

## 学位論文題名

Low temperature magnetic properties of  $\text{UAl}_2$   
and its pseudo-binary alloy systems

( $\text{UAl}_2$ とその擬二元合金系における低温磁性の研究)

## 学位論文内容の要旨

$\text{UAl}_2$  は過去 20 年間にわたり、その低温における物性が、多くの研究者によって精力的に調べられてきた。1 K 以下の低温においても磁気的オーダーの報告のない、約  $150 \text{ mJ/mol K}^2$  の電子比熱係数をもつ、5 f 系の重い電子系化合物である。しかしながら、彼らの多大な努力にもかかわらず、その物性は現在までのところ統一的理解には達していない。その原因の一つとしては、従来の議論が約 1 K から 10 K までのごく限られた、狭い温度範囲においてのみなされてきた、ということが挙げられる。この議論の範囲内では、約 6 K 以下で、この系の特徴とされる、 $T^3 \ln T$  的温度依存性が比熱に観測されることなどから、約 10 K 以下の低温領域では、強磁性的スピン相関を有する強磁性寸前の常磁性金属状態、いわゆるパラマグノン効果が支配的であることが示唆され、長い間この解釈が有力視されてきた。この解釈を与えるパラマグノン理論は、3 d バンド的描像に基づいており、 $\text{UAl}_2$  の最近接 U-U 間距離が、約  $3.4 \text{ \AA}$  と比較的小さいことから、各ウランサイトの 5 f 軌道が直接的に重なりあい、きわめて幅の狭い 5 f バンドを形成し、大きな電子比熱係数に対応した状態密度がフェルミ準位に生ずるものと理解されてきた。しかし、最近になって Moriya らによるスピンの揺らぎの理論において、従来の解釈に対する定量的困難が指摘され、改めてその物性を再考する必要性も生じている。

一方、高温側の物性にも、特徴的なふるまいが幾つかの実験結果を通して報告されてきているが、これらに関しては、上述の低温側のバンド的描像からの説明は困難であり、現在のところ、この温度領域における議論は、はっきりとはなされていないが、5 f 電子を局在的立場から解釈出来得る可能性も指摘されつつある。

今回、我々は、従来より活発に議論されてきたものより、更に広い温度領域にわたり、この系の物性を明かにすることを目的として、以下の実験を行った。これまでに報告されている 0.9 K から 23 K までの比熱測定を、0.3 K から 50 K までの温度範囲に広げ、系のふるまいを調べた。また、1 K 以下 0.1 K までの温度領域における、14 テスラまでの磁化過程を測定した。更にウランサイト、及びアルミニウムサイトをそれぞれ f 電子数がウランと同じであるブラセオジウムや、アルミニウムより 1 個 3 p 電子の多い、シリコンにより一部置換した、擬二元合金を作成し、1.5 K から 50 K までの比熱、2 K から

370 Kまでの帯磁率、そして、1.5 K から 300 K までの電気抵抗を測定し、置換による系のふるまいの変化を通して、物性を支配している量子効果を明かにすることを試みた。加えて、ウランサイトを不完全 f 殻をもたないと予想されるルテチウムで一部希釈し、その効果を比熱測定により調べた。

$UAl_2$  の約 20 K 以上の比熱測定結果において、なだらかなピークの異常が観測され、参照物質  $LuAl_2$  の有効デバイ温度を分子量比を用い変換して見積もった、格子比熱を差し引いて求められた電子比熱には、40 K 付近にピークをもつ約 6 J/K mol のショットキー異常が認められた。この異常比熱は全ての疑二元合金系においても同様に観測された。

$UAl_2$  の 1 K 以下の磁化過程においては、下に凸の非線型的磁化曲線が得られ、解析の結果得られた線型帯磁率  $\chi_0$  は、この最低温度領域で降温と共に減少する傾向を示した。

一方、測定された疑二元合金系の、概ね 180 K 以上の高温帯磁率は、全てキュリー-ヴァイス的で、解析の結果得られた有効磁気モーメントは、ほぼ  $3\mu_B$  と、 $UAl_2$  での値と変わらないのに対して、常磁性キュリー温度  $\theta_p$  は、プラセオジウム置換系では、 $UAl_2$  の -219 K から、やや急速に正の方向にシフトし、 $(U_{0.85}Pr_{0.15})Al_2$  においては -47 K の値を得た。シリコン置換系ではこれと対照的に  $\theta_p$  は大きく負の方向へ変化し、僅か 5% のシリコン置換に対して -364 K と、 $UAl_2$  に比べて約 1.7 倍もの大きさの絶対値をもつことが分かった。

10 K 以下の比熱のふるまいは、各置換、及び、ルテチウム希釈に対して強く影響をうけることが分かった。プラセオジウム置換系では、 $T^3 \ln T$  の温度依存に対応した  $C/T$  の、降温に伴った有効質量の増大効果と見なされている立ち上がりは、プラセオジウム濃度には殆ど依存せず、その変化ははっきりとは認められないものの、約 9 K に見られる  $C/T$  の極小値は、プラセオジウム濃度に対して単調的に増大し、 $UAl_2$  の 92 mJ/mol K<sup>2</sup> から、 $(U_{0.85}Pr_{0.15})Al_2$  の 250 mJ/mol K<sup>2</sup> まで変化した。また、シリコン置換系では  $C/T$  の極小値は、変化は小さいがシリコン濃度に対して減少する傾向を示し、 $C/T$  の立ち上がりは急速に抑えられ、10% のシリコン置換においては、殆どそれが見られないという結果を得た。更にルテチウム希釈系でも、上の 2 つの置換系に比べて同程度ではないが、 $C/T$  の極小値は僅かに大きくなり、 $C/T$  の立ち上がりは抑えられる傾向が認められた。

電気抵抗は  $UAl_2$ 、及び  $U(Al_{0.95}Si_{0.05})_2$  において測定された。 $UAl_2$  では温度に対して単調的増大傾向をもつが、約 100 K 以上、測定最高温度領域である 300 K まで、飽和的ふるまいを示した。シリコン 5% 置換系の電気抵抗の温度変化は、 $UAl_2$  と類似の傾向を示すが、飽和的ふるまいの始まる温度は、かなり高温側にシフトしたように見える。

プラセオジウム置換系では格子定数は  $UAl_2$  の 7.76 Å から、ほぼ Vegard の規則に従って、単調的

に増加し、プラセオジウム15%では7.79 Å になる。一方、シリコン置換系では、格子定数は、置換濃度に対して単調的に減少し、シリコン10%では、7.72 Å となる。ルテチウム希釈系では、格子定数の変化は測定範囲内では認められなかった。

我々は、各置換系のC/Tの極小値と常磁性キュリー温度の逆数の絶対値が、置換した元素によらず、格子定数に対して同様の傾向をもって、比例的に変化することを見いだした。このことより、C/Tの極小値と $|\theta_p|^{-1}$ は、共通の量子効果を反映している可能性が示唆され、その効果により支配される現象は、格子定数の変化に伴った変化を示すものであることが予想される。我々は、セリウム系重い電子系からの類推により、この量子効果を近藤効果であると解釈する。近藤効果の特性温度である近藤温度 $T_K$ は、磁性電子と伝導電子との混成効果の強度に強く依存し、これは一般に格子の空間的变化に敏感に反応するものと考えられる。この解釈が成り立つならば、C/Tの極小値、92 mJ/mol K<sup>2</sup>の大部分は、近藤効果を通して重たくなった準粒子が周期性によりバンドを形成することによって出現した、フェルミ準位における大きな状態密度に対応したものであると考えられる。

1 K以下の磁化測定から得られた $\chi_0$ が、降温に伴い減少する傾向のあることから、近藤効果によって形成された準粒子間の磁性相関が、1 K以下では反強磁性的であることが示唆される。1 K以下の実験は、技術的にも難しく、更に詳細に追試を行わなければならないが、この結果は非常に重要な意味をもつものとして注目される。典型的なセリウム系重い電子系化合物として知られているCeAl<sub>3</sub>において議論されているのと同様に、フェルミ準位近傍に擬ギャップが生じている可能性もある。

また、40 KにピークをもつUAl<sub>2</sub>のショットキー的異常は、ルテチウム希釈系(U<sub>0.85</sub>Lu<sub>0.15</sub>)Al<sub>2</sub>のウラン一モル当りの比熱と約20 K以上の温度領域において測定誤差範囲内で一致することから、少なくとも20 K以上では、ふるまいはシングルサイトのことが示唆される。しかし格子比熱の見積もりには、真の寄与との間の不一致が含まれていることが予想されるため、現時点ではこのことに関して、単純に結論づけることは出来ない。但し、このような格子寄与における不定性を考慮しても、ショットキー異常は本質的であるものと思われ、他のウラン系重い電子系化合物、例えば、UBe<sub>13</sub>、URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、U<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>、UPI<sub>3</sub>などで議論されているのと同様に、近藤効果と結晶場の競合的描像によって理解される可能性はあるものと思われる。この場合、更に高温領域における比熱測定と、格子寄与のより正確な見積もりが要求される。

今回の実験結果から、全てにわたって、更に詳細な系統的研究が必要であることも認識されることとなったが、いくつかの新しい発見も含まれており、特に従来の解釈とは異なる、5f電子に対する局所的描像が、この系の低温における磁気的特性を理解する上で、非常に重要であることが示唆された。

# 学位論文審査の要旨

主査 教授 宮台朝直  
副査 教授 伊土政幸  
副査 助教授 榊原俊郎  
副査 助教授 大川房義  
副査 教授 都福仁 (大阪大学理学研究科)

## 学位論文題名

Low temperature magnetic properties of  $UAl_2$  and  
its pseudo-binary alloy systems.

( $UAl_2$ とその擬二元系合金における低温磁性の研究)

希土類金属のCeやアクチナイド系のUを含む金属間化合物の内、低温で興味ある異常物性を示す一連の物質群は、「重い電子系」と呼ばれ、過去約10年にわたって実験・理論の両面より研究されてきた。重い電子系の特徴は、概ね10K以下の温度領域において、電子比熱係数 $\gamma$ が通常金属の100-1000倍もの異常に大きい値を持つことで、帯磁率、電気抵抗等の測定結果と併せて、大きな有効質量を持った遍歴電子が低温で出現するためと考えられている。Ce系の重い電子系では、低温の物性は、数10K以上で電気抵抗に $-\log T$ 的温度依存性が観測され、近藤効果と密接な関連があるものと考えられている。一方、Uを含む重い電子系の低温物性に関しては、電気抵抗にはっきりした近藤効果的振舞いが観測されないものが多く、遷移金属的なバンド描像からしばしば議論されている。しかし、高温帯磁率には、局在モーメントの存在を示唆するCurie-Weiss (CW) 的振舞いが多くの物質で見られ、未だその基本的描像ははっきりしていない。

$UAl_2$ はC15型立方晶ラーベス相 ( $a = 7.76 \text{ \AA}$ ) の結晶構造を持つ5f電子の重い電子系で、80mKまで磁気的秩序の報告がなく、絶対0度へ外挿した $\gamma$ は約 $150 \text{ mJ/mol K}^2$ と、銀や銅などに比べ約100倍大きい。また、約6K以下の比熱に、 $T^3 \log T$  的温度依存性が見られることなどから、幅の狭い5fバンドが形成され、長波長、低励起の強磁性的なスピンの揺らぎが低温で発達し、系の物性を支配するものと長い間考えられてきた。しかし、この解釈は1K-10K程度の狭い温度領域での議論から得られたもので、高温領域で観測されるCW的帯磁率に関する

解釈は、この描像からは得られない。一方、電気抵抗はむしろ通常金属的で、Ce系の様な $-\log T$ 的温度依存性は観測されていない。

申請者は、 $UAl_2$ の物性を、さらに広い温度領域にわたって研究し、近藤格子系として広い温度範囲の物性を理解できることを明らかにした。今までに報告されている $0.9\text{ K} - 23\text{ K}$ の比熱を $0.3 - 50\text{ K}$ に温度範囲を広げて測定を行った。また、 $U$ をPrまたはLuで、 $Al$ をSiで一部置き換え、比熱・帯磁率・電気抵抗の測定を通して、系の振舞いの変化を調べた。さらに、 $1\text{ K}$ 以下で $14\text{ T}$ の高磁場までの磁化を測定し、基底状態における磁性相関を調べた。

種々検討の結果 $LuAl_2$ を参照物質に選び格子比熱を見積り、これを差し引いて $UAl_2$ の電子比熱を求めたところ、 $40\text{ K}$ 付近に約 $6\text{ J/K mol}$ のピークをもつSchottky異常を観測した。また、各置換系はCW的帯磁率を示し、ほぼ同じ有効磁気モーメントが得られた。 $UAl_2$ での $\theta_p = -220\text{ K}$ の値は置換により正方向(Pr)または負方向(Si)へのシフトを観測した。 $UAl_2$ の $1\text{ K}$ 以下の磁化測定で、わずかに下に凸の磁化曲線を観測し、線形帯磁率 $\chi_0$ は、 $1\text{ K}$ 以下で僅かに減少することを示した。また、 $C/T$ は約 $0.6\text{ K}$ にピークをもつことを見出した。格子定数は、Pr置換で増加し、Si置換で減少し、Lu置換では変化しないことを見出した。これらの結果から、 $|\theta_p|^{-1}$ と $\gamma$ の変化は、格子定数の変化と定性的に対応の附くことを明らかにした。さらに、 $\gamma \propto |\theta_p|^{-1}$ の関係を明らかにし、 $|\theta_p| \propto T_K$  (近藤温度)と理解できることを示した。

$UAl_2$ の $1\text{ K}$ 以下での $\chi_0$ が降温とともに減少することから、極低温ではむしろ反強磁性的相関があることを示唆した。この結果は約 $0.6\text{ K}$ で見られる $C/T$ のピークと関連があり、典型的Ce系の重い電子系として知られている $CeAl_3$ で議論されているのと同様に、近藤効果によって形成された、フェルミ面近傍の大きな電子状態密度に、 $1\text{ K}$ 以下で降温とともに擬ギャップが成長するためと考えられる。

$40\text{ K}$ 付近のSchottky異常は、Lu15%置換系の解析から( $20\text{ K}$ 以上で)シングル・サイトのであることが示唆された。この結果は、従来のバンド的描像とは明らかに矛盾し、少なくとも $20\text{ K}$ 近傍まで、 $5f$ 電子を局在的描像で解釈する必要性のあることを示している。このSchottky異常の起源は現時点では明かではないが、他のU系の重い電子系である $UBe_{13}$ や $UPt_3$ 等で議論されているのと同様に、近藤効果と結晶場効果が寄与しているものと思われる。

以上のように、申請者の研究は、 $UAl_2$ が従来の強磁性的バンド描像と矛盾する点が多いことを指摘し、高温で $5f$ 電子が局在的性格をもち近藤効果が重要であることを明らかにした。重い電子系研究の上で重要な貢献をなすものであり高く評価される。参考論文4編は何れも本研究に関連するものである。

よって、審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受けるに十分な資格があるものと認めた。