

# 高純度単結晶と高圧技術による URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の電子状態研究

Electronic states of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> studied using high-quality single crystal growth and high-pressure techniques

芳賀 芳範

アクチノイド物質開発研究グループ

- 高純度単結晶育成と高圧物性測定により、URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の隠れた秩序と超伝導の特性を調べました。
- 隠れた秩序相において、異常な電気抵抗が存在すること、及びこれが超伝導転移温度と密接な関係にあることを明らかにしました。



## 概要

重い電子系ウラン化合物として知られるURu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>は、17.5 Kで相転移を起こしますが、その起源は1985年の発見以来未だに解明されておらず「隠れた秩序」として知られています。本研究では、残留抵抗の小さい、純良単結晶を作製し、精密な電気抵抗測定を行った結果、隠れた秩序において異常な電気抵抗が存在する事、及びその大きさが超伝導転移温度と密接に関わっている事を明らかにしました。

本研究では、アクチノイド物質開発研究グループの松田達磨及び立岩尚之が主要な役割を果たし、フランス原子力庁及び大阪大学との共同研究として行われました。本成果の一部は、J. Phys. Soc. Jpn. 及び Phys. Rev. B に掲載されました[1, 2]。

## 1. 研究の背景

ウランやプルトニウムに代表されるアクチノイドは、原子力と密接に関係した元素です。これらは同時に、他の物質とはかなり異なる性質を持つ事が知られています。代表例は、プルトニウム単体金属で見られる構造相転移です。プルトニウムは、高温では通常の金属と同様、対称性の高い立方晶構造をとりますが、温度降下とともに6種類の異なる構造に変化し、室温では非常に対称性の低い単斜晶構造をとります。これらの挙動を支配しているのは、大きな自由度を持つ5f軌道の電子であると考えられています。原子は、構造変化を起こすことにより5f電子の縮退を解き、エネルギーを下げていると考

えられます。一方、原子が固定されている場合、5f電子は自ら何らかの秩序状態を作ろうとします。アクチノイドでしばしば見られる特異な超伝導や重い電子状態は代表的な例で、ここでは電子間の強い相関が重要な役割を演じており固体物理研究の重要な問題となっています。ここで紹介するURu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>は、17.5 K及び1.4 Kで起こる相転移を通じて電子系のエネルギーを下げています。1.4 Kの転移は超伝導転移である事がわかっていますが、17.5 Kの転移に関しては発見以来、四半世紀にわたって世界中で研究されているにも関わらず決定的な答えが得られていません。本研究では、この問題に、純良単結晶育成を通じて取り組みました。

## 2. 研究の経緯

URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>は、正方晶ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>型結晶構造をとるウラン化合物です。1985年に、17.5 K及び約1 Kで相転移が発見され、これらは比熱異常として観測されます(図1) [3]。1 Kでの相転移は超伝導である事がわかりましたが、17.5 Kの相転移では、秩序変数が発見されず、現在に至るまで決定的な証拠が得られていません。一方、電気抵抗の振舞いは秩序状態の性質を間接的に反映します。例えば、格子振動は温度の5乗に比例し、強い電子間散乱は温度の2乗に比例する寄与を与えます。しかも、電気抵抗は実験室で簡単に測定できる物理量です。ただし、このように詳細な議論を行うためには低温で精度のよい測定を行う必要があります。金属の場合、低温で電気抵抗に寄与するのは主として不純物による散

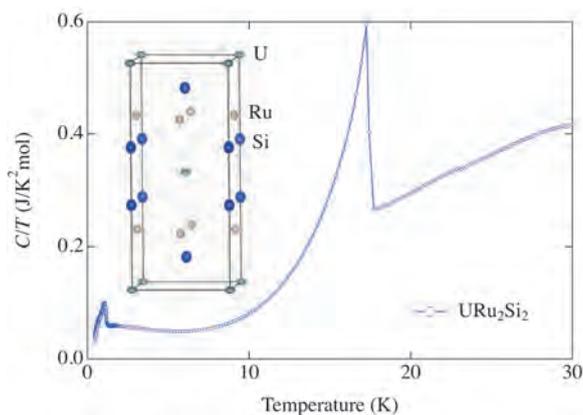


図1 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の結晶構造及び比熱の温度依存性

乱をもたらす残留抵抗です。残留抵抗が大きければ、その他の寄与を分離するのは極めて困難です。そこで、残留抵抗の小さい、すなわち不純物の少ない純粋な試料を作製する事が重要となります。

我々は、URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の隠れた秩序へのアプローチとして、電気抵抗の詳細な測定が手がかりになると考え、純良単結晶の作製と、極低温での電気抵抗測定を行いました。

### 3. 研究の内容

URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の単結晶は、超高真空 Solid-State Electrotransport (SSE) 法によるウラン金属の精製と単結晶育成手法及び超高真空下での熱処理を組み合わせて作製しました[1, 4]。この世界最高純度の試料を用いた試料で測定した電気抵抗を図2に示

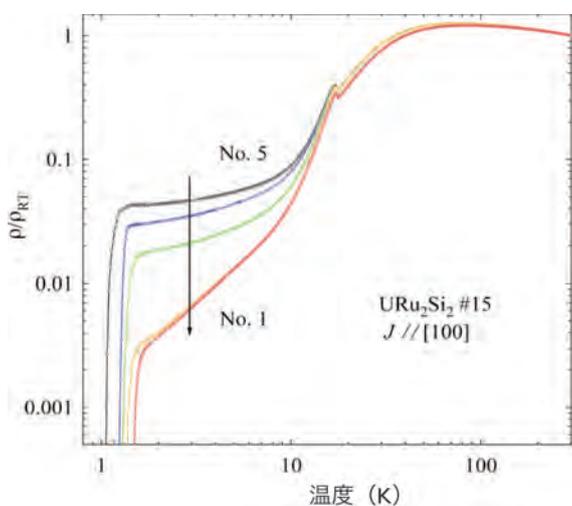


図2 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の電気抵抗の温度依存性  
純度の異なる5種類のURu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (No.1 ~ 5)の電気抵抗の温度依存性。No.1の低温における抵抗が最も小さく、高純度であることを示している。

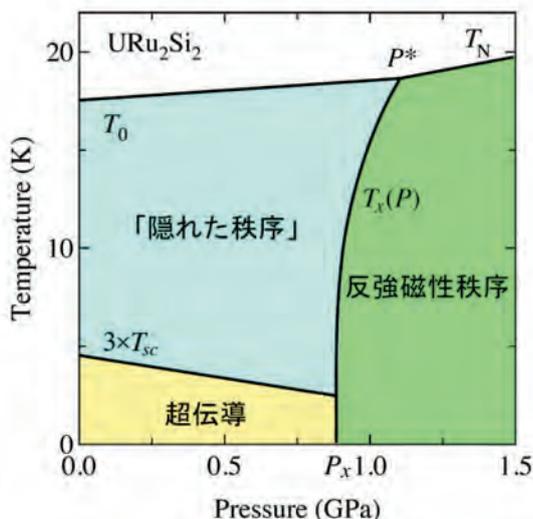


図3 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の圧力相図

します。電気抵抗の振舞いは従来の比較的残留抵抗の大きな試料、例えばNo. 5とは異なる事がわかります。これらの試料は、同じ条件で作った単結晶から取り出したものですが、取り出す場所によって残留抵抗の大きさが異なります。

従来の試料 (No. 5) の電気抵抗は、低温で他のアクチノイド化合物と同様に温度の2乗に近い振舞いをします。ところが残留抵抗の小さいNo. 1では、これから顕著にずれ始めます。この点に関する詳しい解析は後で示します。最初に述べたように、電気抵抗は秩序状態からの散乱を反映しており、これらが「隠れた秩序」解明への重要な鍵を提供する事は間違いないと思われます。

我々は、この研究をさらに発展させ、超高圧下で系統的に調べました[2]。図3にはURu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>の圧力相図を示します。圧力を加えるとともに、隠れた秩序の転移温度 ( $T_0$ ) 及び超伝導転移温度 ( $T_{sc}$ ) はゆっくり連続的に変化します。しかし、臨界圧力 ( $P_c = 0.8$  GPa) 以上で、これらは消滅し、反強磁性秩序が実現します。圧力を加える事により、系の状態を変化させたときの電気抵抗の振舞いを追跡する事が可能になります。

図4は一定圧力下における電気抵抗の温度依存性です。圧力を加えるとともに、超伝導転移温度以上の電気抵抗の振舞いに変化しています。この結果を解析した結果、電気抵抗が「正常」な成分と「異常」な成分に分解できる事を見いだしました。正常な成

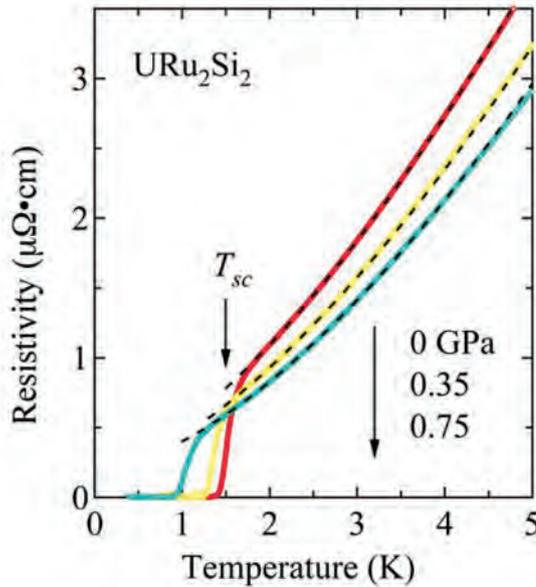


図4 圧力下における  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の電気抵抗の温度依存性

分は、電子間散乱に起因する  $T^2$  に比例する寄与を与えます。一方、これに加えて、温度  $T$  に比例する項が存在する事がわかりました。ここで議論している低温領域では格子振動の寄与は無視できるので、電気抵抗  $\rho$  は上記の2成分と残留抵抗  $\rho_0$  の和となります。

$$\rho = \rho_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 \quad (1)$$

図5 にそれぞれの寄与の圧力依存性を示します。「異常」な成分  $\alpha_1$  は、圧力とともに減少し、臨界圧力でさらに不連続に減少します。高压相で隠れた秩序が反強磁性相に置き換わった領域でも  $\alpha_1$  は有限の値をとりますが、これは一時相転移に伴い、反強磁性相の中に低压相（隠れた秩序相）が残留しているためと考えられます。残留相がほぼ消滅する 1.51 GPa では  $\alpha_1$  はゼロになるため、反強磁性相では異常な成分は存在しないと結論づけました。一方、 $\alpha_2$  は圧力に対してほとんど変化していません。これは両相で正常な電気抵抗に大きな変化がないことを意味します。事実、圧力下で両相のフェルミ面に大きな変化がないことがわかっており [5, 6]、本研究結果と矛盾しません。

さらにデータを詳細に調べたところ、興味深い事がわかりました。圧力とともに超伝導転移温度  $T_{sc}$  は変化しますが、 $T_{sc}$  における「異常」電気抵抗と「正常」電気抵抗の比 ( $\alpha_1 T_{sc} / \alpha_2 T_{sc}^2$ ) が圧力によらず一定であることがわかりました。実際、図6 に示すように、係数の比  $\alpha_1 / \alpha_2$  が  $T_{sc}$  と比例関係にあります。上で述べたように、正常成分  $\alpha_2$  はほぼ一定なので、この結果は、 $\alpha_1$  が  $T_{sc}$  に比例する事を意味しており、

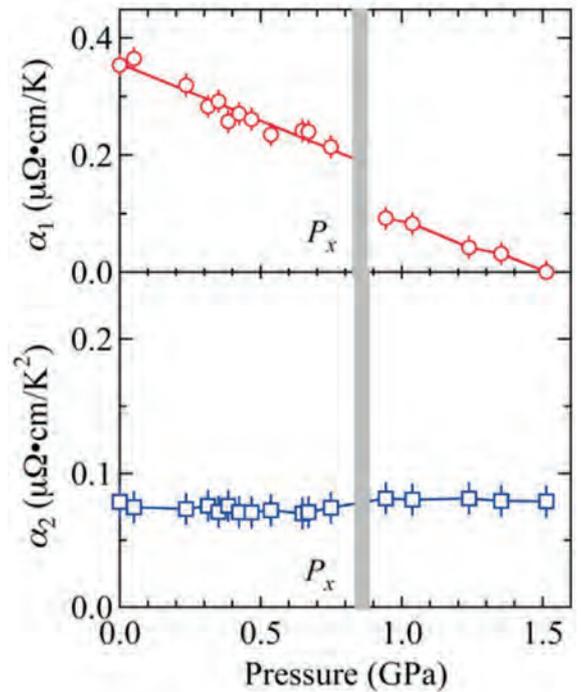


図5 電気抵抗における正常成分 ( $\alpha_2$ ) と異常成分 ( $\alpha_1$ ) の係数の圧力依存性

「隠れた秩序」の異常な電子散乱と超伝導が密接に関係している事を意味しています。

#### 4. 成果の意義と波及効果

本研究では、 $\text{URu}_2\text{Si}_2$  の長年の問題に、世界最高純度の単結晶試料を用いて取り組みました。その結果、隠れた秩序相において、電子系が異常な散乱を受けており、それが電気抵抗に反映されている事を明らかにしました。また、圧力技術と組み合わせ、異常な散乱は隠れた秩序相においてのみ観測される事、さらにその散乱強度は超伝導転移温度と強い相関がある事を明らかにしました。本研究により隠れた秩序の本質が明らかになった訳ではありませんが、温度に比例する異常な散乱は、隠れた秩序を特徴づける重要な情報であると考えられます。

実は、温度に比例する電気抵抗は銅酸化物超伝導体や重い電子系など、相関の強い電子系でしばしば観測されます。そして、散乱強度と超伝導転移温度の相関も示唆されています。一方、これらの物質では、構造相転移を伴わない対称性の低下が見られることがしばしばあります。銅酸化物超伝導体の擬ギャップ相はその代表例といってよいでしょう。「隠れた秩序」を含む、正体不明の秩序相は、 $\text{URu}_2\text{Si}_2$  だけでなく、強相関電子系の秩序形成、及びその超伝導発現に関わる一般的な特徴かもしれません。

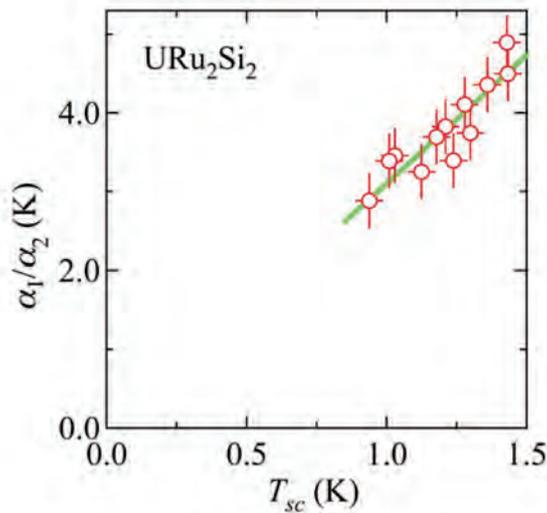


図6 電気抵抗における正常成分と異常成分の比と超伝導転移温度との関係。

また、本研究で得られた純良単結晶を用いて、新たな実験手段を用いた共同研究も進行しています [7-9]。測定技術の進歩により、今後あらたな知見が得られると期待されます。

## 5. 今後の予定

相関の強い電子により引き起こされる多様な秩序状態の解明は、固体物性研究の中でも重要なテーマです。ここで扱ったアクチノイドの5fに新たな環境を与えると、さらに未知の現象が見つかるかもしれません。新物質探索及びこれを様々な極限環境下におく事により、アクチノイドの新たな側面を探求して行きたいと考えています。

### 参考文献

- [1] T.D. Matsuda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 114710 (2011).
- [2] N. Tateiwa, *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 054516 (2012).
- [3] T.T.M. Palstra, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **55**, 2727 (1985).
- [4] Y. Haga *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 3604 (1998).
- [5] M. Nakashima *et al.*, J. Phys. : Condens. Matter **15**, S2011 (2003).
- [6] E. Hassinger *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 216409 (2010).
- [7] R. Okazaki *et al.*, Science **331**, 439 (2011).
- [8] R. Yoshida *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 205108 (2010).
- [9] I. Kawasaki *et al.*, Phys. Rev. B **83**, 235121 (2011).

