

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21750067

研究課題名（和文）アクチノイド元素を含む層状化合物開発と微視的磁性評価

研究課題名（英文）Development and Microscopic magnetic characterization of actinide layered compounds

## 研究代表者

酒井 宏典 (SAKAI HIRONORI)

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・研究員

研究者番号：80370401

研究成果の概要（和文）：アクチノイド層状化合物 ThCuPO と UCuPO の化学輸送法を用いた単結晶育成に成功し、化学組成・結晶構造を評価した。これらの単結晶を用いて、電気抵抗、比熱、磁化測定を行った結果、ウランの局在 5f 電子が強い磁気異方性をもつこと、金属伝導性は銅とリンとの層が担うことが分かった。また、比較対象としてランタノイド層状化合物として強相関電子系超伝導体 CeCoIn<sub>5</sub>、強相関電子系反強磁性体 CePt<sub>2</sub>In<sub>7</sub> 等の核磁気共鳴測定を行い、微視的磁性を評価した。

研究成果の概要（英文）：Single crystals of actinide layered compounds ThCuPO and UCuPO have been successfully grown by the chemical transport method. Using these single crystals, the crystal structures and chemical compositions have been evaluated. The measurements of resistivity, specific heat, and magnetization for UCuPO have revealed that the strong magnetic anisotropy causes from the localized 5f electrons of uranium and the metallic conductivity occurs mainly owing to the layers of copper and phosphorus. For comparison, the microscopic magnetism has been investigated in the strongly correlated electron systems CeCoIn<sub>5</sub> (superconductor), CePt<sub>2</sub>In<sub>7</sub> (antiferromagnet), etc. by means of nuclear magnetic resonance technique.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：無機固体化学

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 2008 年に鉄系超伝導体 LaFeAs(O, F) が発見され、同構造を有する UCuPO の多結晶体の存在が知られていたが、その物性は明らかではなかった。単結晶を育成し、詳細な物性測定により、アクチノイド新規物質開発に

資することができるのではないかと考えた。

(2) 層状化合物の低次元磁性を微視的に測定することにより、新奇な物性を明らかにすることができるのではないかと考えた。また、巨視的物性と微視的物性との相互比較によ

って、新奇物性開発への指針になるのではないか、と考えた。

## 2. 研究の目的

(1) 強相関電子系超伝導体と鉄系層状化合物超伝導体とを、概念的に繋ぐ新規物質の開発を行うこと。

(2) 強相関電子系の低次元磁性や超伝導性を微視的に評価することで、新規物性開発の指針とすること。

## 3. 研究の方法

### (1) 単結晶育成

① ヨウ素や臭素を化学輸送材として、石英封管中で  $\text{US}_2$ 、 $\text{ThCuPO}$ 、 $\text{UCuPO}$  (図 1)、 $\text{UCuP}_2$  等の単結晶を育成した。



図 1 化学輸送法により育成された  $\text{UCuPO}$  単結晶の写真。

② 単結晶を用いて、電気伝導や磁化の異方性を評価した。

③ 強相関電子系層状化合物の典型物質として  $\text{CeCoIn}_5$  や  $\text{CePt}_2\text{In}_7$  等の単結晶の核磁気共鳴法による微視的な磁性評価を行った。

④ ランタノイド層状化合物とアクチノイド層状化合物の超伝導転移温度と核磁気共鳴法によって評価した反強磁性スピン揺らぎの異方性との関連性を調べた。

## 4. 研究成果

(1)  $\beta$  型  $\text{US}_2$  について、化学輸送法による単結晶育成に成功した。この化合物の電気抵抗率、磁化、磁化率、比熱測定を行った。常圧で絶縁体であるが、8 GPa 相当の圧力印加により、金属化できること、2 GPa 程度の圧力で磁気異常を誘起できることを明らかにした。これらの物性を 5f 電子の結晶場レベルを元に論じた。圧力誘起の磁気異常は類似化合物  $\text{UTeS}$  との類推から、強磁性転移であることが予想される。

(2)  $\text{ThCuPO}$ 、 $\text{UCuPO}$  の化学輸送法による単結晶育成に成功した。電子プローブ微量分析や単結晶 X 線構造解析により、化学組成・結晶

構造を決定した。電気伝導異方性、磁気異方性について測定を行った (図 2)。また比熱測定も行った。その結果、 $\text{UCuPO}$  は、220 K に反強磁性磁気秩序をもつ半金属であることが分かった。また、2.45 GPa までの圧力下電気抵抗率測定も行い、この反強磁性秩序が、圧力印加により安定化することが分かった。磁気秩序は、局在 5f 電子によるものであり、半金属的伝導性は、Cu-P 層により担われているものと思われる。同一化合物内で、5f 電子の磁性と 3d 電子による伝導性の棲み分けが、明瞭に現れている例はまれであり、本系の層状構造が関連していると思われる。

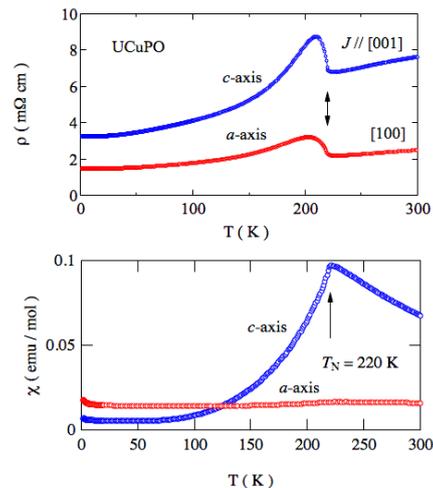


図 2  $\text{UCuPO}$  単結晶を用いて測定した電気抵抗率と帯磁率の異方性。

(3) アクチノイド層状化合物  $\text{AnTGa}_5$  とセリウム層状化合物  $\text{CeTIn}_5$  ( $\text{An}=\text{U}, \text{Np}, \text{Pu}; \text{T}=\text{Co}, \text{Rh}$ ) とにおいて、核磁気共鳴測定により磁気ゆらぎ異方性と超伝導転移温度  $T_c$  との比較を行った。その結果、反強磁性スピン揺らぎの面内異方性が強いほど、d 波超伝導が安定化される、との示唆を得た (図 3)。これは、高温超伝導銅酸化物の反強磁性スピン揺らぎ

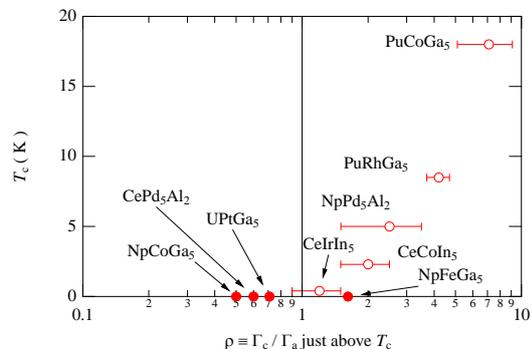


図 3 各種化合物における超伝導転移温度を NMR 測定から得た反強磁性スピン揺らぎ異方性 ( $\Gamma_c / \Gamma_a$ ) に対してプロットした図。

らぎが等方的であることとは対照的であり、*f* 電子系強相関超伝導体の特徴であるように思われる。

(4) アクチノイド層状化合物の物性探索に繋がると思われるランタノイド化合物の物性測定に取り組んだ。セリウム層状化合物 CePt<sub>2</sub>In<sub>7</sub> は、常圧で重い電子系反強磁性体であり、圧力誘起超伝導体であることが知られている。単結晶を用いた微視的物性測定である核磁気共鳴を用いて反強磁性状態を調べた結果、非整合反強磁性秩序状態が、整合反強磁性秩序と共存していることが分かった。また、圧力印加により、整合反強磁性秩序が安定化することも分かった。

(5) 典型的なセリウム層状化合物の重い電子系超伝導体 CeCoIn<sub>5</sub> の核磁気共鳴を行い、反強磁性揺らぎの増強の特徴について詳細に調べた。その結果、CeCoIn<sub>5</sub> の面内反強磁性スピン揺らぎは、*c* 軸方向の超伝導臨界磁場 5 T 近傍の超低温で、長距離秩序を起こす寸前にまで増強しており、この系の異方的超伝導と密接に関連していることが示唆された。

#### 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 6 件)

- ① H. Sakai, S. E. Brown, S.-H. Baek, F. Ronning, E. D. Bauer and J. D. Thompson, “Magnetic-Field-Induced Enhancements of Nuclear Spin-Lattice Relaxation Rates in the Heavy-Fermion Superconductor CeCoIn<sub>5</sub> Using <sup>59</sup>Co Nuclear Magnetic Resonance”, *Physical Review Letters*, **107**, 137001-(1)-(4) (2011), DOI: [10.1103/PhysRevLett.107.137001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.137001)
- ② H. Sakai, Y. Tokunaga, S. Kambe, H.-O. Lee, V. A. Sidorov, P. H. Tobash, F. Ronning, E. D. Bauer and J. D. Thompson, “Stabilization of Commensurate Antiferromagnetism in CePt<sub>2</sub>In<sub>7</sub> by Pressure Up to 2.4 GPa: <sup>115</sup>In NMR and NQR under Zero Field”, 査読有, *Physical Review B*, **83**, 140408(R)-(1)-(4) (2011), DOI: [10.1103/PhysRevB.83.140408](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.140408)
- ③ H. Sakai, S. Kambe, Y. Tokunaga, Y. Haga, S.-H. Baek, F. Ronning, E. D. Bauer and J. D. Thompson, “Anisotropy of antiferromagnetic spin fluctuations in the heavy

fermion superconductors of CeMIn<sub>5</sub> and PuMGa<sub>5</sub> (M=Co, Rh)”, 査読有, in “Basic Actinide Science and Materials for Nuclear Applications”, Ed. by J.K. Gibson, S.K. McCall, E. D. Bauer, L. Soderholm, T. Fanghaenel, R. Devanathan, A. Misra, C. Trautmann and B. D. Wirth, (Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 2010), **1264**, 69-79 (2010), DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-1264-Z12-01>

- ④ S.-H. Baek, H. Sakai, E. D. Bauer, J. N. Mitchell, J. A. Kennison, F. Ronning and J. D. Thompson, “Anisotropic Spin Fluctuations and Superconductivity in “115” Heavy Fermion Compounds: <sup>59</sup>Co NMR Study in PuCoGa<sub>5</sub>”, 査読有, *Physical Review Letters*, **105**, 217002-(1)-(4) (2010), DOI: [10.1103/PhysRevLett.105.217002](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.217002)
- ⑤ H. Sakai, N. Tateiwa, T.D. Matsuda, T. Sugai, E. Yamamoto and Y. Haga, “Crystal Structure and Physical Properties of Uranium-Copper Oxyphosphide UCuPO”, 査読有, *Journal of Physical Society of Japan*, **79**, 074721-(1)-(5) (2010), DOI: [10.1143/JPSJ.79.074721](https://doi.org/10.1143/JPSJ.79.074721)
- ⑥ 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. Ōnuki, “Possible Existence of Magnetic Polaron in Nearly Ferromagnetic Semiconductor β-US<sub>2</sub>”, 査読有, *Journal of Physical Society of Japan*, **78**, 11704-(1)-(10) (2009), DOI: [10.1143/JPSJ.78.114704](https://doi.org/10.1143/JPSJ.78.114704)

[学会発表] (計 5 件)

- ① H. Sakai, H. Chudo, Y. Tokunaga, S. Kambe, Y. Haga, F. Ronning, E. D. Bauer, J. D. Thompson, Y. Homma, D. Aoki, Y. Nakano, F. Honda, R. Settai, Y. Ōnuki, “Anisotropic Spin Fluctuations in the Heavy Fermion Systems: Nuclear Magnetic Resonance Study”, TOKIMEKI2011 International Workshop on Heavy Fermions (Invited Talk), Nov. 24th, 2011, Osaka, Japan.

- ② 酒井 宏典、徳永 陽、神戸 振作、H. -O. Lee、V. A. Sidorov、P. H. Tobash、F. Ronning、E. D. Bauer、J. D. Thompson、「反強磁性体  $\text{CePt}_2\text{In}_7$  における単結晶試料を用いた NQR/NMR 研究」、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 21 日、富山大学.
- ③ 酒井 宏典、立岩 尚之、松田 達磨、菅井 孝志、山本 悦嗣、芳賀 芳範、「ウラン元素を含むオキシニクタイト  $\text{UCuPO}$  の単結晶育成と物性」、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 26 日、大阪府立大学.
- ④ 酒井 宏典、徳永 陽、神戸 振作、芳賀 芳範、S.-H. Baek、S. E. Brown、F. Ronning、E. D. Bauer、J. D. Thompson、「 $d$ 波超伝導体  $\text{CeCoIn}_5$  におけるスピン揺らぎの異方性と関連物質の比較」、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月 24 日、大阪府立大学.
- ⑤ H. Sakai、S. Kambe、Y. Tokunaga、Y. Haga、S.-H. Baek、F. Ronning、E. D. Bauer and J. D. Thompson, “Anisotropy of antiferromagnetic spin fluctuations in the heavy fermion superconductors of  $\text{CeMn}_5$  and  $\text{PuMg}_5$  ( $M=\text{Co}, \text{Rh}$ )”, 2010 MRS Spring Meeting (Invited talk), Apr. 9<sup>th</sup>, 2010, San Francisco, USA.

[その他]

ホームページ等

(プレス発表)

<http://www.jaea.go.jp/02/press2011/p11091501/index.html>

(所属機関・研究グループホームページ)

<http://asrc.jaea.go.jp/soshiki/gr/kambe-gr/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

酒井 宏典 (SAKAI HIRONORI)

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・研究員

研究者番号：80370401