

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 15 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400341

研究課題名(和文)ウランカルコゲナイドにおける巨大磁気応答する電子状態の微視的研究

研究課題名(英文)Microscopic study on magnetically responsive electronic state in uranium chalcogenides

研究代表者

酒井 宏典 (Sakai, Hironori)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 先端基礎研究センター・研究主幹

研究者番号：80370401

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：ウランカルコゲナイド β -US₂は、常圧下で常磁性体であるが、大きな磁気抵抗効果を示す。この電子状態を微視的に調べる目的で、核磁気共鳴(NMR)敏感核である³³S核を50%濃縮した β -US₂の単結晶を化学輸送法により育成した。外部磁場下で³³S核NMRを行ない、NMRスペクトルの各Sサイトへの帰属を行ない、NMR緩和率測定を行なった。関連化合物であるUPSやUPSeの単結晶育成も行った。

研究成果の概要(英文)：Uranium chalcogenide β -US₂ showing a large magnetoresistance effect is paramagnet under ambient pressure. In order to investigate the electronic state microscopically, ³³S-50% isotopically enriched single crystals of β -US₂ have been grown by the chemical transport method. Using the single crystal, ³³S-NMR spectra have been measured under external fields. The obtained NMR spectra have been ascribed to the each of two crystallographically different S sites. NMR relaxation rates have been measured on the S sites. Single crystals of UPS and UPSe have been also grown as related materials.

研究分野：固体物性学

キーワード：単結晶 ウランカルコゲナイド 核磁気共鳴

1. 研究開始当初の背景

図1は、ウランカルコゲナイド $UXX(X, X'=O, S, Se, Te)$ の電気抵抗率の温度依存性を両対数軸でプロットしたものである[引用文献①-⑦]。 UO_8 配位6面体が辺共有で面心立方構造をつくる螢石型構造をとる二酸化ウラン UO_2 は、約2 eVのギャップをもったモット絶縁体である。単純なバンド計算を行うと強磁性金属であり、電子相関効果を考慮しないと反強磁性絶縁体であることを再現できない。一方、 β - US_2 の結晶構造(図1)は UO_2

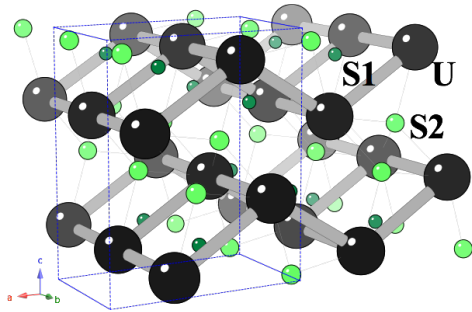


図1 β - US_2 の結晶構造。

とは異なり、斜方晶の3次元的な歪んだ構造となる。Sの3pバンドと5fバンドとの混成ギャップの大きさが極端に小さくなっており、室温付近では、金属的に振る舞う。また、磁気秩序は0.5 Kの極低温まで見つからない。さらにSをSe、Teと替えてpバンドを拡げてゆくと、金属化が促され強磁性秩序を示す。結晶構造がさらに変わって、特徴的な低次元構造を有する二テルル化ウラン UTe_2 では、「重い電子」系金属状態が出現し、4 Kまで磁気秩序が見られなくなる。 β - US_2 の電気抵抗率は、磁場と圧力により敏感に応答することが最近見つかった[引用文献⑦]。こうした巨大磁気抵抗効果は、これまでマンガ氧化物やユーロピウム氧化物において良く知られているが、ウラン化合物では殆ど知られていない。 β - US_2 において圧力下では、強磁性磁気転移 T_m が見られる。この強磁性磁気転移が出現する臨界圧力は約0.6 GPaと見積もられている[引用文献⑧]。こうした強磁性磁気揺らぎと電子輸送との相関について、微視的起源は不明のままである。

2. 研究の目的

ウランカルコゲナイドの巨大磁気応答する電子状態について、核磁気共鳴(NMR)法を用いて微視的に解明することである。二硫化ウラン β - US_2 は常圧下で狭いギャップを持つ常磁性半導体であり、外部磁場、圧力によって電気伝導率が極端に応答する[引用文献④]が、起源は不明のままである。共有結合性の強いカルコゲン化合物に特有の強いp-f混成効果によってもたらされた磁気異方性の大きな電子状態と強磁性磁気揺らぎが機構解明の鍵であると思われる。NMR法では磁気異方性と磁気揺らぎを、局所的かつ敏感に測定すること

が出来、 β - US_2 における電子状態の微視的解が可能となるであろう。究極的にはモット絶縁体であるウラン酸化物 UO_2 から金属テルル化物 UTe_2 へ到る化学的総理解の糸口としたい。NMRシフトは、観測核位置における局所帯磁率を極めて精密に測定する手段であり、本系の外部磁場、圧力磁気応答を微視的に調べることができる。ところが、 β - US_2 中のNMR敏感核は、 ^{235}U 核と ^{33}S 核であるが、いずれも自然存在比が、0.72%、0.76%と極端に希薄であり、通常、固体NMRは行われない。本研究では、安定同位体 ^{33}S 濃縮を行い、NMR可能単結晶を育成する。核スピン $I=7/2$ の ^{235}U 核は、NMR感度指標である核磁気回転比 $^{235}\gamma_N=0.76$ MHz/Tと非常に小さく、特殊環境下でない限り、いくら濃縮しても固体NMR可能とはならない。一方、 $I=3/2$ である ^{33}S 核の核磁気回転比は、 $^{33}\gamma_N=3.2654$ MHz/Tと、よくNMRが行われている $^{35,37}Cl$ 核と同程度のNMR感度を有しており、固体NMR可能である。NMR緩和率を測定することにより、本系における磁気励起に関して、定量的に評価を行う。強磁性磁気揺らぎが、臨界圧力に向かって、どのように発達するかを、定量的に評価することによって、本系における伝導と磁気揺らぎ相関を明らかにする。このように外部磁場、圧力をパラメータとして、単結晶におけるNMRシフト、NMR緩和率異方性を測定することにより、 β - US_2 における静的・動的磁気情報を明らかにし、本系における巨大磁気応答する電子状態の正体を明らかにする。また、 β - US_2 での知見を元に、モット絶縁体 UO_2 から、「重い電子系」 UTe_2 における局在・遍歴する5f電子の競合・協奏を概論できる実証モデルをNMRを通じて微視的に構築することが目的である。

3. 研究の方法

(1) ^{33}S 濃縮 β - US_2 単結晶育成

粉末試料 β - US_2 を作るために、天然ウラン金属Uと ^{33}S 同位体99.8%濃縮の硫黄粉末と通常の硫黄粉末とを混合し、 ^{33}S 濃縮度50%となるように、化学定量となるよう秤量した。これらを石英管に真空封入し、900°Cで72時間焼成した。その後、生成した黒色の US_2 粉末を取り出し、化学輸送材である少量の臭素と共に、内径17 mmの石英管に、長さ約20 cmで真空封入した。その際、成長ゾーンとなる石英管内壁は、前もって、フッ化水素(HF)によりエッチングを行なった。粉末試料を置いたチャージゾーンを800°C、成長ゾーンを900°Cとし、逆トランスポートを数日間行なった後、チャージゾーン925°C、成長ゾーン800°C、と温度勾配を反転させて、約2ヶ月の本成長を行なった。

同様の手法で、通常の硫黄粉末を用いて、UPSやUPSeなどの単結晶育成を行なった。

(2) ^{33}S 濃縮 β - US_2 における ^{33}S 核NMR測定 得られた ^{33}S 濃縮度50%の β - US_2 単結晶

を用いて、NMR 実験を行なった。パルス NMR 法を、ヘテロダイン方式の NMR スペクトロメーターを用いて行なった。ガラス板の上に固定し、NMR コイルを直接巻いた単結晶試料は、NMR プロブ先の 2 軸試料回転台に取り付けた。外部磁場は、NMR 用の高均一磁場を出せる超伝導磁石を用いて、発生させた。

4. 研究成果

(1) ^{33}S 濃縮 $\beta\text{-US}_2$ 単結晶育成

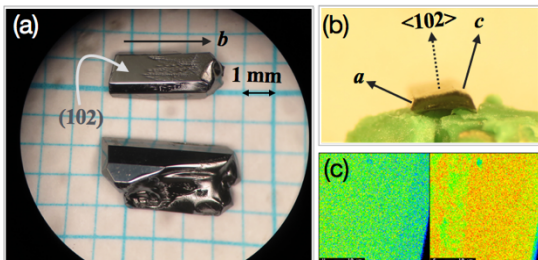


図 3 (a) 育成された ^{33}S -50%濃縮単結晶の写真。(b) X 線回折によって決定した結晶方位。(c) EPMA による U(左)と S(右)の表面元素分布像。

図 2 (a) に示したように、長軸 (b 軸) 方向に 5 mm 程度の大きさをもつ ^{33}S -50%濃縮した $\beta\text{-US}_2$ 単結晶を得ることができた。結晶軸は、ラウエ X 線回折像により、図 2 (b) に示したように決定した。一番広い結晶面が、(102) 面となっていた。また、この結晶を、電子線マイクロアナライザ (EPMA) により、表面観察を行い、化学組成分析を行った結果が、図 2 (c) である。一様な $\beta\text{-US}_2$ となっていることを確認した。

同様に、UPS や、UPSe などの単結晶も得ることができた。

(2) ^{33}S 濃縮 $\beta\text{-US}_2$ における ^{33}S 核 NMR 測定

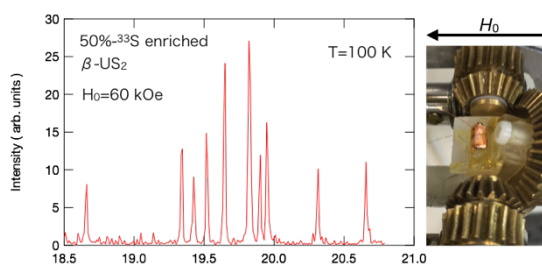


図 4 外部磁場 $H_0=60$ kOe を $\langle 102 \rangle$ の垂直方向にかけた時の ^{33}S 核 NMR スペクトル。

図 3 は、温度 100 K において、外部磁場 H_0 を 60 kOe と固定して周波数を変えながら測定した NMR スペクトルである。 H_0 は、図 3 右の写真のように、 $\langle 102 \rangle$ 方位垂直にかけている。この時、見かけ 10 本の NMR ピークが観測された。観測された各 NMR ピークの線幅は十分狭く、純良な単結晶であることがわかる。図 1 に示したように、結晶学的には、2 つの S1、S2 サイトが存在する。両サイトとも局所的には同じ斜方晶の対称性を有している。

外部磁場下では、この S1、S2 サイトのそれぞれが、磁場方向と電場勾配主軸方向となす角が異なる 2 つのサイトに分裂するために原則 12 本の NMR ピークが観測される。図 3 では、1 部のピーク同士に重なりがあって、見かけ 10 本となっている。

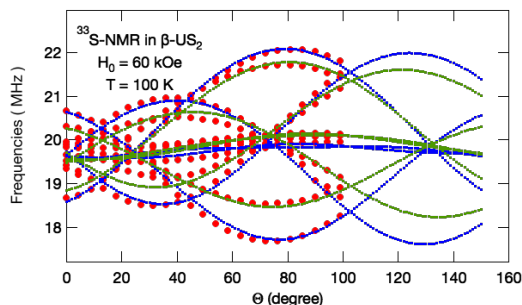


図 2 $\beta\text{-US}_2$ 単結晶を常に b 軸垂直となるように回したときの ^{33}S 核 NMR の磁場角度依存性。

各 NMR ピークの重なりや分裂を確認するために、磁場方向依存性を測定した。その結果を図 4 に示した。青点線、緑点線はそれぞれ S1 と S2 サイトのシミュレーション結果を示している。各 S1 と S2 サイトの電場勾配は、核四重極周波数 ν_Q と電場勾配非対称パラメータ η によって表すことができる。共に電場勾配の主軸が a - c 面内であって、 $\nu_Q=2.2$ MHz、 $\eta=0.08$ とするサイトと、 $\nu_Q=1.65$ MHz、 $\eta=0$ との 2 つのサイトで実験結果を説明することができる。このように、NMR スペクトルの帰属に成功した。

この磁場下で緩和時間測定を行なったところ、100 K で 0.01 秒程度であるが、低温 10 K で 20 秒と極端に長くなっていて、電気抵抗が半導体的に振る舞うことに合致している。興味深いことに、緩和率はある温度以下で急激に減少する。NMR 緩和率の温度・磁場依存性について、より詳細な測定に現在取り組んでおり、それが完了次第、外部発表を行う予定である。

また、外部磁場応答する電子状態について、100 kOe を超える強磁場下で NMR 測定を行うために、米国ロスアラモス国立研究所、フロリダ州立大学国立強磁場研究所と国際共同研究を計画している。

<引用文献>

- ① J. L. Bates, C. A. Hinman and T. Kawada, *J. Am. Cer. Soc.* **50** (1967) 652.
- ② L. Shlyk and R. Troc, *Physica B* **262** (1999) 90.
- ③ S. Ikeda, H. Sakai, D. Aoki, Y. Homma, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Shiokawa, Y. Haga and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* **75** (2006) 116.
- ④ S. Ikeda, H. Sakai, T. D. Matsuda, D. Aoki, Y. Homma, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Shiokawa, Y. Haga and Y.

Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 124706.

- ⑤ S. Ikeda, H. Sakai, T. D. Matsuda, N. Tateiwa, D. Aoki, Y. Homma, A. Nakamura, E. Yamamoto, Y. Shiokawa, M. Hedo, Y. Uwatoko, Y. Haga and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A* **77** (2008) 359.
- ⑥ S. Ikeda, H. Sakai, T. D. Matsuda, N. Tateiwa, A. Nakamura, E. Yamamoto, D. Aoki, Y. Homma, Y. Shiokawa, M. Hedo, Y. Uwatoko, Y. Haga and Y. Ōnuki, *Physica B* **403** (2008) 893.
- ⑦ 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, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 114704.
- ⑧ N. Tateiwa, Y. Haga, H. Sakai, S. Ikeda, T. D. Matsuda, E. Yamamoto and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A* **80** (2011) SA103.

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)

(1) [学会発表] (計2件)

- ① 山本悦嗣、酒井宏典、芳賀芳範、「UPS、UPSeの単結晶育成と物性」、日本物理学会第72回年次大会、2017年3月17日、大阪大学(大阪府豊中市)。
- ② 酒井宏典、服部泰佑、徳永陽、神戸振作、Jiří Pospíšil、立岩尚之、山本悦嗣、芳賀芳範、「ウランカルコゲナイド β -US₂単結晶の³³S同位体濃縮」、日本物理学会2015年秋季大会、2015年9月17日、関西大学(大阪府吹田市)。

(2) [その他]

(所属機関・研究グループホームページ)
<http://asrc.jaea.go.jp/soshiki/gr/MatPhysHeavyElements/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 宏典 (SAKAI, Hironori)
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・先端基礎研究センター・研究主幹
研究者番号：80370401

(2) 連携研究者

神戸 振作 (KAMBE, Shinsaku)
国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・先端基礎研究センター・研究主席

研究者番号：40224886

徳永 陽 (TOKUNAGA, Yo)

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・先端基礎研究センター・研究主幹
研究者番号：00354902

芳賀 芳範 (HAGA, Yoshinori)

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・先端基礎研究センター・研究主幹
研究者番号：90354901

立岩 尚之 (TATEIWA, Naoyuki)

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・先端基礎研究センター・研究主幹
研究者番号：50346821

目時 直人 (METOKI, Naoto)

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・物質科学センター・研究主幹
研究者番号：40343909

鈴木 通人 (SUZUKI, Michito)

理化学研究所・創発物性科学研究センター・研究員
研究者番号：10596547