

■ PuRhGa₅ の単結晶育成と超伝導ウラン物質開発研究グループ ■ 芳 賀 芳 範^{*}Single Crystal Growth and Superconducting Properties of PuRhGa₅

Yoshinori HAGA

Research Group for Uranium-based Materials Research

Single crystals of an actinide superconductor PuRhGa₅ have been successfully grown. Anisotropic superconducting properties were clarified by magnetization measurements. Angular dependence of the superconducting upper critical field is explained by the anisotropic effective mass model, implying quasi-two-dimensional Fermi surfaces similar to those of a heavy fermion superconductor CeCoIn₅.

1. はじめに

アクチノイド元素やその化合物を特徴づけているのは、これらの元素が持つ $5f$ 電子である。同じく f 電子を持つランタノイドと比較すると、アクチノイドでは $5f$ 電子が原子内にとどまらず結晶中を遍歴したり、化学結合に関与したりと、物性に大きな影響を及ぼしている。筆者らはこれまでウランの純良な化合物を約 30 種類育成し、フェルミ面の性質、磁性及び超伝導の研究を行ってきた。特に、重い電子系超伝導体である CeCoIn₅ の興味深い性質に刺激されて、この物質と同じ結晶構造を持つ UTGa₅ (T: 8 ~ 10 族遷移金属) については、全ての化合物を育成し、フェルミ面の性質から磁性まで詳細な研究を行った。同時に、ウランから超ウラン化合物の電子状態の研究を展開したいと考え、約 3 年前にまずネプツニウム化合物を対象として研究に着手した。ウラン化合物に関するこれまでの研究実績に支えられて、ネプツニウム化合物の電子状態

の研究は急速に進展し、超ウラン化合物での初めてのドハース・ファンアルフェン信号観測につながった[1]。

PuCoGa₅ や PuRhGa₅ が、従来の重い電子系超伝導体に比べて 1 桁高い温度で超伝導を示すことを、米ロスアラモス国立研究所とドイツの欧州超ウラン元素研究所が発見した[2,3]。結晶構造は、上述の CeCoIn₅ や UTGa₅ と同じ正方晶である (図 1)。その転移温度 T_{sc} はそれぞれ $T_{sc} = 18.5$ K 及び 8 K であり、CeCoIn₅ の 2.3 K より約 1 桁高い。筆者らは、プルトニウム化合物の単結晶を育成することにより、異方性を含めた超伝導の基本的な性質を明らかにしたいと考え、昨年から PuRhGa₅ の研究を開始した [4,5]。

2. PuRhGa₅ の単結晶育成

試料作製は原研大洗研燃料研究棟において行った。原料として用いたプルトニウム金属を図 2 (a) に示す。通常、原子炉内の核反応により得られるプルトニ

* hagay@popsvr.tokai.jaeri.go.jp

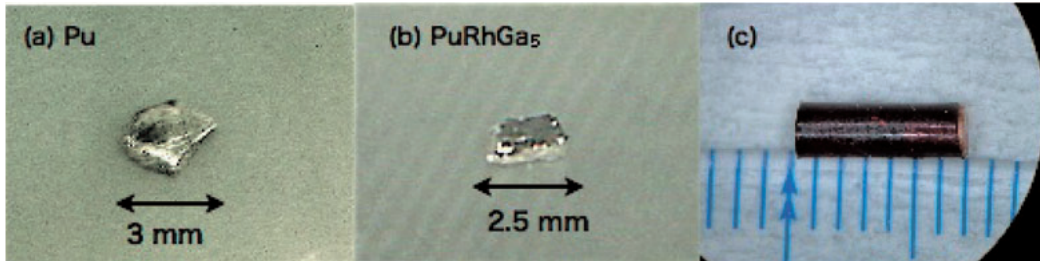


図2 (a) Pu 金属、(b) PuRhGa₅ 単結晶及び (c) 測定用密封試料

ウムは、半減期 14.4 年の ²⁴¹Pu を含み、極めて強い放射能を有する上その崩壊熱のために低温に冷やすのは困難である。今回用いた原料は、²⁴¹Pu を 0.3% にまで取り除いたものである。単体プルトニウムはきわめて活性な金属であり、空気中の酸素と反応する。酸化を防ぐため、また、その強い放射能を防ぐために、全ての作業をアルゴン循環グローブボックス内で行った。

PuRhGa₅ の単結晶は、これまでの UTGa₅ 単結晶育成の経験を生かして、ガリウムフラックス法により育成した。Pu、Rh 及び Ga を 1 : 1 : 20 の比でアルミ

ナるつぼに入れ、電気炉で 1,100°C まで加熱する。これを 12 時間かけて冷却することにより、液体ガリウムの中に PuRhGa₅ 単結晶を成長させた (図 2 (b))。この単結晶を用いて X 線回折実験を行って格子定数及び結晶方位を決定し、Wastin らの報告 [3] と一致した。

プルトニウムの α 崩壊に伴う発熱を逃がすため、得られた単結晶試料を銅棒に接着し、さらに図 2 (c) に示すようにカプトンチューブに密封し、これを測定試料とした。

3. PuRhGa₅ の磁性と超伝導

PuRhGa₅ の磁化率と逆磁化率の温度依存性を図 3 に示す。磁化率 χ は温度の降下に伴って増大し、約 9K で超伝導転移に伴って急激に減少して、負値に変化する

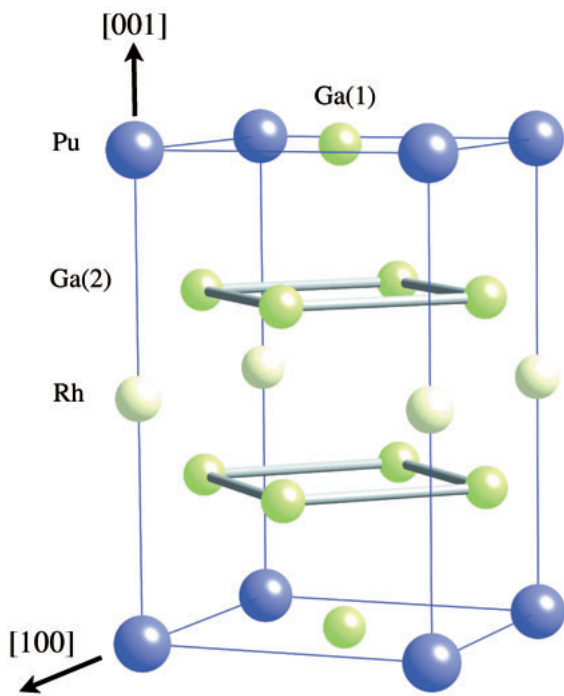


図1 PuRhGa₅ の結晶構造

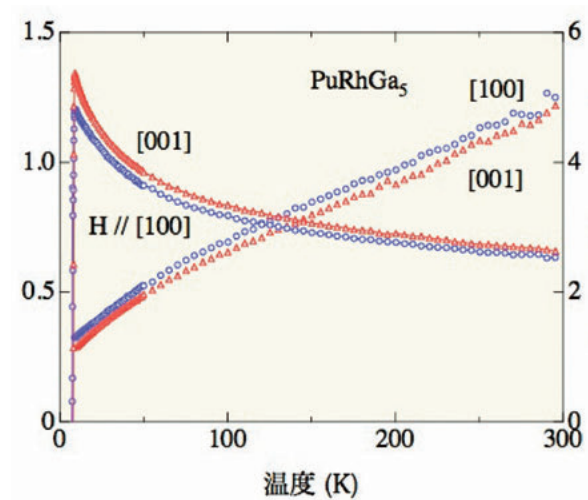


図3 PuRhGa₅ の磁化率及び逆磁化率

る。ここで、超伝導転移温度 $T_{sc} = 8.6 \text{ K}$ であり、Wastinらの報告[3]と一致する。単結晶で測定することにより、磁化率にはほとんど異方性がないことを示すことができた。また磁気秩序のない常磁性体であることを確認した。

磁化率の振舞いは、キュリー・ワイス則だけでは説明できず、図3から一見して分かるように、温度に依存しない定数項 χ_0 を付加する必要がある。図3に示した逆磁化率は、100 K 以上でキュリー・ワイス則が成立するように χ_0 を見積もった結果である。100 K 以上での逆磁化率の傾きから見積もった有効磁気モーメントは $0.85\mu_B/\text{Pu}$ であり、これは $\text{Pu}^{3+}(5f^5)$ の値に相当する。

磁化率は 100K 以下でキュリー・ワイス則からずれ、見かけ上の有効モーメントは減少するものの、磁化率は T_{sc} 直上まで増大し続ける。

図4は、超伝導混合状態における磁化過程である。混合状態での磁束のピンングのため大きなヒステリシスが観測される。このヒステリシスは、クリーンなウラン化合物超伝導体で見られるヒステリシスよりはるかに大きい。 α 崩壊によって生じた格子欠陥が磁束のピンングを引き起こしていると考えられる。

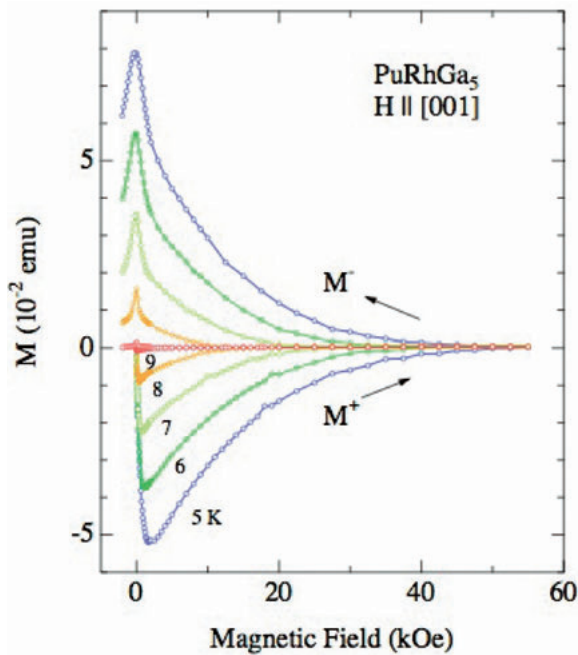


図4 PuRhGa₅の超伝導混合状態の磁化過程

磁化及び交流磁化率測定から求めた上部臨界磁場 H_{c2} の温度依存性を図5に示す。図5から分かるように、上部臨界磁場 H_{c2} には大きな異方性があり、[001] 方向に比べて [100] 方向で H_{c2} が大きい。この傾向は、CeCoIn₅ と良く似ている。PuRhGa₅ の H_{c2} は温度降下とともに直線的に増大するが、CeCoIn₅ では、常磁性効果のために低温で H_{c2} が飽和する。一方、PuRhGa₅ ではそのような傾向は見られないために、常磁性効果は小さいと結論できる。

図6は、一定温度における H_{c2} の角度依存性である。PuRhGa₅ では、5K で $H \parallel [001]$ では $H_{c2} = 65 \text{ kOe}$ であるのに対し、 $H \parallel [100]$ では 130 kOe と、約2倍の

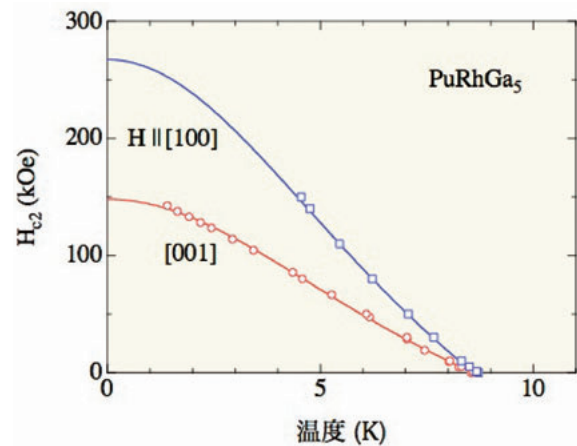


図5 PuRhGa₅の超伝導相図

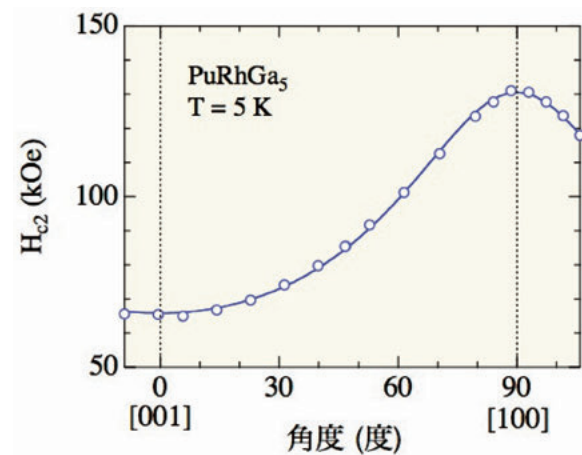


図6 PuRhGa₅の上部臨界磁場の角度依存性

異方性がある。 H_{c2} の異方性は、伝導電子の有効質量の異方性を反映していると考えられる。エネルギーバンド理論から、類似の物質の PuCoGa_5 のフェルミ面が、凸凹のあるシリンダー状をしていることから、 PuRhGa_5 の H_{c2} の異方性はこのようなシリンダーフェルミ面に由来すると思われる[6]。有効質量モデルで解析した結果、 $H \parallel [001]$ と $[100]$ での有効質量の比 m_c^*/m_a^* は PuRhGa_5 で 3.9 であり、準 2 次元フェルミ面が実験で観測されている CeCoIn_5 の 5.6 と同程度であることが明らかになった[7]。

本研究から求めた超伝導の基本的な性質を表 1 に示す。表 1 には、 CeCoIn_5 と PuCoGa_5 の超伝導の性質も示した。

PuRhGa_5 の単結晶に関する研究はこれが最初であり、初めて上部臨界磁場の異方性を決定し、常伝導状態での磁化率がほとんど等方的であることを明らかにした。また、この単結晶を用いた核四重極共鳴 (NQR) 測定にも成功し、異方的超伝導ギャップが存在することが明らかとなった[5]。これらの研究の背景には、数年にわたる UTGa_5 の研究の蓄積が生かされている。

UPt_3 や UPd_2Al_3 などのウラン化合物超伝導体と同じく、 PuRhGa_5 は Pu の $5f$ 電子が関与した常磁性体であり、異方的なギャップ形成にこの磁性が関与している可能性が大きい。また、これまでのウラン化合物の超伝導転移温度は $0.5 \sim 2\text{K}$ という低温であるが、 PuRhGa_5 は 8.6K と約 1 桁大きいことも注目される。フェルミ面が 3 次元の球状よりも準 2 次元系のシリンダー状の形状の方が転移温度が高くなることが理論的に指摘されており、このことと今回の一連の実験結果は合致する。

表 1 PuRhGa_5 、 PuCoGa_5 [5] と CeCoIn_5 [10, 12] の超伝導の基本的性質。

	PuRhGa_5		PuCoGa_5	CeCoIn_5	
	$H \parallel [100]$	$[001]$		$H \parallel [100]$	$[001]$
$T_c(\text{K})$	8.6		18.5	2.3	
$-dH_{c2}/dT(\text{kOe/K})$	35	20	59	240	110
$H_{c2}(0)(\text{kOe})$	270	150		116	50
$H_c(0)(\text{kOe})$	4.7			1.9	
κ_2	50	40		108	50

4. 最後に

この研究は、原研内外の多くの組織と人々の協力によって初めて達成することができた。試料作製、密封及び輸送には、エネルギーシステム研究部 (中島邦久、荒井康夫) とプルトニウム技術開発室 (阿部治郎) の協力を得て大洗研燃料研究棟で行った。物性測定は、東北大学金研大洗センター (青木大、本間佳哉、塩川佳伸) の協力のもと、先端基礎研究センターのメンバー (松田達磨、酒井宏典、徳永陽、神戸振作、R. E. Walsted、山本悦嗣、中村彰夫、大貫惇陸、安岡弘志) が、 α 崩壊のため日々低下し続ける T_c に追われつつ行った。燃料研究棟 OB である大道敏彦氏には、多くの貴重な助言を頂き、研究を円滑に進めることができた。最後に、プルトニウム化合物プロジェクトを立ち上げるにあたって尽力いただいた柴田猛順 前先端基礎研究センター次長に感謝します。

参考文献

- [1] D. Aoki, Y. Homma, Y. Shiokawa, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Haga, R. Settai, Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2608 (2004).
- [2] J. L. Sarrao, L. A. Morales, J. D. Thompson, B. L. Scott, G. R. Stewart, F. Wastin, J. Rebizant, P. Boulet, E. Colineau, G. H. Lander, *Nature (London)* **420**, 297 (2002).
- [3] F. Wastin, P. Boulet, J. Rebizant, E. Colineau, G. H. Lander, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S2279 (2003).
- [4] Y. Haga, D. Aoki, T. D. Matsuda, K. Nakajima, Y. Arai, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Homma, Y. Shiokawa, Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1698 (2005).
- [5] H. Sakai, Y. Tokunaga, T. Fujimoto, S. Kambe, R. E. Walstedt, H. Yasuoka, D. Aoki, Y. Homma, E. Yamamoto, A. Nakamura, Y. Shiokawa, K. Nakajima, Y. Arai, T. D. Matsuda, Y. Haga, Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1710 (2005).
- [6] T. Maehira, T. Hotta, K. Ueda, A. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 207007 (2003).

[7] R. Settai, H. Shishido, S. Ikeda, Y. Murakawa,
M. Nakashima, D. Aoki, Y. Haga, H. Harima,

Y. Onuki, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, L627
(2001).

