

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19540386

研究課題名（和文） f 電子系における多極子秩序探索のための新手法の開発

研究課題名（英文） Development of new experimental technique for searching multipole order-parameters in f-electron systems

研究代表者

稲見 俊哉 (INAMI TOSHIYA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号 30354989

## 研究成果の概要：

共鳴 X 線回折実験は希土類化合物やアクチノイド化合物の 4 f、5 f 電子系における多極子秩序を検出する極めて強力な手法として知られているが、現実的には逆空間全体を走査できないという欠点を抱えている。本研究では X 線構造解析で広く用いられている振動写真法を共鳴 X 線回折実験に適用することによりこの問題を克服し、共鳴 X 線回折実験による多極子秩序検出の一般的手法を確立することを目的とした。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,900,000	570,000	2,470,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：四極子秩序、共鳴 X 線散乱、振動写真法

## 1. 研究開始当初の背景

4f、5f 電子系における多極子秩序は近年多くの研究者の耳目を集めている。これは、(双極子秩序を伴わない)純粋な八極子秩序の存在が、共鳴 X 線回折実験により、2002 年に  $\text{NpO}_2$  において強く示唆されたこと、2005 年に  $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$  において明確に示されたことの 2 点が大い。

多極子秩序とは、良く知られている電荷秩序(単極子)、磁気秩序(双極子)の上のランクの電子自由度の空間的な自発的整列のことで

あり、四極子秩序とは(球対称でない)異方的な電荷密度分布の空間整列に対応する。さらに、八極子秩序では磁気双極子密度がイオン周りに正負に分布した状態が空間整列することになる。

四極子秩序が 4f 電子系において間々あるものという理解はこれまでもあったものの、八極子といったエキゾチックな秩序状態が 4f、5f 電子系の基底状態として実現しているという上記の発見や、さらに十六極子秩序の存在を示唆する理論計算、加えて、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$

において超伝導の発現機構として四極子揺らぎが提案されるなど、多極子に関わる物理は大きく拡大している状況であった。

## 2. 研究の目的

多極子秩序を観測する方法としては、共鳴 X 線回折が極めて有力な手法である。核磁気共鳴法や超音波吸収は、多極子秩序の存在や秩序する多極子の対称性について重要な知見をもたらすものの、空間的にどのように多極子が配列しているかということをはっきりとできる点においては回折法の右に出る手法はない。

共鳴 X 線回折は、通常の X 線回折に加えて、X 線のエネルギーを問題とする原子の内殻励起のエネルギーに合わせることで、特定元素の特定電子軌道に対する感受率を上げる手法である。これにより、通常の X 線回折では電子密度の空間分布が得られるのに対し、共鳴 X 線回折では問題とする原子の電子自由度の空間配置が得られる。

この手法が f 電子系の多極子秩序の検出に有用であるという実験は、最初に  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  の四極子秩序に対して我々のグループにより行われ、その後、 $\text{HoB}_2\text{C}_2$ 、 $\text{CeB}_6$ 、 $\text{NpO}_2$ 、 $(\text{LaCe})\text{B}_6$ 、 $\text{UPd}_3$ 、スクッテルダイト化合物等々、様々な物質に展開されている。ところが、多極子秩序が疑われながらも現在まで回折法で何も検出できていない幾つかの化合物が存在する。

例えば  $\text{URu}_2\text{Si}_2$  は、1980 年代後半から研究されている物質で、 $T_c=17\text{K}$  に比熱に大きな異常を示して相転移し、この温度以下で四極子秩序や八極子秩序の可能性が議論されている。我々のグループを含む幾つもの研究グループが共鳴 X 線回折実験を行ったものの、現在まで秩序パラメータの検出に到っていない。なんらかの電子自由度の秩序であることに疑いはなく、従って、共鳴 X 線回折実験がなにがしかの信号を検出する筈である。にも関わらず何も測定にかからないのには相応の理由があると考えられる。

一つのヒントは最近見出された  $\text{PrPb}_3$  の非整合四極子秩序である。四極子は格子と強く結合するために、格子と整合した秩序構造をとると考えられて来た。しかし非整合四極子秩序の発見は、この「常識」が間違っており、多極子の空間配列に対し、もっと多くの可能性を考慮しなくてはならないことを示した。通常の共鳴 X 線回折実験では高い蛍光バックグラウンドから回折シグナルを分離するために、どうしてもピン先で広大な逆空間をなぞるような測定になり、せいぜい対称性の高いライン上しか測定できない。実はほとんどの逆空間は未探索のままなのである。こういった逆空間を網羅するような測定方法としては、大型の 2 次元検出器を用いた振動写真

法が知られており、本研究では、共鳴 X 線回折法に振動写真法を応用し、これを秩序パラメータが未発見の多極子秩序物質に適用することにより、その秩序パラメータを検出することを第一の目的とし、これにより、4f、5f 電子系における多極子秩序検出の一般普偏的方法論を構築するものである。

## 3. 研究の方法

振動写真法は X 線構造解析に広く用いられている手法であり、広い逆空間に散らばる回折ピークを漏れなく観測する方法として確立している。主要な構成要素は、空間分解能のある大型の 2 次元検出器と試料回転機構の 2 つであり、[2 次元面での観測]+[試料回転]により 3 次的に逆空間を走査できる。一般に、空気散乱と冷凍器容器からの散乱によるバックグラウンドを如何に少なくするか装置の要となっている。

共鳴回折実験に振動写真法が適用されて来なかったのは、X 線エネルギーを吸収端に合わせるため高い蛍光バックグラウンドが生じ、微弱な共鳴回折ピークは埋もれてしまうからである。通常、信号と蛍光の比は 1:1 程度であり、従来のイメージングプレートを用いた装置で現実的な 1 度程度の試料回転による角度積分を行うと、S/N は容易に 1:100 程度に悪化する。

この問題は CCD のような読み出し時間の短い 2 次元検出器を使用し、積分範囲を小さくして S/N を改善することにより解決される。本研究では、SPring-8 の検出器グループが開発した PILATUS 検出器を用いる。この検出器は 0.2mm ピッチの Si ダイオードアレイであり、一光子計測ができるので CCD よりノイズが少ない点が有利である。

## 4. 研究成果

平成 19 年度は、比較的容易な試料として、17K で磁気相転移を起こす  $\text{GdPd}_2\text{Al}_3$  を用いて測定系の構築・確認を行った。 $\text{GdPd}_2\text{Al}_3$  の磁気構造はおおよそ変調ベクトル  $(1/3, 1/3, 0)$  で表される長周期ヘリカル構造である。実験は大型放射光施設 SPring-8 の原研専用ビームライン BL22XU を用いて行った。試料は閉サイクル型の冷凍器のクールドヘッドに貼り付け、冷凍器は試料の c 軸が鉛直方向になるように水平振りの回折計に取り付けた。実験では、まず、X 線のエネルギーを Gd の L2 吸収端 (7.930keV) に合わせ、通常のポイント検出器を用いて磁気散乱を観測し、その共鳴エネルギー、逆空間での位置、回折強度を確認した。共鳴エネルギーは 7.934keV で、 $Q=(2/3, 2/3, 0)$  でのピーク強度は毎秒 8000 カウントであった。続いて、2 次元検出器 (PILATUS-100K) を試料近く (カメラ長 140mm) に設置し、試料を c 軸まわり

に0.05度ステップで35度回転させ、合計701枚の二次元イメージを撮影した。露光時間は1秒であった。これにより、広い逆空間を共鳴回折条件で走査できた。測定は転移点以下の8Kと転移点以上の20Kで行った。

実際に測定をしてみると、予想に反して、磁気散乱は比較的容易に観測できることが分かった。ある程度強度のある磁気散乱ピークであれば、高い蛍光バックグラウンドや冷凍器のBe窓からの散乱に紛れることなく明確に観測することができた。しかしながら、弱いピークに関しては、ノイズを落とす操作が有効である。図1(a)にもっともS/Nが悪かった2/3 5/3 0ピークの結果を示す。図1(a)が8Kで測定した生データであり、約700カウント/秒のピークは、約1500カウント/秒のバックグラウンドやベリリウム製冷凍器外壁からのリング状・スポット状のノイズのため全く分からない。しかしながら20Kで測定したデータをバックグラウンドとして差し引くことによりS/Nが向上し、 $x=138, y=118$ の位置に磁気散乱ピークをはっきりと確認できるようになる。

こうして作った701枚の差分イメージから(HK0)逆格子面の強度マップを作成したものを図2に示す。(00L)方向には各イメージの $y=111$ から $y=140$ の領域を足し合わせてある。平面ディテクタの補正をしていないので、座標にはずれがある。赤い線はBrillouin境界を表しており、若干右下に見えていない領域があるものの、ほぼBrillouinゾーン全体を観測できていることが分かる。また、心配されていた冷凍器容器からの散乱も、若干残っているものの、差分を取ることで、思ったよりも影響がないことが分かる。

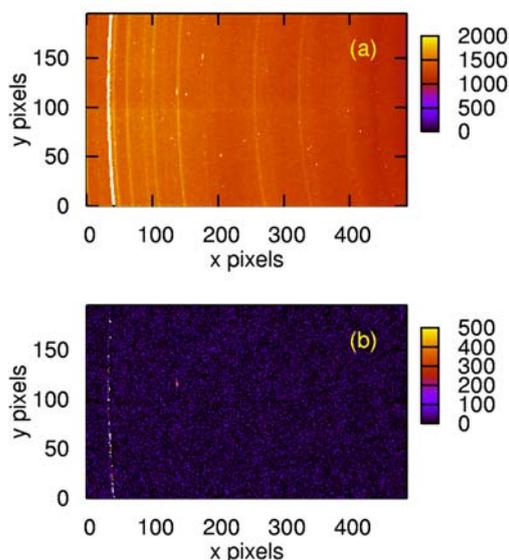


図1:(a)8Kで撮った生データ。(b)8Kのデータから20Kのデータを引いたもの。

このテスト実験の結果からS/Nを評価してみると、まず、図1(b)のノイズの分布は標準偏差 $\sigma=60$ カウントのガウス分布で表されることが分かる。よって $2\sigma$ が検出限界とすると120カウントとなる。PILATUS検出器上では(2/3,2/3,0)のピーク強度は2300カウントであったので、その1/20が検出限界である。ポイント検出器では(2/3,2/3,0)のピーク強度は8000カウント/秒で、110反射の強度は約 $3 \times 10^8$ カウントと見積もられ、また110反射は最も強い反射のうちの1つなので、 $8000 \times 1/20$ と $3 \times 10^8$ の比、約10の $-6$ 乗がPILATUS検出器を用いた今回の振動写真法の検出限界と評価できる。一方通常のポイント検出器を用いた共鳴X線回折実験の検出限界はおおよそ10の $-7$ 乗と見積もられるので、振動写真法は広い逆空間を走査できる利点と引き換えに、感度の点では10倍ほど劣ることになる。

ここまで、テストサンプルによる評価結果をまとめると、(1)回折ピークは容易に認識できる、(2)PILATUS-100Kの特徴であるバックグラウンドとの差を電子的にとるという操作によりS/Nが上がり、さらに識別が容易になる、(3)心配された冷凍容器からの散乱はそれほど気にならない、(4)ノイズの見積もりを行いS/Nの評価ができた、等の結果を得た。これにより、当初目的とした共鳴回折振動写真法の測定系が構築できたと結論した。f電子系の多極子秩序に対して、特にその秩序ベクトルが不明な場合に有力な測定手法が確立できたといえる。

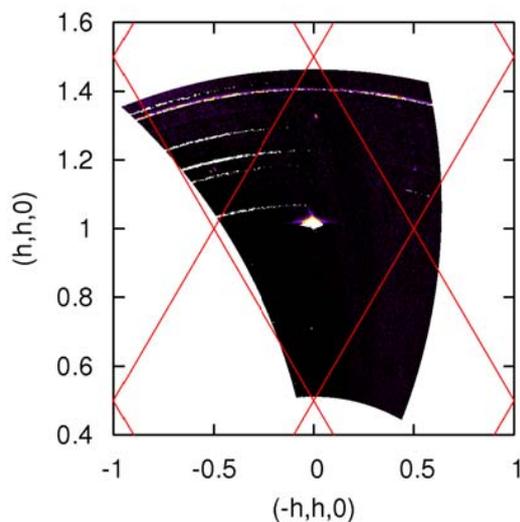


図2:8Kのデータから20Kのデータを引いた差分データから再構成した(HK0)逆格子面。中央の強いピークは110格子反射。赤い線がBrillouinゾーン境界を示す。(5/3,2/3,0)、(2/3,2/3,0)、(4/3,4/3,0)、(2/3,5/3,0)に磁気反射が確認できる。

平成 20 年度は、まず、これらの結果をオンラインで開かれた低温国際会議(LT25)及び盛岡で行われた日本物理学会でポスター発表し、多くの f 電子系の研究者から評価を得た。

さらに本手法を研究目的でも述べた多極子秩序の存在が疑われながら未だ秩序パラメータが不明な物質 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>に実際に適用し、その秩序パラメータの探索を試みた。実験は同じくビームライン BL22XU を用いて行った。試料は同様に閉サイクル型の冷凍器のコールドヘッドに貼り付け、冷凍器は試料の a 軸が鉛直方向になるように水平振りの回折計に取り付けた。実験では、まず、X 線のエネルギーを U の M4 吸収端(3.728keV)に合わせ、通常のポイント検出器を用いて共存する微弱な磁気散乱を観測し、その共鳴エネルギー、逆空間での位置、回折強度を確認した。共鳴エネルギーは 3.725keV で、003 反射のピーク強度は約 50 カウント/秒であった。続いて、PILATUS-100K をカメラ長 90mm に設置し、試料を a 軸まわりに 0.03 度ステップで試料角  $\omega$  を 4.98 度から 42 度まで回転させ、温度 8K で、合計 1235 枚の二次元イメージを撮影した。同じことを 20K でも行い、差分イメージを得、共鳴散乱の探索を行った。

微弱な 003 磁気反射が PILATUS 上でもかろうじて観測できる S/N を得ることが出来たが、残念ながら、それ以外の共鳴回折ピークを逆空間のどこにも見出すことができなかつた。否定的な結果ではあったが、非整合位置にも共鳴散乱は現れない、ということを実証することができ、URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の研究の上では一定の成果になったと考えている。

#### 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 1 件)

- (1) T. Inami, H. Toyokawa, N. Terada, H. Kitazawa, 「Oscillation photography applied to resonant x-ray diffraction」、Journal of Physics: Conference Series、150、(2009)、042069-1-4、査読有

[学会発表] (計 3 件)

- (1) 稲見俊哉、寺田典樹、北澤英明、豊川秀訓、「回転結晶法を用いた共鳴 X 線回折実験」、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、岩手大学上田キャンパス
- (2) T. Inami, H. Toyokawa, N. Terada, H. Kitazawa, 「Oscillation photography

applied to resonant x-ray diffraction」、25th international conference on Low Temperature Physics、2008 年 8 月 7 日、アムステルダム

- (3) 稲見俊哉、寺田典樹、北澤英明、「GdPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の共鳴磁気 X 線回折実験」、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 24 日、近畿大学

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

稲見 俊哉 (INAMI TOSHIYA)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号 30354989

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし