

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月11日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21244056

研究課題名（和文） 極低温共鳴 X 線回折による多重極子複合自由度の観測

研究課題名（英文） Observation of multipole orders by resonant x-ray diffraction at very low temperatures

研究代表者

松村 武 (MATSUMURA TAKESHI)

広島大学・大学院先端物質科学研究科・准教授

研究者番号：00312546

研究成果の概要（和文）：

強相関電子系物質におけるスピン・軌道の複合自由度が低温で示す様々な新奇秩序現象を研究する上で極めて強力な実験手法である共鳴 X 線回折実験を、最低温度 0.6 K、磁場 8 T の環境で行うことができるシステムを Spring-8 の日本原子力機構ビームライン BL22XU に構築した。典型 3 物質 Ce<sub>0.7</sub>La<sub>0.3</sub>B<sub>6</sub>、PrPd<sub>3</sub>S<sub>4</sub>、DyPd<sub>3</sub>S<sub>4</sub> について実験を行い、いずれも f 電子の多極子自由度が密接に関与した秩序を形成していることを観測した。

研究成果の概要（英文）：

We have constructed an experiment system for resonant x-ray diffraction at very low temperatures down to 0.5 K and in magnetic fields up to 8 T at the JAEA beamline BL22XU in Spring-8. Using this system, we can study various kinds of exotic ordering phenomena of spin-orbit degrees of freedom appearing at low temperatures in strongly correlated electron systems. We have performed experiments for three typical samples of Ce<sub>0.7</sub>La<sub>0.3</sub>B<sub>6</sub>, PrPd<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, and DyPd<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, and have observed multipole ordering phases of f electrons.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	30,100,000	9,030,000	39,130,000
2010 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2011 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	36,100,000	10,830,000	46,930,000

研究分野：磁性

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：強相関電子系，磁性，低温物性，多極子，共鳴 X 線回折

## 1. 研究開始当初の背景

近年、f 電子のスピン・軌道複合自由度である多極子の自由度が改めて注目されている。それは、多極子が多彩で神秘的な秩序現象をもたらすと同時に、重い電子状態や超伝導のような電子の遍歴性に関係した現象でも重要な役割を担っていることがわかって

きたからである。その多極子効果の典型的な現れである多極子秩序状態を調べる上で、極めて強力な実験手法が共鳴 X 線回折である。中性子回折では観測が困難な電気四極子や磁気八極子のような自由度の秩序が共鳴 X 線回折では直接観測にかかる。しかし、(Ce,La)B<sub>6</sub> 系、RPd<sub>3</sub>S<sub>4</sub> 系、希土類スカッテ

ルダイト, R3Pd20Si6 クラスレート系など, 多くの興味ある典型的多極子秩序を示す物質では, 相転移温度が 2 K 以下であり, 冷凍機で到達できる最低温度の制約により, これまで国内ではこれらの物質の研究ができなかった. 海外では ESRF で Ce0.7La0.3B6 が 1.4 K 以下で示す未解明の秩序相の観測に成功しており, 国内でも最低温度 0.7 K 程度までの実験が簡便にできるシステムが望まれていた.

## 2. 研究の目的

局在 f 電子系における多極子秩序を共鳴 X 線回折を用いて直接観測し, 多極子がもたらす多彩な秩序相のミクロな機構解明を目的とし, 本研究では次の 3 点を達成することを目標とする.

- (1) 日本国内ではまだ不可能な, 最低温度 1K 以下での共鳴 X 線回折実験を可能にする.
- (2) 超電導マグネットを用いた磁場中での測定により, 双極子から高次多極子までが複合的に誘起される様子を調べる.
- (3) 極低温・強磁場という, 試料の回転 (方位角依存性の測定) ができない条件下でも多極子秩序変数の決定を可能にするため, 試料ではなく, 入射 X 線の偏光ベクトルを回転させる移相子システムを導入し, それを使った観測手法と解析方法を確立させる.

以上 3 点のうち, 本課題の予算が担当するのは(1)(2)である. ターゲットとする物質は, ESRF で観測がなされたものの真の意味での解決はなされていない Ce0.7La0.3B6 を筆頭とし, 一連のシリーズ物質として最近特に注目されている RPd3S4 系 (R は希土類), 希土類スクッテルダイト, TmTe である. いずれも相転移温度が 2 K 以下であり, また磁場効果も重要な物質群である.

## 3. 研究の方法

液体ヘリウム冷却による X 線回折実験用 8 T 超電導マグネットを初年度の経費で導入する. このマグネットの試料スペース (最低温度 1.5 K) に挿入する 3-He 循環型冷凍機を自作し, 最低温度 0.7K での実験を目指す. 放射光リングからのビームは水平方向の直線偏光であり, 試料によって散乱・回折された後, 偏光状態が変化する. この変化を偏光解析装置で調べる. また, 試料を回転させる代わりに, 入射ビーム側に挿入される移相子システムを使って入射ビームの偏光方向を回転させ, 回折ビームの偏光解析と合わせた測定によって秩序変数の同定を行う. システムの概念図を図 1 に示す.

2009 年度には, 3He クライオスタットの設計, 製作を広島大で行い, 完成したものを Spring-8 に持ち込む. 2010 年度には

Ce0.3La0.7B6, PrPd3S4 など筆頭に, いくつかの典型物質の測定を行う. その結果を基に研究のターゲットを絞り, 2011 年度には一定の成果が出せるよう, 仕上げの実験を行う.

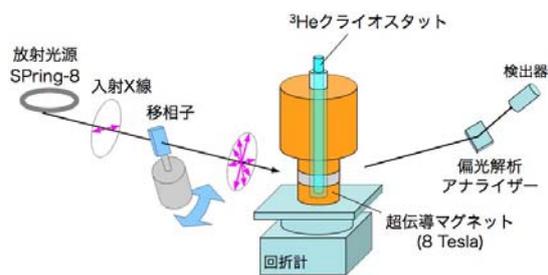


図 1: BL22XU に構築するシステムの概念図

## 4. 研究成果

(1) 本研究課題の最大の成果は, 最低温度 0.6 K まで到達できる X 線回折実験用の 3He クライオスタットが完成し, 実際の精密な実験に比較的簡便に利用できるレベルに仕上がったことである. 3 種類の物質について共鳴 X 線回折実験が行われ, 共鳴信号を観測することに成功したことで, 今後この装置を用いた研究が大きく展開するものと期待される.

まず, X 線回折用 3He クライオスタットについて述べる. 本課題が採択された 2009 年度の 8 月から早速 X 線回折実験用の 3He クライオスタットの設計に着手し, 9 月から試作機の製作を開始した. 11 月に実験室の試作機で最低温度 0.4 K が達成できることを確認した後, 2009 年度末にかけて X 線回折用クライオスタット 1 号機の製作を行った. 製作の詳細な過程はホームページに公開してある. 合わせて, 3He ガスハンドリングシステムの製作を研究協力者である大学院学生が行った.

図 2 に示すのは, ある試料で実際に行った測定での温度コントロールの様子である. X 線回折で精密なデータをとるには, 測定中

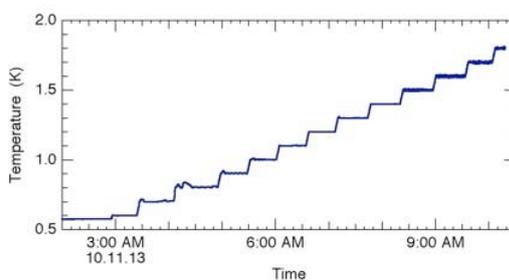


図 2: 測定中の温度コントロールの様子  
本課題で製作した装置はこの要求を十分に満たすものになっていると言える.

に温度が変化してはならず、ずっと一定にキープされている必要がある。この測定では、各温度で約 30 分間かかる測定を行い、0.6 K から 1.8 K まで 0.1 K ずつ温度を上げながら測定を行っている。この間、約 8 時間にわたって温度の急変があってはならない。

(2) このような実験システムで重要なポイントの一つに、実験準備から実験開始、測定、終了後の後片付けに至る全プロセスの作業をいかに効率よく行えるか、という点がある。到達温度や磁場が優れていても、準備作業に多大な時間と労力がかかったり、実験作業が複雑であったり、運転コストが高くついたりすると、実験をやるという気力自体が減退したり、実験の都合がつかなくなってしまうといった事態も起こりかねない。実験期間中だけ出張して実験するようなシステムではなおさらである。本システムは、このような点にできる限り配慮し、極力効率よく実験をできるような様々な工夫をこらした。

図 3 は実験の様子を示す写真である。液体ヘリウム冷却の超電導マグネット、および  $^3\text{He}$  ガス系を扱うための準備として、実験開始日の前々日の夜から作業を始め、前日は終日冷凍機関係の準備作業となるが、これは極低温・強磁場という極端条件と引き換えにやむを得ない作業であろう。その他の点では、温度調節のためのバルブ操作、試料の回転、試料の高さ方向の位置調整は、すべてモーター駆動となっていて、実験ハッチの外からパソコンで操作できるようになっている。また、超電導マグネットに使われる液体ヘリウムも非常に蒸発量が少なく、初期冷却にかかるヘリウムの量も少なく済み、100L で 5 日間の実験が可能であり、コスト的にも比較的気軽に実験が行える状況になっている。



図 3 : 実験の様子

(3) 本システムを用いて  $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$ ,  $\text{PrPd}_3\text{S}_4$ ,  $\text{DyPd}_3\text{S}_4$  の 3 物質について共鳴 X 線回折実験を行った。最初に行った

$\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$  では、過去の報告のとおり、1.4K 以下で発達する E2 共鳴を確認した。この信号について、本システムのもう一つの柱である偏光制御解析システムを用いて、散乱過程での偏光変化の様子を詳細に調べた。実験データとモデル計算との比較を行った結果、ゼロ磁場での秩序変数は、これまで提案されていたとおり、Gamma-5u 型の磁気八極子秩序と考えてほぼ間違いないことがわかった。さらに、この秩序相で磁場をかけると、 $\sigma\text{-}\sigma'$  散乱過程の強度が磁場反転で極めて特徴的な非対称性を示すことを見出した。これも偏光制御解析システムを用いて詳しく調べた結果、磁場によって Gamma-5g 型の電気四極子が誘起されていることがわかった。これが電気四極子秩序状態への相転移に大きく寄与していることは間違いなく、新しい重要な知見である。

この結果は、極低温、磁場、偏光制御解析システムを組み合わせ初めて得られるものであり、現在、世界でもここでしか行うことのできない実験となっている。極低温によって試料を秩序相内におき、磁場によって複数の多極子が複合的に誘起され、その様子を偏光制御解析システムで観測する仕組みである。

$\text{PrPd}_3\text{S}_4$  では 1.6K 以下で成長する、恐らく E2 共鳴と思われる回折ピークを見出した。中性子回折で反強磁性秩序が観測されているが、基礎物性からの考察の通り、単純な双極子秩序ではなく、多極子が関与している可能性が高いと言える。結果は現在解析中である。 $\text{DyPd}_3\text{S}_4$  についても、 $T_Q=3.0\text{K}$  の反強四極子秩序が観測され、磁場により磁気双極子の秩序が誘起される様子が観測された。

## 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 12 件)

1. "Valence Fluctuation in  $\text{YbAgCu}_4$  at high magnetic fields", Y. H. Matsuda, T. Nakamura, J.-L. Her, S. Michimura, T. Inami, M. Mizumaki, N. Kawamura, M. Suzuki, B. Chen, H. Ohta, and K. Yoshimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 015002-1-2 (2012). 査読有.  
DOI: 10.1143/JPSJ.81.015002
2. "Successive magnetic phase transitions of component orderings in  $\text{DyB}_4$ ", T. Matsumura, D. Okuyama, T. Mouri, and Y. Murakami, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 074701-1-9 (2011). 査読有.  
DOI:10.1143/JPSJ.80.074701
3. "Pressure-induced antiferroquadrupole

- order in CeTe”, Y. Kawarasaki, T. Matsumura, M. Sera, and A. Ochiai, J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 023713-1-4 (2011). 査読有. DOI: 10.1143/JPSJ.80.023713
4. ”Stable existence of phase IV inside phase II under pressure in Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>B<sub>6</sub>”, K. Kunimori, H. Tanida, T. Matsumura, M. Sera, and F. Iga, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 073703-1-4 (2010). 査読有. DOI: 10.1143/JPSJ.79.073703
  5. ”Observation of two charge ordering transitions in the valence-fluctuating EuPtP by resonant x-ray diffraction”, T. Inami, S. Michimura, A. Mitsuda, and H. Wada, Phys. Rev. B **82** 195133-1-5 (2010). 査読有. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.195133
  6. “磁気八極子の観測に成功”, 松村武, パリティ, vol. 25, No. 6, p. 38-40 (2010). 査読有.
  7. “Antiferromagnetic alignment of magnetic dipolar moments observed by neutron powder diffraction in rare-earth palladium bronze PrPd<sub>3</sub>S<sub>4</sub>”, E. Matsuoka, D. Ushui, Y. Sasaki, M. Watahiki, K. Iwasa, H. Shida, K. Ohoyama, and H. Onodera, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 064708-1-6 (2010). 査読有. DOI: 10.1143/JPSJ.79.064708
  8. “Effective Hamiltonian for PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> Showing Unconventional Charge Ordering”, R. Shiina and H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 044704-1-6 (2010). 査読有. DOI: 10.1143/JPSJ.79.044704
  9. “Studies on X-ray Thomson scattering from antiferroquadrupolar order in TmTe”, T. Nagao and R. Shiina, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 034703-1-8 (2010). 査読有. DOI: 10.1143/JPSJ.79.034703
  10. “Stabilization of phase IV in Ce<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>B<sub>6</sub> (x=0.4, 0.5) by Pr and Nd ion dopings”, A. Kondo, T. Taniguchi, H. Tanida, T. Matsumura, M. Sera, F. Iga, H. Tou, T. Sakakibara, and S. Kunii: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 093708-1-4 (2009). 査読有. DOI: 10.1143/JPSJ.78.093708
  11. “Resonant magnetic X-ray diffraction study on the triangular lattice antiferromagnet GdPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>”, T. Inami, N. Terada, H. Kitazawa, and O. Sakai, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 084713-1-5 (2009). 査読有. DOI: 10.1143/JPSJ.78.084713
  12. “Magnetic field induced 4f octupole in CeB<sub>6</sub> probed by resonant x-ray diffraction”, T. Matsumura, T. Yonemura, K. Kunimori, M. Sera, and F. Iga, Phys. Rev. Lett. **103** 017203-1-4 (2009). 査読有. DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.017203
- [学会発表] (計 20 件)
1. 松村武, 國森敬介, 大坪亨, 世良正文, 伊賀文俊, 「CeB<sub>6</sub> の四極子秩序相における共鳴 X 線スペクトルの解析」, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 24 日, 関西学院大学・西宮上ヶ原キャンパス.
  2. 大坪亨, 松村武, 道村真司, 稲見俊哉, 谷田博司, 世良正文, 伊賀文俊, 「極低温磁場中共鳴 X 線回折による Ce<sub>0.7</sub>La<sub>0.3</sub>B<sub>6</sub> の磁気八極子秩序相の研究」, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 24 日, 関西学院大学・西宮上ヶ原キャンパス.
  3. 副島慧, 國森敬介, 谷田博司, 松村武, 世良正文, 「Ce<sub>0.7</sub>(Pr, Nd)<sub>0.03</sub>La<sub>0.27</sub>B<sub>6</sub> の圧力誘起 IV 相」, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 24 日, 関西学院大学・西宮上ヶ原キャンパス.
  4. 高口裕哲, 河原崎康晴, 松村武, 世良正文, 梅尾和則, 落合明, 「CeTe の圧力誘起反強四極子秩序 - 磁化・比熱測定 - 」, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 24 日, 関西学院大学・西宮上ヶ原キャンパス.
  5. 林佑弥, 高口裕哲, 河原崎康晴, 松村武, 世良正文, 梅尾和則, 落合明, 「CeTe の圧力下磁場中電気抵抗からみる高磁場の相境界」, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 25 日, 関西学院大学・西宮上ヶ原キャンパス.
  6. 道村真司, 稲見俊哉, 大坪亨, 松村武, 谷田博司, 世良正文, 松岡英一, 綿引正倫, 谷垣勝己, 小野寺秀也, 「多極子秩序物質 DyPd<sub>3</sub>S<sub>4</sub> の極低温磁場中共鳴 X 線散乱」, 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 26 日, 関西学院大学・西宮上ヶ原キャンパス.
  7. 松村武, 大坪亨, 道村真司, 稲見俊哉, 松岡英一, 谷田博司, 世良正文, 「PrPd<sub>3</sub>S<sub>4</sub> の磁場中共鳴 X 線回折」, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学・五幅キャンパス.
  8. 道村真司, 稲見俊哉, 大坪亨, 松村武, 世良正文, 伊賀文俊, 「Ce<sub>0.7</sub>La<sub>0.3</sub>B<sub>6</sub> の IV 相における極低温磁場中共鳴 X 線回折」, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 21 日, 富山大学・五幅キャンパス.
  9. 松村武, 「共鳴 X 線回折による 4f 電子系磁場誘起多極子秩序の研究」, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 22 日, 富山大学・五幅キャンパス.
  10. 松田沙織, 大坪亨, 松村武, 落合明, 「ScAl<sub>3</sub>C<sub>3</sub> 型希土類化合物における磁場による格子変形の制御 II」, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 22 日, 富山大学・五幅キャンパス.
  11. 大坪亨, 松村武, 道村真司, 稲見俊哉, 谷

- 田博司, 世良正文, 伊賀文俊, 松岡英一, 「極低温磁場中共鳴 X 線回折による f 電子多極子秩序の研究」, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 23 日, 富山大学・五幅キャンパス.
12. 松村武, 大坪亨, 道村真司, 稲見俊哉, 谷田博司, 世良正文, 伊賀文俊, 「極低温磁場中共鳴 X 線回折による f 電子多極子秩序の研究」, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011 年 3 月 25 日, 新潟大学五十嵐キャンパス
13. 道村真司, 稲見俊哉, 大坪亨, 松村武, 世良正文, 伊賀文俊, 「 $Ce_{0.7}La_{0.3}B_6$  の IV 相における磁場中共鳴 X 線回折」, 日本物理学会第 66 回年次大会, 2011 年 3 月 28 日, 新潟大学五十嵐キャンパス
14. 河原崎康晴, 松村武, 世良正文, 落合明, 「CeTe の圧力誘起反強四極子秩序」, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 23 日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス
15. T. Matsumura, T. Yonemura, K. Kunimori, M. Sera, and F. Iga, “Observation of magnetic octupole in CeB<sub>6</sub> by resonant x-ray diffraction”, International Conference on Heavy Electrons 2010, 2010/9/17-20, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japan
16. 大坪亨, 松村武, 谷田博司, 世良正文, 「TmTe における反強四極子秩序と極低温共鳴 X 線回折用冷凍機の立ち上げ」, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 21 日, 岡山大学
17. 道村真司, 伊賀文俊, 松村武, 大山研司, 山本昭二, 道上勇一, 綿貫徹, 高島敏郎, 「Shastry-Sutherland 格子系 TmB<sub>4</sub> における新奇な磁気秩序相」, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 23 日, 岡山大学
18. 松村武, 米村卓巳, 國森敬介, 世良正文, 伊賀文俊, 「共鳴 X 線回折による CeB<sub>6</sub> の磁場誘起多極子の観測」, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 26 日, 熊本大学
19. 松岡英一, 綿引正倫, 大山研司, 松村武, 谷垣勝己, 小野寺秀也, 「立方晶 TbPd<sub>3</sub>S<sub>4</sub> の多極子物性」, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 26 日, 熊本大学
20. 道村真司, 松村武, 大山研司, 伊賀文俊, 高島敏郎, 「Shastry-Sutherland 格子系 TmB<sub>4</sub> における長周期磁気構造の競合」, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 26 日, 熊本大学

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/tmatsu/LT-RXS/Welcome.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松村 武 (MATSUMURA TAKESHI)  
広島大学・大学院先端物質科学研究科・准教授

研究者番号：00312546

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

稲見俊哉 (INAMI TOSHIYA)  
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

道村真司 (MICHIMURA SHINJI)  
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究員  
研究者番号：40552310

松岡英一 (MATSUOKA EIICHI)  
神戸大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：20400228

椎名亮輔 (SHIINA RYOUSUKE)  
新潟大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号：30326011

谷田博司 (TANIDA HIROSHI)  
広島大学・大学院先端物質科学研究科・助教  
研究者番号：00452615

世良正文 (SERA MASAFUMI)  
広島大学・大学院先端物質科学研究科・教授  
研究者番号：40196978

伊賀文俊 (IGA FUMITOSHI)  
茨城大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：60192473

鈴木博之 (SUZUKI HIROYUKI)  
物質材料研究機構・量子ビームセンター・主幹研究員  
研究者番号：60354370

### (4) 研究協力者

大坪亨 (OTSUBO TORU)  
広島大学・大学院先端物質科学研究科・大学院生  
研究者番号：