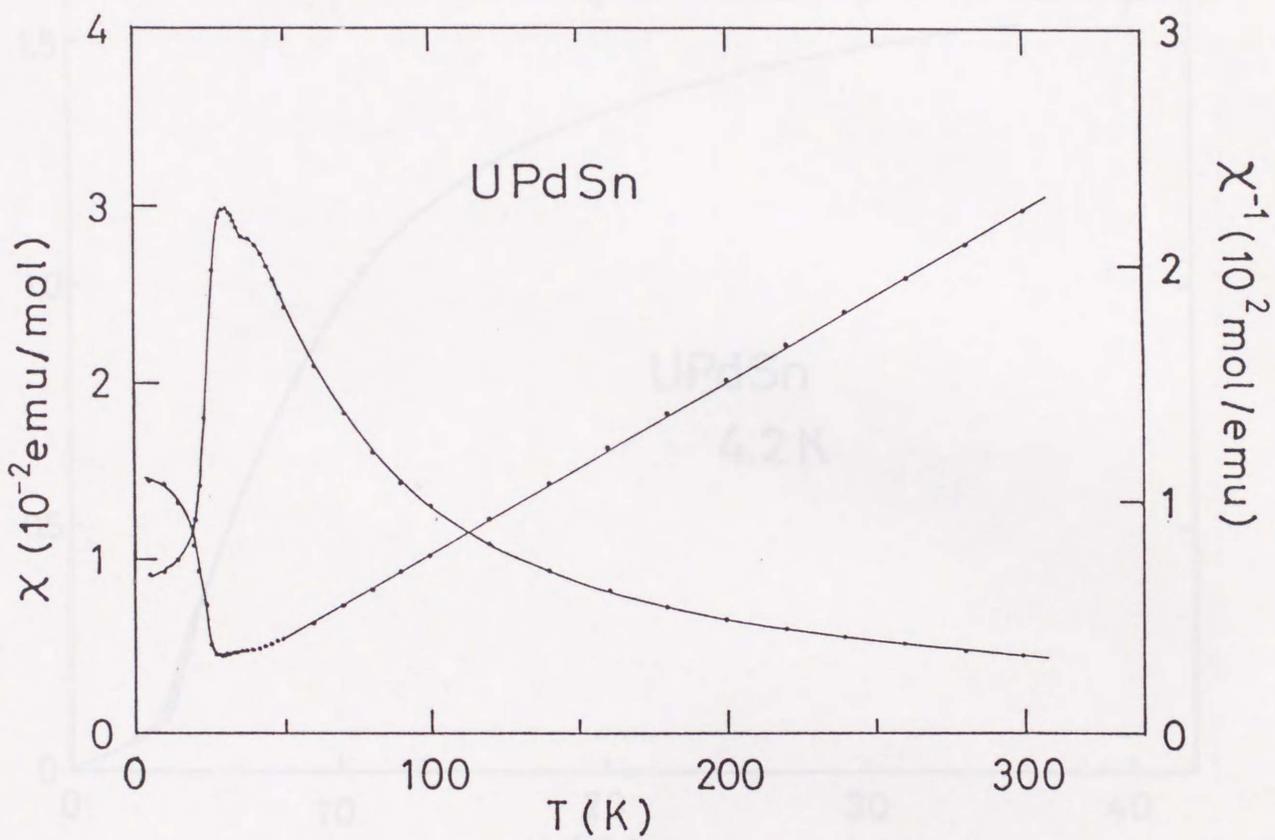


図 3.2.1 UPdSn の帯磁率および逆帯磁率の温度依存性

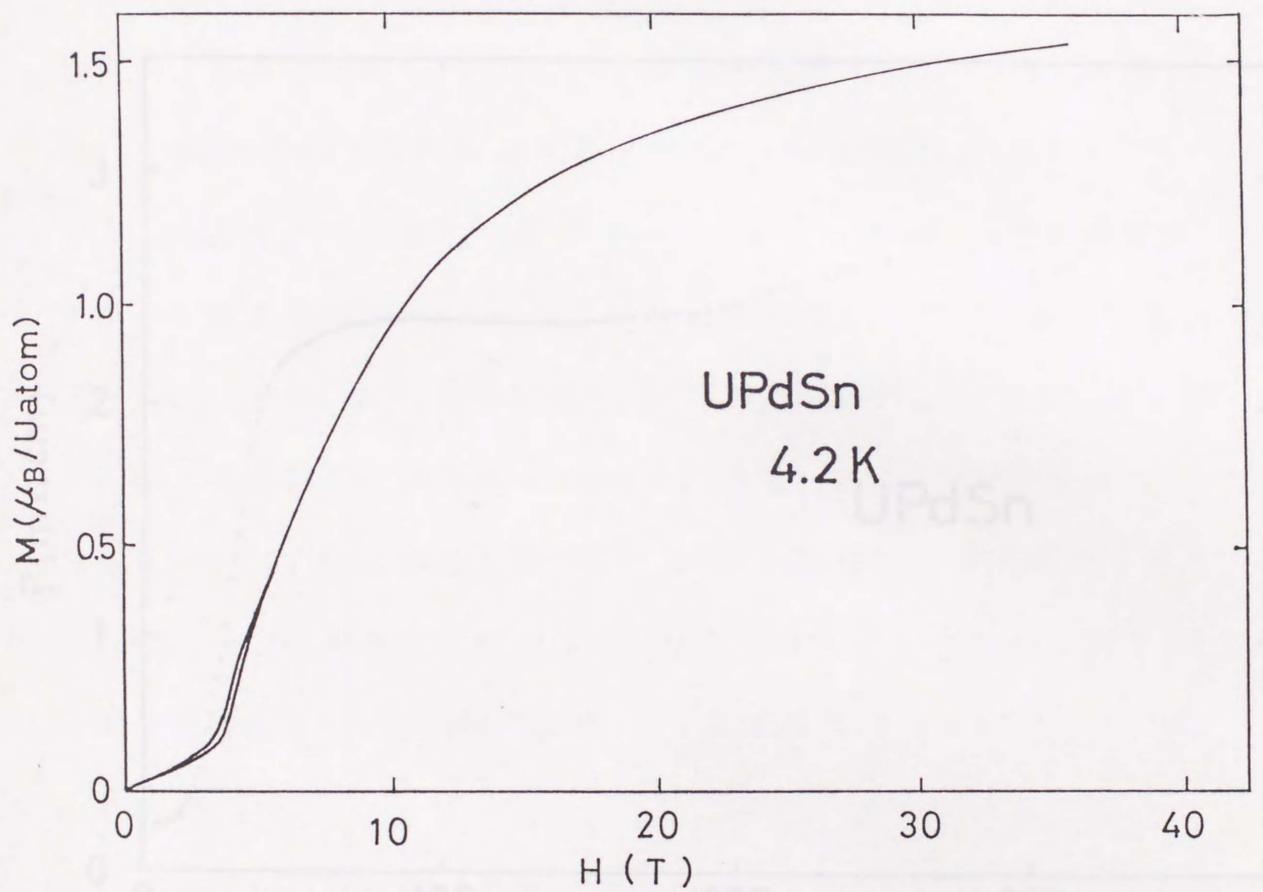


図 3.2.2 4.2 K での UPdSn の磁化の磁場依存性

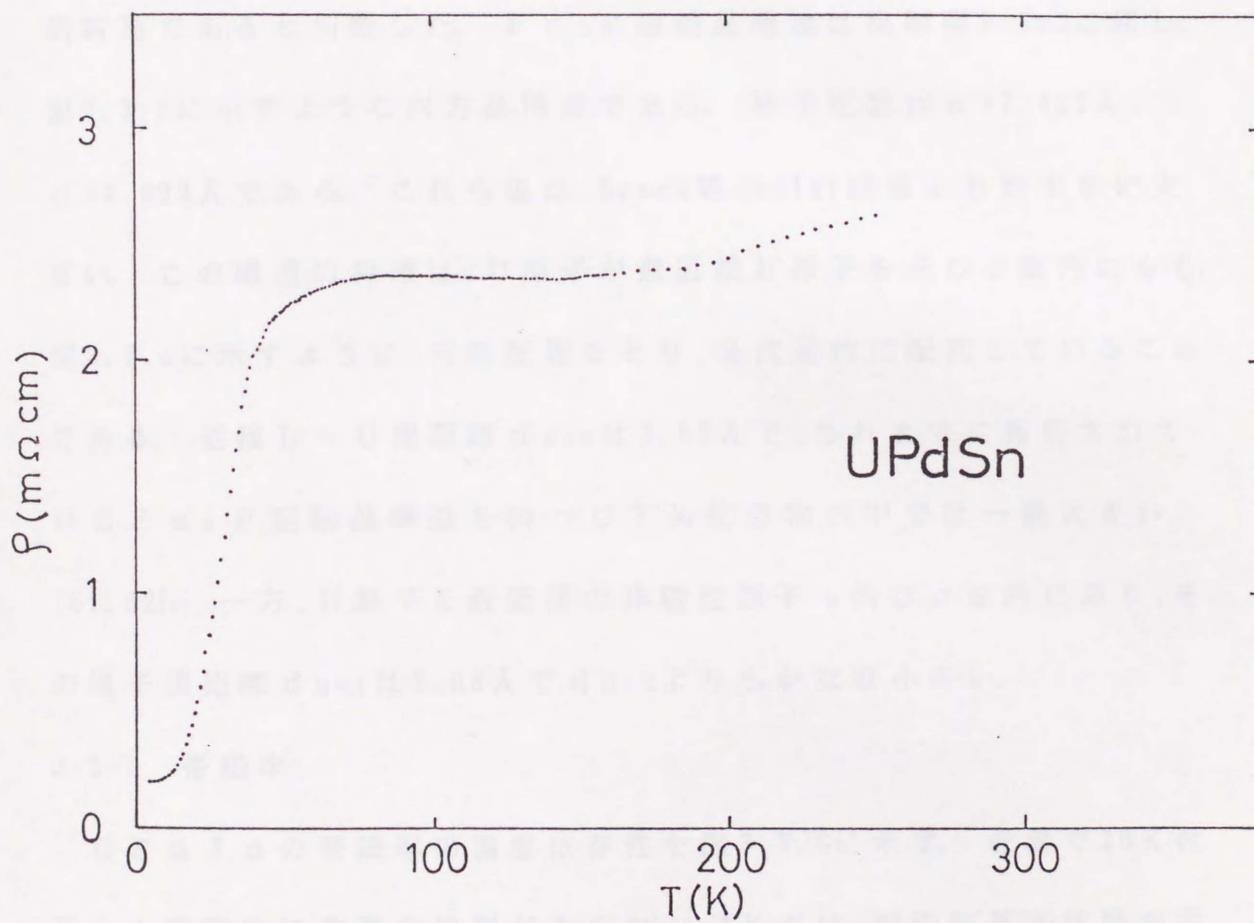


図 3.2.3 UPdSn の電気抵抗の温度依存性

3-3 U P d I n の物性

3-3-1 結晶構造

U P d I n の結晶構造および格子定数は粉末 X 線回折によって決定した。試料はアーク溶解後の as cast 状態で F e ₂ P 型六方晶構造の単相になっていることが分かった。このため単結晶の作製も比較的容易であると判断した。F e ₂ P 型結晶構造は空間群 P-6m2 に属し、図 3.3.1 に示すような六方晶構造である。格子定数は $a = 7.422 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.099 \text{ \AA}$ である。これら値は、Bruck 等 [64] の結果よりわずかに大きい。この構造の特徴は、U 原子が最近接 U 原子を同じ c 面内にもち、図 3.3.2 に示すように、三角配置をとり、2 次元的に配列していることである。近接 U - U 間距離 d_{u-u} は 3.87 \AA で、これまでに報告されている F e ₂ P 型結晶構造を持つ U T X 化合物の中では一番大きい [61, 62]。一方、U 原子と最近接の非磁性原子も同じ c 面内にあり、その原子間距離 d_{u-l} は 3.08 \AA で d_{u-u} よりもかなり小さい。

3-3-2 帯磁率

U P d I n の帯磁率の温度依存性を図 3.3.3 に示す。低温で 20 K 付近から帯磁率に急激な増加がみられ、4.2 K では、強磁性基底状態を示す自発磁化を持っている。Bruck 等 [64] によれば、20.4 K で反強磁性に転移するが、帯磁率にはなんの変化も観測されていない。60 K 以上の高温でキュリーワイス則に従う温度依存性を示し、それから求められる有効磁気モーメント μ_{eff} および常磁性キュリー温度 θ_p は、それ

ぞれ $3.20\mu_B$ および -25K である。UPdIn もやはり高温で局在電子系として振舞っていることが分かる。

3-3-3 磁化

UPdIn の 4.2K での磁化の磁場依存性を図 3.3.3 に示す。アルミナと混合し、磁化容易軸方向に磁場中配向させた試料の磁化曲線は、約 $0.3\mu_B$ の自発磁化を示し、 $H_{c1}=7\text{T}$ および $H_{c2}=16\text{T}$ で急激に増加し、2 段のメタ磁性転移を示している。最高磁場 36T で磁化は $1.5\mu_B$ に達し、 Fe_2P 型結晶構造を持つ UTX 化合物の中では比較的大きい値である。また、配向していない多結晶粉末試料の磁化曲線は、 H_{c1} および H_{c2} でのわずかな折れ曲がりのほか、顕著な飛びは示さない。最高磁場での磁化も磁場中配向試料での値よりも小さい。このことは Fe_2P 型結晶構造に起因する大きい磁気異方性の存在を示している。

自発磁化 M の消失する温度、すなわちキュリー温度 T_c を正確に決定する目的で M^2 を H/M に対してプロットするいわゆるアロットプロットを行った。この曲線は $T=T_c$ では原点を通る直線となる。各温度におけるアロットプロットを図 3.3.5 に示す。曲線は M/H の領域により 2 つの直線部分からなっているように見える。ここでは、 M/H の小さい領域の直線部分を $M/H=0$ に外挿して、その切片が 0 となる温度をキュリー温度とした。図 3.3.6 は T_c 付近の温度での切片 $M^2(H=0)$ を温度に対してプロットしたものである。図のように $M^2(H=0) - T$ 曲線は直線的であり、この直線が温度軸と交わる温

度からキュリー温度は $T_c = 8.5\text{K}$ と評価される。

3-3-4 電気抵抗

UPdInの電気抵抗の温度依存性は、多結晶であるにもかかわらず測定用試料を切り出したときの母体試料の部分に依存することが見いだされた。これは結晶構造に起因する大きい異方性によるものと考えられる。典型的な電気抵抗の温度依存性を図3.3.7に示す。室温での電気抵抗の値は $340\mu\Omega\cdot\text{cm}$ で通常の金属間化合物程度の大きさである。温度の低下と共に、電気抵抗は金属的に減少し、50K付近から近藤効果を示唆するような増加を示し、20K付近で極大となる。この温度20KはBruck等[64]の反強磁性転移温度に一致している。より低温では電気抵抗は再び減少し、強磁性転移温度8.5Kでわずかな折れ曲がりを示す。

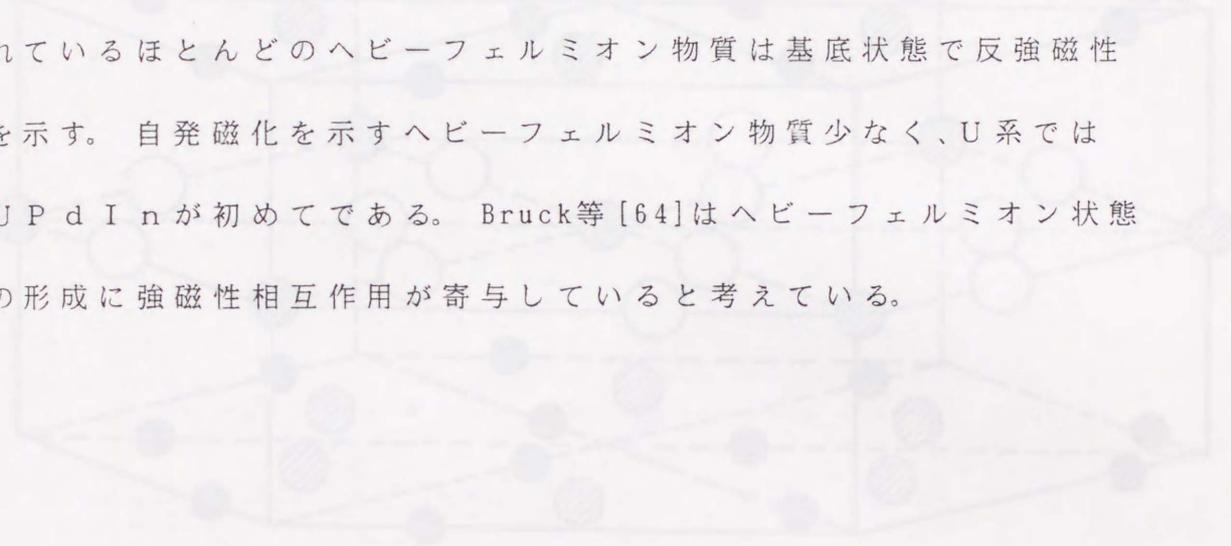
3-3-5 熱電能

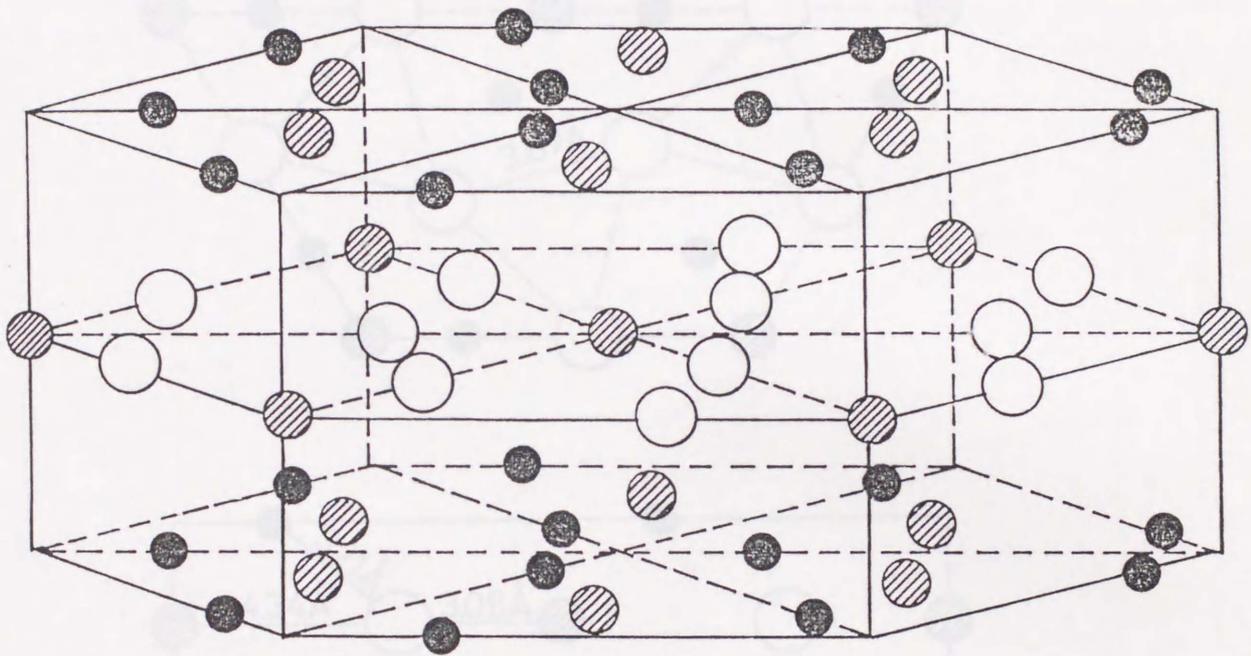
UPdInの熱電能 S の温度依存性を図3.3.8に示す。室温で約 $5\mu\text{V}/\text{K}$ の値をもち、温度低下と共に徐々に減少し、約45Kから急激に増加し、15K付近でピークを示した後、再びゼロに向かって減少している。反強磁性転移温度および強磁性転移温度では、熱電能の温度変化量 dS/dT が極大を示す。

3-3-6 比熱

UPdInの比熱の温度依存性を図3.3.9に示す。黒丸はUPdInの比熱の測定結果である。磁気比熱を評価するため測定

を行った5f電子を持たないThPdInの比熱を破線で示す。また、白丸はUPdInの比熱からThPdInの比熱を差し引いた磁気比熱を示す。磁気比熱は反強磁性転移温度21Kで顕著なピークを示し、さらに、強磁性転移温度10K付近にも小さなピークを示す。電子比熱係数 γ は、最低温度1.5Kで $280\text{mJ}/\text{K}^2\text{mol}$ と評価され、UPdInがヘビーフェルミオン物質であることを示している。現在まで知られているほとんどのヘビーフェルミオン物質は基底状態で反強磁性を示す。自発磁化を示すヘビーフェルミオン物質少なく、U系ではUPdInが初めてである。Bruck等[64]はヘビーフェルミオン状態の形成に強磁性相互作用が寄与していると考えている。





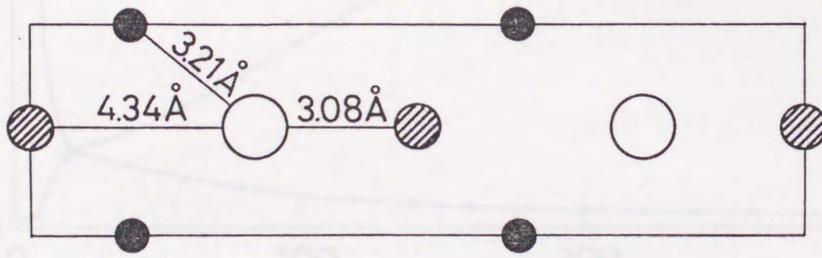
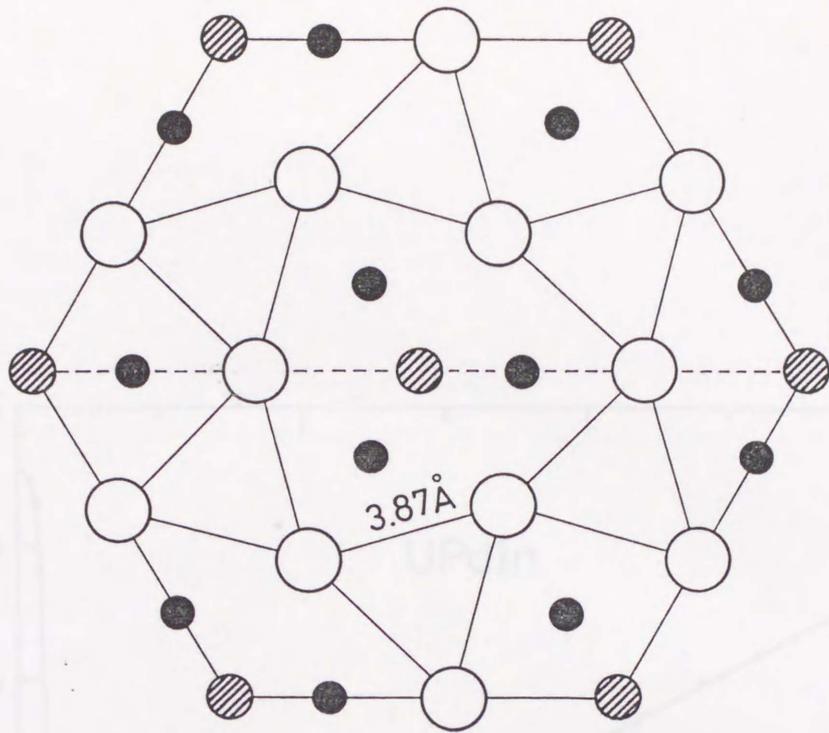
○ U

▨ Pd

● In

○ U ($z=1/2$) ▨ Pd ($z=1/2$) ● In ($z=0,1$)

図 3.3.1 UPdIn の結晶構造 (Fe₂P 型)



○ U ($z=1/2$) ◐ Pd ($z=1/2$) ● In ($z=0,1$)

図 3.3.2 UPdIn の結晶構造

(上: (001) 面, 下: (100) 面)

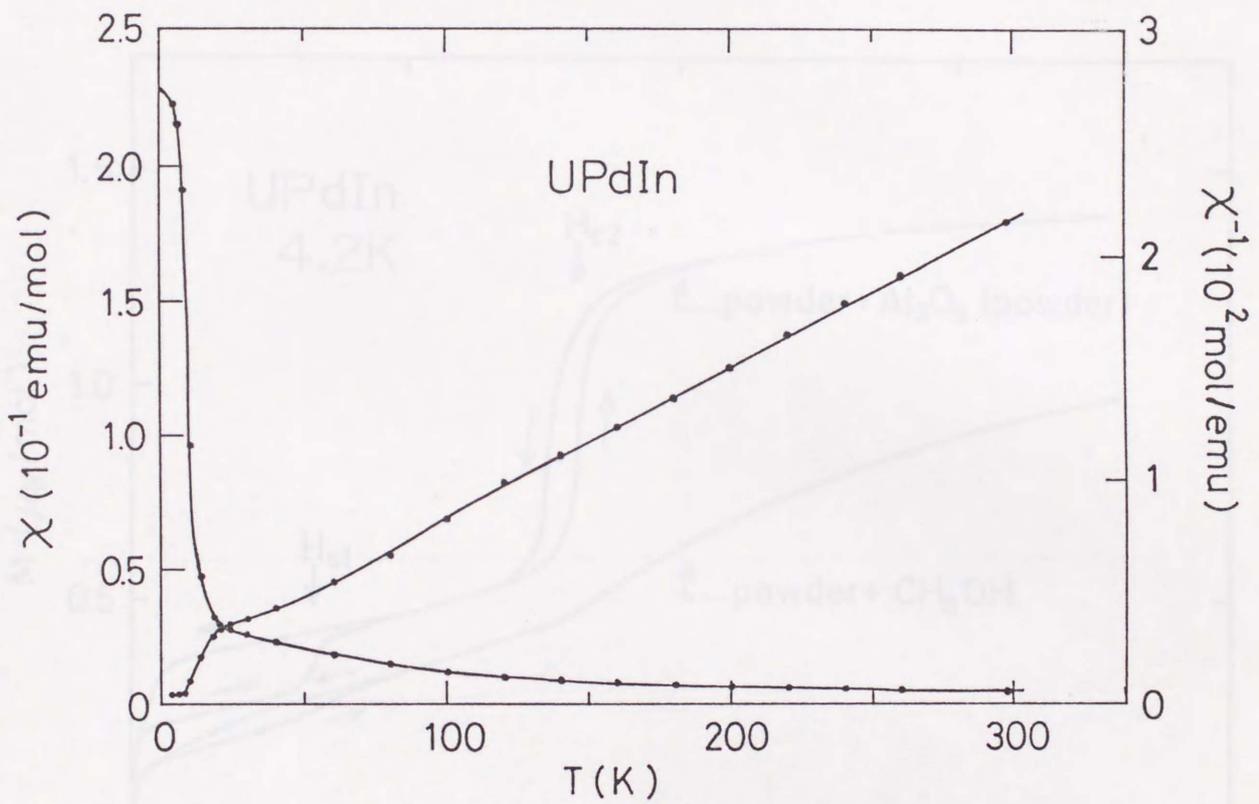


図 3.3.3 UPdIn の磁化および逆帯磁率の温度依存性

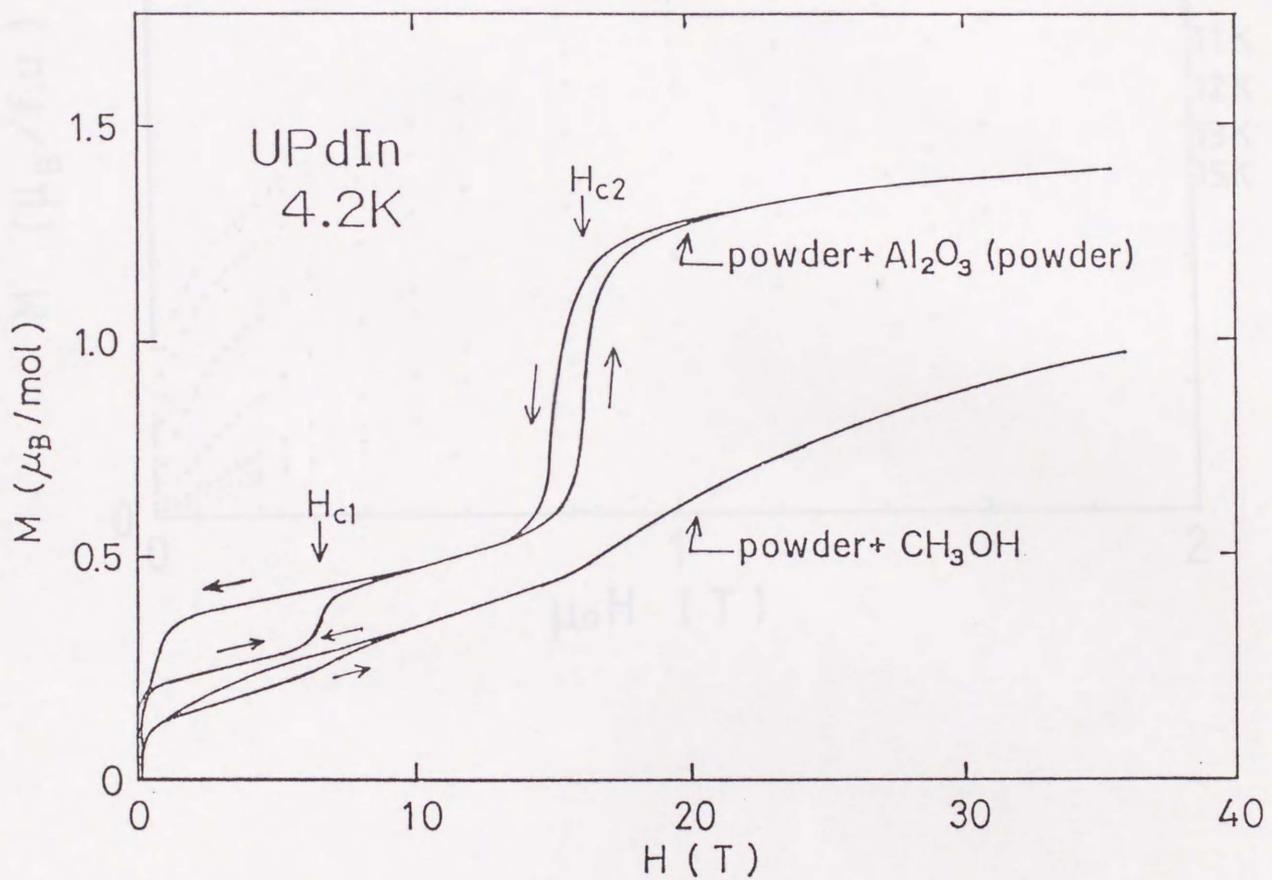


図 3.3.4 4.2K での UPdIn の磁化の磁場依存性

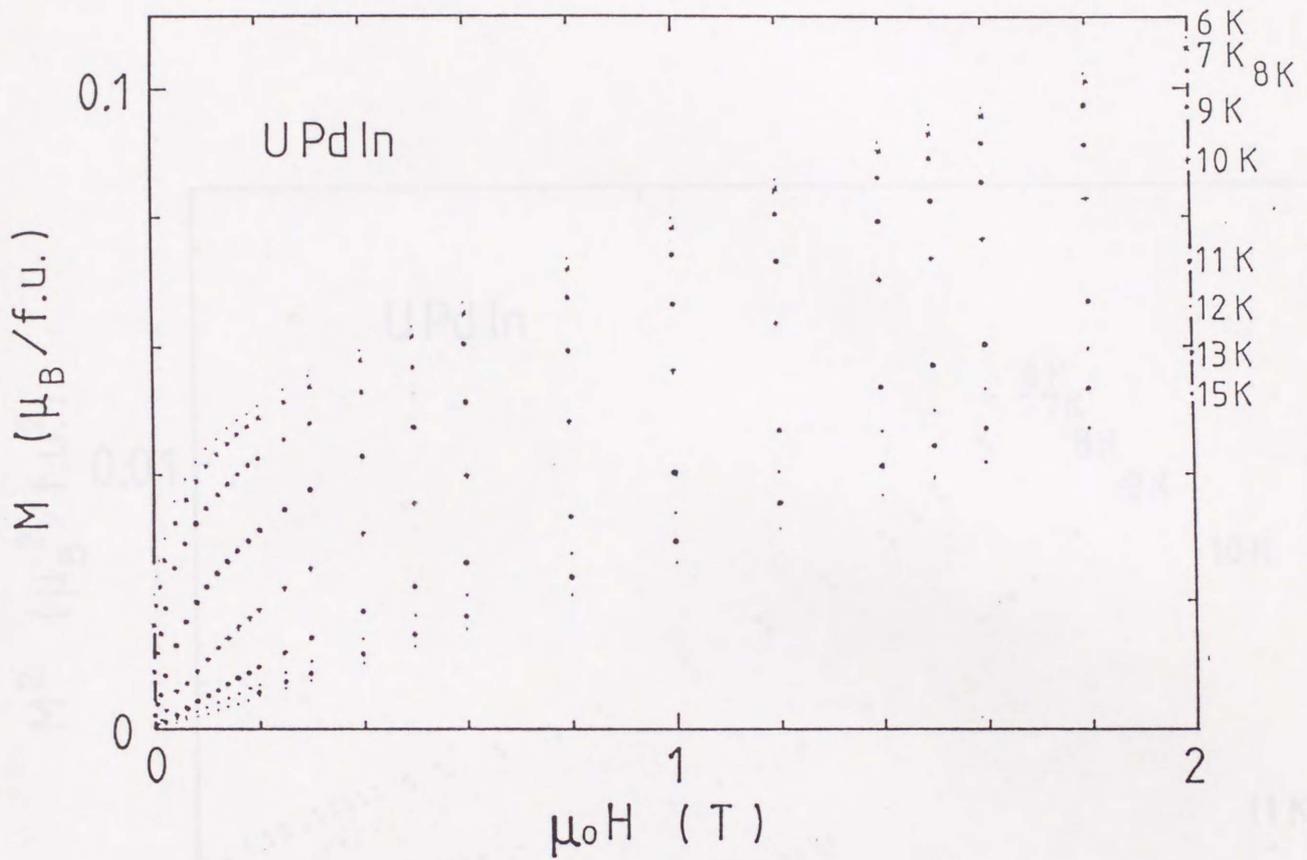


図 3.3.5 UPdIn の磁化曲線の温度変化

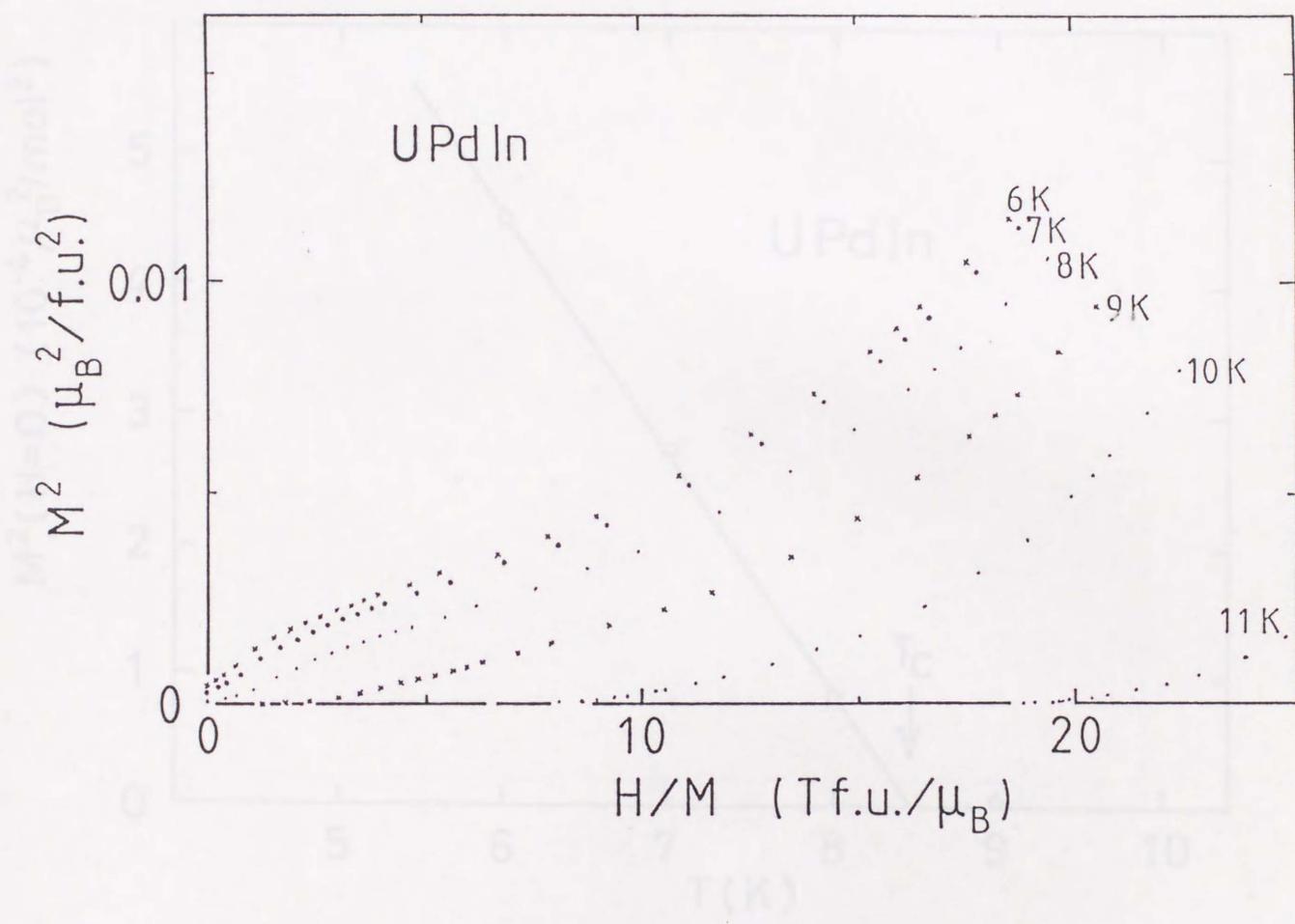


図 3.3.6 UPdIn の Arrot プロット (M^2 - H/M 曲線)

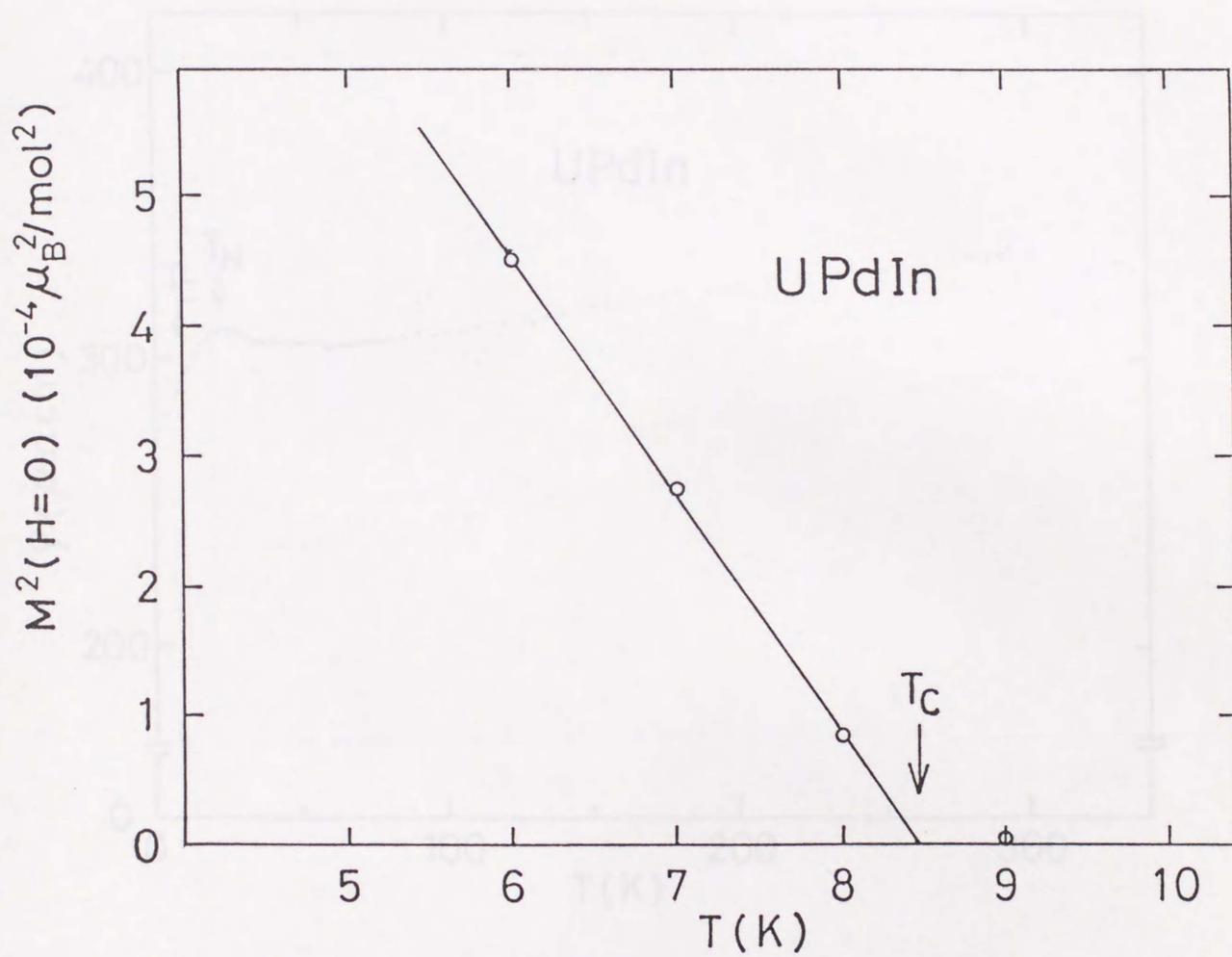


図 3.3.7 UPdIn の $M^2(H=0) - T$ 曲線

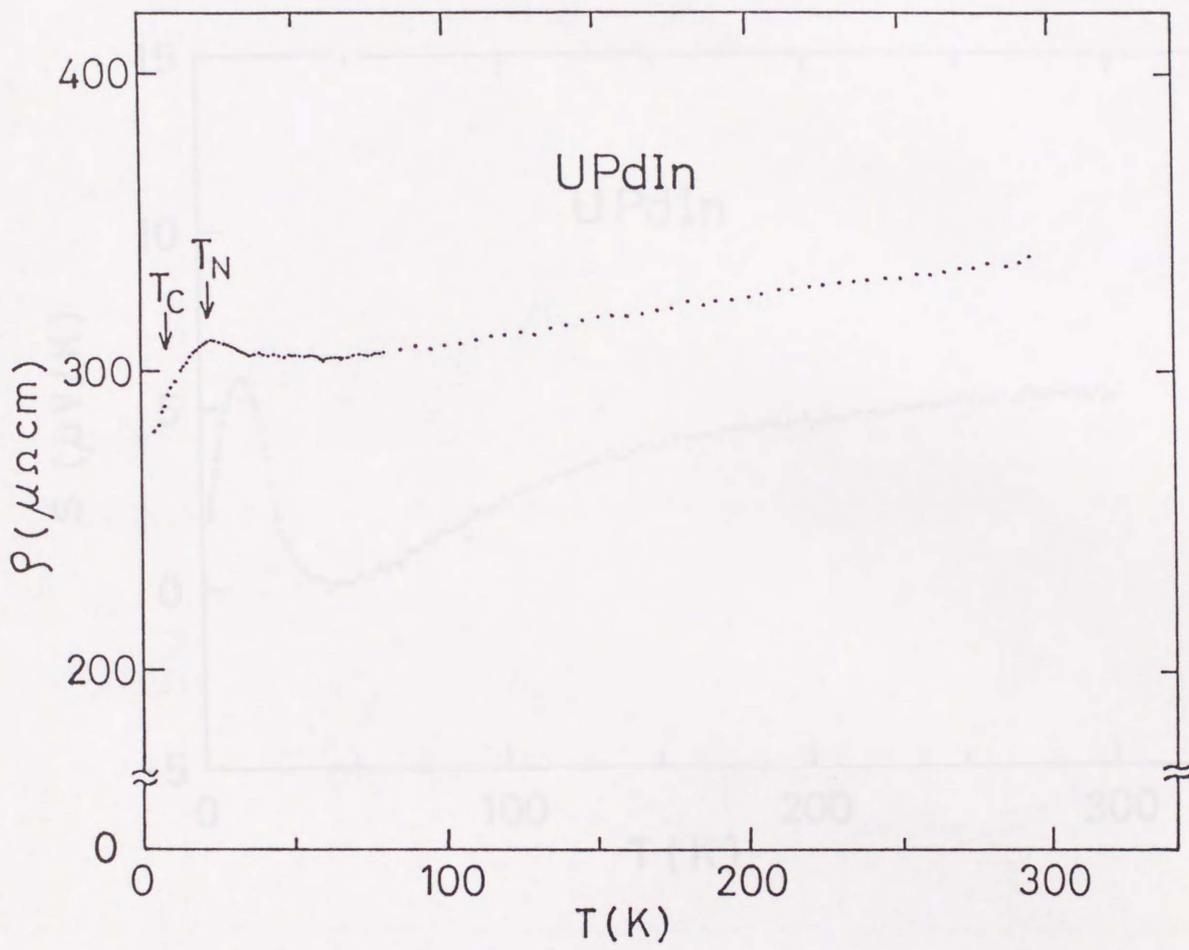


図 3.3.8 UPdIn の電気抵抗の温度依存性

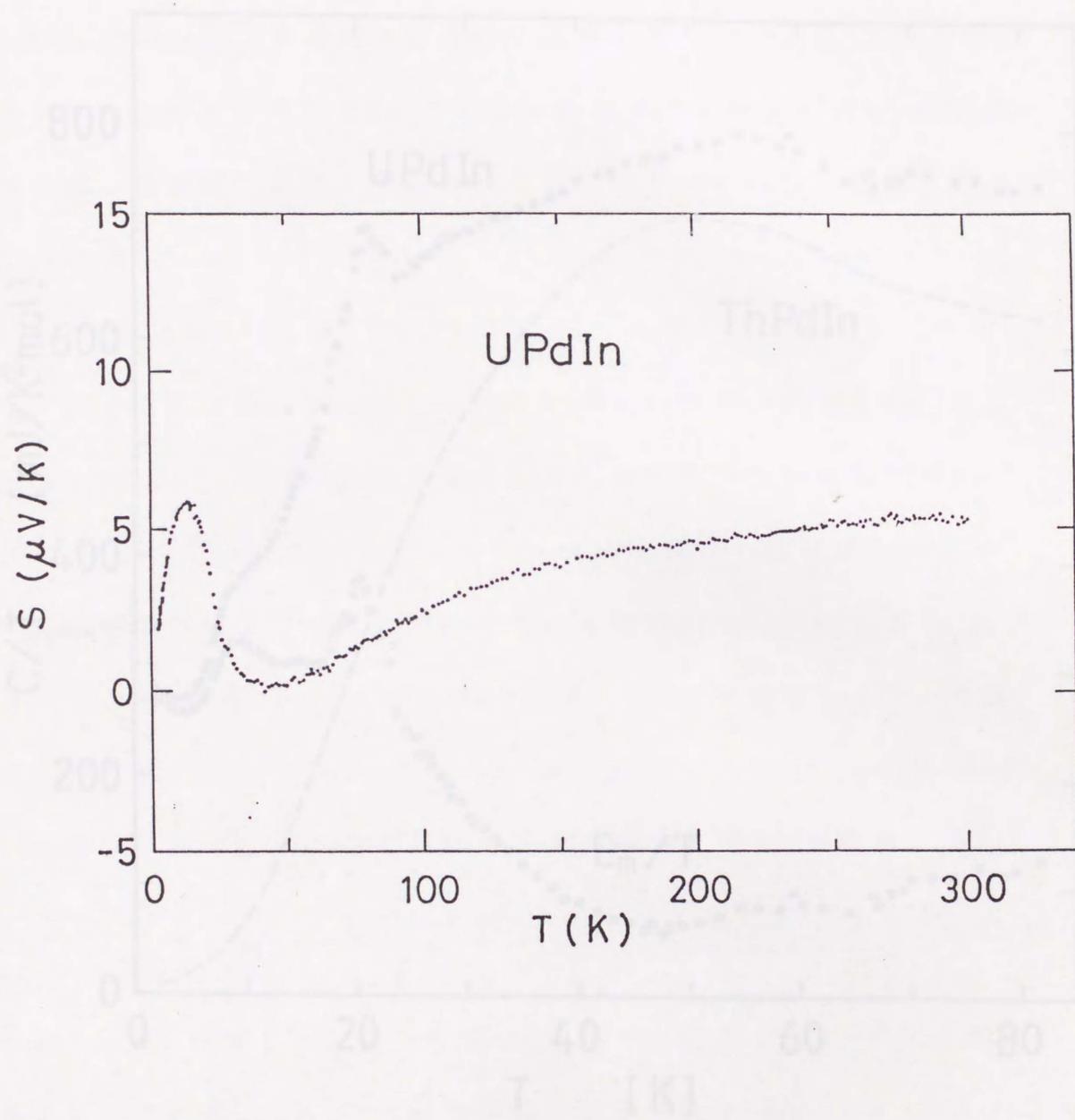


図 3.3.9 UPdIn の熱電能の温度依存性

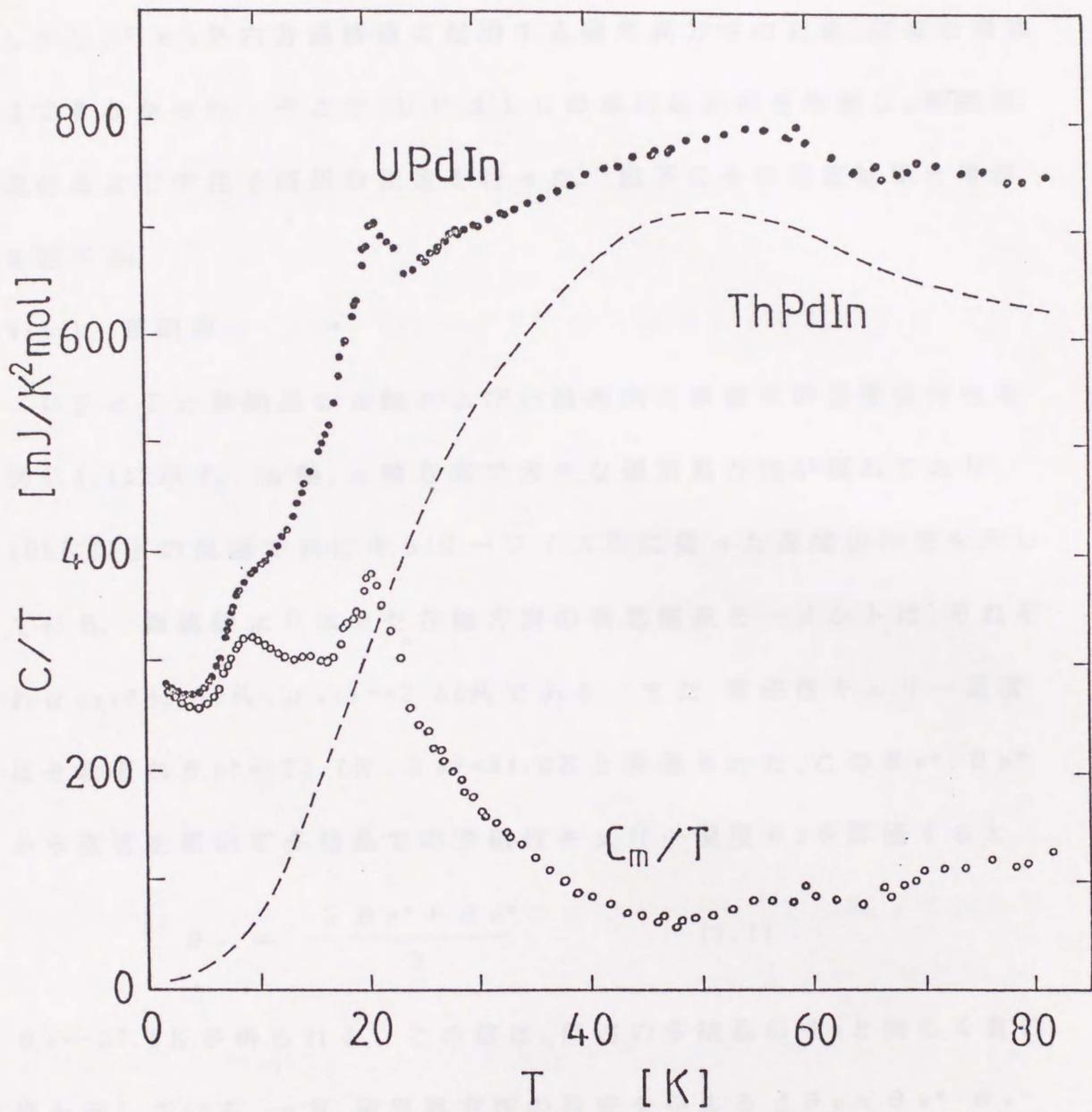


図 3.3.10 UPdIn の比熱の温度依存性

3-4 UPdIn 単結晶の物性

これまでUPdInの多結晶による物性測定の結果を述べてきた。しかし、Fe₂P六方晶構造に起因する磁気異方性のため、詳細な考察はできなかった。そこで、UPdInの単結晶試料を作製し、帯磁率、磁化および中性子回折の測定を行った。以下にその測定結果と考察を述べる。

3-4-1 帯磁率

UPdIn単結晶のa軸およびc軸方向の帯磁率の温度依存性を図3.4.1に示す。a軸、c軸方向で大きな磁気異方性が現れており、100K以上の高温で共にキュリーワイス則に従った温度依存性を示している。両直線より求めた各軸方向の有効磁気モーメントは、それぞれ $\mu_{\text{eff}}^a = 2.79\mu_B$ 、 $\mu_{\text{eff}}^c = 2.86\mu_B$ である。また、常磁性キュリー温度はそれぞれ $\theta_p^a = -73.7\text{K}$ 、 $\theta_p^c = 34.0\text{K}$ と評価された。この θ_p^a 、 θ_p^c から次式を用いて多結晶での常磁性キュリー温度 θ_p を評価すると、

$$\theta_p = \frac{2\theta_p^a + \theta_p^c}{3} \quad (3.1)$$

$\theta_p = -37.8\text{K}$ が得られる。この値は、前述の多結晶の θ_p と同じく負の値を示している。一方、磁気異方性の目安を与える $\Delta\theta_p \equiv \theta_p^a - \theta_p^c$ は、UPdInでは108Kである。しかし、同じ結晶構造をもち、f電子数が等しく局在性の強いNdPdInに対しては15Kであり、UPdInの $\Delta\theta_p$ の値が約1桁大きく、磁気異方性がきわめて大き

いことがわかる。NdPdInの磁気異方性エネルギーは結晶場効果で定量的に説明されるが、一方、UPdInの磁気異方性エネルギーは結晶場効果のみでは説明することができない。この違いは、UPdInでは結晶場効果に加えて、Uの5f電子と近接原子の電子系との異方的混成効果が重要な寄与をしていることを示唆している。

3-4-2 磁化

4.2Kでのa軸、c軸方向、それぞれの強磁場中での磁化の磁場依存性を図3.4.2に示す。c軸方向の磁化曲線は、磁場中配向させた多結晶試料の場合の磁化曲線とほぼ一致しているが、単結晶試料の曲線がより鋭い磁化の飛びを示す。a軸方向の磁化は大きな磁気異方性を反映してほぼ直線的に増加する。この結果から、UPdInの磁化容易軸はc軸、すなわち $\langle 001 \rangle$ 方向であることがわかる。

c軸方向の磁化は、3段のステップを示し、 $H_{c1}=6\text{T}$ 、 $H_{c2}=16\text{T}$ でメタ磁性転移を示している。磁化は最高磁場36Tで約 $1.5\mu_B$ に達し、ほぼ飽和している。1段目の自発磁化は $\sim 0.3\mu_B$ で飽和磁化の約5分の1の大きさであり、2段目の磁化は $\sim 0.5\mu_B$ で飽和磁化の約3分の1の大きさである。また、パルス磁場下での測定で得られた $H_{c1}=6\text{T}$ でのメタ磁性転移は、図中の破線で示すように、静磁場下での測定では、 $H_{c1}'=3\text{T}$ ですでに起こっていることがわかった。また、 H_{c1} でのメタ磁性のヒステリシスの大きさもパルス磁場下での測定より小さいことがわかった。このことは、磁化が磁場の掃引速度に関係してい

ることを示しており、実際にパルス磁場下でも磁場の掃引速度を遅くすると静磁場下での測定結果と一致することが確認された。このように磁化が磁場の変化に対して遅れて変化することは、この中間相への転移がスピンの再配列をともなって起こっていることを示唆している。

次に、c 軸方向の磁化曲線の温度依存性を図 3.4.3 に示す。4.2 K と 7 K の磁化曲線には自発磁化が観測され、両温度の曲線はともに 3 段のステップを示している。 H_{c1} は温度上昇とともに低磁場側に移動しているが、 H_{c2} はほとんど変化していない。 T_c を越えた 12 K での磁化曲線においては、自発磁化は消失している。しかし、 H_{c1} および H_{c2} でのメタ磁性は残っており、この温度では反強磁性秩序状態が出現していることがわかる。17 K では、 H_{c1} でのメタ磁性的振舞いははっきりしなくなり、ヒステリシスも小さくなる。それに対し、 H_{c2} の値はほとんど変化せず、ただ、 H_{c2} での磁化の飛びの大きさが減少している。反強磁性転移温度を越えた 24 K では、磁化はほぼ直線的に増加しているが、微分帯磁率 dM/dH - H 曲線では $H_c = 14$ T 付近に幅広い山がみられ、反強磁性秩序の short range order が残存していることを示している。30 K では、磁化にはまったく磁気秩序を示す変化はみられず、磁化は単調に増加しているだけである。

3-4-3 中性子回折

UPdIn はヘビーフェルミオン物質で、基底状態で自発磁化をも

つ強磁性物質であることが分かったが、このヘビーフェルミオン状態の形成に磁氣的相互作用がどのように関与してるかは明かではない。そこで、 $UPdIn$ の低温での磁気構造を決定し、その磁氣的相互作用を明らかにするために単結晶試料を用いた中性子回折実験を行った。測定は、室温および $4.2\text{K} \leq T \leq 25\text{K}$ の温度範囲で ω スキャン法、 $\theta - 2\theta$ スキャン法によって行った。

$UPdIn$ の多結晶試料についての中性子回折実験の結果、De Boer等は Pd, In の占める原子位置が、いままで報告されている Fe_2P 結晶構造の UTX 化合物の場合とは逆であることを指摘している。このため、今回単結晶試料を用いた実験により、この占有位置の決定も行った。

室温での $UPdIn$ の逆格子空間図を図3.4.4に示してある。図中の丸印は、実験で観測された核散乱による回折線の散乱面指数を表し、二重、三重の丸印はその散乱強度の強さの順を示している。この結果は、 $UPdIn$ の Fe_2P 結晶構造での Pd, In の占有位置の問題に明確な解答を与える。強度計算によれば、 Pd が U と同じ面の位置を占有する場合のみ (100) および (102) の面からの回折線が現れるはずである。したがって、実験で (100) および (102) の面からの回折が観測されるか否かで、 U と同一面の原子位置を占める原子が何であるかがわかる。測定の結果、図3.4.4に示すように (100) および (102) の面からの回折がはっきりと観測された。したがって、

UPdInは従来報告されている Fe_2P 結晶構造をもつUTX化合物の場合と同じ原子配列をもつことが明らかになった。

反強磁性秩序をもつ温度領域内11Kでの逆格子空間図を図3.4.5に示す。ここで、丸印、四角印は、実験で観測された核散乱、磁気散乱による回折線の散乱面指数を表している。磁気散乱回折線が核散乱回折線のサテライトとして $Q=0.4\tau$ ($\tau \propto 2\pi/c$)の波数ベクトルをもつ位置に現れている。また、磁気散乱回折線のサテライトが $\langle 00l \rangle$ 方向には現れておらず、 $\langle 10l \rangle$ 方向に沿って現れていることから、Uのもつ磁気モーメントが、 $\langle 00l \rangle$ 方向を向いていることを示している。その理由は、 $\langle 00l \rangle$ 方向の測定では、中性子の散乱ベクトルと磁気モーメントの配向方向がともに $\langle 00l \rangle$ 方向であるとき、磁気散乱強度がゼロとなるためである。これらの結果から、11K、すなわち反強磁性温度領域における磁気構造は、磁気モーメントがc面内で強磁性的に配列し、その大きさがc軸方向に沿って $Q=0.4\tau$ の波数ベクトルで変調している正弦波構造であることが明らかになった。(図3.4.6参照)

次に、強磁性秩序をもつ温度領域内5Kでの逆格子空間図を図3.4.7に示す。この温度では11Kでの散乱回折線に加えて、三角印で示される磁気散乱による回折線が現れている。この(110.2)の磁気散乱回折線は、(110.4)の回折線で示される $Q=0.4\tau$ の3次の高調波成分として指数付けすることができる。さらに、 $\langle 10l \rangle$ 核散乱回

折線の上に、0次の磁気散乱成分が現れている。これらの結果から、強磁性温度領域での磁気構造が、図3.4.6に示されるように、矩形波構造をもつ“Square-Up”構造であることがわかる。この構造では、c軸方向に上向きの磁気モーメントをもった層が磁気的単位胞内に3層、下向きの磁気モーメントをもった層が2層存在する。結局、磁気単位胞内では、上向きの磁気モーメントが自発磁化として存在し、その大きさは飽和磁化の5分の1となる。これらは磁化測定の結果とよく一致している。

強磁性転移温度 T_c および反強磁性転移温度 T_N は、磁気散乱回折線強度の温度依存性を観測することにより決めることができる。強磁性の“Square-Up”構造をもつことにより出現する(110.2)磁気散乱回折線強度および(110)磁気散乱強度、さらに反強磁性の正弦波構造をもつことを示す(110.4)磁気散乱回折線強度の温度依存性を図3.4.8に示す。(001)および(110.2)の強度は8~9Kで0となり、この温度で“Square-Up”構造が変化して強磁性成分が消失したことを示している。(110.4)の強度は21Kで0となり、この温度で正弦波構造の反強磁性が消失することを示している。これらの結果は、磁化および比熱から決められた T_c および T_N によく一致している。

3-4-4 電気抵抗

UPdIn単結晶のa軸およびc軸方向の電気抵抗の温度依存性

を図3.4.9に示す。c軸方向の電気抵抗は温度の低下とともに50K付近から増加し始め、 T_N で $d\rho/dT$ の極大値を示すが、 T_N 以下の低温でも増加し続ける。一方、a軸方向の電気抵抗は50Kからゆるやかに増加し、 T_N で折れ曲がりを示した後、急激に減少し、 T_c で再びわずかな折れ曲がりを示す。このように、電気抵抗がc軸方向では増加し、a軸方向では減少するという振舞いはこれまでの物質にはみられない特異な現象である。このような結果から T_N 以下の低温ではc軸方向には反強磁性磁気秩序によるエネルギーギャップが生じ、a軸方向すなわちc面内には磁気秩序にともなうコヒーレンスが生じているものと考えられる。

3-4-5 考察

ここで、UPdInの物性測定の結果をまとめ、ヘビーフェルミオンと磁氣的相互作用の相関について考察する。

これまでの結果より得られるUPdInの磁気相図を図3.4.10に示す。基底状態では波数ベクトル $Q=0.4\tau$ ($\tau \propto 2\pi/c$)をもつ "Square-Up"構造(SU)を示し、約 $0.3\mu_B$ の自発磁化を持っている。8.5Kを越えると、磁気構造が"Square-Up"構造から正弦波構造に変化し、反強磁性を示す。21K以上では、反強磁性秩序は消失し、長距離秩序のないいわゆる short range orderをもつ状態に移り、さらに30K以上では常磁性を示す。"Square-Up"構造($\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$)をもつ状態において磁場を加えると

$H_{c1}=3\text{T}$ 以上の磁場領域は、 c 軸に沿って $\uparrow\uparrow\downarrow$ のスピン配列をもつ状態であると考えられる。その理由は、この磁場領域で磁化が飽和磁化の3分の1の大きさをもつこと、 c 面内での磁気モーメント強磁性配列が安定であることおよび強い磁気異方性で、磁気モーメントが c 軸方向に配向している（イジング性が強い）ことなどである。すなわち、磁気構造は、 c 軸方向に化学単位胞の3倍の大きさの磁気単位胞をもち、上向きの磁気モーメントをもつ層が2層、下向きの磁気モーメントをもつ層が1層という $\uparrow\uparrow\downarrow$ の構造（F e r r i）であると判断した。さらに、 $H_{c2}=16\text{T}$ を越えた磁場領域では全部の磁気モーメントが c 軸方向に向き強磁性状態（F e r r o）となる。 T_c 以上で現れる正弦波構造をもつ領域（A F）は、Bruck等[64]の比熱測定で強磁性転移温度の磁場依存性から決定された領域である。この正弦波構造をもつ領域で磁場を加えていくと、 $8.5\text{K} \leq T \leq 15\text{K}$ では、S U相を経てF e r r i相へ転移し、さらに強い磁場でF e r r o相に転移する。 $15\text{K} \leq T \leq 21\text{K}$ では、F e r r i相へ直接転移し、その後F e r r o相に転移する。 21K 以上で現れるshort range orderの領域の境界は明確ではない。この領域での磁気モーメントは、反強磁性的な短距離秩序をもち、且つ時間的にゆらいだ状態にあると考えられる。

U P d I nは $\gamma=280\text{mJ}/\text{K}^2\text{mol}$ の大きい γ 値をもつヘビーフェルミオン物質であり、一方、約 $1.5\mu_B$ のウラン磁気モーメントの

"Square-Up" 構造をもつ強い磁性体であることが見い出された。これまでヘビーフェルミオン状態は磁氣的相互作用の存在によって破壊されると考えられているので、強い磁性とヘビーフェルミオン状態の共存は注目に値する。このことは、UPdIn が大きい磁気モーメントを持ったヘビーフェルミオン物質として新しいヘビーフェルミオン状態のカテゴリーに分類できることを意味している。また、Fe₂P 型結晶構造をもつ UTX 化合物の中で、この UPdIn がはじめてヘビーフェルミオン物質として見い出された。これは、これまでの Fe₂P 型結晶構造をもつ UTX 化合物の中で、UPdIn の格子定数が最も大きいこと、言いかえれば、d_{u-u} および d_{u-1} が大きいことと関係があると推測される。UPdIn の d_{u-u} は 3.87 Å で Hill-limit より大きく、直接の 5f-5f 波動関数の重なりは無視してよく、一方、d_{u-1} は 3.08 Å で d_{u-u} よりかなり小さいので U 原子の 5f 波動関数と Pd 原子の 4d 波動関数の f-d 混成効果が期待され、狭い f-d 混成バンドが形成されていることが予想される。また、電気抵抗の異方的な温度依存性が c 面内でコヒーレンスが生じていることを示している。このことは、U の 5f 電子の強い混成効果が c 面内で起こっているを示唆している。以上のような考察により、UPdIn では c 面内での強い混成効果により異方的なヘビーフェルミオン状態が出現しているものと考えられる。

これまで 4f 電子系の Ce 化合物においては、ヘビーフェルミオン

の理論的取り扱い、フェルミ液体論に基づき多体効果を取り入れ、強い電子相関をもった系としてなされている。そこでは、Ceの4f電子と伝導電子状態とで形成される混成バンドを占める電子は、f電子間の大きいクーロン反発力による強い電子相関のため、 $10^2 \sim 10^3$ もの質量増大効果を伴ったフェルミ液体を形成し、ヘビーフェルミオン状態になると考えられている。しかし、このようなCe系のヘビーフェルミオン状態形成の理論は未だ十分には確立されていない。U化合物においても、Uが化合物中で5f電子を2~3個もつので、Ce化合物の場合より理論的取り扱いが一層複雑であり、現在のところU系の特徴を考慮した多体効果の理論的研究は、ほとんどなされていない状況である。このため、現時点ではUPdInのヘビーフェルミオン状態のこれ以上の検討は困難である。

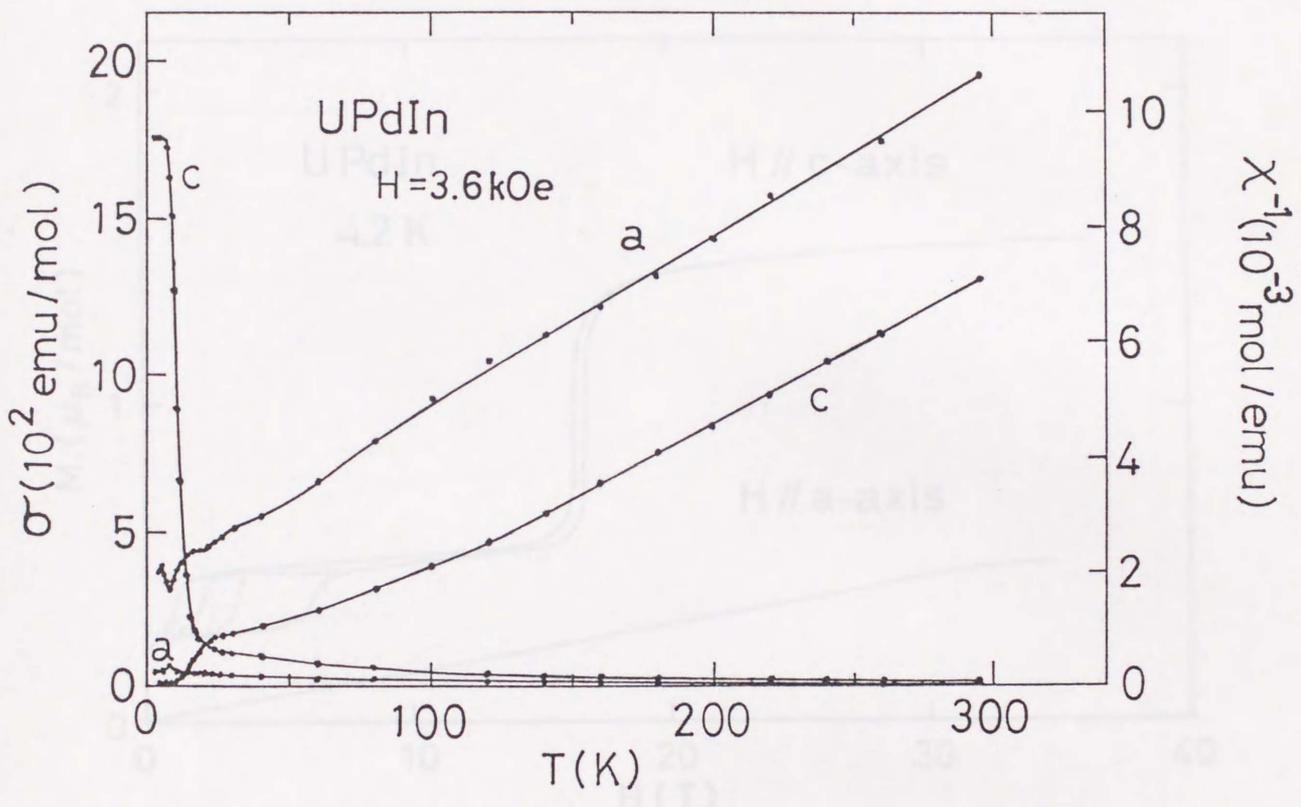


図 3.4.1 UPdIn 単結晶の磁化および逆帯磁率の温度依存性

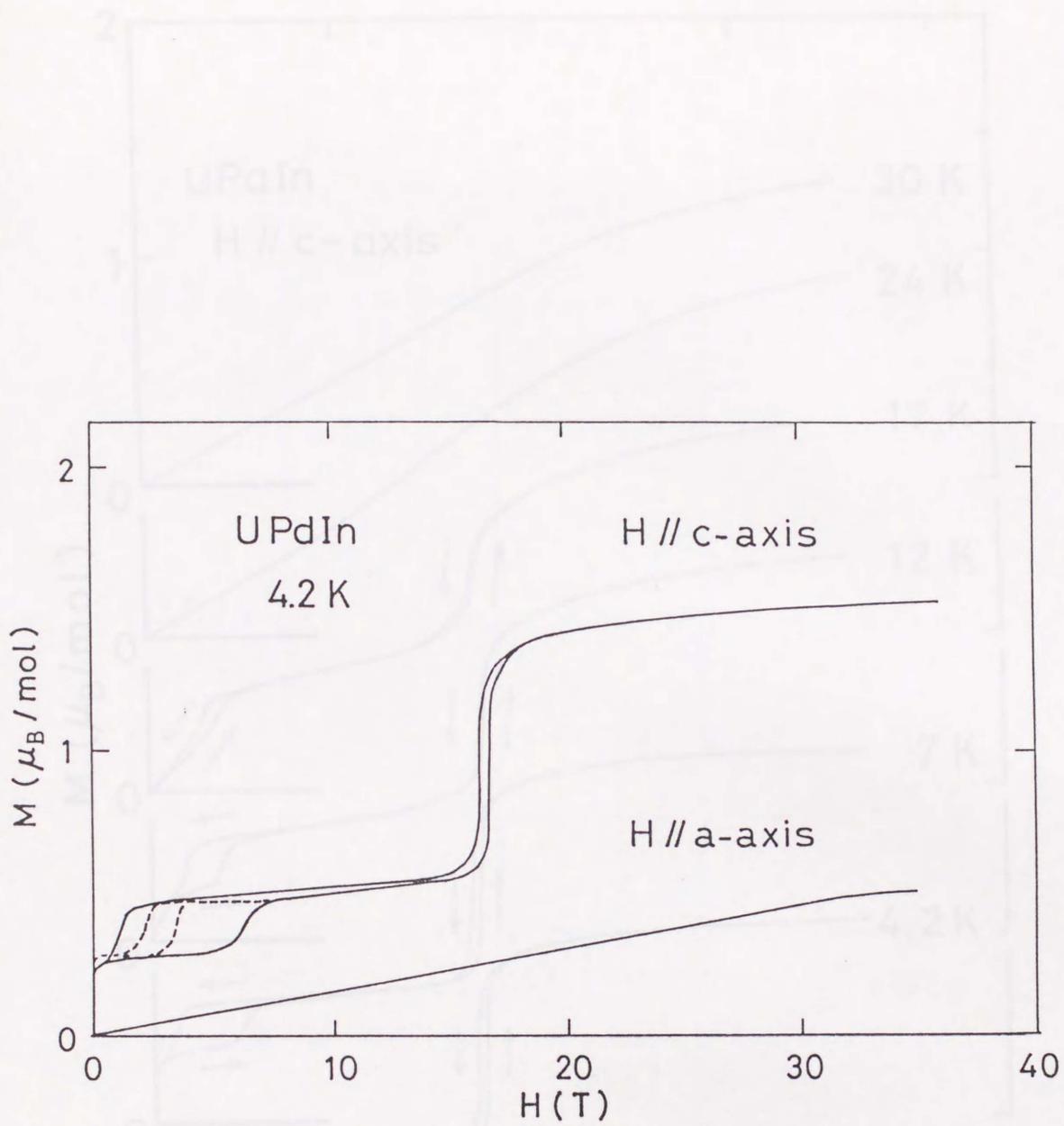


図 3.4.2 4.2 K での UPdIn 単結晶の磁化の磁場依存性

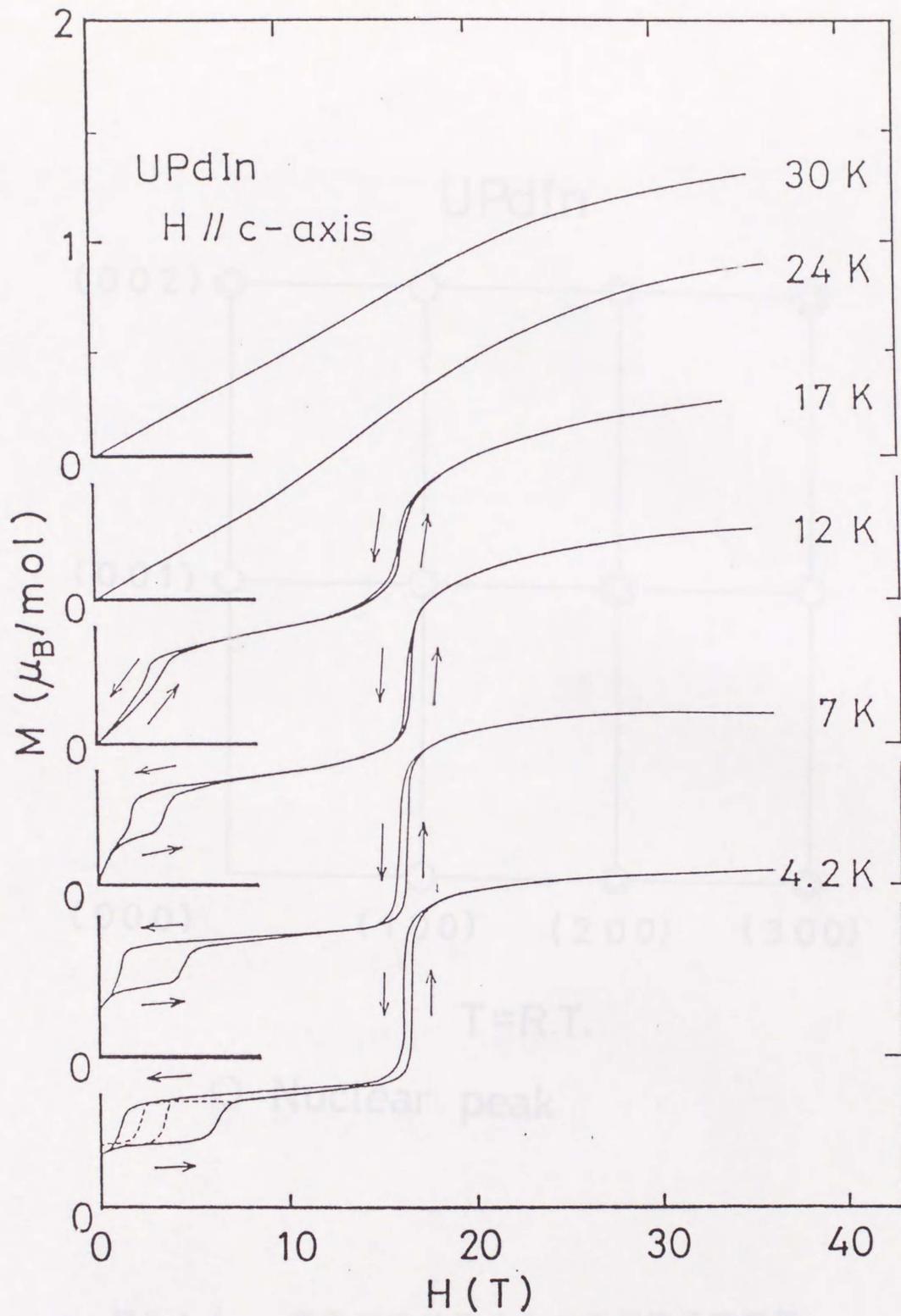


図 3.4.3 UPdIn の H // c 軸の磁化曲線の温度変化

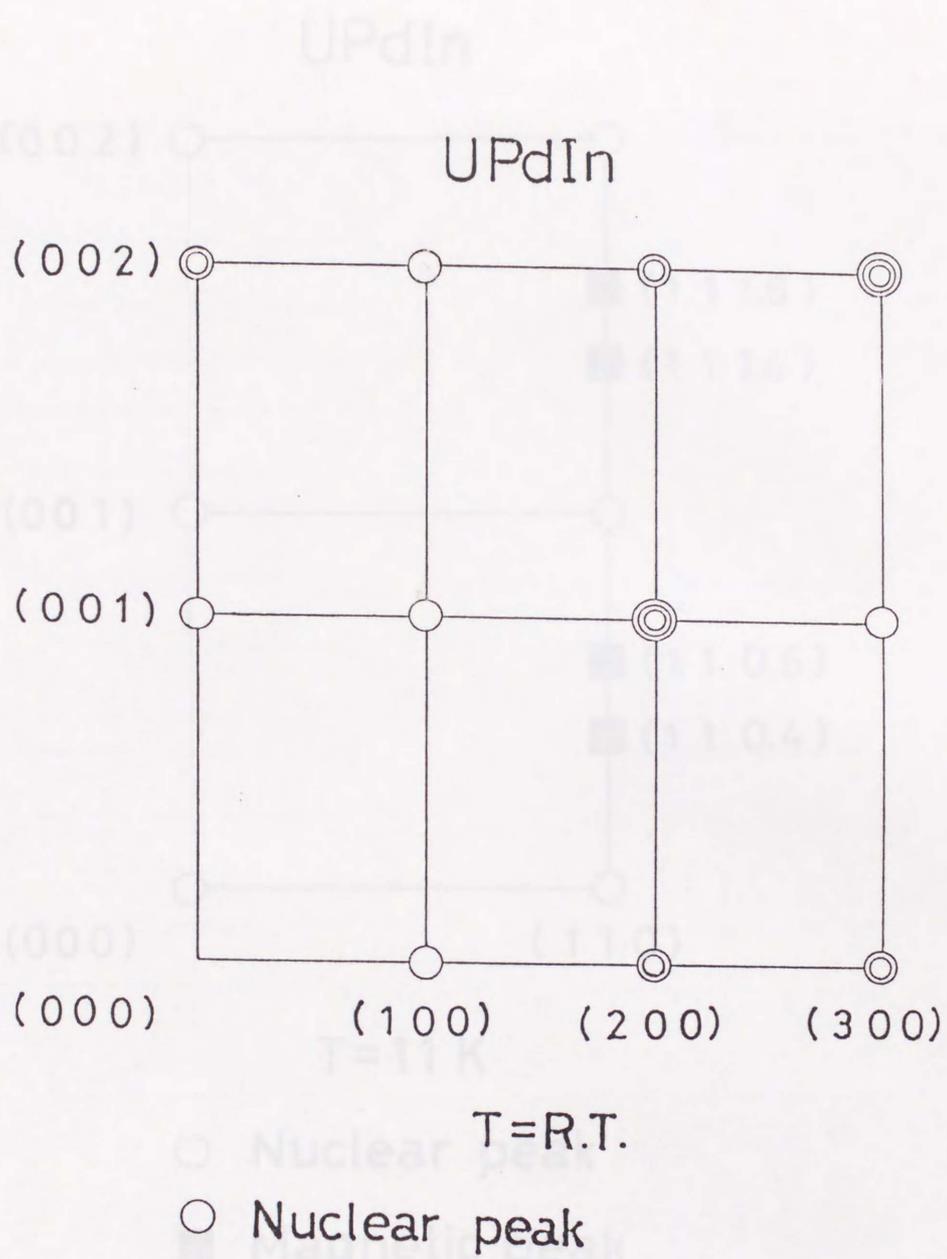
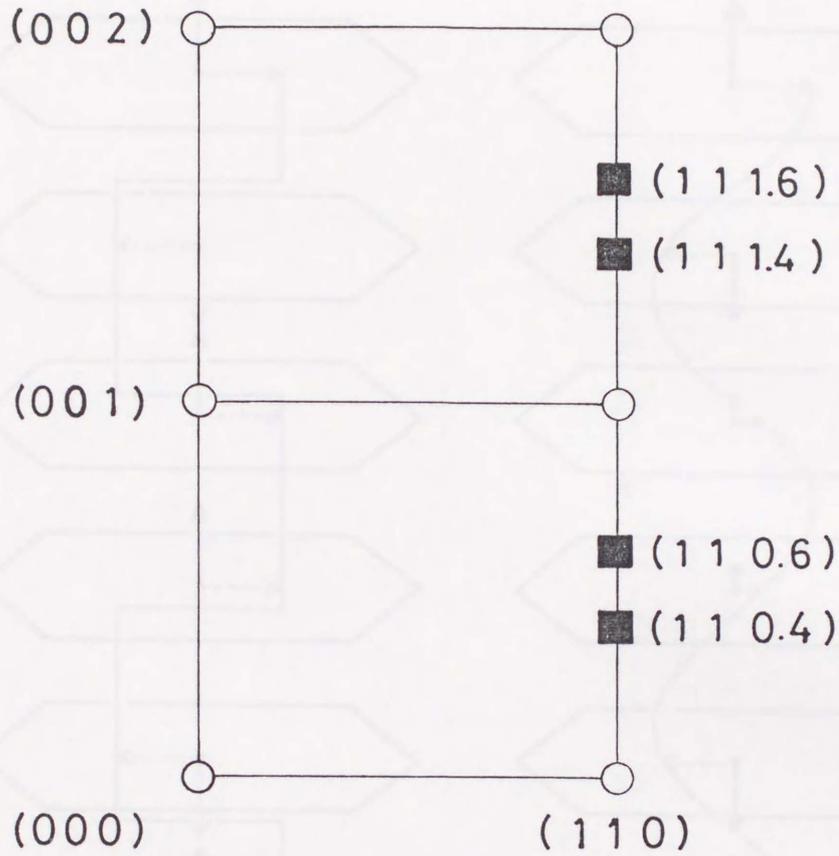


図 3.4.4 室温での UPdIn の逆格子空間図

UPdIn

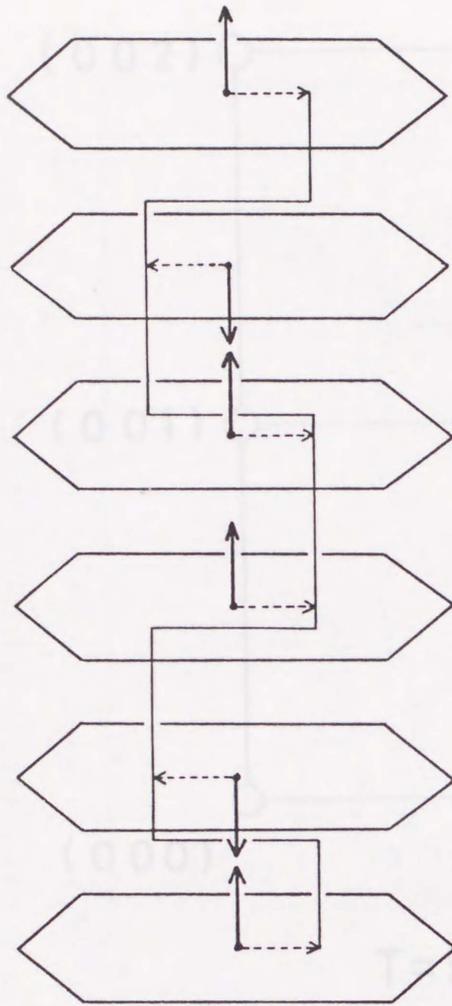


T=11 K

○ Nuclear peak

■ Magnetic peak

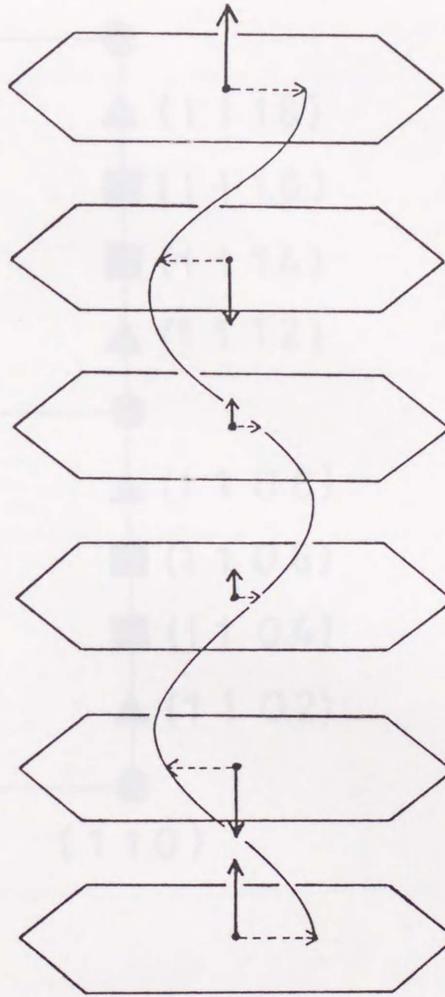
図 3.4.5 11 K での UPdIn の逆格子空間図



$T < 8.5\text{K}$

"Square-Up" 構造

$$Q = 0.4\tau$$

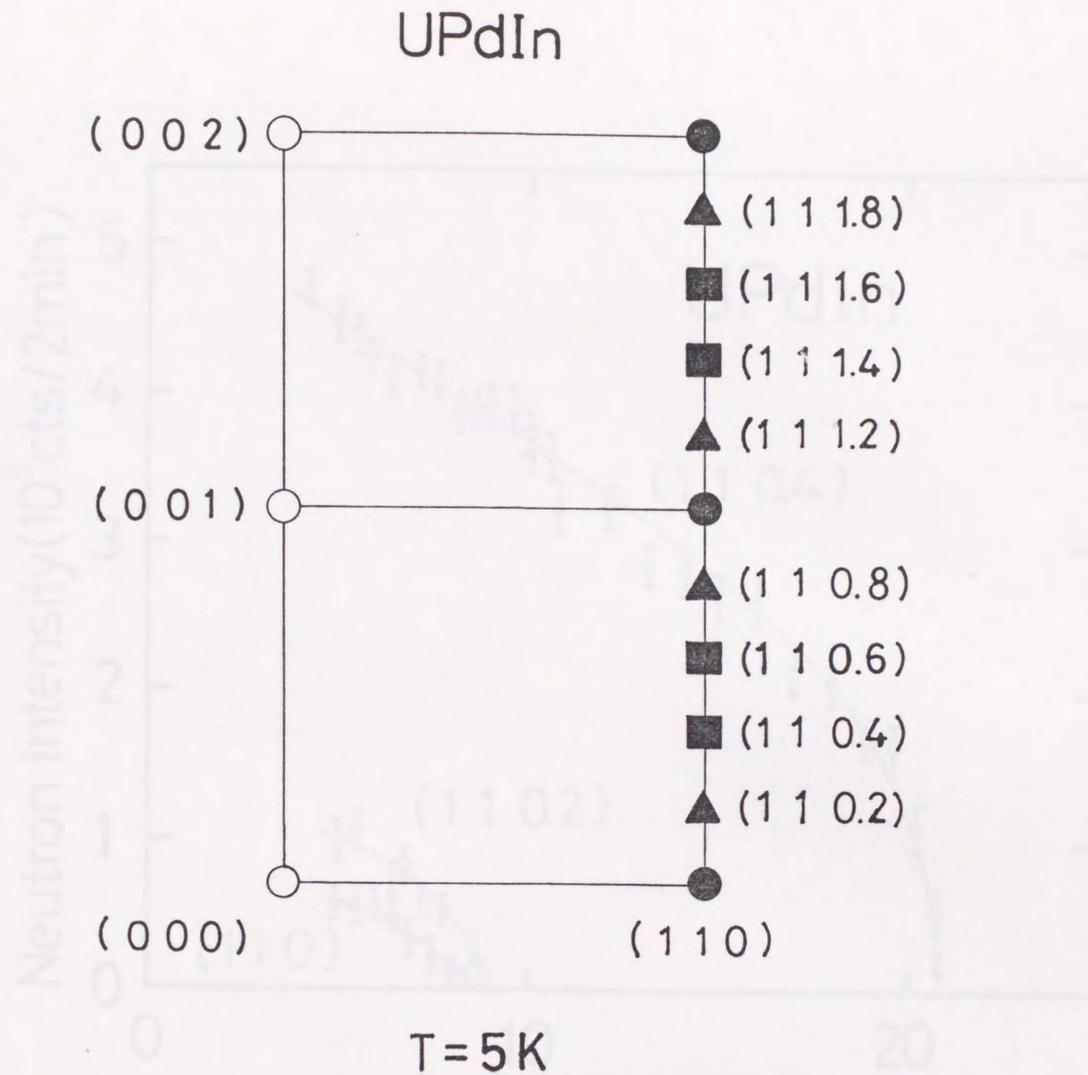


$8.5\text{K} < T < 21\text{K}$

正弦波構造

$$Q = 0.4\tau$$

図 3.4.6 UPdIn の磁気構造



- Nuclear peak
- Magnetic + Nuclear peak
- , ▲ Magnetic peak

図 3.4.7 5K での UPdIn の逆格子空間図

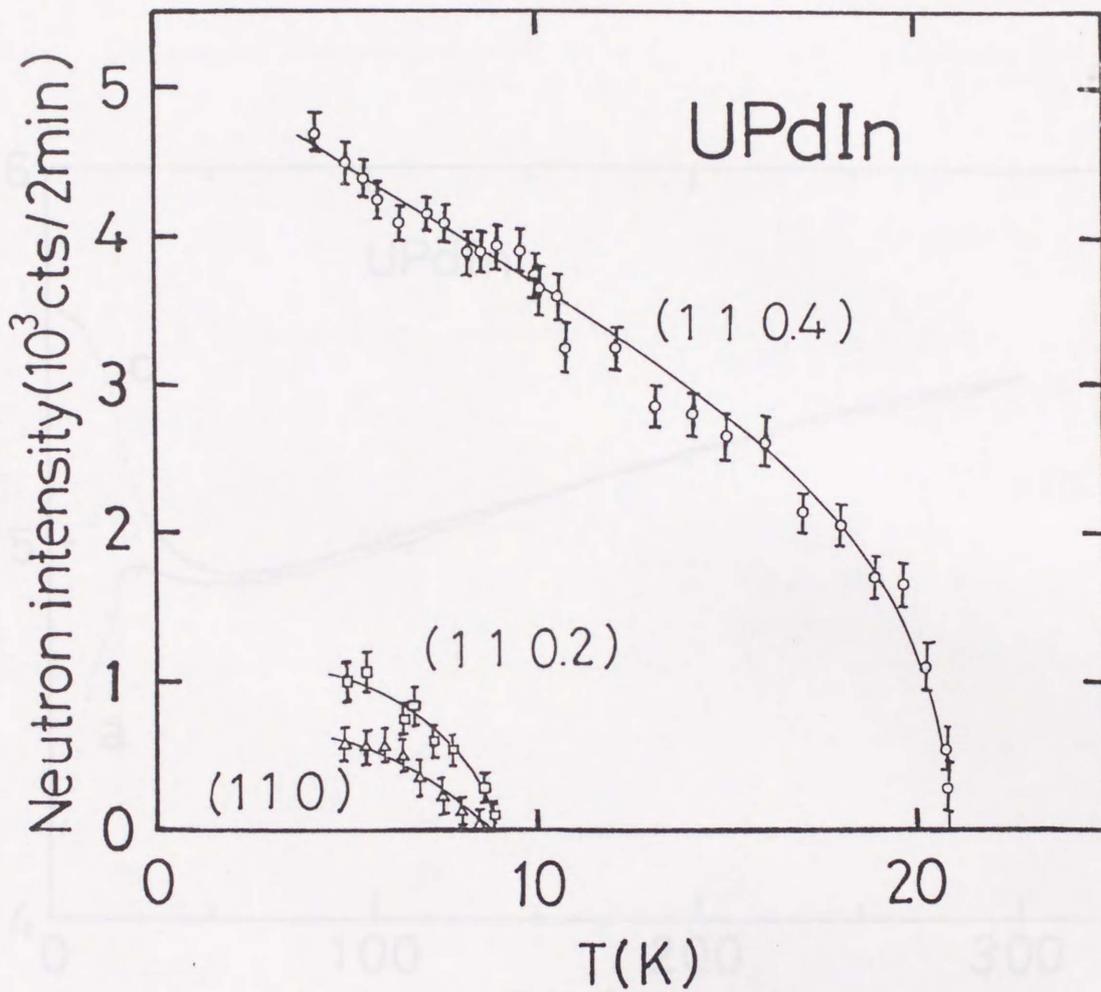


図 3.4.8 UPdIn の磁気散乱強度の温度依存性

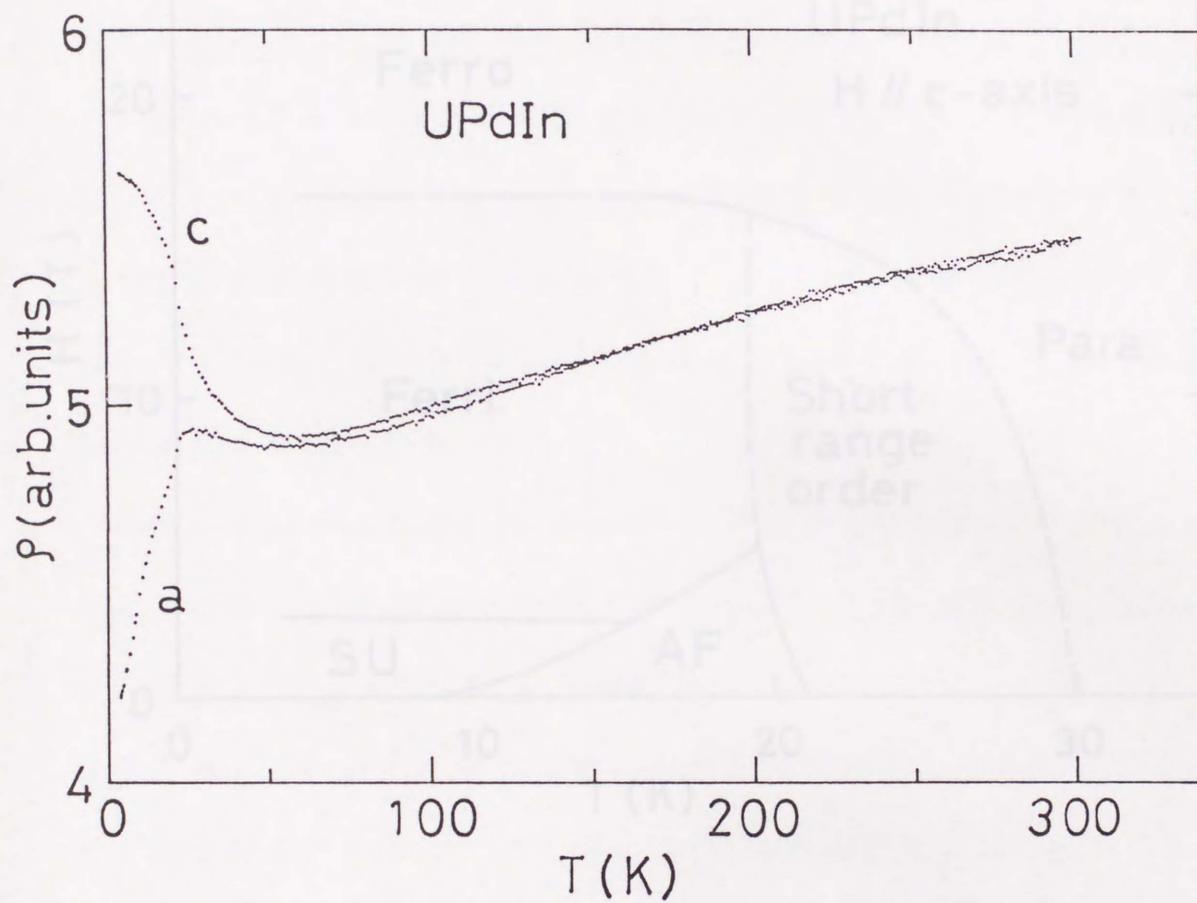


図 3.4.9 UPdIn 単結晶の電気抵抗

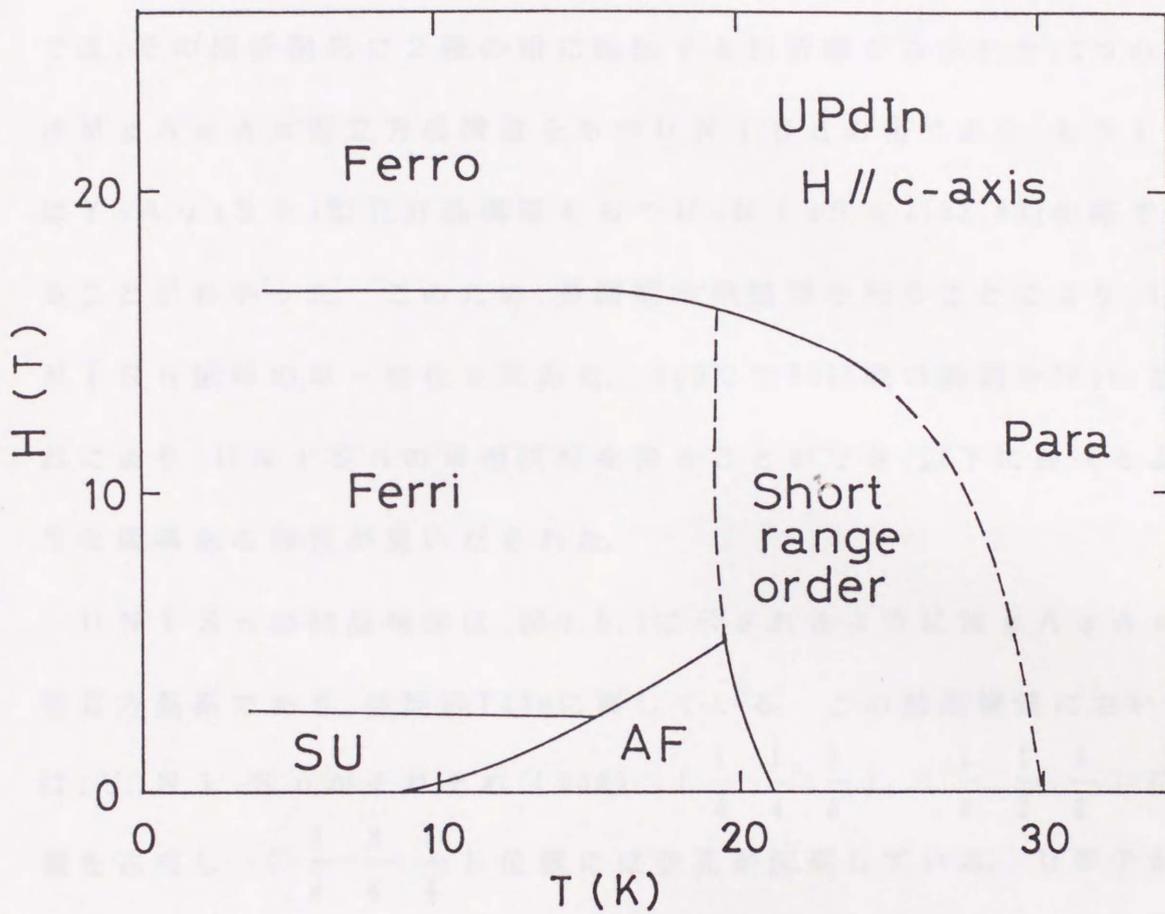


図 3.4.10 UPdIn の磁気相図

3-5 U N i S n の物性

3-5-1 結晶構造

U N i S n のアーク溶解後の as cast 試料についての X 線回折測定では、その回折図形に 2 種の相に起因する回折線がみられた。1 つの相は M g A g A s 型立方晶構造をもつ U N i S n の相であり、もう 1 つは $Y_3 A u_3 S b_4$ 型立方晶構造をもつ $U_3 N i_3 S n_4$ [82, 83] の相であることがわかった。このため、長期間の熱処理を行うことにより、U N i S n 試料の単一相化を試みた。800°C で 90 日間の焼鈍を行い、これにより、U N i S n の単相試料を得ることができ、以下に述べるような興味ある物性が見いだされた。

U N i S n の結晶構造は、図 3.5.1 に示されるように M g A g A s 型立方晶系であり、空間群 $F43m$ に属している。この結晶構造においては、U, N i, S n がそれぞれ (000) , $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 位置を占有し、 $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$ 位置には空孔が配列している。U 原子が立方晶構造を反映して三次元的に、かつ等方的に配列している点の特徴である。X 線回折の結果、格子定数 $a = 6.407 \text{ \AA}$ が得られ、この値は Buschow 等 [65] の値よりわずかに大きい。近接 U-U 間距離 d_{u-u} は 4.53 \AA で Hill-limit よりかなり大きく、これまで報告されている U 化合物の中でも大きい値である。また、U 原子と最近接原子 (N i 原子) との原子間距離 d_{u-i} は 2.77 \AA で、本研究の化合物の中で最も小さい。この構造のもう 1 つの特徴は、N i 原子と空孔の秩序配列である。

Ni原子は空間的に非対称に配列しているが、このような非対称配列は、この構造をもつ化合物のバンド構造に重要な影響を与えることが同じ構造をもつNiMnSbのバンド構造計算に関連して指摘されている[84]。

3-5-2 電気抵抗

UNiSnの電気抵抗の温度依存性を図3.5.2に示す。図中の曲線aおよびbは、それぞれ1ヶ月間熱処理した試料aおよび3ヶ月間熱処理した試料bについての結果である。a, b両試料の電気抵抗は、温度の低下とともに半導体的に増加し、50K付近で極大を示した後、約2桁急激に減少し、金属的になる。50K付近の半導体-金属転移は、熱処理時間の長い試料bでより鋭く起こっている。これは、MgAgAs型結晶構造でのNi原子と空孔の規則配列度の差違に起因するものと考えられ、電気抵抗への顕著な熱処理効果がみられる。図には同じ結晶構造をもつThNiSnの電気抵抗の温度依存性も示されている。5f電子をもたないThNiSnでは、半導体-金属転移は現れていない。このことは、Uの5f電子が半導体-金属転移の機構に重要な寄与をしていることを示唆している。

図3.5.2の挿入図に、UNiSnおよびThNiSnの $\ln \rho - 1/T$ 曲線を示す。高温領域では、いずれも直線的であり、活性化型の半導体的温度依存性 $\rho \propto \exp(E_g/2k_B T)$ を示している。ここで、 E_g はバンドのエネルギーギャップである。直線部分の傾きから評価

される E_g の値は、 $UNiSn$ の a, b で約 80meV 、 $ThNiSn$ で約 70meV であり、両系でほぼ等しい。このことは、活性化型の半導体的振舞いが $5f$ 電子には関係なく、 $MgAgAs$ 型構造に起因することを示している。Takegahara等 [86]による $ThNiSn$ のバンド構造の計算では、フェルミエネルギー位置にエネルギーギャップが存在するという結果が得られており、上述の実験結果とよく一致している。しかし、 $UNiSn$ については、現在満足すべきバンド構造計算は報告されていない。

3-5-3 帯磁率

$UNiSn$ の帯磁率の温度依存性を図 3.5.3 に示す。130 K 以上の高温領域では、帯磁率はキュリーワイス則に従い、有効磁気モーメントおよび常磁性キュリー温度はそれぞれ $\mu_{\text{eff}} = 3.15\mu_B$ および $\theta_p = -58\text{K}$ である。温度の低下と共に、半導体-金属転移温度 45 K 付近で、あたかも強磁性への転移を示唆するような上への折れ曲がりを示す。図 3.5.3 の挿入図に、4.2 K で 1 T までの低磁場中で SQUID を用いて得られた磁化曲線を示す。曲線は直線的であり、 $4.0 \times 10^{-5}\mu_B$ 以上の強磁性成分は検出されず、反強磁性基底状態を示唆している。

3-5-4 磁化

$UNiSn$ の 4.2 K での強磁場中の磁化の磁場依存性を図 3.5.4 に示す。磁化はほぼ直線的に増加しており、最高磁場 $H = 36\text{T}$ までメタ磁性等の異常な変化を示さない。この結果からは、 $UNiSn$ の基底

状態が反強磁性、または常磁性であることが示唆される。

3-5-5 熱電能

UNiSnの熱電能の温度依存性を図3.5.5に示す。UNiSnの熱電能は室温で $-42\mu\text{V}/\text{K}$ であり、他の化合物の値に比べて非常に大きい負の値を示す。試料a、bの熱電能の温度依存性はほぼ同じ振舞いを示しているが、長時間熱処理した試料の曲線がより顕著な変化を示している。低温になるに従い、試料bの熱電能は大きくなり、約100Kでゼロになる。その後、電気抵抗が最大となる50K直下から急増し、半導体-金属転移とともに43Kで鋭いピークを作り、さらに35Kから再び上昇し、小さな極大を示したのちゼロに向かう。43Kでの鋭いピークは、フェルミエネルギーでの状態密度の急激な変化を示唆している。

3-5-6 比熱

低温でのUNiSnおよびThNiSnの比熱の温度依存性を図3.5.6に示す。ここで、黒丸および破線はそれぞれUNiSnおよびThNiSnの比熱である。また、白丸はUNiSnの比熱からThNiSnの比熱を差し引いた磁気比熱 C_m/T を示している。

UNiSnの比熱および磁気比熱 C_m/T の温度依存性には、半導体-金属転移に伴う Δ 型の異常が明確に現れている。この異常は、通常観測される Δ 型の異常に比べて、低温側の立ち上がりの方がより急激である。このことは、この転移がフェルミエネルギーでの電子状態密度の急激

な変化を伴っていることを示唆しており、熱電能の結果と矛盾しない。また、磁気比熱 C_m/T の異常は、明らかに半導体-金属転移が磁気秩序を伴って起こることを示している。UNiSn および ThNiSn の比熱 C/T の T^2 に対するプロットを図 3.5.7 に示す。このグラフの直線部分を 0 K に外挿した切片の値から、UNiSn では $\gamma = 20 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ 、ThNiSn では $\gamma = 0.9 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ と評価される。

3-5-7 熱膨張

UNiSn の熱膨張の温度依存性を図 3.5.8 に示す。熱膨張は半導体-金属転移および磁気転移に対応する温度で 3×10^{-5} 程度の小さな不連続変化を示し、この転移が一次転移であることを示している。しかし、不連続変化の小さい値は、この転移で結晶構造の変化や格子の大きい変形が起こらないことを示している。挿入図の熱膨張係数 α の温度依存性も転移温度で明らかな Δ 型に近い異常を示している。

3-5-8 中性子回折

UNiSn の磁氣的基底状態を決定し、その基底状態と半導体-金属転移との関係を明らかにする目的で、多結晶粉末試料による中性子回折測定を行った。

9 K および 77 K での UNiSn の中性子回折図形を図 3.5.9 に示す。77 K での回折図形に MgAgAs 型立方晶構造の特徴である (111) および (311) 回折線が明確に観測されている。これら核散乱線の回折強度を計算強度とともに表 3.5.1 に示す。各実験値は計算値とよく

一致しており、このことから、 $UNiSn$ のMgAgAs型結晶構造において、Ni原子と空孔が規則的に配列していることが確認された。回折図形には不純物相の $U_3Ni_3Sn_4$ による回折線も観測されており、試料が約9%の $U_3Ni_3Sn_4$ 相を含むことが見い出された。また、A1の回折線も観測されているが、これは試料取り付け台および低温測定用クライオスタットのアリミニウム部分によるものである。9Kでの回折図形には77Kの回折線に加えて磁気散乱線が観測される。これらの磁気散乱線は化学単位胞に基づく面指数で指数付けできることから、磁気単位胞は化学単位胞と同等であることが分かる。また、磁気散乱線が核散乱線とは分離して現れていることから反強磁性的に配列した磁気構造をもつと判断される。回折強度の温度補正を行ったのち、9Kでの回折線強度から77Kでの回折線強度を差し引いた回折図形を図3.5.10に示す。これらの回折線はすべて磁気散乱線と考えることができ、(110)、(210)、(211)、(221)、(310)と指数づけできる。しかし、(100)磁気散乱回折線は現れていない。これは磁気モーメントの方向が $\langle 100 \rangle$ 方向であり、中性子の散乱ベクトルの方向と平行であることによるものと解釈される。また、メスバウアー効果の測定でSn核位置に大きい内部磁場 $H_{hf}=740\text{ kOe}$ が存在すること[65]を考慮して、 $UNiSn$ の基底状態での磁気構造は、図3.5.11に示すタイプIの反強磁性構造であることが結論される。この磁気構造では、磁気モーメントは(100)面内で強磁性的に配列

しており、隣接(100)面の磁気モーメントは互いに反強磁性的に結合している。

次に磁気回折線の積分強度からUNiSnのU原子当りの磁気モーメントを評価した。U原子の磁気モーメント μ_m と磁気形状因子 $f_m(Q)$ の積 $\mu_m f_m(Q)$ が各磁気散乱ピークに対して評価され、その値 $\mu_m f_m(Q)$ を $\sin\theta/\lambda$ の関数としてプロットしたものが図3.5.12である。図中の実線は次式を用いて測定を合わせたものである。

$$f_m(Q) = \langle J_0 \rangle + \sum_{j=2}^4 C_j \langle J_j \rangle \quad (3.2)$$

ここで、 $\langle J_0 \rangle$ 、 $\langle J_j \rangle$ は U^{4+} 自由イオンの5f電子の動径波動関数による球面ベッセル関数の期待値である[85]。 C_j はUNiSnの測定値に合わせて得られる係数で、ここでは、 $C_2=1.1$ 、 $C_4=0.0$ を用いた。U原子のもつ磁気モーメントは、この実線を $\sin\theta/\lambda \rightarrow 0$ に外挿した値として求められ、約 $1.55\mu_B/U$ と評価できる。この値は、Albers等(1987)[70]のバンド計算で得られた $1.99\mu_B/U$ より小さく、Yethiraj等(1989)[82]の中性子回折実験で得られた $(1.42 \pm 0.03)\mu_B/U$ よりわずかに大きい。また、4.2Kの磁化測定($H=36T$)で得られた $0.8\mu_B/U$ の磁気モーメントの約2倍の大きさであることを付記しておく。破線は U^{4+} 自由イオンの計算値を示したもので、測定値は、 $\sin\theta/\lambda$ に対してこの破線よりも速く減少している。これは、混成効

果に起因する5f電子の空間的広がりが、自由イオンの状態よりも大きいことを示している。

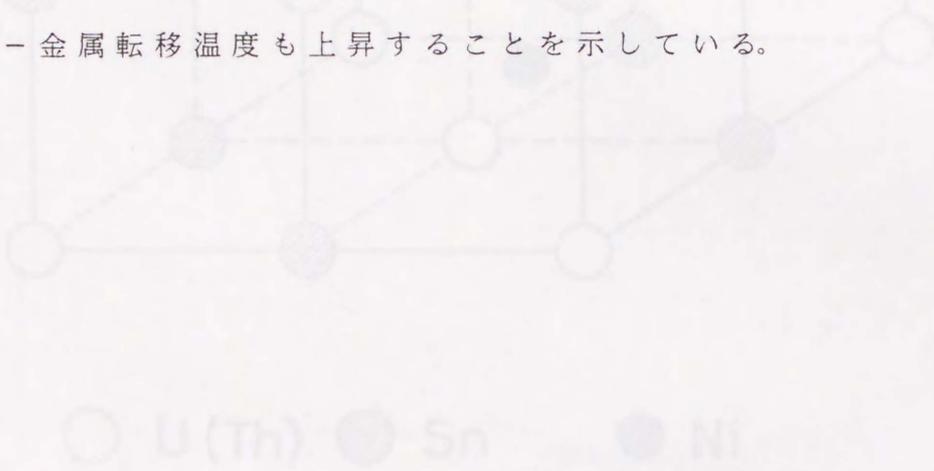
3-5-9 磁気抵抗効果

UNiSnの半導体-金属転移がスピンのゆらぎとどのような関係をもっているかを調べるため、電気抵抗の磁場依存性の測定を行った。その結果を図3.5.14に示す。電気抵抗は磁場の増加に伴って減少しており、スピンのゆらぎが抑制されたことによる効果が現れたものと考えられる。しかし、電気抵抗の急激に減少している温度範囲で、 $d\rho/dT$ が最大となる温度で定義した転移温度は約45Kであり、ほとんど磁場に依存しないことがわかった。このことから、スピンのゆらぎはこの半導体-金属転移に対してそれほど重要な影響を与えていないと判断できる。さらに、高温での半導体的温度依存性の原因であるエネルギーギャップの大きさは、 $H=13.5T$ の磁場下でもゼロ磁場の値とほとんど変わらないことが見いだされた。

3-5-10 電気抵抗の圧力依存性

UNiSnの電気抵抗の圧力依存性を図3.5.15に示す。全測定温度範囲で電気抵抗は加圧とともに減少する。挿入図に示すように、室温での抵抗は1kbarあたり1.3%の割合で減少する。 $\ln\rho-1/T$ 曲線の圧力変化を図3.5.16に示す。図にみるように、加圧によって曲線の直線部分の傾きがゆるやかになる。直線部分の勾配から見積られるエネルギーギャップ E_g は、加圧に対し $dE_g/dP=-0.6meV/$

k b a r の割合で減少する。この値から、約 100 k b a r の圧力下ではギャップが消失し、電気抵抗は金属的に振舞うことが予想される。半導体 - 金属転移温度付近の電気抵抗の圧力依存性を図 3.5.17 に示す。図中の矢印で示すように $d\rho/dT$ の最大の温度で定義された半導体 - 金属転移温度は、圧力の増加とともに 0.5 K/k b a r の割合で上昇する。電気抵抗の圧力依存性は、磁場依存性に比べてより顕著である。これらの結果は、電気抵抗の温度依存性がエネルギーギャップの大きさに強く依存すること、また、このギャップが小さくなれば、半導体 - 金属転移温度も上昇することを示している。



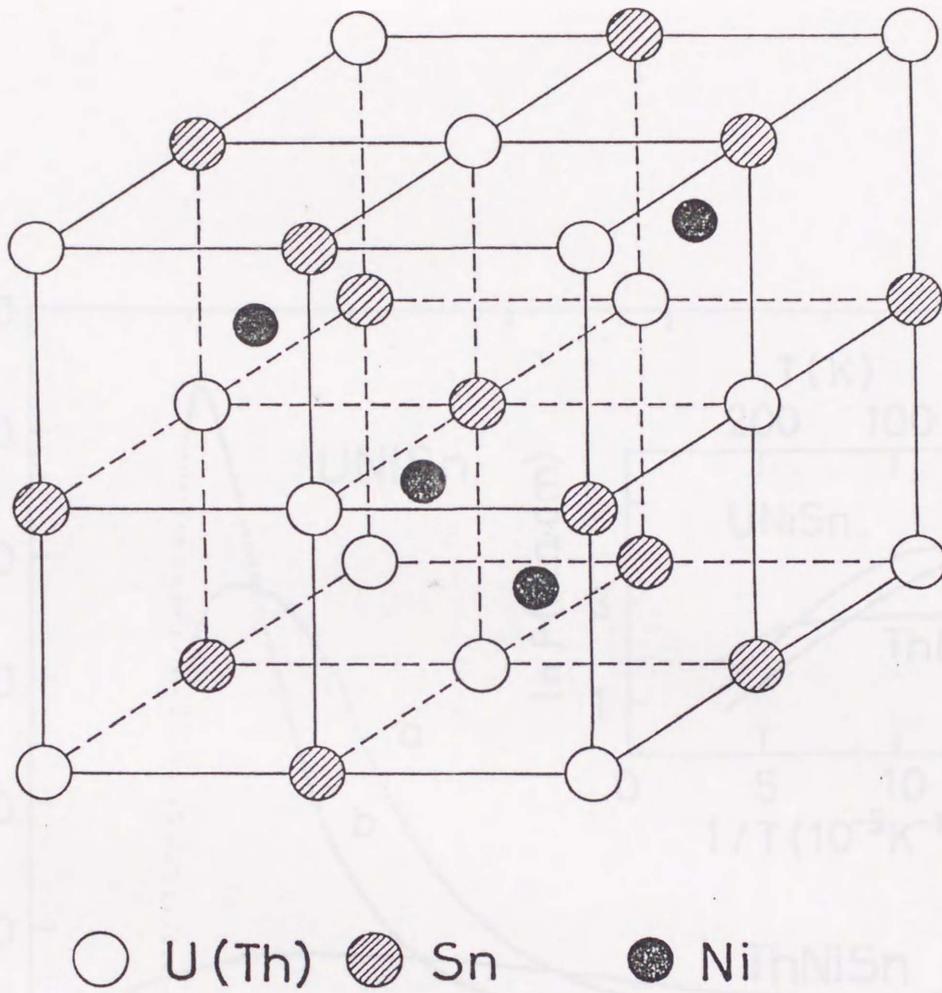


図 3.5.1 UNiSn の結晶構造 (MgAgAs 型)

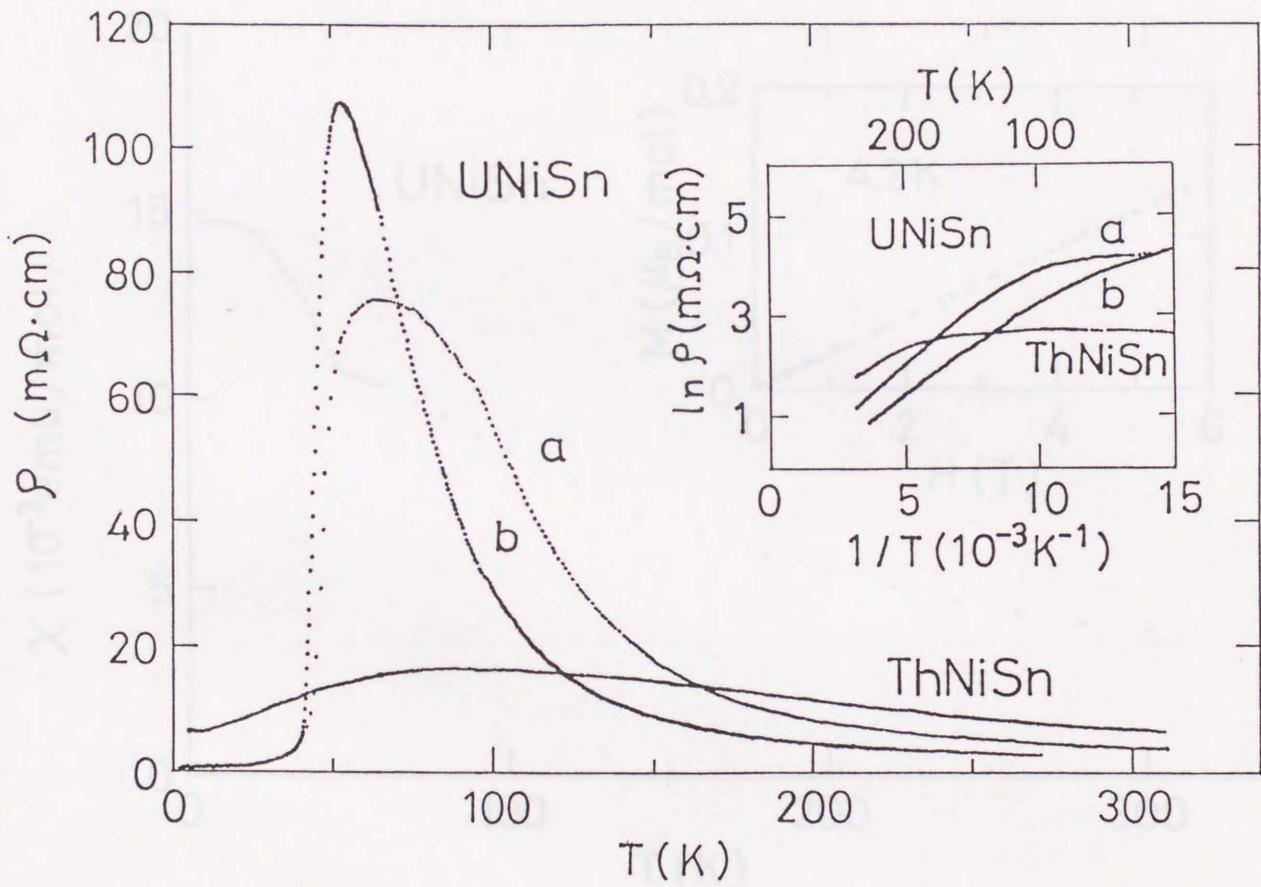


図 3.5.2 UNiSn および ThNiSn の電気抵抗の
温度依存性

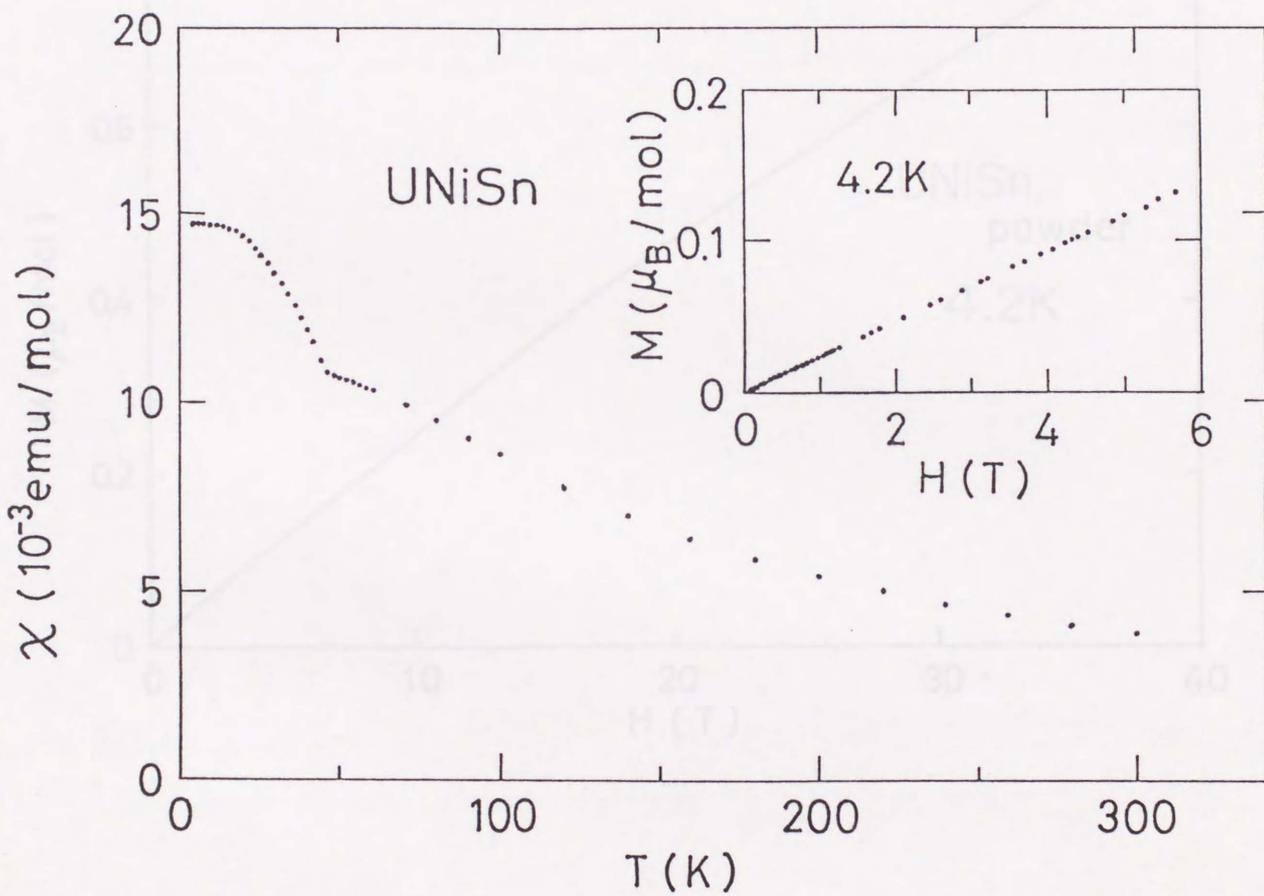


図 3.5.3 UNiSn の帯磁率の温度依存性

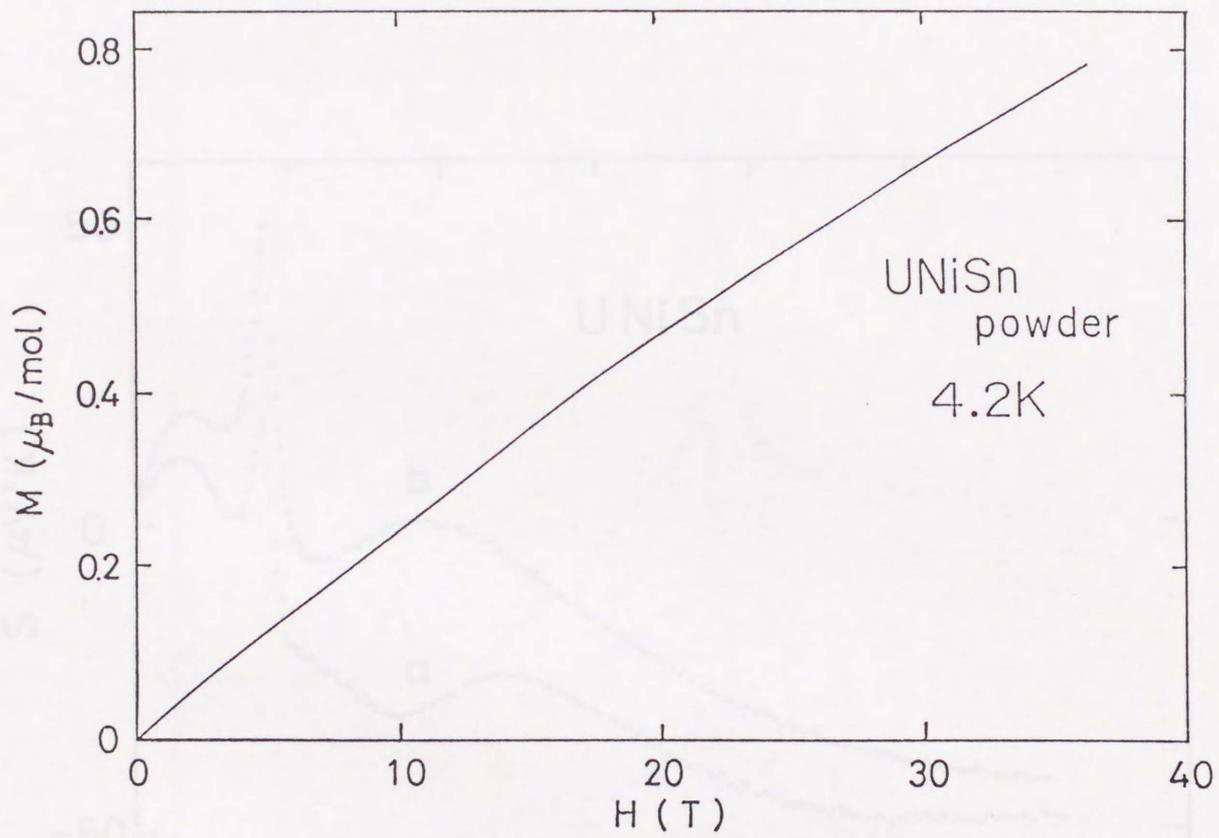


図 3.5.4 4.2K での UNiSn の磁化の磁場依存性

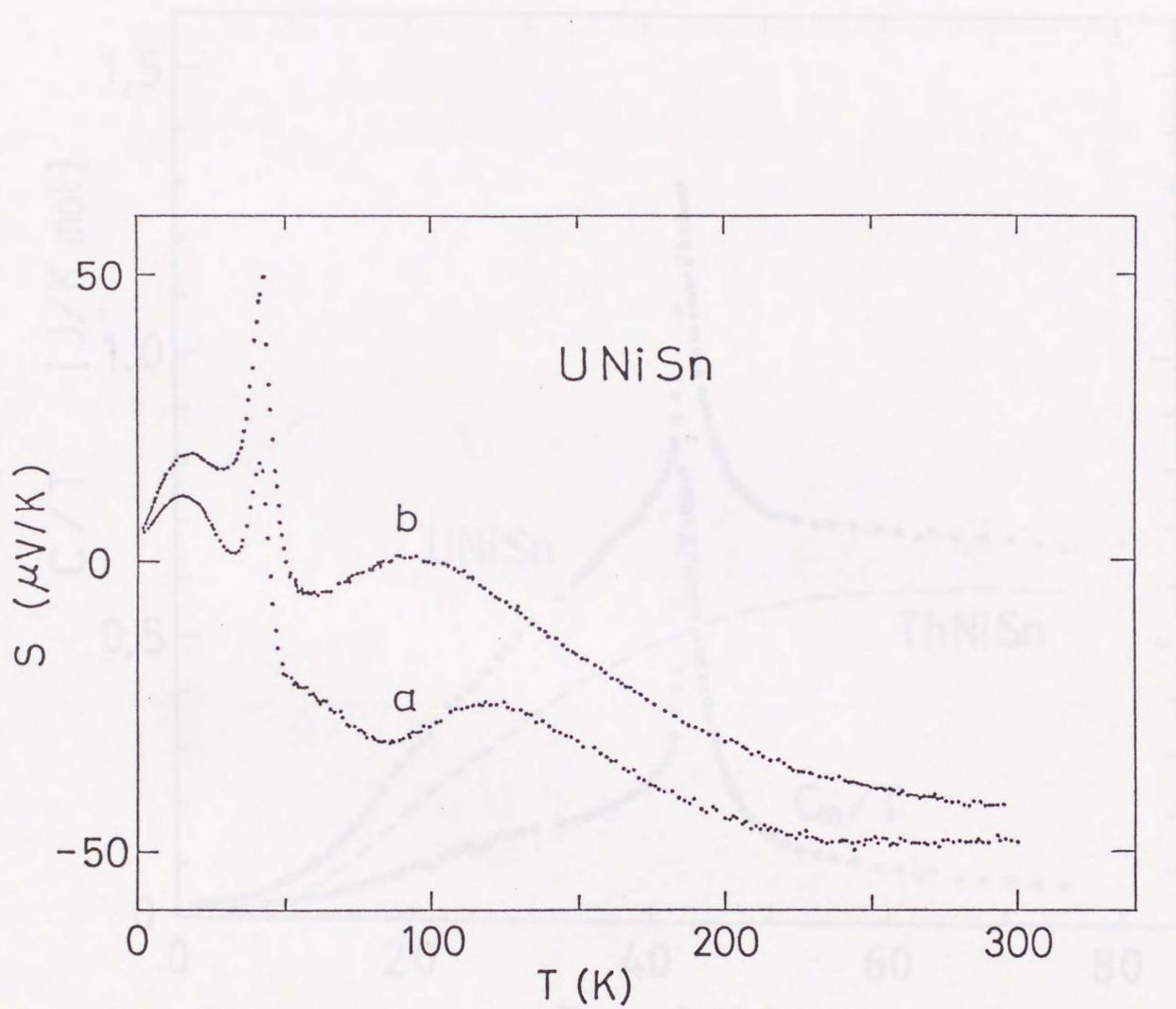


図 3.5.5 UNiSn の熱電能の温度依存性

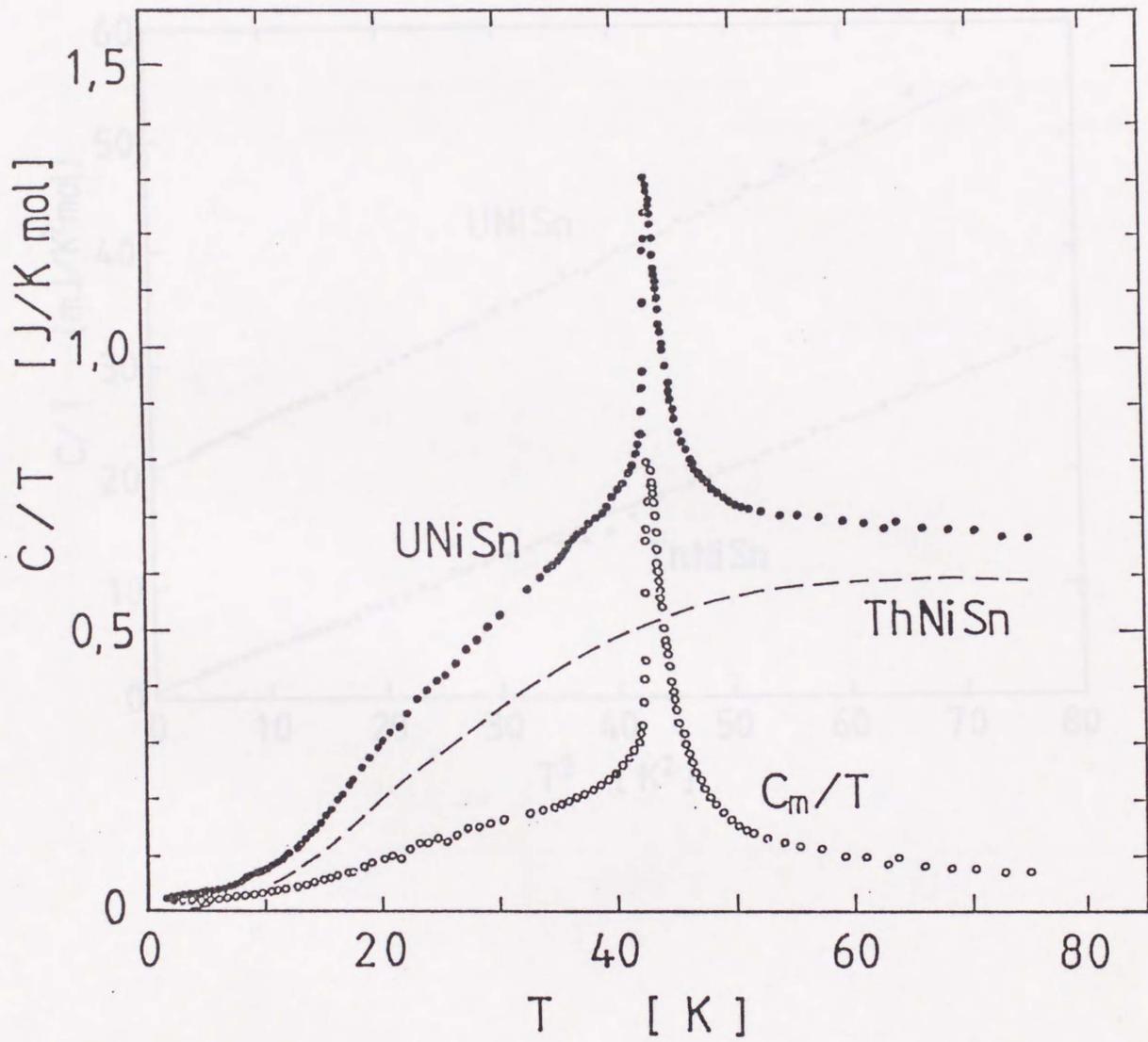


図 3.5.6 UNiSn および ThNiSn の比熱の温度依存性

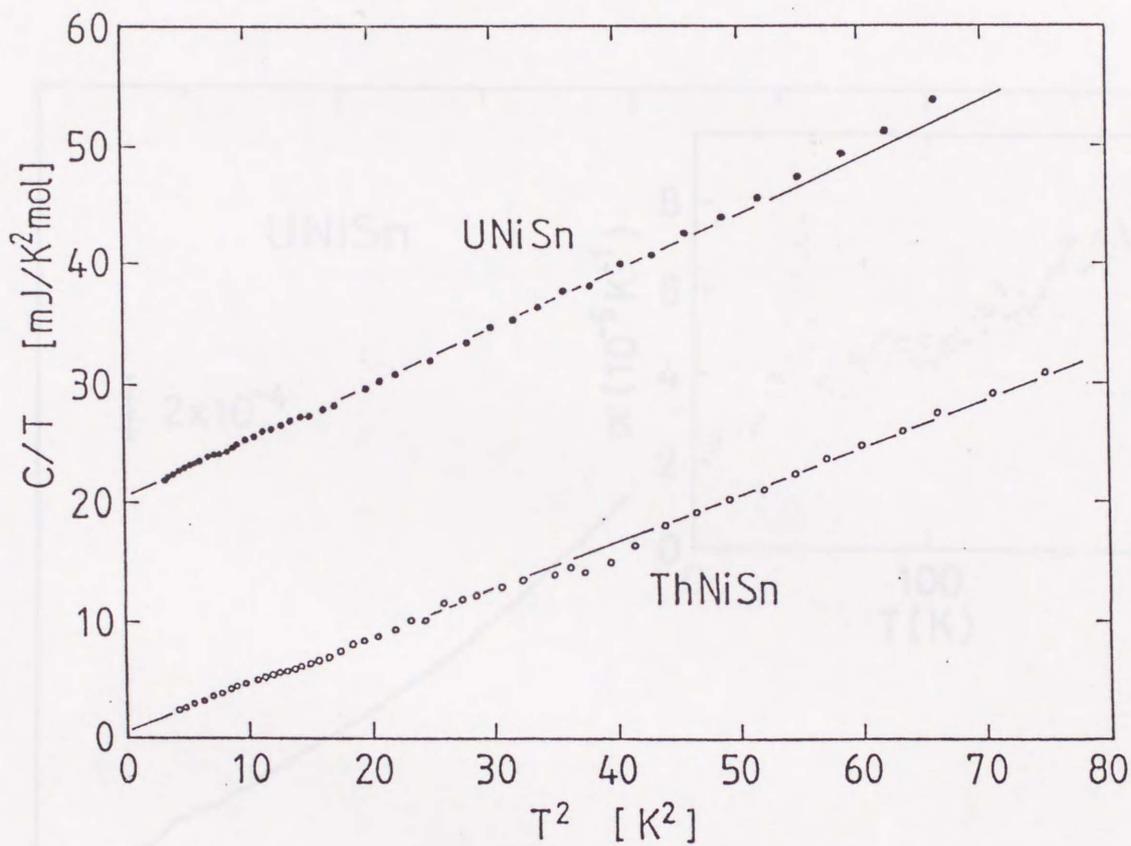


図 3.5.7 UNiSn および ThNiSn の $C/T - T^2$ 曲線

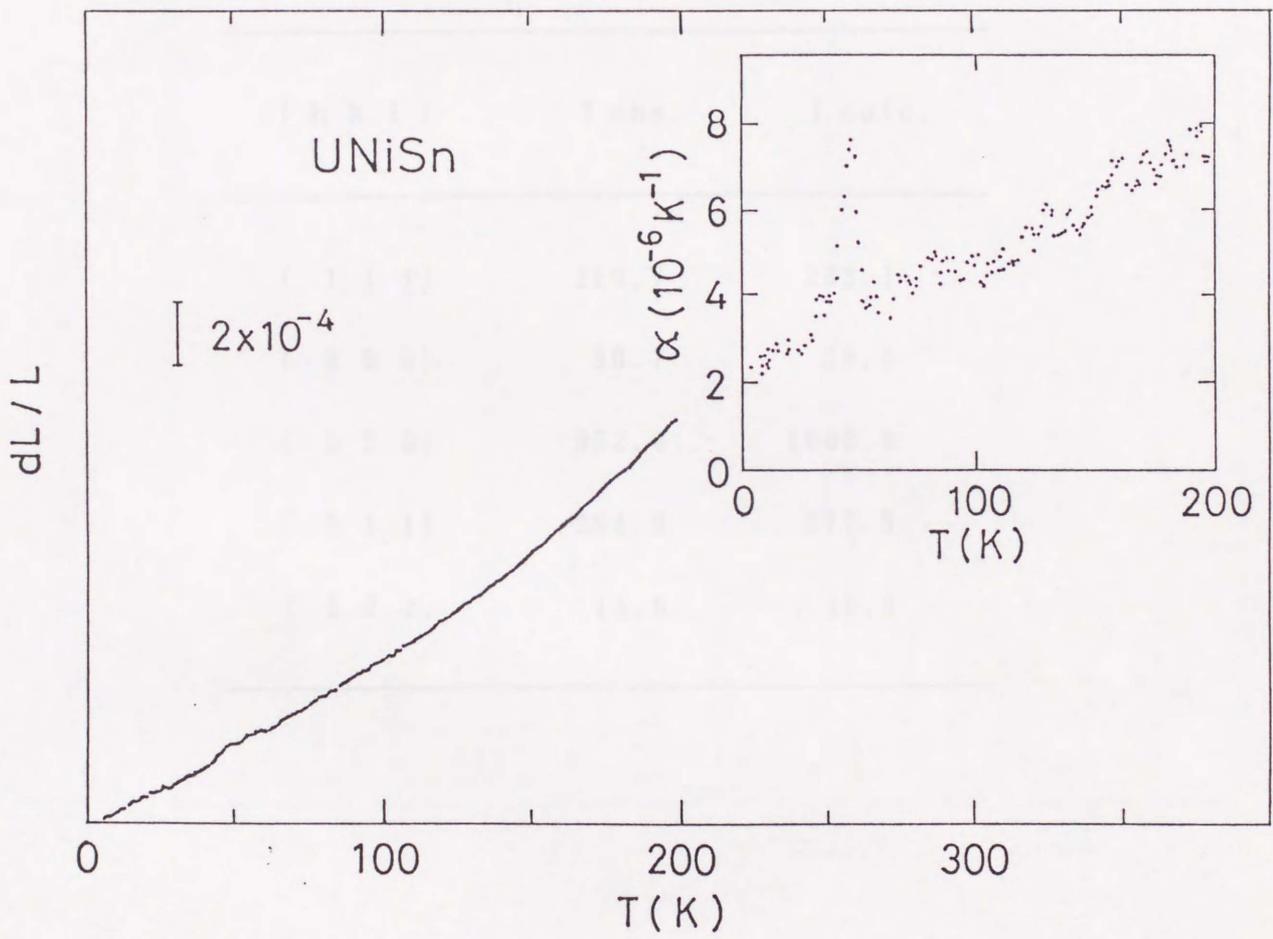


図 3.5.8 UNiSn の熱膨張

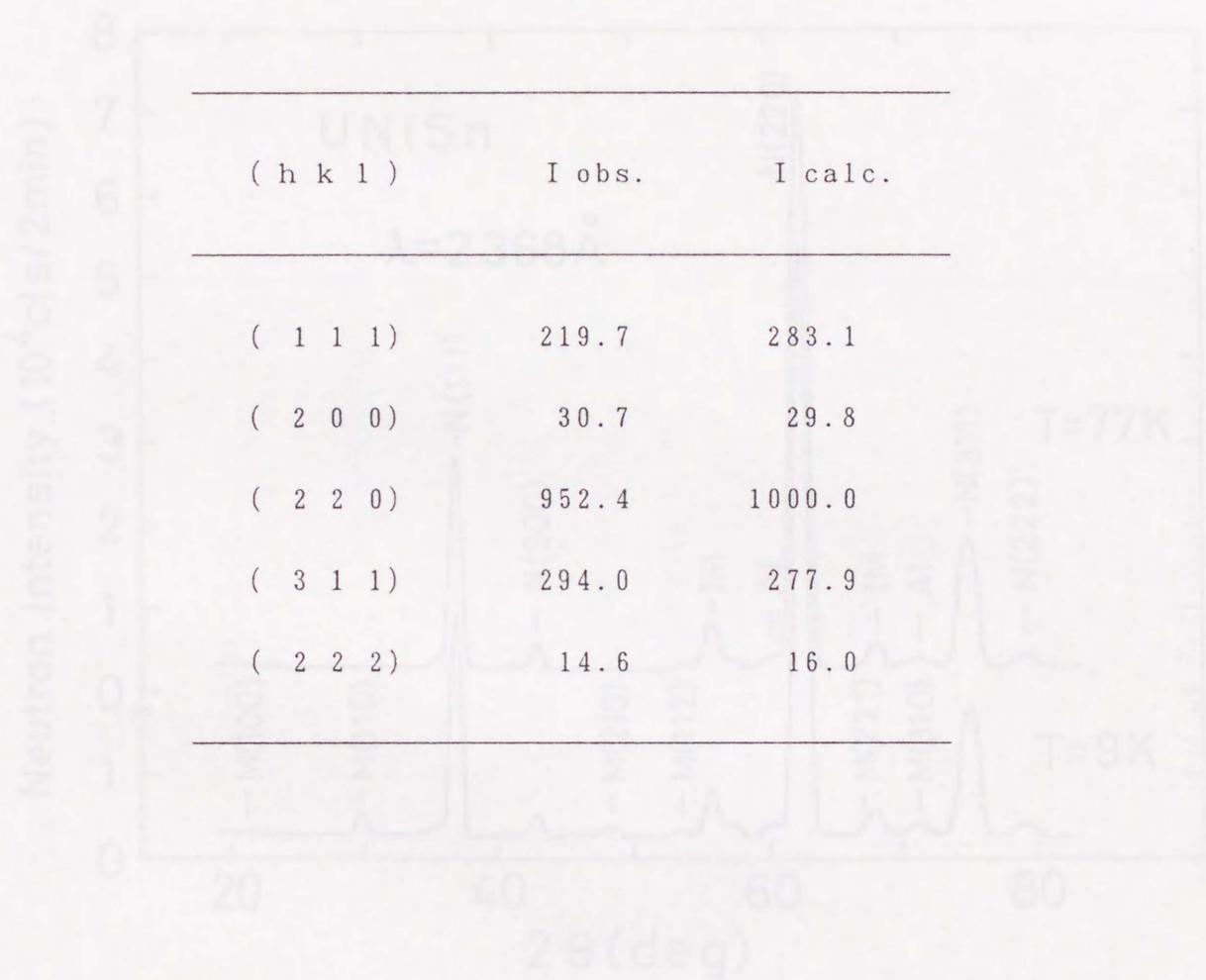


表 3.5.1 UNiSn の核散乱回折線強度

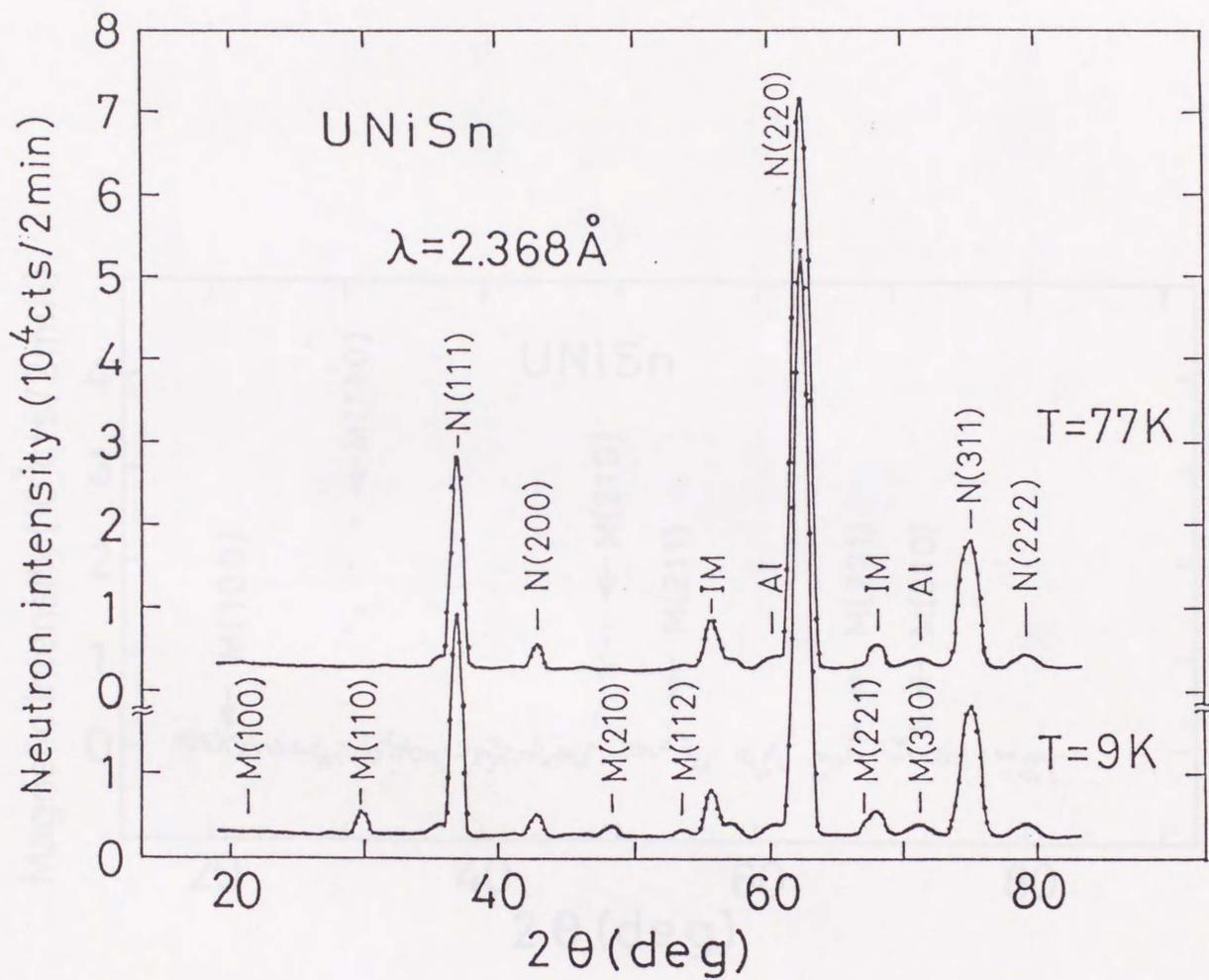


図 3.5.9 UNiSn の中性子回折図形

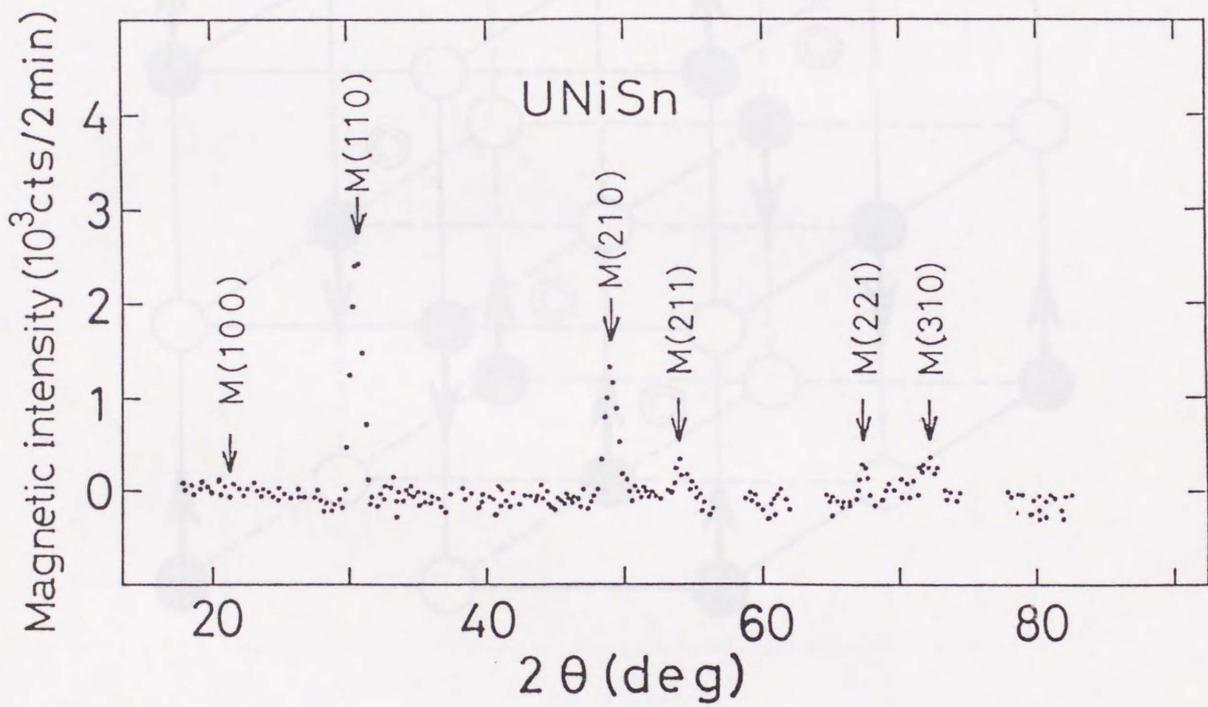


図 3.5.10 UNiSn の磁気散乱回折線の回折図形

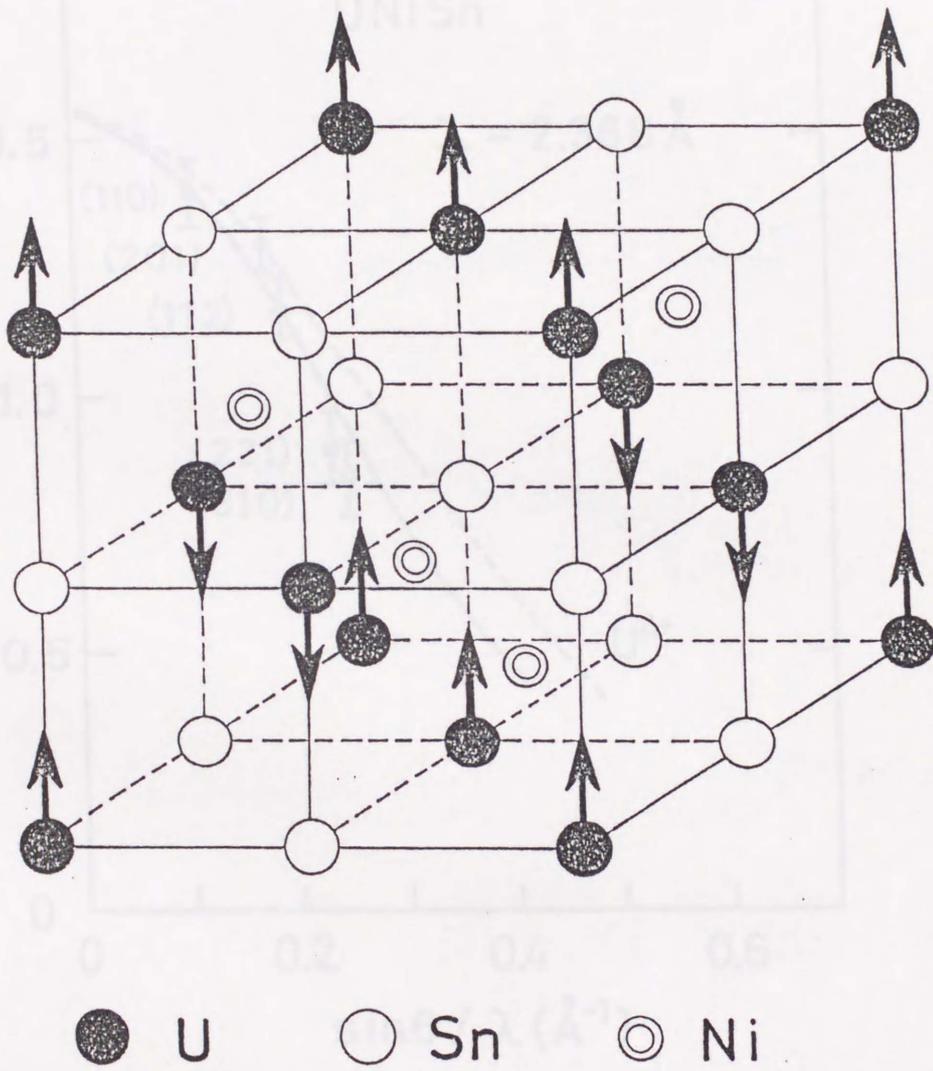


図 3.5.11 UNiSn の磁気構造 (タイプ I 反強磁性構造)

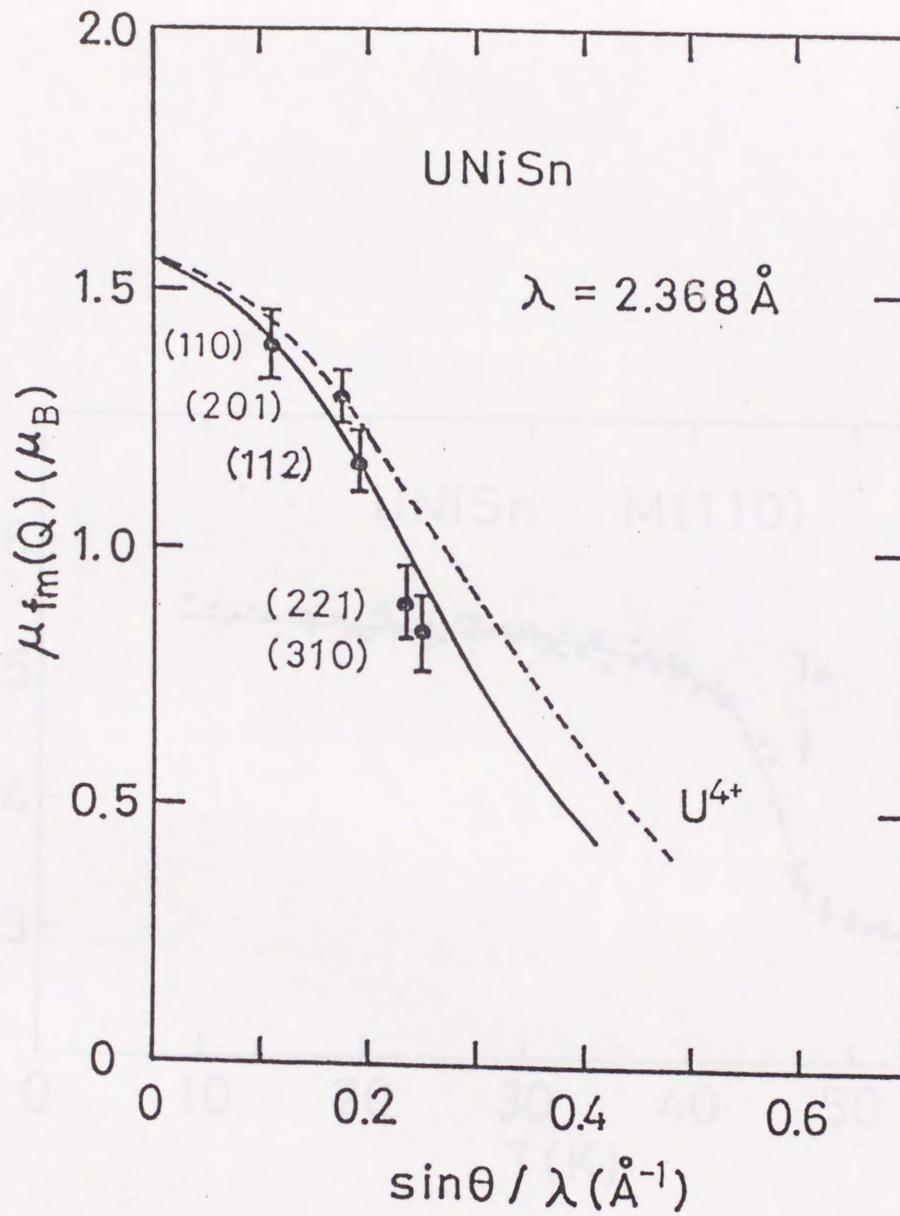


図 3.5.12 UNiSn の $\mu_{fm}(Q) - \sin\theta/\lambda$

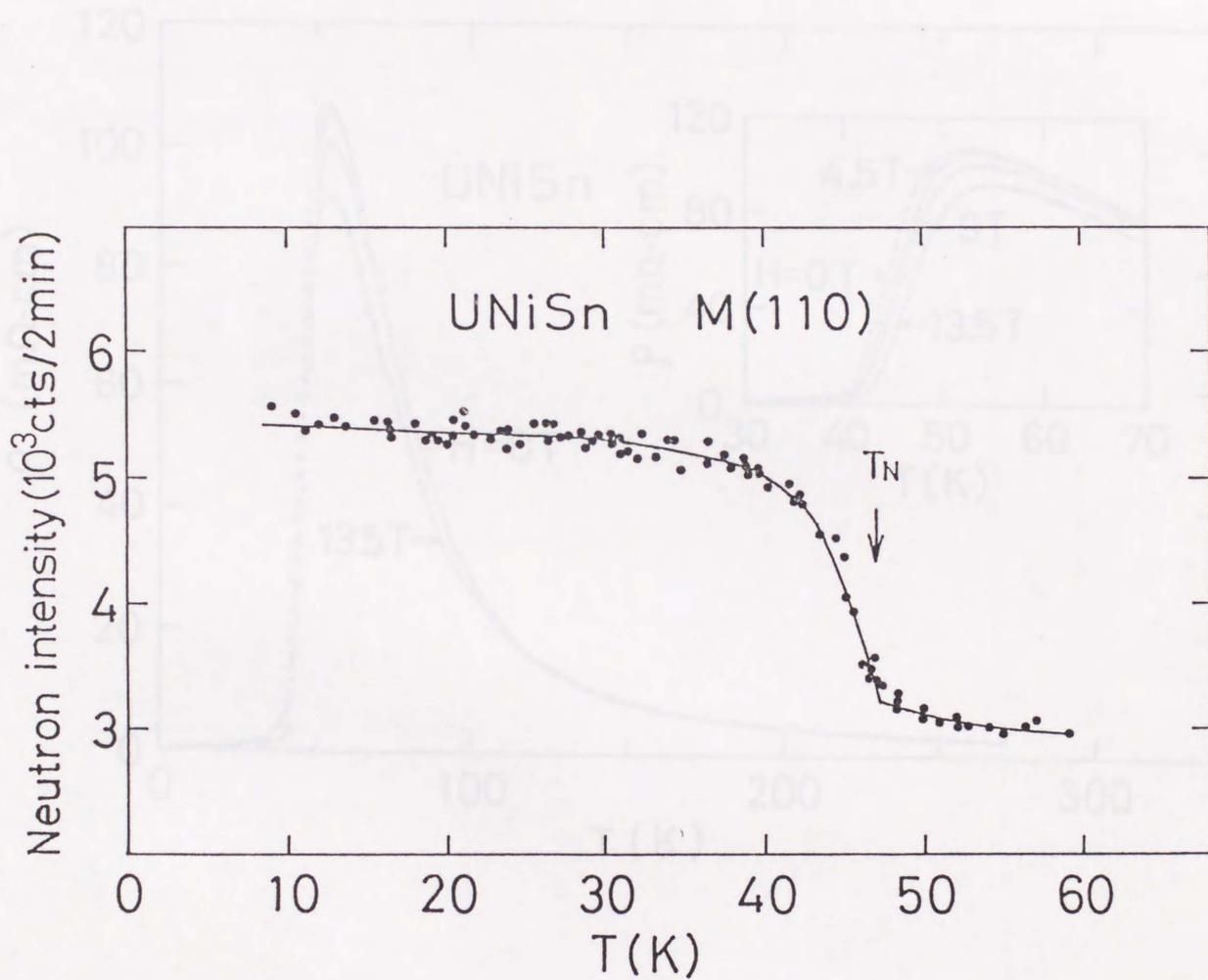


図 3.5.13 UNiSn の (110) 磁気散乱回折線強度の
温度依存性

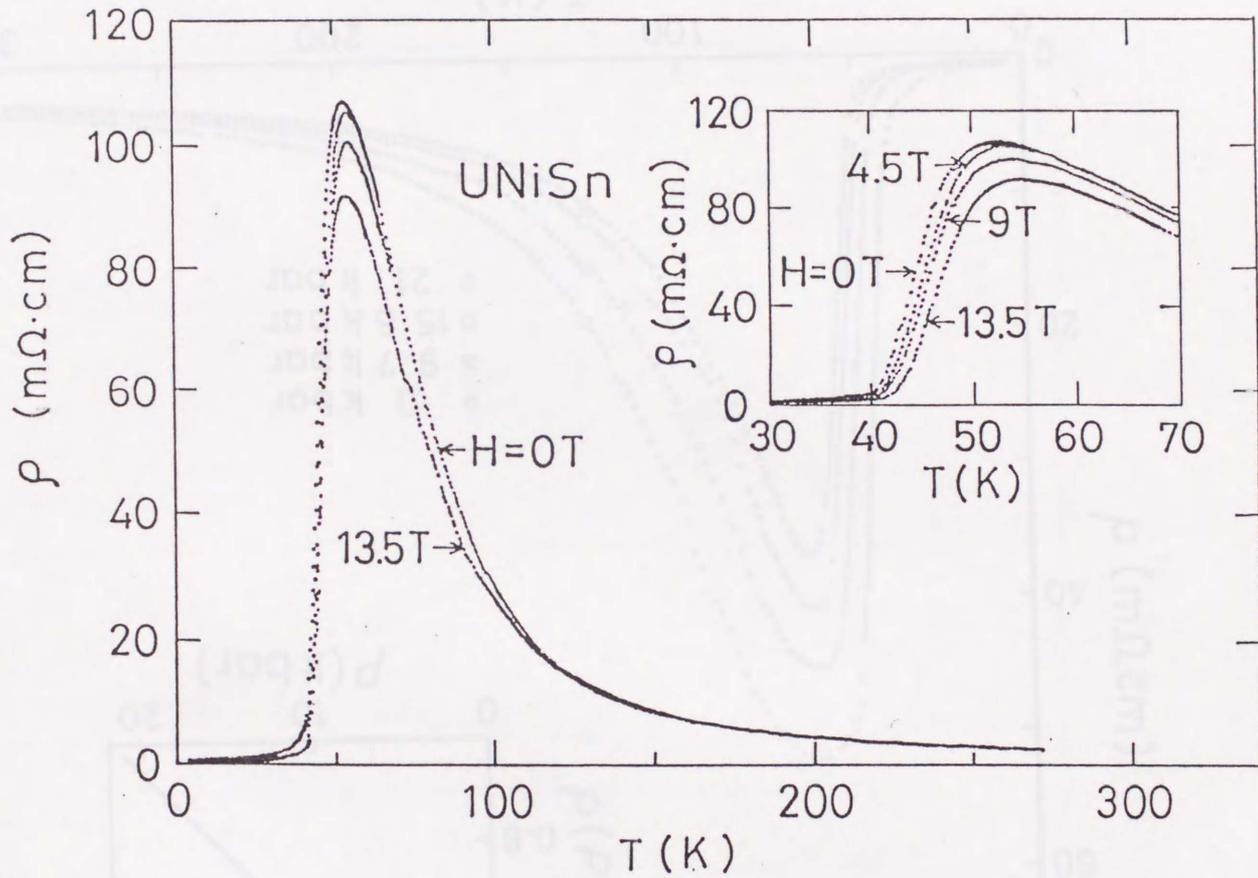


図 3.5.14 UNiSn の磁気抵抗の磁場依存性

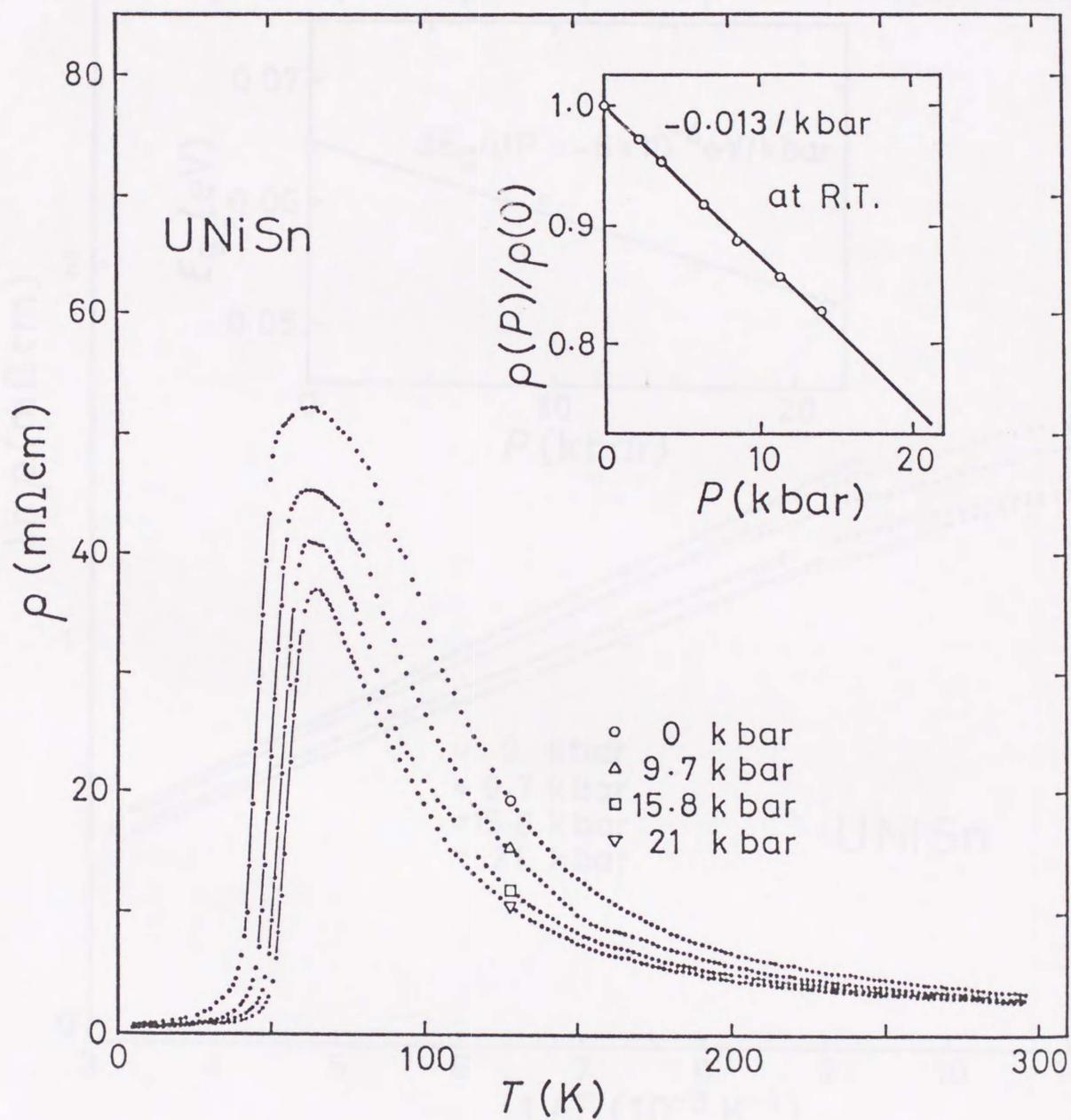


図 3.5.15 UNiSn の電気抵抗の圧力依存性

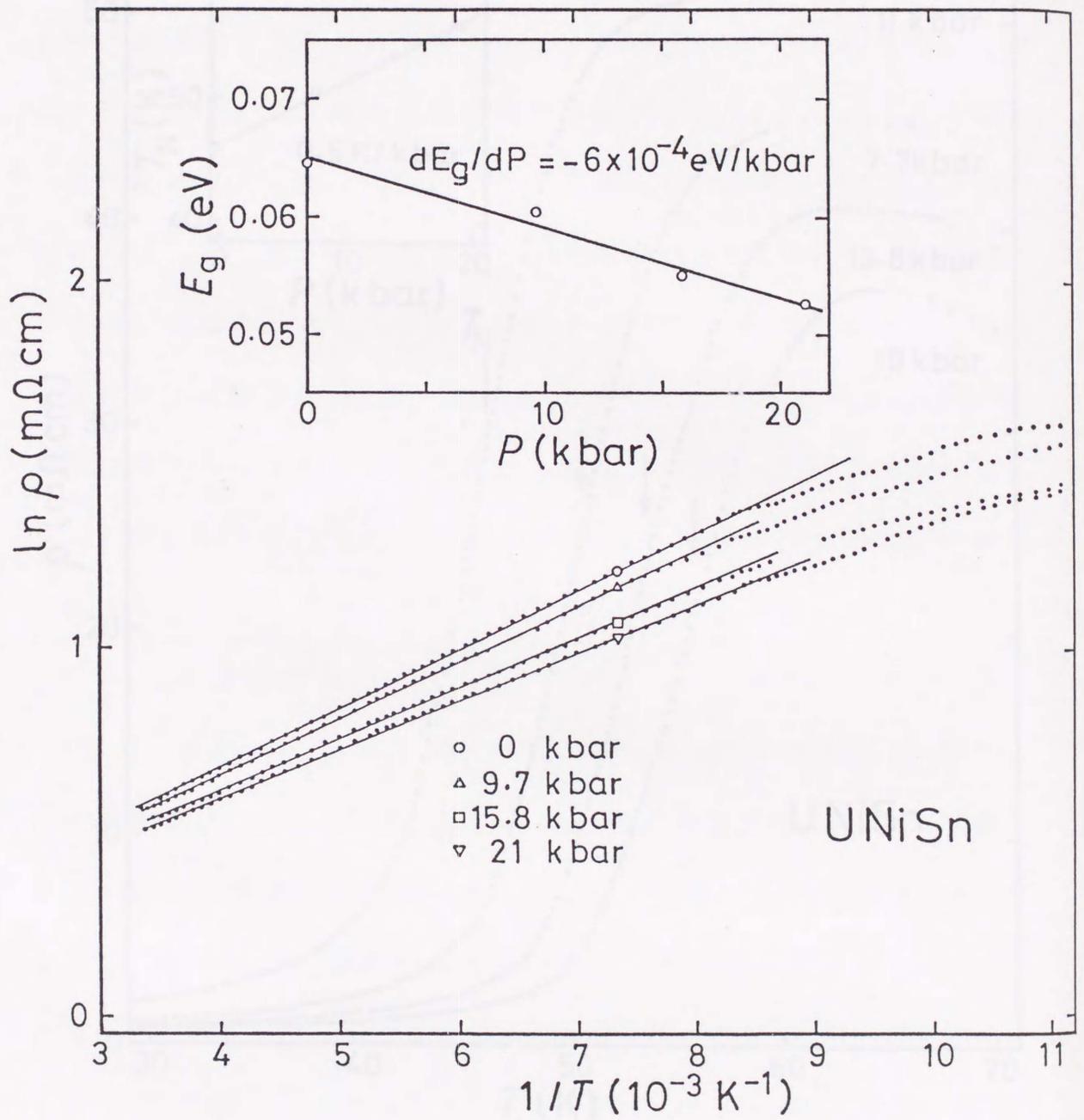


図 3.5.16 UNiSn の $\ln \rho - 1/T$ 曲線の圧力依存性

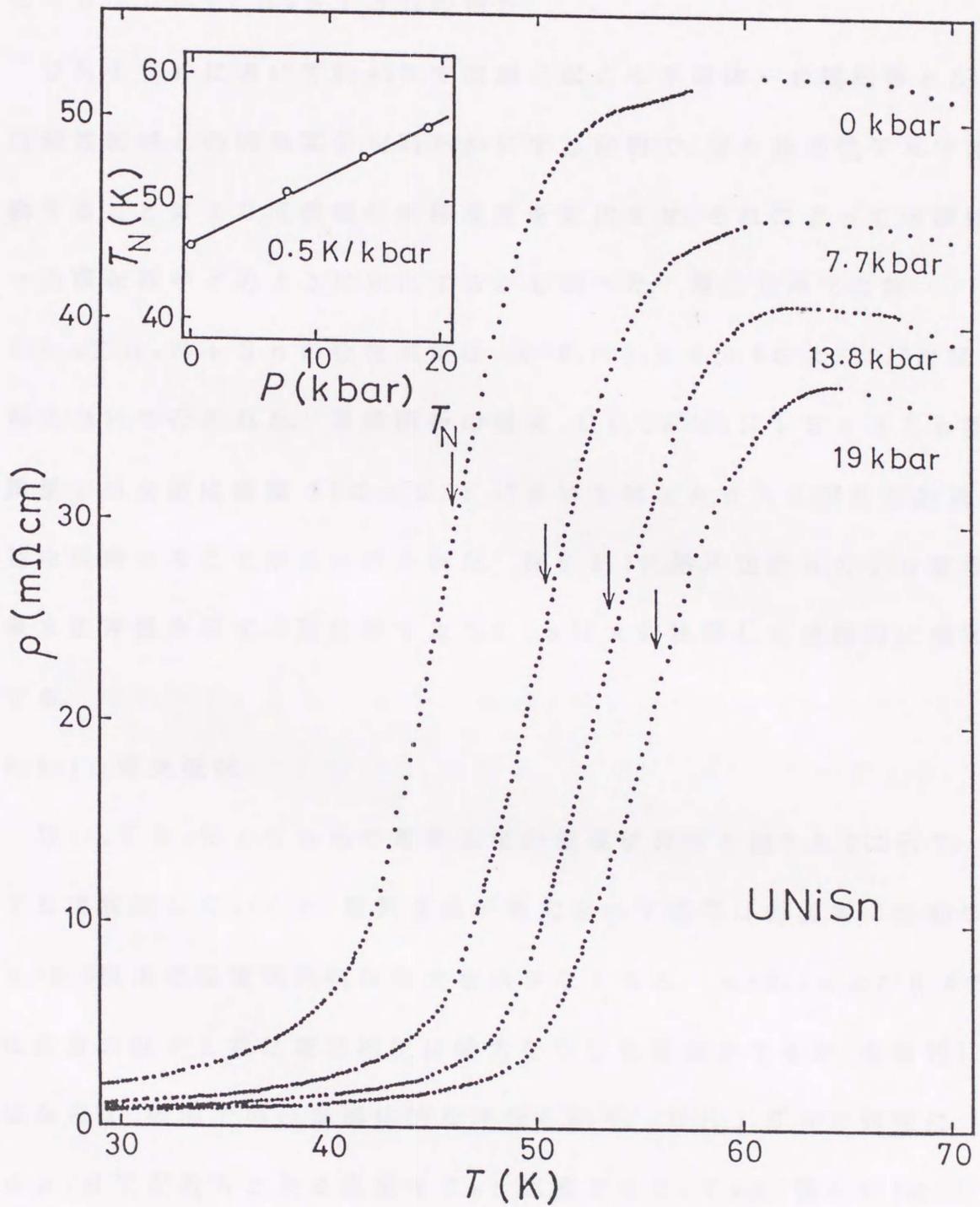


図 3.5.17 UNiSn のネール点の圧力依存性

3-6 $U_{1-x}Th_xNiSn$ の物性

$UNiSn$ において約45Kで同時に起こる半導体-金属転移と反強磁性転移との因果関係を明らかにする目的で、 U を非磁性 Th で置換することにより反強磁性転移温度を変化させ、それによって半導体-金属転移がどのように変化するかを調べた。擬三元系化合物 $U_{1-x}Th_xNiSn$ の物性測定は、 $x=0, 0.2, 0.4, 0.6$ および1.0の試料について行われた。X線回折の結果、 $U_{1-x}Th_xNiSn$ は Th 置換量 x の全組成領域 ($0 \leq x \leq 1$) において $MgAgAs$ 型立方晶構造を保持することが見いだされた。図6.3.1に格子定数 a の Th 置換量 x 依存性を示す。図に示すように、 a は x に比例して直線的に増加する。

3-6-1 電気抵抗

$U_{1-x}Th_xNiSn$ 系の電気抵抗の温度依存性を図3.6.2に示す。 Th で置換していくと、電気抵抗が極大を示す温度は低温側に移動し、 $x=0.6$ 以上では電気抵抗は極大を示さなくなる。 $x=0.2$ および0.4では温度の低下と共に電気抵抗は極大を示した後減少するが、金属的にはならず、低温で再び半導体的な増加を示す。 $UNiSn$ と同様に、 $d\rho/dT$ が最大となる温度を T_N と定義すると、 T_N は、図3.6.3に示すように、 Th 置換量の増加に対して単調に減少する。これらの温度が磁気転移温度に対応することは比熱の測定によっても確かめられた。これらの結果は、 Th 置換系では T_N は減少し、 T_N 以下で電気抵

抗は急激な減少を示すが、低温で完全には金属的になり得ないことを示している。

また、 ThNiSn および $x=0.6$ の試料の電気抵抗は低温で温度の低下と共に減少する。この温度依存性は、 Ni 原子と空孔の規則配列が不十分であるため、低温での半導体的振舞いが現れていないことを示唆している。同じ MgAgAs 型結晶構造をもつ ZrNiSn の電気抵抗への熱処理効果の報告 [87] では、電気抵抗の温度依存性が熱処理時間と共に低温で減少する ThNiSn 型の依存性から、最低温度まで指数関数型をもつ依存性へ変化することが示されている。

Th で置換した系においても、高温領域では電気抵抗は半導体的温度依存性を示す。 $\ln \rho^{-1}/T$ 曲線の直線部分の傾きから求めたエネルギーギャップが表 3.6.1 に与えられている。 E_g は Th の置換量に依存せず、約 80 meV のほぼ一定の値を示す。このことは、エネルギーギャップが $5f$ 電子によるものではなく、 MgAgAs 型結晶構造に起因していることを示している。

3-6-2 帯磁率

$\text{U}_{1-x}\text{Th}_x\text{NiSn}$ 系の帯磁率の温度依存性を図 3.6.4 に示す。 $x=0.2$ 以上では、低温での帯磁率の増加は観測されない。これは電気抵抗が $x=0.2$ 以上で半導体から金属への転移を示さないことと相関があることを示唆している。また、帯磁率は反強磁性転移温度で特に顕著な異常を示さない。

高温での帯磁率は、 $x = 0, 0.2, 0.4$ の試料ともすべてキュリーワイス則に従い、逆帯磁率の温度依存性から求められた有効磁気モーメント μ_{eff} および常磁性キュリー温度 θ_p は表 3.6.1 に示してある。Th の置換に対して、U 原子当りの μ_{eff} はほぼ一定の値約 $3.2 \mu_B$ であり、5f 電子は U 原子にほぼ局在していると考えられる。また、 θ_p も負のほぼ一定の値を示す。

3-6-3 考察

UNiSn は MgAgAs 型立方晶構造をもち、近接 U-U 間距離 d_{u-u} は 4.53 \AA であり、UTX 化合物中で最も大きい部類に属しているので、直接の 5f-5f 波動関数の重なりは非常に小さいと考えられる。それに対し、U 原子と最近接の Ni 原子の距離 d_{u-ni} は 2.77 \AA であり、UTX 化合物中でもかなり小さい。これらのことより、5f 軌道と 3d 軌道の混成が f-d 混成バンドを形成して、5f 電子の非局在化を引き起こしていると考えられる。また、電気抵抗の温度依存性において、高温で半導体的振舞いを示し、45K で反強磁性転移が起こると同時に半導体から金属への転移が起こっていることが明らかになった。この半導体-金属転移は、強い電子相関により金属から絶縁体に転移をおこす Mott 転移とは対照的であり、興味深い物性である。この半導体-金属転移に際し、帯磁率、熱電能にも特異な変化がみられた。帯磁率は、反強磁性転移であるにもかかわらず、 T_N 以下で増加している。この増加の 1 つの説明は、金属への転移による伝導電子の増加がパウ

り常磁性として現れたものと考えることである。しかし、Palstra等 [59]の測定したキャリア濃度の温度依存性では、この説明を支持する十分なキャリア濃度の増加は得られていない。今後、良質試料でのホール効果の詳細な測定により明らかにされるであろう。

熱電能の温度依存性には、半導体-金属転移の温度よりわずかに低い温度で鋭い大きなピークが現れている。半導体-金属転移にともなうこの熱電能の振舞いから、この転移は図3.6.5に示す簡単なバンドモデルを用いて以下のように定性的に解釈することができる。

T_N 以上の温度では、MgAgAs型結晶構造に起因するエネルギーギャップがフェルミエネルギー位置に存在し、電気抵抗は半導体的に振舞っている。 T_N でタイプIの反強磁性秩序が起こると同時に、ブリルアンゾーンの2分の1のところにスーパーゾーンの境界が形成され、フェルミエネルギー直下のf-d混成バンドの分裂を引き起こす。このとき分裂したf-d混成バンドの高エネルギー側のバンドが、フェルミエネルギーを越え、伝導バンドとつながる。これにより、高温で存在したエネルギーギャップが消失し、半導体から金属への転移が起こる。熱電能は、このフェルミ面での状態密度の急激な増加に対応して急激に増加し始め、43Kで分裂したバンドの状態密度のピークがフェルミエネルギーを越えるとき、熱電能は極大を示し、鋭いピークを形成する。

電気抵抗の磁場および圧力依存性からは、半導体-金属転移がスピ

ンの揺らぎにはよらず、バンド構造に強く依存していることがわかった。また、 $UNiSn$ のU原子をTh原子で置換していくと、反強磁性転移温度は低下し、低温でも有限のエネルギーギャップの存在を示す電気抵抗の半導体的増加がみられた。この結果から、 $UNiSn$ の半導体-金属転移が反強磁性転移に伴うエネルギーギャップの消失により起こっていることが明らかになった。

このように、 $UNiSn$ の半導体-金属転移は、今までに例をみない特異な現象であることがわかる。この半導体-金属転移は、 $MgAgAs$ 形結晶構造に起因するエネルギーギャップの大きさが約 800 k_B であるにもかかわらず、 45 k_B という小さい反強磁性相互作用で起こっている。このエネルギーの大きい差違は、半導体-金属転移が反強磁性相互作用を取り入れた一電子近似では説明できず、何か他の効果を取り入れなければならないことを示している。最近、Takegahara等 [86]は半導体-金属転移がp-f混成によるものであることを指摘しているが、転移の機構は未だ明らかではない。いずれにしても5f電子と近接電子系との混成効果がこの特異な物性に重要な役割をはたしていると考えられる。

Compound	Lattice constant (Å)	a (Å)	T _N (K)	μ _{eff} (μ _B)	θ _P (K)	E _g (meV)
UNiSn	6.407		45	3.15	-58	80
U _{0.8} Th _{0.2} NiSn	6.434		35	3.21	-54	94
U _{0.6} Th _{0.4} NiSn	6.469		25			89
U _{0.4} Th _{0.6} NiSn	6.496			3.23	-75	79
ThNiSn	6.540					66

表 3.6.1 U_{1-x}Th_xNiSn の物理量

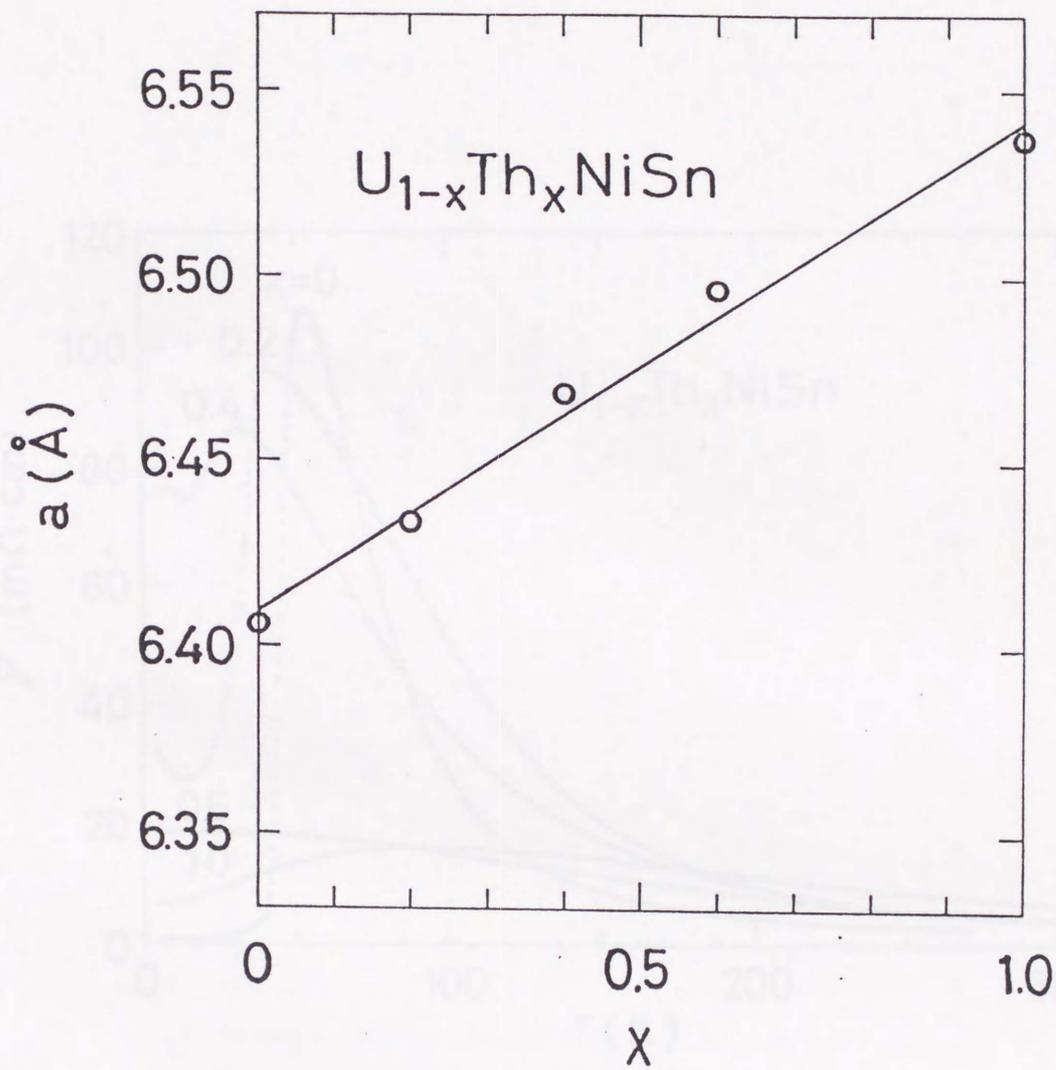


図 3.6.1 $U_{1-x}Th_xNiSn$ の格子定数の組成依存性

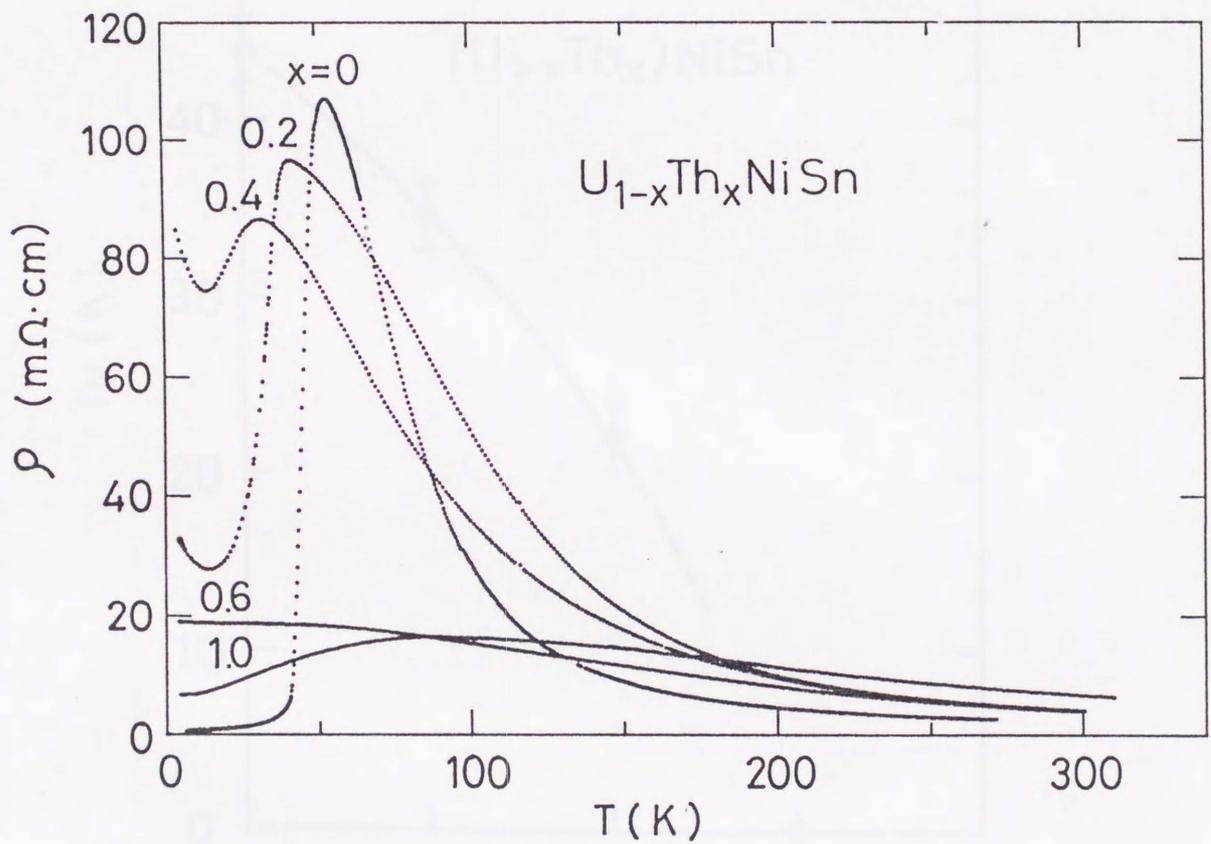


図 3.6.2 $U_{1-x}Th_xNiSn$ の電気抵抗の温度依存性

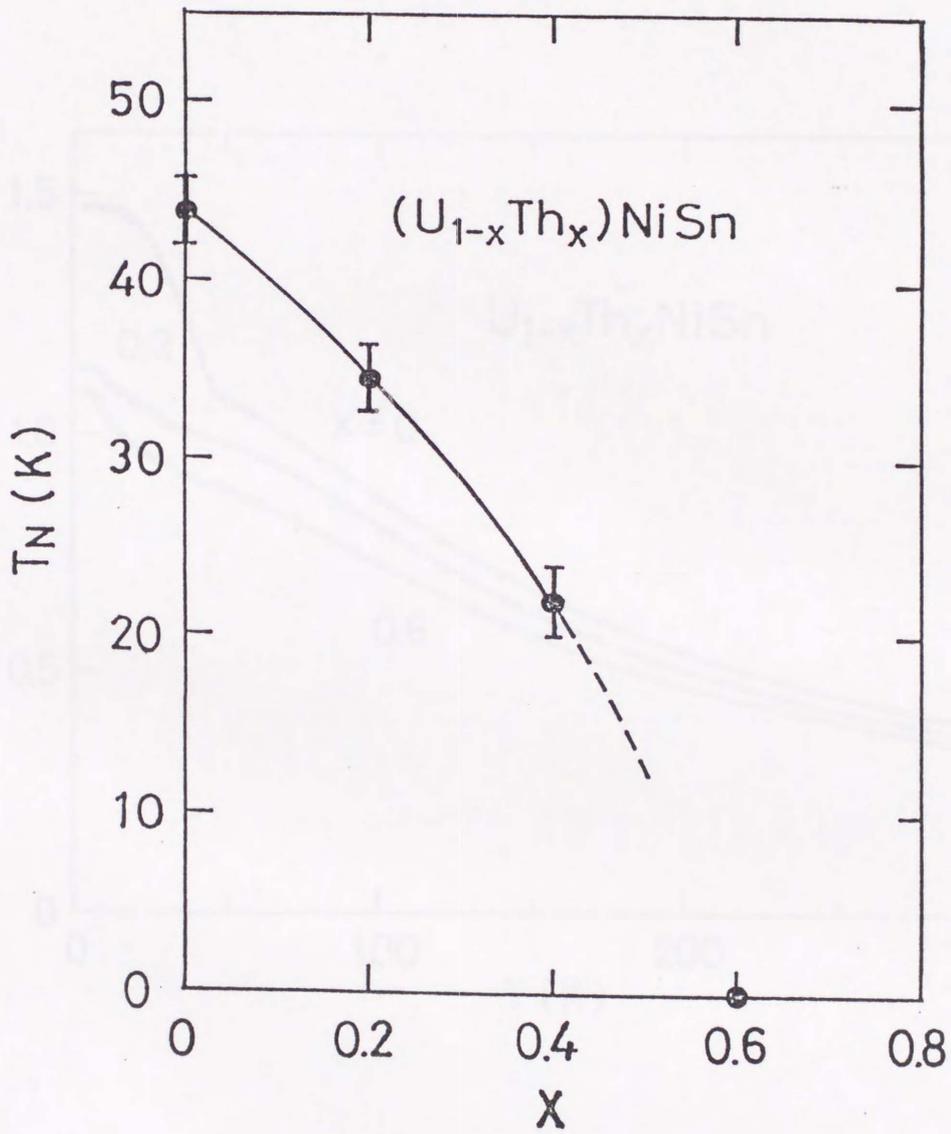


図 3.6.3 $U_{1-x}Th_xNiSn$ の T_N の組成依存性

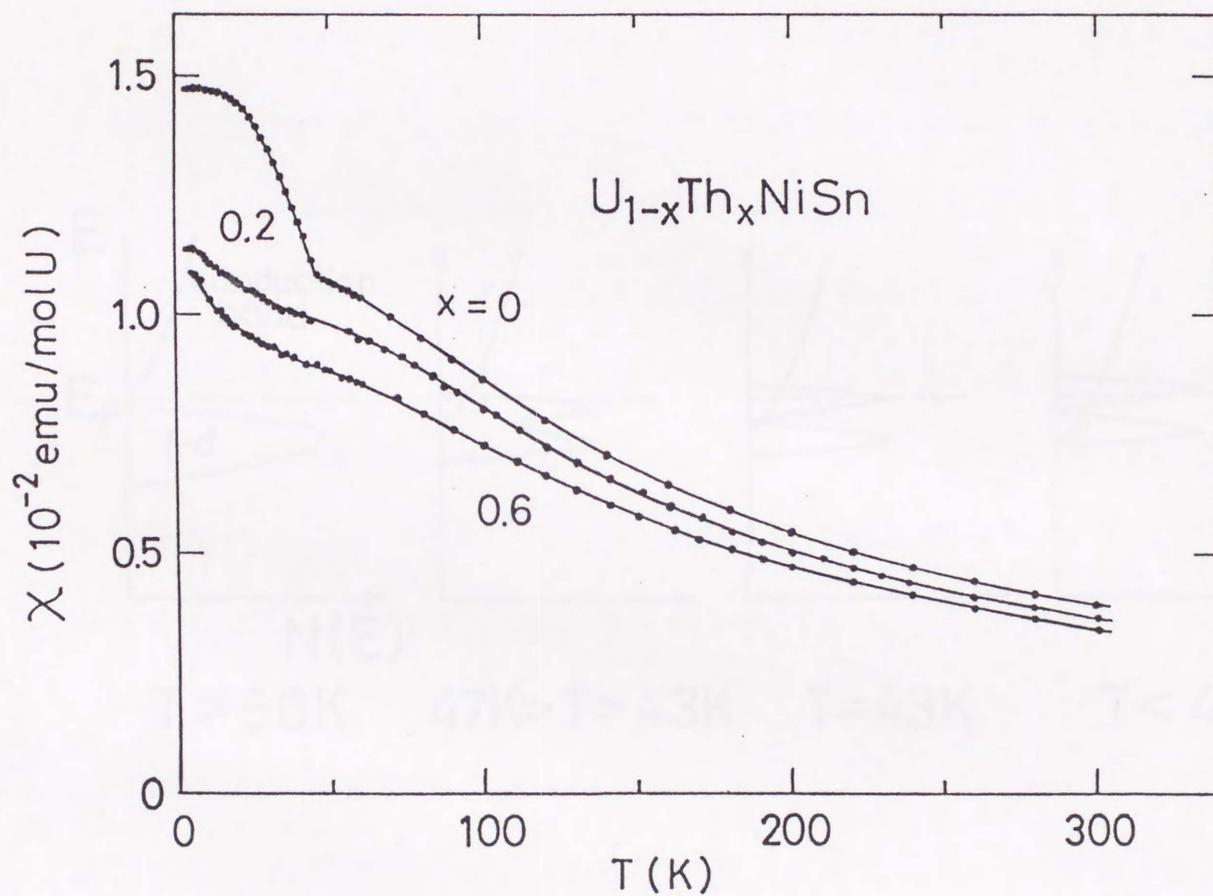


図 3.6.4 $U_{1-x}Th_xNiSn$ の帯磁率の温度依存性

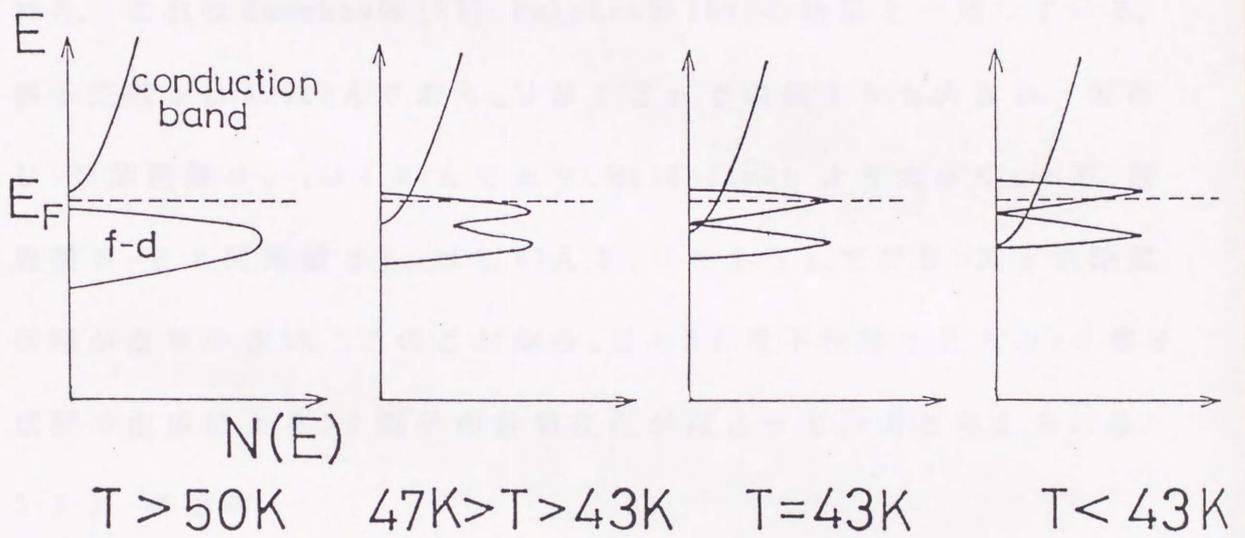


図 3.6.5 $UNiSn$ のバンドモデル

3-7 U P t S n の物性

3-7-1 結晶構造

U P t S n の結晶構造及びその物性については、これまでいくつかの互いに違った報告がなされている。注意深く作製し、約1週間熱処理をした試料について粉末X回折測定を行った結果、U P t S n は U N i S n と同様 M g A g A s 型立方晶構造をもつことが見い出された。これは Buschow 等 [65]、Palstra 等 [59] の結果と一致している。格子定数 a は 6.623\AA であり、U N i S n での値よりも大きい。近接 U-U 間距離 d_{U-U} は 4.68\AA であり、Hill-limit より大きく、一方、最近接 U-P t 間距離 d_{U-Pt} は 2.87\AA で、U N i S n での U-N i 間距離同様かなり小さい。このことから、U の 5f 電子状態と P t の 5d 電子状態の混成による 5f 電子の非局在化が起きていると考えられる。

3-7-2 帯磁率

U P t S n の帯磁率の温度依存性を図 3.7.1 に示す。帯磁率は 50 K 付近から急激に増加し、約 24 K で反強磁性転移に対応して極大を示す。高温ではキュリーワイス則に従い、5f 電子が局在的であることを示唆している。帯磁率の温度依存性から求めた有効磁気モーメント μ_{eff} および常磁性キュリー温度 θ_p は、それぞれ $3.14\mu_B$ および -102K である。

3-7-3 磁化

U P t S n の 4.2 K での磁化の磁場依存性を図 3.7.2 に示す。最高

磁場 $H = 36 \text{ T}$ まで単調に増加しており、 $H = 36 \text{ T}$ での磁化の大きさは約 $0.38 \mu_B$ で UNiSn の値の約 2 分の 1 である。これは UPtSn の基底状態が反強磁性であることを示している。

3-7-4 電気抵抗

UPtSn の電気抵抗の温度依存性を図 3.7.3 に示す。電気抵抗は高温で半導体的温度依存性を示し、 $\ln \rho - 1/T$ 曲線から求めたエネルギーギャップ E_g は 340 meV である。この値は UNiSn での値よりも 4 倍以上大きく、図にみられるように、電気抵抗が 400 K 以上のかなり高い温度領域で半導体的振舞いを示すことが理解される。温度の低下とともに電気抵抗の増加は抑制され、室温以下では増加はゆるやかになり、反強磁性状態への転移に対応して電気抵抗の減少がみられる。しかし、 UNiSn の場合のような金属への転移は観測されない。

3-7-5 熱電能

UPtSn の熱電能の温度依存性を図 3.7.4 に示す。室温での熱電能はゼロに近く、非常に小さい。温度の低下とともに、熱電能はゆるやかに減少し、 120 K 付近で $-3 \mu \text{ V/K}$ の極小値を示す。約 35 K で符号が反転し、 20 K 付近で極大を示した後、再びゼロに向かって減少する。 UPtSn の熱電能は UNiSn の値に比べて非常に小さく、また、 UNiSn の場合のような反強磁性転移に対応する異常はみられない。このことは、常磁性状態でのエネルギーギャップの開きが

UNiSnに比べて十分大きく、フェルミエネルギーでの状態密度への反強磁性転移の影響が小さいことを示唆している。

3-7-6 考察

以上の結果をまとめると、UPtSnはMgAgAs型立方晶構造をもつ $T_N=24\text{K}$ の反強磁性体であることが明らかになった。電気抵抗の温度依存性はUNiSnの場合とよく類似しているが、半導体-金属転移は観測されない。これはMgAgAs型結晶構造に起因するエネルギーギャップが、 340meV の大きい値をもつため、反強磁性転移に伴う5f-5d混成バンド状態と伝導バンド状態の重なりが生じず、金属への転移が誘起されないことによるものと考えられる。

UNiSnおよびUPtSnにおいては、MgAgAs型結晶構造に起因するエネルギーギャップの存在が、伝導現象に重要な働きをすることが明らかになった。また、エネルギーギャップの大きさ、Uの5f-5d電子の混成バンド状態のフェルミエネルギーからの深さ、Uの磁気モーメント間に働く相互作用の強さなどの条件にUNiSnとUPtSnの場合で大きい差異があることが見いだされた。

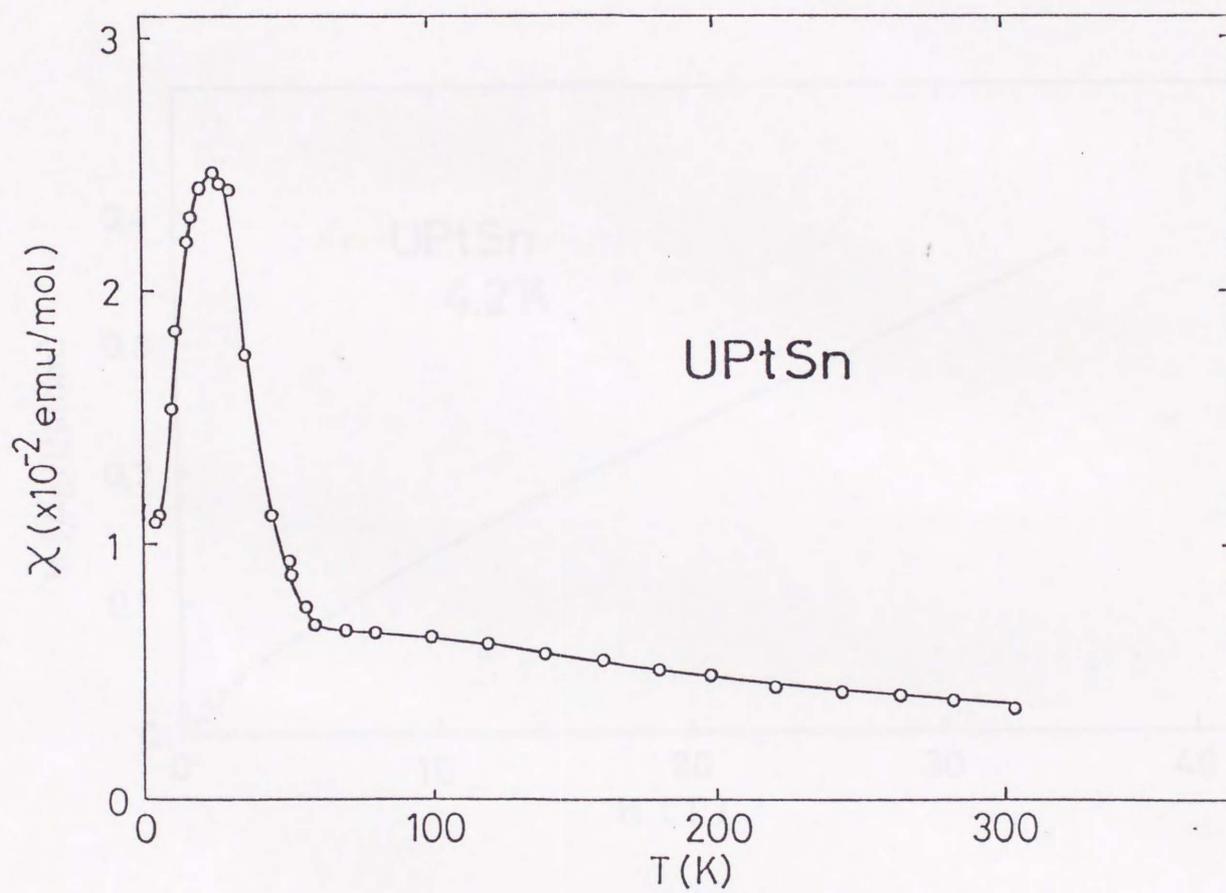


図 3.7.1 UPtSn の帯磁率の温度依存性

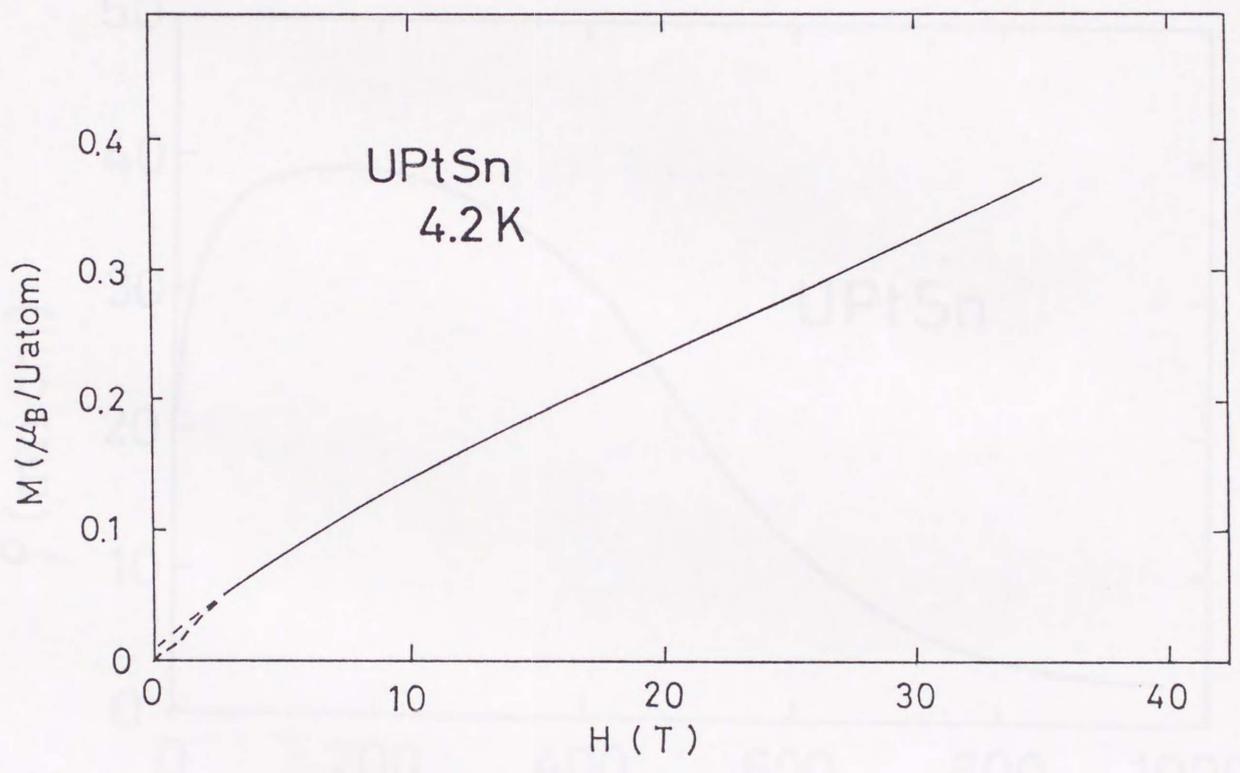


図 3.7.2 4.2 K での UPtSn の磁化の磁場依存性

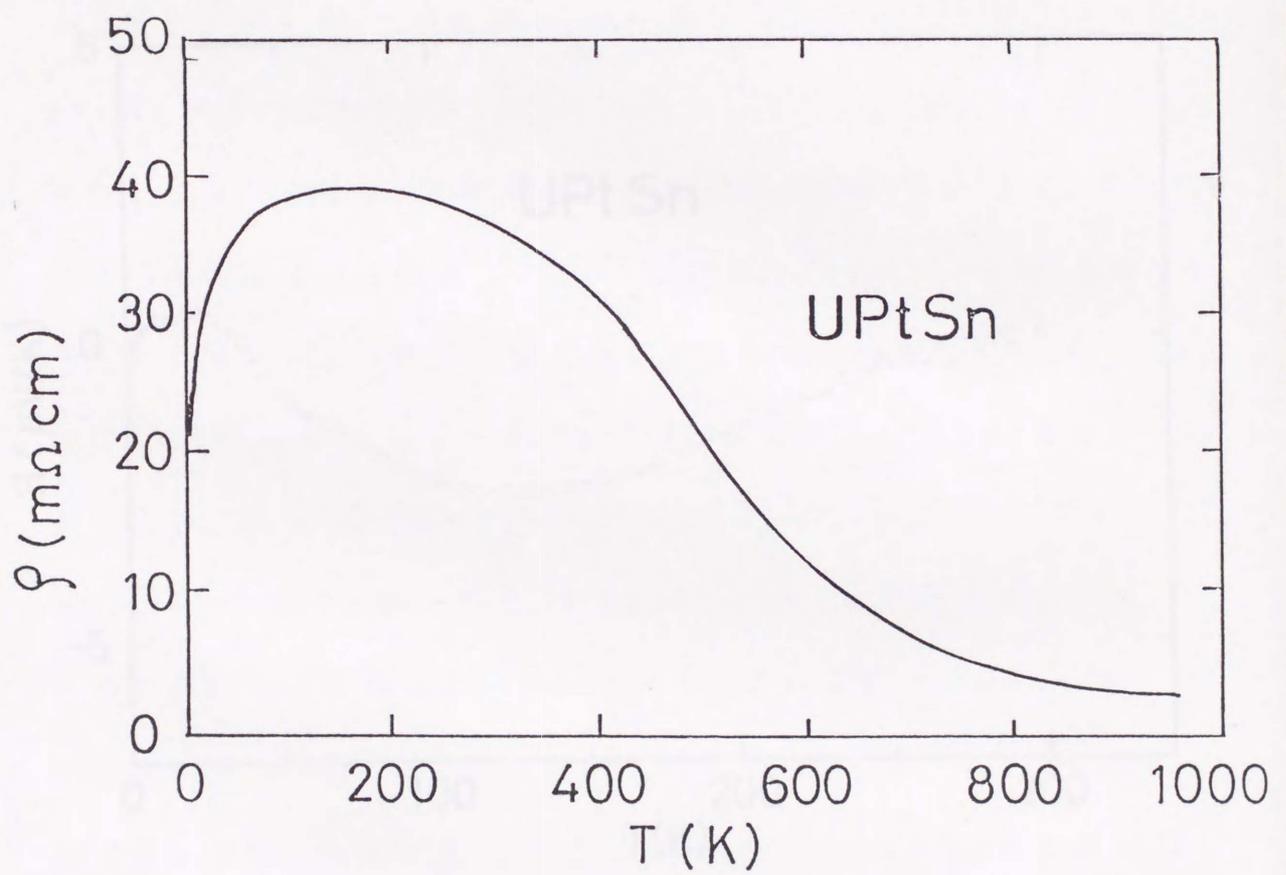


図 3.7.3 UPtSn の電気抵抗の温度依存性

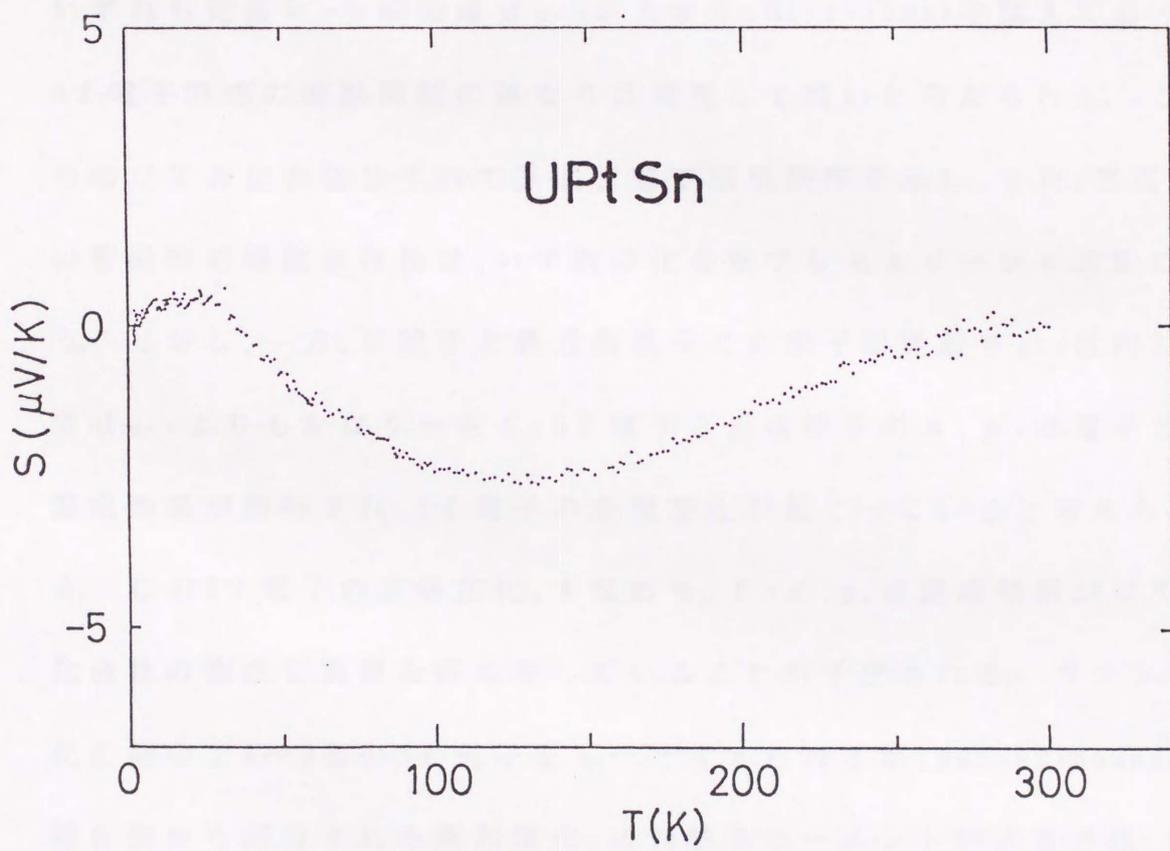


図 3.7.4 $UPtSn$ の熱電能の温度依存性

第4章 まとめ

4-1 UTX化合物

本研究で研究対象にした三元系ウラン化合物UTXについて最後にまとめておく。

UTX化合物の諸物理量を表4.1にまとめて示す。UTX化合物はいずれも近接U-U間距離 d_{U-U} が大きく、Hill-limitを越えており、5f電子同志の波動関数の重なりは無視して良いと考えられる。これらのUTX化合物はすべて基底状態で磁気秩序を示し、また、高温での帯磁率の温度依存性は、いずれの化合物でもキュリーワイス則に従う。しかし、一方、U原子と最近接原子との原子間距離 d_{U-L} は約3Åで d_{U-U} よりもかなり小さく、5f電子と近接原子のs, p, d電子との混成効果が期待され、5f電子の非局在化が起こっていると考えられる。この5f電子の非局在化、すなわち、f-s, p, d混成効果がUTX化合物の物性に重要な寄与をしていることが予想される。ウランは化合物中で2~3個の5f電子をもつと考えられるが、Russel-Saunders結合則から期待される飽和磁化、有効磁気モーメントの大きさは、いずれのUTX化合物においても実験値よりも大きいことがわかる。この結果は次の2つの理由によるものと考えられる。

(i)ウランのように原子番号が大きい物質では角運動量はスピン軌道相互作用が大きく、Russel-Saunders結合とj-j結合の中間的な結合状態にある。

(ii) U T X 化合物では、 $f-s, p, d$ 混成効果により $5f$ 電子の非局在化が起こっており、そのために局在 $5f$ 電子数がイオンに比べて減少している。

また、U T X 化合物の物性はその結晶構造に大きく依存していることがわかった。中でも特徴的な物性は、 Fe_2P 型結晶構造での大きい異方性と、 $MgAgAs$ 型結晶構造でのエネルギーギャップの形成である。結晶構造の違いは d_{u-u}, d_{u-l} の大きさの違いとしても現れてきており、物性の多様性を与える重要な因子であることは明らかである。これらのことを含めて、以下に U T X 化合物の物性の特徴を結晶構造別にまとめて述べる。

4-2 CaIn₂型結晶構造

この結晶構造では、U 原子が c 軸方向に近接 U 原子をもち、一次元的鎖を形成していることが特徴である。しかし、単結晶試料での測定を行っていないため、その磁気構造および伝導現象における一次元性を反映した特徴的な物性は見いだされなかった。この構造をもつ $UCuSn, UPdSn$ は、ともに比較的高いネール温度をもった反強磁性体であり、比較的高い電気抵抗値を示す物質であることが明らかになった。ウランの $5f$ 電子は高温で局在していると考えられ、また、伝導現象に s, p 電子との混成効果を通しての近藤効果的振舞いが現れている。

4-3 Fe₂P型結晶構造

UPdInは、大きい異方性をもつフェリ磁性体で、ヘビーフェルミオン物質であることが明らかになった。この構造では、 d_{u-1} がCaIn₂型構造の d_{u-1} よりも大きいにもかかわらず、電気抵抗が金属的な小さい値を示すことから、Uの5f電子と近接原子の電子系との大きい混成効果が予想される。また、低温での電気抵抗の異方的な温度依存性から、強い混成効果がc面内で生じていることを示唆している。この混成効果が異方的ヘビーフェルミオン状態を形成し、磁気異方性に影響を及ぼしていると考えられる。

4-4 MgAgAs型構造

UNiSn, UPtSnは、ともに高温でエネルギーギャップをもつ半導体であり、低温で反強磁性を基底状態にもつ物質であることが明らかになった。MgAgAs型結晶構造に起因するエネルギーギャップと d_{u-1} が小さいことによる5f電子とd電子の幅の広い混成バンドが、これらの物性を決定する大きな要因であると考えられる。

Compound	Structure type	d_{U-U} (Å)	d_{U-X} (Å)	T_C, T_N (K)	μ_s (μ_B)	μ_{eff} (μ_B)	θ_P (K)	γ (mJ/K ² mol)
UCuSn	CaIn ₂	3.62	3.00	$T_N=60$	2.3	3.20	25	53
UPdSn	CaIn ₂	3.65	3.04	$T_N=30$	1.7	3.29	-5	4
UPdIn	Fe ₂ P	3.87	3.08	$T_N=21$ $T_C=8.5$	1.5	3.20	-19	280
UNiSn	MgAgAs	4.53	2.77	$T_N=45$	1.55	3.15	-58	20
UPtSn	MgAgAs	4.68	2.87	$T_N=24$	—	3.14	-102	11

表 4.1 U T X 化合物の諸物理量

第5章 結論

三元系ウラン化合物 UTX の物性について以下の結果を得た。

1. $UCuSn$ は、 $CaIn_2$ 型六方晶構造をもつ $T_N = 60K$ の反強磁性体である。 U の $5f$ 電子は高温で局在電子系として振舞い、電気抵抗は T_N 以下で近藤的振舞いを示す。 $T_m = 25K$ での電気抵抗および熱電能の異常は、電子系に何らかのコヒーレンスが生じたことを示しているが、その原因は不明である。
2. $UPdSn$ は、 $CaIn_2$ 型六方晶構造をもつ $T_N = 30K$ の反強磁性体である。 電気抵抗は、温度の低下とともに $150K$ 付近から近藤効果的振舞いを示し、 T_N 以下で非常に大きい値を示す。 $4.2K$ での磁化は、 $H = 4T$ で一段のメタ磁性転移をともなった典型的な反強磁性的磁場依存性を示す。
3. $UPdIn$ は、 Fe_2P 型六方晶構造をもつフェリ磁性ヘビーフェルミオン物質である。 2つの磁気相転移点を示し、 $T_c = 8.5K$ 以下では "Square-Up" 構造、また、 $8.5K \leq T \leq 21K$ では正弦波構造をもつ。これらの磁気構造は、ともに c 軸に沿って波数 $Q = 0.4\pi$ ($\pi \propto 2\pi/c$) の磁気モーメントの変調を示す。 また、 $1.5K$ での γ の値は $280mJ/K^2mol$ である。
4. $UNiSn$ は、 $MgAgAs$ 型立方晶構造をもち、半導体-金属転移を示す反強磁性体である。 $45K$ でタイプ I の反強磁性磁気秩序の形成により半導体-金属転移が誘起される。

5. $UPtSn$ は、 $MgAgAs$ 型立方晶構造をもつ $T_N = 24K$ の反強磁性体である。電気抵抗は、高温で $MgAgAs$ 型結晶構造に起因する大きなエネルギーギャップをもった半導体的振舞いを示し、低温では反強磁性的磁気秩序成長にともなって減少する。

本研究は、 U を含んだ電子相関の強い電子系の物理を明らかにすることを目的とした。研究対象とした3つの結晶構造では、それぞれ特徴ある物性が見いだされた。そして、それらの特異な物性は $5f$ 電子の混成効果によって出現していることが明らかになった。しかし、それらの特異な物性を取り扱う理論はまだ確立されておらず、本研究ではそれらの物性について定性的な解釈を与えるにとどまっている。

UTX 化合物の物性には、 $5f$ 電子と近接原子の電子系との混成効果の大きさ、その混成バンドのフェルミエネルギーからの深さ、 U 原子間の磁気相互作用の強さなどが主なパラメーターとして働いていると考えられる。今後、化合物のバンド構造などの情報の蓄積によって、 UTX 化合物の示す物性の発現機構がより明らかになると期待される。また、現在のところ U を含む化合物についての理論的研究もほとんどなされていないので、今後の理論の発展を期待したい。

謝辞

本研究は、私が広島大学大学院生物圏科学研究科在籍中に藤井研究室において行った実験結果をまとめたものであります。研究を通じ終始懇切なる御指導、御討論を頂きました藤井博信教授ならびに檜原忠幹教授に深く感謝致します。論文作成にあたっては渡部三雄教授、高島敏郎助教授に御指導を頂き深く感謝致します。中性子回折実験にあたっては伊藤雄而教授、西正和博士、元屋清一郎助教授、上床美也博士に深く感謝致します。強磁場磁化測定では大阪大学理学部の伊達宗行教授、杉山清寛博士、杉浦恵美子さんに、比熱測定では広島大学理学部の藤田敏三教授、鈴木孝博士、青木勇二さんに、また、熱電能測定では広島大学理学部の桜井醇児助教授、山口安敏さんに御指導、御討論頂き深く感謝致します。

また、実験その他全般にわたり御協力頂いた長澤政幸さん、手島文雄さんはじめとした藤井研究室の皆さんに深く感謝し、御礼申し上げます。

参考文献

- [1] Storner, E. C., Proc. R. Soc. **165** (1938) 372.
- [2] Hubbard, J., Proc. R. Soc. A **277** (1964) 237.
- [3] Brooks, M. S. S. and D. Glotzel, Physica B **102** (1980) 51.
- [4] Brooks, M. S. S. and D. Glotzel, J. Magn. Magn. Mater. **15-18**
(1980) 873.
- [5] Johansson, B., Phy. Rev. B **11** (1975) 2740.
- [6] Brooks, M. S. S., B. Johansson and H. L. Skriver, in: Handbook
on the Physics and Chemistry of the Actinides vol. 1
(1984) 153.
- [7] Engelhardt, J. J., J. Phys. & Chem. Solids **36** (1975) 123.
- [8] DeLong, L. E., R. P. Guertin, S. Hasanain and T. Fariss, Phys.
Rev. B **31** (1985) 7059.
- [9] Maple, M. B., M. S. Torikachvili, C. Rossel, J. W. Chen and R. R.
Hake, Physica B **135** (1985) 430.
- [10] Knapton, A. G., Acta. Crystallogr. **7** (1954) 457.
- [11] Bushow, K. H. J., J. Less-Common Met. **31** (1973) 165.
- [12] Chen, J. W., R. R. Hake, S. E. Lambert, M. B. Maple, C. Rossel, M. S.
Torikachvili and K. N. Yang, J. Appl. Phys. **57** (1985) 3090.
- [13] Domman, A., F. Hulliger, T. Sierist and P. Fischer, J. Mag. Mag.
Mater. **67** (1987) 323.

- [14] Frings, P. H., J. J. M. Franse, *J. Magn. Magn. Mater.* **51** (1985) 141.
- [15] Frings, P. H., J. J. M. Franse, F. R. de Bore and A. Menovsky, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34** (1983) 240.
- [16] Fournier, J. M. and R. Troc, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, vol. 2, eds. A. J. Freeman and Lander (North-Holland, Amsterdam) (1985) p61.
- [17] Aldred, A. T., *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34** (1983) 819.
- [18] Jander, G. H., A. T. Aldred, B. D. Dunlap and G. K. Shenoy, *Physica B* **86-88** (1977) 152.
- [19] Franse, J. J. M., *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34** (1983) 819.
- [20] Hrebic, J., and B. R. Coles, *Physica B* **86-88** (1977) 169.
- [21] Frings, P. H., J. J. M. Franse, A. Menovsky, S. Zemirili and B. Barbara, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57** (1986) 541.
- [22] Fournier, J. M., A. Boeuf, P. Frings, M. Bonnet, J. X. Boucherle, A. Delapalme and A. Menovsky, *J. Less-Common Met.* **121** (1986) 249.
- [23] Schmitzer, C., E. Gmelir and G. Hilscher, *Physica B* **130** (1985) 237.
- [24] Ott, H. R., F. Hulliger, P. Delsing, H. Rudigier and Z. Fisk *J. Less-Common Met.* **124** (1986) 235.
- [25] Arko, A. J., and D. D. Koelling, *Phys. Rev. B* **17** (1978) 3104.

- [26] Wire, M. S., G. R. Stewart and R. B. Roof, *J. Magn. Magn. Mater.* **53** (1985) 283.
- [27] Ott, H. R., F. Hulliger, H. Rudigier and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 1329.
- [28] Wernick, J. H., H. J. Williams, D. Shaltiel and R. C. Sherwood, *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 982.
- [29] Fisk, Z., H. R. Ott and J. L. Smith, *J. Less-Common Met.* **133** (1987) 99.
- [30] Schuberth, E., P. Gutmiedl, F. Gröss, K. Andress and E. Bucher, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 1241.
- [31] Buschow, I. H. J. and H. J. van Daal, in: *Magnetism and Magnetic Materials*, AIP Conf. Proc. **5** eds C. D. Graham Jr and J. J. Phyne (AIP, New York) (1971) P. 1464.
- [32] Schneider, W.-D. and C. Laubschat, *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981) 1023.
- [33] Schneider, W.-D. and C. Laubschat, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 997.
- [34] Van Daal, H. J., K. H. J. Buschow, P. B. van Aken and M. H. van Maaren, *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 1457.
- [35] Schneider, W.-D., B. Reihl, N. Martensson and A. J. Arko, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 423.
- [36] Zolnierok, Z. and D. Kaczorowski, *J. Magn. Magn. Mater.* **63-64**,

- (1987) 178.
- [37] Fisk, Z., G.R. Stewart, J.O. Willis, H.R. Ott and F. Hulliger,
Phys. Rev. B **30** (1984) 6360.
- [38] Mason, J.T. and P. Chiotti, Acta Crystallogr. B **27** (1971)
1789.
- [39] Ott, H.R., H. Rudigier, Z. Fisk and J.L. Smith, Phys. Rev. Lett.
50 (1983) 1595.
- [40] Ott, H.R., H. Rudigier, P. Delsing and Z. Fisk, Phys. Rev. Lett.
52 (1984) 1551.
- [41] Schrieffer, J.R. and P.A. Wolff, Phys. Rev. **149** (1966) 491.
- [42] Gordon, P., Thesis (Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, MA. 1949).
- [43] Hill, H.H., in: Plutonium and Other Actinides 1970, ed. W.
N. Miner (AIME, New York) P2.
- [44] Andres, K., J.E. Graebner and H.R. Ott, Phys. Rev. Lett. **35**
(1975) 1779.
- [45] Steglich, F., J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W.
Franz and H. Schafer, Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 1892.
- [46] Ott, H.R. and Z. Fisk, Handbook on the Physics and
Chemistry of the Actinides, vol 15, ed. A.J. Freeman and
G.H. Lander (North-Holland, Amsterdam, 1987) P85.

- [47] Fisk, Z., H. K. Ott, T. M. Rice and J. L. Smith, *Nature* **320** (1986) 124-129.
- [48] Steglich, F., *J. Phys. Chem. Solids* **50** (1989) 225.
- [49] Stewart, G. R., *Rev. Mod. Phys.* **56** (1984) 755.
- [50] Fisk, Z., G. R. Stewart, J. O. Willis, H. R. Ott and F. Hulliger, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 6360.
- [51] Ott, H. R., O. Marti and F. Hulliger, *Solid State Commun.* **49** (1984) 1129.
- [52] Frings, P. H., J. J. M. Franse, F. R. de Boer and A. Menovsky, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34** (1983) 240.
- [53] Busher, E., J. P. Maita, G. W. Hull, R. C. Fulton and A. S. Cooper, *Phys. Rev. B* **11** (1975) 440.
- [54] Palstra, T. T. M., A. A. Menovsky, J. van den Berg, A. I. Dirkmät, P. H. Kes, G. J. Nieuwenhuys and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2727.
- [55] Takabatake, T., Y. Nakazawa, M. Ishikawa, T. Sakakibara, K. Koga and I. Ogawa, *J. Magn. Magn. Mater.* **76-77** (1988) 179L.
- [56] Fujii, H., Y. Uwatoko, M. Akayama, K. Satoh, Y. Maeno, T. Fujita, J. Sakurai, H. Kamimura and T. Okamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) suppl. 26-3 549.
- [57] Fujii, H., T. Inoue, Y. Andoh, T. Takabatake, K. Satoh, Y. Maeno,

- T. Fujita, J. Sakurai and Y. Yamaguchi, Phys. Rev. B 39 (1989) 6840.
- [58] Maeno, Y., M. Takahashi, T. Fujita, Y. Uwatoko, H. Fujii and T. Okamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) suppl. 26-3 545.
- [59] Palstra, T. T. M., G. J. Nieuwenhuys, R. F. M. Vlastuin, J. van den Berg, J. A. Mydosh and Buschow, J. Magn. Magn. Mater. 67 (1987) 331-342.
- [60] Andreev, A. V., L. Havela and V. Sechovsky, J. Phys. (France) Colloq. (1988) (in press).
- [61] Havela, L., L. Neuzil, V. Sechovsky, A. V. Andreev, C. Schmitzer and G. Hilscher, J. Magn. Magn. Mater. 54-57 (1986) 551-552.
- [62] Sechovsky, V., L. Havela, L. Neuzil, A. V. Andreev, G. Hilscher and C. Schmitzer, J. Less Common Metal 121 (1986) 169-174.
- [63] Troc, R., L. Nowak and L. Krawczyk, in Abstract Booklet of Actinides 85 (Aix en Provence, 1987) p. 48.
- [64] Bruck, E., F. R. De Boer, V. Sechovsky and L. Havela Europhysics Lett. 7 (1988) 177.
- [65] Buschow, K. H. J., D. B. de Mooij, T. T. M. Palstra, G. J. Nieuwenhuys and J. A. Mydosh, Philips J. Res. 40 (1985) 313.
- [66] Andreev, A. V. and M. I. Bartashevich, Fiz. Met. Metalloved. 62 (1986) 266.

- [67] Troc, R., L. Nowak and L. Krawczyk, Abstract Booklet of Actinides (Aix en Provence, 1985) p. 48.
- [68] Palstra, E. T. M., G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh and K. H. J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater. **54-57** (1986) 549-550.
- [69] Bykovetz, N. and W. N. Herman, J. Appl. Phys. **63** (1988) 4127.
- [70] Albers, R. C., A. M. Boring, G. H. O. Daalderop and F. M. Mueller, Phys. Rev. B **36** (1987) 3661.
- [71] Hochst, H., K. Tan and K. H. J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater. **54-57** (1986) 545-546.
- [72] Troc, R. and V. H. Tran, J. Magn. Magn. Mater. **73** (1988) 389-397.
- [73] 糟谷忠雄, 日本物理学会誌 **42** (1987) 722.
- [74] 繁岡透, 上田英二, 貞村英昭, 藤井博信, 固体物理 **23** (1988) 120.
- [75] Menovsky, A. and J. J. M. Franse, J. Crystal Growth **65** (1983) 286.
- [76] カリティ, X線回折要論 (アグネ) 1978.
- [77] 物理測定技術, vol. 17, 電気的測定 (朝倉書店) 1966.
- [78] J. M. Ziman: Principles of the Theory of Solids (Cambridge Univ. Press, 1964)
- [79] Nagy, E. and J. Toth, J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) 1043.
- [80] McWhan, D. B. and T. M. Rice, Phys. Rev. Lett. **19** (1967) 846.

- [81] Roger, L. and Sam Legvold, Phys. Rev. **176** (1968) 753.
- [82] Yethiraj, M., R. A. Robinson, J. J. Rhyne, J. A. Gotaas and K. H. J. Buschow, J. Magn. Magn. Mater. **79** (1989) 355.
- [83] Takabatake, T., H. Fujii, S. Miyata, H. Kawanaka, Y. Aoki, T. Suzuki, T. Fujita, Y. Yamaguchi and J. Sakurai, J. Phys. Soc. Japan **59** (1990) 16.
- [84] Hanssen, K. E. H. M. and P. E. Mijnaerends, Phys. Rev. B **34** (1986) 5009.
- [85] Freeman, A. J., J. P. Desclaux, G. H. Lander and J. Faber, Jr., Phys. Rev. B **13** (1976) 1168.
- [86] Takegahara, K., T. Kasuya, To be published in Solid State Commun. (1990)
- [87] Aliev, F. G., N. B. Brandt, V. V. Kozyrkov, V. V. Moshchalkov, R. V. Skolozdra and U. V. Stadnik, Pis'ma V JETPh **45** (1987) 535.