

U-Au, U-Os およびU-Pd系金属間化合物の磁性

名大理

萩原英俊、木村光一郎、浜口佳孝

西岡 孝、紺谷雅昭、安達健五

名大工

松井尚之

ウランと4d-, 5d- 遷移金属および貴金属元素の間の金属間化合物は、5f 電子の拡がりとうラン原子間距離の関連で、局在性と遍歴性磁性および高濃度近藤効果ならびに重電子効果の発生が期待される。我々はU-Au系化合物において重電子効果を見出したが、参照した状態図に問題があり、その再検討を行った。今回は併せてU-Os系およびU-Pd系化合物も研究対象として採り上げた。

1. U-Au系

(1) $U_{1.4}Au_{5.1}$ [Gd_{1.4}Ag_{5.1}型]

比熱：重電子効果 $\gamma(0) \simeq 300 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{U}$

電気抵抗：T=50K で抵抗極大、高濃度近藤的

(2) UAu_2 [CeCd₂ 型]

比熱：重電子効果 $\gamma(0) \simeq 180 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{U}$

磁性：反強磁性 $T_N = 43 \text{ K}$, $T > T_N$ で $\theta_p \simeq -180 \text{ K}$, $P_{eff} \simeq 2.7 \mu_B$ 、低温 $T < T_N$ で弱強磁性が寄生

(3) UAu_3 [1500°C より急冷、Cu₃Ti 型]

比熱：重電子的 $\gamma(0) \simeq 180 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{U}$

磁性：反強磁性 $T_N = 26 \text{ K}$, $T > T_N$ で $\theta_p \simeq -135 \text{ K}$, $P_{eff} \simeq 3.3 \mu_B$ 、磁化は $T < T_N$ でメタ磁性 ($H < 6 \text{ T}$)

2. U-Os系

(1) UOs_2 [急冷はMgCu₂、徐冷はMgZn₂ 型 Laves相]

(2) U_5Os_4 , U_2Os , U_3Os [構造未定]

比熱：(1), (2) 何れも正常の金属型比熱を示す

$\gamma \sim 10 \text{ mJ/K}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{U}$

電気抵抗：何れも正常金属型

磁性：何れもパウリの常磁性 $\chi(T) \leq 1 \times 10^{-3} \text{ emu/mol} \cdot \text{U}$

3. U-Pd系

UPd_{4+x} [構造はCu₃Au 型、余分のPdはU-サイトに乱雑に入る]

(1) $UPd_{3.75}$, UPd_4 , $UPd_{4.1}$

(2) $UPd_{4.2}$

電気抵抗：電気抵抗は残留抵抗が大であるが、何れも高濃度近藤効果的傾向を示す。

(2) では $T \leq 36 \text{ K}$ で抵抗値は急に下がる。

磁性：帯磁率は $T \leq 36\text{K}$ 以下で反強磁性的傾向、 $T > 36\text{K}$ でキュリーワイス型常磁性

$$\theta_P = -120 \sim -130\text{K}, P_{eff} = 3.2 \sim 3.4 \mu_B$$

比熱：(2) だけ λ 型異常があり $T_N = 36\text{K}$ の反強磁性と判定。低温比熱は $C(T) = \gamma T + \beta T^3$

(1) は $C(T) = \gamma T + \delta T^2 + \beta T^3$ で表わされ、 δ 項によりスピングラスの可能性を含む。(1)、(2) 共 $\gamma(0) = 10 \sim 20 \text{mJ/K}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{U}$

(3) (1) では低温でショットキー型比熱 ($T_{max} \simeq 20\text{K}$) が重なる。

磁気抵抗： $T = 1.5\text{K} \sim 4.0\text{K}$, $H < 6\text{T}$ で、(1) は殆ど抵抗の変化なし、(2) は $T < T_N$ で正の磁気抵抗を示す。

結晶場効果：(1) の $\chi^{-1}(T)$ 曲線とショットキー比熱は、 $U^{4+}, 5f^2$ を仮定して立方結晶場を導入し、基底状態 Γ_3 と直上 ($\Delta E = 70\text{K}$ 上) の励起状態 Γ_5 を用い定性的に説明される。

以上の結果を、最近接 U-U 原子間距離 d と局在性、遍歴性磁性に関する Hill プロットに当てはめてみると、Hill リミット $d_H = 3.6 \text{\AA}$ に関して、 $d \simeq 3.2 \text{\AA}$ の Os 化合物は遍歴的パウリ常磁性、 $d \simeq 3.9 \text{\AA}$ の Pd 化合物は局在性反強磁性 (スピングラスも含む) を示し、抵抗は高濃度近藤的傾向を持つ。他方 U-Au 系化合物は、 $d \simeq d_H$ に位置し、重電子効果と高濃度近藤効果を含む反強磁性とみなされる。

今後は、更に他のウラン遷移金属化合物について調べると共に、単結晶を作成して、磁化、帯磁率、電気抵抗、磁場中比熱などの異方性を求め、電子構造の関連のもとに、研究を進めたい。