

三元系ウラン化合物 U_2TSi_3 (T=遷移金属) におけるスピングラス的振舞い

東北大学・金研 李 徳新、塩川 佳伸

1 はじめに

ウランを含んだ化合物において、ウラン原子の 5f 電子と配位子原子の s, p, d 電子の混成状態によって多彩な物性が発見されており、重い電子系、遍歴電子系、価数揺動系、スピン揺動系、磁気秩序系などが典型的な例である。最近、新三元系 U_2TSi_3 (T=遷移金属) が合成され、結晶構造及び原子配列が明らかにされている。 U_2CuSi_3 を除くこの系の化合物は AlB_2 型六方晶構造を示し、そのうち U_2RuSi_3 と U_2OsSi_3 は格子点上の原子が規則的に配列するが、他の化合物では U 原子を除き、M 原子と Si 原子がランダム配列することが既に報告されている^(1, 2)。この U 原子の局所環境のちがいのために、 U_2TSi_3 においてスピングラスなど異常磁性を示すことが期待されている。我々はこの異常磁性の発見及び解明のために、 U_2TSi_3 (T = Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au) の多結晶を作製し、詳細な物性研究を行っている。ここでは、これまでに得られた実験結果を U_2PdSi_3 、 U_2RhSi_3 及び U_2RuSi_3 中心に報告する。

2 実験方法

まずテトラ・アーク炉を用いて、各構成金属元素をアーク溶融することによって試料を得た。その際、均一度をよくするため溶融と反転を 4 回繰り返した。その後、試料の一部を粉末化し、X 線回折によって結晶構造の決定及び試料質の評価を行った。その結果、 U_2PdSi_3 、 U_2RhSi_3 及び U_2RuSi_3 試料は AlB_2 型の single phase を示している。不明の相は見られなかった。そして既に育成した試料に対して磁性測定用 SQUID で AC 磁化率の周波数依存性、DC 磁化率の磁場依存性、磁化、磁気緩和過程を測定した。電気抵抗と比熱はそれぞれ DC 四端子法と断熱法で測定した。

3 実験結果と考察

図 1 に零磁場冷却した U_2PdSi_3 、 U_2RhSi_3 、 U_2RuSi_3 の比磁化 $\chi_{ZFC} = M_{ZFC}/H$ (以下 DC 帯磁率と呼ぶ) の温度変化の磁場依存性を示す。試料 U_2PdSi_3 の χ_{ZFC} 曲線は以下の特徴を持っている。

(1) 低い外部磁場を印加すると、特徴温度 T_f で sharp なピークを示しており、何かの磁気転移を示唆している。(2) 一般的な反強磁性体と比べて、この帯磁率のピークは外部磁場に対して敏感に応答する。磁場増加と共にこのピークはブロードになり、ピークの位置は低温側に移動し、ピークの大きさは小さくなる。これ

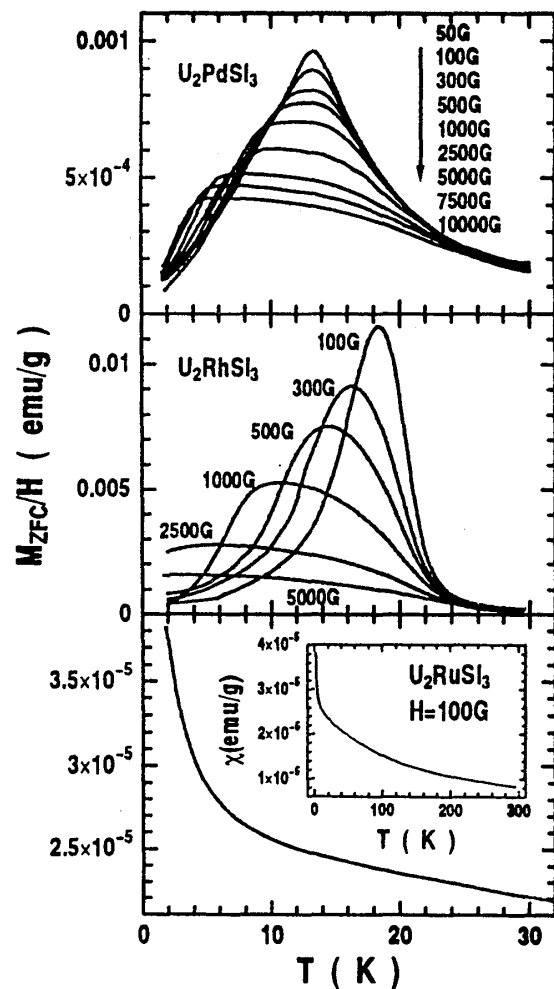


図1 U_2PdSi_3 、 U_2RhSi_3 、 U_2RuSi_3 の比磁化 $\chi_{ZFC}(T, H) = M_{ZFC}/H$ の温度変化の磁場依存性。

は典型的なスピングラスの特徴である^(3,4)。 U_2RhSi_3 のDC帯磁率ピークの磁場依存性が U_2PdSi_3 よりはるかに強い。また、 $H=10G$ で、 T_f より高い温度の $T_c=25K$ から χ 値が急増し、強磁性的な相互作用の存在が示唆した。尚、 U_2RuSi_3 は1.8 Kまで常磁性的な振舞を示している。

U_2PdSi_3 と U_2RhSi_3 の磁場中冷却(FC)及び零磁場中冷却(ZFC)帯磁率は図2に示す。低温側ではっきり不可逆磁性を示している。 U_2PdSi_3 の場合は、FC帯磁率 χ_{FC} 曲線に $T=T_f$ で折れ曲がりが見られたが、大きなピークは見られなかった。しかし、ZFC帯磁率 χ_{ZFC} 曲線は $T=T_f$ でsharpなピークを示している。不可逆磁性は $T=T_f$ から現れ、 T_f より高温側で χ_{FC} と χ_{ZFC} 曲線はよく一致し、常磁性的な振舞いを示している。これもスピングラス物質の典型的な特徴であると考えられる。類似な現象が U_2RhSi_3 においても見られたが、大きな相違点は U_2RhSi_3 の不可逆磁性が $T=T_{ir}>T_f$ から現れ、磁場小さくなると T_{ir} が $T_c=25K$ に近づいていくことである。

スピングラス物質として、もう一つ重要な実験現象は残留磁化の存在とその長時間緩和現象である^(3,4)。それは U_2PdSi_3 及び U_2RhSi_3 に対して観測された。また、 U_2RhSi_3 の場合は $T<T_f$ のとき非常に低い外部磁場をかけても磁化曲線は急に立ち上り、強磁性的な相互作用が短距離範囲で存在すると考えられる。磁気緩和効果を観測するとき、まず、零磁場で試料を50K ($>T_f$) から目標温度まで冷却する。そして、5000Gまでの磁場を5分間印加した後、零磁場とし、この時刻を $t=0$ として測定を開始した。測定結果を図3に示している。特徴的なことは、二つ試料の磁気緩和時間が非常に長く、残留磁化がいずれも3時間まで観測できることである。

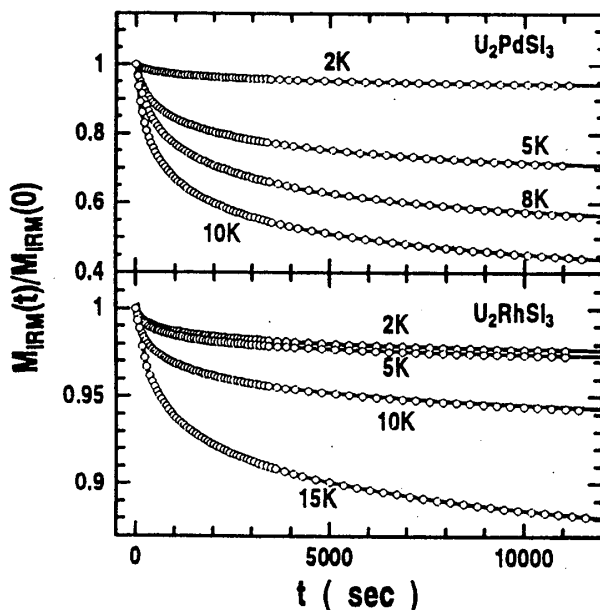


図3 U_2PdSi_3 、 U_2RhSi_3 の残留磁化の時間依存性。

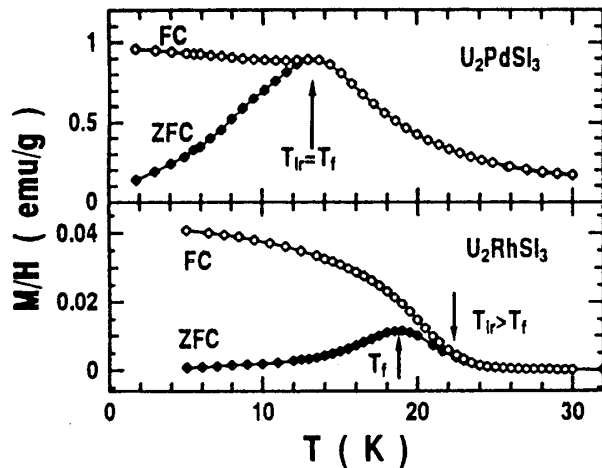


図2 磁場中冷却(FC)した及び零磁場中冷却(ZFC)した U_2PdSi_3 と U_2RhSi_3 の帯磁率の温度依存性。

実験で観測されているスピングラス現象の中で最も重要な特徴は交流帯磁率の周波数依存性である。普通の強磁性あるいは反強磁性転移に起因する交流帯磁率のピーク温度の周波数依存性は6桁の周波数変化に対しても観測できない。これに対して、スピングラス転移に起因する交流帯磁率のピーク温度の周波数依存性は僅か数倍の周波数範囲で観測できる⁽⁴⁾。 U_2PdSi_3 と U_2RhSi_3 に対する測定結果を図4に示す。二つ試料の交流帯磁率の実部 χ'_{ac} に特徴温度 T_f でピークが現れた。周波数が大きくなると T_f は高温側に移動し、1000Hzまでの範囲で T_f の明らかな周波数依存性が見られた。

上で述べたように、 U_2PdSi_3 と U_2RhSi_3 の帯磁率の測定結果により、ある特徴温度 T_f で U_2PdSi_3 と U_2RhSi_3 はそれぞれsharpな

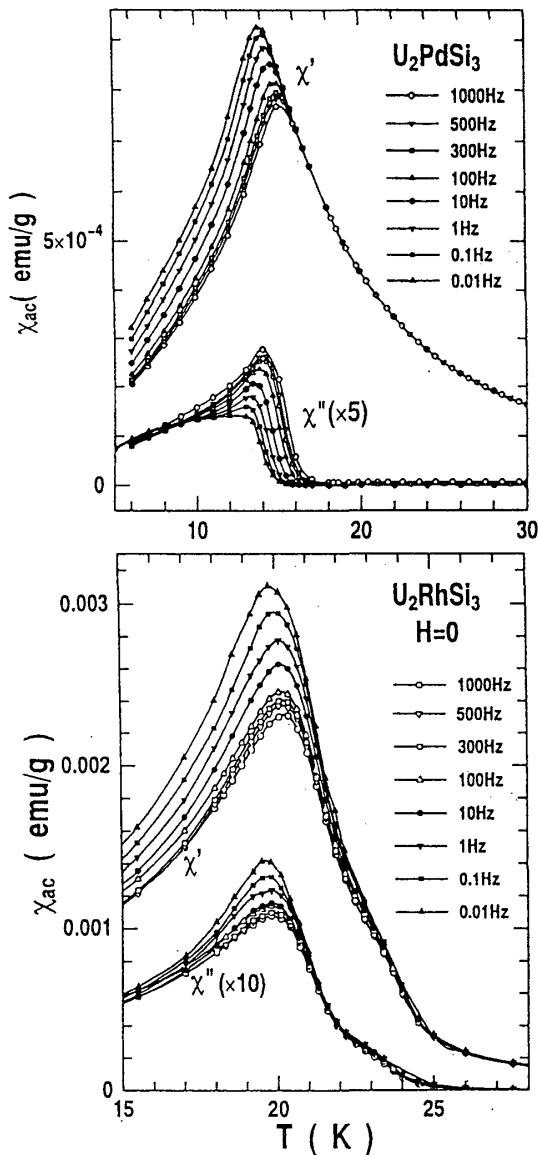


図4 U_2PdSi_3 、 U_2RhSi_3 の交流帯磁率の温度及び周波数依存性。

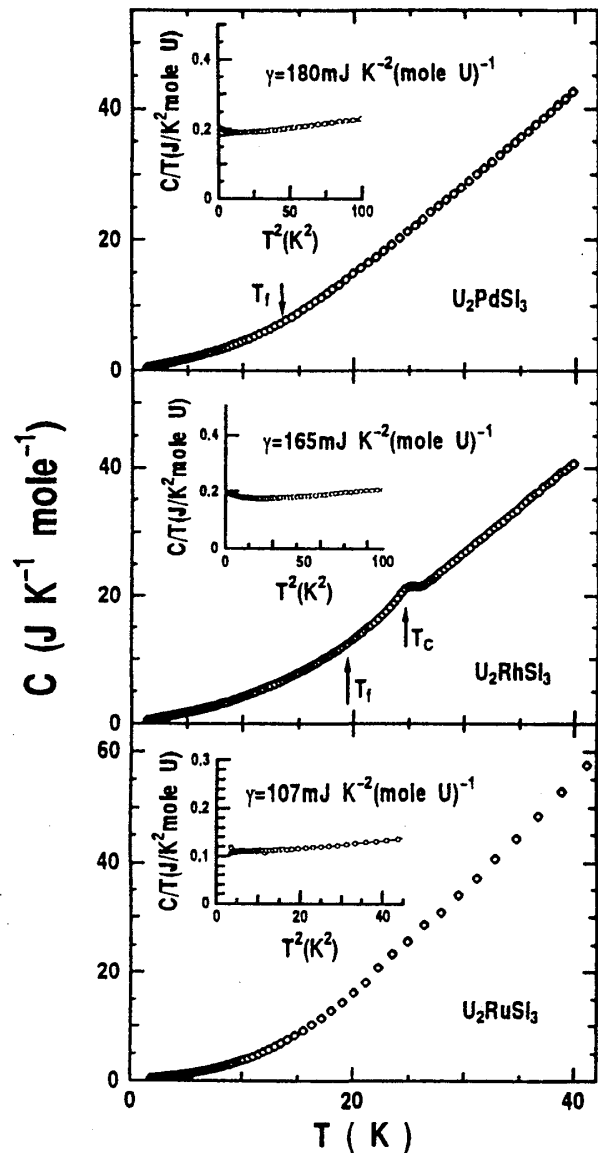


図5 U_2PdSi_3 、 U_2RhSi_3 、 U_2RuSi_3 の低温比熱。

ピークを示しており、スピングラス転移を示唆している。これを確かめるために、図5のような1.6Kまで U_2PdSi_3 、 U_2RhSi_3 、 U_2RuSi_3 の比熱を測定した。この温度領域では核比熱の寄与を無視すれば、図4の測定結果は磁気比熱、電子比熱、格子比熱の三つの部分から成る。 U_2PdSi_3 と U_2RhSi_3 の比熱は $T=T_f$ で普通強磁性或いは反強磁性転移に対応する比熱ピークが示さない。この事実から二つの試料の磁気比熱は $T=T_f$ で異常がないことが判明し、この温度で現れた帯磁率のピークは二つ試料の磁気秩序に起因するものではないことを明らかである。一方、 U_2RhSi_3 のC-T曲線は、 $T=T_c=25\text{K}$ ($T_f=19.3\text{K}$)で小さなブロードなピークを現れ、これは25Kから低磁場DC帯磁率の急速増加と対応し(図1)、強磁性短距秩序の存在が強く示唆した。一方、図5の中には三つの試料のC/T-T²曲線を示している。5<T<10Kの比熱データからT=0Kに外そうした三つの試料の線形比熱係数γ値はそれぞれ180、165及び107 mJ/K² mol Uに達する。通常、スピングラス物質の低温磁気比熱は温度に比例する⁽⁴⁾が、スピングラスでない U_2RuSi_3 のγ値も100 mJ/K² mol Uを超えることにより、 U_2TSi_3 系の物質は重い電子化合物である可能性が高いと考えられる。

ウラン-遷移金属化合物に対する d-f 及び s(p)-f 混成効果が物性に大きな役割について報告されている^(5,6)。以上述べてきたように、新三元系ウラン-遷移金属化合物 U_2PdSi_3 、 U_2RhSi_3 、 U_2RuSi_3 は興味深い物性を示す。d-f 及び s(p)-f 混成効果がこの系の異常磁性にも重要な役割を果たしていると考えられている。結晶構造の解析結果から判るように、 U_2PdSi_3 中の Pd 及び Si 原子はほぼランダムに配列する。それによる Pd 及び Si に媒介する強磁性と反強磁性 U-U 交換相互作用はランダム分布になり、ある特徴温度 T_f 以下で U 原子の磁気モーメントはランダム方向に凍結され、スピングラス状態を形成されと考えられる⁽⁷⁾。 U_2PdSi_3 と比べて、 U_2RhSi_3 中の Rh 及び Si の原子配列のランダム程度は小さく、一部分の Si 原子は規則的な配列を示す⁽²⁾。それはスピングラス転移温度より高温側で短距離強磁性転移を引き起こし、低温でいわゆるクラスタグラス状態になる原因であると考えられる⁽⁸⁾。一方、 U_2RuSi_3 においてすべての U, Ru 及び Si 原子は規則的な配列するので、この化合物は予想の通りスピングラスのような異常を示さない。

4 結論

U_2PdSi_3 は以下の特徴を持っている。(1) 特徴温度 T_f が存在し、 $\chi(T)-T$ 曲線は T_f で peak が認められる。(2) この peak は外部磁場に敏感する。特に、低磁場側で磁場増加と共に peak の位置は急速的に低温側に移動する。(3) 比熱の測定結果から、この帯磁率の peak は長距離磁気秩序に起因するものではなく、 $T=T_f$ で強磁性及び反強磁性以外の特別な磁気転移を起こると考えられる。(4) $T < T_f$ で、不可逆磁性、即ち FC-ZFC 効果が現れる。(5) 非常に長い磁気緩和時間を持っている。(6) 低周波数範囲で交流帯磁率の明らかな周波数依存性が見られた。これらは典型的なスピングラス特徴である。 U_2PdSi_3 はスピングラス物質であることを明らかにした。 U_2PdSi_3 と比べると、 U_2RhSi_3 は単純なスピングラス凍結だけではなく、強磁性短距離秩序を伴ったスピングラス物質 (クラスタグラス) であると考えられる。一方、 U_2RuSi_3 においては常磁性的な振舞が 1.6 K まで観測された。

参考文献

- [1] R. Pottgen, P. Gravereau, B. Darriet, B. Chevalier, E. Hickey and J. Etourneau, J. Mater. Chem., **4** (1994) 463.
- [2] B. Chevalier, R. Pottgen, B. Darriet, P. Gravereau and J. Etourneau, J. Alloys Comp., **233** (1996) 150.
- [3] K. Binder and A. P. Young, Rev. Mod. Phys. **58**, (1986) 801.
- [4] J. A. Mydosh, Spin Glass: An Experimental Introduction, (Taylor&Francis, London 1993).
- [5] T. Endstra, G. J. Nieuwenhuys, J. A. Mydosh, Phys. Rev. B, **48** (1993) 9595.
- [6] T. V. C. Rao, P. Raj, Sk. M. Yusuf, L. M. Rao, A. Sathyamoorthy, V. C. Sahni, Phil. Mag. B, **74** (1996) 275.
- [7] D. X. Li, Y. Shiokawa, Y. Homma, A. Uesawa, A. Dönni, T. Suzuki, Y. Haga, E. Yamamoto, T. Honma, Y. Onuki, Phys. Rev. B, **57** (1998) 7434.
- [8] D. X. Li, A. Dönni, Y. Kimura, Y. Shiokawa, Y. Homma, Y. Haga, E. Yamamoto, T. Honma, Y. Onuki, J. Phys.: Condens. Matter, **11** (1999) 8263.