

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2022

課題番号：19K14643

研究課題名（和文）6d電子に着目したアクチノイド化合物の超伝導とフェルミ面

研究課題名（英文）Study of superconductivity and Fermi surface in actinide compounds focusing on 6d electrons

研究代表者

仲村 愛 (Nakamura, Ai)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：30756771

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では様々な単結晶を育成し、詳細な物性を明らかにすることを試みた。50年以上前に重い電子系物質として報告されたCeAl<sub>3</sub>と同じ結晶構造をもつThAl<sub>3</sub>をAl自己フラックス法で単結晶育成に成功し、電気抵抗、比熱およびドハース・ファンアルフェン効果の実験を行なった。さらに、共同研究者の協力を得てエネルギーバンド計算との比較も行い、フェルミ面の詳細な形状を明らかにすることに成功した。また、これらの結果からは、ThCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>と同様に、Thの6d電子が主な伝導を担っているが、5f電子の部分状態密度もフェルミ面に寄与していることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、国内外で興味を持たれて行われている研究は超伝導をはじめ、トポロジカル物質、巨大磁気抵抗、マルチフェロイック物質、スピントロニクスなどである。これらは応用面でも非常に関心がもたれているため世界中でさかんに研究および議論が行われている。これらの物質に共通することは大きなスピン軌道相互作用である。本研究で6d電子のスピン軌道相互作用が物性に及ぼす影響を明らかにすることができれば、例えば現在注目されている5d電子を持つイリジウム化合物の特異な物性の起源も明らかになる可能性が高い。さらに、本研究で得られる成果の波及効果は、他のアクチノイド化合物をはじめ、d電子系、4f電子系など多方面にわたる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we tried to grow various single crystals and clarify their electronic state. We have succeeded in growing a single crystal of ThAl<sub>3</sub>, which has the same crystal structure as CeAl<sub>3</sub>, by the Al self-flux method and carried out experiments on electrical resistivity, specific heat, and the de Haas-van Alphen effect. In addition, we compared the results of energy band calculations by collaborators and successfully determined the detailed shape of the Fermi surface. These results suggest that the 6d electrons of Th play a major role in conduction band, however, the partial density of states of 5f electrons also contributes to the Fermi surface as in ThCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

研究分野：物性物理学

キーワード：トリウム化合物 純良単結晶 フェルミ面

## 1. 研究開始当初の背景

近年、多くの研究者に関心を持たれているマルチフェロイック、トポロジカル、磁気フラストレーション、スキルミオン、ディラック型バンド分散などの物質があげられる。それらのもつハニカム格子、三角格子、ジグザグ構造、空間反転対称性の破れた結晶構造などの特徴的な構造にも注目されて研究が行われている。また、それらのエネルギーバンド構造やスピン軌道相互作用の大きさなどが特異な物質を生み出す重要な起源であることが議論されている。その中の興味深い物質の1つとしてd電子をもつ化合物があげられる。d電子系つまり遷移金属化合物は昔から盛んに研究が行われており、高温超伝導体、巨大磁気抵抗などの新奇な物質が発見されている。これらは3d、4d、5d電子が物性に関わっていることが考えられている。近年、イリジウム化合物の物性が盛んに研究され注目を集めているが、これは5d電子が関与しているからである。そこで、本研究ではトリウム化合物の6d電子に注目した。6d電子は、3d、4d、5d電子よりもエネルギーバンドの幅が広がっていることから遍歴性がより強く、またスピン軌道相互作用が大きいことにより多様な物性を示すことが予想される。実際に、超伝導体、半導体、絶縁体、など多彩な物性を示すことが知られている。しかしながら、そのメカニズムは明らかになっていない。また、空間反転対称性の破れた結晶構造ではその対称性の破れによる反対称スピン軌道相互作用による電子のスピン分裂が起こり、その効果は6d電子をもつアクチノイド化合物で大きいことが予想されているが未だに観測されていない。これら6d電子の物性を理解する上でフェルミ面を明らかにすることは重要である。例えば、ドハース・ファンアルフェン(dHvA)効果の実験やシュブニコフ・ドハース(SdH)の実験でフェルミ面やそれぞれのフェルミ面でのサイクロトロン有効質量を観測することで、超伝導のギャップの様相やディラック型バンド分散の物質での小さなポケットフェルミ面などそれらの電子状態を理解するためには重要な手掛かりになる。

## 2. 研究の目的

本研究では、6d電子の大きなスピン軌道相互作用が物性に影響を及ぼす効果を明らかにするというを目的とし単結晶育成から詳細な物性測定の一連を行う。これまで、トリウム化合物は超伝導体物質探索や $[Rn]6d^27s^2$ という電子配置で5f電子をもたないことからウラン化合物の参照物質、または周期表で一つ上のセリウム化合物の参照物質としての研究が多く行われているが、トリウム化合物の6d電子に注目した研究は他になく、さらにそのフェルミ面はほとんど明らかになっていない。また、放射性物質であるトリウムやウランを豊富に、かつ安全に十分配慮しながら取り扱いができる施設は、国内で東北大学金研と原子力機構などに限られている。さらに国外でもこれらの物質で試料育成できる施設は数少ない。そのため、純良な試料育成から高精度の物性測定まで一貫して行えることは大きな強みである。著者は、その利点を生かしてこれまで多くのアクチノイド化合物や希土類化合物の単結晶試料を育成しフェルミ面などの電子状態を明らかにしてきた。

以上の背景のもと本研究で明らかにしたいことは大きく分けて、(i)様々なトリウム化合物のフェルミ面の解明と(ii)超伝導に対する6d電子の効果の2点である。

## 3. 研究の方法

### (1) トリウム金属原料の純良化

純良な単結晶を育成するための方法の一つとして、使用する金属原料の純度を良くする方法がある。トリウム金属原料は数十年以上前に作成されたものであるため、表面の酸化がかなり深部まで進んでおりケミカルエッチングや電解エッチングでは排除が難しい。また、酸化表面を機械的に研磨したトリウム金属をアーク溶解してみても黒いススのようなものが出てくるため金属自体に不純物が多く含まれていることも考えられる。まずは手始めにヨウ素などの輸送剤を用いた化学輸送法を取り組んでみたい。つまり、トリウム金属の単結晶を作成して純良化を試みる。純良性の指標は電気抵抗の残留抵抗値と残留抵抗比である。

### (2) 育成方法が確立されている物質での試料育成

ウラン化合物や希土類化合物などですでに確立されている育成方法を参考にしてトリウム化合物の単結晶を育成する。例えば、1-2-2, 1-1-5化合物などである。Ga, In, Sn, Pb, Sb, Biのフラックスを用いて $ThT_2(Si, Ge)_2$ ,  $ThT(In, Ga)_5$ , (T: 遷移金属)の育成を試みる。1-2-2, 1-1-5化合物は希土類化合物やウラン化合物で非従来型超伝導も見つかっているため、超伝導物質としても期待が高い。

### (3) 結晶構造に着目したトリウム化合物

著者が東北大学金属材料研究所に着任してこれまで取り組んできた、空間反転対称性の破れた結晶構造である $Th_2P_4$ 型などの空間群: I-43d(#220)、偽カゴメ格子をもつZrNiAl型などのP-62m(#189)、局所的に反転対称性の破れた結晶構造であるジグザク格子をもつ直方晶TiNiSi型などのPnma(#62)に分類される結晶構造などで探索し育成する。

育成された試料を用いて、電気抵抗、比熱、磁化、ドハース・ファンアルフェン効果の実験を

行う。さらに、神戸大学の播磨尚朝教授の協力を得てバンド計算との比較を行い詳細な電子状態を明らかにする。これらで明らかになったことは、国内外の研究者との議論を行い学会発表や論文発表などで公表する。これまでの経験を生かして、東北大学金属材料研究所の青木大教授の研究グループの協力を得て研究を進めていく。

#### 4. 研究成果

採択された2019～2022年度でウラン化合物、トリウム化合物、その他関連する物質を様々な方法で単結晶育成に挑戦した。その中で  $\text{ThAl}_3$  の単結晶を Al 自己フラックス法で育成に成功し、その物性を明らかにした。

Ce 化合物の Ce 原子価数は 3 価または 4 価をとり、3 価の場合は磁気秩序を起し、4 価は非磁性となる。3 価と 4 価でのフェルミ面は、それぞれ La 化合物と Th 化合物が参照物質となっている。また、重い電子系 Ce 化合物だと 3 価と 4 価の中間価数状態であることが知られているが、中間価数状態ではどのようなフェルミ面になるかはあまり例がなく未だ自明ではない。50 年以上前から重い電子系物質として報告された  $\text{CeAl}_3$  もその 1 つで、現在までにフェルミ面が明らかにされておらず、その理由は Ce と Al の 2 元系状態図から単結晶育成が困難であることがあげられる。そのため本研究では、 $\text{CeAl}_3$  と同じ結晶構造であり Ce 原子価数が 4 価の場合の参照物質となる  $\text{ThAl}_3$  を対象に電子状態を明らかにすることにした。そして  $\text{ThAl}_3$  の単結晶育成に成功し、電気抵抗、比熱およびドハース・ファンアルフェン (dHvA) 効果の実験を行った。電気抵抗は四端子法、比熱測定は緩和法、dHvA 効果測定は磁場変調法を用いて、測定温度範囲は 0.03～300 K、磁場範囲 0～14.7 T の条件下で行った。

育成された単結晶は細長い六角柱状で、大きいものは 5mm 以上の結晶ができていた。電気抵抗は室温から低温にかけ直線的に減少し、残留抵抗  $\rho_0 = 3.7 \mu\Omega\text{cm}$ 、残留抵抗比  $\text{RRR} = 7.6$  であった。比熱の温度依存性は温度が下がるにつれて比熱が急激に減少し、電子比熱係数  $\gamma = 5.7 \text{ mJ}/(\text{K}^2\text{mol})$  であることがわかった。さらに、試料の純良性を反映して明瞭な dHvA 振動を観測することができた。dHvA 振動の振動数は、金属の特徴であるフェルミ面の極値断面積に比例する値であるため、磁場方向に対して試料を回転させて測定することでフェルミ面を三次元的に予想することができる。図 1 (a) に  $\text{ThAl}_3$  の dHvA 振動数の磁場に対する角度依存性の結果を示す。本研究では主要な振動数を観測することができ、さらに、共同研究者である神戸大学の播磨尚朝教授の協力を得て、局所密度近似を用いた密度汎関数理論によって  $\text{ThAl}_3$  の電子状態、エネルギー分散および詳細なフェルミ面の形状が計算された。これらの結果から、著者らが以前に明らかにした  $\text{ThCu}_2\text{Si}_2$  のフェルミ面の場合と同様に、フェルミ面に主に寄与しているのは Th の 6d 電子であり、Th にはあるはずのない 5f 電子の部分状態密度の裾の一部がフェルミ面に寄与していることが示唆された。

Ce が 3 価の参照物質である  $\text{LaAl}_3$  も 2 元系状態図から結晶育成が困難である。そこで本研究では 3 価の参照物質として  $\text{GdAl}_3$  を選び、単結晶試料を育成し物性測定を行った。図 1 (b) に  $\text{CeAl}_3$  の dHvA 振動数の角度依存性の結果を示す。両化合物の結果から、 $\text{ThAl}_3$  と  $\text{GdAl}_3$  のフェルミ面の形状は大きく異なっていることが考えられる。つまりこの系では 3 価と 4 価ではフェルミ面が大きく変わる可能性が示唆され、 $\text{CeAl}_3$  のフェルミ面がどうなっているのかさらに興味を持たれる。

その他にも、上では述べなかったがトリウム金属原料の純良化、結晶構造に反転対称性のない物質の単結晶育成などに挑戦し、その物性を明らかにしてきた。中には超伝導物質もあったが、新奇超伝導体ではなく  $\text{Hc}_2$  の異方性もほとんどないことがわかった。今後も物質探索および物性測定を続けて、6d 電子の新たな特徴を明らかにすることに挑戦していく。

また、著者らが以前の研究で純良単結晶試料を用いて電子状態を明らかにした  $\text{ThCu}_2\text{Si}_2$  について論文発表を行った。

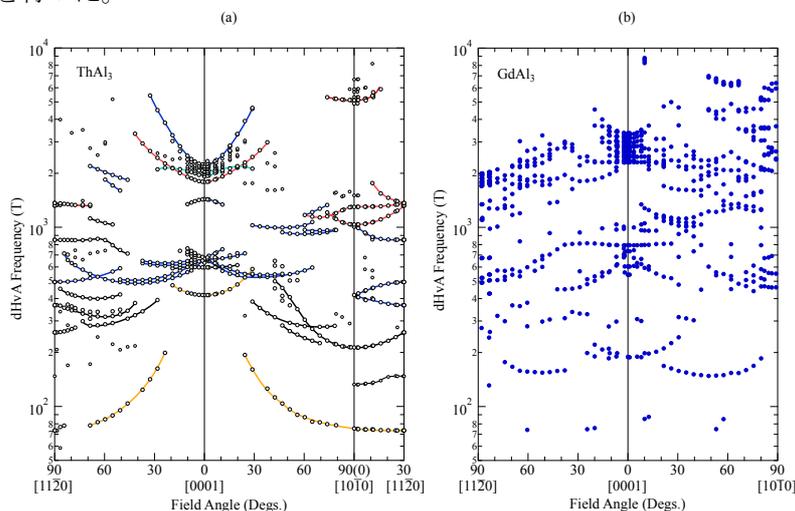


図 1 (a)  $\text{ThAl}_3$  と (b)  $\text{GdAl}_3$  の dHvA 振動数の角度依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nakamura Ai, Honda Fuminori, Homma Yoshiya, Li Dexin, Shimizu Yusei, Maurya Arvind, Sato Yoshiki J., Harima Hisatomo, Onuki Yoshichika, Aoki Dai	4. 巻 89
2. 論文標題 de Haas-van Alphen Effect and Fermi Surface Properties in Single-Crystalline ThCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 094703 ~ 094703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.094703	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 -
1. 著者名 Sato Yoshiki J., Harima Hisatomo, Nakamura Ai, Maurya Arvind, Shimizu Yusei, Homma Yoshiya, Li Dexin, Honda Fuminori, Aoki Dai	4. 巻 102
2. 論文標題 Orbital crossing in spin-split Fermi surfaces and anisotropic effective mass of the noncentrosymmetric heavy-fermion paramagnet UPt <sub>5</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 125114
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.125114	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 -
1. 著者名 Sato Yoshiki J., Honda Fuminori, Shimizu Yusei, Nakamura Ai, Homma Yoshiya, Maurya Arvind, Li Dexin, Koizumi Takatsugu, Aoki Dai	4. 巻 102
2. 論文標題 Anisotropy of upper critical field and surface superconducting state in the intermediate-valence superconductor CeIr <sub>3</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 174503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.174503	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 -
1. 著者名 Li Dexin, Nakamura Ai, Honda Fuminori, Sato Yoshiki J., Homma Yoshiya, Shimizu Yusei, Ishizuka Jun, Yanase Youichi, Knebel Georg, Flouquet Jacques, Aoki Dai	4. 巻 90
2. 論文標題 Magnetic Properties under Pressure in Novel Spin-Triplet Superconductor UTe <sub>2</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 073703 ~ 073703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.073703	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

〔学会発表〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------