

CeCoSi の圧力下リートベルト解析 Rietveld Refinement of CeCoSi under Pressure

Alisha Nurshafiqah BINTI AMAT DALAN¹, 池田翔¹,
林純一¹, 武田圭生¹, 関根ちひろ¹, 谷田博司², 川村幸裕^{1*},

¹室蘭工業大学, 〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1

²富山県立大学教養学部, 〒939-0398 富山県射水市

Alisha Nurshafiqah BINTI AMAT DALAN¹, Kakeru IKEDA¹, Junichi HAYASHI¹,
Keiki TAKEDA¹, Chihiro SEKINE¹, Hiroshi TANIDA², and Yukihiro KAWAMURA^{1*}

¹Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran, Hokkaido 050-8585, Japan

²Liberal Arts and Sciences, Toyama Prefectural University, Imizu, Toyama 939-0398, Japan

1 はじめに

CeCoSi は図 1 に示すように正方晶 CeFeSi 型の構造 (空間群 No.129, $P4/nmm$) である。この結晶構造の特徴として ab 面に二次元性を有すること、結晶構造そのものに空間反転対称性は有するが、Ce サイトでは局所的に破れていることがあげられる。最近、臨界圧力 $P_s \sim 4.9$ GPa で CeCoSi は構造相転移をすることが報告された[1]。この相転移は、Ce-4*f* 電子の自由度に起因する可能性が指摘されている。つまり、Ce イオンの価数不安性が CeCoSi の圧力誘起構造相転移に対して重要な要因だと考えられる。

本研究では、CeCoSi の構造相転移の起源を明らかにするために、CeCoSi の $P < P_s$ における圧力下精密構造解析をおこなった。

2 実験

CeCoSi の単結晶は Ce/Co 共晶フラックス法により作製した[2]。粉末 X 線回折 (XRD) 実験のために CeCoSi 単結晶試料は粉末にし、トルエンによる沈降法で粒径をそろえた。放射光 XRD 実験は BL-18C でおこない、放射光波長は $\lambda = 0.6199$ Å であり、X 線の検出はイメージングプレートをもちいた。圧力はサイコロ型ダイヤモンドアンビルセルを用いて発生させ、試料にかかる圧力はルビー蛍光法で校正した。精密構造解析はソフトウェア RIETAN-FP を用いたリートベルト法でおこなった[3]。また図 1 の描画等にソフトウェア VESTA をもちいた [4]。

3 結果と議論

0 ~ 4.2 GPa における粉末 XRD パターンはいずれも空間群は常圧と同様の $P4/nmm$ で $R_{wp} = 3.2$ %以下に精密化でき、この圧力領域では $P4/nmm$ であることを確認した。なお、4.2 GPa より高い圧力下では高压相が含まれるが、高压相の同定はできていない。0 GPa におけるリートベルト解析により、格子定数 $a = 4.0616(14)$ Å, $c = 7.0060(8)$ Å および Ce の原子座標 $z = 0.6808(2)$ に精密化がされた。先行研究で報告された格子定数 $a = 4.057$ Å, $c = 6.987$ Å および Ce の原子座標 $z = 0.6781$ と比較するとおおむね一致して

いる[2]。解析により、0 ~ 4.2 GPa の圧力範囲において Ce の原子座標 z は圧力が増えるにつれて単調に減少することを明らかになった。なお、4.2 GPa において $a = 3.9906(2)$ Å, $c = 6.7758(2)$ Å、Ce の原子座標 $z = 0.6722(2)$ である。この原子座標の減少は、図 1 に示すように、最隣接 Ce 原子間 Ce1-Ce2 のボンド長の減少にも対応する。

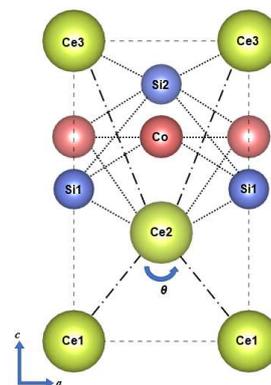


図 1 : CeCoSi の結晶構造。空間群 No.129, $P4/nmm$ 。

CeCoSi の各ボンド長の中で圧力に対する収縮率が一番高いのは、最隣接 Ce 原子間である Ce1-Ce2 のボンド長で、その割合は 4.4 %である。これは *cf* 混成が圧力によって急激に増強される可能性を示唆する。圧力下電気抵抗からも加圧による劇的な *cf* 混成の増強が提案されており[9]、その結果と一致する。 c 軸に沿った Ce1-Ce3 ボンド長は 3.3 %縮み、 a 軸に沿った Ce1-Ce1 ボンド長は 1.7 %とわずかに縮んでいた。Ce1-Ce2-Ce1 のボンド角 θ は 0 GPa の時 $\theta = 64.2^\circ$ であるが、4.2 GPa では $\theta = 66.2^\circ$ となり、 2° も増加する。これは CeCoSi が圧力とともに a 軸方向より c 軸方向に縮みやすい異方的な縮み方をする、最隣接の Ce1-Ce2 間距離の方が第二隣接の Ce1-Ce1 ボンドより縮みやすいことを反映している。Ce1-Ce2 ボンド長の縮みや Ce1-Ce2-Ce1 ボンド角の広がり劇的な変化はこれらが構造相転移の要因と

なっていることを示唆する。CeCoSi の結晶構造の二次元性が CeCoSi の特異な秩序の圧力変化や構造相転移のカギとなっている可能性があり[5]、Ce1-Ce2-Ce1 のボンド角の変化と CeCoSi の構造物性の密接な関係が示唆される。

4 まとめ

300 K、CeCoSi の粉末 XRD リートベルト解析を行い、CeCoSi が 0 ~ 4.2 GPa の圧力範囲において $P4/nmm$ の結晶構造を保つことを明らかにした。解析結果より、圧力が増加するにつれて Ce の原子座標 z が減少し、最隣接 Ce 原子間 Ce1-Ce2 のボンド長の縮みに対応することを明らかにした。0 GPa から 4.2 GPa で Ce1-Ce2 ボンド長は 4.4 % と大幅に縮小し、Ce1-Ce2-Ce1 ボンド角は 2° 増加する。これらの劇的な変化は Ce1-Ce2 ボンド長の縮みや Ce1-Ce2-Ce1 ボンド角の広がり $P_s \sim 4.9$ GPa で起こる構造相転移の要因となっていることを提案する。

参考文献

- [1] Y. Kawamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 05702 (2020).
- [2] H. Tanida *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 054716 (2019).
- [3] F. Izumi and K. Momma, J. Phys. Soc. Jpn. **130**, 15 (2007).
- [4] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272-1276 (2011).
- [5] Y. Kawamura *et al.*, Cond-mat, arXiv:2203.16817; J. Phys. Soc. Jpn. to be published.

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