

## CeCoSi の室温における構造相転移 Structural transition of CeCoSi at room temperature

川村幸裕<sup>1\*</sup>, 上田諒大<sup>1</sup>, 池田翔<sup>1</sup>, 谷田博司<sup>2</sup>, 林純一<sup>1</sup>, 武田圭生<sup>1</sup>, 関根ちひろ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>室蘭工業大学 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1

<sup>2</sup>富山県立大学工学部教養教育 〒939-0398 富山県射水市

<sup>1</sup>Yukihiro Kawamura\*, <sup>1</sup>Ryodai Ueda, <sup>1</sup>Kakeru Ikeda, <sup>2</sup>Hiroshi Tanida, <sup>1</sup>Junichi Hayashi,  
<sup>1</sup>Keiki Takeda, and <sup>1</sup>Chihiro Sekine

<sup>1</sup>Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto, Muroran 050-8585, Japan

<sup>2</sup>Liberal Arts and Sciences, Toyama Prefectural University, Imizu, Toyama 939-0398, Japan

圧力下粉末 X 線回折実験により CeCoSi が室温において 4.9 GPa で構造相転移を示すことを発見した. 関連物質の LaCoSi や PrCoSi では測定した~9 GPa まで構造相転移が存在しないことから, この構造相転移には Ce の 4f 電子が関係し, 圧力とともにその価数が徐々に変化していることが推測される. また正方晶の *c* 軸方向の縮みも CeCoSi のみ顕著であり, この異方的な縮みも構造相転移の引き金になっている可能性が高い.

### 1 はじめに

RTX 系化合物(*R*=希土類元素, *T*=遷移金属元素, *X*=*p* ブロック元素)は元素の組み合わせで 5 種類の結晶系における 15 種類の空間群の結晶構造になり, 多様な結晶構造は構造不安定性を示唆する[1]. 図 1 に正方晶 CeCoSi の結晶構造(空間群 *P4/nmm*, No.129)を示す[2]. この構造は結晶構造全体で空間反転対称性があるものの, 磁性を担う Ce サイトで局所的に破れている. この空間反転対称性の破れから未知の奇パリティ多極子が後述する長距離秩序をもたらす可能性をもつことから活発に研究がなされている.

CeCoSi において, 反強四極子(AFQ)秩序と提案されている長距離秩序相が転移温度  $T_0 \sim 12$  K 以下で現れ[3], 反強磁性(AFM)秩序がネール温度  $T_N \sim 9$  K 以下で現れると報告されている[4].  $T_N$  は圧力の増加とともに低下し,  $P_1 \sim 1.3$  GPa で一次転移的に消失する[4].  $T_0$  は 1.5 GPa で 40 K まで上昇するがその後急激に低下し  $P^* \sim 2.1$  GPa 以上では長距離秩序が存在しないことが報告されている[4, 5]. 圧力による急激な秩序相の消滅は構造相転移の可能性を示唆する. CeCoSi の結晶構造と AFQ 秩序との関係を明らかにするために, 圧力下粉末 X 線回折実験を室温で~9 GPa までおこなった. また参照物質として同じ結晶構造を示す LaCoSi, PrCoSi も同様の実験をおこなった.

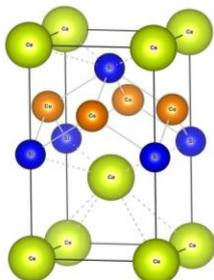


図 1 : CeCoSi の結晶構造

### 2 実験

試料は RCoSi(*R*=La, Ce, Pr)の単結晶を共晶フラックス法で得た[3]. 均一な粉末はトルエンを用いた沈降法によって得た. 圧力はサイコロ型ダイヤモンドアンビルセルを用い, 試料は厚さ 30  $\mu$ m, 外径  $\phi$  0.20 mm のペレット状に成型し, 内径  $\phi$  0.25 mm のステンレス(SUS301)ガスケット内に封入した. 圧力下粉末 X 線回折実験は BL-18C にて行い,  $\lambda = 0.6200$  Å の放射光波長を用いた. X 線回折パターンはイメージングプレートで検出し, 試料空間での圧力はルビー蛍光法を用いて同定し, 圧力媒体はメタノールとエタノール(4:1)の混合液を用いた.

### 3 結果および考察

RCoSi(*R*=La, Ce, Pr)の圧力下粉末 X 線回折実験をおこなった. このうち LaCoSi, PrCoSi については~9 GPa の測定領域内では *P4/nmm* の結晶構造を維持していた. 一方で CeCoSi では一次元化した X 線回折パターンにおいて  $P_s \sim 4.9$  GPa で  $2\theta \sim 9.1^\circ$  に回折指数 110 のピークの出現を確認した. 110 は消滅則により *P4/nmm* の対称性では現れないピークであり, 110 のピークの出現は  $P_s$  における構造相転移を示す. また構造相転移を反映し, X 線パターンの各ピーク角度の圧力依存性は  $P_s$  において不連続に変化する. 構造相転移後の X 線パターンは直方晶で説明ができる. DyCoSi などの結晶構造である直方晶 *Pnma* が高圧における結晶構造の候補としてあげられるが, それより対称性の低い単斜晶や三斜晶である可能性もある. また転移前の格子定数の比 *c/a* を比較すると, LaCoSi や PrCoSi は圧力とともに減少するが, 圧力とともに減少率が低下し, 一定値に漸近する. 一方, CeCoSi の *c/a* は  $P_s$  まで単調に減少する.  $P_s$  の直前において *c/a*  $\sim 1.69$  であり, この *c/a* は *P4/nmm* の対称性が維持できる閾値のようである. この傾向は常圧における RCoSi(*R*=希土類)の *c/a* にもみられる. 希土類

を置換した系では LaCoSi から TbCoSi まで正方晶  $P4/nmm$  の結晶構造であるが, DyCoSi 以降の重希土類は直方晶の結晶構造である[6, 7]. この系はランタノイド収縮に従い希土類の原子番号とともに単位胞の体積は収縮するが,  $c/a$  も小さくなり TbCoSi は  $c/a \sim 1.69$  である. このことは  $c/a \sim 1.69$  が  $P4/nmm$  の対称性が維持できる閾値であることを支持する.

単位胞の体積の圧力依存性に以下の Birch の状態方程式[8]を適用し体積弾性率  $B_0$  を求めた.

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left\{ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right\} \left[ 1 + \frac{3}{4} (B_1 - 4) \left\{ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right\} \right]$$

ここで  $P$  は圧力,  $V$  は体積,  $V_0$  は常圧における体積,  $B_1$  は圧力に関する導関数である. 各々の体積  $V$  の値は,  $V(\text{La})=119.92 \text{ \AA}^3$ ,  $V(\text{Ce})=115.56 \text{ \AA}^3$ ,  $V(\text{Pr})=113.55 \text{ \AA}^3$ . 体積弾性率  $B_0$  の値は,  $B_0(\text{La})=63.6 \text{ GPa}$ ,  $B_0(\text{Ce})=53.2 \text{ GPa}$ ,  $B_0(\text{Pr})=73.7 \text{ GPa}$  である. 等方向圧縮では一般に単位胞の体積が大きいほど  $B_0$  が小さい傾向があるが, CeCoSi の  $B_0$  はこの傾向から外れ, 体積が縮みやすい傾向がある. これは価数が加圧とともに徐々に変化している可能性を示唆する.

CeCoSi における構造相転移は  $P_s \sim 4.9 \text{ GPa}$  であり, これは AFM 秩序や AFQ 秩序の相境界である  $P_1 \sim 1.3 \text{ GPa}$ ,  $P^* \sim 2.1 \text{ GPa}$  より十分に大きいために AFQ 秩序の消失は構造相転移に関係がない. しかし, ここで得られた  $c/a$  の圧力に対する特異な変化など間接的に二つの秩序状態と構造相転移が関係している可能性があり, それを明らかにするために相境界における低温・高圧下の X 線回折実験が必要である.

#### 4 まとめ

$R\text{CoSi}(R=\text{La, Co, Si})$  の室温において  $\sim 9 \text{ GPa}$  までの圧力下粉末 X 線回折実験をおこなった. CeCoSi にのみ  $P_s \sim 4.9 \text{ GPa}$  で構造相転移を発見し, CeCoSi では圧力とともに価数が徐々に変化している可能性を示唆する結果を得た. また CeCoSi は  $c$  軸方向に縮みやすく,  $c/a \sim 1.69$  が  $P4/nmm$  を維持する閾値であることを見出した.

#### 5 謝辞

本研究は, JSPS 科研費 JP24550205, JP17K05546 の支援を受けて実施された.

#### 参考文献

- [1] S. Gupta and K. G. Suresh, J. Alloys Compd. **618**, 562 (2015).
- [2] O. I. Bodak et al., J. Struct. Chem. **11**, 283 (1970)
- [3] H. Tanida et al., J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 054716 (2019).
- [4] E. Lengyel et al., Phys. Rev. B **88**, 155137 (2013).
- [5] H. Tanida et al., J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 023705 (2018).
- [6] A. E. Dwight et al., J. Less-Common Met. **119**, 319 (1986).
- [7] I. Ijjaali et al., J. Alloys Compd. **292**, 4 (1999).
- [8] F. Birch, Phys. Rev. **71**, 809 (1947).

#### 成果

本研究の業績は Y. Kawamura, H. Tanida, R. Ueda, J. Hayashi, K. Takeda, C. Sekine, Structural Phase Transition in Antiferromagnet CeCoSi compared to Isostructural LaCoSi and PrCoSi, J. Phys. Soc. Jpn., **89**, 054702 (2020). として発表した.

\* y\_kawamura@mmm.muroran-it.ac.jp