

$U_3As_4$ ,  $U_3P_4$  單結晶の石並化の温度変化

東北大理 鈴木彦, 因井暁, 竹原克彦, 稲谷忠太  
ポーランド科学アカデミー ブロツカ研究所

P. J. Markowski, Z. Henkiewicz

## 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フ<sup>1</sup>との共同研究であり、そのグルーフ<sup>1</sup>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は、4f と 3d の中间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 的に容易に干渉分化するといわれてあり、以前から多くの興味がもたらされていた。<sup>2)</sup>

最近ウラン族の物理研究の国際会議は毎年のごとく開かれている程の盛況を呈しているが、そこにはポーランドのグルーフ<sup>1</sup>のように伝統的にウラン族を追及している物理屋 化学屋 治金屋 結晶成長屋等に加えて、例へば 3d 化合物で有名な 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試み、<sup>3)</sup>や希土類化合物で気層にて来た価数振動が状態をウラン族においても追求しようとする着手等々従来の 3d 或いは 4f の分野の研究者のさまである興味を増んでいる状況と見受けられる。

我々のグルーフ<sup>1</sup>がこの物質をとりあげて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 の成功に勇氣

づけられ、 $CeSb$ ,  $Bi$  と類似の性質（大きな磁気異方性和半金属）を有するウラン族  $U_3P_4$ ,  $U_3As_4$  にその model による解明<sup>(6)</sup>を差し  
させようとするものである。それと同時に我々には「従来未がけて来た  
希土類の経験をもよおしてウラン族の不可解<sup>(7)</sup>に挑戦してみた」と  
いうのが基本にあつたし、そのためのウラン化合物の結晶作り工事中  
にいたいといふ願望もあつた。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取扱うための科学技術的の認可を得る  
ことであつた。

## 2. ランの取扱いと三法規制との関連

最初近く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こ回ったが法的には厳しく強制され、とても昔々の手のとどかないものだという印象を受けた。念の爲科学技術庁に向ふ合せにう次のことが判明した。ウラン取扱いに関する法規制には年間取扱量 300g 以下以上ではその許可内容に違ひ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、炭化ウランは含有する放射能が少ないのでラジオアクトーフ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 以上の取扱い量により核燃料使用許可を受ける必要があり、最も取扱い上の法的規制下に入る。原研等で行われているのがその例であろう。(か) 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がない。その代り国際規制物質使用許可を受ければいい。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 消耗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<sup>0</sup>=クタットで知られている結晶は  $UX$ ,  $U_3X_4$ ,  $UX_2$  等であるが、單結晶の作製法はそれそれ大きく異っている。NaCl型の  $UX$  は布土先島フ<sup>0</sup>=クタットと同じ作製法が適用出来る。封入された Mo 又は W ルッボ<sup>0</sup>中のブリッヂ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 比<sup>0</sup>態で  $U_3X_4 \rightarrow 3UX + X \uparrow$  と分解してしまってゐる。従って低温での化学転換法による。しかし二の方法において通常はソース物質を高<sup>0</sup>温度にし、低<sup>0</sup>温度の場所で單結晶を作成するのが通常のやり方であるが、二の場合は全く逆である事が面白い。我々はソース側  $910^{\circ}\text{C}$  成長場所  $950^{\circ}\text{C}$  でワゴン内かけ成長を行つたが、最大  $3\text{mm}$  角程度の結晶を得た。ポーランドの連中は  $5\text{mm}$  角位のものを作つており、多少年期の差を感じさせた。

### 4. 本論

#### ○ 磁化曲線

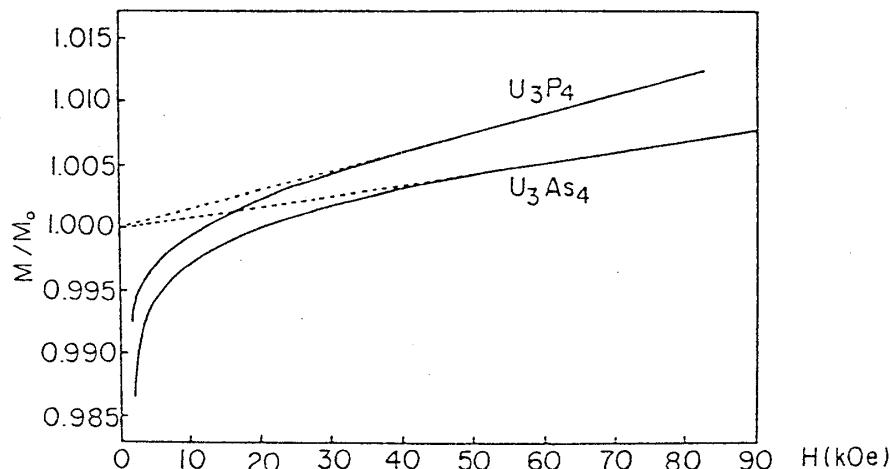


Fig. 1. Magnetic field dependence of magnetization of  $U_3P_4$  and  $U_3As_4$  single crystal. Magnetic field along [111] axis at 4.2 K.  $M_0$  means saturation moment at zero external field at 4.2 K.

上図の磁化曲線で高磁場部  $\frac{dM}{dH}$  は  $U_3P_4$  り

$1.4 \times 10^{-3} T^{-1}$ ,  $V_3 As_4$  で  $0.8 \times 10^{-3} T^{-1}$  の値を得た。(1T当り)

この値の妥当性を検討する。

Uniaxial 置方と exchange field との間の競合によつて  
スピノの向きが決定しているという簡単な picture である。

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

と磁気モーメントがモル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 置方エネルギーで第二項の  $h_0$  は外部磁場で  
<111> 方向に平行な場合の Zeeman エネルギー,  $h_{ex}$  は exchange field で  
これは常に<111> 方向に向かっているとする。  $\theta_0$  は零磁場でのスピノの向  
上式の(1)式より  $\theta_0 = \frac{1}{2} \tan^{-1} 2\sqrt{2} / (3V/h_{ex} - 1)$  で計算される。

中性子回折の実験より  $\theta_{III} - \theta_0$  は  $V_3 As_4$  で  $25^\circ$   $V_3 P_4$  で  $13^\circ$   
である。  $h_0$  を無視して及ぼす外磁場による  $\theta$  の変化量  $\delta\theta$   
は簡単な次の式で与えられる

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

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

1.12 :  $V_3 As_4$  2.27 :  $V_3 P_4$  という値になる。

一方  $h_{ex}$  は  $T_c$  のためとそれそれ  $236K$ :  $V_3 As_4$  168:  $V_3 P_4$   
という値になり 1T 磁場下での  $\delta\theta$  は  $1.25 \times 10^{-3}$ :  $V_3 As_4$   
 $1.07 \times 10^{-3}$ :  $V_3 P_4$  という値となる。 従つて  $\frac{\Delta M}{M} = 0.58 \times 10^{-3}$ :  $V_3 As_4$   
 $0.25 \times 10^{-3}$ :  $V_3 P_4$  となる。 これは  $V_3 As_4$  では七重態内一致を  
示すが、 $V_3 P_4$  は余りよい一致を示さない。 しかし  
この簡単なモデルではどうして言証明が出来ない現象がある  
ことを次に示す。

### ○ 磁気比説

上記のモデルに従とは置方が非常に大きいため低温での  
スピノ波動関数は極度にあせられると、それが常温内でなる。

と二つが磁気比熱の実験結果と巨大なスピノン波励起のため  
これが大きくなることは以下  
に述べることから簡単に  
判る。まず大体を把に  
して、 $C_M = \alpha T^{3/2}$  として  
実験に合へるような線を  
ひいてみたのが右図の  
実線である。この時の  
 $\alpha$  の値は  $13.4 \text{ mJ}/\text{K}^{5/2} \text{ mole}$  と計算される。

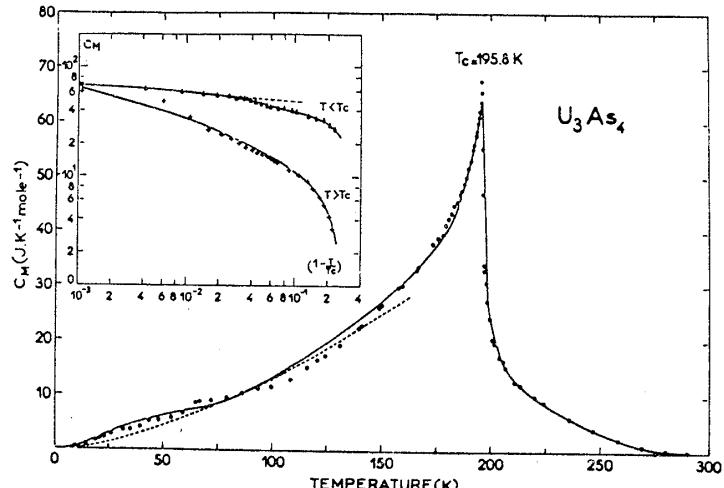
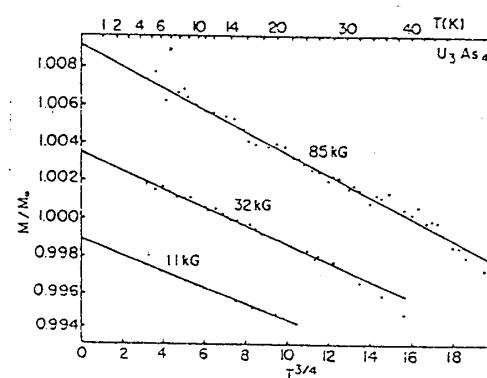


Fig. 2. Magnetic heat capacity  $C_M$  for  $U_3As_4$  as a function of temperature. The dots are derived from Ref. 9 (see the text). The dashed line is the spin-wave dependence  $\alpha T^{3/2}$ . The inset shows the  $C_M$  vs  $\epsilon$  dependence on a logarithmic scale, where  $\epsilon = 1 - T/T_c$  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 US と比較する。US は結晶構造は f.c.c. であるが  $T_c = 180 \text{ K}$   
 $\mu_s \sim 1.7 \mu_B$  と  $U_3As_4$  と多く似ているのだが 磁気比熱の低温側  
は  $\alpha T^{3/2}$  にのせると  $\alpha = 1.1 \text{ mJ}/\text{K}^{5/2} \text{ mole}$  となる。 $U_3As_4$  は  
これより格子大きいことになる。大体磁気異方性が末端に大きい  $U_3As_4$   
に対して  $C_M = \alpha T^{3/2} e^{-\frac{\Delta}{kT}}$  ( $\Delta$ : 黒方正エネルギー この場合  $200 \text{ K}$  位)  
となるのが常識的であり、 $e^{-\frac{\Delta}{kT}}$  の項が低温でのスピノン波励起を  
大半にかぶる旨がわかるからにも、この低温での比熱は大きく  
なると云ふが得ない。比熱では格子比熱 震子比熱  
等の差引きの問題もあり、磁気内部分をドリフトモードにすればどう  
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  $U_3As_4$  の一定磁场中  
での磁化の温度変化を  $7\%$   
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  $T^{3/4}$  になると直線によくなる。1か所の直線による領域が磁場の増大とともに高溫側に移る。

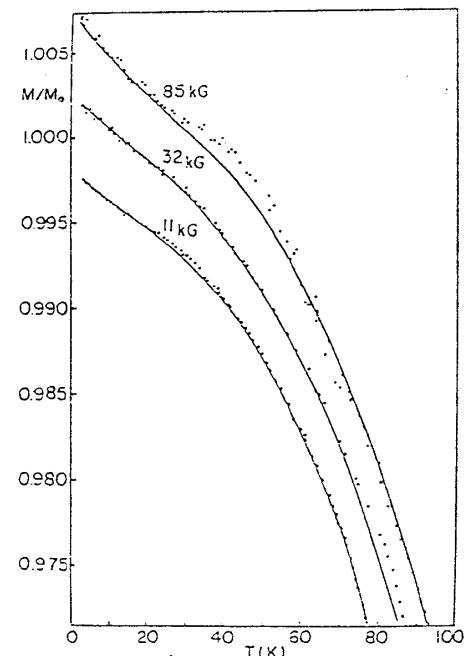
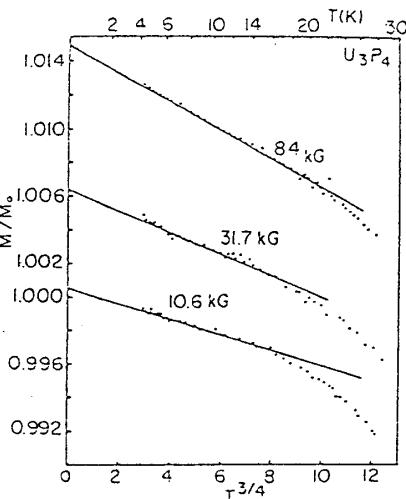
<111>からスピノンの開きの角度の大きさ  $U_3As_4$  の方が  $T^{3/4}$  における温度領域がずっと大きいことが又特徴になっている。

温度を高くすると  $T^{3/4}$  からはばれて、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き式となつた。

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

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 および右図の実験値で描かれている。



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

ここで低温側で異常な磁化の増加が見られる。この表では磁気比熱の異常に大きなことと対応している。

更に  $T^{3/4}$  の温度依存性が又理解しがたい。というのは  $T^{3/4}$  依存性はマグネットの dispersion  $\propto g^4$  と仮定すれば“出て来る”のであるが、どう簡単ではない。今  $\Delta w_g = Cg^4 + \Delta$  とおけば

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

となる。  $\Delta$  が零のとき 積分が 異常に大きくなる。

又  $\Delta$  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はいる。同じような事情は  $g^4$  よりもっと強い  $g$  依存性をもつたときに生じてくる。極限として

$$\Delta w_g = \Delta, \quad \text{for } g \leq g_m \\ = \infty \quad \text{for } g_m < g$$

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

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  $C$  が温度によって変る可能性を考へてみる。この場合  $\Delta$  や  $C$  が温度によって増加しなければならない事となって常識に反する。Canting angle が温度変化してもよきだがこの場合 温度上昇と共に角度が用いてゆかれなくてはならぬ。今  $<111>$  方向に磁場をかけており exchange field も  $<111>$  方向へスピントリップ張っている。それをさせながらに  $<100>$  方向に異性磁場が3倍張っているのだが、温度が上昇するにつれて異性磁場が3倍張っているのだが、温度が上昇するにつれて異性磁場が3倍張っていると云ふなければ“違う”少なくとも奇妙な結果といか云ふべきではない。理論グルーパーはこれを P-f mixing model で“かけるのでないか”と考へているが、実験としてはまだ詳細な実験による解明が望まれる。

## 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. Phaigue Colloq 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 世良:当研究会報告
- 6) 竹原:当研究会報告
- 7) A. Blaise et al Low Temp Phys. 39, 315 (1980)