

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：82110

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610100

研究課題名(和文)超高分解能X線回折による隠れた結晶対称性の解明

研究課題名(英文)Hidden symmetry of crystal lattices revealed by high-resolution x-ray diffraction

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・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：30354989

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：熱膨張や磁歪といった結晶格子の変形は電子物性を記述する上で重要な物理量である。巨視的な歪み測定には高感度な測定法が存在するが、立方晶から正方晶といった変形ではドメイン和を観測するため転移の実体を把握できない。一方、X線回折はドメイン分離が可能な手法であるが、分解能が低い。本研究では、X線光学では知られた超高分解能X線回折法を物性研究に導入し、微小格子変形の検出から結晶格子の真の対称性と電子相転移の実態を明らかにする。(CeLa)B6のIV相では菱面体歪みの大きさと方向の決定から八極子秩序相の揺らぎについて議論できた他、URu2Si2、SmRu4P12、CeB6について知見を深めることができた。

研究成果の概要(英文)：Lattice deformation, such as thermal expansion and magnetostriction, is an important physical property that describes electronic phase transitions. Although the resolution of dilatometry is very high, those macroscopic measurements observe domain average when a sample deforms from cubic to tetragonal, for instance. In contrast, x-ray diffraction (XRD) distinguishes low-symmetry domains. However, the resolution of XRD on the lattice spacing is not very high. In this experimental study, we employ high-resolution x-ray diffraction (HRXRD), which is a well known technique in x-ray optics. Through measurements on tiny lattice deformations, we discuss the true symmetry of a crystal lattice and nature of an electronic phase transition. In this study, we determined the sign and magnitude of the rhombohedral deformation in phase IV of (CeLa)B6 and discussed quantum fluctuations of the octupole ordered phase. We also discussed the phase transitions of URu2Si2, SmRu4P12 and CeB6.

研究分野：磁性

キーワード：高分解能X線回折 多極子秩序 電子ネマティック転移 量子ビーム

1. 研究開始当初の背景

スペクトロスコピー全盛の今日であっても、磁化や比熱、電気伝導といった巨視的物理量の測定は物性研究の基本である。熱膨張や磁歪といった結晶格子の変形もそのひとつであり、重要な熱力学量であるとともに、電子系の相転移を記述する上でも欠くことのできない物理量である。f 電子多極子秩序系では以前より、最近では、電子ネマティック相転移 (Ru 酸化物 [1]、鉄系超伝導体 [2]、URu₂Si₂ [3] 等) の秩序変数としてその重要性が認識されて来ている。

その大きさは小さいものだと Sr₃Ru₂O₇ のネマティック相転移での線膨張のように 2×10^{-6} 程度しかなく [1]、これに対応して高い精度を持った膨張計が開発されてきた。現在よく用いられているキャパシタンス法では分解能は $\Delta l/l$ にして 10^{-9} を超えている。しかしながら、立方晶から正方晶へ、あるいは正方晶から斜方晶へといった格子変形においては、低対称相は異なる向きをもつ多数のドメインから成り立っており、キャパシタンス法のような巨視的測定ではドメイン平均を観測することになり転移の詳細を知ることはできない。一軸応力や磁場を印加することにより単ドメイン状態を生成する方法もあるものの、一軸応力は往々にして単ドメイン生成に十分で無く [1]、CeB₆ の II 相 (四極子秩序相) に到っては、そもそもの O_{xy} 型四極子の 3 ドメイン状態 (IIA 相) は、わずか 1 kOe の磁場の印加に伴い 3 つの O_{xy} 型四極子が線形結合した 1 ドメイン状態 (IIB 相) に転移してしまい、IIA 相の情報は決して得ることができない [4]。

2. 研究の目的

X 線回折はこういった多ドメイン状態であっても各ドメインを分離して測定できる優れた方法である。しかしながら通常の X 線回折の分解能は $\Delta d/d$ にして 10^{-5} 程度であり、多くの興味深い対象には力不足である。実は、X 線光学の世界では、より分解能の高い超高分解能 X 線回折という手法は以前より知られており、分解能としては 10^{-8} に迫ることができる。本研究では、この超高分解能 X 線回折を物性物理の分野に適用し、これまで未解明であった電子系の相転移に伴う格子変形の大きさ及び対称性の変化を明らかにすることを目的とする。本萌芽研究

の範囲では、次の 2 つの 4f 電子多極子秩序系を対象とした研究を行うこととした。

- (i) テスト試料として、Ce_{0.7}La_{0.3}B₆ の IV 相 (八極子秩序相) における立方-菱面体変形とその大きさの温度-磁場依存性を明らかにする。
- (ii) より高度な挑戦として、CeB₆ の IIA 相における立方-正方変形の証明を行う。

3. 研究の方法

ここでは、超高分解能 X 線回折法の原理と実験装置の概要について説明する。X 線回折においては、Bragg 則 $2d \sin \theta = \lambda$ から分かるように、入射 X 線の波長 λ と Bragg 角 θ から格子面の面間隔 d が求められる。この面間隔 d の分解能 $\Delta d/d$ は主に 3 つのパラメータで決まっており、一つ目は Bragg 則から導かれる $\Delta d/d = -\cot \theta \Delta \theta$ である。つまり θ を 90° (背面反射) に近づけると、 $\cot \theta \rightarrow 0$ から分解能は零に近づく。二つ目は、試料自身のもつ面間距離のばらつき $(\Delta d/d)_{\text{sam}}$ である。当たり前であるが、これを越えることはできず、その意味では重要である。三つ目は X 線のエネルギー幅であり、Bragg 則から同様に $\Delta d/d = -\Delta E/E$ と導かれる。実験室 X 線源では、例えば Cu K_{α1} 線の $\Delta E/E$ (半値幅) は約 4×10^{-4} であり、また、通常の放射光 X 線源においては Si 111 反射のエネルギー分解能 (半値幅) は 1.3×10^{-4} である。つまり、これが一般的な X 線回折において $\Delta d/d$ が 10^{-5} 程度になる理由である。

一方、近年の放射光 X 線源における高エネルギー分解能光学系では、15 keV 程度のエネルギーの X 線を 2 meV 程度に単色化することは容易であり、つまり、上で述べた背面反射配置 ($\theta \rightarrow 90^\circ$) と高エネルギー分解能光学系を組み合わせることにより 10^{-8} に近い $\Delta d/d$ を得ることは可能である。これが超高分解能 X 線回折法の原理であり、X 線光学の世界では良く知られた手法である [5]。これまでにダイヤモンドや Ge の熱膨張率の測定等に使われている。超高分解能 X 線回折法の物性物理への適用にあたっては、問題となるのは従って、結晶の質ということになる。確かに物性測定に用いられる多くの単結晶はモザイク結晶であり、ダイヤモンドや Si、Ge といった完全結晶ではない。しかし、物性を突き詰める上で純良単結晶の作製は必須であり、これに応じて日本の現在の結晶

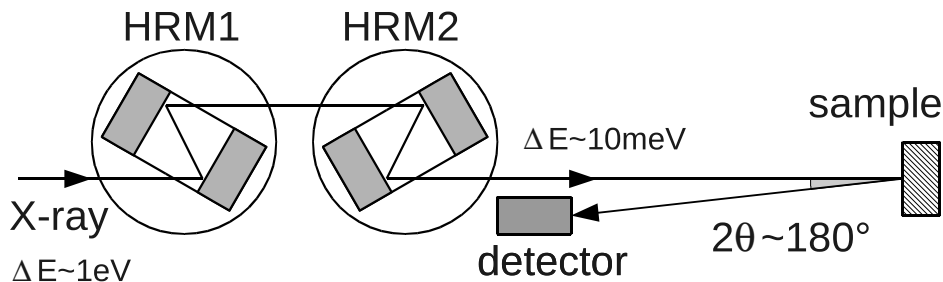


図 1: 超高分解能 X 線回折実験セットアップ

成長技術は非常に高くなっている。フラックス法や引き上げ法等では極めて歪みの少ない単結晶を得ることができ、ロッキングカーブの幅が完全結晶の数倍という試料もある。こういう結晶であれば $10^{-6} \sim 10^{-7}$ の $\Delta d/d$ を実現でき、物性物理への貢献も可能であろう、というのが萌芽研究の要点である。

超高分解能 X 線回折実験のセットアップを図 1 に示す。原理は前述したように、高エネルギー分解能光学系と背面反射配置の組み合わせである。まず、図左から入ってくる X 線 (10 keV 程度) のエネルギー幅は 1.5 eV 程度であり、これを 2 個のチャンネルカット型結晶 (HRM1 と HRM2) からなる高分解能モノクロメータで計 4 回反射させてエネルギー幅を 10 meV 程度にまで単色化する。X 線のエネルギーは試料での散乱角 (2θ) がほぼ 180° になるように選ぶ必要があり、波長可変な光源である放射光を利用することになる。試料と検出器の距離は 4 m 程度とり、検出器を入射 X 線光路から数 cm (例えば 2 cm) 離すことにより、散乱角 2θ として 179.7° といった値を実現することができる。散乱角がこの程度であれば、前述した $\cot \theta \Delta \theta$ の影響は無視できる。試料は事前に低次の反射を使って方位を確定しておき、試料方位と X 線エネルギーを微調整することにより、観測したい Bragg 反射を見つける。最後に高分解能モノクロメータを用いてエネルギーを走査し、その結果から観測した Bragg 反射の面間隔を求める。

4. 研究成果

(1) $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$ IV 相の菱面体歪み

CeB_6 は反強四極子秩序 (AFQ) を示す典型物質として知られている。この Ce を La で希釈 ($\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$) していくと AFQ の転移温度が急速に低下し、 $x = 0.7$ 近傍で IV 相と呼ばれる新しい相が安定になる。最近の研究により、この IV 相では T_β 型の磁気八極子が $[111]$ 方向に交互配列した反強八極子秩序 (AFO) が実現していることがほぼ確定的になっている [6]。また、この AFO には強四極子秩序 (FQ) が伴い、格子が立方晶から菱面体晶へ歪むことが理論的に期待されており [7]、実際、膨張計 (キャパシタンス法) の測定から 1×10^{-5} 程度の歪みが検出されている [8]。しかしながら、その歪みの方向も大きさも、まだ確定していない [9]。

この $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$ のように試料が立方晶から菱面体晶に相転移する場合、キャパシタンス法のような巨視的な測定法ではドメイン和しか観測できない問題点があり、X 線回折の適用が望まれる。加えて歪みの大きさが通常の X 線回折法の限界に近いことから、高分解能 X 線回折を用いることにより、IV 相の菱面体歪みの詳細を明らかにすることとした。

実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL22XU で行い、試料は $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$ (転移点 1.4 K) を用いた。入射 X 線エネルギーは約 10.5 keV、高分解能モノクロメータは Si(660) 反射を用い、 2θ は 179.74° とした。試料は ^3He 冷凍器で冷却し、(444) 反射と (550) 反射について温度変化

と磁場変化を観測した。(444) 反射と (550) 反射のどちらのピークとも 1.4K 以下での明瞭な分裂を示し、ここから、菱面体歪みの大きさが 4.1×10^{-5} であること、 $[111]$ 方向に伸びていること、を明らかにできた。図 2 に (444) 反射のプロファイルの温度変化とそこから求めた面間隔の温度変化を示す。菱面体歪みの大きさからは強四極子モーメントの大きさを抽出することができ、その結果、得られた $\langle O_{xy} \rangle$ は飽和値の 90% に達することが分かった。IV 相の安定性に関わる知見であり、この実験における重要な収穫となった。また、高分解能 X 線回折の電子物性研究への貢献を示すことができたと言える。

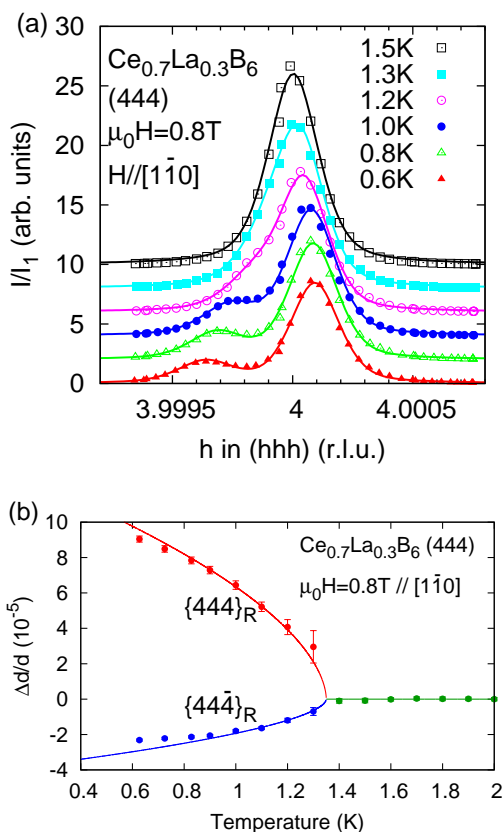


図 2: $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$ の 444 反射の温度変化、(a) プロファイルの温度変化、(b) 面間隔の温度変

(2) URu_2Si_2 の隠れた秩序相の対称性

重い電子系化合物 URu_2Si_2 は $T_C = 16.5$ K で比熱に大きなピークを示し、秩序相に転移することが古くから知られているが、25 年以上にわたる様々な理論的、実験的研究にも関わらず、この相の秩序変数は未だに決定されていない。ここ数年、この隠れた秩序変数を探る研究が再び活発になっており、そのうちいくつかの研究はネマティック秩序を支持している [3]。これに対応し、結晶構造は高温の正方晶から斜方晶に転移することが予想されている。最近、この正方晶-斜方晶転移を捉えた X 線回折実験が発表されたが、 10^{-4} に近い非常に大きな歪みの報告であり [10]、これまでの実験結果との整合性の点などからその検証が強く求められている。

実験は同じく大型放射光施設 SPring-8 の BL22XU で行い、入射 X 線エネルギーは約 10.5 keV、高分解能モノクロメータは Si(660) 反射を用い、 2θ は 179.8° とした。試料は URu₂Si₂ の単結晶試料で、液体 He 冷凍器で冷却した。(550) 反射の温度変化を測定したところ、ピーク位置の温度変化は以前の報告をよく再現し、しかしながら、ピークの分裂は観測されなかった。今回測定した試料では転移点以下で 4×10^{-5} を超える斜方晶歪みはない、という結論となった。相反する結果となったため、今後も試料や測定条件を変えた測定から、隠れた秩序相と斜方晶歪みの関係について検討していく予定である。

(3) SmRu₄P₁₂ の磁場誘起電荷秩序相

立方晶 SmRu₄P₁₂ はいわゆるスクッテルダイト化合物の一つであり、 $T_{MI} = 16.5$ K で金属絶縁体転移を起こす。この T_{MI} 以下の秩序相は近年の研究から反強磁気秩序相であることがほぼ明らかになって来ているが、興味深いことに、磁場を印加するとこの反強磁気秩序相内に新たに磁場誘起相が現れ、磁場とともに安定化していくことが知られている。この相の正体は 10 年来謎であったが、最近の理論研究 [11] と我々の共鳴 X 線回折実験 [12] から、スクッテルダイト特有のバンド構造に由来する $p-f$ 混成を起源とした電荷秩序相であることが明らかになってきている。一方で、反強磁気秩序相の晶形は立方晶から菱面体晶に落ちていることが NMR の結果から示唆されていたが明確な証拠はなく、そこで、反強磁気秩序相の晶形の決定と磁場誘起相との関係を明らかにすべく高分解能 X 線回折実験を行うこととした。

実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL22XU で行い、試料は SmRu₄P₁₂ 単結晶を用いた。入射 X 線エネルギーは約 10.5 keV、高分解能モノクロメータは Si(660) 反射を用いた。試料は液体 He 冷凍器で冷却し、(888) 反射と (10 10 0) 反射、(14 0 0) 反射について零磁場および磁場下での温度変化を観測した。零磁場では (888) 反射、(10 10 0) 反射について T_{MI} 以下で明瞭な分裂を確認し、ここから、菱面体歪みの大きさが 3.4×10^{-5} であること、[111] 方向に伸びていること、が分かった。これに対し、磁場中の測定からは、磁場誘起相は立方晶を維持していることが分かり、磁場誘起相と反強磁気秩序相の間は一次転移であった。

(4) CeB₆

CeB₆ は多極子自由度が重要な役割を担っている典型物質として知られており、古くから研究が行われている。Ce $4f^1$ の Γ_8 基底状態は、双極子、四極子、八極子の自由度を持ち、常磁性状態 (I 相) から $T_Q = 3.3$ K で O_{xy} 型四極子が $q = (1/2, 1/2, 1/2)$ で整列した反強四極子秩序相 (II 相) に転移し、さらに $T_N = 2.4$ K で双極子が秩序した III 相へ転移する。秩序構造からは T_Q 以下で立方晶から正方晶になることが期待され、確かに III 相では熱膨張測定から 3×10^{-5} を超える歪みが観測される [13]。これ

に対し II 相では磁気的な異方性が明瞭に観測されるものの [4]、結晶格子が正方晶になっているという実験的な証拠は得られていない。そこで、この正方晶歪みの検出を目指し、高分解能 X 線回折を CeB₆ の I-II-III 相転移に適用した。実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL22XU で行い、試料はフラックス法で作成した CeB₆ を用いた。(700) 反射を観測することとし、 2θ は 179.53° 、入射 X 線エネルギーは約 10.5 keV とした。今回はより分解能を上げるため、高分解能モノクロメータとして Si(660) の $+-+$ 反射を用いた。試料は液体 He 冷凍器で冷却した。まず、分解能は、 $+-+$ 反射を用いたことにより、半値幅で 4×10^{-6} となり、通常の X 線回折の 30 倍近い分解能を達成することができた。一方、測定結果については、III 相では 1.7 K で約 7×10^{-5} に達する大きな分裂を確認することができたが、II 相では有意の変化を認めることはできなかった。II 相の正方晶歪みは、あったとしても 4×10^{-6} 以下という結論であり、今後は III 相の歪みの起源などを考察して論文にまとめる予定である。

参考文献

- [1] C. Stingl *et al.*, PRL **107** 026404 (2011)
- [2] S. Kasahara *et al.*, Nature **486** 382 (2012)
- [3] R. Okazaki *et al.*, Science **331** 439 (2011)
- [4] K. Kumimori *et al.*, JPSJ **81** 104706 (2012)
- [5] Stoupin and Y. V. Shvyd'ko, PRB **83** 104102 (2011)
- [6] D. Mannix *et al.*, PRL **95** 117206 (2005)
- [7] H. Kusunose and Y. Kuramoto, JPSJ **70** 1751 (2001)
- [8] M. Akatsu *et al.*, JPSJ **72** 205 (2003)
- [9] T. Morie *et al.*, JPSJ **73** 2381 (2004)
- [10] S. Tonegawa *et al.*, Nature Comm. **5** 4188 (2014)
- [11] R. Shiina *et al.*, JPSJ **82** 083713 (2013)
- [12] T. Matsumura *et al.*, PRB **89** 16116(R) (2014)
- [13] M. Sera *et al.*, JPSJ **57** 1412 (1988)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

(1) C. Tabata, T. Inami, S. Michimura, M. Yokoyama, H. Hidaka, T. Yanagisawa and H. Amitsuka, X-ray backscattering study of crystal lattice distortion in hidden order of URu₂Si₂, Phil. Mag., 査読有, Vol. 94, 2014, 3691-3701

DOI: 10.1080/14786435.2014.952701

(2) T. Inami, S. Michimura, Y. Hayashi, T. Matsumura, M. Sera and F. Iga, Large

ferroquadrupole moment induced in the octupole-ordered $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{B}_6$ revealed by high-resolution x-ray diffraction, Phys. Rev. B, 査読有, Vol. 90, 2014, 041108(R)/1-5
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.041108

〔学会発表〕(計 7 件)

① 松村武、林佑弥、道村真司、稲見俊哉、伏屋健吾、松田達磨、東中隆二、青木勇二、菅原仁
磁場中共鳴 X 線回折実験による $\text{SmRu}_4\text{P}_{12}$ の磁場誘起秩序相の研究、日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 10 日、中部大学

② 稲見俊哉、道村真司、松村武、世良正文、芳賀芳範、Z. Fisk、高分解能 X 線回折による CeB_6 の I-II-III 相転移の観測、日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 9 月 9 日、中部大学

③ T. Inami, S. Michimura, Y. Hayashi, T. Matsumura, M. Sera and F. Iga, High-resolution x-ray diffraction experiment on the octupole ordered phase in $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.7}\text{B}_6$, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014)、2014 年 7 月 10 日、Grenoble, France

④ C. Tabata, T. Inami, S. Michimura, M. Yokoyama, H. Hidaka, T. Yanagisawa and H. Amitsuka, High-Resolution X-Ray Diffraction Study on URu_2Si_2 , 11th Prague colloquim on f-electron systems, 2014 年 7 月 3 日、Prague, Czech Republic

⑤ 稲見俊哉、道村真司、林佑弥、松村武、世良正文、伊賀文俊、高分解能 X 線回折による $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.7}\text{B}_6$ の IV 相の菱面体歪みの観測、日本物理学会第 69 回年次大会、2014 年 3 月 28 日、東海大学

⑥ 稲見俊哉、道村真司、林佑弥、松村武、世良正文、伊賀文俊、高分解能 X 線回折による $\text{Ce}_{0.7}\text{La}_{0.7}\text{B}_6$ IV 相の菱面体歪みの観測、第 27 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2014 年 1 月 13 日、広島国際会議場

⑦ 田端千紘、稲見俊哉、道村真司、横山淳、日高宏之、柳澤達也、網塚浩、 URu_2Si_2 の高分解能 X 線回折、日本物理学会 2013 年秋季大会、2013 年 9 月 27 日、徳島大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.wapr.kansai.jaea.go.jp/srrc/division1.html>

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・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹
研究者番号：30354989

(2) 連携研究者

松村 武 (MATSUMURA TAKESHI)

広島大学・先端物質科学研究科・准教授
研究者番号：00312546

道村 真司 (MICHIMURA SHINJI)

埼玉大学・科学分析支援センター・助教
研究者番号：40552310