

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19340104

研究課題名(和文) 強相関 f 電子系研究のプルトニウム化合物への発展

研究課題名(英文) Strongly Correlated f-Electron Study in Plutonium Compounds

研究代表者

芳賀 芳範 (HAGA YOSHINORI)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・主任研究員

研究者番号：90354901

研究成果の概要(和文):

プルトニウムを含む超ウラン元素に関して、従来行われて来た固体物性研究の手法を適用し、新物質探索と新現象発見を目的とした。プルトニウムに関して、その強い放射能による試料の損傷を回避するために、長寿命同位体原料 $^{242}\text{PuO}_2$ を用い、金属間化合物を作製する手法を開発し、 $\text{PuPd}_5\text{Al}_2$ の作製に成功した。ネプツニウムでは、新物質 $\text{NpPd}_5\text{Al}_2$ を発見し、5f電子による重い電子状態が超伝導を引き起こす事を見いだした。

研究成果の概要(英文):

This project aims to find new materials and new phenomena in actinide compounds including plutonium, which is difficult to handle experimentally because of its radiation. We developed a sample preparation method using a long-life isotope of  $^{242}\text{Pu}$  to enable the precise physical property measurements and succeeded to prepare intermetallic compound  $\text{PuPd}_5\text{Al}_2$ . We also found a new compound  $\text{NpPd}_5\text{Al}_2$  which showed superconductivity due to 5f-based heavy electron states.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2008年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	8,600,000	2,580,000	11,180,000

研究分野：物性 II

科研費の分科・細目：強相関系

キーワード：アクチノイド科学

## 1. 研究開始当初の背景

アクチノイドの5f電子は、物質中で様々な状態を変え、多様な現象を引き起こす。ただしこれらはいずれも核燃料物質または放射

性同位元素として規制を受け、その取扱には様々な規制が伴う上、専用の施設が必要とされる。そのため、物性研究対象として盛んに研究が行われたのはウラン及びその化合物

だけであった。2002年以降、Pu化合物でかなり転移温度の高い超伝導体が発見される等、超ウラン化合物が示す特異な物性が報告された。これらの挙動は、5f電子によって特徴づけられており、希土類4f電子系で長年にわたって研究されて来た重い電子状態や異方的超伝導など固体物性として興味深い現象と同等あるいはそれ以上に新規な状態が実現することが明らかとなって来た。

## 2. 研究の目的

本研究では、プルトニウムをはじめとする超ウラン元素研究を、通常物質と同程度の精度にまで高めることにより、その本質を探ることを目的としている。特に、希土類4f強相関電子系研究で培われた実験手法や概念を可能な限り超ウラン化合物に適用する。一方、超ウランを対象とした物質探索は始まったばかりであり、新物質や新現象の発見が期待される。これを達成するために、結晶構造や組成などの試料評価技術を確認し、制御された純単結晶により本質を明らかにする。

## 3. 研究の方法

試料作製、試料評価及び物性測定のそれぞれについて超ウランに対応する技術開発を行う。原料が貴重である超ウランの参照物質として、希土類及びウランを用いて、基礎技術を開発し、これを超ウランに適用する。超ウランのうち、プルトニウムは、原子力機構の原子力基礎工学研究部門の協力を得て、プルトニウム燃料調整設備を使用して実験を行った。また、従来は比較的原料を入手しやすい $^{239}\text{Pu}$ を出発物質とした試料作製が行われていたが、高放射能のため試料に損傷を与える上、低温での自己発熱が問題であった。これを回避するために、長寿命核であり、さらに貴重な $^{242}\text{PuO}_2$ を出発物質として、金属への還元プロセス及び金属間化合物の作製技術の開発を行う。

ネプツニウムに関しては、東北大学塩川教授が開発したアマルガム電解法が適用可能である。これを用いて、東北大学金研(大洗)においてネプツニウム化合物の単結晶育成を行った。

試料の評価は、主としてEPMAによる組成分析と、単結晶X線回折による構造解析を行った。後者については、試料を密封化することにより、ネプツニウム及びプルトニウム化合物の実験が可能となった。

物性測定には、強相関系で一般的に行われるバルク物性測定を適用するが、いずれも試料を密封する必要があり、限られた空間で測定を行えるようなシステムを構築する。

## 4. 研究成果

$^{242}\text{PuO}_2$ の還元方法として、貴金属を用いたcoupled-reduction法を採用した。一般に、アクチノイドは極めて還元しにくい元素であり、熔融カドミウム金属中での電解やカルシウム金属との高温反応が用いられるが、いずれも媒質の混入・分離が問題である。そこで、今回は目的物質として新物質PuPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>を選択し、これに含まれるPd金属を還元剤として使用した。水素雰囲気での高温加熱により、酸化物を原料としてPuPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>を合成する事に成功した。

Np化合物では、従来ウランに適用して来たフラックス法を使用した物質探索を行った。その結果、これまで全く知られていなかった新物質NpPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>を見いだした。この物質は5f電子に起因する重い電子状態を示し、さらに低温でこれらが超伝導に転移する極めて興味深い物質である事が明らかとなった。この物質が引き金となり、希土類及びアクチノイドで同形の物質が次々に見つかり、物質探索の重要性が改めて認識された。

物性測定技術開発として、超ウランを対象とした低温高磁場磁化測定装置の開発を行い、これを重い電子系超伝導体NpPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>の物性研究に適用した。放射性物質を密封状態で感度よく測定するために、密封型キャパシタンスファラデー法により装置を設計、製作した。同手法は、希土類系重い電子系の磁化測定に適用されている手法であるが、これを小型化・密封型に改良して、超ウラン及び放射性物質の測定を可能とした。0.3 mg程度の微小試料について、高磁場領域では市販のSQUID磁化測定装置に匹敵する感度で測定することが可能となった。NpPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>は極めて大きな常磁性効果で特徴づけられる重い電子系超伝導体である。常伝導状態の磁化は、キュリーワイス則に従い、その有効磁気モーメントはNp自由イオンに近い値を示す。一方超伝導状態では、超伝導反磁性の寄与以外に、常磁性磁化そのものが減少する。また、超伝導混合状態での磁束のピンニングによるヒステリシスが顕著に観測された。

以上の研究により、プルトニウム及び超ウラン化合物の物性研究が、通常物質と同程度の精度で可能となった。また、超ウラン系に新物質とそれに伴う未知の現象が隠されていることが改めて認識された。これらの知見は、アクチノイドの電子状態の理解をより深めると期待され、将来の核燃料サイクルでのアクチノイド元素の挙動解析に生かされると思われる。

## 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 54 件)

N. Metoki, K. Kaneko, S. Ikeda, H. Sakai, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Homma and Y. Shiokawa, Neutron Scattering Study on U-Dichalcogenides, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 9 (2010) 012088.

S.-Y. Kim, .K. Takao, Y. Haga, E. Yamamoto, Y. Kawata, Y. Morita, K. Nishimura and Y. Ikeda, Molecular and Crystal Structures of Plutonyl (VI) Nitrate Complexes with N-Alkylated 2-Pyrrolidone Derivatives: Cocrystallization Potentiality of UVI and PuVI, Crystal Growth & Design 10 (2010) 2033.

Y. Homma, D. Aoki, Y. Haga, R. Settai, H. Sakai, S. Ikeda, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Shiokawa, T. Takeuchi, H. Yamagami and Y. Onuki, Fermi Surface Properties of Paramagnetic NpCd11 with a Large Unit Cell, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 9 (2010) 012091.

Y. Haga, Y. Homma, D. Aoki, S. Ikeda, T. D. Matsuda, N. Tateiwa, E. Yamamoto, A. Nakamura, K. Nakajima, Y. Arai, F. Honda, R. Settai and Y. Onuki, Magnetism and Superconductivity in the new Family of Actinide Compounds : AnPd5Al2, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 9 (2010) 012046.

S.-i. Fujimori, T. Ohkochi, T. Okane, Y. Saitoh, A. Fujimori, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto and Y. Onuki, Angle Resolved Photoemission Study on Uranium Compounds, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 9 (2010) 012045.

H. Chudo, H. Sakai, Y. Tokunaga, S. Kambe, D. AOKI, Y. Homma, Y. Haga, T. D. Matsuda, Y. Onuki and H. Yasuoka, Anisotropic Spin Fluctuations in Heavy-Fermion Superconductor NpPd5Al2, J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 053704.

Y. Tokunaga, S. Kambe, H. Sakai, H. Chudo, T. D. Matsuda, Y. Haga, H. Yasuoka, D. Aoki, Y. Homma, Y. Shiokawa and Y. Onuki, 31P-NMR Study of Hyperfine Interactions and Magnetic Fluctuations in the Neptunium-Based Filled Skutterudite

NpFe4P12, Phys. Rev. B 79 (2009) 054420.

H. Sakai, S. Kambe, Y. Tokunaga, H. Chudo, Y. Tokiwa, D. Aoki, Y. Haga, Y. Onuki and H. Yasuoka, Localized 5f Antiferromagnetism in Cubic UIn3: 115In-NMR/NQR Study, Phys. Rev. B 79 (2009) 104426.

S. Ikeda, H. Sakai, N. Tateiwa, T. D. Matsuda, D. Aoki, Y. Homma, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Shiokawa, Y. Ota, K. Sugiyama, M. Hagiwara, K. Kindo, K. Matsubayashi, M. Hedo, Y. Uwatoko, Y. Haga and Y. Onuki, Possible Existence of Magnetic Polaron in Nearly Ferromagnetic Semiconductor -US<sub>2</sub>, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 114704.

R. Okazaki, Y. Kasahara, H. Shishido, M. Konczykowski, K. Behnia, Y. Haga, T. D. Matsuda, Y. Onuki, T. Shibauchi and Y. Matsuda, Flux Line Lattice Melting and the Formation of a Coherent Quasiparticle Bloch State in the Ultraclean URu2Si2 Superconductor, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 037004.

Y. Haga, A. Oyamada, T. D. Matsuda, S. Ikeda and Y. Onuki, Crystal structure of frustrated antiferromagnet UNi4B, Physica B: Condensed Matter 403 (2008) 900.

Y. Haga, T. D. Matsuda, S. Ikeda, E. Yamamoto, N.D. Dung and Y. Onuki, Crystal Structure and Magnetic Properties of New Ternary Uranium Compound U2/3Pd2Al5, J. Phys. Soc. Jpn. 77 Suppl. A (2008) 365.

Y. Haga, D. Aoki, Y. Homma, S. Ikeda, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, H. Sakai, N. Tateiwa, N.D. Dung, A. Nakamura, Y. Shiokawa and Y. Onuki, Crystal Structure and Magnetic Properties of the new Ternary Actinide Compounds AnPd5Al2 (An = U, Np), J. Alloys. Compds. 464 (2008) 47.

H. Chudo, H. Sakai, Y. Tokunaga, S. Kambe, D. Aoki, Y. Homma, Y. Shiokawa, Y. Haga, S. Ikeda, T. D. Matsuda, Y. Onuki and H. Yasuoka, 27Al NMR Evidence for the Strong-Coupling d-Wave Superconductivity in NpPd5 Al2, J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 083702.

H. Yamagami, D. Aoki, Y. Haga and Y. Onuki, Electronic Band Structure and Fermi

Surface of Heavy-Fermion Neptunium Superconductor NpPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>, J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 083708.

D. Aoki, Y. Haga, T. D. Matsuda, N. Tateiwa, S. Ikeda, Y. Homma, H. Sakai, Y. Shiokawa, E. Yamamoto, A. Nakamura, R. Settai and Y. Onuki, Unconventional Heavy-Fermion Superconductivity of a New Transuranium Compound NpPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>, J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007) 063701.

[学会発表](計 30 件)

Unconventional magnetism and superconductivity in the ternary actinide compounds AnPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> (invited)

Y. Haga

International Conference on Strongly Correlated Electron Systems  
Santa Fe, USA, July 1, 2010

重い電子系超伝導体 NpPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> の磁気熱量効果

芳賀芳範他

日本物理学会 2010 年年次大会 (岡山大学)

New compounds in actinide-based intermetallic system and physical properties (invited)

Y. Haga

The Third International Workshop on Dual Nature of f-Electrons  
Dresden, Germany, May 27, 2010

Exotic magnetism and superconductivity in actinide compounds (plenary)

Y. Haga

Actinides 2009

San Francisco, USA, July 14

Magnetism and superconductivity studies of actinide compounds using high-quality single crystal growth (invited)

Y. Haga

The International Workshop on Exotic States in Materials with Strongly Correlated Electrons  
Sinaia, Romania, Sept. 10, 2007

High pressure study on the strong coupling superconductivity in non-centrosymmetric compound CeIrSi<sub>3</sub> (invited)

N. Tateiwa

Magnetic and Superconducting Materials

Khiva, Uzbekistan, Sept. 25, 2007

超ウラン化合物で実現する重い電子系超伝導

芳賀芳範

物性研究所 50 周年記念シンポジウム

柏市、平成 19 年 11 月 29 日

Crystal structure of UNi<sub>4</sub>B

Y. Haga

International Conference on Strongly Correlated Electron Systems  
Houston, USA, May 14, 2007

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

プレス発表

「ネプツニウム化合物で初めての超伝導を発見」平成 19 年 5 月 25 日、東北大学金研・日本原子力研究開発機構・大阪大学による共同発表

6. 研究組織

(1) 研究代表者

芳賀 芳範 (HAGA YOSHINORI)

日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・研究主幹

研究者番号: 90354901

(2) 研究分担者

山本 悦嗣 (YAMAMOTO ETSUJI)

日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・副主任研究員

研究者番号: 50343934

立岩 尚之 (TATEIWA NAOYUKI)  
日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・副主任研究員  
研究者番号：50346821

松田 達磨 (MATSUDA TATSUMA)  
日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・研究員  
研究者番号：30370472

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：