

平成 23 年 6 月 8 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：H20/4/1 ~ H23/3/31

課題番号：20740210

研究課題名(和文) アクチナイドカルコゲナイド化合物の磁性と伝導の競合の解明

研究課題名(英文) Elucidation of competition between magnetism and conductivity in actinide chalcogenide compounds

研究代表者

池田 修悟 (SHUGO IKEDA)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教

研究者番号：80414580

研究成果の概要(和文):

斜方晶 UXS (X : S, Se, Te) について、磁化、磁化率、比熱、磁場及び圧力下の電気抵抗を測定することで研究を行った。常磁性半導体 β -US₂ の電気抵抗は、8 GPa の圧力により強磁性半金属 UTeS の振る舞いに似た金属的な伝導に変化した。また圧力下の β -US₂ において、強磁性転移と考えられる異常 T_a が観測された。以上の実験から、常圧の β -US₂ は、強磁性転移寸前の特異な電子状態であることが分かる。この常圧の β -US₂ の磁化には、 $0.042 \mu_B/U$ で飽和する成分が含まれており、この磁化を強磁性的なクラスターで解析し、磁気ポーロンの観点から考察した。

研究成果の概要(英文):

We studied the physical properties of UXS (X : S, Se, Te) with an orthorhombic crystal structure by measuring its magnetization, magnetic susceptibility, specific heat, and electrical resistivity under magnetic field and pressure. The insulating resistivity of β -US₂ markedly changes to a metallic one under a high pressure of 8 GPa similarly to that of the semimetallic Ising-type ferromagnet UTeS with a Curie temperature $T_C=87$ K. A resistivity anomaly was also observed in the temperature dependence of the resistivity under pressure, most likely corresponding to ferromagnetic ordering. From these experimental results, it was concluded that β -US₂ is in the vicinity of ferromagnetic ordering at ambient pressure. Furthermore, we found that the easy-axis magnetization at low fields for H // [001] consists of a linear magnetization based on the $5f$ -CEF scheme and a ferromagnetic-like magnetization with a saturated moment of $0.042 \mu_B/U$. The latter magnetization was analyzed on the basis of the ferromagnetic cluster and discussed from the viewpoint of the magnetic polaron.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
H20 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
H21 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
H22 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：個体物理

科研費の分科・細目：物理学・物性 II・4303

キーワード：巨大磁気抵抗、金属絶縁体転移、 $5f$ 電子、カルコゲナイド化合物

1. 研究開始当初の背景

磁気モーメントと伝導電子の相関は、非常に多彩な物性を実現させる。磁場により電気抵抗が数桁減少する巨大磁気抵抗効果や金属絶縁体転移などは、その典型例である。これらの現象は、基礎物理として興味深いだけでなく、近年ではパソコンのハードディスクにも応用されており、工学的にも重要な現象である。巨大磁気抵抗効果などを示す系は、これまで 3d 電子を含むマンガ化合物や 4f 電子を含むユーロピウム化合物が良く知られていたが、アクチナイド元素の 5f 電子による研究は、現在まで殆ど知られていない。

2. 研究の目的

上記のような背景の中、本研究の目的は、アクチナイド元素の 5f 電子による巨大磁気抵抗もしくは金属絶縁体転移を調べることである。このような研究ができる候補として、斜方晶 UXS (X : S, Se, Te) が挙げられる。X が Te の UTeS は、87 K で強磁性に相転移し、全温度領域で金属の伝導を示す。一方 USeS は、強磁性転移温度が 24 K まで減少し、伝導は半導体的な振る舞いに変化する。さらに β -US₂ は、磁気秩序を示さず、完全に半導体の伝導を示す。つまりこの系は、強磁性と伝導の強い相関が期待できる。そこで本研究では、UXS に対して圧力や磁場による応答を詳細に調べ、その物理的起源を明らかにすることを目的とする。またこの研究によって得られた結果や知識をもとに、さらに物質開発を進める。

3. 研究の方法

(1) 単結晶育成について

本研究で対象としているウランカルコゲナイド化合物の単結晶育成ができる手法として、化学輸送法を用いた。化学輸送法とは、簡単に述べると、ヨウ素などで代表されるような輸送剤が育成したい化合物の原料もしくは多結晶と石英管の中で対流し、片側に単結晶を析出させてゆく育成方法である。硫黄やテルルなどのカルコゲナイド元素は、沸点が数百度と大変低いため、密封系で結晶育成が行える化学輸送法が最適である。以下に β -US₂ を例に挙げ、詳細な育成方法を述べる。まず化学量論比でウランと硫黄を測りとり、石英管に真空封入後、100 時間ほどかけて 900 まで温度をゆっくり上昇させる。900 で一日キープ後、炉冷すると、 β -US₂ の粉末が得られる。その後、輸送剤である臭素を入れて再度真空封入する。ただし臭素は、常温常圧で液体であるので、そのままでは真空封入することは困難である。そこで、できるだけ肉薄の内径 1mm 程度の石英管に臭素を入れ、

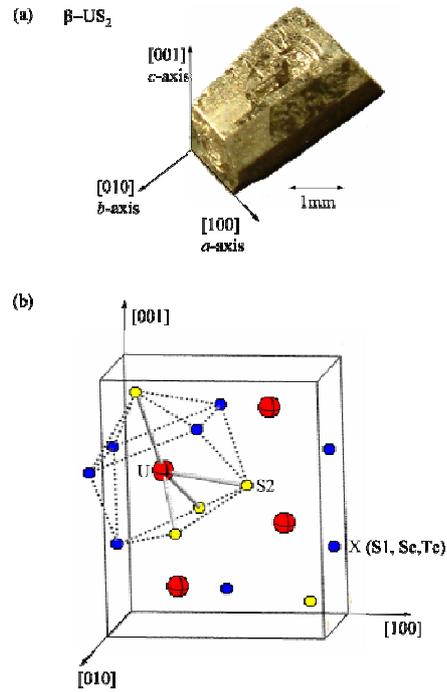


図 1: (a) β -US₂ の単結晶の写真 (b) UXS (X : S, Se, Te) の結晶構造。

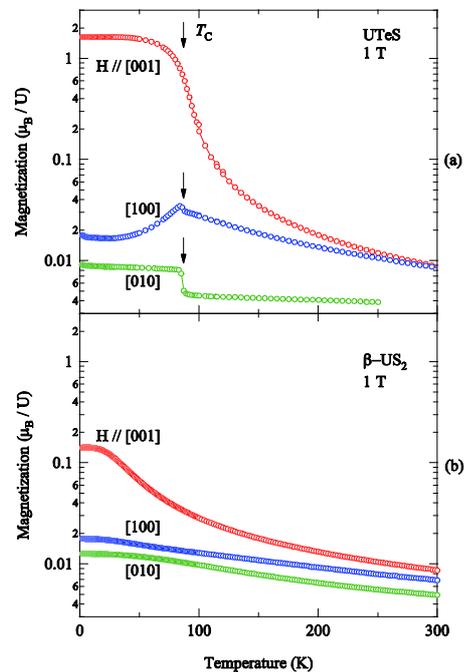


図 2: 1 T の磁場下での (a) : UTeS (b) : β -US₂ の磁化の温度依存性。

臭素側を液体窒素で冷却しながら、瞬時にガスバーナーで封じ切ることで、キャピラリー

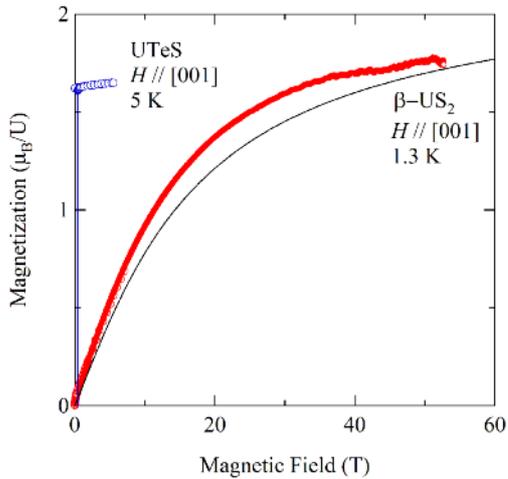


図 3: β -US₂ 及び UTeS の磁化曲線。実線は、結晶場による計算結果。

を作っておく必要がある。このキャピラリーと得られた β -US₂の粉末を石英管に真空封入した後、石英管を振ることでキャピラリーを割る。その後、両端を 850/750 で温度勾配をつけ 2 週間程度おくと、図 1(a) に示すように、 $1.5 \times 3.0 \times 0.8$ mm 程度のサイズの大型の結晶を育成することができる。また粉末及び単結晶 X 線構造解析から、得られた結晶の構造を確認した。

(2) 物性測定について

磁化測定は、カンタムデザイン社製の SQUID 磁束計を用いた。高磁場磁化は、パルスマグネットを用いて、55 T(テスラ)までの測定を行った。比熱測定は、緩和法を用いている。電気抵抗測定は、通常の 4 端子法を用いた。圧力下電気抵抗測定の圧力媒体は、フロリナートの FC70 と FC7 の 1:1 混合液を使用した。

4. 研究成果

(1) 実験結果について

β -US₂ が示す特異な物性を、UTeS と比較しながら報告する。結晶構造は、図 1(b) に示すように斜方晶 *Pnma* であり、他の軸に比べて [010] 軸方向が短い平板上の構造をもつ。X サイトには、周期律表で同じ列に属する硫黄、セレン、テルルが占有するが、結晶構造の対称性は変化せず、単調に格子定数が変化する。

次に常圧の磁性について述べる。UTeS 及び β -US₂ の磁化の温度依存性を図 2 に示す。両化合物とも同じ磁気異方性を示し、磁化容易軸は [001] 方向である。室温付近ではキュリーワイス則に従っており、容易軸方向の有効磁気モーメントは、UTeS で $2.7 \mu_B/U$ 、 β -US₂ で $3.4 \mu_B/U$ であった。温度の減少と共に、UTeS は、87 K で強磁性転移を起こす。一方 β -US₂ は、磁気秩序は無く、20 K 以下で飽和する傾向を示しており、低温での基底状態は

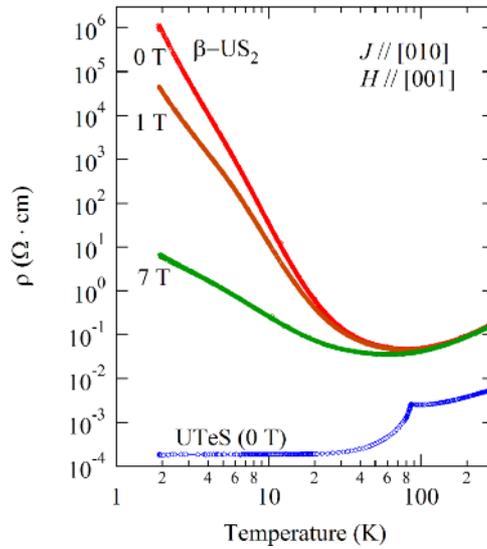


図 4: β -US₂ の 0, 1, 7 T 及び UTeS の 0 T における電気抵抗の温度依存性。

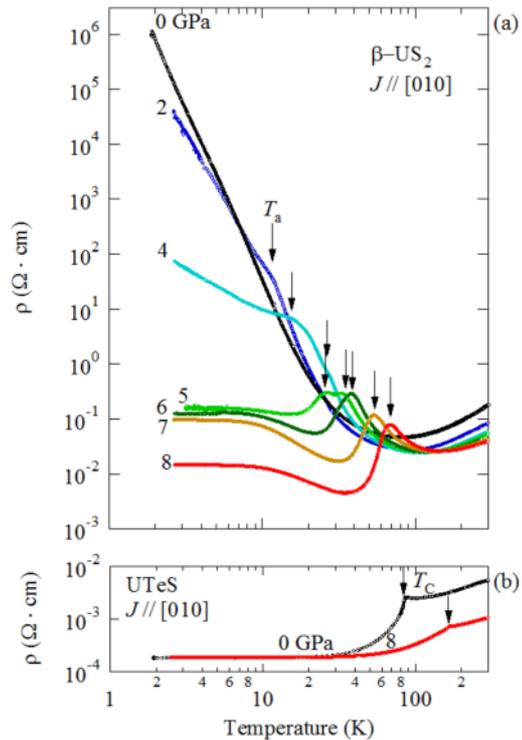


図 5: (a) β -US₂ 及び (b) UTeS の圧力下電気抵抗の温度依存性。

シングレットであることが分かる。図 3 は、 β -US₂ の磁化容易軸方向に対して 55T の強磁場による測定を行った結果である。また比較のために、UTeS の磁化のデータも同図に示す。UTeS の磁化は、典型的な一軸異方性の強い強磁性の磁化曲線を示し、飽和磁化は、 $1.65 \mu_B/U$ である。一方 β -US₂ の [001] 方向の磁化

は、線形に上昇した後、40T 以上で飽和傾向を示す。興味深いことに、その飽和磁化は、強磁性体 UTeS とほぼ同じ値の約 $1.75 \mu_B/U$ であった。

以上で UTeS と β -US₂ の磁化の振る舞いを紹介してきたが、両化合物は、結晶構造、磁気異方性、飽和磁化は、ほぼ同じであるにもかかわらず、 β -US₂ は磁気秩序を示さない。そこで β -US₂ が本当に磁気秩序を示さないのかどうかを調べるために、0.5 K まで温度を下げて、比熱測定を行った。その結果、やはり 0.5 K まで磁気秩序と考えられる異常は観測されず、 β -US₂ は常磁性であることが明らかとなった。

図 4 に電流方向が [010] で磁場方向が磁化容易軸である [001] 方向の β -US₂ と UTeS の電気抵抗の温度依存性を示す。まず 0T の両化合物の電気抵抗は、温度の減少と共に単調に減少するが、UTeS では 100 K で、 β -US₂ では 80 K で飽和する。その後 UTeS では、87 K で強磁性転移により、電気抵抗は急激に減少する。この UTeS は、金属的な電気抵抗の振る舞いを示すが、ホール効果の測定を行ったところ、低温では極端に小さなキャリアを持つ半金属であることが分かった。一方 β -US₂ の電気抵抗は、80 K 以下で徐々に上昇し、30 K 以下で急激に上昇する。アレニウスプロットから求まるギャップは、約 90 K であり、 β -US₂ は、非常に狭いギャップを持った半導体であることが分かった。このギャップの磁場依存性を調べるために、 β -US₂ に対して電気抵抗の磁場効果を調べたところ、室温付近では、殆ど変化が見られないが、80 K 以下から徐々に磁場による影響が現れ始め、低温 2 K では、最大で 5 桁ほど減少する大きな負の効果(負の磁気抵抗と呼ばれる)が観測された。この負の磁気抵抗効果の異方性を調べるため、磁場方向を磁化困難軸である [100] 方向に変えて同様の測定を行った。その結果、磁場による電気抵抗の変化は殆どみられず、磁気抵抗に磁化の異方性が大きく関与していることが分かった。

次に図 5 に示すように、 β -US₂ の電気抵抗の圧力依存性を測定した。磁場効果とは対照的に、室温付近でも電気抵抗に対する圧力効果が現れ、圧力の増加に対して抵抗は減少する。さらに 2 GPa では、抵抗に折れ曲がりの異常 T_a が現れた。この T_a は、圧力と共に高温側にシフトしてゆき、8 GPa では 69 K まで上昇する。この T_a の出現によって、低温の電気抵抗は大きく減少し、8 GPa ではすでに半導体というよりは、むしろ半金属的な伝導に変化し、図 5(b) に示す UTeS の常圧の電気抵抗の温度依存性に近づくことが明らかとなっ

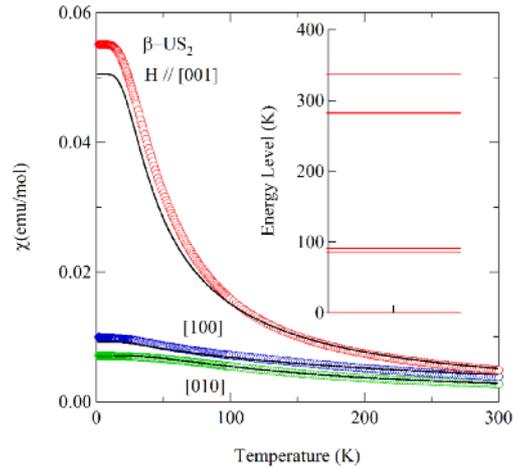


図 6: β -US₂ の磁化率の温度依存性。実線は、結晶場による計算結果。挿入図は、得られた 5f 電子のエネルギー準位で、400 K 以下を表示している。

た。さらにこの UTeS に圧力を加えると、 β -US₂ と同様の圧力効果を示し、圧力の増加に対して室温から電気抵抗が減少し、強磁性転移温度 T_c は増加することが分かった。以上の β -US₂ と UTeS の類似性から、圧力下で現れる β -US₂ の T_a は、強磁性転移である可能性が高いことが考えられる。つまり、この系の強磁性は電気伝導の上昇と共に、強められる。言い換えると、常圧の β -US₂ は、電気伝導が小さいために、強磁性転移近傍にあるといえる。

(2) 考察とまとめ及び今後の展望

以上の実験結果から UXS は、巨大磁気抵抗効果や金属絶縁体転移を示す系であり、電気抵抗の大きな変化は、5f 電子の磁気モーメントが深く関与していることが分かる。この章では、外場により大きく抵抗が変化する物理的起源について、より詳細に考察する。

磁化率の温度依存性がキュリー・ワイス則に従うこと、及び、求まる有効磁気モーメントがウラン原子単体の値とほぼ同じ値であることから、 β -US₂ の 5f 電子は、局在的であることが考えられる。この場合、ウラン元素に近接する元素から作られる静電場(結晶場と呼ばれる)によって 5f 電子のエネルギー順位がどのように分裂しているかを磁化率の温度依存性から求めることができる。図 3 及び図 6 に、結晶場によって計算された磁化曲線と磁化率の温度依存性及び実験結果を示す。また図 6 には、結晶場によって分裂した 5f 電子のエネルギー準位を示す。結晶場

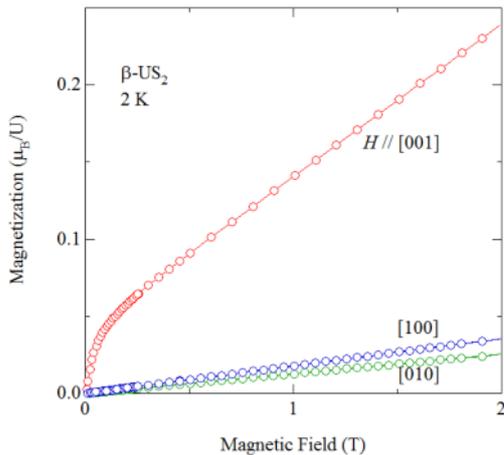


図 7: 2 K での β -US₂ の磁化曲線。

計算は、実験結果を定性的に再現している。得られたエネルギー準位から、一番エネルギーが低い基底状態は一重項であるが、第一励起状態は、85 K と 91 K 離れた偽二重項が存在しており、次の第二励起状態は、約 282 K にある。それゆえに、低温の磁性は、主に基底状態の一重項と励起状態の偽二重項が関与していると言える。この結晶場によるエネルギー準位は、共同研究者による中性子非弾性散乱実験からも確認されている。大変興味深いのは、結晶場による第一励起エネルギーと電気抵抗により求めた半導体のギャップエネルギーが一致している点であり、この系の磁性と伝導は、強い相関があることが示唆される。

基本的に β -US₂ と同じ結晶構造と磁気異方性をもつ UTeS でも、同様の結晶場が働いており、基底状態や第一励起状態の状況は似ていると考えられるが、 β -US₂ と違い UTeS は 87K で強磁性転移を示す。5f 電子は局在性が強いので、磁気相互作用としては 5f 電子間を媒介する伝導電子による RKKY 相互作用が考えられる。つまり UTeS は、一重項の基底状態を持つが、RKKY 相互作用をベースとした磁気相互作用によって磁気モーメントを持つ励起状態を巻き込み、強磁性に相転移を起こすと言える。このような磁気秩序は、PrPtAl ($T_C=5.8$ K)、Pr₃Tl ($T_C=11$ K) 及び Pr₃Se₄ ($T_C=15$ K) に代表されるプラセオジウム化合物で実現している。一方 UTeS と対照的に、常圧の β -US₂ は、0.5 K まで磁気秩序を示さない。この原因は、 β -US₂ の電気伝導が小さいため、RKKY 相互作用が小さいことが考えられる。事実、室温付近の β -US₂ の電気抵抗は、UTeS の 30 倍大きい。しかし圧力下電気抵抗測定から、常圧の β -US₂ の電子状態は、強磁性秩序の近傍にあることが分かった。つまり常圧の β -US₂ の 5f 電子は、僅かな伝導電子により短距離秩序を起こしている

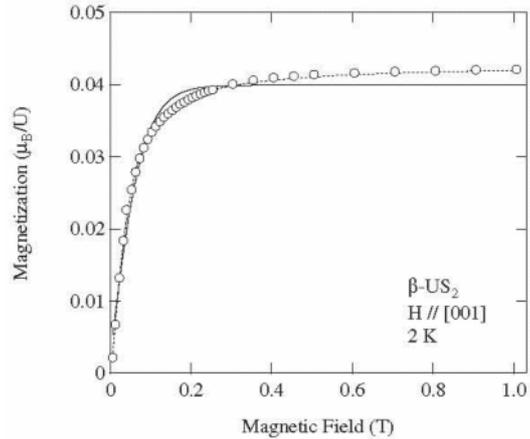


図 8: β -US₂ において強磁性的な成分を取り出した磁化。実線と点線は、イジングとランジュバンモデルで計算した磁化。

推測される。

この点を調べるため、低温 2K で低磁場側を詳細に測定した磁化曲線の結果を図 7 に示す。磁化容易軸である [001] 軸のみ、結晶場では説明できない磁化の立ち上がりが観測された。この磁化の立ち上がりは、磁化容易軸である [001] 軸のみに現れること、及び、この磁化の立ち上がりが観測される温度は 80K であり、上記で述べた結晶場の第一励起エネルギーや半導体ギャップとほぼ一致している等の点から、不純物ではなく、 β -US₂ の本質的な振る舞いであると考えられる。

次にこの磁化の立ち上がりについて考察する。磁化容易軸 [001] 方向の磁化曲線は、結晶場をベースとした χH で表わされる線形に上昇する成分と低磁場で飽和する強磁性的な成分から成る。全体の磁化から、 χH の成分を差し引き、強磁性成分のみを取り出した結果を図 8 に示す。磁化は、0.3T 程度の磁場で飽和し、その飽和磁化の値は、0.042 μ_B である。この値は、UTeS の 2.5 % 程度である。

このような磁化曲線を考えるために、我々はそれぞれの磁気モーメントのサイズを μ と仮定し、一軸異方性の強いイジングモデルと磁気異方性を考慮しないランジュバンモデルでフィットした。図 8 に示すように、両モデルは、磁化曲線を定性的に再現しており、得られた μ とその数 N は、イジングモデルでは 35.5 μ_B , 1.1×10^{-3} mol であり、ランジュバン関数では 140 μ_B , 3×10^{-4} mol であった。どちらのモデルも、非常に大きな磁気モーメントを持っており、最大で 3.6 μ_B が限界のウラン原子単体では、説明することは不可能である。つまり、図 8 の磁化曲線は、磁気モーメントを [001] 軸方向に揃えたウランの 5f 電子によ

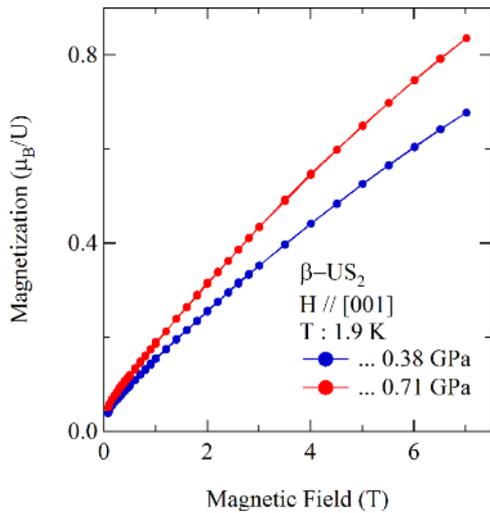


図 9: β -US₂ における 1.9K の圧力磁化測定。

る強磁性クラスターと考えられる。それぞれのウラン原子が、図 3 に示すように、55 T の強磁場で飽和させた磁化の値である $1.7 \mu_B$ を持っているとする、1 クラスター内には、ウラン原子が 20~80 個程度含まれていることになる。このクラスター数である N の値は、室温での β -US₂ のキャリア数とおおよそ一致している。つまりこのクラスターが伝導に寄与していることが示唆される。このようなクラスターを作り、そして巨大磁気抵抗や金属絶縁体転移を説明できるモデルとしては、伝導電子がクラスターを作る磁気ポーロンが挙げられる。この点をより明確にするには、微視的な測定手法である電子スピン共鳴 ESR や核磁気共鳴 NMR 測定などが必要である。

以上で常磁性半導体である β -US₂ と金属強磁性体 UTeS を中心に、本研究によって明らかとなった磁性と伝導の興味深い物性及びその物理的起源について報告した。圧力下で β -US₂ が本当に強磁性を示すかどうかを調べるために、圧力磁化測定を行った。その結果、図 9 に示すように、圧力に伴い磁化の増加が観測されたものの、強磁性転移が確認できる圧力まで到達はできなかった。ごく最近に、より高圧まで磁化測定ができるセルが開発されており、これらを用いて、圧力下で現れる β -US₂ の異常 T_c が強磁性であることを直接的に調べることが今後の課題と言える。さらに我々は、 β -US₂ と UTeS の中間に位置する強磁性半導体である USeS についても同様に磁気抵抗効果を調べた。その結果、図 10 に示すように、やはり強磁性転移温度 (25K) 近傍において桁で変化する大きな負の磁気抵抗効果が現れた。そのため USeS についても圧力下で電気抵抗を測定し、 β -US₂ と

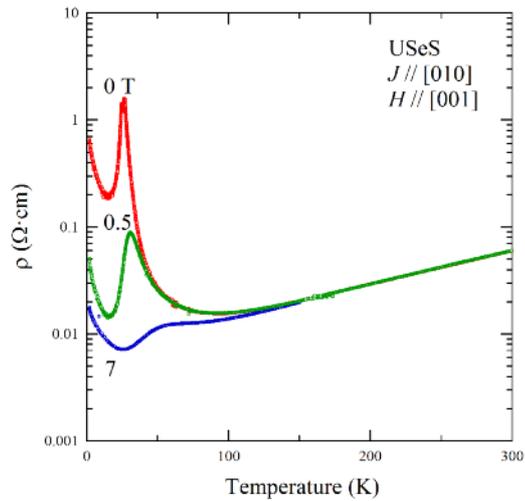


図 10: USeS における 0, 0.5, 7T の電気抵抗の温度依存性。

UTeS のように系統的な振る舞いが現れるのか調べる予定である。

またウラン元素はもちろんであるが、希土類であるユーロピウムや遷移金属である鉄元素等とプニクタイトやカルコゲナイド元素を組み合わせ、 β -US₂ などと同様の興味深い物性を示す化合物の探索を行った。その結果、まずウランでは、UPd₃S₄ の単結晶育成に成功し、その物性が強磁性半金属 ($T_c=20$ K) であることが分かった。また EuFe₂As₂ では、Eu 及び Fe が示す磁性と電気伝導が密接に関連していることも明らかにできた。また、これまで非磁性半導体と考えられていた FeTe₂ の単結晶を育成したところ、10 K 近傍で反強磁性に相転移している可能性があることも分かった。今後は、磁性半導体と考えられる FeTe₂ 等の磁気抵抗効果を調べ、 β -US₂ 等の物性との比較を行いたいと考えている。

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 2 件)

Neutron scattering study on U-dichalcogenides : N. Metoki, K. Kaneko, S. Ikeda, H. Sakai, E. Yamamoto, Y. Haga, Y. Homma and Y. Shiokawa. IOP Conf. Series; Materials Science and Engineering 9 (2010) 012088 査読有

Possible Existence of Magnetic Polaron in Nearly Ferromagnetic Semiconductor β -US₂ : S. Ikeda, H. Sakai, N. Tateiwa, T.D. Matusda, D. Aoki, Y. Homma, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Shiokwa, 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 査読有
〔学会発表〕(計 13 件)

複合極限環境下 ^{57}Fe 及び ^{151}Eu 核共鳴前方散乱による EuFe_2As_2 の電子状態研究: 池田修悟等: 日本物理学会秋季大会: 2010年9月

ウランカルコゲナイド化合物 $\beta\text{-US}_2$ の圧力誘起強磁性: 立岩尚之, 芳賀芳範, 池田修悟等: 日本物理学会春季大会: 2010年3月

AFe_2As_2 ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Eu}$) の ^{57}Fe 核共鳴非弾性散乱による格子振動 II: 小林寿夫, 池田修悟等: 日本物理学会春季大会: 2010年3月

複合極限環境下 ^{151}Eu 核共鳴前方散乱による EuFe_2As_2 の電子状態研究: 池田修悟等: 日本物理学会春季大会: 2010年3月

複合極限環境下 ^{57}Fe 核共鳴前方散乱実験による EuFe_2As_2 の電子状態の研究: 池田修悟等: 日本物理学会秋季大会: 2009年9月

ウランカルコゲナイドにおける結晶場励起の磁場依存性: 山本悦嗣, 芳賀芳範, 立岩尚之, 菅井孝志, 池田修悟等: 日本物理学会秋季大会: 2009年9月

ウランカルコゲナイド化合物 US_2 の圧力誘起秩序相の研究: 立岩尚之, 芳賀芳範, 山本悦嗣, 池田修悟等: 日本物理学会秋季大会: 2009年9月

EuFe_2As_2 の ^{57}Fe 核共鳴非弾性散乱による格子振動: 小林寿夫, 池田修悟, 依田芳卓: 日本物理学会秋季大会: 2009年9月

US_2 の強磁場磁性 2: 杉山清寛, 広瀬雄介, 中村太一, 戸田雅敏, 山本悦嗣, 芳賀芳範, 池田修悟: 日本物理学会秋季大会: 2009年9月

ウランカルコゲナイドの物性: 山本悦嗣, 目時直人, 池田修悟等: 日本物理学会春季大会: 2009年3月

US_2 の強磁場磁性: 杉山清寛, 太田有基, 広瀬雄介, 芳賀芳範, 池田修悟等: 日本物理学会春季大会: 2009年3月

ウランカルコゲナイドにおける 5f 遍歴-局在クロスオーバーを伴う金属-非金属転移: 目時直人^A, 池田修悟等: 日本物理学会春季大会: 2009年3月

単結晶試料による Fe 系層状物質 EuFe_2As_2 のメスバウアー効果測定: 池田修悟等: 日本物理学会春季大会: 2009年3月

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 修悟 (IKEDA SHUGO)

兵庫県立大学理学部物質理学研究科・助教

研究者番号: 80414580

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: