

CeCoSi の室温高圧下粉末 X 線回折実験

Powder X-ray diffraction study of CeCoSi under high pressure at room temperature

上田諒大¹, 川村幸裕^{1,*}, 谷田博司², 林純一¹, 武田圭生¹, 関根ちひろ¹¹室蘭工業大学 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1¹Ryodai Ueda, ¹Yukihiro Kawamura*, ²Hiroshi Tanida, ¹Junichi Hayashi, ¹Keiki Takeda, and ¹Chihiro Sekine¹Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto, Muroran 050-8585, Japan²Liberal Arts and Sciences, Toyama Prefectural University, Imizu, Toyama 939-0398, Japan

1 はじめに

CeCoSi は正方晶 P4/nmm(空間群 No.129)[1]を持ち常圧において、 $T_N \sim 8.8\text{K}$ 以下で反強磁性秩序を示す物質である。この T_N は圧力を加えていくと 1.28GPa~1.42GPa の間で一次転移的に消失する。また、1.67GPa において新たな長距離秩序相が約 38K に出現する。これはこの近傍の圧力下において構造由来する何らかの異常が存在する可能性を示唆する。そこでこの異常を結晶構造の観点から調べることを目的として、圧力下粉末 X 線回折実験をおこなった。今回は室温圧力下の実験をおこなったが、ここでは試料調整について詳細に報告する。

2 実験

【多結晶試料】

まず、アーク炉溶解法で合成した CeCoSi の多結晶試料を粉末にしたものを用いたが、直方晶 CeCo₂Si₂ が混在していた。この多結晶は場所により副相の少ない部分と多い部分が存在していたため、焼鈍により改善する可能性を考え 1000°C 10 日間焼鈍した。しかし、Si や Ce₂O₃ などの副相があらわれ、改善には至らなかった。最近我々は CeCoSi の単結晶試料育成に成功した。そこでこの単結晶試料を粉末化することで純良な粉末試料を得ることを試みた。

【単結晶試料】

CeCoSi の単結晶は Ce/Co の共晶フラックス法により育成した。Ce:Co:Si=3:1:0.2 の原料を 1000°C まで加熱し、20 時間温度を保持した後、600°C まで 150 時間かけて徐冷して育成した[2]。まず、この単結晶を乳鉢ですりつぶして粉末化したところ、粉末 X 線回折パターンのピークの半値幅が多結晶を粉末化した場合と比べて、3 倍程度に大きくなった。これは乳鉢ですりつぶすことで結晶に歪みが入ったことを示唆しており、CeCoSi の単結晶が歪みやすいことを示している。

すなわち、CeCoSi の粉末試料を得る上で問題点は二つある。一つ目が副相の存在であり、もう一つは結晶の歪みの問題である。二つ目の結晶の歪みの問

題を解決する方法として単結晶を用いて、以下の二つの方法をおこなった。

1. 液体窒素中で粉末化

2. タングステンの針で表面をひっかいて粉末化
まず 1 の液体窒素中で粉末化をおこなった。粉末化した試料の粉末 X 線回折パターンの半値幅は多結晶を粉末化したときと同等であった。しかし、操作性の難しさから粉末化に 1 時間以上を要した上に、ある一定以下の粒径の粉末になったものは数 mg に満たず、本研究でおこなう沈降法を用いた試料調整をおこなうには困難な量であった。2 のタングステンの針で表面をひっかいて粉末化した場合は、10 mg 以上を得るのに 10 分程度でおこなうことができ、さらに X 線パターンの半値幅も多結晶を粉末化したときより狭かった。すなわち、2 の方法で結晶を歪ませずに粉末化することに成功した。

副相の問題に関して、単結晶の場合は Co 単体が副相として現れた。しかし、CeCoSi 単結晶の表面を室蘭工業大学設置の湾曲 IP 粉末 X 線回折装置で観測すると、CeCoSi の単結晶によるラウエ斑点と Co のデバイリングが観測できた。CeCoSi は単結晶として存在するが Co は多結晶試料として存在することを示しており、粉末化前に Co を含んでいるか容易に調べることができることが分かった。そこでデバイリングの存在しない単結晶試料を上記の 2 の方法で粉末化したものを放射光実験に使用した。

【放射光実験条件】

得られた粉末試料をトルエン中の沈降法により粒径の均一な試料を得た。この粉末を $\phi 150\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ 程度のペレット状にし、内径 $\phi 250\mu\text{m}$ のガasket の穴の中に封入した。加圧はアンビル先端径 0.6mm のダイヤモンドアンビルセルを用い、圧力の同定はルビー蛍光法、圧力媒体はメタノール:エタノール=4:1 を用いた。ビーム径は $100\mu\text{m}$ であり、実験に用いた放射光の波長は 0.6200\AA である。イメージングプレートにより回折 X 線の検出をおこなった。

3 結果及び考察

放射光粉末 X 線回折実験により得られたデバイリングは CeCoSi 由来のもので、副相によるものは観測されなかった。また、スポットもなく綺麗なデバ

イリングを観測した。これを用いて、約 10 GPa までの室温高圧下の実験をおこなった。論文投稿の関係上、詳細な実験結果は割愛する。今後低温・高圧の CeCoSi の粉末 X 線回折実験をおこなう予定である。

4 まとめ

多結晶および単結晶を用いて CeCoSi の純良な粉末試料の獲得を試みた。その結果、事前に実験室の X 線で単結晶の表面を観測し、選別した単結晶をタングステン針で粉末化することで綺麗なデバイリングを得た。この試料調整により精密構造解析も可能な質の高いデータを得ることに成功した。

謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 17K05546 の助成を受けたものです。

参考文献

- [1] O. I. Bodak, E. I. Gladyshevskii, and P. I. Kripyakevich, *J. Struct. Chem.* **11**, 283 (1970)
- [2] H. Tanida, et al., *J.Phys. Soc, Japan* **88**, 054716 (2019)

* y_kawamura@mmm.muroran-it.ac.jp