新研究グループの発足に際して



大 ウラン物質開発研究グループ

これまでドハース・ファンアルフェン (de Haasvan Alphen、略して dHvA) 効果、NMR、中性子散乱、 μ SR などの微視的実験とバンド理論計算は、遷移金 属、希土類、ウラン化合物の電子状態を理解する上で、 極めて重要な役割を果たしてきた。例えば、NiやFe、 あるいはその化合物における3d電子の磁性は、一昔 前は局在モデルで議論されたが、その後の dHvA 効果 によるフェルミ面の研究などから、3d電子は遍歴し ていると結論づけられた。現在、遷移金属化合物の磁 性はスピン揺らぎの遍歴3d電子モデルに基づくSCR 理論で理解されている。

一方、希土類化合物では、Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 相互作用に基づく局在した 4 f 電子 モデルが磁性を理解する上で良い出発点となる。多く の希土類化合物はRKKY相互作用によって磁気秩序を 示すが、CeSn₃、CeRu₂Si₂などのCe化合物では、低温 では近藤効果によって4f電子が伝導電子と混成し、重 い電子状態を形成している。このときの4f電子は、 雲のようにたなびいてゆっくりと原子間を遍歴してい ると理解される。実際、dHvA 効果で決定されたフェ ルミ面の形状は、4f電子を遍歴としたバンド計算によ って説明されている。

ウラン化合物の磁性を支配する5f電子は基本的に は、遍歴的な3d電子と局在的な4f電子の中間的な振 舞いを示すと考えられている。つまり、これまでの我々 の研究を要約して表現すると、UGa2のように大きな磁 気モーメント(3μ_B/U)と小さな有効質量(2m₀, m₀:電子の静止質量)を持つ強磁性体から、UPt₃のよ うにほとんどゼロに近い小さな磁気モーメントと極め

*大阪大学大学院教授

2.4 (A) ウィグナー・ザイツ半径 ランタノイ 2.0 クチノイド 遷移金属 1.5 Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Th Pa U Np Pu AmCm Bk Cf La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au

遷移金属 (5d 電子). ランタノイド金属 (4f)、及 図1 びアクチノイド金属(5f)のウィグナー・ザイツ半径

て大きな有効質量(100m₀)を持つ超伝導体までバラ エティに富んでいる。特に UPt₃の 5 f 電子の遍歴性に ついては、dHvA 効果とバンド計算によって明らかに された。

では、同じ5f電子を持つ超ウラン化合物はどのよう に考えれば良いのだろうか。参考として図1に遷移金 属 (5d電子)、ランタノイド金属(4ƒ電子)、アクチ ノイド金属(5*f*電子)のウィグナー・ザイツ半径の 移り変わりを示す。4f電子系では、ランタノイド収縮 によって4f電子の数とともにほぼ直線的に小さくな っている。Euと Yb で直線からずれるのは価数が異な るためである。一方、5f電子系では、d電子と同様に 急激に減少するが、Pu から増大し、Am でランタノイ ドの値にほぼ戻っている。このことから、Np は5d



図2 これまでに育成した典型的なウランとセリウム化合物

(3*d*)電子と同様に遍歴的な性質を持ち、Amでは4 f電子のような局在的な性質を持つと考えられている が、まだ超ウラン化合物の電子状態は良く分っていな い。最近、PuCoGasで *T*_c = 18.5Kのきわめて高い超 伝導転移点を持つ超伝導が発見された。3種類の円柱 状フェルミ面が、5*f*電子を遍歴としたバンドモデルに よって予想され、超伝導との関係が議論されている。 しかし、このようなフェルミ面の存在は実験的にはま だ確かめられていない。

そこで本研究グループはこれまで培ったウラン化合物の純良単結晶育成の技術をもとに、(1)新規なウラン 化合物の創成を目指し、(2)超ウラン化合物の純良単結 晶の育成にもチャレンジし、(3)これらアクチノイド化 合物 (Th, U, Np 及びPu化合物)の電子状態を総合的に 解明することを目的に本年度から新たに研究を開始し た。まず、本研究グループが世界に誇る単結晶育成技 術を実例を基に紹介しよう。

物性研究には純良な単結晶試料が不可欠である。特 に金属のフェルミ面の性質をdHvA効果から検出しよ うとすると、1K以下の低温、10T以上の強磁場、残留 抵抗比は50以上の単結晶試料は必要であろう。鉛など の単体金属では残留抵抗比10⁴ぐらいが達成されるが、 ウラン化合物では100を超えることすらしばしば難し い。本研究グループが達成した最高値はUB₄の1500で ある。これらの化合物の場合、単結晶育成の難しさは、 (1)ウランの原材料の純度が最高4N(99.99%)ぐらい であること、(2)組成の異なる化合物が不純物として析 出する、(3)不純物ガスを吸蔵しやすいことであろう。

単結晶育成の方法としては、開放型か、密封型かに 分類される。開放型としては、(1)チョコラルスキー引 き上げ法、(2)ゾーンメルティング法、(3)フローティン グゾーン法などがある。密封型としては、(1)ブリッヂ マン法、(2)フラックス法、及び(3)気相成長法などであ る。図2にテトラアーク溶解炉で引き上げたUPt₃、Sn フラックス法で育成したUFe₄P₁₂、またGaをフラック スとして育成した超ウラン化合物 NpCoGa₅、ヨードを 用いて気相成長法で育成したU₃As₄、ブリッヂマン法 で育成した CePt₈Si を示す。

超高真空下で原材料や引き上げ法で育成したインゴ ットに大電流を流してジュール加熱する、いわゆるエ レクトロ・トランスポート法によるアニーリングをき わめて有効である。このようなアニーリングを行うと 原材料のウラン金属に含まれていた約40ppmのFe不 純物は、4mm×4mm×150mmサイズの棒の中央部 で約2ppm以下に減少する。蒸気圧の比較的高い Mn やCu などはゼロとなる。この方法は、原材料の純良 化に著しい効果をもつことが分った。

純良化されたウラン原材料から、例えばテトラアー

ク溶解による引き上げ炉を用いてアルゴンガス雰囲気 中で、図2(a)に示すようなUPtsの単結晶インゴットを 引き上げ、再びこのインゴットをエレクトロ・トラン スポートでアニールすることを行っている。このよう な2回のアニーリングプロセスを経ると、残留抵抗比 は700になる。

以上のような様々な単結晶育成技術をもとにこれま で約40種類のウラン化合物の単結晶を育成してきた。 ごく最近の新規なウラン化合物として U₃Ni₄Al₁₉を紹介 しよう。結晶構造は図 3 に示すような斜方晶(Cmcm) であり、格子定数 a=4.083Å、b=15.874Å、c=26.886 Å、と a 軸に短く、逆に b と c 軸方向が長い極めてユ ニークな物質である。磁性的にはネール点が23Kの反 強磁性体である。

超ウラン化合物の単結晶育成にもチャレンジしてい る。超ウラン化合物研究(塩川)グループと協力し合 って NpTGa₅(T:遷移金属元素)単結晶育成を開始し た。 図2(c)に NpCoGa₅の単結晶インゴットを示す。 残留抵抗比が110の極めて良質な単結晶であり、dHvA 効果からサイクロトロン質量が約10m₀を持ち、2種類 のシリンダー状フェルミ面から構成されることが分っ た。 更に大洗研の協力を得て、PuRhGa₅などの単結



晶育成も進めつつある。Th 化合物の単結晶も含め、Th、 U、Np、Pu の電子状態を総合的に研究したいと思っ ている。

実験手段として dHvA 効果測定以外にもう1つ圧力 下の物性測定に力を注いでいる。ウラン化合物に圧力 Pを加えると磁気秩序温度 Tmag が減少し、やがて臨界 圧力 P_c で $T_{mag} \rightarrow 0$ K になる場合がある。注目したい のは、この臨界圧力付近で電子状態は重い電子系とな り、超伝導が出現するのである。圧力誘起超伝導は 重い電子系の新たな研究領域として現在盛んに研究さ れている。 数年前に発見された強磁性体 UGe2の超伝 導は約1.2GPaの圧力下で、1μ_B/Uという強磁性状態 で超伝導が実現している。本研究グループもごく最近、 強磁性体 Ulr においてキュリー温度 Tc が加圧により消 失する臨界圧力付近で超伝導が現れることを発見し た。最新の基礎科学ノート Vol. 11, No. 2, p. 70に紹介 したので詳細は省くが、常圧では Tci=46Kの強磁性体 であるが、加圧とともにキュリー温度が減少し、 1.7GPa付近で消失する。さらに加圧すると、第2の 強磁性相が現れ、このキュリー温度 Tc2も圧力とともに 減少し、臨界圧力 2.6GPa で消失する。この臨界圧力 付近で超伝導が出現したのである。圧力という実験手 段が電子状態を劇的に変化させ、新たな物質開発とな っているのである。

電気抵抗、磁化・磁化率、比熱などの測定は化合物 の基本物性を知る上で不可欠であるが、前述のdHvA 効果から伝導電子のフェルミ面の性質を微視的に知る ことができる。本研究グループはそういう実験手段を 持っている。また、先端基礎研究センターにはNMR (Walsted、神戸)、中性子散乱(目時)、µSR(Heffner、 髭本)を主な実験手段とする研究グループがあり、ま た関西研究所(SPring-8)には光電子分光のグループ も存在する。これまで大阪大学、東京大学物性研究所 等多くの大学との間で優れた共同研究の研究実績があ る。理論(堀田)グループからの刺激を受けながら、 これらの研究グループと協力し合い、研究を更に発展 させてゆきたいと思っている。