

# $U_3As_4$ , $U_3P_4$ 単結晶の合成の温度変化

東北大理 鈴木孝, 岡井暁, 竹原克彦, 糟谷忠雄

ポーランド科学アカデミー グローフ研究所

P. J. Markowski, Z. Henkielewicz

## 1 はじめに

本研究はウラン化合物の研究とその結晶作製で伝統のあるポーランドのグループとの共同研究であり、そのグループ内の新進研究者である P. J. Markowski が吾々の研究室に滞在した間に主として行われたものである。<sup>1)</sup>

ウラン族の有する 5f 電子波動函数の空間的拡がり、4f と 3d の中間にあって環境によって 4f 電子の如く局在したり、或いは 3d 電子の如く band 的に容易に変化するといわれており、以前から多くの興味を惹かれていた。<sup>2)</sup>

最近ウラン族の物性研究の国際会議は毎年のごとく開かれていく程の盛況をみせているが、そこにはポーランドのグループのように伝統的にウラン族を追求している物理屋、化学屋、冶金屋、結晶成長屋等に加えて、例えば 3d 化合物で先駆けて来た Spin fluctuation の概念で band 的振舞をするウラン化合物を理解しようとする試み、<sup>3)</sup> や希土類化合物で先駆けて来た価数揺動状態をウラン族においても追求しようとする指等々従来の 3d 或いは 4f の分野の研究者のさまざまな興味を呼んでいる状況と見受けられる。

我々のグループが二の物質をとりあげた動機は直接的には本研究会でも報告があったように希土類 CeSb, CeBi の異常磁性を説明するために提唱された p-f mixing model の成功に勇気

づけられ、 $CeSb, Bi$  と類似の性質（大きな磁気異方性と半金属）  
 を有するウラン族  $U_3P_4$   $U_3As_4$  にその model による説明<sup>(6)</sup>を提案  
 させようとするものである。それと同時に我々には従来手掛けて来た  
 希土類の経験をもとめてウラン族の不可解さに挑戦してみたいと  
 いうのが基本にあったし、そのためのウラン化合物の結晶作りを手中  
 にしたいという願望もあった。しかしそこでまず解決しなければ  
 ならないのがウランを扱うための科学技術庁の認可を得る  
 ことであった。

## 2. ウランの取扱いと法規制との関連

最初手近にいるウランを扱っている人々にウランの取扱いについて聞いて  
 回ったが法的な厳しさも強調され、とても吾々の手のとどかないものだという  
 印象を受けた。念のため科学技術庁に問い合わせたことが判明した。  
 ウラン取扱いに関する法規制には年間取扱量 300g 以下と以上  
 ではその許可内容に違いがあることに注意する必要がある。

通常我々の用いる金属ウラン、化合物ウランは含有する放射能が少ない  
 ためラジオアライト-7<sup>0</sup>としての取扱いはなされていない。従って大学、  
 研究所等で組織されている RI 委員会等の管理下には入らない。  
 年間 300g 以上の取扱量になると核燃料使用許可を受ける  
 必要があり、厳しい取扱い上の法的規制下に入る。原研等が  
 行われているのがその例であろう。しかし年間使用量 300g 以下では  
 核燃料物質使用許可を受ける必要はない。その代り国際規制  
 物質使用許可を受けなければならない。この内容は事業所単位で計量管理  
 規定を定め、この規定に従って購入ウラン量 消費量等を記録し  
 科学技術庁に報告するというものである。法規制の面では 300g  
 以下は我々の手に充分届くところであった。

### 3 結晶作製

ウランフロンクタイトで知られている結晶は  $UX$ ,  $U_3X_4$ ,  $UX_2$  等であるが、単結晶の作製法はそれぞれ大きく異なっている。 $NaCl$  型の  $UX$  は希土類フロンクタイトと同じ作製法が適用出来る。封入された  $Mo$  又は  $W$  ルツボ中でのブリッジマン法による結晶成長がそれである。

$U_3X_4$  はその方法が全く適用出来ない。その理由は  $Melt$  状態で  $U_3X_4 \rightarrow 3UX + X\uparrow$  と分解してしまうからである。従って低温での化学輸送法による。しかしこの方法において通常はソース物質を高い温度にし、低い温度の場所で単結晶を作成するのが通常のやり方であるが、この場合は全く逆である。これはソース側  $910^\circ C$  成長場所  $950^\circ C$  で7週間かけて成長を行ったが、最大  $3mm$  角程度の結晶を得た。ホーランドの連中は  $5mm$  角位のものを作っており、多少年単の差を感じさせた。

### 4. 本論

#### ○ 磁化曲線

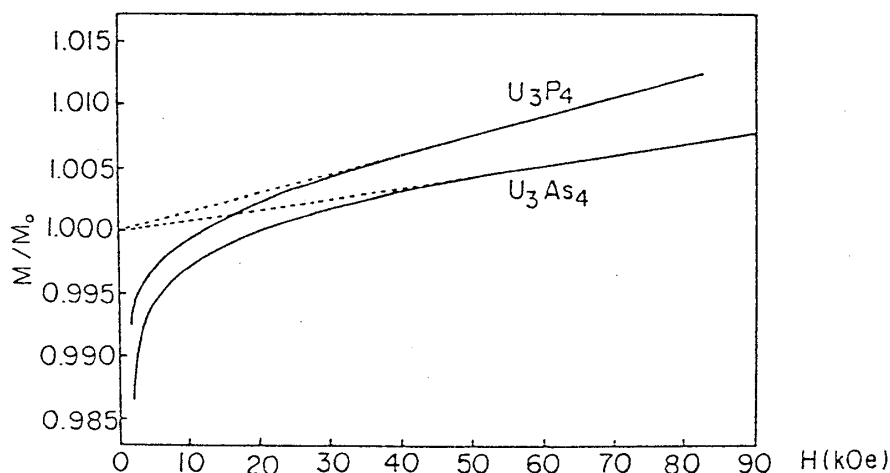


Fig. 1. Magnetic field dependence of magnetization of  $U_3P_4$  and  $U_3As_4$  single crystal. Magnetic field along  $[111]$  axis at  $4.2\text{ K}$ .  $M_0$  means saturation moment at zero external field at  $4.2\text{ K}$ .

上の磁化曲線で高磁場帯磁率  $\frac{1}{M_0} \frac{dM}{dH}$  は  $U_3P_4$  である。

$1.4 \times 10^{-3} \text{ T}^{-1}$ ,  $U_3 \text{ As}_4$  で  $0.8 \times 10^{-3} \text{ T}^{-1}$  の値を得た。(1T当り)

この値の妥当性を検討する。

Uniaxial な異方性と exchange field との間の競合によってスピンの向きが決定しているという簡単な picture で与えてみる。

$$U(\theta) = -V \cos^2 \theta - \cos(\theta_{111} - \theta) [h_0 + h_{ex} \cos(\theta_{111} - \theta)] \quad (1)$$

と磁気モーメントがその角度依存部分のエネルギーが表現される。

ここで第一項は Uniaxial な異方性エネルギー、第二項の  $h_0$  は外部磁場を  $\langle 111 \rangle$  方向に掛けした場合の Zeeman エネルギー、 $h_{ex}$  は exchange field で

これは常に  $\langle 111 \rangle$  方向に向いているとする。 $\theta_0$  は零磁場でのスピンの向で

上の(1)式より  $\theta_0 = \frac{1}{2} \tan^{-1} 2\sqrt{2} / (3V/h_{ex} - 1)$  で与えられる。

中性子回折の実験より  $\theta_{111} - \theta_0$  は  $U_3 \text{ As}_4$  で  $25^\circ$   $U_3 \text{ P}_4$  で  $13^\circ$  である。 $h_0$  を静止磁場と見做せば、外磁場による  $\theta$  の変化量  $\delta\theta$  は簡単に次の式で与えられる

$$\delta\theta = \frac{h_0}{2h_{ex}} \frac{\sin(\theta_{111} - \theta_0)}{V/h_{ex} + \cos 2(\theta_{111} - \theta_0)} \quad (2)$$

上記  $\theta_0$  の値を中性子回折の結果を入れて  $h_{ex}/V$  を決めると

1.12 :  $U_3 \text{ As}_4$       2.27 :  $U_3 \text{ P}_4$  という値になる。

一方  $h_{ex}$  は  $T_c$  より決めるとそれぞれ 236 K :  $U_3 \text{ As}_4$  168 K :  $U_3 \text{ P}_4$

という値になり 1T 磁場下での  $\delta\theta$  は  $1.25 \times 10^{-3}$  :  $U_3 \text{ As}_4$

$1.07 \times 10^{-3}$  :  $U_3 \text{ P}_4$  という値となる。従って  $\frac{\Delta M}{M} = 0.58 \times 10^{-3}$  :  $U_3 \text{ As}_4$

$0.25 \times 10^{-3}$  :  $U_3 \text{ P}_4$  となる。これは  $U_3 \text{ As}_4$  では七割内より一致を

示すが、 $U_3 \text{ P}_4$  は余りよい一致を示さない。(ただし

この簡単なモデルではどういふ説明が出来る現象がある

ことを次に示す。

## ○ 磁気比熱

上記のモデルに従えば異方性が非常に大きいので低温でのスピン波励起は極度にあせられるし、それが常温内である。

ところが磁気比熱の実験をみると巨大なスピン波励起の  
ことが容易に見られる。

これが大きいことは以下  
に述べることから簡単に  
判る。まず大雑把に  
みて、 $C_M = aT^{3/2}$ として  
実験に合いそうな線と  
ひいてみたのが右図の  
実験線である。この時の  
 $a$ の値は  $13.4 \text{ mJ/K}^{5/2}$   
mole と与えられる。

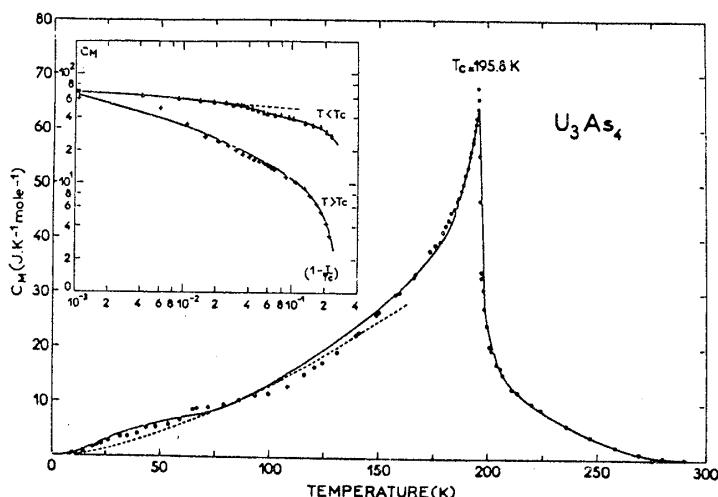
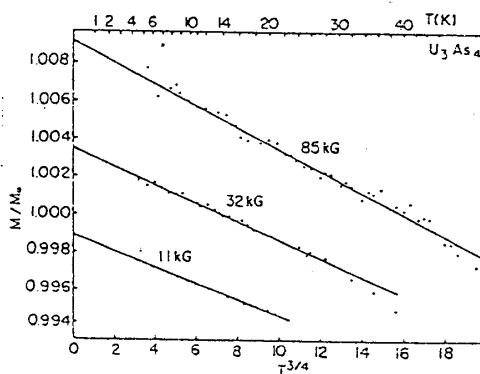


Fig. 2. Magnetic heat capacity  $C_M$  for  $\text{U}_3\text{As}_4$  as a function of temperature. The dots are derived from Ref. 9 (see the text). The dashed line is the spin-wave dependence  $aT^{3/2}$ . The inset shows the  $C_M$  vs  $\epsilon$  dependence on a logarithmic scale, where  $\epsilon = 1 - T/T_c$  for  $T < T_c$  and  $\epsilon = 1 - T_c/T$  for  $T > T_c$ . The dot is the maximum  $C_M$  taken from Ref. 9.

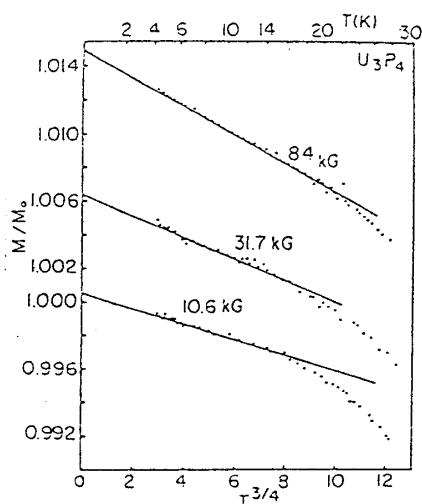
一方  $\text{US}$  と比較する。US は結晶構造は f.c.c. であるが  $T_c = 180 \text{ K}$   
 $\mu_B \sim 1.7 \mu_B$  と  $\text{U}_3\text{As}_4$  と異なっているのだが 磁気比熱の低温側  
は  $aT^{3/2}$  にのせると  $a = 1.1 \text{ mJ/K}^{5/2} \text{ mole}$  となる。 $\text{U}_3\text{As}_4$  は  
それより 1 桁大きいことになる。大体磁気異方性が非常に大きい  $\text{U}_3\text{As}_4$   
に於て  $C_M = aT^{3/2} e^{-\Delta/kT}$  ( $\Delta$ : 異方性エネルギー、この場合  $200 \text{ K}$  位)  
となるのが常識的であり、 $e^{-\Delta/kT}$  の項が低温でのスピン波励起を  
大中におさえる筈であることからしても、この低温での比熱は大きく  
なると云い過ぎるを得ない。比熱では格子比熱 電子比熱  
等の差引きの問題もあり、磁気内部分をより純粋にみたすよう  
なるかというのが次の磁化の温度変化である。

### ○ 磁化の温度変化

右図は  $\text{U}_3\text{As}_4$  の一定磁場中  
での磁化の温度変化をプロット  
したのが示されている。



右図は  $U_3P_4$  の場合の磁化の  
温度変化である。横軸を  $T^{3/4}$   
にとると、直線によくのる。しかしその  
直線にのる領域が磁場の増大と共に  
高温側にのびてゆく。



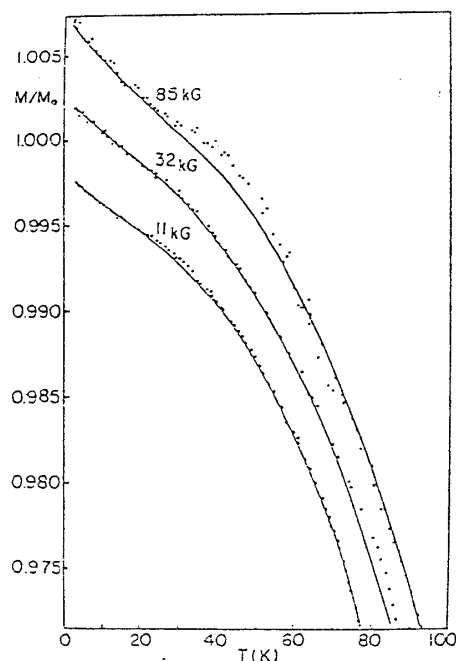
<111> からスピンの開きの角度の大きい  
 $U_3As_4$  の方が  $T^{3/4}$  にのっている温度領域  
がずっと大きいことが又特徴になっている。

温度を高くすると  $T^{3/4}$  からはずれて、磁化は  
急激に落ち込むことになる。  $U_3As_4$  の場合  
を右図に示す。この実験を現象論的に  
よく合う式を求めると次式となった。

$$\frac{\Delta M}{M} = a T^{3/4} + B T^2 e^{-\frac{\Delta}{kT}}$$

この式で左図の実験値を fitting した。

下の table で case (a) の場合の  
fitting が右図の実線で描かれている。



$U_3As_4$	$A \times 10^{-4}$	case (a)		case (b)		$U_3P_4$	$A \times 10^{-4}$
		$B \times 10^{-5}$	$\Delta (K)$	$B \times 10^{-5}$	$\Delta (K)$		
85 kOe	9.20	1.10	100	1.35	112	10.6 kOe	6.44
32 kOe	7.85	1.35	100	1.35	100	31.7 kOe	4.84
11 kOe	7.02	1.60	100	1.35	87	84 kOe	3.50

Table 1. The fitting parameter calculated by phenomenological formula eq.(1) for observed temperature dependence of magnetization of  $U_3As_4$  and  $U_3P_4$ .

ここでも低温側で異常な磁化の増加が見られる。この点では磁気比熱の異常に大きいこととよく対応している。

更に  $T^{3/4}$  の温度依存性が又理解がたい。というのは  $T^{3/4}$  依存性はマグニンの dispersion  $E \propto g^4$  と仮定すれば出て来そうであるが、そう簡単ではない。今  $\epsilon(g) = Cg^4 + \Delta_1$  とおけば

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{Q^3}{96\pi^2 J} \left( \frac{kT}{C} \right)^{3/4} \int_0^\infty \frac{dx}{x^{1/4} (e^{x+\Delta_1/kT} - 1)}$$

となる。  $\Delta_1$  が零のとき 積分が 発散してしまう。

又  $\Delta_1$  が有限ならば 温度依存性は  $T$  linear より強い温度依存性を有してしまう。同様な事情は  $g^4$  よりもっと強い  $g$  依存性をもつたときにも生じてくる。極限として

$$\epsilon(g) = \Delta_1 \quad \text{for } g \leq g_m \\ = \infty \quad \text{for } g_m < g$$

の場合を考えると  $T \gg \Delta_1$  のとき  $\frac{\Delta M}{M} \propto T$  となるが、

それ以外は  $T$ -linear より強い温度依存性を示す。従って  $T^{3/4}$  の依存性というのは本当に理解に苦しむところである。

他の可能性として  $\Delta$  や  $C$  が温度によって変化する可能性を考えてみる。この場合  $\Delta$  や  $C$  が温度によって増加しなければならぬ事となって常識に反する。Canting angle が温度変化してもよい筈だが、この場合温度上昇と共に角度が揃ってゆかなくてはならない。今  $\langle 111 \rangle$  方向に磁場を加えており exchange field も  $\langle 111 \rangle$  方向へスピンを引張っている。それをさせないように  $\langle 100 \rangle$  方向に異方性磁場が引く張っている筈だが、温度が上昇するにつれて異方性磁場が勝ってくると考えなければならぬ。なんともしばやな結果としか云いようがない。理論グループはこれを  $P$ - $f$  mixing model でいけるのではないかと考えているが、実験としてはより詳細な他面内な測定による説明が望まれる。

## Reference

- 1) P.J. Markowski et al  
Proc. Int. Conf. of Crystallin Electric field and  
Structure effect in f-electron systems (Wroclaw, 1982)  
eds. R.P. Guertin et al (Plenum, 1982).
- 2) The actinides, electronic structure and Related Properties  
eds. A. Freeman and J.B. Darby, Jr. (Acad. Press, 1974).
- 3) C. H. de Novion J. de. Physique Collog N°4 (1979) C-4;1
- 4) W. Suski US-Japan Seminar Proceedings in Sendai  
(1977)
- 5) 高橋: 当研究会報告 世長: 当研究会報告
- 6) 竹々原: 当研究会報告
- 7) A. Blaise et al Low Temp Phys. 39. 315 (1980)