

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17733

研究課題名(和文)アクチノイド化合物の新物質開発と新奇なフェルミ面の解明

研究課題名(英文)Development of new material and elucidation of novel Fermi surface in actinide compounds

研究代表者

仲村 愛(Nakamura, Ai)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：30756771

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ウランやトリウム化合物などの単結晶を様々な方法で育成し精密な物性測定を行った。その中でもThSb₂、ThBi₂、ThCu₂Si₂において純良な単結晶の育成に成功した。その純良単結晶を用いて電気抵抗、比熱、ドハース・ファンアルフェン効果の測定を行い、その電子状態を明らかにした。さらにバンド計算との比較により、トリウムに無いはずの5f電子がフェルミ面に寄与していることが示唆された。また、トリウム化合物の電子状態を明らかにすることが、広く興味を持たれているセリウム化合物の電子状態の情報を得るためにも重要な位置を占めることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We grew single crystal of uranium and thorium compounds using various methods and precisely measured physical properties. We succeeded in growing high quality single crystals of ThSb₂, ThBi₂, and ThCu₂Si₂. We clarified the electronic state by the electrical resistivity, specific heat, and de Haas - van Alphen effect. In the energy band calculation, we introduced an extra potential for the 5f electrons in Thorium to shift the 5f level upward in energy. The elucidation of the electronic state of a thorium compound plays important role in understanding the correlated electron behavior of related cerium and uranium compounds.

研究分野：物性物理学

キーワード：トリウム化合物 純良単結晶育成 フェルミ面

1. 研究開始当初の背景

f 電子系については、これまで 4f 電子をもつランタノイドの金属間化合物で盛んに研究が行われてきた。4f 電子は局在性が強いが、セリウム化合物、イッテリビウム化合物、ユウロピウム化合物などの遍歴性を示すものもある。それは他の電子との相互作用を起こし、全く新しい重い電子状態や超伝導物質が発見された。f 電子をもつ元素はランタノイド元素の他に 5f 電子をもつアクチノイド元素がある。5f 電子は 4f 電子より遍歴性が強く、遍歴と局在の中間的な性質をもつ。つまり、5f 電子の電子相関はより複雑かつ多様である。5f 電子についてはこれまで主に天然に存在するウラン化合物で研究が行われてきた。その結果から、 UGe_2 などのこれまで予想できなかった強磁性と超伝導が共存する物質、従来の BCS 理論では説明できない超伝導を示す UPt_3 、隠れた秩序と共存する URu_2Si_2 、重い電子系の振る舞いを示す UBe_{13} 、強磁性体で結晶反転対称性が破れた UIr などの多様な性質を示すことがわかってきた。その遍歴性が磁性や価数の揺らぎを引き起こしていることが原因と考えられているが、詳細なメカニズムはまだ明らかにされていない。

また、結晶に空間反転対称性の破れた化合物では、反対称スピン軌道相互作用によってフェルミ面が分裂を起こすことがわかっている。その分裂の効果はスピン軌道相互作用が大きいアクチノイド化合物で一番大きいと期待されているが、これもまだ明らかにされていない。大きなスピン軌道相互作用はバンド幅の広い 6d 電子とパリティ混成することにより多様な多極子自由度を持つと考えられており、このため多様な物性を示すことが予想される。したがって、5f、6d 電子をもつアクチノイド化合物は強相関電子系の物理において極めて重要な位置を占めている。

2. 研究の目的

5f 電子は遍歴と局在の中間的な性質を持つ。例えばウラン化合物では、これまで考えられなかった強磁性と超伝導の共存、非従来型超伝導、隠れた秩序、多様な秩序など魅力的な物性物理の宝庫である。一言で言うと 5f 電子系の特徴はその多様性にある。申請者は平成 27 年 4 月に東北大金研(大洗)に助教として着任した。博士課程の研究での多数のユウロピウム(Eu)化合物や d 電子系化合物の純良単結晶育成とドハース・ファンアルフェン(dHvA)効果の測定を行ってきた経験を生かして、5f 電子をもつアクチノイド化合物の純良単結晶育成と新物質探索および新奇超伝導体の発見とフェルミ面を解明したい。新物質は新しい物理を必然的に含む。本研究によって得られた興味深い新物質は多方面の研究協力者に提供される予定であり、その波及効果は大きい。

3. 研究の方法

まずは、すでに報告されているものや育成が比較的容易だと考えられるアクチノイド化合物で純良単結晶を育成し、物性測定までの一連を行う。次に、これまでの経験を生かしてさまざまな育成方法を用いて、これまでに育成の報告が無い物質も含めて 2 次元または 3 次元のウラン化合物およびトリウム化合物の純良単結晶を育成する。すぐに試料評価でのフィードバックを行い、興味深い新たな特徴を持つ物質を探索する。育成できた単結晶試料を極限環境下での電気抵抗、磁化率、比熱測定によって磁性や超伝導について、ドハース・ファンアルフェン効果の測定によってフェルミ面を明らかにする。

4. 研究成果

採択された平成 28~29 年度でウラン化合物やトリウム化合物などの単結晶を様々な方法で育成に挑戦した。その中で、Sb および Bi 自己フラックス法で $ThSb_2$ 、 $ThBi_2$ 、Sn フラックス法で $ThCu_2Si_2$ の純良単結晶の育成に成功した。育成された単結晶を用いて電気抵抗、比熱、ドハース・ファンアルフェン(dHvA)効果の測定を行った。電気抵抗は四端子法、比熱測定は緩和法、dHvA 効果測定は磁場変調法を用いて、測定温度範囲は 0.03~300 K、磁場範囲 0~14.7 T の条件下で行った。

$ThSb_2$ 、 $ThBi_2$ は正方晶 anti-Cu₂Sb 型(空間群 No. 129)の結晶構造を持つことが知られているが単結晶の報告も無く物性についての報告もないため、本研究で詳細な物性を明らかにした。育成された単結晶は四角い板状で、大きいものは 5mm 以上の結晶ができていた。図 1 に $ThSb_2$ および $ThBi_2$ の電流方向 $J \parallel [110]$ での電気抵抗の温度依存性を示す。電気抵抗は両化合物とも室温から低温にかけて直線的に減少し、 $ThSb_2$ では残留抵抗 $\rho_0 = 0.3 \mu\Omega \text{ cm}$ 、残留抵抗比 $RRR = 85$ 、 $ThBi_2$ では $\rho_0 = 0.7 \mu\Omega \text{ cm}$ 、 $RRR = 37$ であった。比熱の温度依存性は温度が下がるにつれて比熱は急激に減少し、 $ThSb_2$ では電子比熱係数 $\gamma = 2.6 \text{ mJ}/(\text{K}^2\text{mol})$ 、 $ThBi_2$ では $\gamma = 3.3 \text{ mJ}/(\text{K}^2\text{mol})$ であることがわかった。さらに、試料の純良性を反映して明瞭な dHvA 振動を観測することができた。dHvA 振動の振動数は、金属の特徴であるフェルミ面の極値断面積に比例する値であるため、磁場方向に対して試料を回転させて測定することでフェルミ面を三次元的に予想することができる。図 2

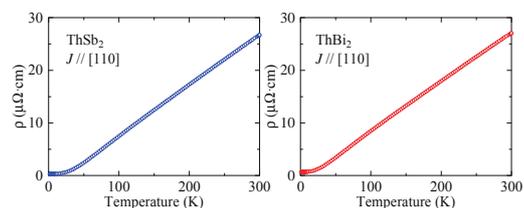


図 1 $ThSb_2$ および $ThBi_2$ の電気抵抗の温度依存性。

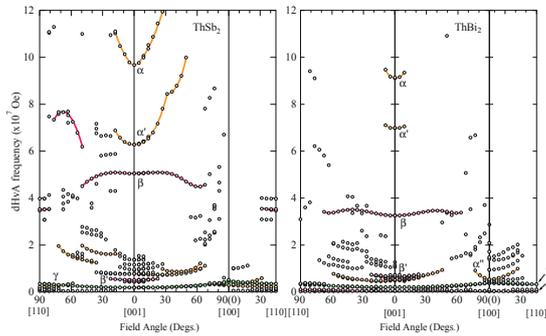


図2 ThSb₂およびThBi₂のdHvA振動数の角度依存性。

にThSb₂およびThBi₂のdHvA振動数の角度依存性を示す。本測定ではいくつかの主要な振動数を観測することができ、その角度依存性によってThSb₂とThBi₂のフェルミ面を予測することができた。さらに神戸大学の播磨尚朝教授の協力を得て、局所密度近似を用いた密度半関数理論によってそのThSb₂とThBi₂の電子状態が議論された。そのバンド計算の結果と対比させることで電子のエネルギー分散や詳細なフェルミ面の形状を明らかにした。また、温度依存測定から磁場方向 $H \parallel [001]$ でのそれぞれのブランチのサイクロトロン有効質量はThSb₂で0.11~1.02 m_0 、ThBi₂で0.13~1.64 m_0 (m_0 : 電子の静止質量)であることがわかった。両化合物を比較すると電子比熱係数およびサイクロトロン有効質量がThBi₂の方が大きいことがわかった。これは格子定数がThBi₂の方が大きいため、バンド幅が狭くなりサイクロトロン有効質量が大きくなっていることが原因と考えられる。

ThCu₂Si₂は正方晶ThCr₂Si₂型(空間群No.139)の結晶構造で、この物質についても物性を明らかにした。できた単結晶試料の大きさは0.5*0.5*0.05 mm³の小さく薄い板状のものである。電流方向 $J \parallel [100]$ の電気抵抗の温度依存性では、室温から低温にかけて電気抵抗は直線的に減少し、残留抵抗 $\rho_0=0.83 \mu \cdot \text{cm}$ 、残留抵抗比 $\text{RRR}=28$ の純良な試料であることがわかった。比熱の温度依存性は低温領域では電子比熱と格子比熱の和($C = \gamma T + \beta T^3$)で説明され、電子比熱係数 $\gamma = 3.7 \text{ mJ}/(\text{K}^2 \cdot \text{mol})$ が求まった。さらに、ThCu₂Si₂に対しても試料の純良性を反映して明瞭なドハース・ファンアルフェン振動を観測することができ、その振動数の角度依存性によってThCu₂Si₂のフェルミ面を予測することができた。磁場方向 $H \parallel [001]$ でのそれぞれのブランチのサイクロトロン有効質量は0.25~1.02 m_0 (m_0 : 電子の静止質量)であった。さらに神戸大学の播磨尚朝教授のバンド計算の結果と対比させることでフェルミ面の詳細な形状を明らかにすることができた。また、重い電子系超伝導体CeCu₂Si₂の電子状態の重要な

手がかりを得た。

本研究では、アクチノイド化合物の中でもトリウム化合物において電子状態を明らかにすることができた。さらに、バンド計算からはトリウムの電子配置に無いはずの5f電子の部分状態密度の裾がフェルミ面にある程度寄与していることが示唆された。将来、トリウムの5f電子のバンドがエネルギー分散のどの位置にあるのかを実験的に明らかにしていくことは重要である。また、トリウム化合物の電子状態を明らかにすることは、それに関連するセリウム化合物の電子状態を解明する手がかりとなる。

その他にも、上で述べなかったがTh₇Ni₃などの結晶構造に空間反転対称のない物質の単結晶育成に成功し、その物性も明らかにしてきたが、フェルミ面の観測までは至っていない。これは試料の純良性がまだ低いためである。また、新奇超伝導体もまだ見つからないため、今後は単結晶の育成方法を試行錯誤し試料の純良化を進めていくと同時に、さらに新しいアクチノイド化合物の作成に挑戦していく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Ai Nakamura, Fuminori Honda, Yoshiya Homma, 他4名, "Single Crystal Growth and Fermi Surface Properties in ThSb₂ and ThBi₂", Progress in Nuclear Science and Technology, in print, 査読有.

Ai Nakamura, Fuminori Honda, 他8名, "Single Crystal Growth and Superconductivity in La₇Ni₃ without Inversion Symmetry in the Crystal Structure", J. Phys.: Conf. Ser. 807, 052012(1-5) (2017), 査読有, DOI: 10.1088/1742-6596/807/5/052012

[学会発表](計10件)

仲村愛, Georg Knebel, Alexandre Pourret, 他10名, 「強磁性体YbNiSnの異方的な磁性と輸送特性」, 日本物理学会第73回年次大会, 東京理科大学, 2018-03-23.

仲村愛, 本間佳哉, 本多史憲, 他7名, 「トリウム化合物の単結晶育成と電子状態の研究」, 東北大学ワークショップ「アクチノイド元素の科学と技術」・第9回アルファ放射体実験室利用研究会, 東北大学金属材料研究所, 2017/11/27.

Ai Nakamura, Yoshiya Homma, 他7名, "Single Crystal Growth and Electronic State of ThCu₂Si₂", J-Physics 2017: Satellite Workshop, Ibaraki (Japan), 2017/9/29.

Ai Nakamura, Georg Knebel, Alexandre Pourret, 他 9 名, “Single Crystal Growth and Highly-Anisotropic Magnetic Properties of Ferromagnetic Heavy Fermion Compound YbNiSn”, J-Physics 2017: International Workshop on Multipole Physics and Related Phenomena, Hachimantai(Japan), 2017/9/28.

仲村 愛、Georg Knebel、Alexandre Pourret、他 9 名、「強磁性体 YbNiSn の単結晶育成と異方的な磁気特性」、日本物理学会 2017 年秋季大会、岩手大学、2017/9/21。

Ai Nakamura, Georg Knebel, Alexandre Pourret, 他 4 名, “Highly-Anisotropic Magnetic Properties of Ferromagnetic Heavy Fermion Compound YbNiSn”, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2017), Prague, 2017/7/18.

Ai Nakamura, Yoshiya Homma, 他 7 名, “Single Crystal Growth and de Haas-van Alphen Effect of ThCu₂Si₂”, Actinide 2017, sendai(Japan), 2017/7/10.

仲村愛、本多史憲、本間佳哉、他 6 名、「ThCu₂Si₂の単結晶育成とドハース・ファンアルフェン効果」、日本物理学会第 72 回年次大会、大阪、2017/3/20。

仲村愛、本多史憲、本間佳哉、他 4 名、「ThSb₂と ThBi₂の単結晶育成とドハース・ファンアルフェン効果」、日本物理学会 2016 年秋季大会、金沢、2016/9/13。

Ai Nakamura, Fuminori Honda, 他 8 名, “Single Crystal Growth and Superconductivity in Th₇Ni₃ and La₇Ni₃ without Inversion Symmetry in the Crystal Structure”, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2016), Hangzhou, 2016/5/10.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

仲村 愛 (NAKAMURA, Ai)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：30756771

(2) 研究協力者

青木 大 (AOKI, Dai)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：30359541

本多 史憲 (HONDA, Fuminori)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：90391268

本間 佳哉 (HOMMA, Yoshiya)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：00269448

李 徳新 (LI, Dexin)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：40281985

清水 悠晴 (SHIMIZU, Yusei)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：90751115

大貫 惇睦 (ONUKI, Yoshichika)
琉球大学・理学部・客員教授
研究者番号：40118659

播磨 尚朝 (HARIMA, Hisatomo)
神戸大学・理学研究科・教授
研究者番号：50211496

Arvind Maurya (MAURYA, Arvind)
東北大学・金属材料研究所・博士研究員

佐藤 芳樹 (SATO, J. Yoshiki)
東北大学・工学研究科・修士課程 2 年

仲間 隆男 (NAKAMA, Takao)
琉球大学・理学部・教授
研究者番号：80264472

辺土 正人 (HEDO, Masato)
琉球大学・理学部・教授
研究者番号：00345232