

# EuGa<sub>4</sub> における X 線熱散漫散乱の観測の試み

下 村 晋

## 要 旨

EuGa<sub>4</sub> における弾性定数の温度依存性を調べることを目的として、X 線熱散漫散乱を観測することを試みた。250.0 K, 50.0 K, 4.2 K において 008 ブラッグ反射周りの ( $H$ , 0,  $L$ ) 逆格子平面内で強度分布を測定した。弾性定数を仮定して X 線熱散漫散乱強度分布を計算し実験結果と比較した。その結果、今回の測定では明瞭な X 線熱散漫散乱強度分布は観測されなかったという結論に至った。X 線熱散漫散乱の観測を困難にしている原因として、結晶性や波長分布による 008 ブラッグ反射の広がりの影響が強いことが考えられる。逆格子空間の異なる領域において X 線熱散漫散乱をより高分解能の条件で測定する必要がある。

キーワード：X 線散漫散乱, 弾性定数, EuGa<sub>4</sub>

## 1. はじめに

BaAl<sub>4</sub> 型構造 (空間群  $I4/mmm$ ) は ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 型構造の原型といえる結晶構造であり, ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 型構造を持つ物質群には鉄系超伝導体や重い電子系物質などが含まれ基礎および応用の両面から興味を集めてきた。一方, BaAl<sub>4</sub> 型構造を持つ物質においても電荷や磁性に多彩な秩序が現れることが知られている。例えば, BaAl<sub>4</sub> 型構造を持つ EuAl<sub>4</sub> は電荷密度波を示すと同時に多段の不整合磁気転移や磁場中での磁気スキルミオンの秩序化が報告されている [1-4]。一方, EuAl<sub>4</sub> の同属物質である EuGa<sub>4</sub> は, 大気圧下で電荷密度波転移を示さず, 約 16 K 以下で単純な反強磁性秩序を示す [5,6]。弾性定数は電荷密度波の不安定性と関連する可能性があるが [7,8], ソフト化の有無など不明な部分が残されている。

弾性定数に関する情報は X 線散漫散乱実験によっても得ることができる。X 線回折実験では結晶の平均構造がブラッグ反射として観測されるのに対して, 平均構造からのずれは X 線散漫散乱として観測され, その強度はブラッグ反射に比べて非常に弱く逆格子空間内で広がった分布を持つ。平均構造からのずれの原因のひとつとして格子の熱振動があり, この格子振動に起因して現れる X 線散漫散乱は特に X 線熱散漫散乱と呼ばれている。弾性定数は格子振動と関係しているため, 弾性定数の情報も X 線熱散漫散乱から得ることができる。

本研究では, 弾性定数に関する情報を得ることを目的として, EuGa<sub>4</sub> について X 線熱散漫散乱を観測することを試みた。

## 2. 実験方法

実験には回転対陰極型 X 線発生装置と 4 軸型 X 線回折計を用いた。ターゲットに Mo を用いて X 線を発生した (50 kV, 200 mA)。グラファイト結晶をモノクロメータとして用いることにより発生した X 線を単色化 ( $K_\alpha$  線) した。1.3 × 1.3 × 1.0 mm<sup>3</sup> の大きさの単結晶を試料とし、その試料を冷凍機内に取り付けて冷却した。コリメータで整形した X 線を試料に入射し、250.0 K, 50.0 K, 4.2 K の温度で試料からの散乱 X 線をシリコンドリフト検出器により測定した。(0, 0, 8) 逆格子点を中心として ( $H, 0, L$ ) 平面内で散乱強度を測定した。

## 3. 結果と考察

250.0 K で測定した (0, 0, 8) 点周りの ( $H, 0, L$ ) 面内の強度分布の等高線図を図 1(a) に示す。X 線散漫散乱の存在の有無を調べるため等高線は比較的弱い強度に対して描いてあり、結果として (0, 0, 8) 点近傍のブラッグ反射が存在する強度が強い領域については等高線が描かれていない。図 1(a) に示すように、(0, 0, 8) 点を通る  $L$  方向および  $H$  方向に強い強度分布が観測された。ただし、 $H$  方向については図 1(a) に黒色の破線で示す円弧方向に強度分布が広がっているように見える。強度分布の温度変化を調べるために、50.0 K および 4.2 K でも同様の測定をおこなった。それらの結果を図 1(b) および図 1(c) に示す。50.0 K および 4.2 K でも 250.0 K と同様の強度分布が得られた。

どのような X 線熱散漫散乱強度分布が期待されるのかを調べるために、弾性定数を仮定して X 線熱散漫散乱の強度計算をおこなった。X 線熱散漫散乱の強度  $I_d(K)$  は、

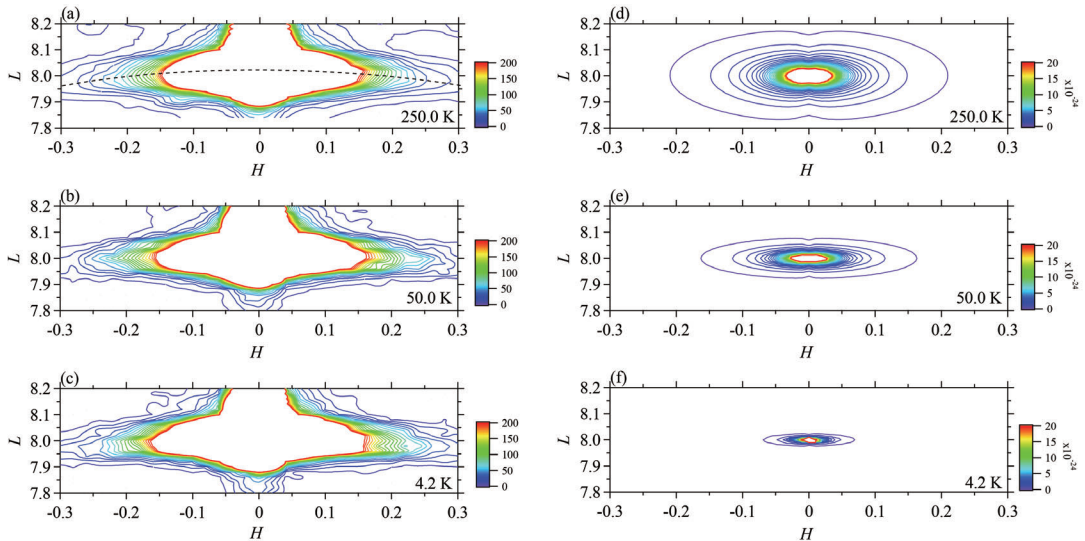


図 1. (a), (b), (c) はそれぞれ 250.0 K, 50.0 K, 4.2 K で測定した (0, 0, 8) 点周りの ( $H, 0, L$ ) 逆格子平面内の X 線散乱強度分布の等高線プロット。(d), (e), (f) はそれぞれ 250.0 K, 50.0 K, 4.2 K に対して弾性定数を仮定して計算により得られた X 線熱散漫散乱強度分布の等高線プロット。(a) の円弧状の黒色の破線は強度が強い方向の目安を意味する。

$$I_d(\mathbf{K}) \propto \sum_j \frac{E_{jq}}{\omega_{jq}^2} (\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{jq})^2$$

と書ける。ここで、 $E_{jq}$ ,  $\omega_{jq}$ ,  $\mathbf{e}_{jq}$  はフォノンの波数ベクトル  $\mathbf{q}$  およびモード  $j$  のエネルギー、振動数、偏りベクトルであり、 $\mathbf{K}$  は散乱ベクトルである。弾性定数のソフト化が X 線熱散漫散乱にどのように反映されるかを調べるために、温度が 250.0 K, 50.0 K, 4.2 K のときの弾性定数  $C_{44}$  の値をそれぞれ 12 GPa, 4 GPa, 2 GPa と仮定した。 $C_{44}$  以外の弾性定数の値として BaAl<sub>4</sub> 型構造に類似する ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 型構造を持つ SrCu<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の第一原理計算の結果 [9] を用い、これらの値は温度には依存しないと仮定した。以上の弾性定数を用いて連続弾性体近似により (0, 0, 8) 点周りの X 線熱散漫散乱強度の計算をおこなった。計算により得られた 250.0 K に対する X 線熱散漫散乱の強度は、図 1(d) に示すように、 $L$  方向に小さくびれをもつ  $H$  方向に伸びた楕円形状の分布を示す。同様に、50.0 K および 4.2 K の計算結果をそれぞれ図 1(e) および図 1(f) に示す。温度の低下に伴って格子振動が抑えられることから X 線熱散漫散乱強度は全体的に低下する。一方、 $C_{44}$  の減少による影響が  $H$  方向への強度の増大として現れることから、250.0 K の場合と比べると等高線が  $L$  方向に比べて  $H$  方向へ伸びた（扁平率の大きい）楕円形状になっていることがわかる。

計算結果からもわかるように、一般に低温では X 線熱散漫散乱の強度は弱くなる傾向にある。しかし、実験で得られた 50.0 K (図 1(b)) および 4.2 K (図 1(c)) における強度は 250.0 K (図 1(a)) における強度と同程度である。このことから、実験で得られた強度分布は格子振動以外からの寄与が大きいと考えられる。 $H$  方向への強度の強い方向は全ての温度でわずかな曲率で円弧(図 1(a) の破線)方向に伸びており計算結果とは異なる。この円弧は結晶の回転方向に対応していることから、実験で得られた  $H$  方向の強度分布は結晶性による 008 ブラッグ反射の広がりからの影響が主となっている可能性が高い。一方、 $L$  方向の強度分布は X 線の波長分布に相当する方向でもあることから、入射 X 線の単色化の不完全性やなんらかの非弾性散乱成分を検出している可能性がある。上述のような X 線熱散漫散乱とは異なる原因で現れていると考えられる強度の影響を取り除くことを目的として、250.0 K で測定した強度から 4.2 K で測定した強度を差し引いたが、本来含まれているはずの X 線熱散漫散乱の成分を有意な強度分布として抽出することはできなかった。抽出できなかった原因として、008 ブラッグ反射の温度変化の影響や強度の統計変動の影響などが考えられる。

今回の測定では、X 線熱散漫散乱強度の強い方向と結晶性を原因とするブラッグ反射の広がる方向がほぼ一致していたこと、さらに X 線の波長分布が存在していたことが X 線熱散漫散乱の観測の妨げになったと考えられる。今後、X 線熱散漫散乱の強度分布がブラッグ反射の広がりの影響を受けにくい逆格子点周りにおいて測定をおこなうことや、より高い分解能で測定ができるようにモノクロメータを含む X 線回折装置の光学系を改良することが必要である。

#### 4. まとめ

X 線熱散漫散乱の測定を目的として、EuGa<sub>4</sub> について 008 ブラッグ反射周りの逆格子平面内で X 線強度分布を 250.0 K, 50.0 K, 4.2 K の温度で測定した。得られた強度分布の温度依存性、さらに、弾性定数を仮定した X 線熱散漫散乱強度分布の計算結果との比較から、今回の測定では有意な X 線熱散漫散乱強度分布の観測には至らなかったという結論となった。原因として、結晶性や波長分布による 008 ブラッグ反射からの強度の影響が X 線熱散漫散乱の測定の妨げとなっている可能性がある。異なる逆格子点周りでの X 線熱散漫散乱の測定や装置の高分解能化が今後必要である。

#### 謝辞

本研究は、川口裕介，和氣達也，筒井智嗣，仲村愛，辺土正人，仲間隆男，大貫惇睦の各氏との共同研究である。本研究は京都産業大学特定課題研究（準備研究支援，課題番号 E2203）の助成を受けたものである。

#### 文献

- 1 Ai Nakamura, Taro Uejo, Fuminori Honda, Tetsuya Takeuchi, Hisatomo Harima, Etsuji Yamamoto, Yoshinori Haga, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, Masato Hedo, Takao Nakama, and Yoshichika Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn. 84 (2015) 124711.
- 2 Susumu Shimomura, Hiroki Murao, and Satoshi Tsutsui, and Hironori Nakao, Ai Nakamura, and Masato Hedo, Takao Nakama, and Yoshichika Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn. 88 (2019) 014602.
- 3 Koji Kaneko, Takuro Kawasaki, Ai Nakamura, Koji Munakata, Akiko Nakao, Takayasu Hanashima, Ryoji Kiyonagi, Takashi Ohhara, Masato Hedo, and Takao Nakama, and Yoshichika Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn. 90 (2021) 064704.
- 4 Rina Takagi, Naofumi Matsuyama, Victor Ukleev, Le Yu, Jonathan S. White, Sonia Francoual, José R L. Mardegan, and Satoru Hayami, Hiraku Saito, Koji Kaneko, Kazuki Ohishi, Yoshichika Ōnuki, and Taka-hisa Arima, Yoshinori Tokura, Taro Nakajima, and Shinichiro Seki, Nat. Commun. 13 (2022) 1472.
- 5 Ai Nakamura, Yuichi Hiranaka, Masato Hedo, Takao Nakama, Yasunao Miura, Hiroki Tsutsumi, Akinobu Mori, Kazuhiro Ishida, Katsuya Mitamura, Yusuke Hirose, Kiyohiro Sugiyama, Fuminori Honda, Rikio Settai, Tetsuya Takeuchi, Masayuki Hagiwara, Tsuma D. Matsuda, Etsuji Yamamoto, Yoshinori Haga, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko, Hisatomo Harima, and Yoshichika Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn. 82 (2013) 104703.
- 6 Takuro Kawasaki, Koji Kaneko, Ai Nakamura, Naofumi Aso, Masato Hedo, Takao Nakama, Takashi Ohhara, Ryoji Kiyonagi, Kenichi Oikawa, Itaru Tamura, Akiko Nakao, Koji Munakata, Takayasu Hanashima, Yoshichika Ōnuki, J. Phys. Soc. Jpn. 85 (2016) 114711.
- 7 大山雄輔，高橋 祥平，長谷川潤弥，中西良樹，中村光輝，吉澤正人，仲村愛，辺土正人，大貫惇睦，日本物理学会 第 71 回年次大会（2016 年）22aPS-27.
- 8 長谷川潤弥，中村匡宏，谷口正弥，大山雄輔，中西良樹，中村光輝，吉澤正人，仲村愛，辺土正人，大貫惇睦，日本物理学会 第 72 回年次大会（2017 年）18aL21-4.
- 9 Zhen-Long Lv and Yan Cheng and Xiang-Rong Chen and Guang-Fu Ji, J. Alloys Comp. 570 (2013) 156-161.

# Attempt to observe X-ray thermal diffuse scattering in EuGa<sub>4</sub>

Susumu SHIMOMURA

## Abstract

We attempted to observe X-ray thermal diffuse scattering to investigate the temperature dependence of elastic constants in EuGa<sub>4</sub>. Intensity distributions in the  $(H, 0, L)$  reciprocal lattice plane around the 008 Bragg reflection were measured at 250.0 K, 50.0 K, and 4.2 K. Intensity distributions of the X-ray thermal diffuse scattering were calculated assuming the values of the elastic constants, and the observed results were compared with the calculated ones. We concluded that no distinct X-ray thermal diffuse scattering intensity distributions were observed in the present measurements. The influence of the broadening of the 008 Bragg reflection due to the mosaicity of the crystal and the wavelength distribution of the X-rays may make it difficult to observe the X-ray thermal diffuse scattering. It is necessary to measure the X-ray thermal diffuse scattering in different regions of the reciprocal lattice space under a higher resolution condition.

**Keywords :** X-ray diffuse scattering, elastic constants, EuGa<sub>4</sub>

