

## 新幾何学的フラストレーション物質 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ のスピン制御： $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}[x])_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ における磁気イオン制御と $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}[x]$ における相互作用制御を通して

荻原, 雅人  
Faculty of Science and Engineering, Saga University

藤原, 理賀  
佐賀大学工学部物理科学科凝縮系研究室

鄭, 旭光  
佐賀大学工学部物理科学科凝縮系研究室

河江, 達也  
九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門応用物理学

<https://doi.org/10.15017/14772>

---

出版情報：九州大学低温センターだより. 2, pp.3-9, 2008-03. 九州大学低温センター  
バージョン：  
権利関係：

## 新幾何学的フラストレーション物質 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ のスピン制御

—  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  における磁気イオン制御と  
 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  における相互作用制御を通して —

佐賀大学理工学部 物理科学科 凝縮系研究室 萩原 雅人、藤原 理賀、鄭 旭光  
 九州大学工学研究院 エネルギー量子工学部門 応用物理学 河江 達也

### 背景

スピンは特別な幾何学的配置により、全てのスピン相関によるエネルギーを最低にする状態をとり得ない。この状態が起こるとされる幾何学的フラストレーション物質は、古くからその基底状態などに興味をもたれ、近年理論、実験ともに盛んに研究が行なわれている。幾何学的フラストレーションが期待される代表的なスピン配置には三角格子やカゴメ格子といった 2 次元格子があるが、四面体ネットワークからなるパイロクロア格子においても特異な磁性が最近報告された。強磁性相関のあるパイロクロア格子上的 Ising スピンは、Pauling のアイスルールのアナロジーを成している。いわゆる、四面体の中心に向かって 2 つのスピンが内向き、残りが外向き (2-in, 2-out 構造) に凍結するスピンアイス状態は、 $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  において発見された[2]。一方、パイロクロア格子において反強磁性相関 Heisenberg スピンは、スピン一重項の組が次々相手を変えるといた状態 (RVB 状態) をとり、スピン液体状態というものが見出されている[3]。候補としては  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  等が挙げられる[4]。

他にもパイロクロア格子を持つ酸化物磁性体 ( $A_2B_2O_7$  等) は精力的に研究されているが、我々はパイロクロア格子とよく似た、歪んだ四面体水酸化ハロゲン化物  $M_2(\text{OH})_3X$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}; X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) の磁性にいち早く着目した。特に  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  の 3 つの多形体のうちの 1 つである clinoatacamite において、 $T_N = 18\text{K}$  で一旦長距離秩序を形成しながら、 $T = 6.5\text{K}$  で一度秩序が消えた後、それ以下の温度では長距離秩序と揺らぎが共存するという非常に特異な磁気性質を報告した[5]。また本稿にも関わってくるが、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  において、 $T_C = 10.5\text{K}$  以下でスピンアイスと関連したゼロ磁場カゴメアイスという状態をとることを発見した。

$\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  は、六方晶  $R\bar{3}m$  空間群に属し、図 1 から分かるように 2 つの Co サイトがある。Co1 サイトは完全なカゴメ格子を組み、Co2 サイトはカゴメ格子面の間に位置し、単独で大きな三角格子を成すが、カゴメ格子面とあわせて四面体のネットワークを形成する。ただし、この構造は一見パイロクロア格子と似ているが、四面体が一様に  $c$  軸方向に縮んでおり、この非対称性が完全パイロクロア格子をとる物質にない新奇磁性の原因になっていると我々は考えている。詳しい内容については

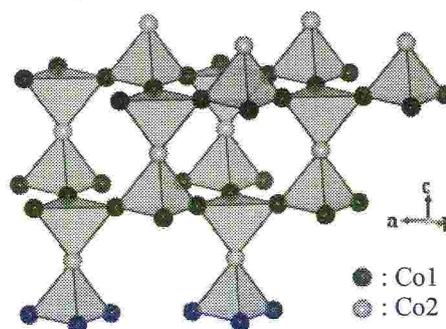


図 1:  $\text{Co}_2(\text{OH})_3X$  の結晶構造  
 $\text{Co}^{2+}$  イオンのみ示す

文献6を参照されたいが、基本的には  $T_c = 10.5\text{K}$  で三角格子面のスピンのみが強磁性的に揃い、カゴメ面のスピンの四面体の中心方向に 2-in 1-out(もしくは 1-in 2-out)の配置をとり、長距離秩序を形成しない。

他の  $M_2(\text{OH})_3X$  においても広く長距離秩序と揺らぎが共存することを報告した[7]。現在もこれらの磁性研究を継続しているが、今回は特に  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  の系に絞る。 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  と同じ結晶構造を持つ  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  の磁性、ハロゲンイオン制御した  $\text{Co}_2(\text{OH})\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  における磁気相転移、及び対照的に磁性イオン制御した  $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  の結果について紹介する。

## 実験方法

今回測定に用いたサンプルは全て多結晶で、金属ハロゲン化物と水酸化ナトリウムを室温及び  $90^\circ\text{C}$  で溶液反応させた後、 $200^\circ\text{C}$  で水熱処理を施して結晶性を良くした。混晶系についてはハロゲンイオン及び金属イオンの比を変化させ合成を行なった。 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  については原料出発比でハロゲンに占める Br の割合がそれぞれ 30%、50%、70%、80%、90%、93%、95%及び 98%の試料を合成した。一方、 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  は金属イオンに占める Fe の割合がそれぞれ 10%、30%、40%、50%、70%及び 80%の試料を合成した。得られた多結晶を、SPRING-8、BL02B2 ビームラインにて高輝度放射光を用いて粉末 X 線回折測定を行い、Rietan2000 プログラムを用いた Rietveld 解析[8]により格子定数等を精密化した。また、磁化率測定については九大箱崎低温センターの SQUID 磁束計(MPMS-7)を用い、比熱は  $^3\text{He}$  クライオを用いて断熱法により測定した。

## 実験結果・考察

### ① $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$

$\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  は  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  と同じ構造を持つ。Rietveld解析により、格子定数は  $a = 6.97169(4)\text{\AA}$ 、 $c = 14.6635(1)\text{\AA}$  と、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  の  $a = 6.84195(9)\text{\AA}$ 、 $c = 14.5042(1)\text{\AA}$  より  $a$ 、 $c$  軸ともに格子定数が増加しているが、 $a$  軸方向の変化率が大きい。その結果、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  では、四面体により  $c$  軸方向に縮んでいる。

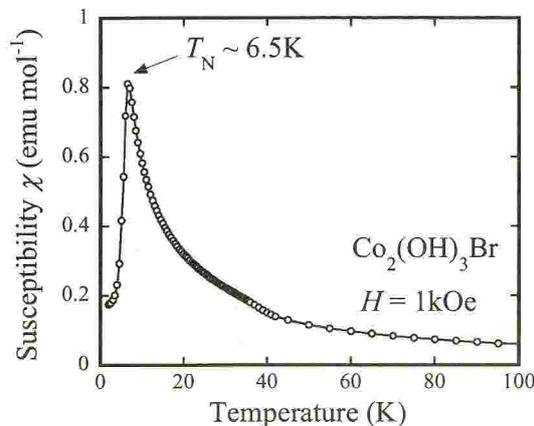


図2 :  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  の磁化率の温度依存性

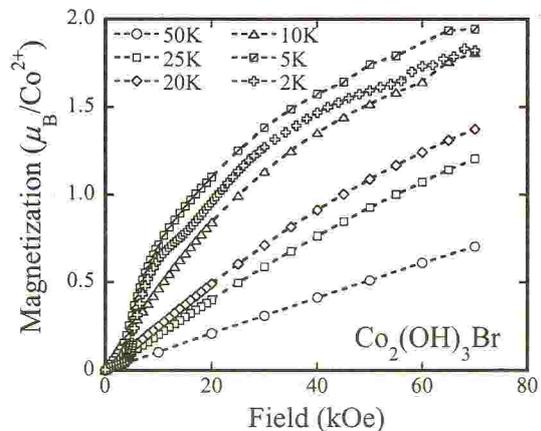


図3 :  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  の磁化の磁場依存性

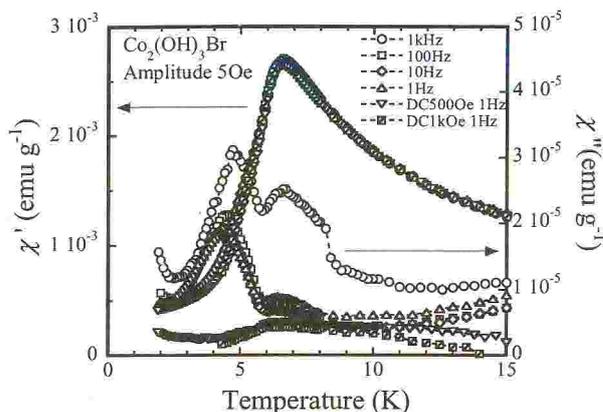


図4:  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ のAC磁化率の温度依存性

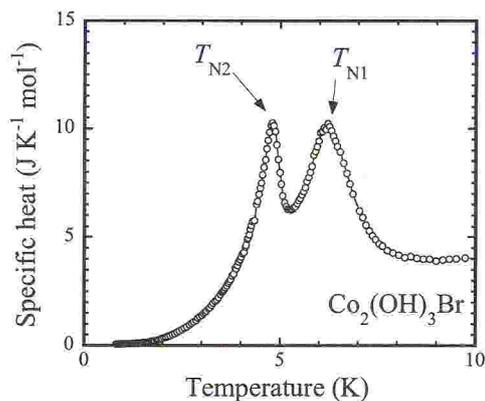


図5:  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ のゼロ磁場における比熱の温度依存性

$\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ の磁化率の温度依存性を測定したところ(図2)、 $T_N \sim 6.5\text{K}$ で反強磁性転移していることが分かった。これは、同構造の $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ の強磁性的な振舞と対照的な結果となり、非常に興味深い。

次に磁化の磁場依存性をみると(図3)、磁場誘起相転移が見られる。各温度で $M-H$ 曲線を見ると、 $T=2\text{K}$ において、 $H \sim 17\text{kOe}$ ではスピントロップの振舞が見られるが、 $H \sim 5\text{kOe}$ でも磁化の急激な増大が見られる。このことは、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ はゼロ磁場及び弱磁場中でのみ反強磁性となり、 $H \geq 5\text{kOe}$ で新たな秩序が形成されることを示唆している。

低温の異常を詳しく調べる為にAC磁化率測定を行った(図4)。磁化率の実数部は $T_N \sim 6.5\text{K}$ のみ鋭いピークを持つが、虚数部をみると新たに $T \sim 4.5\text{K}$ で異常が起こっている。また、 $T_N \sim 6.5\text{K}$ では周波数依存性及び $H = 1\text{kOe}$ までは外部磁場による依存性が弱い。これらのことから $T_N \sim 6.5\text{K}$ の異常が明らかに反強磁性転移であるが、 $T \sim 4.5\text{K}$ の方は遅い時間緩和を伴う転移であることが分かる。

この低温相転移を更に調べるために比熱測定を行ったところ(図5)、ゼロ磁場において $T_{N1} = 6.2\text{K}$ と $T_{N2} = 4.8\text{K}$ を中心に2つのピークがあることがはっきり見て取れる。磁化率測定と合わせて考えると、 $T_{N1}$ で一度反強磁性相を形成し、 $T_{N2}$ でさらにより安定な反強磁性相を形成していると考えられる。 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ が逐次相転移を起こすのは、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ に比べて四面体がもっと歪んでおり、Co1サイトとCo2サイトの相違がはっきりと出てきて、こういう結果をもたらした可能性が強い。

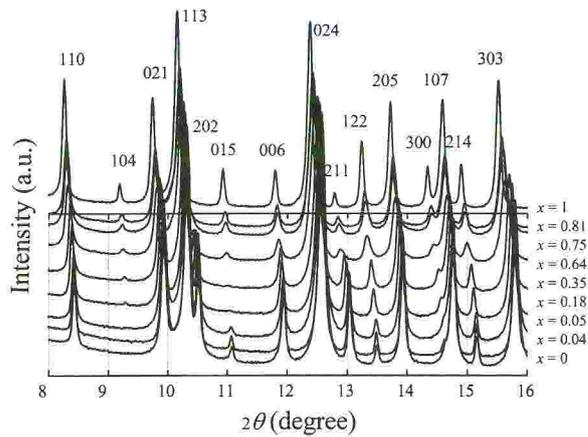


図6:  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ のX線回折パターン

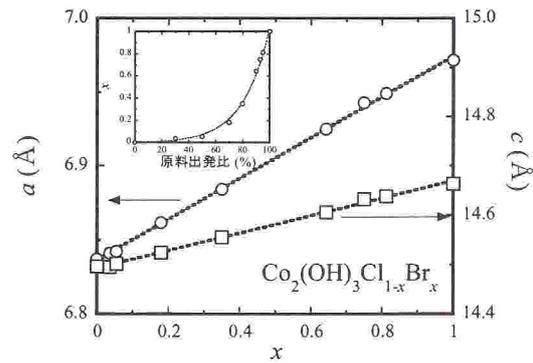


図7:  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ における置換率 $x$ と原料出発比及び格子定数との関係

## ② $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$

$\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ と $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ の磁性の違いを調べるため、この2つの混晶である $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ を合成した。図6に各サンプルのX線回折結果を示す。ハロゲン置換により、格子定数が連続的に変化していることがわかる。次にRietveld解析を行なったが、今回は特にClとBrの反射強度の差を利用し、実際のハロゲン置換率 $x$ もパラメータとしてフィッティングした。ClにBrを置換していくと、原料出発比と比例関係には無いものの連続的に置換率 $x$ が変化し、それに伴い格子定数も連続的に変化した(図7)。

次にこれらの物質の磁化率の温度依存性を測定し(図8)、磁化率の逆数と温度の関係からキュリー・ワイス則によりワイス温度 $\theta$ を求めた(図9)。Brの割合が増えていくにつれ、ワイス温度が下がっていき、 $x \sim 0.6$ を境に反強磁性相関が支配していくことが分かる。AC磁化率測定によると、AC磁化率の実部 $\chi'$ の温度依存性から $x = 0.64$ までは転移温度が $x$ の増加に伴い減少し、それ以上では増加に転じる(図10)。この結果はワイス温度の結果と一致する。図11は全サンプルのワイス温度とAC磁化率の結果から得た相図である。この相図の結果を $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ の結果と合わせると、この系においては反強磁性相関が強磁性相関に比べて弱いことが示された。

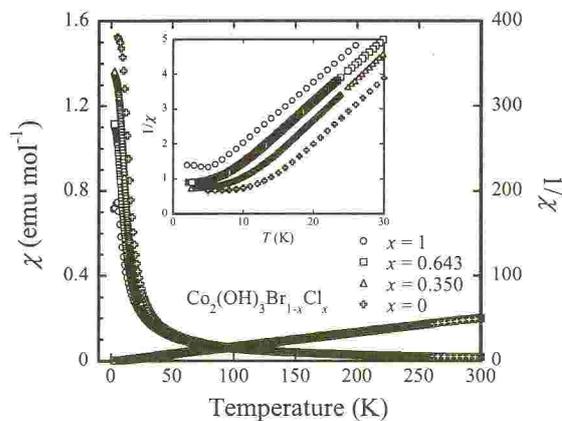


図8:  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ の磁化率の温度依存性

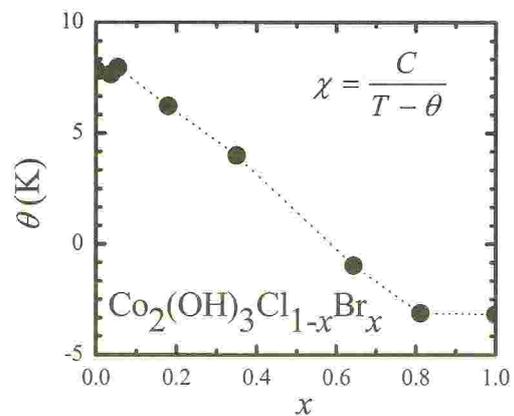


図9:  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ のワイス温度の置換率 $x$ 依存性

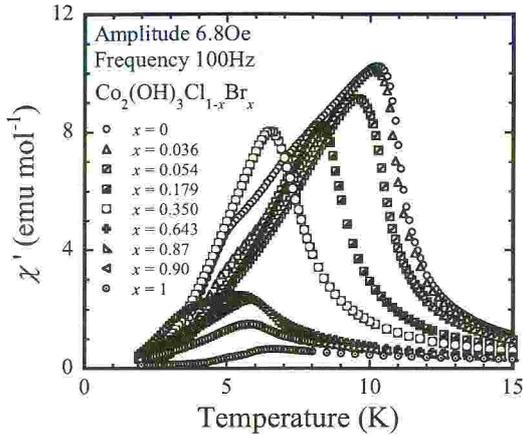


図10:  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  のAC磁化率の温度依存性

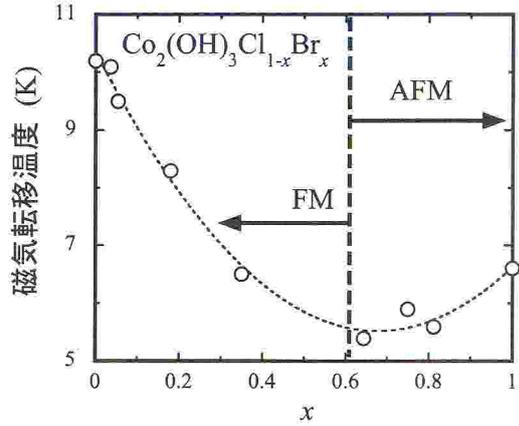


図11:  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  のAC磁化率における磁気転移温度と置換率 $x$ との関係

### ③ $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

一方、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  に磁性イオンを置換した $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  では以下のような振舞が見られた。 $x = 1$  の $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  も $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  と同様な構造をとり、 $T_N = 14\text{K}$  の反強磁性転移を示し、同時にガラス的な性質が見られる[7]。Co を Fe に置換していくと $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$  の場合と同様に低角側に回折ピークがシフトし、格子定数が連続的に広がっているのがわかる(図 12)。次に ZFCFC 磁化測定を行ったところ(図 13)、いずれも $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  と $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  における転移が全く見られず、新しい磁気異常点が実現している。この磁気転移温度が $x = 0.5$  で最低となっている。 $x = 0.3$  までは ZFCFC 磁化特性が $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  に似ているが、 $x = 0.5$  では凍結後 FC 磁化率がフラットになり、 $x > 0.5$  では少し下がる傾向を示す。この磁気異常を詳しく調べるために AC 磁化率測定を行ったところ、 $x = 0.5$  においてスピングラス特有の振舞が顕著に現れた (図 14)。

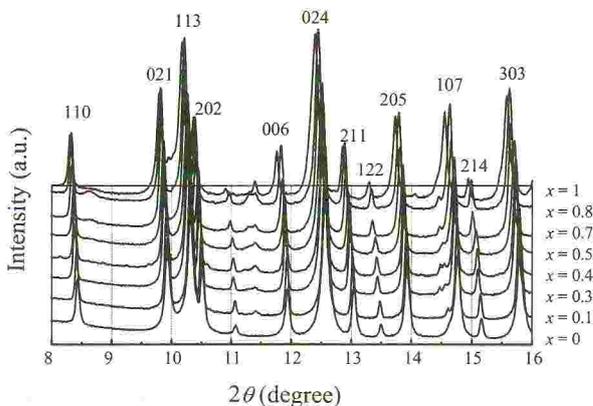


図12:  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  のX線回折パターン

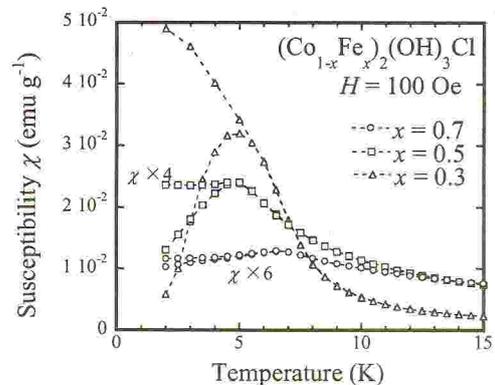


図13:  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  のZFCFC磁化率測定結果

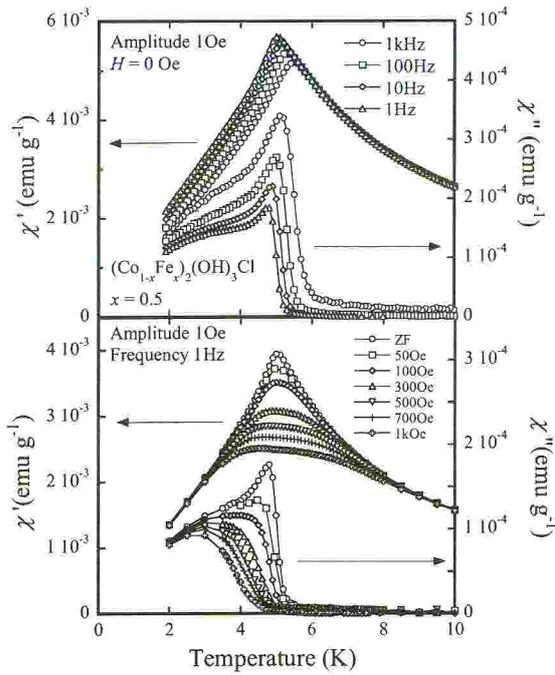


図14:  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3$  ( $x=0.5$ )のゼロ磁場  
及びDC磁場中でのAC磁化率の温度依存性

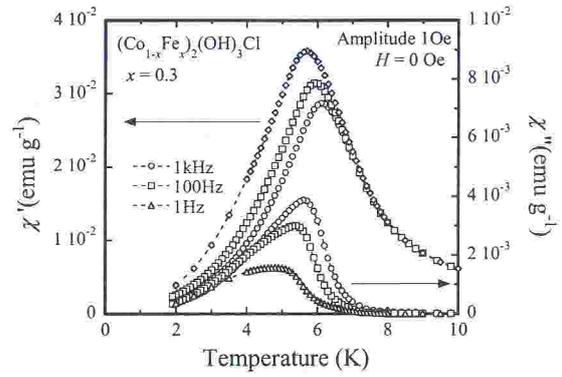


図15:  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3$  ( $x=0.3$ )の  
AC磁化率の温度依存性

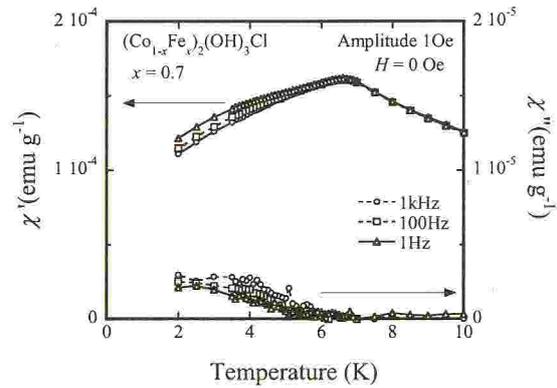


図16:  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3$  ( $x=0.7$ )の  
AC磁化率の温度依存性

AC磁化率において、 $x=0.5$ では $T_g=5\text{K}$ 付近でスピングラスの特徴である $\chi'$ の鋭いピークがみられ、また外部磁場が弱くなるほど鋭くなっている。 $x=0.3$ では周波数依存性を持ったピークがあらわれるが(図15)、 $x=0.5$ の場合に比べて鋭くない。 $x=0.7$ ではかなりブロードなピークが示された(図16)。この結果を考察すると、CoにFeを置換していくと $x\sim 0.3$ までは強磁性クラスターが存在し、 $x\sim 0.5$ ではCoとFeイオンに起因する強磁性と反強磁性相関の拮抗によりスピングラス状態が実現した。さらにFeを増やしていくと、 $x\sim 0.7$ からFeスピンの希釈による反強磁性クラスターが実現したと思われる。

## 結論

$\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ はゼロ磁場において反強磁性を示し、同構造を持つ $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ と対照的な磁性を持つ。さらに複雑な磁場誘起相が存在する。また、 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ においてハロゲンと磁気イオン両方の置換によりスピン・格子が制御できることが分かった。 $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x$ においては強磁性相関が主であり、一方、 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ では強磁性スピンと反強磁性スピンの混在によりスピングラスに転移する。今後これらの系において、磁性原理のメカニズムを調べるために微視的なプローブを用いてミクロな磁気構造等を解明していきたい。

## 参考文献

- [1] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 57, 2680 (1935)
- [2] M.J. Harris et al. Phys. Rev. Lett. 79, 2554 (1997)
- [3] P. W. Anderson, Phys. Rev. 102, 1008 (1956)
- [4] J. S. Gardner et al. Phys. Rev. Lett. 82, 1012 (1999)
- [5] X. G. Zheng et al. Phys. Rev. Lett. 95 057201 (2005)
- [6] X. G. Zheng et al. Phys. Rev. Lett. 97 247204 (2006)
- [7] M. Hagihala et al. J. Phys. : Cond. Matt. 19 145281 (2007)
- [8] F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum 198 321-324, (2000)