

ウラン三元系化合物の物質探索と物性研究*

前田康臣**

広島大学大学院生物圏科学研究科

Synthesis and Physical Properties of Ternary Uranium Compounds

Yasuomi MAEDA

Graduate School of Biosphere Sciences, Hiroshima University
Higashi-Hiroshima 739, Japan

I. 序 論

最近、セリウム Ce およびウラン U を含む化合物の物性が盛んに研究されている。これらの化合物の中には低温で電子比熱の極めて大きな「重い電子状態」を形成し、特異な磁性や超伝導を示すものがある。Ce または U 化合物の磁性は f 殻の対電子によって特徴付けられるが、磁気モーメントの大きさは、f 電子波動関数同士の重なり合いだけではなく、“配位子”の d 電子又は p 電子バンドとの混成に強く依存している。

一連の Ce 化合物では、磁気転位温度の振舞いは近藤効果と RKKY 相互作用の競合によって定性的に説明される。このドニャックの近藤格子モデルにおいて、近藤効果は各 Ce 格子点での磁気モーメントを抑制しようとし、RKKY 相互作用は Ce イオン間に長距離磁気秩序を誘起させようとするので、両者の相対的な強さが基底状態を決める。RKKY 相互作用と近藤効果の特性温度はそれぞれ $k_B T_{RKKY} \propto J_{cf}^2 N(\epsilon_F)$, $k_B T_K \propto \{1/N(\epsilon_F)\} \exp(-1/N(\epsilon_F)J_{cf})$ と記述される。 $N(\epsilon_F)$ はフェルミレベル ϵ_F における伝導電子の状態密度、 J_{cf} は f 電子と伝導電子間の交換相互作用を表す。また、 J_{cf} は $J_{cf} \propto V_{cf}^2 / (\epsilon_F - \epsilon_f)$ で与えられ、 V_{cf} は f 電子と伝導電子の混成マトリックスであり、 ϵ_f は ϵ_F からの相対的な f レベルの位置である。 J_{cf} が小さいときは、 $T_{RKKY} > T_K$ であり大きな磁気モーメントを持った磁気秩序状態が実現する。混成が強くなっていくと、磁気秩序温度 T_N は大きくなるが $T_{RKKY} \sim T_K$ 付近で T_N は極大値を示す。更に混成が強くなると $T_{RKKY} < T_K$ となり磁気モーメントと T_N は急激に小さくなる。さらに混成が強くなり、 J_{cf} が臨界値を越えると f 原子の価数は不安定となり、価数揺動の振る舞いを示すようになる。

しかし、U 化合物の場合は上記のようなモデルが適用出来るかどうかは明らかではない。U 化合物の重い電子状態とその特徴的な基底状態を明らかにするため、本研究では、ウラン三元系化合物 $U_a T_b X_c$ (T は遷移金属、X は半金属) の物質探索とその物性研究を行ない、5f 電子と伝導電子

広島大学総合科学部紀要IV理系編、第21巻 (1995)

* 広島大学審査学位論文

口頭発表日：1995年2月15日、学位取得日 1995年3月24日

** 現在の所属 広島大学理学部物性学科磁性体研究室研究生

の混成がどのように重要であるかを考察した。

従来、最もよく研究されてきたU三元系化合物は1:1:1の整数比のUTXである。本研究ではTを一つ多くしたU:T:X=1:2:1の組成比の化合物に着目した。UT₂XではUの組成比に占める割合がUTXよりも小さいので、一般に最近接U-U間距離が大きくなって、U-U間の直接的な相互作用が弱められる。そのため、物性にはUの5f電子とUを囲む原子(配位子)の伝導電子バンドとの混成効果(f-ligand混成)が重要となる。特に、T原子の割合が多くなることによって、Uの5f電子とT原子の伝導電子バンドとの混成が強くなると期待できる。また、本研究で取り上げたもう一つの系である非整数組成比化合物UCu_{3+x}Ga_{2-x}は結晶構造を変えずにGaをCuで置換していく事ができるので、原子間距離と伝導電子数の変化と物性との関係を調べるのに適した系である。

II. 実験および考察

試料は、特定の組成比に調整した原料をアルゴン雰囲気中で数回アーク熔解し、電気炉中で700~900℃で一週間以上焼鈍して作製した。試料の評価は、粉末X線回折、金属顕微鏡による金属組織の観測、電子プローブマイクロ分析によって行なった。物性評価は電気抵抗、熱電能、帯磁率、比熱の温度変化、および磁化の測定によって行った。

1. UT₂X (T=遷移金属、X=半金属)

ウラン三元化合物UT₂X(T=Ni, Pd, Pt, Cu, Au, X=Al, In, Sn)は立方晶MnCu₂Al型、斜方晶YPd₂Si型、六方晶ZrPt₂Al型の何れかの結晶構造をとり、その物性は磁気秩序、非磁性、重い電子状態など多彩である。いずれの結晶構造でも、U-U間距離がU-TおよびU-X間距離よりも長いので5f電子と伝導電子の混成が物性を支配するものと期待される。本研究では特にUAu₂Sn, UPt₂Inについて詳しい物性研究を行なった。また、同じ結晶構造でT原子とX原子を入れ替えた場合に物性がどのように変化するかを研究するため、4p, 5p元素を報告例が無いGa, Sbとして、UT₂Ga, UT₂Sb(T=Ni, Cu, Pd, Pt, Au)の物質探索と物性研究を行った。

まずUAu₂SnとUPt₂Inについての結果をまとめる。

UAu₂Snは820℃で構造相転移を起し、高温相は立方晶、低温相は六方晶である。立方晶相は非磁性であるが、六方晶相はT_N=13Kで反強磁性に転移する。六方晶相の5f電子が立方晶相よりも局在的となるのは、U原子を取り囲むAu原子の数が減少し、しかもその原子間距離が伸びるので5f電子とAuの5d電子との混成が弱められるためである。また、立方晶、六方晶とも1.3Kで大きなC/T値(それぞれ220, 290mJ/K²mol)を持つので、重い電子系に分類される。

六方晶のUPt₂InはT_N=35Kで反強磁性転移を起した後、T_C=15Kでさらに磁気転移を起こす。T=4.2Kで磁化カーブは0.2μB/f.u.の自発磁化を持ち、磁場24Tでメタ磁性転移を起こす。粉末中性子回折では、二本の磁気散乱ピークd=6.57Å, 3.39ÅがT_N以下で見つかった。このピークの強度は非常に小さく、最も強いブラッグピーク(103)の2%以下である。これはUの磁気モーメントが1μ_B/U以下である事を示唆している。また、磁気ピークd=6.57ÅはT_C以下でも存在し、T_C以下で強磁性成分を持つ事から、磁気構造はキャント構造またはsugar-up構造であると考えられる。比熱の測定から、1.3KでのC/T値は100mJ/K²molと大きくこの系も重い電子系である。

UT₂Ga, UT₂Sbの物質探索では、UNi₂Ga, UPd₂Gaの二つの新しい化合物を見出した。UNi₂Gaは増強されたパウリ常磁性で、UPd₂Gaは6.5Kで反強磁性転移を起こす重い電子系化合物(1.3KのC/T=173mJ/K²mol)である。

次に、 UT_2X 系についての 5f 電子と伝導電子の混成と物性について考察した。本研究で見出された UNi_2Ga , UPd_2Ga や UPt_2In , UAu_2Sn を含めて、13個の UT_2X 系化合物で U の 5f 電子と伝導電子の混成は最近接 U-T 間距離 d_{U-T} と最近接 U-X 間距離 d_{U-X} が小さいほど強くなると考えられる。 UT_2X 化合物の反強磁性転移温度 T_N と d_{U-X} の間には相関を見出せない。ところが、 T_N を d_{U-T} の関数として見ると、 $d_{U-T} < 2.9 \text{ \AA}$ では $T_N = 0$ であるが、 $d_{U-T} > 2.9 \text{ \AA}$ では反強磁性を示す化合物が多い。この結果から U の 5f 電子と T 原子の d 電子の混成が磁性に重要であると考えられる。また、 CeT_2X_2 系において J.G. Sereni と O. Trovarelli (1995) は、原子間距離 d_{Ce-T} (又は d_{Ce-X}) から Ce と T (又は Ce と X) の原子半径の和を差し引いた値 Δ_T (又は Δ_X) が混成の有効なパラメーターになると提案した。 UT_2X 系についても同様の解析を行なった。 UT_2X 系では Δ_X は $0.1 \sim 0.5 \text{ \AA}$ まで変化しているにもかかわらず、 T_N の変化とは相関していない。 Δ_T は T_N に相関しており、 $\Delta_T > 0.20 \text{ \AA}$ では非磁性の化合物が多いが、 Δ_T が増加すると T_N は高くなり $\Delta_T \sim 0.27 \text{ \AA}$ で山を持つ。これらの結果は、 UT_2X 系の磁性の出現が主に 5f-d 混成によって支配されていることを意味する。

ここで、5f-d 混成の強さを定量的に見積もるために、 d_{U-T} の値から W. A. Harrison と G. K. Straub (1987) の方法で 5f 電子と d 電子の波動関数の混成マトリクス V_{d-f} の大きさを計算し、 V_{d-f} の 2 乗と T_N を遷移金属のバンド幅 W で規格化した。 UT_2X 系の T_N の変化は 5f と d 電子の混成 V_{d-f}^2/W をパラメーターとして一つの山を持つ曲線に乗っていて、 V_{d-f}^2/W が増加するに従って、 T_N は一度上昇し、 $V_{d-f}^2/W \sim 0.043 \text{ eV}$ 付近で極大となった後に急激に減少し、 $V_{d-f}^2/W > 0.057 \text{ eV}$ で磁気転移は消失する。磁気秩序が消失する辺りで比熱係数 C/T ($T = 1.3 \text{ K}$) の値は最大となる。従って、 d_{U-T} から計算した 5f 電子と d 電子の混成の強さ V_{d-f}^2/W が増大するに従って、磁性が消失し重い電子状態が出現する事が判った。

2. $UCu_{3+x}Ga_{2-x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$)

UT_2X 系物質探索の過程で見出した非整数組成比化合物 $UCu_{3+x}Ga_{2-x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$) は、非磁性副格子の Ga を Cu で置換して行くと、 $CaCu_5$ 型の結晶構造はそのまま格子定数や伝導電子数が増える。これらの変化によって物性がどのように変化して行くかを研究するのに適した系である。

帯磁率および電気抵抗の温度変化から求めたネール温度 T_N は x と共に増加し、 $x = 0.1$ で 9.4 K から $x = 0.3$ で 17.4 K の極大値を持つ。さらに x を増やすと T_N は減少し $x = 0.6$ 以上では反強磁性は消える。 $T = 4.2 \text{ K}$ での磁化測定では、反強磁性相はメタ磁性を示し、その臨界磁場 H_C の x に対する変化は T_N の変化と同じく、 $x = 0.3$ で極大値を取る。また、すべての組成で $H = 35 \text{ T}$ での磁化の値は $1.5 \mu_B/\text{f.u.}$ に漸近する。比熱の温度変化から C/T の跳びの midpoint の温度は帯磁率から求めた T_N の値とよく一致する。 1.2 K での C/T の値は $x = 0.1$ では $362 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ であり、Cu の組成を多くしていくと $x = 0.3$ で極小の $203 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ となり、反強磁性が消失する $x = 0.6$ で極大の $431 \text{ mJ/K}^2 \text{ mol}$ となる。この結果は、 $x = 0.6$ 付近で反強磁性から非磁性の重い電子状態へ変化することを示している。

$UCu_{3+x}Ga_{2-x}$ 系では x を 0.1 から 0.8 まで増加すると、 a 軸は 1.5% 縮むが c 軸は 0.5% 伸びる。 a 軸の減少に伴って U と最近接 $2c$ サイトの Cu との距離は 1.4% 小さくなる。そのために 5f 電子と伝導電子間の混成が強くなると期待される。ここで、 UT_2X 化合物と同様の方法で混成マトリクス V_{d-f} を見積もり、 W_d として Cu の d バンド幅 $W_d = 2.46 \text{ eV}$ を用いると、 T_N が $x = 0.3$ で極大値をとる時の V_{d-f}^2/W の値 (0.0425 eV) は UT_2X の $k_B T_N/W$ が極大値となる時の値 0.045 eV とほぼ

同じである。この事から、結晶構造や組成にかかわらず d_{U-T} の減少による V_{d-f} の増加が T_N の振舞いを決定付けていると言える。しかし、反強磁性の消失する V_{d-f}^2/W の値は UT_2X よりも15%程度小さく、 UT_2X 系よりも狭い V_{d-f}^2/W の範囲で反強磁性の消失や重い電子状態の出現が起っている。ここで、 $UCu_{3+x}Ga_{2-x}$ 系の伝導電子数の変化に着目して、Cu と Ga はそれぞれ2個と3個の伝導電子を持つと仮定する。すると、 x の増加と共に伝導電子が減るので ϵ_F の値が小さくなり、 $(\epsilon_F - \epsilon_f)$ は減少すると考えられる。交換相互作用 J_{cf} において、分母の $(\epsilon_F - \epsilon_f)$ が小さくなることも J_{cf} を増大させることになる。この効果と分子の V_{d-f}^2 の増加の両方の作用によって J_{cf} は x の増加と共に急激に増加すると考えられる。

この様に $UCu_{3+x}Ga_{2-x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$) でも U 原子と最近接の Cu 原子間の距離と伝導電子数の変化から、5f 電子と T 原子の d 電子の混成が強くなり反強磁性の消失や重い電子状態の出現が起ると説明できる。

Ⅲ. 結 論

本研究では U を含んだ三元系化合物 UT_2X の物質探索を行ない、 UNi_2Ga , UPd_2Ga , $UCu_{3+x}Ga_{2-x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$) という新しい化合物を発見し、その特性を明らかにした。また、 UPt_2In が二段階の磁気相転移を起し、 UAu_2Sn が立方晶-六方晶の構造相転移を起し、U 原子と Au 原子の配位数と原子間距離が4% 伸びる事から立方晶で非磁性、六方晶で反強磁性である事を明らかにした。

UT_2X では T と X の組み合わせによって、 $UCu_{3+x}Ga_{2-x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$) では Ga と Cu の置換によって、磁気転移温度 T_N と電子比熱係数 γ は大きく変化する。この磁性の出現及び重い電子状態の出現は、主に U の 5f 電子と遷移金属の d 電子との混成によって決定される。 UT_2X 系と $UCu_{3+x}Ga_{2-x}$ 系では結晶構造及び配位子の種類と配位数によらず、 T_N/W と 1.3K の C/T 値の両者は混成の強さを表すパラメーター V_{d-f}^2/W の関数として一つの曲線に乗るという結果が得られた。混成が強くなるに従って、 T_N は一度上昇し、最大となった後減少する。反強磁性が消失する付近で重い電子状態が出現し、さらに混成が強まるとパウリ常磁性へと移行する。この様に本研究によって、Ce 系で提案されたドニャックの近藤格子モデルが U 系にも適用出来る事が明らかになった。特に、 UT_2X と $UCu_{3+x}Ga_{2-x}$ では反強磁性転移温度 T_N の振舞いと重い電子系の出現は U 原子と最近接 T 原子の原子間距離 d_{U-T} から計算された混成マトリクス V_{d-f} の変化に依っており、U 原子の 5f 電子と T 原子の d 電子の混成が物性を大きく左右する事が明らかになった。