

報告書

震災対応旅費支援による海外施設を利用した中性子散乱実験

岩佐和晃（東北大学大学院理学研究科）

実験期間：2013年10月14日～21日（現地時間）

出張期間：2013年10月12日～20日（日本時間）

実験場所：回折装置 6T2, Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS Saclay, France

はじめに

東京大学物性研究所中性子散乱全国共同利用採択課題「 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ における非 Kramers 二重項による四極子秩序の検証」の代替実施として、「Search for quadrupolar ordering due to a non-Kramers doublet ground state in superconductor $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ 」とする課題を Laboratoire Léon Brillouin の Orphée 原子炉に設置された中性子回折装置 6T2 を用いて上記期間に実施した。物性研究所から旅費支援を受けて岩佐が出張し、現地共同研究者の協力を得て実験を行った。なお共同利用採択課題「 $\text{DyFe}_2\text{Zn}_{20}$ における異方性変化を伴う逐次磁気相転移」の代替も申請採択されていたが、マシンタイムの都合上、実施しなかった。

研究の背景

希土類イオンが高対称の結晶格子中にある場合、結晶場分裂準位が擬似的でも縮退を持ち、電子間相互作用のエネルギーレベルに相当する低温で現れる秩序相は多様になる。その結果、希土類 f 電子がもつ多極子の秩序とそれに伴う電気伝導性の相転移現象が見出されている。多極子秩序のうちでも早い段階で発見された電気四極子の異方的軌道を伝導電子がスクリーンすることによる軌道近藤効果（2チャンネル近藤効果）が期待されている（D. L. Cox and M. Jarell: *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996) 9825）。特に、 $\text{Pr } 4f^2$ の立方対称結晶場のもとでの non-Kramers 二重項は非磁性固有状態であるので、磁氣的相互作用による通常の近藤効果は効かず、軌道近藤効果が顕著になると考えられる。しかし候補物質はさほど多くなく、これまでに PrPb_3 (T. Onimaru *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 197201) や PrInAg_2 (A. Yatskar *et al.*: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3637) などが対象とされてきた。前者では長周期の四極子秩序の形成が見られ、後者では非常に大きな電子比熱にもかかわらず中性子散乱で明瞭な結晶場準位が観測されている。このような軌道縮退がある系での電子相の追究が本研究の背景である。

研究の目的と意義

本研究では、新たな $4f^2$ の non-Kramers 二重項基底物質 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ における 110 mK での相転移 (T. Onimaru *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* 79 (2010) 033704, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 177001) を明らかにすることを目的とした。Figure 1 に示す結晶構造において、Pr イオンが対称性の高い Zn のカゴ状格子に囲まれており、点群 T_d の立方対称の結晶場にある。

これまでに物性研共同利用実験において測定した磁気励起スペクトルから、結晶場基底準位は non-Kramers 二重項 (Γ_3) であることを見出した (K. Iwasa *et al.*: *J. Phys. Soc. Jpn.* 82 (2013) 043707)。さらに立方対称結晶場で分裂した固有状態の4準位が6 meV 以内にあり、極めて分裂の小さいエネルギー構造をとる。比熱測定などに110 mK の相転移が見出され、この Γ_3 基底二重項の分裂による電気四極子秩序が指摘された。また、この秩序相内の50 mK で超伝導に転移するという特徴をもち、かねてから研究対象となっている URu_2Si_2 における1.5 K の超伝導転移が17.5 K 以下の隠れた秩序相内で起こることと類似する。

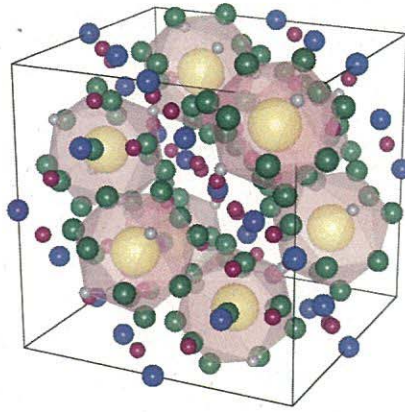


Figure 1: PrIr₂Zn₂₀ の結晶構造。最大の球で表した Pr イオンはダイヤモンド格子をなす。

実験の概要

共同研究グループから提供された PrIr₂Zn₂₀ 単結晶をスライスして得られた 7 mm × 4 mm × 0.5 mm 程度の 3 枚の板状サンプルを、Fig. 2 の写真に示したようにホルダーに固定した。Laboratoire Léon Brillouin で 3 枚のサンプルからのブラッグピークが重なるようにアSEMBルし、低温磁場中実験に臨んだ。サンプルホルダーを希釈冷凍機および縦磁場マグネットに入れ、低温磁場中で誘起される磁気モーメントの分布を見出そうと試みた。CeB₆ などにおける典型的な非磁性多極子秩序相では、多極子秩序の波数ベクトルに相当する反強磁気回折ピークが磁場で誘起される現象が観測されており (J. M. Effantin *et al.*: J. Magn. Mater. 47 – 48 (1985) 145)、本研究においても同様の手法を適用した。温度は 60 – 180 mK、磁場は立方晶の [1, -1, 0] 軸方向に 5 T までかけた。利用した中性子回折装置 6T2 において波長を 2.3669 Å とし、水平面を離れて仰角方向の回折も測定することができるシングルディテクターで実験を始めた。後述するように、その後、二次元検出器に変更して回折強度測定を試みた。

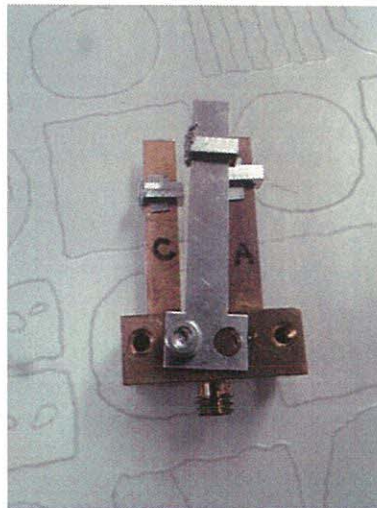


Figure 2: PrIr₂Zn₂₀ サンプルを実験用ホルダーに固定した様子。

実験結果

はじめに、複数の核散乱ブラッグピークを測定して UB マトリックス決定したのち、散乱ベクトル $Q = (2, 2, 0)$ において外部磁場によって誘起される強磁性成分を確認した。60 mK および 180 mK で、5 T までの磁場に対してほぼ 2 次関数的な強度増加が観測された。零磁場での核散乱強度からの増加分を散乱断面積に変換して、その平方根から誘起磁気モーメントの大きさを求めた結果を Fig. 3 に示した。磁場に対してほぼ線形に増加し、5 T で Pr イオンあたり約 $0.5\mu_B$ となる。先述した過去の実験で決めた結晶場分裂準位から期待できる 5 T での磁気モーメントは、この温度領域で $0.81 - 0.82\mu_B$ である。また 1.3 K と高温ながら磁化測定からは $0.65\mu_B$ が得られている (M. Matsushita *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 074605)。今回の中性子回折による磁化の観測値はこれらよりも小さかった。本物質の格子定数は 14.35 \AA と大きいために逆格子点は密集しており、有限の角度分解能の回折計では多重散乱が生じる確率が高まり、核散乱強度の不確実性が大きい。すなわち、散乱断面積の評価の基準としたゼロ磁場で $Q = (2, 2, 0)$ に観測された核散乱ブラッグピーク強度が大きくなりすぎていると思われ、その結果、磁気モーメントが小さく見積もられていることが考えられる。しなしながら、磁場によって線形的に増加する磁気モーメントは結晶場分裂からの予想と合致し、磁化測定結果とも符合するので、磁場中試料の磁気モーメントを観測する条件は得られたと判断した。

Figure 3 の結果において、2 T 以下では 60 mK と 180 mK での磁場誘起強磁性成分に有意な差はないと思われるが、2 T 以上の領域では 60 mK の方が小さいことがわかった。両温度の間で相転移がなければ、磁化が低温に向かって増加する、ないしは飽和するはずであり、5 T では 150 mK とされる相転移温度をまたいで低温では磁性が抑制される現象は特徴的である。つまりなんらかの電子間相互作用による秩序状態は微視的にも観測されていることが期待できる。一方、60 mK での磁気モーメントが 2 T で一度減少する結果が得られた。秩序四極子変数が磁場に依存して変化する、あるいは四極子ドメインの磁場中回転に対応すると思われる弾性定数の異常が 1 K, 1.5 K に指摘されており (I. Ishii *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 093601)、それに対応する磁気モーメント以上であると考えられる。しかし、Figure 3 に示した 180 mK のデータでも 1.5 T 付近で誘起磁気モーメントが似通った振る舞いを示していることから、実験的な問題である可能性も否定できない。

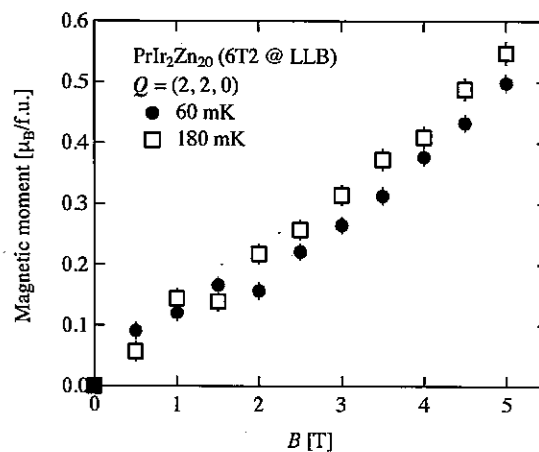


Figure 3: $Q = (2, 2, 0)$ の強度から見積もられた磁場誘起強磁性モーメントの磁場依存性。

一方、弾性定数測定や磁化率などから四極子秩序は反強的であると期待されている。これを検証するため、逆空間の広範囲測定を行った。最隣接 Pr イオンを異なる四極子が占める反強的秩序であれば、ダイヤモンド格子が閃亜鉛鉱型格子に変化することに相当するので、後者のみで現れる強度が期待できる $Q = (0, 0, 2)$ の観測を試みた。Figure 4 は $Q = (0, 0, 2)$ での磁場 5 T におけるロッキングカーブプロファイルを 60 mK と 180 mK で測定した結果である。この逆格子点はダイヤモンド格子では消滅則にあたるが、無秩序相で

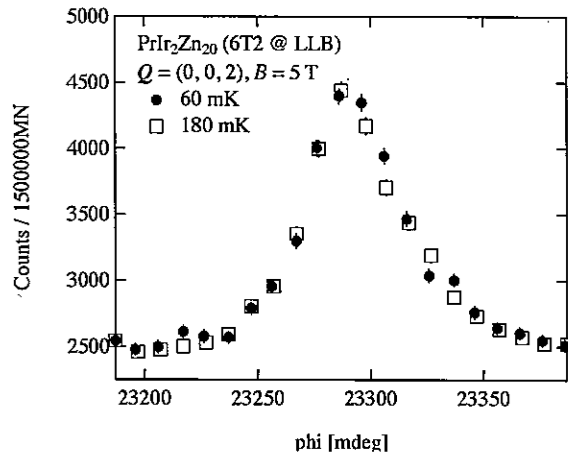


Figure 4: 5 T における $Q = (0, 0, 2)$ のロッキングカーブ。

ある 180 mK でもピークが現れた。これも多重散乱の効果であろうと考えられる。5 T のもと、60 mK と 180 mK の秩序相内外でほぼ同様のプロファイルが観測された。すなわち再隣接 Pr イオンの四極子が反強的に秩序する状態はこの測定精度では見出されなかった。

そこで、逆格子点 $(0\ 0\ 2)$, $(0\ 0\ 4)$, $(2\ 2\ 0)$ から $[0\ 0\ h]$, $[h\ h\ 0]$, $[h\ h\ h]$ 各軸方向に、さらに $(0\ 0\ 2)$ から $(1\ 0\ 2)$, $(0\ 0\ 4)$ から $(1\ 0\ 4)$, $(0\ 0\ 2.5)$ から $(1\ 1\ 2.5)$, $(0.5\ 0.5\ 2)$ から $(0.5\ 0.5\ 3)$ の逆格子ライン上も測定したが、磁場で誘起される新たな反射は見出せなかった。よって立方晶対称軸上の波数ベクトルをもつ秩序も今回の実験精度内では存在しないと考えられる。

最後に 2 次元検出器に変更し、不整合波数の秩序も含めて秩序構造を探索した。残念なことに、用いた個々の結晶試料が 10 度程度方向の異なるドメインを複数もっていることが分かり、基本ブラッグ反射が逆空間に広がってしまっていた。それらの強度に比べて弱いであろうと考えられる磁場誘起反強磁気ピークが隠されている可能性もあるため、反強的四極子秩序の有無を判断するにはいたっていない。

まとめ

今回、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の $4f^2$ 電子配置による non-Kramers 基底二重項による四極子秩序を同定するにはいたらなかった。実験試料の問題はあったものの、磁場誘起強磁性成分が低温で減少する異常はみられ、Pr $4f^2$ 電子の特徴的な秩序基底状態が期待できる。さらに統計精度を高めた秩序相の検証を行うため、大型単結晶の合成が共同研究者によって進められることとなっており、さらに研究を推進したい。

なお本研究は、小林拓希（東北大学大学院理学研究科）、鬼丸孝博、松本圭介、高島敏郎（広島大学大学院先端物質科学研究科）、Jean-Michel Mignot、Arsen Goukassov (Laboratoire Léon Brillouin) との共同研究である。また Philippe Boutrouille ほか Laboratoire Léon Brillouin のテクニシャンの全面的サポートを受けた。皆様のご協力に感謝する。

最後になるが、出張旅費をご援助いただいた東京大学物性研究所のご厚意に感謝を申し上げる。