

RMnSi ($R = \text{Pr, Nd}$)の低温圧力下粉末 X 線回折実験と構造相転移 Powder X-Ray Diffraction Experiments on RMnSi ($R = \text{Pr, Nd}$) under High Pressure at Low Temperatures and the Structural Phase Transition

西山紗恵¹, 國岡大祐¹, 林純一¹, 武田圭生¹, 関根ちひろ¹,
高橋博樹², 谷田博司³, 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 日本大学文理学部, 〒156-8550 東京都世田谷区桜上水 3-25-40

³ 富山県立大学工学部, 〒939-0398 富山県射水市黒河 5180

Sae NISHIYAMA¹, Daisuke KUNIOKA¹, Jun-ichi HAYASHI¹, Keiki TAKEDA¹, Chihiro SEKINE¹,
Hiroki TAKAHASHI², Hiroshi TANIDA³, and Yukihiro KAWAMURA^{1,*}

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

² College of Humanities and Sciences, Nihon University, 3-25-40 Sakurajosui, Setagaya-ku, Tokyo
156-8550, Japan

³ Liberal Arts and Sciences, Toyama Prefectural University, 5180 Kurokawa, Imizu-shi, Toyama 939-
0398, Japan

1 はじめに

RMnSi ($R = \text{Pr, Nd}$)は正方晶 CeFeSi 型(空間群 $P4/nmm$, No.129)の結晶構造を有する。RMnSi ($R = \text{Pr, Nd}$)は低温で3つの相転移を示すことが多結晶試料の磁化・中性子実験により報告されている[1]。PrMnSiは降温に伴い $T_N \sim 265 \text{ K}$ で Mn 由来の反強磁性(AFM)秩序, $T_1 \sim 130 \text{ K}$ で Pr 由来の AFM 秩序への相転移を示す。さらに $T_s \sim 80 \text{ K}$ で構造相転移を示し, それに伴い Mn 副格子のスピンの再配列する。一方で NdMnSi の秩序温度はそれぞれ $T_N \sim 280 \text{ K}$, $T_1 \sim 185 \text{ K}$, $T_s \sim 80 \text{ K}$ である。 T_s 以下の結晶構造は直方晶(空間群 $Pmmn$, No. 59)と提案があるが, S/N=2 程度の不明瞭な一本の中性子回折のピーク分裂による同定である[1]。最近, 我々は RMnSi の単結晶育成に成功した[2]。単結晶試料と多結晶試料の整合性の確認, 低温の構造のより正確な同定, さらに圧力下における $P4/nmm$ 構造の安定性を明らかにする目的で, RMnSi の低温高圧下 X 線回折実験をおこなった。

2 実験

RMnSi ($R = \text{Pr, Nd}$)単結晶は, アルゴン雰囲気下で自己フラックス法により育成した[2]。粉末 X 線回折実験用に乳鉢で粉末化し, 沈降法で粒径をそろえた。低温圧力下 X 線回折は BL-18C 設置の GM 冷凍機にメンブレン駆動式ダイヤモンドアンビルセルを取り付けておこなった。加圧にはヘリウムガスを用いた。エネルギー $E = 20 \text{ keV}$ (波長 $\lambda = 0.6200 \text{ \AA}$)の放射光を用い, 圧力媒体はメタノール:エタノール=4:1の混合液を用いた。圧力はルビー蛍光法で校正した。

3 結果および考察

PrMnSi は常圧下で $T_s \sim 110 \text{ K}$ 以下で一部のピークが分裂し始めた。過去の文献や磁化では $T_s \sim 80 \text{ K}$ で

明確な変化があったが, 本研究による構造の変化は 110 K からその前兆として徐々に起こっている。 18 K において $P4/nmm$ の回折指数 200, 301, 400, 420 に対応するピークの分裂を観測した。一方で, 112, 220 に対応するピークは分裂せず, 半値全幅も室温からほとんど変化がなかった。この分裂は $P4/nmm$ の部分群の中で, 直方晶で空間群 $Pmmn$ (No. 59)の特徴であり, T_s 以下の構造を改めて同定できた。この T_s は加圧により低下し, $\sim 2.8 \text{ GPa}$ では最低温の 26 K まで $P4/nmm$ 型構造のままであった。

NdMnSi は常圧下で $T_s \sim 170 \text{ K}$ 以下で一部のピークの半値全幅(FWHM)が増大しはじめた。これをピークの分裂によるものと仮定すると, PrMnSi と同様の直方晶の空間群 $Pmmn$ (No. 59)の結晶構造であると同定できる。また T_s は加圧により低下し, $\sim 3.4 \text{ GPa}$ では最低温の 14 K でも観測されず, PrMnSi と同様の結果を得た。一方で, NdMnSi の構造相転移は PrMnSi とは異なり, 降温に対する FWHM の増大が連続的であった。それを反映し, 低温で明確に分裂する $P4/nmm$ の回折指数 301 に対応するピークの FWHM は, PrMnSi では 110 K から 60 K で増大し, NdMnSi では 170 K から 60 K までの幅広い温度領域で増大した。

4 まとめ

RMnSi ($R = \text{Pr, Nd}$)の低温圧力下粉末 X 線回折実験をおこなった。PrMnSi, NdMnSi はそれぞれ $T_s \sim 110 \text{ K}$, 170 K 以下で構造相転移を観測し, 低温の構造が直方晶(空間群 $Pmmn$, No. 59)であることを確認した。両物質は加圧によりともに $P4/nmm$ 構造が安定化し, 3 GPa 以上では降温に伴う構造相転移が観測されなかった。

参考文献

- [1] R. Welter, et al., JALCOM, **206**, 55 (1994).
[2] H. Tanida et al., J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 044703 (2023).

成果

1. 中桐大輝, 川村幸裕, 林純一, 関根ちひろ, 武田圭生, 谷田博司, 希土類化合物 PrMnSi の単結晶育成と電子物性, 令和 5 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会, 2023 年 10 月, 公立ほこだて未来大学
2. 川村幸裕, 中桐大輝, 國岡大祐, 西山紗恵, 林純一, 武田圭生, 関根ちひろ, 谷田博司, PrMnSi の構造相転移温度の磁場・圧力依存性, 日本物理学会第 79 回年次大会, 2024 年 9 月, 北海道大学
3. 西山紗恵, 國岡大祐, 林純一, 武田圭生, 関根ちひろ, 高橋博樹, 谷田博司, 川村幸裕, RMnSi ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}$) の温度圧力相図, 日本物理学会 2025 年春季大会, 2025 年 3 月, オンライン開催

* y_kawamura@muroran-it.ac.jp