

## マルチフェロイック物質 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ の磁気構造の決定

長谷正司<sup>1</sup>、黒江晴彦<sup>2</sup>、益田隆嗣<sup>3</sup>、左右田稔<sup>3</sup>、V. Pomjakushin<sup>4</sup>、L. Keller<sup>4</sup>、A. Doenii<sup>1</sup>  
 物質・材料研究機構<sup>1</sup>、上智大学<sup>2</sup>、東京大学物性研究所<sup>3</sup>、Paul Scherrer Institut<sup>4</sup>

東京大学物性研究所の研究課題名

「偏極中性子を用いた  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  単結晶の磁気構造の決定」(課題番号: 14806) と  
 「 $(\text{CuZn})_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  単結晶の磁気反射の測定」(課題番号: 14807)。

使用予定装置。5G: PONTA。

スイス Paul Scherrer Institut PSI の中性子施設 SINQ の研究課題名

「Determination of the magnetic structures of the multiferroic substances  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  and  $\text{Cu}_{2.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Mo}_2\text{O}_9$ 」。

使用装置。High-Resolution Powder Diffractometer for Thermal Neutrons HRPT (課題番号: 20131464) and High-Intensity Powder Diffractometer with Cold Neutrons DMC (課題番号: 20131441)。

### 1. 研究の背景

我々はマルチフェロイック物質  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  の磁気性と誘電特性を研究している。この物質は特異な擬1次元スピン系を持つ[1]。Cu<sup>2+</sup>イオンが局在スピン1/2を持つ。3種類のCuサイトが存在する(図1)。 $J_4$ 交換相互作用がCu1スピンの反強磁性鎖を、 $J_3$ 交換相互作用がCu2とCu3スピンの反強磁性ダイマーを作る。 $J_1$ と $J_2$ 交換相互作用は鎖とダイマーをつなぎ、結果、磁気フラストレーションが発生する。我々は単結晶試料の中性子非弾性散乱測定を行い、磁気励起の分散関係を決めた(図2)[2]。 $J_4 = 6.50$ ,  $J_3 = 5.70$ ,  $J_1 - J_2 = 3.06$  meV という値で実験結果を説明することができる[3]。

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  は  $T_N = 7.9$  K 以下で、傾角反強磁性秩序と強誘電性を示す[4]。単結晶または粉末試料を用いて中性子回折測定を行い、整数指数を持つ磁気反射を観測した。磁気と結晶の単位胞は同じであると考えられる。しかしながら、磁気構造を決定するには至っていない。 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  は、磁気構造は長周期ではないのに、強誘電性が現れてい

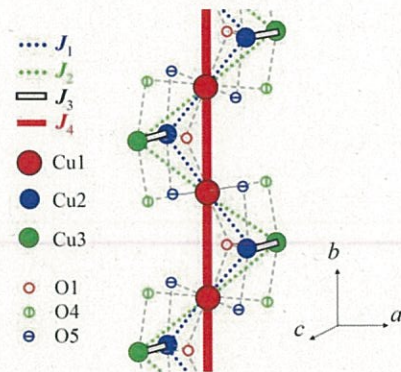


図1  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  の Cu 位置と交換相互作用を示す模式図。

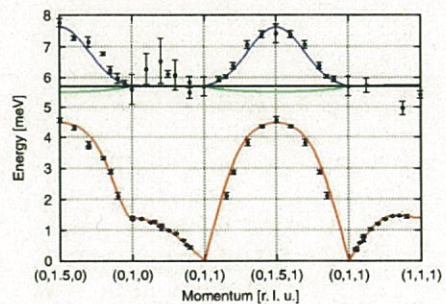


図2  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  の磁気励起の分散関係。

るという特徴を持つ。6 スピン模型で強誘電性を説明できる[4]。磁場印加に伴い、複数の磁気転移と 2/3 磁化プラトーが発生する。Cu をわずかな量の Zn で置換すると、傾角反強磁性秩序は消える[5]。以上のように、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  は様々な興味深い特徴を持つ。しかしながら、磁気構造が判っていないので、これらの現象の起源は不明である。磁気構造を決めることが望まれる。

我々は中性子 4 軸回折計 FONDER を用いて、磁気秩序が起源と思われる反射積分強度を抽出し、解析を行ったが、磁気構造を決められなかった。多くの磁気反射が核反射と重なる。磁気転移に伴い、消衰の影響が変わり、核反射の強度が変化したため、磁気反射の積分強度を正しく抽出できていないためだと思われる。

他のグループの  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  の中性子粉末回折測定において、5 つの弱い磁気反射が観測された[6]。しかしながら、これらの反射から得られた磁気構造は、我々の磁化の異方性の結果とは一致しない。観測された磁気反射の数が少ないので、得られた磁気構造は正しくないと考えている。

## 2. 研究の目的と意義

研究目的は  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  の磁気構造を決めることである。長周期ではない磁気構造を持つマルチフェロイック物質であると証明できる点が意義深い。多くの磁気反射が核反射と重なっているという困難な状況で、磁気反射の積分強度を正確に算出するためには、偏極中性子が強力な武器となる。よって、5G : PONTA 分光器を利用し実験を行う予定であったが、実験の目途が立たなかった。また、他の中性子施設の偏極中性子を利用できる予定も無かった。そこで、中性子粉末回折法を用いて、十分な強度と数の磁気反射を観測し、磁気構造を決定することを目指した。そして今回、上記のように PSI の粉末回折計のビームタイムが取れた。

## 3. 実験方法

$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  と  $\text{Cu}_{2.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Mo}_2\text{O}_9$  の粉末試料は固相反応法を用いて作製した。スイスの PSI の中性子施設 SINQ にある 2 つの粉末回折計を用いて実験を行った。低温での結晶構造を決めるために HRPT 回折計を用いた。磁気構造を決めるために DMC 回折計を用いた。使用した波長はそれぞれ 1.89 と 4.50 Å である。実質的なビームタイムは、HRPT が 1 日強（予定 3 日）、DMC が 5 日弱（予定 6 日）だったので、今回は  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  のみの測定を行った。得られた結果に対して、FullProf を用いてリートベルド解析を行った。

## 4. 実験結果と考察

HRPT 回折計で測定した 12 K での中性子回折パターンを図 3 に示す。磁気転移温度が 7.9 K なので、核反射のみが観測されている。室温で決められた空間群 Pnma (No. 62) を用いて 12 K の中性子回折パターンを説明することができた。12 K で得られた原子位置を用いて、今後、磁気構造解析を行う。

DMC 回折計で測定した 12 と 1.6 K の中性子回折パターンの差を図 4 に示す。複数の磁気反射が観測された。磁気構造の伝搬ベクトルは  $[0, 0, 0]$  である。強度が負になっている部



分があるが、格子定数のずれによるものと考えている。磁気励起の分散関係から、Cu1 については 3 種類の磁気空間群の候補がある。反強磁性ダイマーを形成することから、Cu2 と Cu3 の磁気空間群は同じであり、8 種類の磁気空間群の候補がある。合計 24 種類のモデルに対して、磁気構造解析を行い、磁化の異方性の結果等も考慮して、磁気構造を決める。

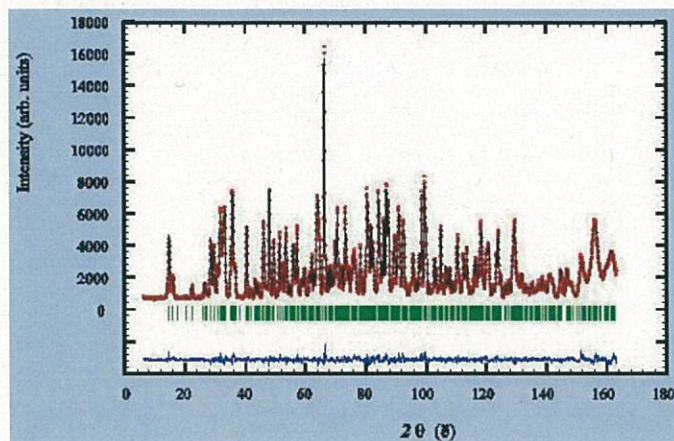


図 3 HRPT 回折計で測定した 12 K での中性子回折パターン (赤丸)。波長は 1.89 Å。黒線、青線、緑棒は、それぞれ、リートベルド解析の結果、実験と計算結果の差、核反射の位置を表す。

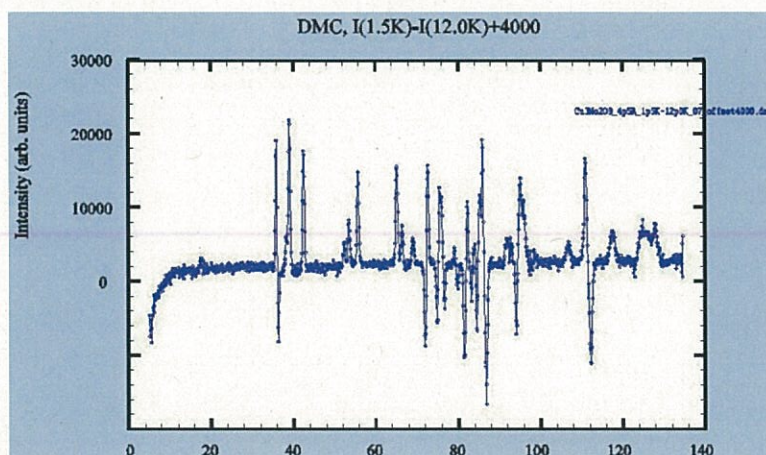


図 4 DMC 回折計で測定した 12 と 1.6 K の中性子回折パターンの差。波長は 4.50 Å。

- [1] T. Hamasaki et al., Phys. Rev B 77, 134419 1-7 (2008).
- [2] H. Kuroe et al., Phys. Rev. B 83, 184423 (2011).
- [3] M. Matsumoto et al., J. Phys. Soc. Jpn. 81, 024711 (2012).
- [4] H. Kuroe et al., J. Phys. Soc. Jpn. 80, 083705 (2011).
- [5] M. Hase et al., J. Phys. Soc. Jpn. 77, 034706 (2008).
- [6] S. Vilminot, G. Andre, and M. Kurmoo, Inorg. Chem. 48, 2687 (2009).