

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) が 17.5 K で示す相転移は、25 年以上にわたり秩序変数が未解明であり、「隠れた秩序相」と呼ばれ今日も多く関心を集めている[1~3]。この秩序変数を特定するために、今日まで様々な理論的・実験的研究が行われており、磁気転移や多極子転移などの様々な相転移の可能性について調べられてきた。構造相転移の可能性についても調べられているが、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、1 件だけ低温での値が偏極中性子回折実験により報告されているが、転移温度の上下で測定温度点が 1 点ずつのみであり、転移温度付近での詳細な温度依存性は明らかになっていない[7]。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) の温度依存性に特に異常はみられていない。しかし吸収効果などによる回折強度の測定精度の低下のため、得られたパラメータの値のばらつきが大きく、より高精度な回折強度解析が望まれていた。そこで、PF-AR-NE1A にて 30 keV の高エネルギー X 線を用いて実験を行ない、観測 Bragg 反射の大幅な増加、および分解能の向上による強度解析の高精度化を目指した。

2 実験

測定は PF-AR-NE1A にて 30 keV の X 線と、イメージングプレート (IP) 型回折計 (リガク製) を用いた振動写真法により行った。試料は直径約 30 μm の単結晶試料を銅ピンあるいは縫い針の先にワニスで固定したものを使用した。測定温度範囲は 6 K ~ 26 K で、冷却には GM 冷凍機を用いた。

以上の測定では 1 温度点当たり約 4250 個の Bragg 反射を観測した。これは我々がこれまで行ってきた 17 keV の X 線を用いた実験での観測数 (1000 から 1500 個) の 3~4 倍となっている。

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。

3 結果および考察

得られた振動写真から最も確からしい空間群を求めたところ、これまでの報告通り I4/mmm が最適解として得られた。この空間群を仮定した構造の精密化によって得られた各パラメータの温度変化を、我々が過去 (2011 年度、2012 年度) に BL-8B で行なった実験の結果とともに図 1 に示す。過去の結果と同様、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。今回の実験は、X 線のエネルギーを上げることで精密化の精度と分解能の向上を目指して行なったものであるが、実際に精密化されたパラメータの値のばらつきやエラーバーの大きさは小さくならなかった。30 keV の X 線の URu₂Si₂ に対する吸収率は 17 keV のそれとほとんど変わらないので、今回の実験と過去の実験における強度解析にあたっての大きな違いは観測 Bragg 点の数であるが、この結果から観測 Bragg 点の数は強度解析の精度を決定付ける主要因ではないことが分かる。したがって精度の向上のためには、さらにエネルギーの高い X 線を用いて吸収効果を抑えるか試料を精密に整形して吸収効果を厳密に補正する、サンプルホルダーに非晶質のものを用いてバックグラウンドに Debye-Scherrer 環が出ないようにする等の実験条件の改善が必要である。

異方性原子変位パラメータの精密結果は実験毎に大きく変化しており、絶対値の議論は難しい。一方 Si の原子座標の値は全実験を通しておよそ 0.372 から 0.373 となっている。文献[7]で報告された値は 2 K と 25 K でともに z = 0.3730(1)であり、我々の値とよく合っている。

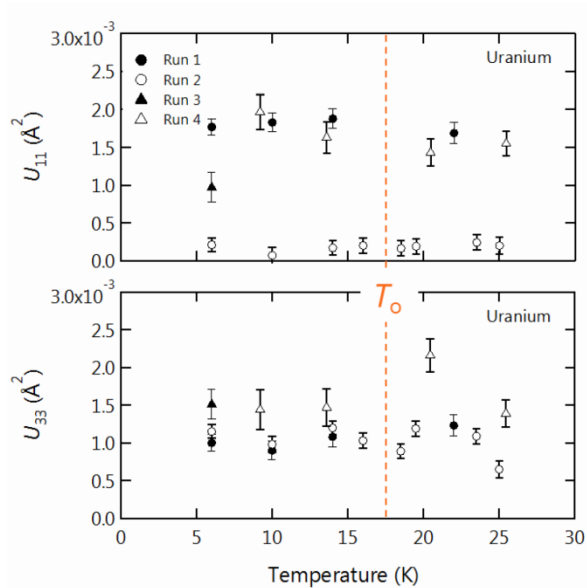
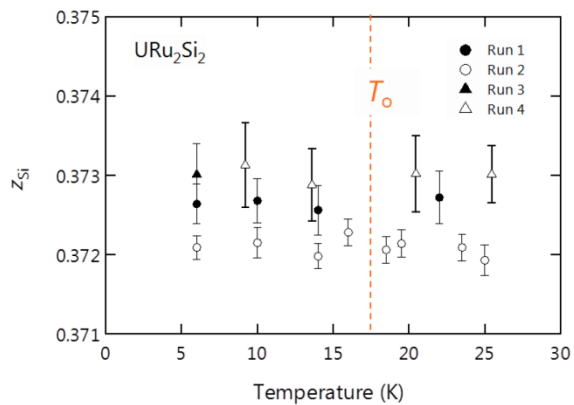


図 1 : Si の z 座標パラメータ (上) とウラン原子の原子変位パラメータ (下) の温度依存性。Run 1, 2, 3 が 2011 年度と 2012 年度に BL-8B で行なった実験 (17 keV の X 線を使用) による結果で、Run 4 (白抜き三角) が今回 AR-NE1A で 30 keV の X 線を使用した実験の結果である。

4 まとめ

PF-AR-NE1A で 30 keV の X 線を用いて 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、結晶の構造パラメータの温度変化を 26 K 以下の低温で調べたが、精度内で温度変化する振る舞いはみられなかった。また、6 K~26 K での Si 原子の z 座標は 0.372~0.373 であると結論づけた。今後においては、サンプルホルダーや試料形状などの実験条件の改善を図り、構造パラメータの詳細な温度変化を得ることに加え、電荷密度解析を含めた精密構造解析が可能になるような高精度な測定を行なうことが第一の課題である。それによって相転移に伴う電子密度分布の変化を調べることが目指したい。

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).

c.tabata@phys.sci.hokudai.ac.jp