

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2006 ～ 2008
 課題番号：18740219
 研究課題名 (和文) 高圧、強磁場下中性子散乱による超ウラン化合物の多極子秩序の研究
 研究課題名 (英文) Study of multi-pole ordering in trans-uranium compounds by neutron scattering experiment under high pressure and high magnetic field
 研究代表者
 本多 史憲 (HONDA FUMINORI)
 大阪大学・大学院理学研究科・助教
 研究者番号：90391268

研究成果の概要：

近年注目されている希土類・アクチノイド化合物の新奇な電子物性の発現機構を調べる目的で、純良単結晶を用いて、超高圧・強磁場・極低温といった複合極限条件下における電気抵抗測定や強磁場中における放射光を用いた (非) 共鳴 x 線散乱、中性子回折などの手法で研究を行った。その結果、 NpTGa_5 (T: 遷移金属) において $5f$ 電子軌道の寄与を反映した新奇な電子状態、 UCu_2Si_2 のスピン・電荷秩序共存状態、 RPd_3Al_2 (R: Np, Ce) の重い電子系超伝導など数々の物質の電子状態を明らかにした。また超ウラン化合物に加圧可能な高圧装置、さらにこの技術を応用し、より高圧力を発生できるダイヤモンドアンビル型高圧装置を開発した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	2,100,000	0	2,100,000
2007 年度	900,000	0	900,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年			
度			
総計	3,500,000	150,000	3,650,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 2

キーワード：強相関電子系、アクチノイド化合物、希土類化合物、中性子回折、高圧力、強磁場、量子臨界現象、圧力誘起超伝導

1. 研究開始当初の背景

高い超伝導転移温度を示す物質の発見や、隠れた秩序など超ウラン化合物の新奇な電子物性が注目を集めている。超ウラン化合物の $5f$ 電子は遍歴的なウラン化合物の $5f$ 電子に比べより局在的な性格が強くなる傾向があり、新奇電子物性の発現に多極子秩序など $5f$ 電子軌道が深く関わっているこ

とが指摘されている。多極子相互作用はイオン間の距離や外場に敏感であるので、圧力下/強磁場中での研究が必要不可欠である。従って複合極限環境下における物性測定手法を駆使して超ウラン化合物を含めたアクチノイド化合物、希土類化合物の新奇な電子物性の発現機構における f 電子の寄与を明らかにするため研究を行

った。本研究では八極子秩序の存在が予想されている NpO_2 、 PuCoGa_5 と同じ結晶構造をもち四極子相互作用の存在が指摘されている NpTGA_5 (T:遷移金属)をはじめとする超ウラン化合物、さらに、関連するウランや希土類化合物など f 電子を有する物質群に着目した。

国際規制物質である超ウラン化合物は試料の取扱いが困難であるため圧力下での実験は世界的にもほとんど行われておらず、**高圧下での中性子回折の研究例はない**。従って本研究の最大の特徴は超ウラン化合物の取扱いと高圧下物性実験という特殊実験技術のユニークな融合により、未踏領域である超ウラン化合物の新奇物性の解明や新物質の開拓を目指す点にある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、圧力や強磁場、極低温などの外部環境変数を変化させ希土類やアクチノイド化合物の物性を調べ、その発現機構を明らかにすることである。超ウラン化合物の多極子秩序変数、多極子相互作用の研究は、今後の f 電子系化合物の多極子秩序の研究の指針となり、 PuCoGa_5 をはじめ他のアクチノイド化合物の物性の解明にも一石を投じると考えられる。また $3d$ 電子系と違って $5f$ 電子系は電子のスピンと軌道は独立でなく、強いスピン-軌道相互作用によって結合している。イオンあたりの磁気モーメントも大きいため、軌道をうまく制御することができれば遷移金属磁性体を越える新たな磁性材料の開発にも繋がる事が考えられる。

3. 研究の方法

以下に具体的な研究方法を示す。

・超ウラン化合物専用高圧装置の製作

超ウラン化合物用の銅ベリリウム製一軸加圧型高圧セル、ブリッジマンアンビルセルを設計・製作し、加圧試験、密封試験を行う。また中性子回折実験のため温度センサーなどの配線を施し気密を保つことができる中性子散乱実験用の試料密封容器を製作し、実際の試験を行う。

・極低温、強磁場下中性子回折実験

中性子回折実験は磁気構造や磁気モーメントの大きさなど f 電子のミクロスコピックな状態を直接観察できるツールであり、温度や磁場、圧力といった外場を変化させることで秩序変数や新奇的な電子状態の発現機構を詳しく調べることができる。アクチノイドや超ウラン化合物を使用する場合はアルミ製の密封容器を用い、放射能漏れなどの事故が起こらないように特別な配慮を行った。

・アクチノイド化合物の放射光による研究

同じく微視的な電子状態を調べる手段として放射光による実験も行った。x線により格子系の情報を得ることができるため中性子散乱実験と組み合わせることで相補的な情報を得ることができる。放射光を利用した非共鳴 x 線散乱実験により、 UCu_2Si_2 の SDW/CDW 共存状態を明らかにした。

・超ウラン化合物の静水圧力下物性測定

2007年に発見された Np 化合物初の重い電子系超伝導体 NpPd_5Al_2 の超伝導の圧力効果を調べるため、日本でははじめてとなる超ウラン化合物圧力下電気抵抗測定を行った。

・希土類化合物の純良単結晶育成と圧力誘起超伝導体の探索

研究機関の後半より、大阪大学大学院理科学研究科に所属変更したことにより、研究対象を希土類化合物にも拡げて研究を行った。ここでは新しい圧力誘起重い電子系超伝導体の発見に焦点を絞り、希土類化合物の純良単結晶育成、またダイヤモンドアンビル型高圧装置の開発を行った。

4. 研究成果

4.1 NpTGA_5 (T: Ni, Rh) の新奇的な $5f$ 電子状態

NpTGA_5 (T:遷移金属) は PuCoGa_5 と同じ HoCoGa_5 型正方晶の結晶構造を持つ Np^{2+} 化合物では、バラエティに富んだ磁気秩序を示す。それまでの研究から 30K と 18K において二段の磁気転移を示す NpNiGa_5 は高温相では低モーメント状態の強磁性となり、低温相では高モーメント状態のキャント反強磁性状態となること予想したが、これを強磁場下中性子回折実験を用いることで確認した。さらに NpTGA_5 の電子物性に関するより深い知見を得るため NpNiGa_5 と、この物質と類似の高/低モーメント状態転移を示す NpRhGa_5 の Ga 吸収端における共鳴 X 線回折実験を行った。 NpRhGa_5 は $T_N = 36$ K 以下で磁気モーメントが c 軸に平行で $\mathbf{q} = [0\ 0\ 1/2]$ の反強磁性秩序を示すが、32 K で伝播ベクトルは保ったまま磁気モーメントの方向が c 面内の $[1\ 1\ 0]$ 方向に変化する。この NpRhGa_5 について X 線の入射エネルギーを Ga の K 吸収端にあわせ、共鳴 X 線回折実験を行ったところ、 $(4\ 0\ 1/2)$ と $(5\ 0\ 1/2)$ に明瞭な共鳴磁気散乱ピークを見出した。それぞれのピークのアジマス角依存性を 34 K と 10 K において行なったところ次のことがわかった。

・高温相において、Ga サイトに c 軸方向に誘起された伝播ベクトルが $\mathbf{q} = [0\ 0\ 1/2]$ の軌道磁気モーメントが存在すること。

・低温相において、Ga サイトの誘起軌道磁気モーメントが面内方向に変わること。

これらの結果は我々のグループが求めた

NpRhGa₅の磁気構造と一致している。これはNpの5fとGaの4p電子状態が強く混成していることを示唆している。

一方、基底状態で $q = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ のキャンント反強磁性を示すNpNiGa₅では、(1/2 1/2 11/2)の位置に明瞭な共鳴磁気散乱ピークが σ - π チャンネルに観測された。そのアジマス角依存性はNpRhGa₅と同様に磁気秩序によってGaの4p電子が伝播ベクトル $q = [1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ で偏極していることを意味している。またさらに同じ反射で磁氣的な寄与がない σ - σ チャンネルで共鳴散乱ピークを確認した。これはGaの4p電子軌道の秩序の可能性を示唆しており、4pと5fの電子状態が強く混成していることを考えると、NpNiGa₅で我々が指摘したような反強四極子秩序を間接的に捉えているかもしれない重大な結果である。

4.2 UCu₂Si₂のSDW/CDW共存状態

UCu₂Si₂は重い電子系超伝導体CeCu₂Si₂やURu₂Si₂との関連からその電子構造に興味を持たれている。この物質は、 $T_N = 106$ K以下で反強磁性、 $T_C = 100$ K以下で強磁性秩序を示す。この物質の磁気構造は我々によって中性子回折実験により、強磁性はウランがc軸に平行で $2.0 \mu_B/U$ の磁気モーメントを担い、反強磁性状態では、伝播ベクトルが $q = [0 \ 0 \ \delta]$ 、 $\delta = 0.116$ で表される磁気モーメントが約 86 \AA という非常に長周期で、磁気モーメントの大きさがほぼ正弦波的に変調した不整合スピン密度波(SDW)構造であることを明らかにした。このようなSDW状態が遍歴3d電子系、特にクロムなどでよく見られるフェルミ面のネスティングを起源としたSDWと非常によく似ている点に着目し、遍歴電子系の証左となる電荷密度波(CDW)とSDWの共存状態を確認するため非共鳴X線回折実験を行った。実験の結果、いくつかのブラッグ散乱の周りに主ピークの 10^{-7} 程度の2次の衛星反射を見出した。さらに、偏光解析により、このピークが電荷の起源であることを確認し、UCu₂Si₂でSDW/CDW状態が実現していることを明らかにした。このことは、UCu₂Si₂の5f電子が遍歴的であることを強く示唆している。2次衛星反射とブラッグ反射の強度比から、ここでみられた電荷の変調は、格子定数の 10^{-4} 程度の変化に対応しており、UT₂X₂化合物で見られる自発磁歪と同程度のものであることがわかった。一方、磁気モーメントの変調を引き起こすためには結晶格子の変調だけでなく、+/-スピンを持つ5f電子の状態密度の差がサイトによって変調していることが考えられる。

以上のようにUCu₂Si₂の長周期構造は、

5f電子の遍歴性に起因すると考えられる。同じ結晶構造を持つUNi₂Si₂やUPd₂Si₂で報告されたより短周期の不整合磁気構造は、近接する局在5f電子間のフラストレートした反強磁性相互作用に基づきいわゆるANNNIモデルによって説明されてきたが、UCu₂Si₂の長周期構造はこのようなモデルでは説明できない。似通った電子物性を示す一連のUT₂X₂化合物において、5f電子が局在/遍歴と異なる性質を示すことは考え難い。従ってUT₂X₂化合物に見られる不整合構造は、5f電子の遍歴性に起因する性質であると結論した。

4.3 NpPd₅Al₂の超伝導に及ぼす圧力効果

2007年、Np化合物では世界初となる重い電子系超伝導体NpPd₅Al₂が発見された。NpPd₅Al₂の超伝導転移温度は $T_{sc} = 5$ Kと比較的高く、高い上部臨界磁場や重い電子状態、 H_{c2} における一次転移などが注目された。この物質の電子状態を調べるため、圧力で電気抵抗による研究を行った。超ウラン元素は国際規制物質であり、安全性の観点から実験には細心の注意が必要である。圧力装置自身の堅牢さとともに圧力装置自体を密封することが必要である。

図1に高圧下における電気抵抗の温度依存性、また内挿図に $T_{sc}(\rho=0)$ の圧力依存性を示した。圧力下で超伝導転移は単調に減少していき、約5.7 GPaでほぼ消失することが分かった。多くのネプツニウム化合物は磁気秩序を示し、圧力を加えると磁気転移温度は上昇する。つまり、量子臨界点からは大きく離れており5f電子はかなり局在していると考えられる。一方NpPd₅Al₂の場合は、重い電子系超伝導体であるCeCoIn₅と同様の振る舞いを示しており、これはNpPd₅Al₂が量子臨界点近傍にあることを示している。

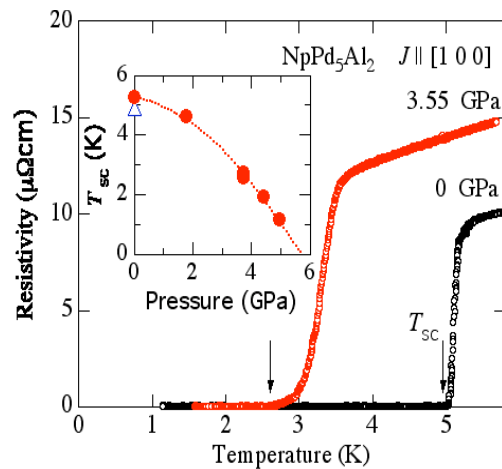


図1 高圧下におけるNpPd₅Al₂の電気抵抗と T_{sc} の圧力効果(内挿図)。

4.4 新しい重い電子系・圧力誘起超伝導体の探索

上記のように重い電子系超伝導体 NpPd_5Al_2 が反強磁性秩序寸前の電子状態にあり、量子臨界点近傍において超伝導が発現していることがわかった。そこで同系物質であり $T_{N1} = 4 \text{ K}$ の反強磁性体である CePd_5Al_2 に着目し、磁気転移が消失する量子臨界点近傍における物性を調べるため、 CePd_5Al_2 の純良単結晶育成に取り組み、さらに高圧下における電気抵抗測定を行なった。

試料にはブリッジマン法で育成した単結晶を用い、圧力は新たに開発したダイヤモンドアンビルセルを用いて約 12 GPa までの高圧を発生させた。

図2に圧力下における電気抵抗の温度依存性を示す。磁気転移点 (T_{N1} , T_{N2}) は低圧側では加圧に従って上昇するが、高圧下で減少に転じ、臨界圧 $P_c \approx 9 \text{ GPa}$ で消失した。さらにこの臨界圧近傍で超伝導 ($T_{sc} = 0.57 \text{ K}$, 10.8 GPa) が発現することを見いだした。

本研究ではさらに研究対象を広げ、新たな圧力誘起重い電子系超伝導体の発見を目指して、準2次元電子系であることが示唆されている CeNiSi_2 型斜方晶の結晶構造を持つ CeRhGe_2 の合成を試み、モリブデンるつぽを用いたブリッジマン法により単結晶

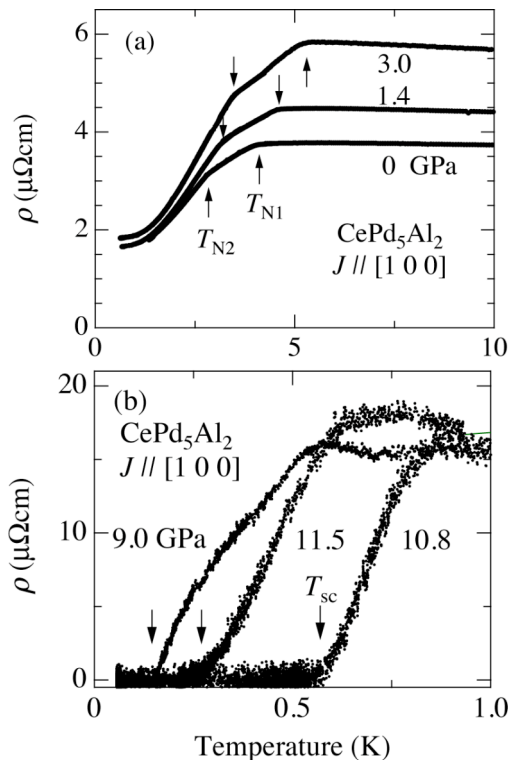


図2. 高圧下における CePd_5Al_2 の電気抵抗率の温度依存性.

の育成に成功した。 CeRhGe_2 はこれまで報告例のない物質である。帯磁率、電気抵抗、比熱などを調べた結果、この物質は T_N が 7.7 K の反強磁性体であることがわかった。圧力誘起重い電子系超伝導の発現が期待されるので、この物質の量子臨界点での振る舞いを調べるため、高圧下における電気抵抗測定を行った結果、 CeRhGe_2 の磁気転移点 (T_N) は低圧側では加圧に従って上昇するが、 3.2 GPa 以上で減少に転じ、臨界圧 $P_c \approx 7.1 \text{ GPa}$ で 1 K 以下となることがわかった。さらに、温度を下げると 0.4 K 付近で再び電気抵抗が急激に減少することがわかり、この異常が比較的低い磁場で消失することから超伝導が発現したと考えられる。

以上のように、本研究課題を通してさまざまな希土類、ウラン、超ウラン化合物に関する研究を行った。それぞれの研究成果については論文や学会発表を行い成果の公表を行っている。すべての結果についてここで記すのは困難なので、次のセクションに発表論文と学会発表リストを載せる。

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16件)

(リストの中で⑧以外は査読有り)

① Electrical and Magnetic Properties of R_3Al_{11} ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{and Nd}$)

C. S. Garde, T. Takeuchi, Y. Nakano, Y. Takeda, Y. Ota, Y. Miyauchi, K. Sugiyama, M. Hagiwara, K. Kindo, F. Honda, R. Settai, and Y. Ōnuki

Journal of Physical Society of Japan, Vol. 77 (No. 12, December) (2008) pp. 124704(1-12).

② Field-Induced Antiferromagnetism and Upper Critical Field in Pressure-Induced Superconductor CeRhIn_5

Yuki Ida, Rikio Settai, Yuuki Ota, Fuminori Honda, and Yoshichika Ōnuki

Journal of Physical Society of Japan, Vol. 77, (2008), pp. 084708(1-6).

③ Pressure-induced Superconductivity in Antiferromagnet CePd_5Al_2

F. Honda, M.-A. Measson, Y. Nakano, N. Yoshitani, E. Yamamoto, Y. Haga, T. Takeuchi, H. Yamagami, K. Shimizu, R. Settai, and Y. Ōnuki

Journal of Physical Society of Japan, Vol. 77, (2008), pp. 043701(1-4).

④ Effect of Pressure and Magnetic Field on the Superconducting State of a Heavy Fermion Superconductor NpPd_5Al_2

F. Honda, R. Settai, D Aoki, Y. Haga, T. D. Matsuda, N. Tateiwa, S. Ikeda, Y. Homma, H. Sakai, Y. Shiokawa, E. Yamamoto, A. Nakamura

Journal of Physical Society of Japan, Vol. **77**, Suppl. A (2008), pp. 339-341.

⑤ **Electrical Properties and dHvA Experiments in Ferromagnet Ce₃Al₁₁**

C. S. Garde, F. Honda, R. Settai, and Y. Onuki

Journal of Physical Society of Japan, Vol. **77**, Suppl. A (2008) 356-358.

⑥ **Ground state magnetic structure of Ce₂Ni₃Ge₅**

F. Honda, N. Metoki, T.D. Matsuda, Y. Haga, A. Thamizhavel, Y. Okuda, R. Settai and Y. Onuki

J. Alloys and Compounds, Vol. **451**, (2008), pp. 504-506.

⑦ **Resonant x-ray scattering study of NpRhGa₅ and NpCoGa₅**

B. Detlefs, S. B. Wilkins, R. Caciuffo, J. A. Paixão, K. Kaneko, F. Honda, N. Metoki, *Physical Review B*, Vol. **77**, (2008), pp. 024425 (1-10).

⑧ **重い電子系形成途上で出現する NpPd₅Al₂の異方的超伝導**

青木大、本間佳哉、塩川佳伸、芳賀芳範、松田達磨、立岩尚之、池田修悟、酒井宏典、山本悦嗣、中村彰夫、安岡弘志、山上浩志、摂待力生、本多史憲、大貫惇睦
固体物理, Vol. **42**, (2007), pp.569-580.
(この論文のみ、査読無し)

⑨ **Specific heat and AC susceptibility of antiferromagnetic Kondo lattices CeAu₂Si₂ and CeAg₂Si₂**

E. Šantavá, J. Vejpravová, F. Honda, T. Komatsubara and V. Sechovský

Physica B, Vol. **310**, (2007), pp. e586-e588.

⑩ **Neutron Scattering Study on the Magnetic Structure and the Metamagnetic Transition between the Low- and High-moment States of NpNiGa₅**

F. Honda, N. Metoki, K. Kaneko, S. Jonen, E. Yamamoto, D. Aoki, Y. Homma, Y. Shiokawa and Y. Onuki

Physical Review B, Vol. **74**, (2006) p.144413, 12 pages

⑪ **Neutron diffraction study of the magnetic structure and the successive transition between low- and**

high-moments of 5f electronic states in an itinerant antiferromagnet NpRhGa₅

S. Jonen, N. Metoki, K. Kaneko, F. Honda, D. Aoki, Y. Homma, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Shiokawa and Y. Onuki

Physical Review B, Vol. **74**, (2006), p. 144412, 8 pages.

⑫ **Incommensurate longitudinal SDW state with a long periodicity in UCu₂Si₂**

F. Honda, N. Metoki, T.D. Matsuda, Y. Haga and Y. Onuki

Journal of Physical Society of Japan, Vol. **75**, (2006) Suppl. Pp.121-123.

⑬ **Magnetic Phase Diagram and Change in 5f Electronic States in NpNiGa₅**

F. Honda, N. Metoki, K. Kaneko, S. Jonen, E. Yamamoto, D. Aoki, Y. Homma, Y. Shiokawa and Y. Onuki

Physica B, Vol. **378-380**, (2006) pp. 1009-1010.

⑭ **A-type antiferromagnetic ordering and the transition of the 5f electronic state accompanied by unusual moment reorientation in NpRhGa₅**

S. Jonen, N. Metoki, F. Honda, K. Kaneko, E. Yamamoto, Y. Haga, D. Aoki, Y. Homma, Y. Shiokawa and Y. Onuki

Journal of Physical Society of Japan, Vol. **75**, (2006) Suppl. pp.41-43.

⑮ **Magnetic structure and successive phase transition in NpRhGa₅**

S. Jonen, N. Metoki, K. Kaneko, F. Honda, D. Aoki, Y. Homma, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Shiokawa and Y. Onuki

Physica B, Vol. **378-380**, pp. 1018-1020 (2006) (1 May).

⑯ **Non-Fermi liquid behaviour in UCoAl: Pressure variations**

L. Havela, F. Honda, J.-C. Griveau, A. V. Andreev, A. Kolomiets, V. Sechovský

Journal of Alloys and Compounds, Vols. **408-412**, (2006) pp. 1316-1319.

[学会発表] (計 17 件)

①「反強磁性体 CeRhGe₂ と CePt₂Ge₂ の高圧下物性」

(日本物理学会 第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 27 日~30 日, 於 立教大学)

②” Pressure-induced superconductivity in f-electron systems: CePd₅Al₂, CeNiGe₀ and CeRhGe₂”

(新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」第 1 回研究会, 2008 年 3 月 9 日~11 日 東京大学)

③「超高圧下で現れる重い電子超伝導の探索」(招待講演)

(第 9 回極限環境科学リサーチコア研究会「微少極限環境下の物理現象」, 九州大学「極限環境科学」リサーチコア 主催, 2009 年 3 月 5 日, 於 九州大学)

④「高圧下における CePt₂Ge₂ の量子臨界現

象」

(日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 20 日～23 日、於 岩手大学)

⑤ Superconducting properties of pressure induced superconductor CePd_5Al_2 (Intl' conf. on Strongly correlated Electron Systems 2008, 2008.8.17-22, Buzios, Brazil)

⑤ 「高圧下における CePd_5Al_2 単結晶の量子臨界点の探索」

(日本物理学会 第 63 回年次大会、2008 年 3 月 22 日～26 日、於 近畿大学)

⑥ 「 CePd_5Al_2 の単結晶育成と物性」

(日本物理学会 第 63 回年次大会、2008 年 3 月 22 日～26 日、於 近畿大学)

⑦ 「高圧下における重い電子系超伝導体 NpPd_5Al_2 の超伝導の研究」

(第 48 回高圧討論会 2007 年 11 月 20 日～22 日、於 倉吉パークスクエア)

⑧ 「重い電子系超伝導体 NpPd_5Al_2 の超伝導に及ぼす圧力効果」

(日本物理学会 2007 年秋季大会、2007 年 9 月 21 日～24 日、於 北海道大学)

⑨ "Effect of pressure on the superconducting state of a heavy fermion superconductor NpPd_2Al_2 "

(New Quantum Phenomena in Skutterudite and Related Systems, 2007.9.26-30、神戸大学)

⑩ 「アクチノイド化合物の一軸圧力下における物性研究」

(日本物理学会 第 63 回年次大会、2008 年 3 月 22 日～26 日、於 近畿大学)

(他 7 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本多 史憲 (HONDA FUMINORI)

大阪大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：18740219

(2) 研究分担者

なし。