

# アクチノイド物質開発研究グループの主な成果

## Highlights of Research Group for Actinide Materials Science

ザッカーリ フィスク グループリーダー  
Zachary Fisk Group Leader



### 概要

アクチノイド物質開発グループでは、新物質探索、典型物質の超高純度単結晶育成を通じて、物質主導型物質科学を展開することを目的とする。実験手法は、精密結晶構造解析、及び極低温から室温にわたる熱力学量と磁気特性評価に加え、外部との協力を通じて行われる強磁場や分光測定である。我々の目的は、物質が織り成す物理現象を、その結晶構造及び電子状態にまで還元して理解することである。これを達成するため、元素毎にその電子状態が少しずつ変化するアクチノイド 5f 電子系、及びそれらと密接な関係にある希土類との比較を行う。

### 1. 研究の背景・経緯

アクチノイド元素の 5f 電子は、アクチノイド及びその化合物が示す様々な相転移において中心的な役割を演じている。アクチノイド化合物の 5f 電子は、局在的原子軌道から完全に遍歴的な状態まで変化しうるため、強相関電子系として盛んに研究されている 4f 希土類化合物と 3d 遷移金属化合物の電子状態を全て再現でき、極めて興味深い。従って、新物質を、圧力・磁場・極低温といった極限環境下で探索し、新現象を見いだすことには大きな意義がある。特に、新規な現象は、複数の平衡状態が低温で競合する場合に起こる。例えば超伝導と磁気秩序、あるいは磁気秩序と電荷密度波との競合、さらにはこれらが圧力や磁場等の外部パラメータで可変な場合である。既知の物質であっても、これを精製することにより新たな現象の発見につながることもある。不純物が深刻な影響を与える低温現象においては特に重要である。以下では、これらについて 5 年間の進展を報告する。

### 2. 研究の内容

我々の研究は、新物質合成、新物質及び既知物質の単結晶育成、及びエレクトロトランスポート法を中心とした高純度単結晶育成に基づいて展開される。

我々は新物質  $\text{URhIn}_5$  を発見、またその単結晶を育成した。この物質は、強相関電子系超伝導体として知られる  $\text{CeCoIn}_5$  及び  $\text{PuCoGa}_5$  と同じく  $\text{HoCoGa}_5$  型化合物の新しいメンバーである [1]。良く知られていた  $\text{NpGa}_3$  では新しい結晶構造を見だし、また新物質  $\text{Np}_3\text{Ga}_{11}$  を同定、報告した [2]。  $\text{UPt}_3$  と  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  では、エレクトロトランスポート法により極めて高純度の単結晶を得た。特

### Abstract

The program of the Research Group for Actinide Materials Science is based on materials driven physics, through the discovery of new materials, the growth of single crystals and the extreme purification of target materials. The experimental approach is precision single crystal structure determination plus the full range of thermodynamic and bulk magnetic property characterization between room temperature and dilution refrigerator temperatures, and outside collaborations for high magnetic field and spectroscopic measurements. The goal of the program is to correlate materials properties with materials structure and underlying electronic structure. This is approached through the variable of f-electron localization in actinide based material with close comparisons to related rare earth materials.

### 1. Background

5f electrons in actinide compounds play essential roles in various phase transitions in actinide compounds. 5f materials are particularly interesting because their f-electrons can vary in range of spatial extent from well localized to fully itinerant, enabling them to span the entire region of correlated electron behaviour lying between 4f and 3d electronic materials. Their electronic states can be modified by the chemical or physical environment around the 5f electrons. It is therefore interesting to investigate new materials under various conditions such as pressure, magnetic field or low temperature to find new phenomena. Particularly unusual properties arise when a competition between low temperature phases exists, for example between magnetic and superconducting or magnetic and charge density wave order, situations also sensitive to external variables such as pressure and magnetic field. The purification of a known compound also provides new

に後者は、長年にわたり精力的に研究が行われて来た隠れた秩序を持つ物質であるが、これまでで最高の残留抵抗比を実現した [3,4]。

アクチノイド及び希土類化合物で見られる強相関重い電子状態は、磁気モーメントと伝導電子間の近藤相互作用に起源を持つと広く認識されているが、直接的な実験的証拠は得られていなかった。我々は希薄磁性合金  $Ce_xLa_{1-x}Ru_2Si_2$  においてフェルミ面を検出することにより、高温での磁性不純物状態が、特性温度  $T_K$  を境に低温での重い電子状態に移り変わる様子を観測した [5]。一方で同型のアクチノイド化合物  $ThRu_2Si_2$  では、重い電子系  $CeRu_2Si_2$  と良く類似したフェルミ面を持つことを明らかにした [6]。これらの結果は、Ce の磁性 4f 電子が完全にフェルミ面に取り込まれ、その結果 Ce が  $ThRu_2Si_2$  の Th と同じく形式的に 4 価とみなせることを初めて示した。この結果は、我々が以前報告した  $ThRhIn_5$  のドハース・ファンアルフェン (dHvA) 効果の実験と良く対応する。すなわち、 $ThRhIn_5$  のフェルミ面は  $CeCoIn_5$  と本質的に同じトポロジーを持ち、このことは同時に  $CeCoIn_5$  の 4f 電子がフェルミ面に寄与していることを明らかに示している [7]。フェルミ面研究は Pu 金属間化合物へも展開され、 $PuIn_3$  からの信号検出に成功した [8]。

$URu_2Si_2$  の隠れた秩序状態における電子状態を、サイクロトロン共鳴により調べた。京都大学との共同研究である。これにより、有効質量が非常に大きく増大したフェ

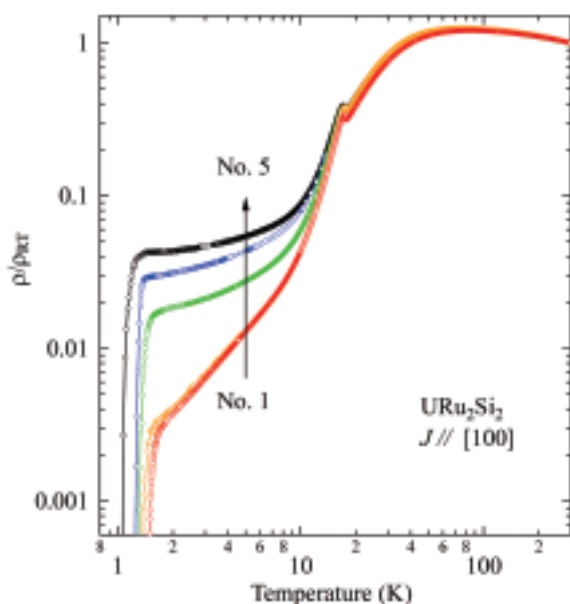


図1 1  $URu_2Si_2$  の電気抵抗の温度依存性

試料 No. 1 は極めて小さな残留抵抗を示し、不純物による散乱が小さいことがわかる。

Fig.1 Temperature dependence of electrical resistivity in  $URu_2Si_2$

The best sample No. 1 shows extremely small residual resistivity arising from impurity scattering.

insight particularly for phenomena occurring at low temperatures, where impurity disorder can deeply disturb and hence hide the intrinsic behavior. Here we report our progress in this program during the past 5 years.

## 2. Contents of the study

Our research is based on the synthesis of new materials, growth of single crystals of both new and known materials and the preparation of very high purity single crystals using solid state electro-transport.

We have discovered and grown single crystals of  $URhIn_5$ , a new member in  $HoCoGa_5$  structure which hosts the important highly correlated electron superconductors  $CeCoIn_5$  and  $PuCoGa_5$  [1]. A new structure was discovered in  $NpGa_3$ , as well as a new material  $Np_3Ga_{11}$  [2]. Extremely pure crystals of  $UPt_3$  and  $URu_2Si_2$  have been obtained by electro-transport refining, the latter single crystals having the highest residual resistance ratio ever reported for this heavily investigated hidden order material. [3,4]

While it is well recognized that strongly correlated heavy fermion behavior in rare-earth and actinide compounds has its origin in the Kondo interaction between magnetic moments and conduction electrons, the experimental proof of the participation of magnetic electrons in the Fermi surface has not been reported. Our Fermi surface studies in dilute alloys of  $Ce_xLa_{1-x}Ru_2Si_2$  were able to follow the evolution of the electronic state as a function of temperature, observing that the magnetic impurity state at temperatures higher than the characteristic temperature  $T_K$  changes into a heavy conduction electron at low temperatures [5]. Fermi surface studies on single crystals of  $ThRu_2Si_2$  found a Fermi surface topologically the same as that of the  $CeRu_2Si_2$  discussed above [6]. These results show for the first time that the Ce 4f electron is fully incorporated into the Fermi surface in this compound, showing Ce to have the same electron count as tetravalent Th in the isostructural  $ThRu_2Si_2$ . This result accords with our earlier finding de Haas-van Alphen Fermi surface experiments on  $ThRhIn_5$  whose Fermi surface has essentially the same topology as that of  $CeCoIn_5$ , showing cleanly that the Fermi surface of  $CeCoIn_5$  incorporates a full f-electron [7]. Fermi surface studies were also carried out in the Pu intermetallics  $PuIn_3$  [8].

The electronic state of  $URu_2Si_2$  in the hidden order state was investigated using cyclotron resonance in collaboration with Kyoto University [9]. Using this technique, Fermi surfaces with extremely large effective

ルミ面の検出に成功した。通常行われる dHvA 実験では検出不可能であった。さらに角度依存性から、フェルミ面が 2 回対称性を持つことがわかった。これは結晶の 4 回対称性を破っていることを示しており、最近の磁気異方性の異常と矛盾しない [10]。「超純良」 $\text{URu}_2\text{Si}_2$  単結晶の作製は、巨大なネルンスト効果を生み出すことが最近の測定により明らかとなった。その起源は時間反転対称性を破る特異な超伝導とも密接に関係している [11]。

$\text{URu}_2\text{Si}_2$  の隠れた秩序と超伝導に関しては、高分解能角度分解光電子分光 (ARPES) をはじめ、多くの共同研究を行った [12,13]。一方我々が行った高圧実験では、超伝導が圧力誘起反強磁性相までは及んでいないことを改めて示すとともに、低温での隠れた秩序相における電気抵抗が温度 ( $T$ ) に比例する項と  $T^2$  に比例する項の和で表されることを示した。さらに超伝導転移温度  $T_c$  が  $T$  に比例する項と比例関係にあることを示した [14]。

高圧下における磁気特性測定のために、セラミック製アンビルを用いた小型圧力セルを開発した。このセルは、市販の磁化測定装置 (カンタムデザイン社製) に取り付けられるように設計されている [15]。この圧力セルは、10 GPa を超える圧力を発生することができる。圧力は、f 電子の状態を操作する最も有効なパラメータの一つであり、この圧力セルは、非常に多くの情報を含む高圧磁気特性を、一般に利用される SQUID 磁化測定装置の限られた試料空間において可能にした、という点で物性研究に大きな進展をもたらした。圧力は、4f 系では、 $4f^1$  Ce と  $4f^{13}$  Yb とでは逆方向にはたらく。すなわち、圧力は Ce の 4f 電子を非局在化させるのに対し、Yb の 4f ホールを局在化する。その一方で Yb が圧力誘起超伝導を示さないのは Ce 化合物と対照的であり、謎として残されている。重い電子系超伝導という研究分野を切り開いた物質  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  には、同型の Yb 化合物  $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$  が存在する。単結晶による圧力磁気特性測定は、超伝導ではなく圧力誘起強磁性をもたらすことが明らかになった [16]。

圧力効果は、アクチノイド化合物に関しては希土類のように単純な法則に従わないようである。ウラン金属間化合物は、しばしば遍歴磁性を示し、それらは圧力によって増強される。我々が見いだした  $\text{URhIn}_5$  の反強磁性転移温度は圧力によって上昇し、高圧極限とみなされる  $\text{URhGa}_5$  の非磁性状態とは大きく異なる [1]。

金属絶縁体転移もまた、超伝導及び様々な物理現象と深く関わっており、興味深い。事実、高温超伝導銅酸化物および鉄系超伝導体は、ともに原子価からは絶縁体と見なせる物質群である。f 電子系における、金属絶縁体転移の探索も興味深いテーマである。我々はウラン化合物絶縁体  $\beta\text{-US}_2$  を調べ、圧力と磁場がともに金属絶縁体転移、同時に強磁性転移を引き起こすことを見出した [17,18]。

ウラン化合物強磁性体  $\text{UGe}_2$  及び  $\text{URhGe}$  において強磁性キュリー温度付近におけるスケールング則を実験的に決定した。精密な磁化測定から求められた臨界指数は理論的予測と大きく異なっており、強磁性と共存する唯一の強磁性体として知られるウラン化合物に対して新たな問題を提起した [19]。

mass were detected, where the conventional de Haas - van Alphen experiments were unable to detect these heavy masses. By measuring the angular dependence, the Fermi surfaces were shown to have two-fold symmetry, consistent with recent observations in magnetic anisotropy [10]. Surprisingly large Nernst effect was discovered in ultraclean samples of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  which is relevant to the unconventional superconductivity with time reversal symmetry breaking [11].

Numerous other collaborative studies including angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) have been carried out on our single crystals of  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  whose residual resistance ratio is the highest reported [12,13]. Our high pressure studies have shown *inter alia* that the superconductivity does not extend into the pressure induced magnetic state, and that the low temperature electrical resistivity in the hidden order state can be analysed into the sum of linear plus quadratic temperature ( $T$ )-dependent terms, and the superconducting transition temperature  $T_c$  is directly proportional to the coefficient of the pressure dependent  $T$ -linear term [14].

A miniature ceramic anvil cell has been designed and constructed for use in our commercial Quantum Design magnetometer [15]. This cell can achieve pressures in excess of 10 GPa. Pressure is one of the most useful parameters for manipulating f-electron behaviour, and this anvil cell is a significant advance in that it allows measurements of the very informative magnetic susceptibility to high pressures in the quite limited measurement space of the standard commercial SQUID magnetometer. In the rare earths, pressure acts oppositely on  $4f^1$  Ce and  $4f^{13}$  Yb, delocalizing the Ce f-electron but localizing the f-hole of Yb. It remains a mystery why Yb does not mirror the superconducting properties of Ce in its intermetallic compounds. The Ce compound which inaugurated the field of heavy Fermion superconductivity,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , has an isostructural, isoelectronic Yb isomorph,  $\text{YbCu}_2\text{Si}_2$ . Pressure experiments on single crystals of this material induced ferromagnetism, not superconductivity [16].

Pressure effects in actinide materials do not appear to follow simple rules. U intermetallics often show an itinerant magnetism that is strengthened by pressure. The antiferromagnetic ordering temperature of our  $\text{URhIn}_5$  crystals is raised by pressure, rather than being driven into a non-magnetic state similar to that found in isostructural and isoelectronic  $\text{URhGa}_5$  [1].

Metal-insulator transitions also have interest in their relationship to the occurrence of superconductivity as well as other interesting physical phenomena. The high  $T_c$  cuprates and pnictides are metals both derived from materials which can be classed as valence insulators. This makes it of interest to look for pressure and

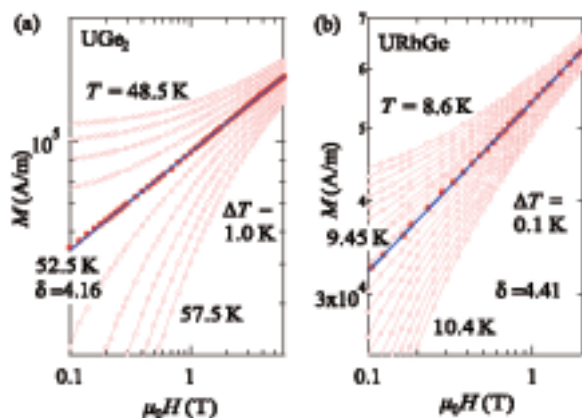


図2 ウラン化合物強磁性超伝導体  $UGe_2$  (a) 及び  $URhGe$  (b) の磁化  
これから得られる臨界指数は、既存の理論と大きく異なることがわかった。

Fig.2 Magnetization behavior in uranium ferromagnetic superconductors  $UGe_2$  and  $URhGe$

The critical exponents deduced from the data show anomalous behavior.

アクチノイド研究の重要な研究手段を新たに導入した。ロスアラモス国立研究所 Albert Migliori 博士と協力し、共鳴超音波分光法が可能となった。比較的単純な装置でありながら、1個の単結晶から、独立な弾性定数を全て、1分程度の短時間で決定することが可能である。弾性テンソルは、自由エネルギーの歪みに関する偏微分であり、物質及びその相転移の研究において基本的な物理量である。アクチノイド化合物の弾性定数はまだ系統的に調べられてはおらず、強相関f電子研究への新たなプローブとしての発展が期待される。

### 3. 成果の意義と波及効果

物質科学における根本的問題は、物質の性質とその構造との関係である。これは、部分的には、電子構造の実験的決定及び、物性が局所的な化学的構造や圧力・磁場、時には温度などの外部パラメータでどのように変化するかを調べることで明らかにされるであろう。その意味で、超伝導体がしばしば類似の結晶構造で実現しているのは興味深い。重い電子系及び鉄系超伝導体に代表される強相関電子系では、 $ThCr_2Si_2$  型結晶構造を持つ多くの超伝導体が存在する。 $HoCoGa_5$  型構造 (115 構造) 及び局所的によく似た正方晶では Ce、Np、Pu 系超伝導体が知られている。しかし、結晶構造を決定する化学結合のエネルギーに比較して、超伝導が極めて小さなエネルギースケールの現象であることを考慮すると、結晶構造と超伝導発現が相関しているように見えるのは、驚くべきことである。本グループの目的の一つは、アクチノイド化合物の電子構造が、同型の物質とどのように異なっているかをフェルミ面のトポロジーから明らかにしようとするものである。重要な発見の一つは、重い電子系 Ce 超伝導体において Ce の 4f 電子がフェルミ面に加わっていることを示したことである。アクチノイド超伝導体の 5f 電子がどのように振舞っているかは今後の課題である。

magnetic field induced metal insulator transitions in f-element materials, and this has been studied in single crystals of  $\beta-US_2$ , where both pressure and magnetic field can drive a metal-insulator transition [17,18].

An experimental determination of scaling relations has been performed near the ferromagnetic Curie temperature of  $UGe_2$  and  $URhGe$ . The detailed magnetic susceptibility experiments found a critical scaling behaviour differing significantly from theoretical predictions, adding further mystery to these uranium based materials which are the only ferromagnets showing superconductivity coexisting at lower temperatures [19].

An important capability that has been added to the laboratory in collaboration with Albert Migliori from Los Alamos National Laboratory is the measurement of the complete elastic constant tensor of mm-size single crystals using resonant ultrasound. This remarkably simple equipment can take a spectrum sufficient to determine the fourth rank tensor in less than one minute at a fixed temperature. The elastic tensor gives the strain derivatives of the free energy and so measures a property of fundamental value in the study of materials and their phase transitions. The elastic constant tensor database for actinide materials is small, and this capability adds a very useful new tool for our study of f-electron physics.

### 3. Importance of the result and its impact

The fundamental issue in materials is understanding the relationship between structure and properties. A part of this understanding will come from the experimental study of the electronic structure of compounds and how this depends on local chemistry as well as externally applied pressure, magnetic field and even temperature. It is an interesting observation that superconductivity often appears to favor certain structures. In correlated electron systems, the  $ThCr_2Si_2$  structure is host to many superconductors, both heavy Fermions and the high  $T_c$  pnictides. The  $HoCoGa_5$  structure and other closely related tetragonal structures host Ce, Np and Pu superconductors. This correlation seems surprising in that superconductivity is a very weak phenomenon when compared with the energy scales of chemical bonding determining structures. An aim of our experimental program has been to investigate the relevance of Fermi surface topology through comparing actinide with rare earth isomorphous materials. An important finding has been determining the full incorporation of Ce 4f electrons within the Fermi surface of Ce heavy Fermion superconductors. This remains to be shown for actinide superconductors.

While the database of known superconductors

現存する超伝導データベースからは、ある種の結晶構造が超伝導を好む傾向は読み取れるものの、実際に超伝導が発現するかどうかを結晶構造から予測できるレベルには達していない。驚くべきことであるが、Ce系重い電子系化合物の反強磁性量子臨界点近傍が、ほぼ確実に超伝導が起こるとわかっている唯一の例である。他のいかなる超伝導体でもこのような状況は存在しない。

重い電子系超伝導体Ce 115化合物には同型のPu化合物超伝導体PuCoIn<sub>5</sub>、PuRhIn<sub>5</sub>が存在する。最近の研究により、これらの超伝導体もまた量子臨界点近傍で発現することが明らかとなっている。一方でInをGaに置換したPuCoGa<sub>5</sub>は前者に比べて一桁高い超伝導温度18 Kを示すが、量子臨界点からは離れているように見え、一方で構造不安定性を示す。同じ結晶構造、しかもおそらく同じ電子構造を持つこれらのPu超伝導体が、なぜこのように異なる道をたどるのであろうか？

電子格子相互作用に基づく通常のBCS超伝導体では、強結合の極限で構造不安定性が $T_c$ の上限を決定している。Pu超伝導体は、超伝導を探索すべき物質群と、明らかに超伝導にならない物質群とをつなぐ位置にあるようである。超伝導は、物質が示す幅広い性質のごく一部ではあるが、ここで示した例は、結晶構造及び局所的化学環境によって支配されるf電子の非局在化がどのように物性を変化させるか、注意深く探究する必要性を示している。このことはまた、超伝導以外の物性、またはd電子系研究についても新たな視点を提供すると期待される。

磁気特性測定用のセラミックアンビル圧力セルは圧力の関数としてのf電子の挙動を調べる上で新たな情報を提供する。この技術は内外から多くの関心を集めている。

#### 4. 今後の予定

理論が発展してアクチノイドの挙動、及びそれらと希土類またはd遷移金属との著しい相違を説明しようとする現在、アクチノイドの物質開発研究は広く強相関電子系の理解とその応用に向けた先導的な取り組みとして重要な役割を果たすと期待される。

#### 参考文献 References

- [1] Y. Matsumoto, *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 045120 (2013).
- [2] Y. Haga *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80** Suppl. A, SA109 (2011).
- [3] Y. Machida *et al.*, Phys. Rev. Lett. **180**, 157002 (2012).
- [4] T.D. Matsuda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 114710 (2011).
- [5] Y. Matsuda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 054703 (2012).
- [6] Y. Matsumoto *et al.*, JPS Conf. Proc. **3**, 011096 (2014).
- [7] T.D. Matsuda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 064712 (2007).
- [8] Y. Haga *et al.*, J. Korean Phys. Soc. **63**, 380 (2013).
- [9] S. Tonegawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **109**, 036401 (2012).
- [10] R. Okazaki *et al.*, Science **331**, 439 (2011).
- [11] S. Tonegawa *et al.*, to be published in Nature Phys.
- [12] R. Yoshida *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 205108 (2010).
- [13] I. Kawasaki *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 054524 (2011).
- [14] N. Tateiwa *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 054516 (2012).
- [15] N. Tateiwa *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **82**, 053906 (2011).

shows that certain structures favor superconductivity, we still have no reliable predictor of the occurrence of superconductivity even in such structures. Most surprisingly, the one class of superconductors where we know exactly where to look for superconductivity is the Ce heavy Fermions at their antiferromagnetic quantum critical point. We know this for no other group of superconductors.

The Ce 115 heavy Fermion superconductors have very close analogues in Pu 115s made with In. We now know that these superconductors are also found in the vicinity of a quantum critical point. For the remarkably high 18K superconductor PuCoGa<sub>5</sub> we now have evidence that its superconductivity is not lying in the vicinity of a quantum critical point but near a subtle structural instability. How is it in these Pu isoelectronic isomorphous compounds evolve this way?

Conventional BCS superconductivity based on the electron-phonon interaction always has in the strong coupling limit a lattice instability limiting  $T_c$ . The Pu superconductors appear to now offer a path connecting what one can argue is terrain where we know how to find superconductors with terrain where we definitely do not. While superconductivity presents a rather small portion of the spectrum of material response of technologic interest, our example suggests that the evolution of properties with f-electron delocalization as dictated by crystal structure and local chemistry can be carefully tracked in this situation. This holds the promise of new ways of looking at properties other than superconductivity as well as extension to d-electron materials.

The high pressure ceramic anvils for magnetic susceptibility measurements add an important new capability for determining f-electron behavior as a function of applied pressure. This advance has attracted numerous inquiries.

#### 4. Perspectives

At a time when theory is now becoming competent to address actinide materials and the quite startling differences that separate the actinide materials from the 4f materials on one hand and the d-electron materials on the other, actinide materials research can be seen as having a very important role to play in leading to new approaches to the understanding and utilization of strongly correlated electron materials.

- [16] N. Tateiwa *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 035127 (2014).
- [17] N. Tateiwa *et al.*, JPS Conf. Proc. **3**, 011086 (2014).
- [18] E. Yamamoto *et al.*, JPS Conf. Proc. **3**, 011095 (2014).
- [19] N. Tateiwa *et al.*, Phys. Rev. B **89**, 104518 (2014).