

価数揺動物質 Eu_3S_4 の共鳴 X 線散乱による研究

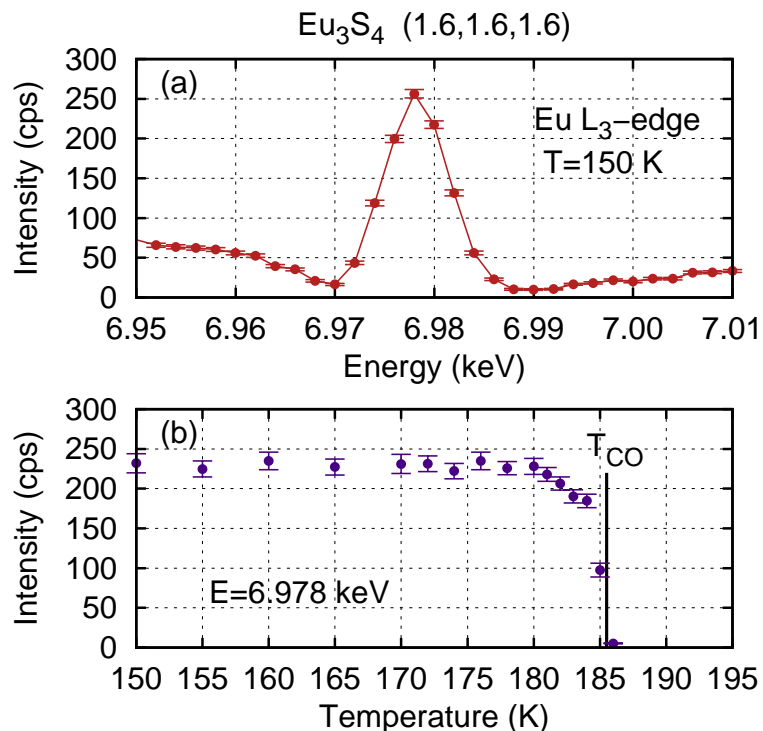
東北大学 大学院理学研究科

中尾裕則、村田哲哉、備前大輔、白根直人、松村武、岩佐和晃、村上洋一、落合明

共鳴 X 線散乱手法を用いた電荷・軌道秩序の決定は、近年の精力的な研究により確立してきた感がある。我々は、この共鳴 X 線散乱を単に秩序状態だけでなく、短距離の空間相関をもって揺らいでいる様子を捉える手法として発展させることを目指している。現在 f 電子系の価数揺動状態、特に A_4B_3 系で報告されている熱的価数揺動状態に注目し研究を行っている。

室温で Eu_3S_4 は、 Th_3P_4 型構造 (立方晶、 $I\bar{4}3d$) をもち、この空間群の要請から結晶中の全ての Eu は等価である。一方 Mössbauer 実験から Eu^{3+} と Eu^{2+} の存在が観測され、室温で熱的価数揺動状態にあると考えられている。また、この揺動は温度降下とともに遅くなり、 $T_{CO} \sim 186$ K で電荷秩序相へと相転移することが報告されている。[1] この電荷秩序相の結晶構造は、X 線散乱実験から正方晶 ($I\bar{4}2d$) と報告されているものの電荷秩序構造に関する決定的な証拠はない。[2] そこで価数揺動状態の観測の前段階である Eu_3S_4 の電荷秩序構造の決定を目的として、BL-1B,4C において非共鳴・共鳴 X 線散乱 (RXS) 実験を行った。

まず、X 線散乱により電荷秩序相の結晶構造を確認したところ (1.6, 1.6, 1.6) や (0.5, 0.5, 0) に新たな反射が観測され、これまでの報告の正方晶構造ではないことが判明した。次にこれらの反射と電荷秩序との関係を明らかにするため、反射強度のエネルギー依存性を測定した。図 (a) に示すように、Eu の電荷秩序の存在を示す RXS が (1.6, 1.6, 1.6) 反射の Eu L_3 -edge 近傍の結果で明瞭に観測された。さらに、(0.5, 0.5, 0) 反射でも同様の RXS が観測された。また、RXS 強度の温度依存性 [図 (b)] を測定したところ、 T_{CO} に向かって散



乱強度が消失した。以上の結果から、これまでの報告とは異なる長周期の電荷秩序構造が $T < T_{CO}$ で存在することが明らかになった。

- [1] O. Berkooz et al., Solid State Comm. **6** (1968) 185. R. Pott et al., PRB **27** (1983) 359.
 [2] H. Ohara et al., Physica B **350** (2004) 353.