

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 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：26400374

研究課題名(和文)ウラン化合物磁性体における電子状態の解明

研究課題名(英文)Elucidation of electronic structures of magnetic uranium compounds

研究代表者

藤森 伸一 (Fujimori, Shin-ichi)

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 物質科学研究センター・研究主幹

研究者番号：70343936

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、強相関f電子系における磁性の起源を電子状態から明らかにすることを研究目的として、同じ結晶構造を持ちながら磁気的に異なる性質を示すUX₃ (X=Al, Ga, In)化合物の電子状態を、放射光光電子分光を用いて明らかにした。非磁性体であるUAl₃と反強磁性体であるUGa₃において5f電子は遍歴的である一方で、反強磁性体UIn₃においては電子相関効果が強いことが明らかとなった。特にこれら化合物の大まかなフェルミ面形状は類似の構造を持つ一方で、細部に違いが観測された。これは遍歴f電子系磁性の起源を解明する上において最も基礎的な情報であり、その解明に向けて大きく前進することができた。

研究成果の概要(英文)：The electronic structures of UX₃ (X=Al, Ga, and In) compounds, which exhibit various magnetic properties, have been studied by the photoelectron spectroscopy with synchrotron radiation to understand the relationship between the magnetic property and the electronic structure in the strongly correlated f- electron system. We have found that 5f electrons have an essentially itinerant character in UAl₃ and UGa₃ while there is a contribution from electron correlation effect in UIn₃. Although their Fermi surfaces have similar structures, their fine structures have distinct differences. They are essential information for the understanding in the itinerant f-electron magnets, and contribute their essential understanding.

研究分野：物性物理学

キーワード：強相関電子系 アクチノイド化合物 角度分解光電子分光

1. 研究開始当初の背景

ウラン化合物は、多様な磁性や非BCS型の超伝導など複雑な物性を示しており、強相関電子系の中でも特徴的な位置を占めている。特に、ウラン化合物における超伝導は長距離磁気秩序と共存しており、その磁性の起源を理解することは、超伝導と磁性がどのように競合・共存しているかという物性物理学における普遍的な問題を理解する上でも重要な課題である。ウラン化合物におけるこれらの特異な磁性状態は、電子相関効果によって遍歴性・局在性の両方の性質を併せ持つ $U 5f$ 電子の性質に起因しているが、その振る舞いは多様かつ複雑であり、未だにその統一的な理解には至っていない。

ウラン化合物の磁気的な性質に関しては、帯磁率や中性子散乱、核磁気共鳴などの磁気的な実験手法によって多くの研究が行われている一方で、磁気的性質の起源である $U 5f$ 電子状態そのものに対しては実験的な研究が十分に進んでいないため、磁気的な性質と $U 5f$ 電子の遍歴性・局在性の関係は、十分に理解されていない状況にある。このため、ウラン化合物における磁性の起源については、極端に単純化された局在・遍歴モデルに基づいた現象論的な議論に留まっている場合が多く、現実的な電子構造に基づいた根本的な磁性の起源の理解には至っていない状況にある。

2. 研究の目的

このような状況を背景として、本研究課題では、典型的な磁性ウラン化合物における磁性の起源を電子構造から詳細に明らかにすることによって、広く強相関 f 電子系化合物一般における磁性状態と電子状態の関係を理解することを研究目的とした。この目的を達成するため、系統的な磁気的性質を示し、なおかつその磁気的な性質が詳細に明らかにされている $AuCu_3$ 型の結晶構造を持つ UX_3 化合物に対して、軟 X 線を入射光とした角度分解光電子分光 (SX-ARPES) 実験を行ってその電子状態を実験的に導出した。各化合物における $U 5f$ 電子の遍歴性・局在性を定量的に明らかにすることにより、 $5f$ 電子系化合物の磁性の発現機構を電子構造から明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

この研究目的を達成するため、 UAl_3 、 UGa_3 、 UIn_3 高品位単結晶に対して詳細な SX-ARPES 実験を行って、そのバンド構造とフェルミ面を実験的に明らかにする。特に反強磁性転移温度 $T_N=64 K$ である UGa_3 に対しては転移温度上下での測定を行い、磁性秩序による電子状態の変化を明らかにする。また、実験結果を $U 5f$ 電子を遍歴的に取り扱ったバンド計算の結果と詳細に比較することによって、 $U 5f$ 電子の遍歴・局在性を明らかにし、磁気的な性質の違いとの関係を明らかにする。

一方で、 UX_3 化合物の中には大きな単結晶の育成が困難なものもあり、微小試料に対する測定を行う必要がある。本研究課題では、微小試料測定のために試料ホルダーの開発並びに測定試料観察カメラの開発を行った。さらに試料角度の調整方法などの改善も行い、試料サイズ $0.5 mm$ 以下の UAl_3 に対して測定を行って、実際に微小試料から高品位のデータが測定可能であることを実証した。

4. 研究成果

(1) UAl_3 、 UGa_3 の電子状態

UAl_3 と UGa_3 はほぼ同じ格子定数を持つ化合物であるが、 UAl_3 は常磁性体である一方で UGa_3 は反強磁性体であり、電子状態と磁性の関係を理解する上で興味深い研究対象である。これらの化合物に対して詳細な SX-ARPES 実験を行ってそのフェルミ面とバンド構造を実験的に初めて明らかにし、バンド計算との比較を行った。図1に UAl_3 と UGa_3 のフェルミ面とバンド計算の結果の比較を示す。これらの化合物に特徴的な R 点周りの大きなフェルミ面が実験的に観測され、その大まかな構造は両者で似通っていることが明らかとなった。その一方で、X 点周りなどの詳細な形状には両者に違いが観測されており、これらの化合物における磁気的な性質の違いに関連していると考えられる。また、これらの実験結果は、 $U 5f$ 電子を遍歴電子として取り扱ったバンド計算によって非常に良く説明できることが明らかとなった。

また、 UGa_3 に対しては、反強磁性転移温度の上下において温度変化の測定を行った。その結果、バンド構造は磁性転移によってほとんど変化しないことが明らかとなった。これは、遍歴弱反強磁性体である UN に対する結果と類似しており、 UGa_3 も遍歴弱反強磁性体であることを示唆している。

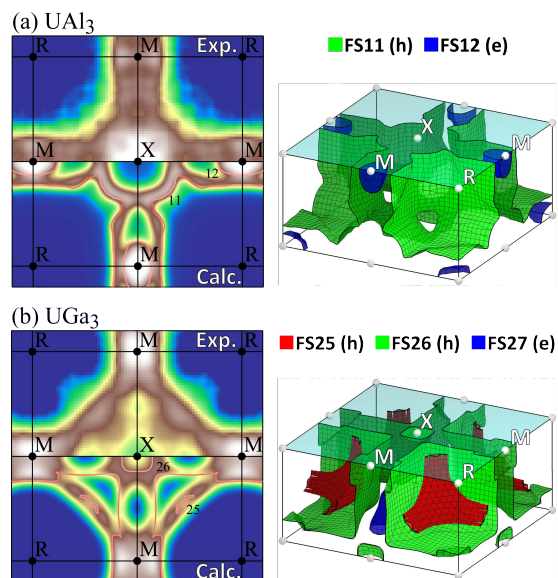


図 1

(2) UIn₃の電子状態

UIn₃は転移温度 $T_N=88$ Kの反強磁性体であるが、UAl₃、UGa₃と比べると約8%程度格子定数が大きくなっているため、負の圧力効果と捉えることができる。SX-ARPES実験によってフェルミ面とバンド構造の導出を行った結果、基本的な構造はUAl₃およびUGa₃と共通点が存在するものの、明確な違いが観測された。特にフェルミ準位近傍にはエネルギー分散の非常に小さい準粒子バンドが観測され、UAl₃やUGa₃とは異なる結果となった。これはUIn₃において、U 5*f*電子は比較的局在的な電子状態を持っていることを示している。UIn₃の内殻光電子スペクトルは他の遍歴的な化合物のスペクトルと大きく異なり、UIn₃においてはバンド幅が狭くなり、U 5*f*電子はより電子相関効果が強くなっていることが明らかとなった。

(3) U 4*d*-5*f* 共鳴光電子分光

共鳴光電子分光は、吸収端近傍の入射光を用いることにより、光電子スペクトルにおいて特定の原子軌道からの寄与を増大させることができる実験手法であり、強相関電子系において*d*、*f*部分状態密度を導出するために用いられてきた。その一方で、これまでの研究から、SPring-8の軟X線ビームラインで利用可能な $h\nu=736$ eV 付近のU 4*d*-5*f*吸収端においてはU 5*f*軌道からの共鳴増大は存在しないことが報告されてきた。一方で、本課題を推進する過程において、吸収端近傍における光電子スペクトルの詳細な波長依存性測定を行ったところ、吸収端近傍において約U 5*f*軌道において15%程度の共鳴増大が起こることが明らかとなった。この共鳴増大を用いることにより、UAl₃、UIn₃のU 5*f*部分状態密度を導出することに成功した。その結果、UIn₃のU 5*f*差分スペクトルにおいては、結合エネルギー約0.5-2 eV付近に、バンド計算では再現できないサテライト構造が存在することが明らかとなった。これは、U 5*f*電子がより局在的になったために現れた相関サテライトであると考えられる。この結果は、SX-ARPESの結果と一致している。また、UX₃化合物だけではなく、局在系であるUPd₃、UGa₂ならびに重い電子系超伝導体であるUPd₂Al₃に対しても同様の実験を行って、U 5*f*差分スペクトルを実験的に導出することに成功した。

(4)UX₃化合物の電子状態と磁性

以上のUAl₃、UGa₃、UIn₃に対するSX-ARPESおよび共鳴光電子分光実験の結果から、これらの化合物においては大まかなフェルミ面形状には類似性が見られるものの、その形状には細かい違いが存在することが明らかとなった。これらの化合物の磁性的な性質の違いは、このようなフェルミ面の微細な違いに起因していると考えられる。また、UGa₃にお

いては磁性転移温度上下で明瞭な電子状態の変化は観測されなかったことから、遍歴弱反強磁性であると考えられる。特にUAl₃とUGa₃のフェルミ面の類似性は、UAl₃は磁性状態と非磁性状態の境界にあることを示唆している。一方で、内殻スペクトルの結果から、これらの化合物ではUAl₃、UGa₃、UIn₃の順に電子相関効果が強くなっており、磁気的な性質に関わっている可能性も残されている。

(5) ThRu₂Si₂の電子状態

URu₂Si₂は、磁性状態と密接に関連した「隠れた秩序転移」を示す化合物として特に近年様々な実験的・理論的研究の対象となっている。特にこの化合物におけるU 5*f*電子の遍歴性・局在性は隠れた秩序転移を理解する上での最も重要な情報であるにもかかわらず、未だに多くの研究でその見解が分かっている状況にある。ARPES実験は電子の遍歴性・局在性を明らかにできる実験手法であるが、一方で、スペクトルにおける5*f*電子の寄与を特定する必要がある。本研究課題では、URu₂Si₂の参照系であり、5*f*電子を持たないThRu₂Si₂に対してSX-ARPES実験を行い、詳細なバンド構造とフェルミ面を導出した。URu₂Si₂に対する実験結果と比較を行ったところ、URu₂Si₂においてフェルミ準位近傍に存在する0.5 eV程度の分散を持つバンドが、ThRu₂Si₂では観測されないことが明らかとなった。この結果は、URu₂Si₂においてU 5*f*電子は遍歴的な性質を持っており、フェルミ準位近傍に0.5 eVのエネルギー幅を持ったバンドを形成していることを示している。従って、URu₂Si₂における隠れた秩序転移は、遍歴的なU 5*f*電子に起因しており、近年まで非常に多く提案されてきた局在多極子に基づいた理論モデルは、単純には適用できないことを示している。

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9件)

1. S. Sakamoto, Y. K. Wakabayashi, Y. Takeda, S.-i. Fujimori, H. Suzuki, Y. Ban, H. Yamagami, M. Tanaka, S. Ohya, and A. Fujimori, Origin of robust nanoscale ferromagnetism in Fe-doped Ge revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy and first-principles calculation, Phys. Rev. B **95**, 075203 (2017) (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.075203
2. Ikuto Kawasaki, Yumi Sakon, Shin-ichi Fujimori, Hiroshi Yamagami, Kenichi Tenya, and Makoto Yokoyama, Correlation effect in Sr_{1-x}La_xRuO₃ studied by soft x-ray photoemission spectroscopy, Phys. Rev. B **94**, 174427 (2016) (査読有)

- DOI: 10.1103/PhysRevB.94.174427
3. Masaaki Kobata, Shin-ichi Fujimori, Yukiharu Takeda, Tetsuo Okane, Yuji Saitoh, Keisuke Kobayashi, Hiroshi Yamagami, Ai Nakamura, Masato Hedo, Takao Nakama, and Yoshichika Ōnuki, Electronic structure of EuAl_4 studied by photoelectron spectroscopy, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 094703 (2016). (査読有)
DOI: 10.7566/JPSJ.85.094703
 4. Kazuo Soda, Shota Harada, Toshimitsu Hayashi, Masahiko Kato, Fumihiro Ishikawa, Yuh Yamada, Shin-ichi Fujimori, Yuji Saitoh, Angle-Resolved Photoemission Analysis of Electronic Structures for Thermoelectric Properties of Off-Stoichiometric $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}$ Alloys, *Mater. Trans.* **57**, 1040 (2016) (査読有)
DOI: 10.2320/matertrans.MF201603
 5. Shin-ichi Fujimori, Yukiharu Takeda, Tetsuo Okane, Yuji Saitoh, Atsushi Fujimori, Hiroshi Yamagami, Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto, and Yoshichika Ōnuki, Electronic Structures of Uranium Compounds, Studied by Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 062001 (2016). (査読有)
DOI: 10.7566/JPSJ.85.062001
 6. Shin-ichi Fujimori, Band structures of $4f$ and $5f$ materials studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 153002 (2016). (査読有)
DOI: 10.1088/0953-8984/28/15/153002
 7. Shin-ichi Fujimori, Yukiharu Takeda, Tetsuo Okane, Yuji Saitoh, Atsushi Fujimori, Hiroshi Yamagami, Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto, and Yoshichika Ōnuki, Recent progress of soft X-ray photoelectron spectroscopy studies of uranium compounds, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **208**, 105 (2016). (査読有)
DOI: 10.1016/j.elspec.2015.08.001
 8. H.J. Im, T. Ito, H. Miyazaki, S. Kimura, Y.S. Kwon, Y. Saitoh, S.-I. Fujimori, A. Yasui, and H. Yamagami, Fermi surface variation of Ce $4f$ -electrons in hybridization controlled heavy-fermion systems, *Solid State Commun.* **209-210**, 45 (2015). (査読有)
DOI: 10.1016/j.ssc.2015.03.005
 9. Shin-ichi Fujimori, Takuo Ohkochi, Ikuto Kawasaki, Akira Yasui, Yukiharu Takeda, Tetsuo Okane, Yuji Saitoh, Atsushi Fujimori, Hiroshi Yamagami, Yoshinori Haga, Etsuji Yamamoto, and Yoshichika Ōnuki, Electronic structures of ferromagnetic superconductors UGe_2 and UCoGe studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B* **91**, 174503 (2015). (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevB.91.174503

[学会発表](計 11 件)

1. 藤森伸一他, ARPES による EuRh_2Si_2 の反

- 強磁性転移の観測, 日本物理学会第 72 回年次大会, 2017 年 3 月 20 日(大阪大学、大阪府豊中市)(ポスター講演)
2. 藤森伸一他, ARPES による $5f$ 電子状態の圧力効果, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 2016 年 9 月 15 日(金沢大学、石川県金沢市)(ポスター講演)
3. Shin-ichi Fujimori et al., Imaging bulk U $5f$ electronic structures of uranium compounds by U $4d$ - $5f$ resonant photoemission, Workshop on experiment and theory of the electronic structure of correlated f -electron materials, 2016 年 8 月 16 日(Temple University, Philadelphia, U.S.A.)(招待講演)
4. Shin-ichi Fujimori et al., Electronic structure of ThRu_2Si_2 studied by ARPES, International Conference on Magnetism 2015, 2016 年 7 月(Barcelona, Spain)(ポスター講演)
5. 藤森伸一他, ウラン化合物の $4d$ - $5f$ 共鳴光電子分光, 日本物理学会第 71 回年次大会, 2016 年 3 月 21 日(東北学院大学、宮城県仙台市)(ポスター講演)
6. 藤森伸一他, 角度分解光電子分光による ThRu_2Si_2 の電子状態, 日本物理学会第 71 回年次大会, 2015 年 3 月 24 日(早稲田大学、東京都新宿区)(口頭講演)
7. 藤森伸一他, 軟 X 線 ARPES による UGa_3 の電子状態, 日本放射光学学会, 2015 年 1 月 11 日(立命館大学、滋賀県草津市)(ポスター講演)
8. Shin-ichi Fujimori et al., ARPES study of ferromagnetic superconductors URhGe , UCoGe , and UGe_2 , REIMEI-ICC-IMR Workshop, Sendai, Japan, 2014 年 12 月 5 日(東北大学、宮城県仙台市)(招待講演)
9. Shin-ichi Fujimori et al., Electronic structures of heavy fermion compounds UTGe ($T=\text{Rh}, \text{Co}$) studied by soft X-ray ARPES, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2014, 2014 年 7 月 9 日(Grenoble, France)(口頭講演)
10. Shin-ichi Fujimori et al., Electronic structure of UGa_3 studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2014, 2014 年 7 月 9 日(Grenoble, France)(ポスター講演)
11. Shin-ichi Fujimori et al., ARPES study of UGa_3 : itinerant and localized natures of $5f$ electron, The Fifth International Workshop on the Dual Nature of f -Electrons, 2014 年 5 月 29 日(Suwon, Korea)(招待講演)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況(計 0 件)
- 取得状況(計 0 件)

[その他]

該当なし

6 . 研究組織

(1)研究代表者

藤森 伸一 (Fujimori, Shin-ichi)

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 物質科学研究セン
ター・研究主幹

研究者番号：70343936