

令和 2 年 7 月 9 日現在

機関番号：82110

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2017～2019

課題番号：16KK0106

研究課題名（和文）ウランカルコゲナイドの全磁場領域における電子状態に関する微視的研究（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Microscopic study of electronic state for uranium chalcogenide in the whole range of magnetic field(Fostering Joint International Research)

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 原子力科学研究所 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） 9,600,000円

渡航期間： 7ヶ月

研究成果の概要（和文）：高温で半金属、低温でナローギャップ半導体となるウランカルコゲナイド -US₂について、核磁気共鳴(NMR)法を用いて電子状態について調べた。この化合物は、低温強磁場中で半金属的伝導性が復活することが知られていたが、NMR実験の結果、バンドギャップは強磁場中でも閉じておらず、RKKY相互作用を通じて周辺局在スピン偏極を纏った少数キャリアが磁場中で動きやすくなった「磁気ポーロンモデル」で説明できることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ウランカルコゲナイド -US₂の低温状態は「磁気ポーロン」半導体の理想形と考えられる。「磁気ポーロン」とは少数キャリアがRKKY相互作用を通じて局在スピン偏極を周辺誘起した状態である。本研究によって-US₂で得た磁気ポーロンに関する微視的知見によって、希土類カルコゲナイド研究の再興や新しい磁性半導体創製への指針が得られるものと期待する。

研究成果の概要（英文）：Uranium chalcogenide -US₂ has been investigated by means of nuclear magnetic resonance (NMR). The compound is a narrow-band semiconductor in the low temperatures, while it shows semi-metallic conductivity in the high temperatures. The semi-metallic conductivity in the low temperatures is known to be revived by strong magnetic fields. The NMR study under strong magnetic fields reveals that the band gap is still open in the semi-metallic region under high fields. The semi-metallic behavior under high fields can be explained by "magnetic polaron" model, which is local spin polarizations around a small number of carriers via RKKY interactions.

研究分野：固体無機物性

キーワード：ウランカルコゲナイド

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 F-19-2

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[①-⑦]。配位6面体 UO_8 が辺共有で面心立方構造をつくる蛍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。一方、 β - US_2 の結晶構造は、斜方晶の3次元的な歪んだ構造である。 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、金属的に振る舞い、低温で半導体的に振る舞う。また磁気秩序は0.5 Kの極低温までの測定で見つかっていない。さらにSをSe ($USeS$)、Te ($UTeS$)と変えて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。最終的に、特徴的な低次元構造を有するニテルル化ウラン UTe_2 では、「重い電子」系金属状態が出現し、極低温まで磁気秩序は現れない。さらに、ごく最近、 UTe_2 は強磁場中でも超伝導を示すことで注目を集めている。ウランカルコゲナイド β - US_2 は、室温付近で金属的で、低温で半導体的に振る舞うため、ウランの5f電子が格子点に局在するモット絶縁体 UO_2 と、5f電子が他の伝導電子とが混じり合って格子間を遍歴し金属となった UTe_2 との概念上の中間物質ととらえることができる。

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、外部磁場や圧力によって電気伝導率が極端に応答する。本系は低温において異方的な巨大磁気抵抗(CMR)を示す。結晶a軸方向の磁気抵抗は小さく、c軸方向のCMRは強相関d電子系であるマンガン酸化物のCMRに匹敵する。さらに二硫化ウラン β - US_2 は、図2に示すように、30 Tを超えるパルス強磁場下で、常磁性半導体状態から金属状態にクロスオーバーすることが報告された[⑧]。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ウランカルコゲナイド二硫化ウラン β - US_2 の全磁場領域での磁気励起を、核磁気共鳴(NMR)法を用いて調べ、CMRなどの新奇な電気伝導の機構を解明することである。本研究の知見は、強相関物性物理の中心課題である5f電子の局在・遍歴の競合または協奏を、微視的かつ総合的に理解する上で非常に重要である。基課題の発展として、この強磁場金属状態を微視的に理解したい、と考えた。ウラン化合物は、いくら少量規模でも、国内で育成した試料を海外に輸送し実験を行う許認可を得ることは、研究室レベルで著しく困難であり、現実的ではない。また、30 Tを超えてNMR可能な定常磁場を発生できる施設は、世界でも数箇所しかない。こうした状況を踏まえて、本研究では、米国のロスアラモス国立研究所(LANL)とフロリダ州立大学国立強磁場研究所(NHMFL)のインフラを活用することとした。

3. 研究の方法

^{33}S 核は、0.76%と自然存在比が希薄であるため、通常NMR測定が困難であり、安定同位体 ^{33}S 核濃縮を行う必要がある。アクチノイド化合物単結晶育成の専門家であるLANL凝縮系物理研究グループのE. D. Bauer博士と共同で、2ゾーン管状炉を用いた化学輸送法により、米国内でNMR研究を行うための ^{33}S 核濃縮 β - US_2 の単結晶育成を行った。単結晶X線ラウエ像から、目的物質であることを確認し、磁化率や電気抵抗率測定を行い、試料評価を行った。LANLオンサイトでのNMR測定を行い、NMR測定に耐え得る純良試料であることも確認した。米国内の国立研究所間では、少量のウラン化合物輸送が可能であるため、これらをNHMFLに送付し、 ^{33}S 濃縮 β - US_2 の強磁場NMR実験を行った。ここでは、水冷電磁石と超伝導磁石を組み合わせたハイブリッド磁石が安定稼働しており、2019年7月には36 Tを発生できる連結ハイブリッド磁石の実験が採択された。それまでの期間、NHMFL凝縮系物理NMRグループのA. P. Reyes博士と協力して、17 TまでのNMR実験を行った。また並行して、国内での参照実験も行い、日本原子力研究開発機構(JAEA)のインフラを用いて、総合的に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) 国内において初め β - US_2 の単結晶育成に臭素 Br_2 を化学輸送材としたが、米国LANLでは塩化アンモニウム NH_4Cl を用いた。単結晶構造解析や化学組成分析の結果、どちらも β - US_2 の単結晶であるにも関わらず、LANLにおける電気抵抗率測定では低温まで半金属的挙動を示

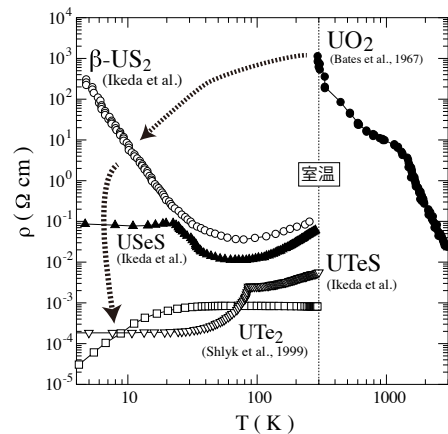


図1 UXX' ($X, X'=O, S, Se, Te$)の電気抵抗率の温度変化.[①-⑦]

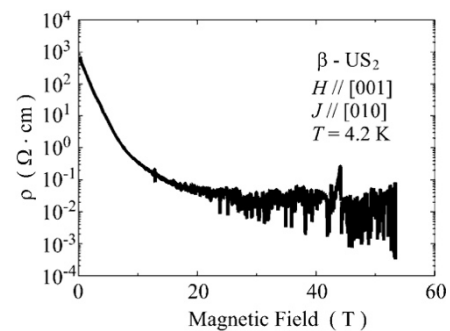


図2 β - US_2 の電気抵抗率の磁場依存性.[⑧]

した。当初は化学輸送材の差による欠損や微量不純物が原因ではないかと疑った。その後、日本国内でも同じ NH_4Cl を用いて単結晶育成したところ、やはり半金属・半導体クロスオーバーを示し、なぜ日米で試料伝導性が変わるのか原因を探った。結局、原因は $\beta\text{-US}_2$ の非線形電圧-電流特性だったとわかる(図 3)。LANL で抵抗測定に用いた電流が「しきい電流」よりもわずかに大きく負性微分抵抗を示していたため、低温まで「見かけ」半金属的だったわけである。この特異な負性微分抵抗が $\beta\text{-US}_2$ の本質的なものであれば電流誘起物性が期待できるため、そのための実験を新しく計画している。ウラン化合物において、電流誘起物性はほとんど知られておらず、新奇物性開発に期待している。

(2) 上記の通り、負性微分抵抗の存在を明らかにした上、本質的な試料依存性はない、と結論した。両国における NMR 実験も順調に進み、NMR スペクトルや緩和率の測定結果にお互い矛盾なく、補完できるデータが取れた。 ^{33}S 核 NMR 測定の結果、外部磁場の強さに伴って、NMR 緩和時間が顕著に変化することを見出した。NMR 緩和時間は、本系の巨大磁気応答する電子状態を反映するものと考えられた。より強磁場における実験データが必要と考えて NHMFL の供用マグネットである連結ハイブリッド磁石 (SCH) の利用申請を行った。その結果、無事に採択され、2019 年 7 月末からの 5 日間のマグネットタイムが与えられた。国内で同様に育成した単結晶について、 ^{33}S 核 NMR 実験を行い、 ^{33}S 核信号の同定作業[9]などを進め、SCH での強磁場 NMR 実験の準備を行った。また、現地においても、実際に使用する NMR スペクトロメータにおいて、NMR 信号同定や調整を進め、限られた SCH のマグネットタイムにおいて強磁場 25 T と 36 T におけるウランカルコゲナイドの ^{33}S 核 NMR 測定に成功した。

図 4 は、 ^{33}S 核 NMR 緩和率を各温度で割った $(T_1 T)^{-1}$ の温度依存性をさまざまな磁場下で測定したものである。通常金属においては、この $(T_1 T)^{-1}$ という量は、フェルミレベルでの状態密度の 2 乗に比例する量で温度依存せず一定となることが知られている。36 テスラという強磁場中では金属的伝導を示すにも関わらず、50 K 以下における $(T_1 T)^{-1}$ の指数関数的減少はなくなり、バンドギャップ E_g は閉じない。強磁場中でも局在スピンは健在である。さらに、約 50 K 以上の半金属状態においては $(T_1 T)^{-1}$ の外部磁場依存性も、温度依存性も、非常に大きいことも分かった。 $\beta\text{-US}_2$ における高温半金属状態も磁氣的相関の強い新奇な電子状態をもつことが示唆された。

詳細な磁化測定によると 50 K 以下において磁気クラスターが形成されていることが確認され、この系の CMR 機構が磁気異方性の強い「磁気ポーラロン」描像で理解できることが提案されている[1, 10]。「磁気ポーラロン」とは、少数キャリアが RKKY 相互作用を通じて局在スピン偏極を周辺誘起した状態であり、低温ナローギャップ半導体状態は「磁気ポーラロン」同士が相互作用し「凍結」した状態と考える。「磁気ポーラロン」は、1970 年代に希土類カルコゲナイド EuO や EuS などの磁性半導体研究において導入された仮想概念であった。希土類カルコゲナイドでは強磁性秩序転移温度 T_c が高く E_g が大きい等の理由で、磁気ポーラロンが存在する温度・磁場領域が狭く実証研究が進まなかった。しかし $\beta\text{-US}_2$ では少なくとも極低温 ~ 0.5 K まで磁気秩序しないため、磁気ポーラロン半導体状態が、 ~ 50 K から極低温まで存在可能で、その磁場領域も少なくとも ~ 20 テスラに及ぶ。 $\beta\text{-US}_2$ で得た磁気ポーラロンに関する新知見によって、希土類カルコゲナイド研究の再興や新しい磁性半導体創製への指針が得られるものと期待する。

<引用文献>

① 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.

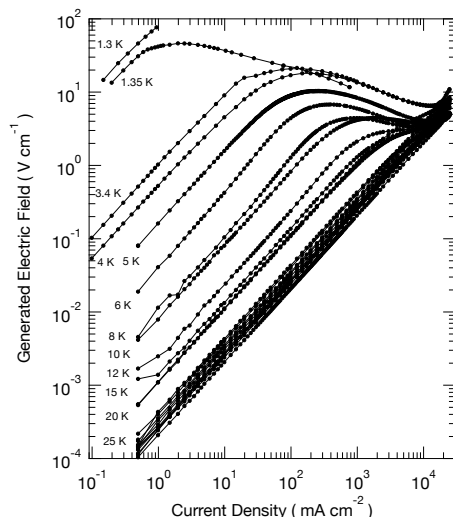


図 3 $\beta\text{-US}_2$ の直流電圧-電流特性測定結果。

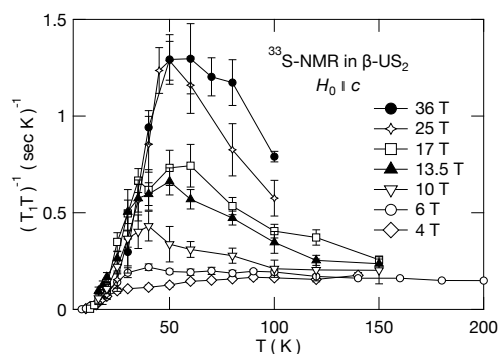


図 4 $\beta\text{-US}_2$ の NMR 緩和率 $1/T_1$ を温度 T で割った $(T_1 T)^{-1}$ の温度依存性。

- ② J. L. Bates, C. A. Hinman and T. Kawada, *J. Am. Cer. Soc.* **50** (1967) 652.
- ③ L. Shlyk and R. Troc, *Physica B* **262** (1999) 90.
- ④ 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.
- ⑤ 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.
- ⑥ S. Ikeda, H. Sakai, T. D. Matsuda, N. Tateiwa, D. Aoki, Y. Homma, A. Nakamura, E. Yamamoto, Y. Shiokawa, M. Hedou, Y. Uwatoko, Y. Haga and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A* **77** (2008) 359.
- ⑦ 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.
- ⑧ K. Sugiyama, Y. Hirose, K. Enoki, S. Ikeda, E. Yamamoto, N. Tateiwa, Y. Haga, T. Kida, M. Hagiwara, K. Kindo, F. Honda, R. Settai and Y. Ōnuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) SA104.
- ⑨ H. Sakai, Y. Tokunaga, Y. Haga, S. Kambe, S. K. Ramakrishna, A. P. Reyes, P. F. S. Rosa, F. Ronning, J. D. Thompson, Z. Fisk and E. D. Bauer, *JPS Conf. Proc.* **30** (2020) 011169.
- ⑩ E. Yamamoto, N. Tateiwa, Y. Haga, S. Ikeda, H. Sakai, Y. Ōnuki and Z. Fisk, *JPS Conf. Proc.* **3** (2014) 011095.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Sakai Hironori, Tokunaga Yo, Haga Yoshinori, Kambe Shinsaku, Ramakrishna Sanath K., Reyes Arneil P., Rosa Priscila F. S., Ronning Filip, Thompson Joe D., Fisk Zachary, Bauer Eric D.	4. 巻 30
2. 論文標題 33S Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Uranium Disulfide -US2	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 011169-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.7566/JPSCP.30.011169	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Tokunaga Yo, Aoki Dai, Mayaffre Hadrien, Kramer Steffen, Julien Marc-Henri, Berthier Claude, Horvatic Mladen, Sakai Hironori, Kambe Shinsaku, Hattori Taisuke, Araki Shingo	4. 巻 30
2. 論文標題 Field-angular Dependence of Pairing Interaction in URhGe: Comparison with UCoGe	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 011037-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.7566/JPSCP.30.011037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Nakamine Genki, Kitagawa Shunsaku, Ishida Kenji, Tokunaga Yo, Sakai Hironori, Kambe Shinsaku, Nakamura Ai, Shimizu Yusei, Homma Yoshiya, Li Dexin, Honda Fuminori, Aoki Dai	4. 巻 88
2. 論文標題 Superconducting Properties of Heavy Fermion UTe2 Revealed by 125Te-nuclear Magnetic Resonance	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 113703-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.7566/JPSJ.88.113703	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Tokunaga Yo, Sakai Hironori, Kambe Shinsaku, Hattori Taisuke, Higa Nonoka, Nakamine Genki, Kitagawa Shunsaku, Ishida Kenji, Nakamura Ai, Shimizu Yusei, Homma Yoshiya, Li DeXin, Honda Fuminori, Aoki Dai	4. 巻 88
2. 論文標題 125Te-NMR Study on a Single Crystal of Heavy Fermion Superconductor UTe2	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 073701-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.7566/JPSJ.88.073701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Dioguardi A. P., Yasuoka H., Thomas S. M., Sakai H., Cary S. K., Kozimor S. A., Albrecht-Schmitt T. E., Choi H. C., Zhu J.-X., Thompson J. D., Bauer E. D., Ronning F.	4. 巻 99
2. 論文標題 Pu239 nuclear magnetic resonance in the candidate topological insulator PuB4	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 035104-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.035104	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tateiwa Naoyuki, Haga Yoshinori, Sakai Hironori, Yamamoto Etsuji	4. 巻 100
2. 論文標題 Novel universality class for the ferromagnetic transition in the low carrier concentration systems UTeS and USeS exhibiting large negative magnetoresistance	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 064413-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.064413	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 H. Sakai, T. Hattori, N. Higa, Y. Tokunaga, N. Tateiwa, E. Yamamoto, Y. Haga, S. Kambe, A. P. Reyes, E. D. Bauer, F. Ronning, and J. D. Thompson
2. 発表標題 33S-NMR Study in PuB4
3. 学会等名 The 7th International Workshop on the Dual Nature of f-electrons (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 酒井宏典, 比嘉野乃花, 服部泰佑, 徳永陽, 神戸振作, 立岩尚之, 芳賀芳範, P. F. S. Rosa, J. D. Thompson, F. Ronning, E. D. Bauer, S. K. R. Krishna, and A. P. Reyes
2. 発表標題 ナローギャップ半導体 PuB4の33S-NMR
3. 学会等名 日本物理学会 2018年 秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 酒井 宏典, 徳永 陽, 神戸 振作, A. P. Reyes, P. F. S. Rosa, J. D. Thompson, F. Ronning, E. D. Bauer
2. 発表標題 -US2における33S核NMR
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	(Bauer Eric D.)	米国ロスアラモス国立研究所・MPA-CMMS・Staff Scientist	
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	(Reyes Arneil P.)	米国国立強磁場研究所・DC Field CMS・Scholar/Scientist	
その他の研究協力者	(Ronning Filip)		
その他の研究協力者	(Thompson Joe D.)		