

# 福岡工業大学 機関リポジトリ

## FITREPO

Title	幾何学的フラストレート化合物, $Mn_2Br(OH)_3$ , の核磁気共鳴
Author(s)	久保英範, 善明和子, 萩原雅人, 鄭旭光
Citation	福岡工業大学研究論集 第44巻1号(通巻67号) P17-P22
Issue Date	2011-9
URI	<a href="http://hdl.handle.net/11478/1285">http://hdl.handle.net/11478/1285</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	Publisher

Fukuoka Institute of Technology

幾何学的フラストレート化合物,  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$ , の核磁気共鳴

久 保 英 範 (電子情報工学科)  
 善 明 和 子 (電子情報工学科)  
 萩 原 雅 人 (佐賀大学理工学部)  
 鄭 旭 光 (佐賀大学理工学部)

NMR Study of Geometrically Frustrated Compound  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$ 

Hidenori KUBO (Department of Information Electronics)

Kazuko ZENMYO (Department of Information Electronics)

Masato HAGIHARA (Faculty of Science and Engineering, Saga University)

Xu-Guang ZHENG (Faculty of Science and Engineering, Saga University)

## Abstract

The magnetic state of geometrically frustrated compound, pyrochlore like atacamite  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  is investigated by nuclear magnetic resonance (NMR) measurements. At low temperature phase, the magnetic state is the antiferromagnetically ordering state with some randomness. Around transition point, 2.4K, only some part of magnetic moments order. With decreasing temperature the number of ordering moments increases rapidly. The ferromagnetically ordering moments coexist with antiferromagnetically ordering moments. The magnetic state of  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  obtained by present NMR measurements is different from that of the similar compound,  $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ .

Key words: nuclear magnetic resonance,  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$ , pyrochlore, geometric frustration, atacamite

## 1. 序論

化合物  $\text{M}_2(\text{OH})_3\text{X}$  ( $\text{M} : \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ;  $\text{X} : \text{Cl}, \text{Br}$ ) は結晶の中の磁気イオンの配列が原因で磁氣的に安定しない幾何学的不安定状態にある。Zheng などはこれらの物質の帯磁率や  $\mu\text{SR}$  によって、これらの化合物が反強磁性スピンの共存していることを示した<sup>1-4)</sup>。しかし、その性質は磁気イオン M によってずいぶん異なっている。これらの幾何学的フラストレート系の磁性を明らかにすることは興味がある。

これらの化合物の中で  $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  と  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  とは結晶構造などが非常に似通っているにも関わらず、示す磁氣的性質は異なる<sup>5)</sup>。 $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  では 2 つの反強磁性転移点が 3.4K と 2.7K に 2 つが観測されている。帯磁性の結果では  $T < 2.7\text{K}$  において、FC と ZFC による相違が観測されており、反強磁性スピンとランダムスピンの共存が報

告されている。一方、 $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  においてもほぼ同じ温度の 3.3K と 2.4K に 2 つの転移点が観測されているが、2.4K 以下では反強磁性スピンのみであって、ランダムスピンは観測されていない。両者はよく似ているがランダムスピンとの共存の点で異なっている。非常によく似ているこれら 2 つの化合物で、一方ではランダムスピンが共存他方では共存しないという結果は興味がある。以上の結果を考慮し、 $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  の低温磁性を核磁気共鳴 (NMR) によって明らかにし、 $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  との比較によって幾何学的フラストレート系の磁性を明らかにすることが本実験の目的である。

## 2. 実験結果

試料は水熱法で作成した。NMR は通常のパルス法 NMR で、液体ヘリウムの中に試料を入れて測定した。温度はヘリウムの蒸気圧で測定した。

## 2.1 低温のスピ構造

化合物  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  の低温 (1.2K) の NMR では 2 種類の信号が観測された。加える高周波磁場が非常に小さい (低電力) 状態で高周波パルスの 90 度条件を満たす信号である。この結果は強磁性 Co 金属などとほぼ同じような強いエンハンスメント効果があることを意味している。この事は、これらの信号が強磁性スピンによる信号である事を示している。もう一つの信号は大電力の強い高周波磁場が必要で、反強磁性スピンである。以上の結果は、 $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  の中に反強磁性スピンと強磁性スピンの共存していることを示している。

$\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  ではこれらの 2 種のスペクトルが重なっている。これらの信号を分離するために、これらの信号のスピンスピン緩和時間が異なる点を利用した。図 1 にこれらの信号のスピネコー信号の減衰を示す。2 種類の信号のスピンスピン緩和時間はかなり違っている。両者の信号を区別して観測するために、低電力で短い  $2\tau$  (40  $\mu\text{s}$ ) という実験条件で強磁性信号のスペクトルを観測した。こうすれば高電力を要する反強磁性スピンの信号はほぼ観測されなくなる。一方、高電力で  $2\tau$  (200  $\mu\text{s}$ ) という条件で反強磁性的信号スペクトルを観測した。

$2\tau$  を 300  $\mu\text{s}$  以上にすると強磁性信号を完全に除外することができるが、全体の信号強度が弱くなるために 200  $\mu\text{s}$  で実験した。そのために強磁性信号の重なりを完全に除外出来ない。

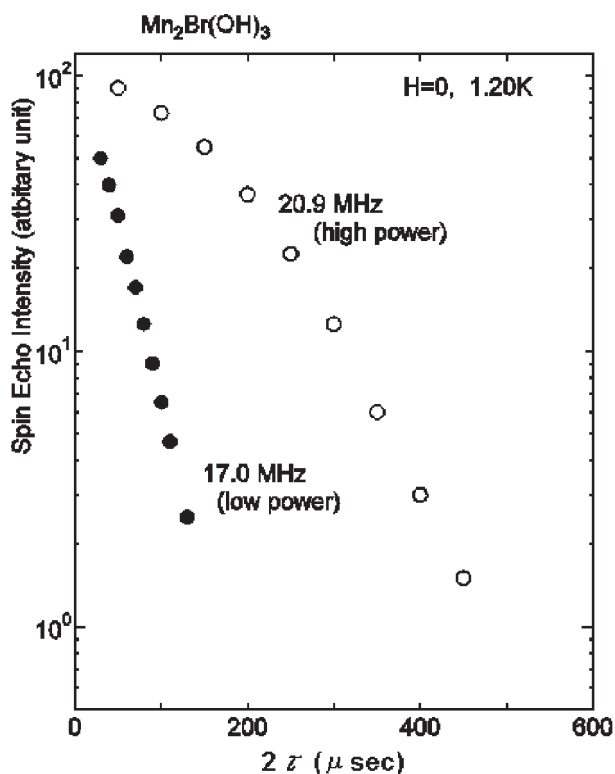


図 1  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  の 2 種類の信号のスピネコー減衰。

### 2.1.1 反強磁性的信号による低温のスピ構造

大電力で測定した低温の反強磁性的信号の NMR スペクトルを図 2 に示す。観測されたピークは 7 本であるが、27.3 MHz のラインは後述の強磁性的信号と考えられるので 6 本の NMR 信号である。 $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の場合には 8 本の NMR ラインがあり、周波数も異なっている<sup>9)</sup>。この結果は結晶構造がほぼ同じなのに、 $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  と  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  はスピ構造が異なる事を示している。

各ラインの半値幅は約 0.5 MHz であって、この半値幅は通常反強磁性よりも数倍広いが、Cl の約 1 MHz に比べるとかなり狭い。NMR ラインの半値幅の広さはスピン方向のランダムさの反映と考えられるので、この結果は  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  のほうが  $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  よりもランダムさは小さいことを表している。

しかし、一方で非常に幅の広いラインが 9~30 MHz 以上まで観測されている。この幅の広いスペクトルの 16 MHz 以上については強磁性信号が重なっていると考えられる。そのために、正確な反強磁性的信号のスペクトルははっきりしないが、図 2 に見られるように、8.4~11 MHz のスペクトルは明らかに高周波側への広がりを示している (この広がりは強磁性信号ではない)。このような NMR スペクトルはモーメント方向のばらつきではなくて分布していることを示している。すなわち、 $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  では少しのランダムさを持つ秩序した大部分の Mn モーメントとモーメントの方向が広く分布する Mn モーメントが共存している。この点で Zheng などの実験と一致しない。おそらく、ランダムスピンの量が少ないためであろう。

図 3 に別の古い (酸化した) 試料のスペクトルを示す。図 2 のスペクトルに 12~18 MHz に 3 本のラインが加わっている。これらのラインはシャープで半値幅 0.15~0.3 MHz。この結果は、試料そのものが同じではないのか、あるいは、試料の微妙な相違で磁的に異なるスピ構造が生まれているのかははっきりしない。フラストレートした系ではちょっとした相違がスピ構造の相違を生む可能性は

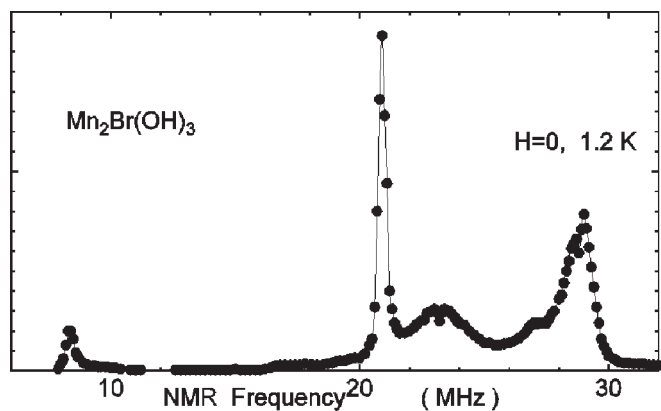


図 2  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  の低温のプロトン NMR スペクトル (反強磁性信号)。

$H=0, T=1.2\text{K}$ 。

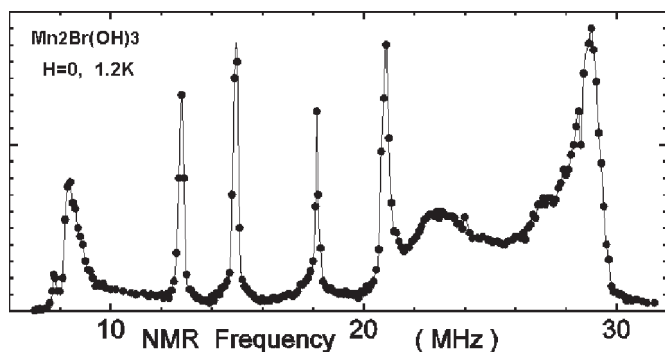


図3 異なる  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  試料の低温のプロトン NMR スペクトル (反強磁性信号)。  
 $H=0$ ,  $T=1.2\text{K}$ 。

否定できない。

### 2.1.2 強磁性的 NMR 信号

低電力で観測した強磁性的信号のスペクトルを図4に示す。27MHzにピークを持ち、非常に幅の広いラインとなっている。16.5MHz以下では急に信号は減少し、16MHz以下では消滅する。このように高周波側には広がるが、低周波側はゼロとなるという NMR スペクトルは、モーメント方向が非常に幅広く分布している事を示している。ピーク周波数の温度変化は、1.2Kで27.3MHzのピーク周波数がゆるやかに減少し、4.2Kで25.9MHzとなる。3.3Kと2.4Kの転移点には関係ないことは明らかである。

これらはどういう事を意味しているのだろうか。強磁性信号は NMR では強くエンハンスされるために少量であっても大きく観測される。最初に考えられることは別の物質が混じっている場合である。Brは容易に酸化され変化してしまう。では酸化の結果、どういう物質ができたかが問題となる。Zhengなどは、Mn酸化物  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  が混入している

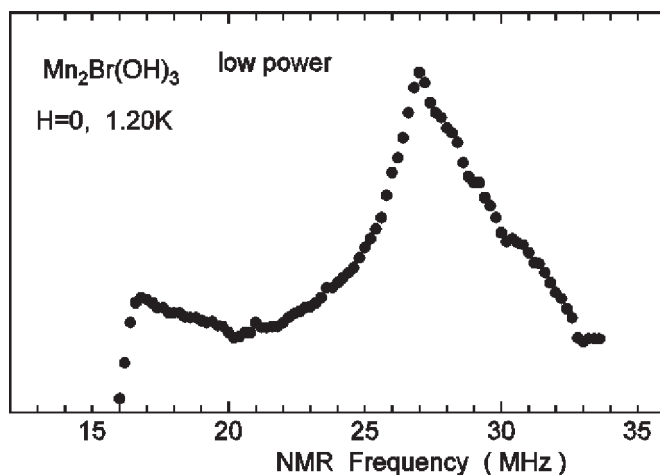


図4  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  の低温のプロトン NMR スペクトル (強磁性信号)。  
 $H=0$ ,  $T=1.2\text{K}$ 。

のではないかと述べている。彼らの指摘を考慮すると、この強磁性信号は42Kがキュリー点の強磁性  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ではないかと疑われるが、観測された強磁性信号はそれには当たらない。第一に、観測された NMR 信号は明らかにプロトン信号であって  $^{55}\text{Mn}$  核ではない。第二に、4.2K以下でもピーク周波数は温度変化しており、転移温度が42Kということはあるまい。

もう一つの可能性は  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  自身の信号である場合である。その場合、非常に幅が広いことはスピン方向がランダムであることを示しているが、2.4Kと3.3Kの2つの転移点で変化が見られない。この強磁性的信号は本質的なのか、それとも、単なる試料の問題なのか自体がはっきりしない。なお  $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  ではこの強磁性的信号は観測されない。

### 2.2 低温相でのスピンの共存

図2で観測されたラインの中で20.9MHzのラインは非常にシャープである。そこで、このラインのピーク周波数の温度変化を測定した。結果を図5に示す。

#### 2.2.1 NMR 周波数の温度変化

図5の結果から次の点を指摘できる。第一に、転移点で

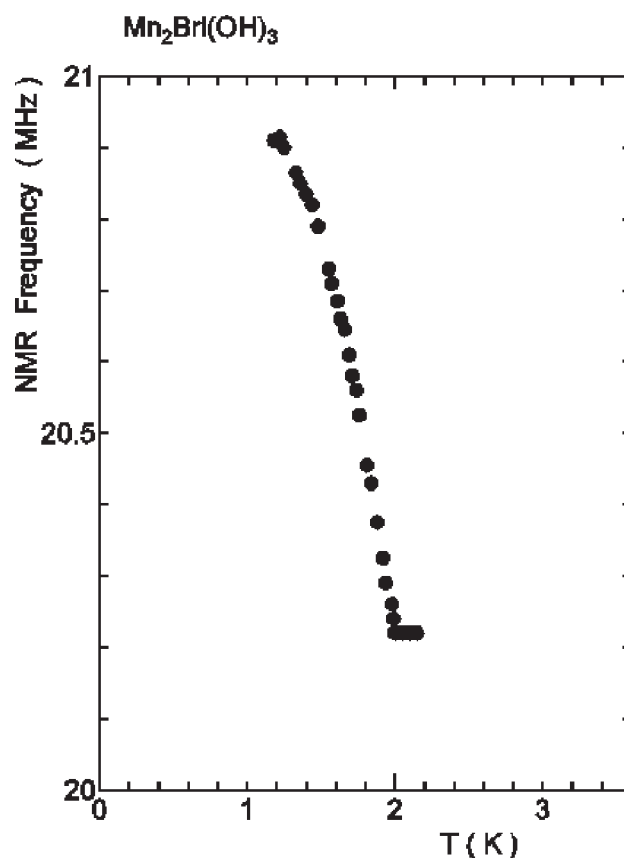


図5 反強磁性信号 (図2, 20.9MHzのライン) のピーク周波数の温度変化。

ある。NMR 周波数は明らかに低温転移点の2.4Kではなく、高温側の転移点3.3Kに向かって減少する。3.3Kが磁気秩序のネール点である。第二に、周波数の変化の異常である。温度上昇と共にNMR周波数は下がる。これはスピンの熱平均値の温度変化を反映している。しかし、2.0Kで周波数が変化しなくなる。変化しなくなるという結果は異常である。また比熱で観測された転移点は2.4Kであり、2.0Kとは一致しない。

### 2.2.2 NMR 強度の変化

化合物  $Mn_2Br(OH)_3$  の大きい特徴は低温におけるNMR強度は非常に強いのに温度上昇とともに急激にNMR強度が減少することである。2 K 付近のスペクトルの温度変化を図6に示す。広いバックグラウンドの上にラインが乗っているの、この広いラインを除外してみると、強度が急激に減少していることが分かる。また2.0K以上ではNMR周波数が変化していないことも分かる。

一般に反強磁性体のNMR強度はいろいろな要因で決まるが、そのNMRラインに寄与する原子核の数、緩和時間  $T_1$ ,  $T_2$ , および、幅の拡がりによって決まる。これらの中で、幅の広がりに関しては、半値幅はほぼ温度変化しない(図2, 図6)。また  $T_1$  は非常に短いので観測するための

繰り返し時間を長くしてその影響を除外した。

NMR強度を決める大きい要因が緩和時間である。スピネコー減衰の温度変化を図7に示す。スピネコー強度は時間に対し  $I = I_0 \exp(-t/T_2)^2$  と表され、指数関数的に減衰する。スピネコー法のNMR観測では  $t$  をゼロには出来ないために、緩和時間  $T_2$  はNMR強度に大きい影響を与える。しかし、図7に見られるように、この物質では観測された範囲でスピネコー強度  $I$  は  $I = I_0 \exp(-t/T_2)^2$  で非常によく表されている。この式からのずれはほぼ観測されていない。そこで図7より求めた  $t=0$  の時のNMR強度  $I_0$  を図8に示す。これは緩和時間の温度変化によらないNMR強度である。NMR強度  $I_0$  は温度上昇とともに急激に減少し2.2K以上では消滅してしまう。

また、測定した  $T_2$  の温度変化を図9に示す。転移点2.4Kに向かって発散の傾向を示している。これは転移に伴って通常観測される現象である。

なお、指摘すべきは、あくまでNMR強度と緩和時間は2.4Kに向かって発散している点である。図5に示したNMR周波数は2.0Kで明らかな異常を示すが、NMR強度と緩和時間は2.4Kが転移点である。これらの不一致は異常であるが、その理由は明らかでない。

一般にNMR強度を問題にするのは容易でない。スピネコー緩和は2つ以上の緩和時間が重なることが多いのでNMR強度を測定することは難しい。しかし、このラインに

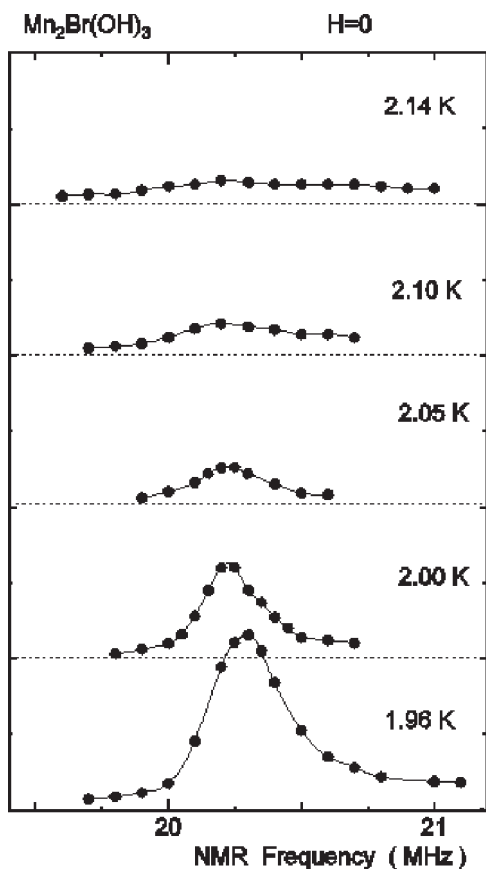


図6 反強磁性信号 (図2, 20.9MHzのライン) のスペクトルの温度変化。

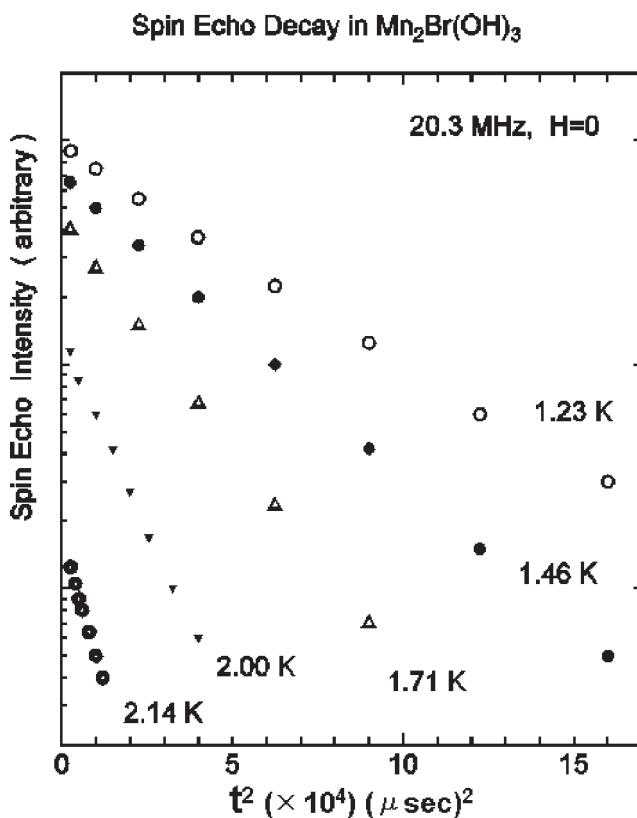


図7 スピネコー減衰 (図2, 20.9MHzのライン)。

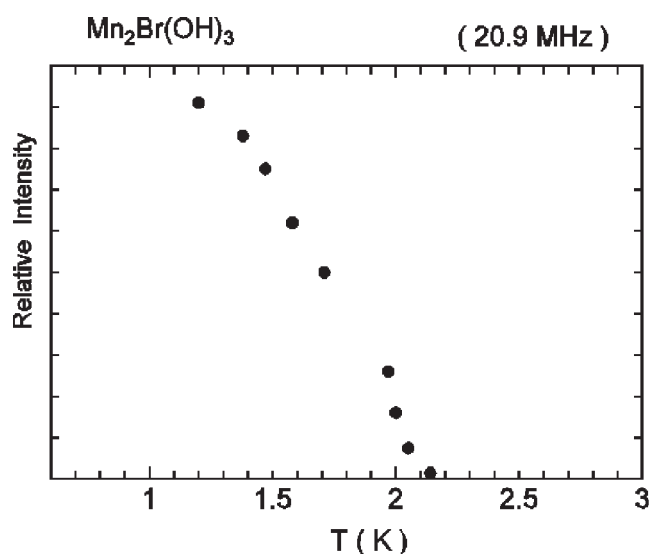
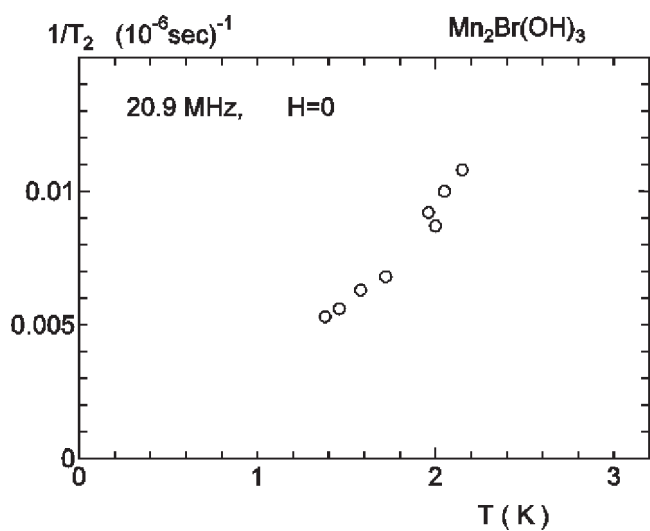


図8 NMR 強度の温度変化 (図2, 20.9MHz のライン)。

図9 スピン-スピン緩和時間  $T_2$  の温度変化。

については図7に見られるように、全温度領域で緩和は単一の緩和時間で決まっている。したがって、緩和時間  $T_2$  の影響をきちんと取り除いてNMR強度を求めることができる。また半値幅は観測した温度範囲では目に見える変化はない。であれば、図8に示した  $I_0$  の変化は原子核の数の相対的な変化を表すことになる。NMR強度は一般に  $1/T$  に比例した強度を示すが、観測されたNMR強度は明らかにこの温度による減少よりもはるかに急激に減少している。

図8の結果は2.4K以下では全スピンの同じ反強磁性秩序をしているのではないことを示している。つまり、温度を下げると、2.4Kでごく一部のスピンのみが転移し、温度の低下とともに次々にそのスピンの量が拡大していくことを示している。2.4Kでは信号が観測されない程度にほんのわずかなスピンだけが転移しているに過ぎないことにな

る。このように全スピンの相転移ではなく、一部のスピンだけの転移が起こることがフラストレート系の特徴であろう。

### 2.2.3 常磁性スピンの存在

2 K以上の温度では、外部磁場を加えない場合、強磁性的信号だけが観測され、反強磁性秩序による信号は観測されなかった。そこで  $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の場合と同じように powder 試料に外部磁場を加えて実験した。

結果を図10に示す。4.2Kでは普通の常磁性ラインである。温度を下げると3.3K以下では非常に幅の広いラインが重なって観測される。この結果は3.3Kで磁気秩序が起こったため原子核位置に超微細磁場が生じたことを示している。その場合、外部磁場がゼロであってもNMR信号が観測されるはずであるが、3.3K~2.4Kの温度範囲ではゼロ磁場の反強磁性信号は観測されなかった。この結果は異様である。なぜ2.4K~3.3Kの温度範囲で反強磁性相でNMR信号が観測されないのかよく分からない(この点は  $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  でも同じである)。このためにこの温度領域での反強磁性スピンの状態はNMRでは全く不明である。

同じ条件でピーク強度の温度変化を測定した。結果を図11に示す。2.4Kでも3.3Kでも顕著な変化はない。バックグラウンドを除くと全体としてNMR強度はほとんど温度変化していない。このことはある一定量の常磁性スピンの存在を示している。

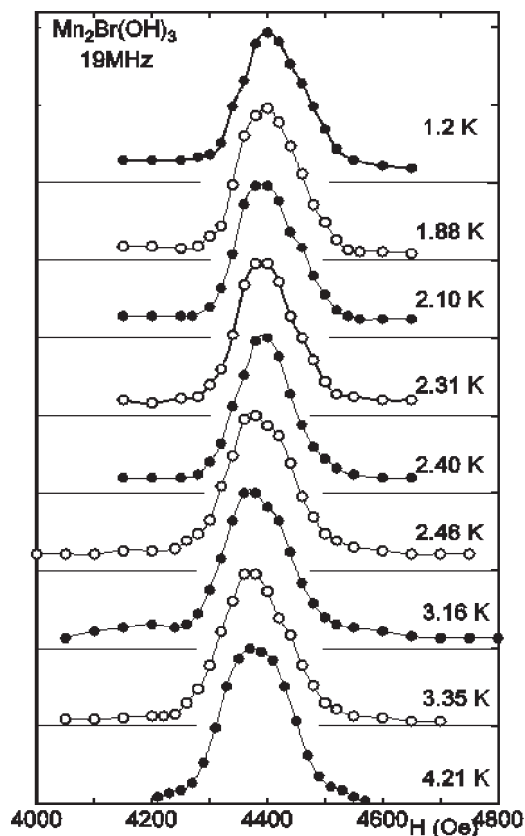


図10 常磁性スペクトル。NMR周波数は19.00MHz。

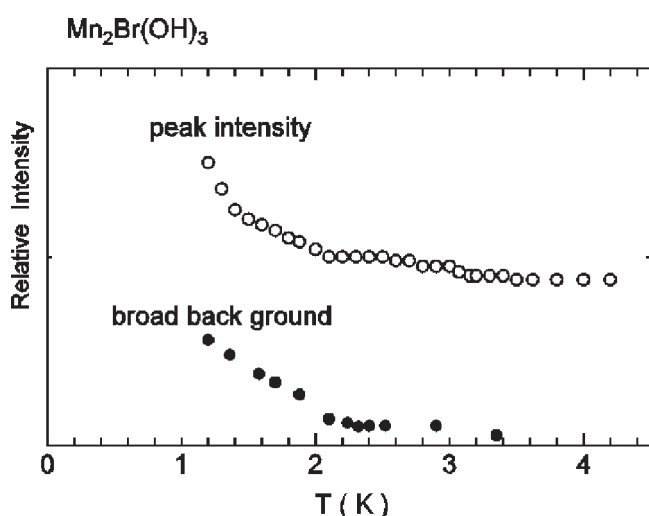


図11 常磁性ラインの NMR 強度とバックグラウンドの強度。

度変化せず存在していることを示している。これは結晶自体の問題なのか、本質なのか、現段階では分からない。

### 3. 議論

以上の結果では、 $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  と  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  で共通する結果と共通しない結果がある。

まず共通する結果を列記する。第一に、スペクトルの相違から反強磁性秩序は  $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  と  $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  では同じでない事は明らかである。NMR 結果では、 $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  の方にランダムスピンの存在が確認される。第二に、低温の反強磁性体のモーメントの熱平均値は、両者ともに高温の転移点 (Cl: 3.4K, Br: 3.3K) に向かってゼロになる。第三に、2つの転移点の間の温度領域では反強磁性を表す NMR 測定信号は全く観測されない。したがって、この領域のスピンの状態を知る手がかりはほとんどない。その理由は明らかでない。第四に、低温ではかなり NMR 強度は強いのに、温度が転移点に近づくと急激に強度が減少する。常識的には、その反強磁性秩序をしているスピンの揺らぐために緩和時間が短くなるためである。しかし、これらの物質ではそうでない。緩和時間が理由では無い。そういうスピン秩序をしているスピンの数が急減していると理解される。それとは別の秩序が共存している。このようなフラストレート系の特徴と言える。第五に、常磁性状態のスピンの全温度領域でかなり存在している。

一方、共通でない結果は次の点である。第一に、 $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  では強磁性的な幅の広いスペクトルが観測されるが、 $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  では観測されない。第二に、 $\text{Mn}_2\text{Br}(\text{OH})_3$  では 2.0K で NMR 周波数の温度変化に異常があるが、 $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  ではこれに相当する異常は観測されない。

化合物  $\text{Mn}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  の磁性はかなり異常である。特に 2.4K~3.3K の温度範囲のスピンの状態がどうなっているかが残された問題点である。

### 参考文献

- 1) X.G.Zheng, H.Kubozono, K.Nishiyama, W.Higemoto, T.Kawae, A.Koda and C.N.Xu: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 057201.
- 2) X.G.Zheng, T.Kawae, Y.Kashitani, C.S.Li, N.Tateiwa, K.Takeda, H.Yamada, C.N.Xu and Y.Ren: Phys. Rev. **B71** (2005) 052409.
- 3) X.G.Zheng, T.Mori, K.Nishiyama, W.Higemoto, H.Yamada, K.Nishikubo and C.N.Xu: Phys. Rev. **B71** (2005) 174404.
- 4) X.G.Zheng, T.Kawae, H.Yamada, K.Nishiyama and C.N.Xu: Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 247204.
- 5) M.Hagihala, X.G.Zheng, T.Toriyi and T.Kawae: J. Phys. Condens. Matter **19** (2007) 145281.
- 6) K.Zenmyo, H.Kubo, M.Tokita, T.Hamasaki, M.Hagihala and X.G.Zheng: J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2011) 024704.