

CeCoSi の高圧低温下における結晶構造と電子状態

Crystal Structure and Electronic States of CeCoSi under high pressures and low temperatures

川村幸裕¹, 池田翔¹, 林純一¹, 武田圭生¹, 関根ちひろ¹, 松村武²,
上床美也³, 富田崇弘³, 高橋博樹⁴, 谷田博司⁵

¹室蘭工業大学, 〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1

²広島大学大学院先進理工系科学研究科, 〒739-8530 広島県東広島市鏡山 1-3-2

³東京大学物性研究所, 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

⁴日本大学文理学部, 東京都世田谷区桜上水 3-25-40

⁵富山県立大学工学部, 〒939-0398 富山県射水市黒河 5180

Yukihiro KAWAMURA^{1,*}, Kakeru IKEDA¹, Junichi HAYASHI¹, Keiki TAKEDA¹, Chihiro SEKINE¹,
Takeshi MATSUMURA², Yoshiya UWATOKO³, Takahiro TOMITA³, Hiroki TAKAHASHI⁴, Hiroshi TANIDA⁵

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

²AdSE, Hiroshima University, 1-3-2, Kagamiyama, igashihiroshima, Hiroshima 739-8530, Japan

³Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan

⁴College of Humanities and Science, Nihon University, 3-25-40 Sakurajousui, Setagaya, Tokyo 156-8550, Japan

⁵Liberal Arts and Sciences, Toyama Prefectural University, 5180 Kurokawa, Imizu, Toyama 939-0398, Japan

1 はじめに

CeCoSi は正方晶 CeFeSi 型の結晶構造(空間群 No. 129, $P4/nmm, D_{4h}^7$)であり, 磁性を担う Ce サイトに局所的に空間反転対称性が欠如している[1]. CeCoSi は $T_0 \sim 12$ K 以下で新奇な長距離秩序(第 II 相)を示す. この新奇な長距離秩序が奇パリティ多極子秩序と提案があり注目されている[2]. また, CeCoSi は $T_N \sim 9$ K 以下で伝搬ベクトル $q=(0, 0, 0)$ の反強磁性秩序(第 III 相)を示す[3]. なお, 室温常圧が第 I 相である.

CeCoSi は常圧において磁化, 比熱の結果から Ce の価数が 3+で 4f 電子は局在状態であると報告されている[2]. CeCoSi は圧力下で特異なふるまいを示す. T_N は圧力に対してほとんど変化せず phase III は ~ 1.5 GPa で消失する. 一方 T_0 は圧力に対して敏感で, 1.7 GPa で 3 倍程度の 36 K まで上昇し, その後急落し, phase II は ~ 2.2 GPa で消失する[4].

これまで我々は CeCoSi が室温で $P_s \sim 4.9$ GPa で構造相転移を示し, 相 IV へ変化することを X 線回折実験で明らかにした[5]. これらの相 II, III と相 IV の関係, また高圧下における電子状態と結晶構造との関係は統一的に理解されていなかった. そこで本研究では相 I ~ IV すべてを含む温度・圧力領域における構造物性を明らかし, 高圧下の 4f 電子状態と構造の関係性を明らかにすることを目的として, 低温高圧下粉末 X 線回折実験と圧力下電気抵抗をおこなったため, PF におけるアクティビティとしての X 線回折実験について記述する.

2 実験

高圧下粉末 X 線回折実験は BL-18C にてメンブレン駆動式ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い

て加圧し, GM 冷凍機を用いて冷却した. 試料は CeCoSi 単結晶試料をタングステンワイヤーで表面を削ることで結晶の歪みを抑えつつ粉末化し, $\phi 150 \mu\text{m}$ 程度の大きさ $30 \mu\text{m}$ 程度の厚みのペレット状にし, 封入した. ここで CeCoSi は多結晶と単結晶で物性が異なるため, 単結晶から粉末化している. 圧力媒体としてメタノール:エタノール=4:1 の混合液を使用し, 圧力はルビー蛍光法により同定した.

3 結果および考察

高圧低温下の粉末 XRD の結果から次元回折パターンは低温相と高圧相, およびその両方を含んだ共存相と 3 つの相に分離ができた. この共存相の温度圧力相図と低温高圧下の電気抵抗測定から得られた温度圧力相図を組み合わせて, 第 I 相と第 IV 相の境界を求めた. 第 I 相と第 IV 相の境界である P_s は 300 K で 4.9 GPa, 10 K で 3.7 GPa であった. 第 III 相, 第 II 相の相転移消失圧力はそれぞれ ~ 1.5 GPa, ~ 2.2 GPa であり, 本研究により第 IV 相の出現と第 II, III 相の消失とで直接的に関係がないことが明らかになった. 一方で, 下記に議論するように価数の変化が共通して第 II 相の変化や構造相転移を引き金としている可能性が現れた.

低温における P_s の低下 $\Delta P_s \sim 1.2$ GPa は冷却に伴う体積の縮みだけでは説明がつかない. c/a の縮みが第 IV 相の構造相転移の引き金となっている可能性が高く[5], 低温では室温付近と比べ加圧により c/a がより縮むため c/a の縮みが ΔP_s の増強をもたらしている. この c/a の縮みは価数の加圧による低下が起因している可能性がある. また RCoSi ($R = \text{La, Ce, Pr}$) において CeCoSi だけが構造相転移を示す. c/a は加圧によ

り縮むが, 1.5 GPa 以下はほぼ直線的に縮むのに対し, 1.5 GPa 以上は LaCoSi, PrCoSi は縮み率が小さくなる. 一方で CeCoSi のみ構造相転移圧力の 4.9 GPa までそのまま直線的に縮み続ける. La, Ce, Pr のうち, Ce のみ価数が 3+から変化しうることから, 2 GPa 以上の c/a の変化が価数の変化をもたらしている可能性がある. また電気抵抗測定において, 第 II 相の発達消滅を反映したような 1.5 GPa 以上で $c-f$ 混成の急激な発達が観測された. 今後, 価数の変化を直接観測する実験が必要である.

4 まとめ

CeCoSi の低温高压下の粉末 X 線回折実験をおこなった. XRD の一次元回折パターンから低压相, 高压相および両相が共存する相に区別でき, 低压相の第 I 相と高压相の第 IV 相の相境界である P_s は 300 K で 4.9 GPa, 10 K で 3.7 GPa であった. 第 I, II, III 相間の境界とは交わらず, 直接関係がないことが明らかになった. 一方, CeCoSi は加圧により Ce の価数が徐々に変化している可能性があり, それが第 II 相の発達消滅, 第 IV 相の出現に起因することを示唆する結果であった.

参考文献

- [1] O.I. Bodak *et al.*, J. Struct. Chem. **11**, 283 (1970).
- [2] H. Tanida *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 054716 (2019).
- [3] S.E. Nikitin *et al.*, Phys. Rev. B **101**, 214426 (2020).
- [4] E. Lengyel *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 155137 (2013).
- [5] Y. Kawamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 054702 (2020).

成果

1. **Yukihiro Kawamura**, Kakeru Ikeda, Alisha Nurshafiqah Binti Amat Dalan, Junichi Hayashi, Keiki Takeda, Chihiro Sekine, Takeshi Matsumura, Jun Gouchi, Yoshiya Uwatoko, Takahiro Tomita, Hiroki Takahashi, and Hiroshi Tanida, “Structural Phase Transition and Possible Valence Instability of Ce-4f Electron Induced by Pressure in CeCoSi”, Journal of the Physical Society of Japan **91**, 064714 (2022)

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