

量子 sine-Gordon 模型で記述される 1 次元反強磁性体の磁気励起

東京工業大学大学院理工学研究科 田中秀数, 小野俊雄
東北大学金属材料研究所 野尻浩之

1. はじめに

スピンの大きさ S が $1/2$ の 1 次元反強磁性体で, 結晶構造に由来して g 値の主軸の向きやスピンの外積で表される Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用の D ベクトルの向きに交替があるような 1 次元反強磁性体に外部磁場を加えると, 磁場に比例した交替磁場が外部磁場と垂直に発生し, 励起エネルギーにギャップが生ずる。このような系は量子 sine-Gordon 模型で記述でき, 素励起として soliton と階層構造をもった breather が存在することが解析的に求められている[1]。soliton と breather は従来のスピン波理論では説明できない新奇な素励起であり, これを実験的に広範に検証することは新しい磁性概念の確立につながるものである。本研究では我々が発掘した量子 sine-Gordon 磁性体 KCuGaF_6 の $q=0$ の素励起を高周波高磁場 ESR で調べ, その解析を行った。

2. 研究経過

我々は量子 sine-Gordon 模型で記述できる $S=1/2$ の 1 次元反強磁性体 KCuGaF_6 の単結晶育成を行った。平成 19 年度はこの結晶を用いて金研野尻研究室において広範囲な周波数を用いた強磁場 ESR 実験を 1.5 K と 0.6 K で行い, 基底状態からの素励起として, soliton と 3 次までの breather を明瞭に確認した。続いて, 量子 sine-Gordon 場理論に基づいて実験結果の解析を行った。

3. 研究成果

量子 sine-Gordon 模型の励起には soliton と antisoliton, 及びそれらの束縛状態である breather がある。Breather は階層構造をもち, 質量 (励起エネルギー) の大きな高次のものが存在する。本研究の磁場領域では 3 次の breather まで観測可能である。Soliton の質量は,

$$M_s(H) = J \frac{2\nu}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{\xi}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1+\xi}{2}\right)} \left[\frac{c(H)}{2\nu} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1+\xi}\right)}{\Gamma\left(\frac{\xi}{1+\xi}\right)} c_s H \right]^{\frac{1+\xi}{2}}, \quad (1)$$

のように表される[2]。ここで, c_s は交替磁場と外部磁場の比, ν はスピン波速度, ξ と $c(H)$ は結合定数で, 共に磁場の関数として与えられる。また, n 次の breather の質量は,

$$M_n = 2 M_s \sin\left(\frac{n\pi\xi}{2}\right) \quad n=1,2,\dots, [\xi^{-1}], \quad (2)$$

のように表される[1,2]。図は 1.5 K において, 磁場 H を c 軸に加えたときに得られた周波数と共鳴磁場の関係を表したものである。 $E_s = (H^2 + M_s^2)^{1/2}$ で与えられる soliton 共鳴, 3 次までの全ての breather 及び breather 間の遷移が観測されている。図の U_n ($n=1\sim 3$) 以外の実線及び破線は, 式(1)と(2)でそれぞれ $c_s=0.17$ として得られる理論曲線である。調整すべきパラメータが c_s のみであることを考慮すると, 理論と実験結果の一致は極めてよいと言える。

4. まとめ

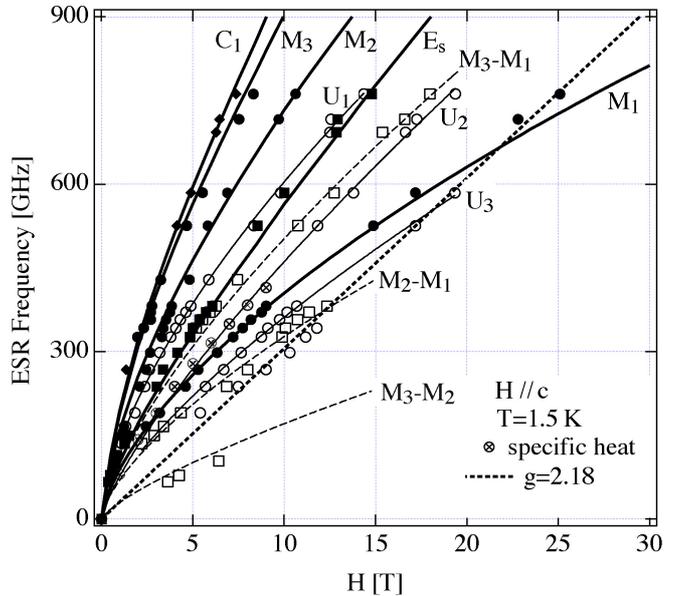
$S=1/2$ の 1 次元反強磁性体 KCuGaF_6 における $q=0$ の素励起を高周波高磁場 ESR で調べ, それが従来のスピン波理論では説明できない新奇な励起で, 量子 sine-Gordon 場理論によって記述できることを実証した。

[参考文献]

- [1] M. Oshikawa and I. Affleck: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 2883.
[2] F. H. L. Essler, A. Furusaki and T. Hikihara: Phys. Rev. B **68** (2003) 064410.

5. 発表 (投稿) 論文

R. Morisaki, T. Ono, H. Tanaka and H. Nojiri: *Thermodynamic Properties and Elementary Excitations in Quantum Sine-Gordon Spin System KCuGaF_6* , J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 063706 (1-4).



スピナノチューブの量子相転移に関する研究

原子力機構・SPRING-8 坂井徹

東北大・金研 野尻浩之

1. はじめに

複数の量子スピン反強磁性鎖が鎖間方向に結合した系をスピラダーと呼び、スピギャップや磁場誘起超伝導など、さまざまな巨視的量子現象が観測されて注目されている。さらにこの複数本鎖のスピラダーが鎖間方向に周期的につながりチューブ状になったものをスピナノチューブと呼び、最近いくつか化合物が実際に合成されている。チューブという特殊なトポロジーや鎖間方向のフラストレーションの効果により、スピラダーとは違った新奇な量子現象が期待されるが、まだ具体的な観測には至っていない。そこで、この新物質スピナノチューブに期待される新奇な量子現象を、数値計算シミュレーションによる理論予測と、強磁場・高圧などの実験により検証し、国際的な主導権を取って、新しい研究領域を開拓することが本研究の目標である。

2. 研究経過

まず平成19年7月に坂井が金研・野尻研究室を訪問し、具体的に合成されたスピナノチューブの結晶構造や物理的パラメータなどについて、合成したメンバーと打ち合わせを行うと同時に、大規模数値シミュレーションによる格子ひずみに対するスピギャップ形成・消失の量子相転移の解析について報告を行った。また、2月にも坂井が訪問し、比熱測定や磁化測定の進捗状況について打ち合わせを行い、今後の数値シミュレーションによるデータ解析や、元素置換などによるより新しい性質の探索のための打ち合わせを行った。

2. 研究成果

理論模型としての理想的な3本鎖スピチューブに対する、数値的厳密対角化と密度行列繰り込み群を用いた大規模数値シミュレーションにより、チューブ断面が正三角形の場合には、カイラル対称性に起因したスピギャップが開いているが、この断面が歪んで二等辺三角形になると、急激にこのギャップが小さくなって消失する量子相転移が起きることが、理論的に予測された。一方、これとは少しトポロジーの違う3本鎖スピチューブが実際に合成されているが、その物質に対応した理論模型に対する密度行列繰り込み群による数値シミュレーションによると、鎖内の相互作用に比べて鎖間の相互作用が弱い場合には、スピギャップは形成されないことが判明した。実際にこの物質の磁化測定によると、スピギャップは観測されていない。そこで、スピギャップを持つスピナノチューブの合成には、もう少し鎖間の相互作用を強くするべきであるという新物質合成の指針が得られた。

4. まとめ

これまでの大規模数値シミュレーションによる理想的なスピナノチューブの理論解析から、3本鎖スピチューブではスピギャップが開いており、これが格子ひずみに対して、これまでには例がないほど急速に消失する興味深い量子相転移の性質が明らかとなったが、すでに合成されているスピナノチューブ物質はこの条件を満たしておらず、スピギャップを持つものは発見されていない。そこで、本研究により明らかとなった、スピギャップ形成に必要なパラメータの条件を満たす新物質の合成を目指すとともに、強磁場・高圧・元素置換など、環境や組成を変えることによってその条件を満たす方法も探索していく予定である。

5. 発表（投稿）論文

“Quantum Phase Transition of a Triangular Lattice Spin Tube and Edge Spin Effects”, K. Okunishi, S. Yoshikawa, T. Sakai and S. Miyashita (投稿中)

希土類イオンを含む多核錯体の単分子磁石挙動とその機構

東北大 金研 野尻浩之、 電通大 量子物質 石田尚行

1. はじめに

近年、ナノサイズの情報記録素子として単分子磁石が注目を集めている。単分子由来のヒステリシスは磁化の緩和が遅いことに原因がある。そのためには、高いスピン多重度をもつこと、磁気異方性が強いことが必要条件とされている。希土類イオンを用いればこの条件にかなう可能性がある。我々は 4f-3d ヘテロ金属錯体を基調とした合成開発を進めており、これらについて系統的な研究を進めつつある。本研究は、物性測定の間では、4f-3d の間に働く交換相互作用 J_{4f-3d} を定量的に定める実験手法を確立する、材料開発の間では、どのイオンの組み合わせが単分子磁石としての性能が優れているかを探索するという意義がある。

2. 研究経過

有中心直線三核の $[\text{Ln}_2\text{M}]$ と一次元多量体 $[\text{Ln}_2\text{M}_2]_n$ を研究対象とした。いずれの化合物も電通大側で元素分析や X 線結晶構造解析などにより物質を同定して、予備的な磁気測定を行った後、野尻研究室にてパルス磁場を用いた磁気ヒステリシスの測定および高周波 (HF) EPR の測定へと進めた。

3. 研究成果

HF-EPR において、3d イオンの共鳴磁場が希土類からの分子場により変調され、この大きさと磁場依存性から交換相互作用を評価することができた。分子磁石挙動をみせた $[\text{Dy}_2\text{Cu}]$ は基底フェリ状態を持ち ($J_{\text{Dy-Cu}}/k_B = -0.126 \text{ K}$)、一方 $[\text{Dy}_2\text{Ni}]$ は基底フェロ状態 ($J_{\text{Dy-Ni}}/k_B = +0.049 \text{ K}$) であった。 $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]_n$ においては 2 種の $J_{\text{Dy-Cu}}$ があるために磁化測定のみからは詳細な議論は困難であったが、HF-EPR により $J_{\text{Dy-Cu}}/k_B = -0.895, -0.061 \text{ K}$ と分離できた。この物質は単分子磁石を強磁性的に鎖状に連ねたものとして解析された。

4. まとめ

J_{4f-3d} をこれほど高精度に定量できた研究例は少ないが、本研究は、HF-EPR の高分解能性が有効に利用された成果である。さらに、この手法を他の金属イオンに置換した物質群へ適用する研究を現在展開している。磁化過程にあらわれる磁化のジャンプの発現機構については、金属スピン間の交換相互作用で規定される副準位の交差を利用してトンネルしたものである、と我々は提案してきた。今回の J_{4f-3d} の決定はこの提案された機構を支持し、さらに定量性を高めるものである。

5. 発表 (投稿) 論文

- (1) "Exchange Coupling and Energy-Level Crossing in a Magnetic Chain $[\text{Dy}_2\text{Cu}_2]_n$ Evaluated by High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance," A. Okazawa, T. Ishida, T. Nogami, and H. Nojiri, *Chem. Mater.* in press.
- (2) "Quantum Tunneling of Magnetization via Well-Defined Dy-Cu Exchange Coupling in a Ferrimagnetic High-Spin $[\text{Dy}_4\text{Cu}]$ Single-Molecule Magnet," S. Ueki, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi, and H. Nojiri, *Chem. Phys. Lett.*, **440**, 263-267 (2007).
- (3) "Tetranuclear Heterometallic Cycle Dy_2Cu_2 and the Corresponding Polymer Showing Slow Relaxation of Magnetization Reorientation," S. Ueki, A. Okazawa, T. Ishida, T. Nogami, and H. Nojiri, *Polyhedron*, **26**, 1970-1976 (2007).

有機低次元磁性体の磁気構造に関する研究

大阪府立大・理 細越裕子、神澤恒毅、中治光晶、

東北大・金研 野尻浩之

1. はじめに

我々は、軽元素から構成される有機ラジカルが量子スピン系の研究に適した素材であることに注目し、様々なスピン空間構造を持つ磁性体の構築及び磁性研究を行っている。近年、隣接スピン間で磁気相互作用が競合する幾何学的スピンプラト磁性体に現れる量子現象に興味もたれている。本研究では、分子内に複数のラジカルを置換した有機ポリラジカルにおいては、分子内磁気相互作用の符号(強磁性/反強磁性)および大きさが制御可能であることを利用して、反強磁性三角格子磁性体の合成を行った。正三角形および二等辺三角形分子を各2種類、合計4種類合成した。

2. 研究経過

正三角形トリラジカル TNN および二等辺三角形トリラジカル BNN について、0.5K において 20T までの強磁場磁化過程の測定を行った。TNN の単結晶(晶系 trigonal)を用いて、磁場を結晶軸の a および c 軸に平行に加え、135GHz で電子スピン共鳴の実験を 1.6~35K の温度範囲で行った。

3. 研究成果

1.6K 以上の磁化過程は磁化が単調に増加するように見えるが、0.5K に冷却することで、飽和磁化の 1/3 の大きさの磁化を示すときに停留的挙動を取る(1/3 磁化プラトー)が明らかとなった。TNN および BNN とともに 1/3 磁化プラトーを示し、1/3 磁化プラトーからの磁化の立ち上がりはそれぞれ 10T, 8.5T であった。この磁化の立ち上がりは TNN において緩やかであり、分子内相互作用の影響を反映している可能性がある。分子間相互作用を希薄にした溶液の磁化測定を行った。試料濃度が薄いため微分磁化を比較したところ、溶液濃度を薄くするにつれ、1/3 磁化プラトーの立ち上がり磁場は低下した。静磁化率測定と合わせ、分子内磁気相互作用の見積もりを行うことができた。

電子スピン共鳴においては1本の吸収線が観測された。吸収線幅および共鳴磁場は 10K 以下で変化し、4K で極値をとった。今後 1.6K 以下の測定や、10T 以上の強磁場中での挙動を検討する必要がある。

4. まとめ

反強磁性三角スピン磁性体について、磁化・電子スピン共鳴の実験を行った。4種類の化合物を系統的に研究することで、分子内および分子間磁気相互作用の同定が可能になり、また三角のひずみと基底状態の変化についても知見が得られると期待している。磁気相互作用が強く、かつフラストレーションが大きいと期待される TNN を中心に、引き続き詳しい実験を行ってゆく予定である。

5. 発表(投稿)論文

神澤恒毅, 細越裕子, 西原禎文, 野尻浩之, 二次元混合スピン系 BIPNNBNO の ESR, 分子研研究会—先端的 ESR 手法による分子性物質の新機能性探索—

中治光晶, 西原禎文, 細越裕子, TNN 系有機反強磁性三角格子の結晶構造と磁性, 日本物理学会第 63 回年次大会

微細構造解析に基づく磁性規則合金ナノ構造・材料の開発

東北大金研、三谷誠司、関剛斎、高梨弘毅、物材機構、高橋有紀子、宝野和博、
東北学院大工、嶋敏之、産総研、今村裕志

1. はじめに

最近の薄膜成長技術の進歩により、ナノ構造が良く制御された磁性多層膜やナノ結晶磁性薄膜が作製され、新規磁気機能性の発見や磁気特性の著しい改善がなされている。積層膜におけるエピタキシャル成長や平坦かつ急峻な界面の形成などが優れた磁気機能特性の発現に本質的な役割を果たしており、その評価と薄膜成長条件へのフィードバック、すなわち、ナノ組織解析に基づいた磁性ナノ構造薄膜の研究開発がますます重要になっている。

近年、スピントロニクスや磁気記録の分野において、大きなスピン分極や結晶磁気異方性を有するホイスラー合金や $L1_0$ 構造合金の重要性が強く認識されている。しかし、これらの規則合金は優れた物性・特性を有する一方で、薄膜化・多層構造化した場合に規則度の低下や結晶欠陥・配向の乱れが生じやすく、本来の特性が得られにくいことが問題となっている。本研究では、ナノ構造解析に基づいてこれらの磁性ナノ構造薄膜・多層膜の作製を行い、新機能の探索や特性の改善を試みた。

2. 研究経過

本年度は、主に以下の3つの物質系において研究を行った。

- (1) 大きな90度層間磁気結合を示す $\text{Co}_2\text{MnZ}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnZ}$ ($\text{Z}=\text{Si}, \text{Al}$)等の3層膜の断面TEM観察を行い、構造と層間磁気結合の関連を調べた。
- (2) CoFe_2O_4 を用いたスピフィルター素子の作製と磁気伝導特性の評価を行った。
- (3) 単結晶 FePt 垂直磁化膜を作製し、原子間力顕微鏡による表面形態の評価を行うとともに、下地層の最適化により FePt 表面の平坦化を行った。

3. 研究成果

フルホイスラー合金を含む3層構造 $\text{Co}_2\text{MnZ}/\text{Cr}/\text{Co}_2\text{MnZ}$ ($\text{Z}=\text{Si}, \text{Al}$)の断面TEM観察を行った結果、合金系によらず、高品位のエピタキシャル成長が実現していることが分かった。合金系によって90度結合の強さが異なることは、電子構造の違いによるものと推察される。

CoFe_2O_4 を用いたスピフィルター素子の断面TEM観察を行い、 CoFeO 層がエピタキシャル成長し、かつ、目立った欠陥を有しないことを確認した (Fig.1.)。構造および磁気特性の評価に基づく成長条件の最適化により、室温での明瞭なトンネル伝導特性を得た。

高温アニールした Pt 層を下地層とし、かつ、400度以下の基板加熱とポストアニールを併用した成長プロセスにより平坦な FePt 垂直磁化膜を得ることに成功した。表面粗さ R_a は 0.2nm 以下であり、磁気トンネル接合の下部電極として有用である。

4. まとめ

特異な層間磁気結合を示すフルホイスラー合金積層膜、 CoFe_2O_4 を用いたスピフィルター構造の積層膜、単結晶 FePt 垂直磁化膜において、電子顕微鏡や原子間力顕微鏡を用いた詳細なナノ構造解析を行った。

それらによって得られた知見をもとに成長条件の改良等を行い、試料の高品位化や磁気伝導機能特性の改善を行った。とそれに基づく特性改善を行った。

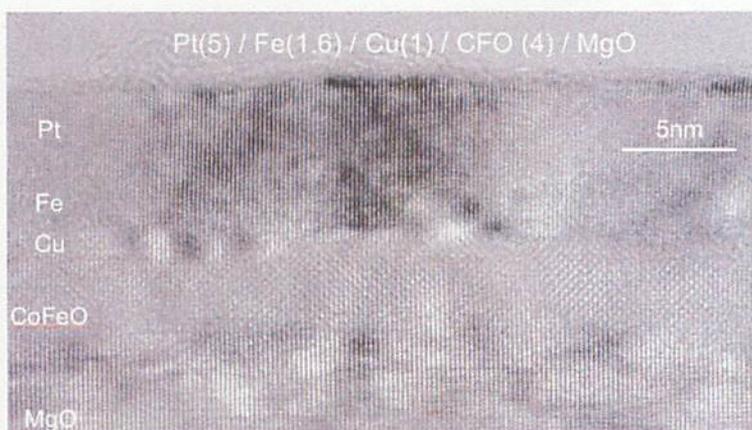


Fig.1. Cross-sectional TEM micrograph of a spin filter structure using a thin CoFe_2O_4 ferrite layer.

磁性ナノ粒子の走査プローブ顕微鏡による構造評価と局所磁気伝導

大阪教育大学 川越 毅 東北大・金研 水口将輝、三谷誠司、高梨毅弘

1. はじめに

これまでのスピン依存伝導・スピン流の研究は薄膜試料を微細加工し（サブ）ミクロン領域の観測が主流であるが、強磁性探針を用いたスピン偏極 STM の手法を用いることにより、1) ナノ構造(原子配置)、磁気構造、スピン偏極表面状態が同時にかつナノ領域（原子レベル）で調べられる 2) 理想的な真空バリアを介しての電流注入磁化反転の観測などのスピン依存伝導の実験もナノ領域以下の局所領域で行うことができる。ナノ粒子の磁気伝導現象の解明やその素子応用化には、構造の精密評価、粒子 1 個 1 個の伝導特性の測定が重要であると考えられており、強磁性探針を用いたスピン偏極 STM は、有力な手法と考えられる。

本年度は大きな垂直磁気異方性を示す L_{10} FePt (001) 規則合金薄膜に着目した。 L_{10} FePt (001) 薄膜は、高梨教授のグループにより Au/FePt 系で巨大スピンホール効果の観測など多くの興味深い成果が得られている系である。しかし、その表面構造や電子状態などに関する詳細な研究がほとんどなされていない。そこで本年は FePt (001) L_{10} 規則合金薄膜のスピン依存伝導の詳細を調べる第一段階として、Ar イオンエッチングと 300-500°C の熱処理によって作成した清浄表面の評価を STM 観察・Auger 電子分光 (AES) によって調べた。

2. 研究経過

FePt (001) 薄膜は、東北大金研において超高真空スパッタ装置を用いて行った。基板には MgO (001) 基板を用い、薄膜組成が $Pt_{58}Fe_{42}$ になるように同時スパッタを行い、基板温度 400-500°C で作製することにより、 L_{10} 規則合金薄膜を作製した。製膜中の RHEED 観察によって試料の平坦性を確認後、Pt 保護膜 (2nm) をスパッタ後、大気中に試料をとりだした。カー効果により垂直磁気異方性を確認後、大阪教育大学において、超高真空装置をもちいて STM 観察・Auger 電子分光 (AES) 測定を行った。Ar イオンエッチングにより Pt 保護膜を除去した後、300-500°C の熱処理によって清浄表面および FePt (001) 薄膜の規則化を行うことを目的として、①AES により表面組成の Ar イオンエッチング時間依存性を詳細に調べたのち、②エッチング後 300°C ~ 500°C アニールを行った試料表面の組成と形状をそれぞれ AES と STM により調べた。STM/AES 観察は超高真空下 ($<5 \times 10^{-11}$ Torr) ・室温で、W 探針を用いて行った。

3. 研究成果

図 1 にイオンエッチング前後の微分 AES を示す。Pt 保護膜を除去後、Fe シグナルのほか炭素 (C) のシグナルが観測された。炭素の信号強度エッチング 5 分後にはイオンエッチング前の 1/3 まで減少するが、その後はほとんど減少しなかった。すなわち Ar イオンエッチングのみでは、表面の炭素 (C) を除去することができなかった。

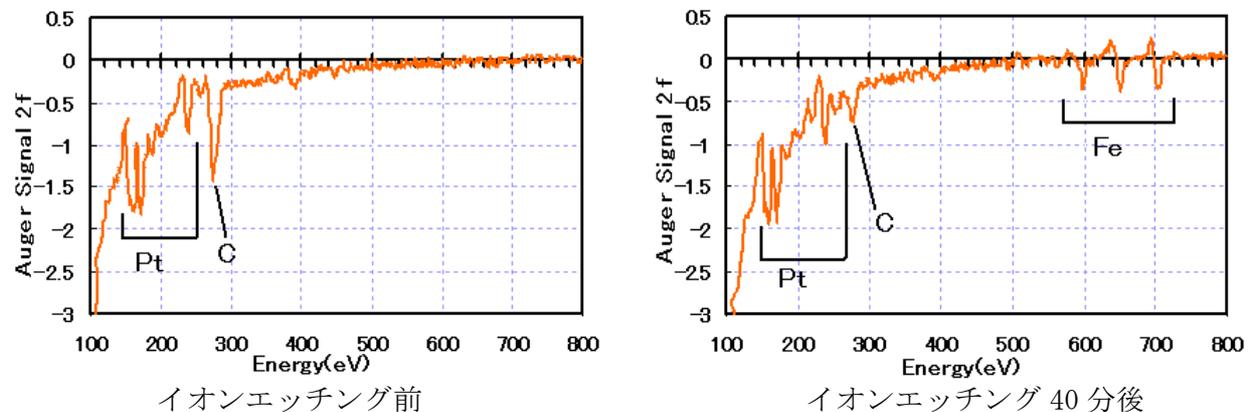


図 1 Pt/FePt (001) 薄膜オージェ電子分光スペクトル (AES)

しかしながらではイオンエッチング後、400°Cアニールを行うことにより炭素の信号強度エッチングイオンエッチング前の1/10程度まで減少させることができた。

図2にイオンエッチングによってPt保護膜を除去したのち、300°C、400°Cアニールを行った試料表面のSTM像をそれぞれ示す。試料表面のテラス幅はそれぞれ3~8nm(300°C)及び、10~30nm(400°C)であり、300°Cアニールでは原子レベルで平坦なテラスはほとんど観測されないが、400°Cアニール後では原子レベルで平坦なテラスが形成されていることが分かる。400°C以上のアニールによって原子レベルで平坦なテラスが形成された試料についてラインプロファイルから単原子層の高さを調べた結果、ラインA-B: $2.10(\pm 0.15)\text{\AA}$ 、ラインA'-B': $1.70(\pm 0.15)\text{\AA}$ の2種類が確認できた。現在その詳細を検討しているが、両者の和は 3.80\AA であり、この値はFePt L_{10} 規則相のc軸格子定数と一致する。

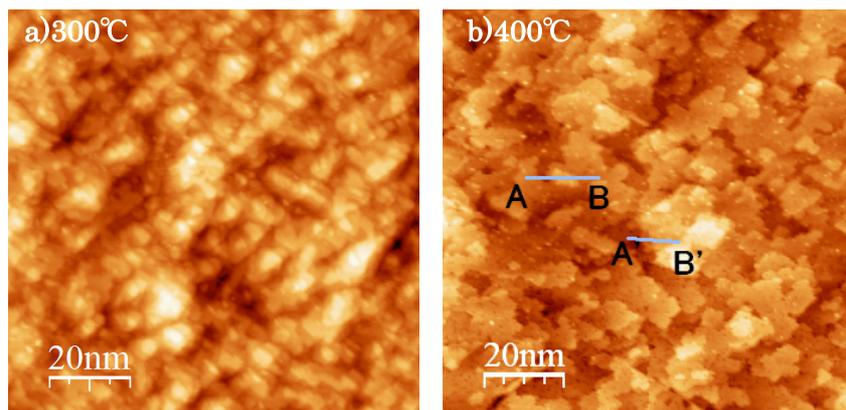


図2 FePt (001) 薄膜のSTM形状像 (a: 300°C, b: 400°Cアニール後)

4. まとめ

東北大金研において超高真空スパッタ装置を用いて作製した L_{10} FePt (001)規則合金薄膜にPt保護膜(2nm)をつけ、大阪教育大学において、Arイオンエッチングと300-500°Cの熱処理によって清浄表面の作製を試みた。Arイオンエッチングの条件や熱処理を適切に選ぶことで、清浄表面の作製が可能なことを確認した。今後、さらに高品位の L_{10} FePt (001)規則合金薄膜を作製することにより、ナノ構造(原子配置)、磁気構造、スピン偏極表面状態の相関をナノスケール以下の空間分解能で明らかにすることを目指す。さらに真空バリアを介しての電流注入磁化反転の観測などのスピン依存伝導の実験ができると期待している。

ウラン化合物高濃度スピングラス挙動の高圧制御に関する研究

Spin Glass Behavior of Uranium Compound Under High Pressure

東北大・金研 李 徳新、塩川佳伸、山村 朝雄、本間 佳哉
Dexin Li, Yoshinobu Shiokawa, Tomoo Yamamura and Yoshiya Honma
Institute for Materials Research, Tohoku University

(1) Introduction

Ternary uranium compounds U_2XSi_3 (X =transition metal) have attracted much interest in the last decade because of their remarkable physical properties including spin glass (SG) behavior, paramagnetic ground state, and ferromagnetic cluster behavior. The considerable changes of magnetic properties in these systems have been demonstrated to relate with the character of the X atom and the arrangement of non-magnetic atoms (X and Si) in X -Si network. SG behavior has been observed for the compounds with X =Pt, Pd and Au, which crystallize in the hexagonal AlB_2 -type structure with *perfectly* disordered X and Si atoms at the B crystallographic sites. In contrast, compounds U_2FeSi_3 , U_2RuSi_3 and U_2OsSi_3 present the U_2RuSi_3 -type structure with a *perfect* order between X and Si atoms, which show paramagnetic properties and no spin freezing behavior can be observed. On the other hand, ferromagnetic cluster glass behavior is characteristic of the compounds with X =Rh and Ir, which crystallize in the disordered derivative of the AlB_2 -type structure with *partially* random arrangement of Rh/Ir and Si atoms at B sites. As for U_2CuSi_3 , it is known as a special and interesting case in the family of compounds U_2XSi_3 relevant to its controversial magnetic properties and crystal structures. U_2CuSi_3 was first reported to crystallize in the tetragonal α - $ThSi_2$ -type structure exhibiting *re-entrant* SG behavior, and in the later literature it was considered as a ferromagnetic material with the hexagonal AlB_2 -type structure. In order to clarify these controversies and obtain a complete physical picture on the magnetic ground state of this system, while as a continuation of our studies on the compounds of U_2XSi_3 family, we have systematically measured the basic physical properties of U_2CuSi_3 including the temperature dependence of ac and dc susceptibility at different frequency and pressure. Here, we report the experimental results.

(2) Experimental

The polycrystalline sample of U_2CuSi_3 was synthesized by arc melting appropriate amounts of the constituent elements in a purified argon atmosphere and then annealed at 800 °C for 240 h. Quality of the annealed sample was checked by x-ray powder diffraction at room temperature with $Cu-K_{\alpha}$ radiation. The annealed sample was confirmed to be almost single phase with the tetragonal α - $ThSi_2$ -type structure as consistent with the result reported by Kaczorowski. The ac susceptibility, dc magnetization and magnetic relaxation were measured using a Quantum Design superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer. High-field magnetization in a steady magnetic field up to 230 kOe was measured at 4.2 K with an induction method. The adiabatic heat pulse method and a standard four-terminal dc method were employed for specific heat and electrical resistivity measurements, respectively.

(3) Results

The temperature dependence of magnetization $M(T)$ of U_2CuSi_3 was measured in various applied magnetic field (H) employing both the zero-field cooling (ZFC) and field-cooling (FC) conditions. Figure 1 presents the low temperature dc susceptibility ($\chi=M/H$) data measured in a field of $H=100$ Oe. With decreasing temperature, the $\chi_{ZFC}(T)$ curve shows a sharp peak near $T_f \sim 18.9$ K, suggesting a certain kind of magnetic phase transition at this temperature. However, different from the traditional antiferromagnetic ordering, no peak is observed in the χ_{FC} curve and evident magnetic irreversibility manifesting as the bifurcation between the χ_{ZFC} and χ_{FC} curves appears below a temperature T_{ir} . It is interesting to note that the characteristic temperature T_{ir} clearly larger than T_f (the peak position in χ_{ZFC} curve) in low fields, and both T_{ir} and T_f shift to low temperatures with increasing H (not shown here) similar to that usually observed in SG materials. In order to confirm whether or not a *long-range* magnetic order occurs around T_f , the temperature dependences of specific heat $C(T)$ and the electrical resistivity $\rho(T)$ were measured in this study.

It is clear from the inset of Fig. 1 that both $C(T)$ and $\rho(T)$ curves don't show any indication of a magnetic phase transition into a long-range order around T_f (~ 18.9 K). These results suggest the absence of long-range spatial magnetic order in the vicinity of T_f . It seems that the observed sharp peak in the $\chi_{ZFC}(T)$ curve at T_f as well as the thermomagnetic irreversibility below T_f for U_2CuSi_3 could be considered to originate from the random spin freezing in an SG state.

In order to confirm the SG effect, we performed an ac susceptibility measurement on the U_2CuSi_3 sample at frequency range $0.1 \text{ Hz} \leq \omega/2\pi \leq 1000 \text{ Hz}$. Figure 2 shows the in-phase $\chi'_{ac}(T, \omega)$ as well as the out-of-phase $\chi''_{ac}(T, \omega)$ components of the ac susceptibility versus temperature between 16 and 23 K. It is clear from this figure that both χ'_{ac} and χ''_{ac} exhibit a characteristic pronounced maximum with amplitude and position depending on the frequency ω of the applied ac magnetic field. As ω increases, both peak positions in χ'_{ac} and χ''_{ac} shift to higher temperatures. Such a feature can be considered as the most striking evidence for SG state U_2CuSi_3 .

AC susceptibility is very important for the investigation of SG behavior, which could offer a good criterion for distinguishing a canonical SG from a SG-like material by comparing the initial frequency shift of T_f using the expression $\delta T_f = \Delta T_f / (T_f \Delta \log \omega)$. In the present case of U_2CuSi_3 , δT_f is determined to be 0.009, which is comparable to the typical values (from a few thousandths to a few hundredths) reported for canonical SG systems $CuMn$ and $AuFe$ and nonmagnetic atom disorder SG systems URh_2Ge_2 , R_2AgIn_3 ($R=Ce, Nd$), U_2XSi_3 ($X=Pd, Pt, Au$) and R_2PdSi_3 ($R=Tb, Dy$).

The formation of SG state in U_2CuSi_3 is further confirmed by the characteristic remanence effect and the long-time magnetic relaxation behavior. As illustrated in Fig. 3, the magnetization $M(H)$ measured at 4.2 K does not saturate up to 230 kOe, reaching a value of 14.5 emu/g at 230 kOe. When H is returned from 230 kOe hysteresis effect appears at about 60 kOe, and a remanent magnetization of about 3.8 emu/g is detected at zero field. From a careful measurement of the hysteresis loop using a SQUID magnetometer, we determine the coercive field H_C of U_2CuSi_3 to be 6.9 kOe at 4.2 K. The insets (a) and (b) of Fig. 3 illustrate the results of magnetic relaxation measurements at 12 K ($< T_f$) in field of $H=0$ and 100 Oe, respectively. For the former, the sample was first cooled from 100 K to 12 K in a field of 100 Oe, then the magnetic field was switched off and the measurement started at $t=0$. For the later, we cooled the sample firstly in zero field from 100 K to 12 K, then a magnetic field of 100 Oe was applied and the recording started immediately just as the field stabilized ($t=0$). In both cases, $M(t)$ decays slowly as a function of time t . It is clear that after waiting for one hour, $M(t)$ is still far from stability for both cases. These long-time magnetic relaxation behaviors are also characteristic of spin glass state.

It should be emphasized that Kaczorowski *et al* and Pechev *et al* have reported the α - $ThSi_2$ -type and AlB_2 -type crystal structure for their U_2CuSi_3 sample with the re-entrant SG behavior and simple ferromagnetic properties, respectively. In this work, our U_2CuSi_3 sample annealed at 800 °C for 10 days was confirmed to crystallize in the α - $ThSi_2$ -type structure in agreement with Kaczorowski's result. However,

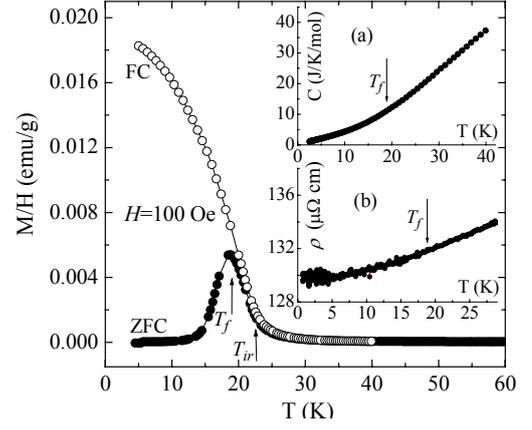


FIG. 1. Temperature dependences of field-cooled (\circ) and zero-field-cooled (\bullet) dc susceptibility ($\chi=M/H$) of U_2CuSi_3 in an applied field of 100 Oe. The insets (a) and (b) show the temperature dependences of specific heat and electrical resistivity, respectively, for the U_2CuSi_3 sample.

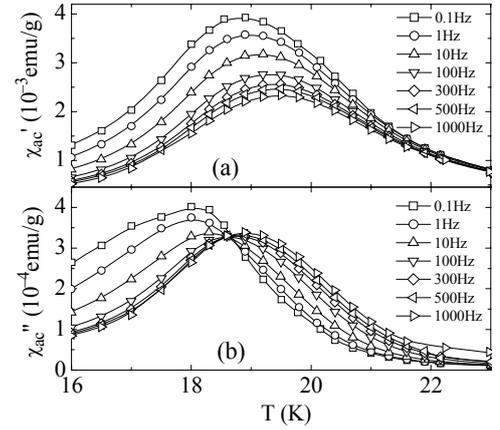


FIG. 2. Real (a) and imaginary (b) components of the ac susceptibility of U_2CuSi_3 vs. temperature at various frequencies

only the SG behavior was observed for this sample and no *long-range* ferromagnetic order can be detected. It is well known that “randomness” and “frustration” are the necessary conditions for SG state. To understand the existence of frustrated magnetic interactions in U_2CuSi_3 , we considered that statistical arrangement of nonmagnetic Cu and Si atoms on the anion position of α - $ThSi_2$ -type structure could destroy long-range magnetic correlation between U atoms in U_2CuSi_3 and lead to the formation of individual spins or finite-size granules with net magnetic moments (magnetic clusters). These clusters should also randomly distribute in the sample and interact on each other at low temperatures causing the formation of frustrated magnetic moments. Below a freezing temperature T_f , these frustrated magnetic moments could be frozen-in along random directions to form a spin glass state similar to what happen in amorphous or diluted metallic SG materials.

AC susceptibility of the U_2CuSi_3 compound was also measured under pressure up to $P=1$ GPa. The evident frequency dependence of ac susceptibility peak position could also be observed under high pressure. However, comparing with the results obtained under zero pressure, the peak strength decreases and the position shifts to high temperature with increasing pressure. Moreover, up to 1 GPa the obtained $T_f(\omega)$ data can also be described by the standard expression of critical slowing down and by the Vogel-Fulcher law. In addition, the initial frequency shift of T_f calculated using $\delta T_f = \Delta T_f / (T_f \Delta \log \omega)$ decreases linearly with increasing pressure. We have also observed the similar behavior for U_2PdSi_3 and U_2AuGa_3 . Based on these experimental results, it is considered that the SG effect in these compounds becomes weak under high pressure, and the influence of long-range magnetic interaction gradually increases with pressure. Thus the random degree of the nonmagnetic atoms in these U compounds seems to decrease with increasing pressure, and strength of f-d (p) mixing seems to become strong due to the shortening of distance between atoms.

(4) Conclusion

The well-annealed U_2CuSi_3 sample was confirmed to crystallize in the tetragonal α - $ThSi_2$ -type structure. AC susceptibility, dc magnetization and magnetic relaxation measurements show evident SG behavior for this sample. Under high pressure the SG effect of U_2CuSi_3 becomes weak, while the strength of f-d (p) mixing and thus the influence of long-range magnetic interaction seem to be enhanced.

(5) Publications

- [1] “Ac Susceptibility Studies of Spin Freezing Behavior in U_2CuSi_3 ”, **D. X. Li**, S. Nimori, T. Yamamura, Y. Shiokawa, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07B715 1-3..
- [2] “Re-entrant Spin-glass Behavior in $CeAu_2Si_2$ ”, **D. X. Li**, T. Yamamura, S. Nimori, Y. Shiokawa, *J. Alloys and Compounds*, 451(2008) 461-463.
- [3] “Magnetic Ordering in $(Th_xU_x)Co_2X_2$ ($X=Ge, Si$) Solid Solutions”, T. Yamamura, **D. X. Li**, M. Kuznietz, Y. Shiokawa, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07A916 1-3.
- [4] “Magnetization Study in $Er_3Co_2Ge_4$ ”, S. Nimori, **D. X. Li**, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) e572-e574.
- [5] “NMR Studies of the Partial Disordered State in a Triangular Antiferromagnet UNi_4B ”, A. Oyamada, M. Kondo, K. Fukuoka, T. Itou, S. Maegawa, **D. X. Li**, Y. Haga, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 145246 1-6.
- [6] “Effect of High Pressure on the Magnetocaloric Properties of $LaFe_{11.5}Si_{1.5}$ ”, L. Jia, J. R. Sun, B. G. Shen, **D. X. Li**, S. Nimori, *J. Appl. Phys.*, 101 (2007) 106108 1-3.

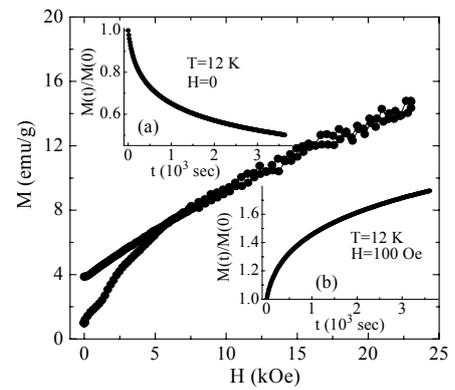


FIG. 3. High-field magnetization $M(H)$ up to 230 kOe for U_2CuSi_3 measured at 4.2 K. The insets (a) and (b) display the time dependence of magnetization of U_2CuSi_3 , plotted as $M(t)/M(0)$ vs. t , measured at 12 K in magnetic field of 0 and 100 Oe, respectively.