

放射光単結晶 X線回折による URu₂Si₂ の構造解析Structural Analyses of URu₂Si₂ by Synchrotron Radiation Single-Crystal X-Ray Diffraction

田端千紘¹, 日高宏之¹, 柳澤達也¹, 横山淳¹, 網塚浩¹, 小林賢介², 熊井玲児², 中尾裕則², 村上洋一²
 北大理, 茨城大理¹, KEK-PF²

1 はじめに

URu₂Si₂ (ThCr₂Si₂ 型体心正方晶, 空間群 *I4/mmm*) は, $T_0 = 17.5$ K で起こる相転移の秩序変数が明らかにされており, 25 年以上の間多くの関心を集めてきた物質である[1~3]。この相転移は「隠れた秩序」と呼ばれ, この謎を解明するために様々な理論的・実験的研究が行われてきた。構造相転移の可能性についても調べられており, X 線および中性子回折実験や熱膨張係数測定の実験精度内では, *I4/mmm* からの結晶対称性の低下は観測されていない[4~6]。一方で相転移前後の低温領域における原子座標や原子変位パラメータなどの構造パラメータの変化の有無については, これまで調べられていなかった。我々は構造パラメータを含む結晶構造の観点から, 隠れた秩序に関する手掛かりを得るために, この物質の単結晶に対して放射光 X 線解析を行っている。これまでに PF のビームライン BL8B で行なった実験で, 構造パラメータ (URu₂Si₂ の場合, Si 原子の *z* 座標パラメータと各原子の原子変位パラメータ) が転移温度付近で僅かに変化する振る舞いがみられたが, 温度点が少なく, 測定も 1 つの試料に対してのみであり, この変化が隠れた秩序に本質的なものかを確かめる必要があった。そこで, 別バッチの単結晶試料を用いて, より多くの温度点で同様の回折実験を行なった。

2 実験

測定は直径約 30 μ m の単結晶試料を銅ピンの先にワニスで固定したものを使用し, BL-8B に設置されたイメージングプレート (IP) 型回折計を用いて行った。17 keV の X 線を用い, 振動写真法で回折強度データを収集した。測定温度範囲は 6 K~26 K で, 冷却には GM 冷凍機を用いた。

以上の測定から得られた回折強度データに対して, 最小自乗フィッティングプログラム Shelx[8]を用い, 各温度での結晶空間群および構造パラメータの精密化を行った。また, IP 上に得られた回折ピークの半値幅を解析することにより, 相転移に伴う格子歪みの有無を調べた。

3 結果および考察

得られた振動写真上の回折スポットの指数および強度の対称性からとり得る空間群を絞り込み, それぞれについて最小自乗精密化を行なった結果を表に

示す。高温相, 秩序相のいずれにおいても, 最も信頼因子が低下したのはこれまで考えられてきた *I4/mmm* ではなく *I4mm* となった。しかし, *I4/mmm* も同程度まで信頼因子が低下していること, パラメータ数が多いほど信頼因子は小さくなりやすいこと, さらに ²⁹Si-NMR および ¹⁰¹Ru-NQR 実験の結果 (Si サイトは一つのみ, Ru 原子位置に 4 回軸が存在)などを加味すると最適な空間群は *I4/mmm* であると考えられる。ただし, より厳密な議論のためには定量的評価が必要である。

表: 各空間群を仮定して行なった結晶構造精密化での信頼因子

Space group	R_1 at 6 K (%)	R_1 at 24 K (%)
<i>I4/mmm</i>	1.89	2.04
<i>P4₂/nmc</i>	2.18	2.55
<i>I4mm</i>	1.77	1.99

空間群 *I4/mmm* を仮定した精密化によって, 得られた構造パラメータの温度変化を図 1 に示す。Si 原子の *z* 座標パラメータ, 異方性原子変位パラメータともに, 転移温度前後で有意な温度変化はみられない。以前の実験ではこれらの値の転移温度付近での変化がみられたが, それは入射ビーム強度等の実験条件の僅かな変化を拾っていたためと考えられる。(今回の実験では温度スキンの順序を工夫し, そのような系統誤差の影響を受けないようにしている。) 本実験の精度では有意な変化はみられなかったが, URu₂Si₂ は U や Ru などの重元素を含み X 線の吸収効果が大きいこと, 回折強度が本質的に変化していたとしても, それが僅かな変化であれば吸収補正に埋もれてしまい検出できなくなっている可能性も考えられる。今後の課題として, 試料を球状に整形すること, より高エネルギーの X 線を用いること等により, 吸収を出来るだけ低減することが望ましい。

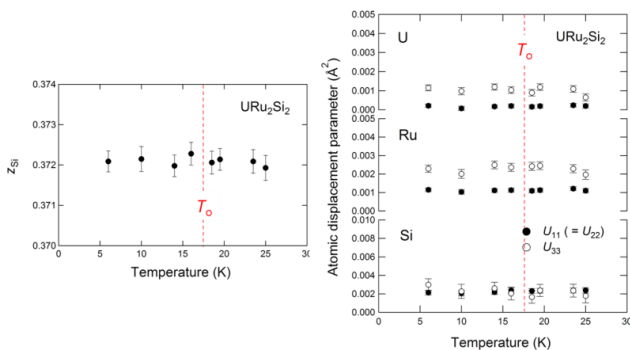


図 1 : Si の z 座標パラメータ (左) と各原子の原子変位パラメータ (右) の温度依存性

以下では、解析ソフトが検出できない程度の微小な格子歪みの可能性を検証するために行なった、ピークプロファイル解析の結果について述べる。図 2 は IP 上に観測された(8,6,0) ピークを回折角方向に切り出したものである。転移温度前後で顕著な幅の広がりはみられない。

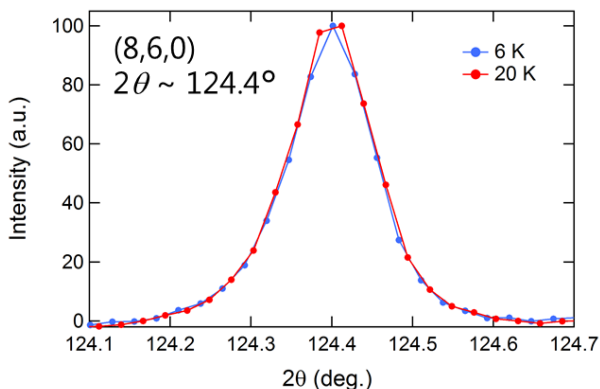


図 2 : (8,6,0) ピークのプロファイル

フィッティングによって得られた半値幅のエラーバーは約 6% となり、このことから 6% 以上ピーク幅が広がるような格子歪みは起こっていないと言える。図 3 のような正方形の c 面の正方形が菱形に歪むような斜方晶歪みが起こり 2 ドメイン構造をとった場合を仮定すると、6% のピーク幅の広がりをもたらす歪みの大きさは、格子定数のずれの割合に換算して、

$$\Delta = \frac{|a' - b'|}{a' + b'} \sim 1 \times 10^{-4}$$

と見積もられる。また、 c 面の正方形が長方形になるような歪み方に対しても同様の解析を行なったところ、起こりうる歪みの大きさは 9×10^{-5} 以下となった。以上より、格子の正方形から斜方晶への低対称化はあっても 1×10^{-4} より小さいことが結論できる。

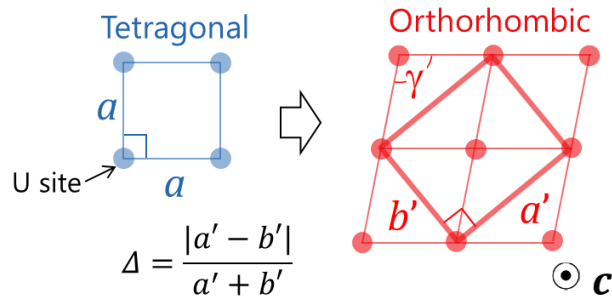


図 3 : 斜方晶歪みの概念図

4 まとめ

PF BL-8B で URu_2Si_2 の単結晶試料における放射光 X 線回折実験を行い、

- 結晶の空間群および構造パラメータの温度変化
- 隠れた秩序に伴う構造相転移 (格子の斜方晶歪み) の可能性

を調べた。空間群はこれまでの報告通り $I4/mmm$ で温度変化せず、構造パラメータにも精度内で温度変化する振る舞いはみられなかった。さらに、 1×10^{-4} 以上の格子定数のずれをもたらすような格子歪みは起こっていないことが分かった。つまり、本実験の精度内では相転移に伴う結晶構造の変化は観測されなかった。今後の課題としては、本実験および解析の手法をさらに発展させて、電荷密度解析を含めた精密構造解析を行ない、相転移に伴う電子密度分布の変化を調べることを行ないたい。そのためには、より波長の短い X 線を用いることや (吸収効果の低減、分解能の向上)、試料形状を工夫すること (吸収効果の低減) が必要である。

参考文献

- [1] T.T.M. Palstra *et al.*, Phys. Rev. Lett. 55, 2727 (1985).
- [2] M.B. Maple *et al.*, Phys. Rev. Lett. 56, 185 (1986).
- [3] W. Schlabitz *et al.*, Z. Phys. B 62, 171 (1986).
- [4] N. Kernavanois *et al.*, Physica B 259-261, 648 (1999).
- [5] P.G. Niklowitz *et al.*, Phys. Rev. Lett. 104, 106406 (2010).
- [6] A. de Visser *et al.*, Phys. Rev. B 34, 8168 (1986).
- [7] G. Cordier *et al.*, J. Less-Common Met. 110, 327 (1985).
- [8] Sheldrick, G.M., Acta Cryst. A64, 112-122 (2008).