

Sr<sub>2</sub>MSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (*M* = Cu, Co, Mn)の磁気構造

物質系専攻 47-146118 吉田 俊也

指導教員 益田 隆嗣 (准教授)

キーワード：磁性、遷移金属酸化物、中性子回折、磁気異方性

## 1. 研究背景

åkermanite型化合物A<sub>2</sub>MB<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (*A* = アルカリ土類金属, *M* = 3*d*磁性金属, *B* = Si或いはGe) は、*M*<sup>2+</sup>イオンが二次元正方格子を形成する反強磁性体であり、特徴的な磁気構造とダイナミクスは数多くの注目を集めてきた[1-3]。Ba<sub>2</sub>MGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (*M* = Cu, Co, Mn)において、磁気秩序と電気分極が同時に発現するマルチフェロイック特性は、スピン依存*d-p*軌道混成モデルにより説明される[4-6]。このモデルにおいて分極構造は磁気異方性によって決定されるため、磁気異方性のミクロな起源の解明は、電場によるスピンの制御に知見を与える。たとえばBa<sub>2</sub>CoGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>においては、四回対称の容易軸タイプの異方性が、スピンネマティック相互作用を起源とするものであることが、中性子散乱実験と対称性の考察から明らかとなり、興味を集めている[2]。

図1は類似物質Sr<sub>2</sub>MSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (*M* = Cu, Co, Mn)の結晶構造を表している。結晶構造は正方晶、空間群はP4̄2<sub>1</sub>mとなっており、MO<sub>4</sub>四面体とSiO<sub>4</sub>四面体が角を共有して正方格子を形成している。この正方格子はSr<sup>2+</sup>イオンによって隔てられ、層状に配列している。Sr<sub>2</sub>CoSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>及びSr<sub>2</sub>MnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に関しては、磁化測定によってNéel温度がそれぞれ7 K及び3.4 Kであることが知られているが[7, 8]、中性子実験による磁気構造解析はなされていない。Sr<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に関しては、バルク磁気特性についても報告が無い。このようにBa<sub>2</sub>MGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>とは対照的に、Sr<sub>2</sub>MSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の詳細な物理的研究は進んでいない。そこで本研究ではSr<sub>2</sub>MSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (*M* = Cu, Co, Mn)の中性子回折実験を行い、磁気構造解析をおこなった。またSr<sub>2</sub>CoSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>試料においては単結晶試料による磁化率の異方性の測定を試みた。

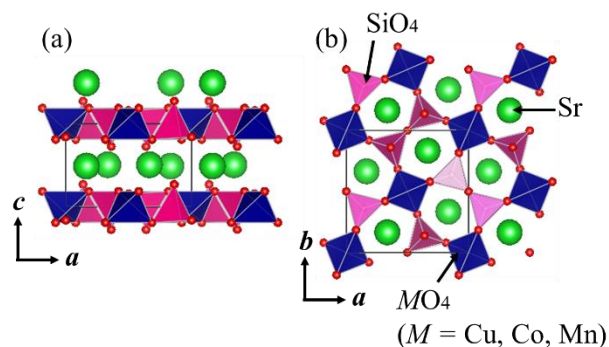


図1. Sr<sub>2</sub>MSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の結晶構造。(a)は*b*軸方向から見た図。(b)は*c*軸方向から見た図。図中の灰色の四角形は単位胞を表す。

## 2. 実験

固相反応法によって合成したSr<sub>2</sub>MSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (*M* = Cu, Co, Mn)の多結晶試料について粉末中性子回折実験を行った。Sr<sub>2</sub>CuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の粉末中性子回折実験はORNLの研究用原子炉HFIRに設置された中性子回折計HB-2Aを使用した。Sr<sub>2</sub>CoSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>とSr<sub>2</sub>MnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の粉末

中性子回折実験は ANSTO の研究用原子炉 OPAL に設置された中性子回折計 ECHIDNA を使用した。それぞれの回折計において、波長がそれぞれ 2.4139 Å, 2.4395 Å に単色化された入射中性子を使用した。いずれの試料も 1.5 K から 21 K までのいくつかの温度で回折パターンを測定した。最低温のデータに対して Rietveld 解析を行うことにより磁気構造を調べた。

### 3. 結果と考察

$\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$  の粉末中性子回折パターンの温度依存性を図 2 に示す。1.5 K では  $2\theta = 16.3^\circ, 17.6^\circ$  に磁気 Bragg ピークが観測され、高温では消失していることが分かる。ピークの積分強度の温度変化から Néel 温度が 6 K 程度となることが分かった。磁気 Bragg ピークの反射指数より、磁気伝播ベクトルは  $(1.04, 0.04, 0)$  と決定された。 $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$ [9] と同じく、 $(1\bar{1}0)$  面を回転面とするらせん磁気構造を持つと仮定して磁気構造解析した。この結果、図 3 のような回転角  $\varphi = 13.6(35)^\circ$  のらせん構造をとることが明らかとなった。

$\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$  の回転角は、 $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$  の回転角  $9.7^\circ$ [9] よりも大きい。回転角の大きさは Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用の大きさに比例するため、 $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$  では  $\text{Ba}_2\text{CuGe}_2\text{O}_7$  よりも DM 相互作用が大きいと考えられる。

図 4 は 1.6 K における  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  の粉末中性子回折パターンを表している。 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  においては 7 K 以下で測定したときに磁気 Bragg ピークが観測された。これらの反射指数から、磁気伝播ベクトルは  $(0, 0, 0)$  と決定された。また Rietveld 解析の結果、磁気モーメントは  $ab$  面内を向き容易面型のコリニアな反強磁性に近い構造をとることが明らかとなった (図 5)。磁気モーメントの大きさは  $2.9(1) \mu_B$  と計算された。この磁気構造が  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  と類似していることから、 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  のマルチフェロイック特性もスピン依存  $d-p$  軌道混成モデル[5]に由来することが明らかとなった。

中性子回折実験によりスピンの向きが  $ab$  面内を向くことは示されたが、面内の方向は決定されていない。そこで、 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  の容易面内の磁気異方性を調べるために、単結晶試料において  $[001]$  軸と垂直な方向に磁場を印加し、磁化率の角度依存性を測定した。

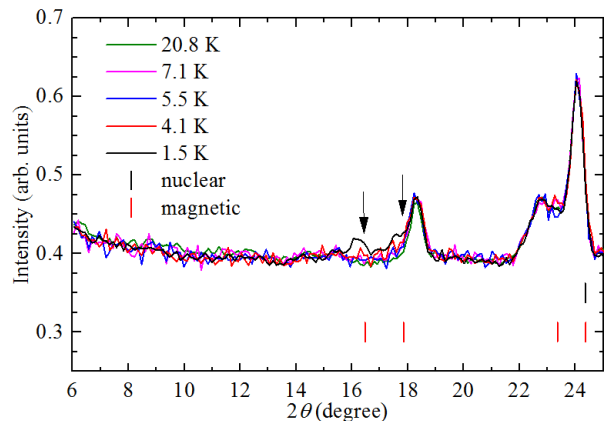


図 2. 各温度における  $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$  の粉末中性子回折パターン。黒い矢印は磁気 Bragg ピークを示し、黒色と赤色の縦線はそれぞれ核反射位置と磁気反射位置を表す。

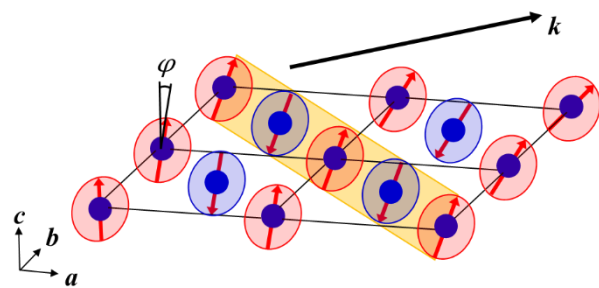


図 3.  $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$  の磁気構造。青い球体は磁性イオンを表す。赤い矢印はスピンの向きを表し、橙色の平面内に存在する。この平面は  $[1\bar{1}0]$  軸と平行である。また、スピンは  $[110]$  方向へ進むごとに  $\varphi = 13.6(35)^\circ$  ずつ回転している。

[100]方向と[110]方向にそれぞれ磁場を印加したとき、磁化率の振る舞いにほとんど差は見られなかった。この結果は  $\text{Ba}_2\text{CoGe}_2\text{O}_7$  とは対照的であり、磁気異方性と DM 相互作用に何らかの定性的な差異があることが示唆された。

$\text{Sr}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$  の粉末中性子回折パターンにおいても、Néel 温度以下で磁気 Bragg ピークが観測された。ピークの反射指数から磁気伝播ベクトルは  $(0, 0, 1/2)$  と決定され、Rietveld 解析より  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  と同様にコリニアな反強磁性に近い構造をとることが分かった。

#### 4. 結論

$\text{Sr}_2\text{MSi}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) の磁気構造を明らかにした。 $\text{Sr}_2\text{CuSi}_2\text{O}_7$  はらせん構造であることが分かった。一方、 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  と  $\text{Sr}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$  は  $ab$  面内においてコリニアな反強磁性構造を取ることが明らかとなった。 $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  の磁気異方性については、今後さらに考察を進める。

#### 参考文献

- [1] A. Zheludev *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5410 (1998).
- [2] M. Soda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 127205 (2014).
- [3] T. Masuda *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 100402 (2010).
- [4] H. Murakawa *et al.*, Phys. Rev. B **85**, 174106 (2012).
- [5] H. Murakawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 137202 (2010).
- [6] H. Murakawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 147201 (2009).
- [7] M. Akaki *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 060413 (2012).
- [8] T. Endo *et al.*, Inorg. Chem. **49**, 10809 (2010).
- [9] A. Zheludev *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 21 (1996).

#### 【学会発表】

吉田俊也 他、日本物理学会第 71 回年次大会(2016 年) 19aPS-51

「二次元正方格子反強磁性体  $\text{Sr}_2\text{MSi}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) の磁性」

吉田俊也 他、日本物理学会 2016 年秋季大会 13aPS-36

「二次元正方格子反強磁性体  $\text{Sr}_2\text{MSi}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) の磁性 (2)」

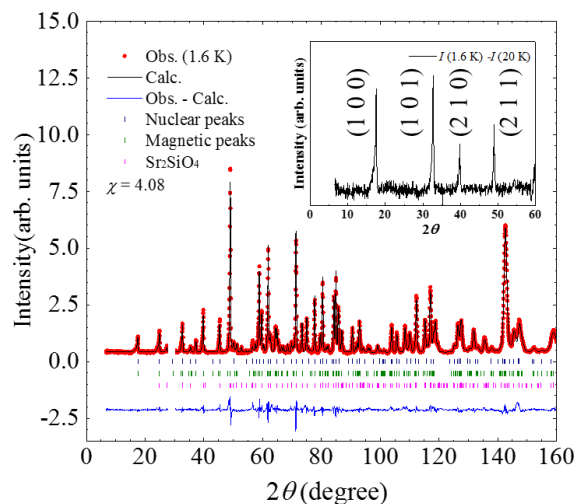


図 4. 1.6 K における  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  の粉末中性子回折パターンと Rietveld 解析結果。赤い点は実験値、黒い実線は計算値、青い実線は残差を表す。インセットは 1.6 K と 20 K における実験値の残差及びピークの反射指数を表す。

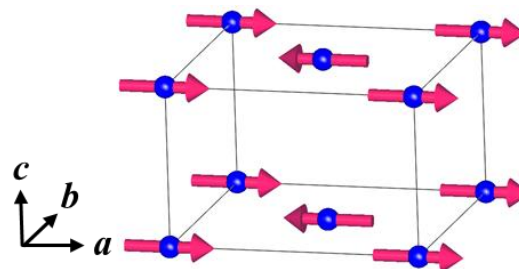


図 5.  $\text{Sr}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$  の磁気構造。青い球体は磁性イオン、赤い矢印はスピンの向きを表す。