

## トピックス

共鳴 X 線散乱による  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  における反強的四重極子秩序の観測

松村武

東北大学大学院理学研究科物理学専攻\*

Observation of the Antiferroquadrupolar Order  
in  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  by Resonant X-ray Scattering

Takeshi MATSUMURA

Department of Physics, Graduate School of Science, Tohoku University

A recent experimental study of the antiferroquadrupolar (AFQ) order in  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  using resonant x-ray scattering around the  $L_3$  absorption edge of Dy is reviewed. Superlattice peaks that correspond to three kinds of propagation vectors of (100), (101/2) and (001/2) were investigated in detail with polarization analyses. The experimental results are analyzed using a formalism of resonant x-ray scattering and a model of the AFQ order. The magnetic and quadrupolar scatterings are well explained quantitatively by this model. Critical behavior of the AFQ order is also reported, which exhibits the second order character of the phase transition.

## 1. はじめに

遷移金属元素や希土類元素を含む磁性体では、低温で磁気秩序や構造相転移などの相転移を起こすとき、 $d$  電子や  $f$  電子がどのような軌道状態をとっているのかが、その相転移のメカニズムを考慮するうえで重要な因子になっている場合がある。もちろん磁性にとっては電子スピンの直接の原因ではある。しかし  $d$  電子や  $f$  電子をもつ磁性イオンが対称性の高い結晶場中にあるときは、そのイオンの基底状態は複数の軌道状態が縮退したものになっていることがあり、系のエントロピーを下げる過程において軌道縮退を解くような相転移を起こす必要がでてくる。その結果、協力的ヤーンテラー効果のように構造相転移が起きたり、格子歪みを伴う磁気秩序が起きたり、あるいは磁気秩序は起こさないが軌道縮退だけが解けるような相転移を起こしたり、と多彩な現象が引き起こされる。たとえば Mn 酸化物における  $\text{Mn}^{3+}$  イオンでは、 $t_{2g}$  軌道にある 3 個の  $d$  電子は全体として軌道自由度をもたないが、 $e_g$  軌道にある残りの 1 個で軌道自由度が生きており、これに伴う物理現象が昔から広く研究されてきた。 $f$  電子系では異方的な電荷分布を表現する物理量として電気四重極モーメントが導入され、これを起源とする物理現象が研究されてきた<sup>1)</sup>。はじめから軌道自由度が消失している系はもちろん、やはりスピンの主役で磁気秩序が起きた結果として軌道縮退もすべて自動的に解けてしまう場合などは軌道自由度は顔を出してこない。一方で、一見単に磁気秩序が起きただけの

ように見える場合でも、実はその背後で軌道自由度が絡んでいることがあり、そのような物質で起きる現象を理解しようというのが我々の目標である。

四重極子自身は昔から研究されているものであるが、実際にどのような四重極子秩序が実現しているのかという最も基本的な情報でさえ、実験的にきちんと確立された物質は実はない。秩序の周期性といった基本情報を得るためには回折という実験手段が欠かせない。磁性の起源となる電子スピンを観測するための実験には中性子散乱という強力な手段がある。ところが四重極子秩序、簡単に言い換えるとイオンの異方的な電荷分布の配列、を観測するための、中性子散乱のように直接的な実験手段は  $f$  電子系に対してはこれまでなされていない。四重極子秩序に伴う原子位置の変位や、磁場をかけたときに誘起される磁気構造を観測して、背景にある四重極子の配列の様子を推定する<sup>2,3)</sup>、というのがこれまで最も直接的な実験であった。本稿ではそれらよりずっと直接的に  $f$  電子の電荷分布の異方性そのものを観測できると期待される、共鳴 X 線散乱を用いた最近の実験結果について紹介したい。

## 1.1 電気四重極子

$4f$  電子が主役となる希土類化合物では、軌道自由度は電気四重極子という物理量で表される。これは球対称な電荷分布からのずれを表す 2 階のテンソル量で、 $O_2^0, O_2^2, O_{yz}, O_{zx}, O_{xy}$  の 5 成分をもつ。 $d$  電子系での  $t_{2g}$  軌道や  $e_g$  軌道も

\* 東北大学大学院理学研究科物理学専攻 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉  
TEL: 022-217-6487 FAX: 022-217-6489 E-mail: tmatsu@iioy.phys.tohoku.ac.jp

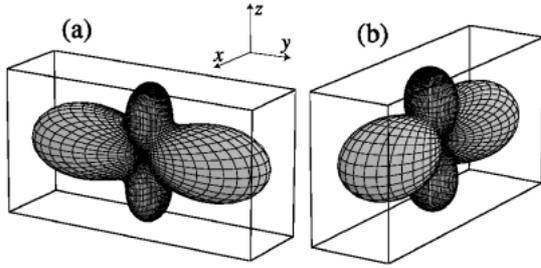


Figure 1. The  $\Gamma_8$  eigenstate of a  $\text{Ce}^{3+}$  ion in a cubic crystalline electric field. The angular part of the probability density of the electron is shown. The full charge distribution is given by the multiplication of the radial part. The wave functions are taken to diagonalize  $O_2^2$ . The expectation values are, (a)  $\langle O_2^2 \rangle = 4.619$ , and (b)  $\langle O_2^2 \rangle = -4.619$ . Each has a pair of magnetic moments of  $1.5 \mu_B$  with opposite directions normal to the plane of the charge distributions, respectively, resulting in quadruple degeneracy.

四重極子として考えることはできるが、1電子軌道である  $t_{2g}$  や  $e_g$  を Mn のような複数電子系にそのまま適用してもあまり差し支えないため、 $d$  電子系では四重極子が導入されることはほとんどない。しかし  $f$  電子系では  $LS$  結合が強く、複数電子系での Hund 則の基底状態に対して結晶場が働いて軌道が決まるので、軌道の表し方がイオンごとに異なる。そこで電子数によらず定義できる四重極子を導入するのである。

一番簡単な例を示そう。 $\text{Ce}^{3+}$  は  $J=5/2$  で自由イオンは 6 重に縮退している。立方対称結晶場中ではこれが  $\Gamma_8$ -4 重項と  $\Gamma_7$ -2 重項に分裂する。Figure 1 には  $\Gamma_8$  の波動関数を示した。 $\Gamma_7$  は立方体の 6 つの面の中心が窪んだような形をしている。ここで例えば  $\Gamma_8$  が基底状態で、反強的 四重極子秩序を起し、その秩序変数が  $O_2^2$  であるといった場合、図の (a) と (b) の電荷分布が交互に並んでいるとイメージすればよい。もちろん実際の物質で実現している異方的な電荷分布が四重極子 5 成分のうち 1 つだけで表されるという保証はない。また、あくまで例として  $O_2^2$  を対角化するような波動関数をとったが、他の成分を対角化するような波動関数をとると、同じ  $\Gamma_8$  でも電荷分布の形や付随する磁気モーメントの大きさや方向は異なったものになる。

$O_2^2$  が反強的に秩序化すると、Fig. 1 の (a) と (b) の縮退が解ける。しかしそれぞれがもつ磁気的な 2 重縮退 (Kramers doublet) は残る。この縮退は磁場をかけるか、より低温で磁気秩序が形成されることで解かれる。注意すべきは四重極子が Fig. 1 のように決まることで磁気モーメントの方向も制限されてしまう点である。例えば [110] 方向に磁場をかけると、(a) では [100] 方向、(b) では [010] 方向に磁気モーメントが誘起されてくるので、全体として反強磁性構造が出現する。TmTe や  $\text{CeB}_6$  ではこの原理を用いて反強的 四重極子秩序を間接的に観測した<sup>3,4)</sup>。同じ理由で低温での磁気構造も、背後にある四重極子秩序の制

限を受けた格好になり、磁気相互作用だけでは考えられない奇妙な磁気構造が出現することもあり得る。本稿で紹介する  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  はその好例であるといえる。

ほとんどの物質ではイオン間の四重極子相互作用より磁気的な相互作用の方が強いから、四重極子秩序が起きる前に磁気秩序が起きてしまい、それによって縮退はすべて解けてしまうので、四重極子が研究対象となることはあまりない。しかし、四重極子相互作用のほうが強かったり、磁気相互作用と競合するような場合は、四重極子の存在をまじめに考慮していく必要がある。そのためには、上に述べたような間接的な方法で推測するのではなく、もっと直接的な観測方法が望まれるのである。

## 1.2 共鳴 X 線散乱

異方的な電荷分布の規則的な配列 (以後、四重極子秩序と呼ぶ) の様子を直接観測するという意味で最近着目されているのが共鳴 X 線散乱である。もちろん非共鳴領域の通常のトムソン散乱が、「直接」という言葉にこだわるなら、最も直接的である。四重極子秩序の周期性は回折ピークがブリルアンゾーンの中の位置に観測されるかに表れ、電荷分布の異方性はその強度の散乱ベクトル依存性に表れるので、それを実空間にフーリエ変換することで原理的にはどのような形の電荷分布がどんな周期性で並んでいるのか解る。古くは Ho や<sup>5)</sup>、最近では NdMg で通常のトムソン散乱を用いた実験が行われている<sup>6,7)</sup>。トムソン散乱の利点は X 線散乱の機構がはっきり解っていることにある。そのため、観測される散乱強度から四重極子の絶対値を求めることも可能である。欠点は、超格子反射の強度が極めて弱いため、ある特定の条件で観測に成功したとしても、温度を変えながら強度変化を調べる、といったような実験には時間がかかりすぎて適さないことである。

共鳴 X 線散乱は非共鳴トムソン散乱ほど直接的ではないが、最近の  $3d$  遷移金属酸化物における軌道秩序の研究では不可欠な手段になってきている<sup>8,9)</sup>。この方法では X 線のエネルギーが元素の吸収端の近くなると原子散乱因子が大きく変化するという性質を利用する。ここに高計数率という第 1 の利点が得られる。高計数率により、回折ピークの温度依存性、アジマス角依存性、偏光依存性、そしてエネルギー依存性の詳しい測定が可能となり、物性研究にとって重要な多くの情報が引き出される。第 2 の利点は特定元素の吸収端に合わせていることで、散乱がその元素だけから来ていることに疑いの余地がない点である。トムソン散乱ではすべての電子が散乱に寄与するため、観測された超格子反射が本当に四重極子秩序によるものなのかどうかを証明するには、周囲の原子の変位などの他の理由を否定する根拠をそろえる必要がでてくる。第 3 の利点はエネルギー依存性の測定で四重極子秩序による回折ピークと原子の周期的な変位による回折ピークとを区別できる点である。ほかに中性子散乱と違って試料サイズが小

さくてよいことなどもある。不利な点を挙げるとトムソン散乱と違って散乱の機構がしっかりと確立されていない点がある。特に  $3d$  電子系では観測される共鳴散乱ピークの起源をめぐる異なる立場からの議論がいくつかある<sup>10-15</sup>。

本研究では希土類元素の  $2p \leftrightarrow 5d$  遷移に対応する  $L_3$  吸収端を使っている。希土類の  $5d$  軌道はクーロン相互作用と交換相互作用を通じて、すぐ内側にある  $4f$  電子から最も強く影響を受け、 $4f$  電子の状態を強く反映したものになるであろう。我々はそれを  $f$  電子系における共鳴 X 線散乱の機構と考え、その仮定の下に実験データを見ていくことにする。

### 1.3 DyB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>

DyB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> は山内らにより反強磁性的四重極子秩序が起きているのではないかと指摘された物質である<sup>16</sup>。15 K と  $T_Q = 25$  K で明瞭な相転移が 2 つ観測され、それぞれで  $R \ln 2$  と  $R \ln 4$  のエントロピーが放出される。磁気秩序は 15 K 以下で生じ、**Fig. 2** にその磁気構造を示した。この磁気構造は  $\mathbf{k}_1 = (100)$ ,  $\mathbf{k}_2 = (101/2)$ ,  $\mathbf{k}_3 = (000)$ ,  $\mathbf{k}_4 = (001/2)$  の 4 つの  $\mathbf{k}$  ベクトルで表される。複雑に見えるが基本的にはある  $c$  面では  $[110]$  方向、その隣の  $c$  面では  $[\bar{1}\bar{1}0]$  方向にモーメントが沿った反強磁性構造をしており、これは  $\mathbf{k}_1$  と  $\mathbf{k}_2$  で表される。さらにそれぞれ  $[110]$  方向と  $[\bar{1}\bar{1}0]$  方向から約  $28^\circ$  ずつ傾いて、全体で  $[100]$  方向に強磁性成分が出ている。これが  $\mathbf{k}_3$  と  $\mathbf{k}_4$  で記述される。隣り合う  $c$  面間の磁気モーメントの角度が直角である点などは、1.1 節でも述べたように、背景に反強磁性的四重極子秩序があることを示唆している。各相には  $T \geq 25$  K  $\equiv T_Q$  が I 相、 $15$  K  $\leq T \leq 25$  K が II 相、 $T \leq 15$  K  $\equiv T_N$  が III 相と名付けられている。

この物質についての共鳴 X 線散乱の実験については既に初期の報告がなされており<sup>17,18</sup>、 $\mathbf{k}_2$  と  $\mathbf{k}_4$  の超格子反射

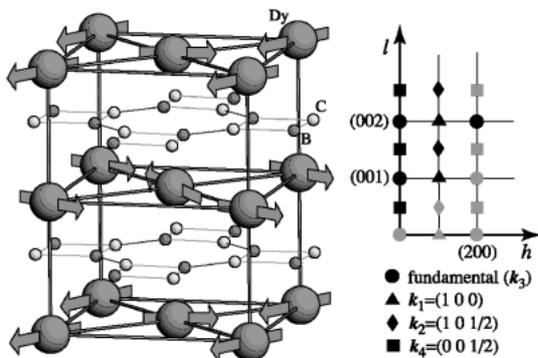


Figure 2. (left) Crystal structure of DyB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> ( $P4/mbm$ ,  $a = 5.341$  Å,  $c = 3.547$  Å at 30 K). The magnetic structure is indicated by the arrows. (right) The  $h$ - $l$  plane of the reciprocal space. Black marks are the reflection points that were actually investigated in the present experiment.

が 25 K 以下で出現し、 $\mathbf{k}_1$  が 15 K 以下で出現することが確認されている。特に廣田らの実験はアジマス角依存性に偏光解析も組み合わせて、25 K での相転移が反強磁性的四重極子秩序であることを強く裏付けるものとなった。本稿ではこれらの結果に理論的な解析も加えて、より定量的に実験データを見ていくことにする。

## 2. 理論

実験結果を定量的に解析するために、Blume による理論をまとめておこう<sup>19,20</sup>。吸収端近傍のみを考えるので、ここでは非共鳴項は扱わない。電気四重極遷移までを含む弾性共鳴 X 線散乱の散乱振幅は次のように書かれる。

$$A_r = -\frac{e^2}{mc^2} \frac{m\omega_0^3}{\omega} \sum_{\alpha, \beta} \epsilon'_{\beta} \epsilon_{\alpha} \sum_{n, m} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} + \mathbf{d}_m) - W_m} \sum_{a, c} p_a \frac{\langle a | R_m^{\beta} - \frac{i}{2} Q_m^{\beta\delta} k'_{\delta} | c \rangle \langle c | R_m^{\alpha} + \frac{i}{2} Q_m^{\alpha\gamma} k_{\gamma} | a \rangle}{E_a - E_c + \hbar\omega + i\Gamma/2} \quad (1)$$

ここで、

$$R_m^{\alpha} = \sum_{i \in m} r_{i\alpha} \quad (2)$$

$$Q_m^{\alpha\beta} = \sum_{i \in m} r_{i\alpha} r_{i\beta} \quad (3)$$

は電気双極子と電気四重極子の演算子である。 $\mathbf{k}(\mathbf{k}')$  と  $\epsilon$  ( $\epsilon'$ ) はそれぞれ入射 (散乱) 光子の波数および偏光ベクトルで、 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  は座標  $x, y, z$  である。散乱ベクトルは  $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$  と書かれる。 $|a\rangle$  と  $|c\rangle$  はそれぞれエネルギー  $E_a$  と  $E_c$  の試料の初期状態と中間状態を表す。 $\hbar\omega$  は光子のエネルギーで  $\hbar\omega_0$  はエネルギー差  $E_c - E_a$  とする。 $n$  番目の単位格子の位置を  $\mathbf{n}$ 、その中の  $m$  番目の原子の位置を  $\mathbf{d}_m$  とする。 $W_m$  は原子  $m$  の Debye-Waller 因子である。(2) と (3) で和は原子  $m$  中のすべての電子についてとる。 $p_a$  は熱平衡状態において試料が状態  $|a\rangle$  にある確率である。また、中間状態の寿命に対応する共鳴のエネルギー幅を表す量として  $\Gamma$  を導入した。

$|a\rangle$  と  $|c\rangle$  の軌道角運動量が 1 だけ異なる電気双極子遷移 (E1 遷移) についての散乱振幅は次のようになる。

$$A_{E1} = -\frac{e^2}{mc^2} \frac{m\omega_0^3}{\omega} \sum_{n, m} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} + \mathbf{d}_m) - W_m} \sum_{\alpha, \beta} \epsilon'_{\beta} \epsilon_{\alpha} f_m^{\alpha\beta} \quad (4)$$

ここで  $f_m^{\alpha\beta}$  は E1 遷移に対する原子散乱因子で、次のように書かれる。

$$f_m^{\alpha\beta} = \sum_{a, c} p_a \frac{\langle a | R_m^{\beta} | c \rangle \langle c | R_m^{\alpha} | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_0 + i\Gamma/2} \quad (5)$$

ここで  $m$  番目の原子がある軸のまわりに対称であるという1軸異方性をもつと仮定する。この軸は磁気モーメントや四重極モーメント, または局所的な結晶場で決まるものである。この軸を  $x$  軸とすると, 原子散乱因子は

$$f = d_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + id_1 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} + d_2 \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{3} \end{pmatrix} \quad (6)$$

と書け, 1軸性を仮定することでこのように簡単化される。パラメータ  $d_0, d_1, d_2$  はそれぞれテンソルの等方, 反対称, 対称部分であり, エネルギー依存性  $m\omega_0^3/\omega/(\hbar\omega - \hbar\omega_0 + i\Gamma/2)$  を含んでいる。 $d_1$  は純粋に磁気モーメントから生じる項であり, 原子が磁気モーメントをもたないときには消失する。また,  $d_0$  と  $d_2$  の項には四重極モーメントや結晶場, さらに2次の効果として磁気モーメントが寄与している。

$|a\rangle$  と  $|c\rangle$  の軌道角運動量が2だけ異なる電気四重極遷移 (E2 遷移) に対する散乱振幅は,

$$\begin{aligned} Q_m^u &= \sum_{i \in m} (3z_i^2 - r_i^2) \\ Q_m^v &= \sum_{i \in m} \sqrt{3} (x_i^2 - y_i^2) \\ Q_m^\xi &= \sum_{i \in m} 2\sqrt{3} y_i z_i \\ Q_m^\eta &= \sum_{i \in m} 2\sqrt{3} z_i x_i \\ Q_m^\zeta &= \sum_{i \in m} 2\sqrt{3} x_i y_i \end{aligned} \quad (7)$$

で定義される四重極子演算子を用いて,

$$A_{E2} = -\frac{e^2}{mc^2} \frac{m\omega_0^3}{4\omega} \sum_{n,m} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n} + d_m) - W_m} \sum_{\alpha,\beta} K'_\beta K_\alpha g_m^{\alpha\beta} \quad (8)$$

と表される。ここで  $g_m^{\alpha\beta}$  は E2 遷移に対する原子散乱因子で,

$$g_m^{\alpha\beta} = \sum_{a,c} p_a \frac{\langle a | Q_m^\beta | c \rangle \langle c | Q_m^\alpha | a \rangle}{\hbar\omega - \hbar\omega_0 + i\Gamma/2} \quad (9)$$

である。 $\alpha$  と  $\beta$  は5つの成分  $u, v, \xi, \eta, \zeta$  である。係数  $K$  は計算の結果, 次のように書ける。

$$\begin{aligned} K_u &= \frac{1}{2} \varepsilon_z k_z \\ K_v &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (\varepsilon_y k_x - \varepsilon_x k_y) \\ K_\xi &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (\varepsilon_y k_z + \varepsilon_z k_y) \\ K_\eta &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (\varepsilon_z k_x + \varepsilon_x k_y) \\ K_\zeta &= \frac{1}{2\sqrt{3}} (\varepsilon_x k_y + \varepsilon_y k_x). \end{aligned} \quad (10)$$

E1 遷移のときと同様,  $m$  番目の原子に1軸異方性を仮定し, その軸を  $x$  軸とすると, E2 遷移に対する原子散乱因子は,

$$g = \begin{pmatrix} g_{uu} & g_{uv} & 0 & 0 & 0 \\ g_{uv} & g_{vv} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g_{\xi\xi} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & g_{\eta\eta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & g_{\zeta\zeta} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sqrt{3} g_{v\xi} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g_{v\xi} & 0 & 0 \\ -\sqrt{3} g_{v\xi} & -g_{v\xi} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & g_{\eta\zeta} \\ 0 & 0 & 0 & -g_{\eta\zeta} & 0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

と書ける。ここで,

$$\begin{aligned} g_{uu} &= 12b_2 + 4c_2 + e_2 - 8f_2 \\ g_{uv} &= -\sqrt{3} (4c_2 + e_2 + 4f_2) \\ g_{vv} &= 12b_2 + 12c_2 + 3e_2 \\ g_{\xi\xi} &= 12(b_2 - f_2) \\ g_{\eta\eta} &= 12(b_2 + c_2) \\ g_{\zeta\zeta} &= 12(b_2 + c_2) \end{aligned} \quad (12)$$

および

$$\begin{aligned} g_{v\xi} &= -12a_1 i \\ g_{\eta\zeta} &= -12(a_1 + b_1) i \end{aligned} \quad (13)$$

である。係数  $b_2, c_2, e_2, f_2$  は散乱因子の対称部分に関する因子,  $a_1$  と  $b_1$  は反対称部分に関する因子であり, 文献19で用いられている係数と同じである。また, E1 遷移のときと同じエネルギー依存性を含んでいる。前と同様に, 反対称部分は純粋に磁気的な寄与によるもので, 対称部分は四重極子や結晶場, そして2次の効果としての磁気モーメントが寄与している。

式(1)から双極子遷移と四重極子遷移とのクロス項が出てくることに気がつくが, この項は原子が反転対称性をも

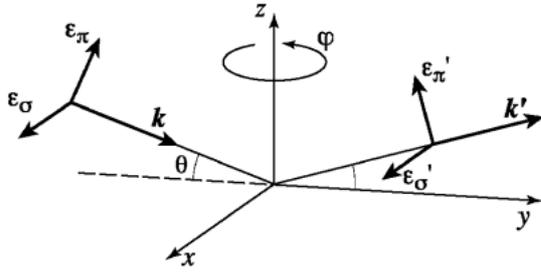


Figure 3. The definition of the vectors associated with the x-rays and the axes attached to the crystal.

ては消える。本稿で対象とする  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  はその場合に対応するので、ここでは考慮しない。

**Figure 3** に示すような実験の配置では X 線の波数ベクトルと偏光ベクトルは次のように書ける。

$$\begin{aligned}
 \mathbf{k} &= k(0, \cos \theta, -\sin \theta) \\
 \mathbf{k}' &= k(0, \cos \theta, \sin \theta) \\
 \boldsymbol{\varepsilon}_\sigma &= (1, 0, 0) \\
 \boldsymbol{\varepsilon}_\pi &= (0, \sin \theta, \cos \theta) \\
 \boldsymbol{\varepsilon}'_\sigma &= (1, 0, 0) \\
 \boldsymbol{\varepsilon}'_\pi &= (0, -\sin \theta, \cos \theta)
 \end{aligned} \quad (14)$$

ここで試料を散乱ベクトルを固定したまま  $z$  軸のまわりに  $\phi$  だけ回転させると、回転行列

$$U(\phi) = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (15)$$

を式(14)の左側から作用させることになる。これがアジマス角依存性である。

### 3. 実験

試料はテトラアーク炉を用いてチョクラルスキー法で引き上げた。得られた単結晶の粉末 X 線パターンは  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  単相を示し、帯磁率の温度変化も文献16の結果を再現した。

X 線散乱の実験は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設の BL-16A2 で行った。4 軸回折計を用い、**Fig. 3** の  $z$  軸が結晶の  $c$  軸になるようにし、それを回折計の  $\phi$  軸に合わせた。 $\phi$  軸を回転させることでアジマス角依存性が測定できる。アジマス角は結晶の  $a$  軸が散乱面と垂直なときをゼロとしている。

回折ビームの偏光解析は PG(006) 反射を用いて行った。Dy の  $L_3$  吸収端エネルギー 7.792 keV ( $\lambda = 1.589 \text{ \AA}$ ) では PG(006) 反射の散乱角は約  $91^\circ$  であり、ほぼ完全に偏光解析が行われる。なお、入射ビームの  $\pi$  成分の混入は (002) 基本反射の  $\pi-\pi'/\sigma-\sigma'$  の比から約 1.5% と見積もられた。

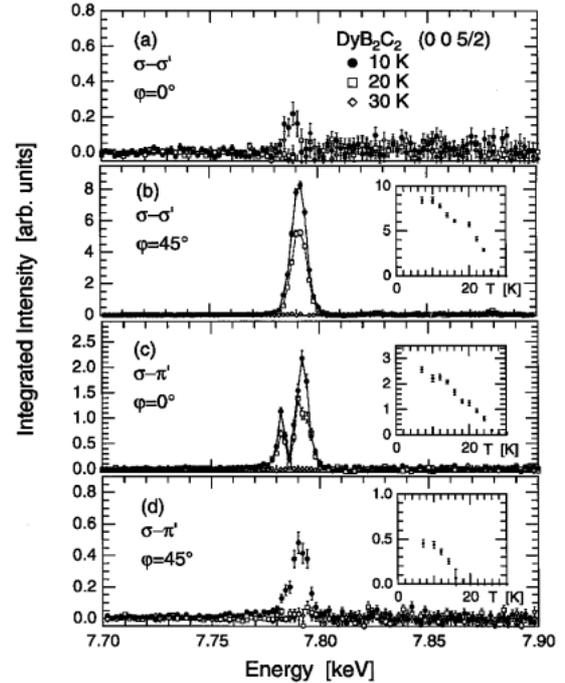


Figure 4. Incident energy dependences of the integrated intensity of the (005/2) reflections corrected for the absorption and the Lorentz factor: (a)  $\sigma-\sigma'$  scattering at  $\phi=0^\circ$ , (b)  $\sigma-\sigma'$  scattering at  $\phi=45^\circ$ , (c)  $\sigma-\pi'$  scattering at  $\phi=0^\circ$ , and (d)  $\sigma-\pi'$  scattering at  $\phi=45^\circ$ . Note that the integrated intensity of the (002) fundamental peak is  $2 \times 10^5$ . The insets show the temperature dependences of the resonant peaks at  $E=7.792 \text{ keV}$ .

## 4. 反強磁的四重極子秩序と反強磁性秩序の観測

### 4.1 実験結果

まず、**Fig. 4** に (005/2) 超格子反射のエネルギー依存性と  $E=7.792 \text{ keV}$  の共鳴ピークの温度変化を示す。(005/2) は  $\mathbf{k}_4=(001/2)$  に対応する反射である。10 K, 20 K, 30 K はそれぞれ I 相, II 相, III 相にあたる。図の縦軸の積分強度の単位は任意であるが、吸収とローレンツ因子の補正をしてあり、数値は他のグラフとも相対的に比較できるようになっている。

$E=7.792 \text{ keV}$  の共鳴ピークは  $2p \leftrightarrow 5d$  の E1 遷移に対応するものである。 $\sigma-\pi'$  過程でよく分離されている  $E=7.782 \text{ keV}$  の共鳴ピークは  $2p \leftrightarrow 4f$  の E2 遷移に対応するものであると考えられる。**Fig. 4** から明らかだが、25 K 以下で出現するピークと 15 K 以下で出現するピークの 2 種類がある。当然のことながら前者が反強磁的四重極子秩序、後者が反強磁性秩序により生じるものであることが判る。

電荷分布が異方的になっていれば、それを反映してピーク強度がアジマス角依存性をもたずである。それを測定した結果が **Fig. 5** である。25 K 以下では、 $\sigma-\sigma'$  過程は  $\sin^2 2\phi$  依存性を示し、また  $\sigma-\pi'$  過程は  $\cos^2 2\phi$  依存性を示す。さらに磁気秩序相に入ると  $\sigma-\pi'$  過程には磁気的な

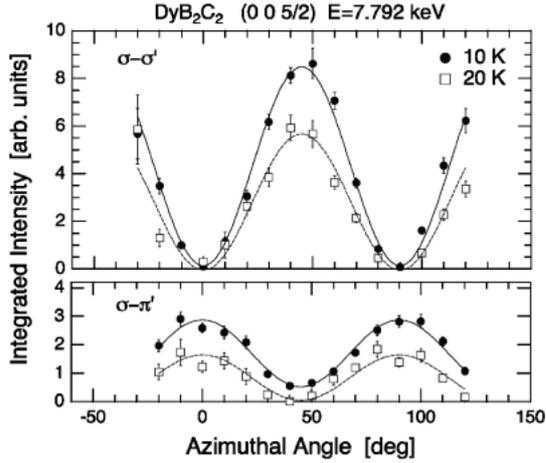


Figure 5. Azimuthal-angle dependences of the integrated intensity of the (005/2) reflection for the  $\sigma-\sigma'$  and the  $\sigma-\pi'$  scatterings at the main-edge. Solid lines are the fits with  $\sin^2 2\varphi$  for  $\sigma-\sigma'$  and with  $\cos^2 2\varphi$  for  $\sigma-\pi'$ .

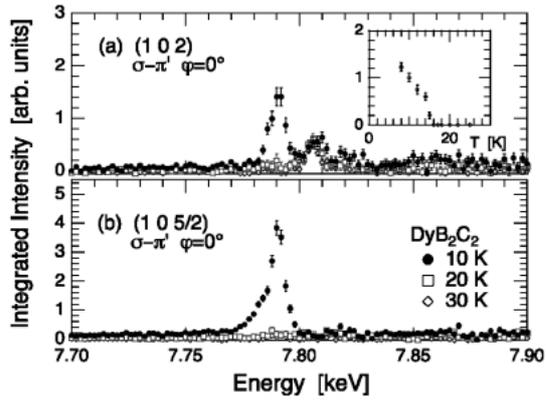


Figure 6. Incident energy dependences of the integrated intensity for the  $\sigma-\pi'$  scatterings at  $\varphi=0^\circ$  corrected for the absorption and the Lorentz factor: (a) (102) reflection with the temperature dependence in the inset and (b) (105/2) reflection.

散乱の寄与が加わってきて、 $\varphi=45^\circ$ のところがゼロでなくなる。図には示さなかったが、 $E=7.782$  keV の  $\sigma-\pi'$  のピークも  $\cos^2 2\varphi$  依存性を示す。

**Figure 6** には  $\mathbf{k}_1=(100)$  に対応する (102) 反射と  $\mathbf{k}_2=(101/2)$  に対応する (105/2) 反射の  $\sigma-\pi'$  過程についてのエネルギー依存性と共鳴ピーク強度の温度変化を示す。いずれも  $T_N=15$  K 以下で出現し、磁気的な起源の散乱であることが判る。また、特に (105/2) の  $\sigma-\pi'$  のピークは低エネルギー側に肩をもち、E2 遷移も存在していることが見てとれる。

#### 4.2 モデル計算

では以上の実験結果を2節に示した理論を用いて解析してみよう。**Figure 7** にはIII相での磁気構造から予想さ

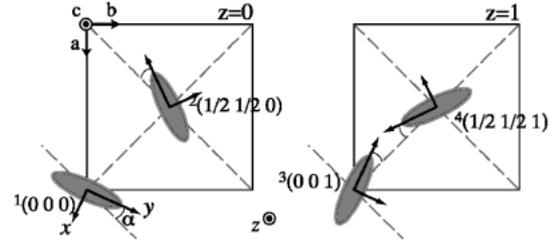


Figure 7. A model of the antiferroquadrupolar order in  $\text{DyB}_2\text{C}_2$ . The shadows represent the anisotropic charge distributions. The unit cell is expressed by  $a \times a \times 2c$ , which contains four Dy ions. The canting angle  $\alpha$  from the  $[110]$ -equivalent axes is treated as a parameter. The direction of the magnetic moment in the phase III is taken as the  $x$ -axis.

れる Dy イオンの四重極子秩序のモデルを示す。ここでキャント角  $\alpha$  をパラメータとして導入する。また、理論での仮定のとおり各イオンは、四重極子あるいは磁気モーメントによって決まるある主軸のまわりに対称な電荷分布をもつとし、ここではIII相での磁気モーメントの方向をそのイオンの  $x$  軸とする。スピン軌道相互作用が強いので、 $x$  軸と四重極子の主軸とは一致するであろう。各イオンについて  $A_{E1}$  と  $A_{E2}$  を計算するために、Dy(1) に対しては  $-\pi/4 + \alpha + \varphi$ 、Dy(1) に対しては  $3\pi/4 - \alpha + \varphi$ 、Dy(3) に対しては  $\pi/4 + \alpha + \varphi$ 、Dy(4) に対しては  $-3\pi/4 - \alpha + \varphi$  の回転を式(15)を用いて行わねばならない。

共鳴散乱の断面積は  $A_r$  の絶対値の2乗に等しい。(005/2) の E1 遷移に対する共鳴散乱の強度は

$$|A_{\mathbf{k}_i, E1}^{\sigma-\sigma'}|^2 \propto |2d_2 \cos 2\alpha \sin 2\varphi|^2 \quad (16)$$

$$|A_{\mathbf{k}_i, E1}^{\sigma-\pi'}|^2 \propto |2d_2 \cos 2\alpha \cos 2\varphi \sin \theta + 2\sqrt{2} id_1 \sin \alpha \sin \varphi \cos \theta|^2, \quad (17)$$

と計算され、E2 遷移に対しては

$$|A_{\mathbf{k}_i, E2}^{\sigma-\sigma'}|^2 \propto |2(c_2 + f_2) \cos 2\alpha \sin 2\varphi \sin^2 \theta + 2\sqrt{2} i \{a_1 + b_1 (2 \cos 2\alpha \cos 2\varphi + \cos 2\varphi - \cos 2\alpha)\} \cos \varphi \sin \alpha \sin 2\theta|^2 / 16 \quad (18)$$

$$|A_{\mathbf{k}_i, E2}^{\sigma-\pi'}|^2 \propto \left| \frac{1}{2} \{ (4c_2 + e_4 + 4f_2) + (4c_2 + e_2 + 4f_2 + 4c_2 + 4f_2) \cos 2\theta \} \cos 2\alpha \cos 2\varphi \sin \theta + i(\text{terms of } a_1 \text{ and } b_1) \right|^2 / 16. \quad (19)$$

次に  $\varphi=0^\circ$  における (102) の E1 遷移に対する共鳴散乱の強度は

$$|A_{\mathbf{k}_i, E1}^{\sigma-\sigma'}|^2 \propto 0 \quad (20)$$

$$|A_{\mathbf{k}_i, E1}^{\sigma-\pi'}|^2 \propto |0.63\sqrt{2} id_1 \sin \theta \cos \alpha|^2, \quad (21)$$

と計算され、E2 遷移に対しては

$$|A_{k_1, E2}^{\sigma-\sigma'}|^2 \propto |(2.7a_1 \cos 2\alpha + 0.94b_1 \cos 2\alpha - 1.2b_1 \cos 3\alpha) \sin 2\theta|^2 / 16 \quad (22)$$

$$|A_{k_1, E2}^{\sigma-\pi'}|^2 \propto |(\text{terms of } a_1, b_1, \text{ and } e_2)|^2 / 16. \quad (23)$$

最後に  $\varphi = 0^\circ$  における (105/2) の E1 遷移に対する共鳴散乱の強度は

$$|A_{k_2, E1}^{\sigma-\sigma'}|^2 \propto |1.9d_2 \sin 2\alpha|^2 \quad (24)$$

$$|A_{k_2, E1}^{\sigma-\pi'}|^2 \propto |2\sqrt{2}id_1 \cos \alpha \cos \theta + 0.5d_2 \sin 2\alpha \cos \theta|^2, \quad (25)$$

と計算され、E2 遷移に対しては

$$|A_{k_2, E2}^{\sigma-\sigma'}|^2 \propto |2\{0.47(c_2 + f_2) + 0.031e_2\} \sin 2\alpha \cos 2\theta - \{1.1(c_2 + f_2) + 0.061e_2\} \sin 2\alpha|^2 / 16 \quad (26)$$

$$|A_{k_2, E2}^{\sigma-\pi'}|^2 \propto |(\text{terms of } a_1, b_1, e_2, \text{ and } c_2 + f_2)|^2 / 16. \quad (27)$$

上の式では省スペースのため  $|e^2/mc^2|^2$  の因子を省略した。また、E2 遷移の  $\sigma-\pi'$  過程に対する表式は多くの項が現れるので、出てくるパラメータの種類だけを記した。

### 4.3 E1 遷移

**Figure 5** に示した (005/2) 反射のアジマス角依存性は式(16)と(17)でよく説明される。 $d_2$  の項により  $\sigma-\sigma'$  の  $\sin^2 2\varphi$  依存性と  $\sigma-\pi'$  の  $\cos^2 2\varphi$  依存性が再現される。 $T_N$  と  $T_Q$  の間では磁気モーメントはゼロなので  $d_1$  は消失しており、 $d_2$  も  $4f$  電子の四重極モーメントだけから生じている。 $I^{\sigma-\pi'}/I^{\sigma-\sigma'} \approx 0.3$  という強度比は (005/2) 反射のブラッグ角に対する  $\sin^2 \theta = 0.3155$  によるものである。 $d_1$  の項は  $T_N$  以下で寄与してくる。文献16で求められている  $\alpha = 28^\circ$  という値を仮定すると、10 K での (005/2) の強度と(16)と(17)とから、 $d_1 = (f_{yz} - f_{zy})/2i = 0.91$  と  $d_2 = (f_{xx} - f_{yy}) = 2.6$  という数値が得られる。

(002) 格子基本反射の強度は  $2 \times 10^5$  で、これは  $4 \times 88 = 352$  個の電子によるトムソン散乱であることが判っている。そこでこの  $d_1$  と  $d_2$  が電子数でいうと何個分に相当するかを計算すると、 $d_1 = 0.49$  個、 $d_2 = 1.4$  個となる。これらの数値が式(5)で計算されるものである。

$T_N$  以下では  $4f$  電子の磁気モーメントも、 $5d$  準位の交換分裂やスピン偏極を通して、 $d_2$  に寄与してくる<sup>21)</sup>。もしこれが重要ならば、強度の温度変化に  $T_N$  以下で異常が出てくるはずであるが、 $\varphi = 45^\circ$  における  $\sigma-\sigma'$  の温度変化は滑らかな形をしている。つまりこのことは、 $d_2$  は  $4f$  電子と  $5d$  電子のクーロン相互作用を通じて、ほとんど  $4f$  の四重極モーメントから生じていることを意味している。磁気モーメントの大きさは  $7.1 \mu_B$  と見積もられているが<sup>16)</sup>、 $d_2$  に対する寄与は四重極モーメントからの寄与よりもず

っと小さいといえる。

次のような議論もでてくる。式(17)によれば(005/2)反射の  $\varphi = 45^\circ$  での  $\sigma-\pi'$  の強度は  $|d_1 \sin \alpha|^2$  に比例する。10 K で強度が観測されていることは  $T_N$  以下で磁気モーメントのキャント角が確かにゼロではないことを示している。一方(25)式は、(105/2)反射の  $\varphi = 0^\circ$  での  $\sigma-\pi'$  の強度は、 $T_N$  以上では  $|d_2 \sin 2\alpha|^2$  に比例することを示す。**Figure 6** の実験結果を見ると、強度は  $T_N$  以上では消失する。 $d_2$  は  $T_N$  以上でもゼロではないので、この事実は II 相では四重極モーメントのキャント角はゼロである可能性があることを示している。ただ確実な実験的証拠がまだ揃っていないので、ここではまだ可能性と記した。

### 4.4 E2 遷移

E2 遷移についてのモデル計算の結果も実験結果と定性的には一致している。(005/2)反射の  $E = 7.782$  keV での  $\sigma-\pi'$  過程のアジマス角依存性も(19)式の四重極子に関連する  $4c_2 + e_2 + 4f_2 = -g_{uv}/\sqrt{3}$  と  $4(c_2 + f_2) = -(g_{\xi\xi} - g_{\eta\eta})/3$  の項で再現される。**Figure 4(a)** と **(d)** の非常に小さな信号は  $a_1$  と  $b_1$  の項による磁気的な散乱によるものであろう。

(102) と (105/2) の  $\sigma-\pi'$  散乱についても、**Fig. 6** の低エネルギー側の肩は式(23)と(27)の  $a_1$  と  $b_1$  の項による磁気的な散乱によるものであろう。また、 $e_2$  と  $c_2 + f_2$  の四重極子に関する項は  $\sin 2\alpha$  または  $\sin 4\alpha$  の因子をもっており、 $T_N$  以上で強度が消失することは II 相での四重極子のキャント角はゼロであるという議論と矛盾していない。

## 5. 臨界現象

共鳴 X 線散乱を使うとピーク強度が著しく増大されるという特長を生かすと、相転移温度近傍の臨界現象に踏み込むこともできる。非常に弱い信号強度について温度も変化させながらピークの形状を調べる必要があるので、共鳴 X 線散乱が威力を発揮するところでもある。臨界現象を調べることで、 $\text{DyB}_2\text{C}_2$  における異なるイオンの四重極子間にどのような相互作用が働いているのかについての何らかの情報が得られることが期待できる。アナライザーには Ge(111) 反射を用いて、(002) と (005/2) についてアジマス角  $\varphi = 45^\circ$  で (00 $l$ ) スキャンを行った。偏光解析は行われていないが、**Fig. 5** よりこのアジマス角での散乱は  $\sigma-\sigma'$  散乱であることが既に判っている。

**Figure 8** に (005/2) の積分強度の温度変化を示す。測定条件が違うので縦軸の数値はこれまでのグラフとは比較できないことに注意されたい。 $T_Q$  以下での強度を  $I \propto ((T_Q - T)/T_Q)^{2\beta}$  でフィットすると、 $T_Q = 25.52 \pm 0.009$  K と  $\beta = 0.35 \pm 0.01$  という値が得られ、図に実線で示されている。また、挿入図には  $T_Q$  近傍での強度の温度変化を示す。 $T_Q$  近傍では滑らかに強度が変化し、 $T_Q$  より高い温度でも有限の強度が観測されている。 $T_Q$  近傍ではピークの幅にも若干の増加も見られる。

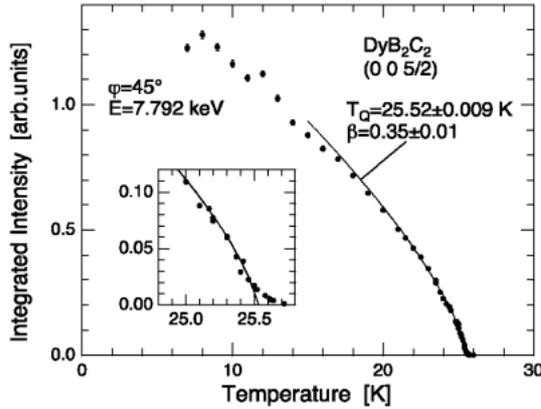


Figure 8. Temperature dependence of the integrated intensity of the (005/2) reflection for the (00l)-scan at  $\phi=45^\circ$  measured with a Ge(111) analyser. Solid line is a fit to a power law  $I \propto ((T_Q - T)/T_Q)^{2\beta}$ . Inset shows the integrated intensity around the transition temperature.

この結果はいずれも  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  における四重極子秩序が2次の相転移であることを示すものである。 $\beta=0.35 \pm 0.01$  という値は3次元 Heisenberg モデル (0.365)<sup>22)</sup>, 3次元 XY モデル (0.345)<sup>22)</sup>,  $\text{EuO}$  (0.36)<sup>23)</sup> や  $\text{MnF}_2$  (0.31)<sup>24)</sup> のような磁性体と比較してもそれほどかけ離れた数値ではない。従って,  $i$  サイトと  $j$  サイトの四重極子間の相互作用も, 過去の理論で行われてきたように,  $\Gamma$  を四重極子の成分として  $\sum_r J_{i,j} O_r(i) O_r(j)$  のような形をしていると仮定してよいと考えられる。

## 6. おわりに

本稿では反強的四重極子秩序とはどんな秩序なのかという簡単な解説と共に, 典型的な例として最近集中的に研究された  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  について, 共鳴 X 線散乱による観測とデータの解析について紹介した。解析に用いた理論は1軸異方性という仮定の上に立つものであるが, 四重極と共に磁気散乱の部分も含んでおり, 四重極子と磁性とが絡み合った現象に対する実験データの解析には広く適用できる有用なものであると考えている。現に  $\text{DyB}_2\text{C}_2$  では電子数にして  $d_1=0.49$  個と  $d_2=1.4$  個という, それぞれ磁気モーメントと四重極による原子散乱因子に対応する, 2つのパラメータを定量的に求めることができた。最近行った  $\text{HoB}_2\text{C}_2$  の実験では,  $d_1=0.65$  個,  $d_2=0.24$  個という値が得られている。 $\text{DyB}_2\text{C}_2$  と比べると秩序状態における四重極子の絶対値はずっと小さく, 磁気モーメントの大きさはそれほど変わらないことが判る。これは予想と矛盾しないことではあるが, 実験的にこのような数値が得られたことに大きな意義があり, 共鳴 X 線散乱の大きな成功例といえる。

(101/2) について非共鳴の  $\sigma-\sigma'$  散乱が存在することはこの物質の重要な側面であるが, 本稿であまり深入りすべきことではないと考え, 扱わなかった。興味ある読者は他

の文献を参考にされたい<sup>17,18,25)</sup>。

転移温度近傍の臨界現象の研究についてもその一端を紹介した。四重極子秩序の秩序変数は3次元系としてはごく普通の臨界指数に従って温度変化することを示した。また2次の相転移であることも示すことができた。

本研究の議論はすべて, 共鳴 X 線散乱で観測される強度は四重極子の秩序変数の2乗に比例しているという仮定の上に立っている。3d 電子系では磁性イオンの周りの格子歪みによる影響も無視できないではないかという議論もあり, この仮定はきちんと確立されたものではない。しかし, 4f 電子系では格子との結合は3d系よりずっと小さく, 格子歪みが原理的には存在するとしても共鳴 X 線散乱の強度にとっては無視できる程度のものであると考えている。イオン内での4fと5dの間のクーロン相互作用による効果が最も大きいのではなかろうか。この点は今後理論と実験の両面から研究されるべきものであろう。

## 謝辞

この研究は近江信之, 廣田和馬, 村上洋一(東北大理), 中尾裕則(物構研), 若林裕助(千葉大), 有馬孝尚(筑波大), 石原純夫(東大), 遠藤康夫(東北大金研)の各氏との共同研究です。また, 山内宏樹, 大山研司, 小野寺秀也, 山口泰男(東北大金研)の各氏からは詳細な情報をいただきました。木村憲彰氏(東北大理)には結晶育成を手伝っていただきました。この場を借りてお礼を申し上げます。本研究はS2型課題「強相関電子系における電荷と軌道秩序状態の直接的観測(98S2-001:村上洋一)」、G型課題「希土類化合物における電気四重極秩序(2001G-063:松村武)」の一環として行われ, 日本学術振興会科学研究費補助金および科学技術振興事業団戦略基礎研究より援助を受けました。

## 参考文献

- 1) P. Morin and D. Schmitt: in *Ferromagnetic Materials*: edited by K. H. J. Buschow and E. P. Wohlfarth (Elsevier Science, Amsterdam, 1990), Vol. 5, p. 1.
- 2) K. A. McEwen, U. Steigenberger, K. N. Clausen, J. Kulda, J.-G. Park and M. B. Walker: *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 37 (1998).
- 3) J.-M. Mignot, P. Link, A. Gukasov, T. Matsumura and T. Suzuki: *Physica B* **281 & 282**, 470 (2000).
- 4) W. A. C. Erkelens, L. P. Regnault, P. Burlet, J. Rossat-Mignot, S. Kunii and T. Kasuya: *J. Magn. Magn. Mater.* **63 & 64**, 61 (1987).
- 5) D. T. Keating: *Phys. Rev.* **178**, 732 (1969).
- 6) M. Amara and P. Morin: *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 9875 (1998).
- 7) M. Amara, R. M. Galéra, P. Morin and J. F. Béjar: *J. Phys. Condens. Matter* **10**, L743 (1998).
- 8) Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1932 (1998).
- 9) Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota and Y.

- Endoh: Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).
- 10) S. Ishihara and S. Maekawa: Phys. Rev. B **58**, 13442 (1998).
  - 11) S. Ishihara and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett. **80**, 3799 (1998).
  - 12) I. S. Elfimov, V. I. Anisimov and G. A. Sawatzky: Phys. Rev. Lett. **82**, 4264 (1999).
  - 13) M. Benfatto, Y. Joly and C. R. Natoli: Phys. Rev. Lett. **83**, 636 (1999).
  - 14) M. Takahashi, J. Igarashi and P. Flude: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2530 (1999).
  - 15) S. Ishihara and S. Maekawa: Phys. Rev. **B 62**, R9252 (2000).
  - 16) H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama, T. Onimaru, M. Kosaka, M. Ohashi and Y. Yamaguchi: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2057 (1999).
  - 17) K. Hirota, N. Oumi, T. Matsumura, H. Nakao, Y. Wakabayashi, Y. Murakami and Y. Endoh: Phys. Rev. Lett. **84**, 2706 (2000).
  - 18) Y. Tanaka, T. Inami, T. Nakamura, H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama and Y. Yamaguchi: J. Phys. Condensed Matter **11**, L505 (1999).
  - 19) M. Blume: in *Resonant Anomalous X-ray Scattering, Theory and Applications*, edited by G. Materlik, C. J. Sparks and K. Fischer (Elsevier Science, Amsterdam, 1994), p. 495.
  - 20) M. Blume: J. Appl. Phys. **57**, 3615 (1985).
  - 21) J. P. Hannon, G. T. Trammell, M. Blume and D. Gibbs: Phys. Rev. Lett. **61**, 1245 (1988).
  - 22) J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin: Phys. Rev. Lett. **39**, 95 (1977).
  - 23) J. Als-Nielsen, O. W. Dietrich and L. Passell: Phys. Rev. **B 14**, 4908 (1976).
  - 24) A. I. Goldman, K. Mohanty, G. Shirane, P. M. Horn, R. L. Greene, C. J. Peters, T. R. Thurston and R. J. Birgeneau: Phys. Rev. **B 36**, 5609 (1987).
  - 25) T. Matsumura, N. Oumi, K. Hirota, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Wakabayashi, T. Arima, S. Ishihara and Y. Endoh: to be published in PRB.