

## カゴメ格子磁性体 Cu - titmb の基底状態

石本研究室 46121 高 明淑

### 【背景と目的】

カゴメ格子とは1つの六角形と6つの三角形が規則的に並んだ形をしている。この格子点上に  $S=1/2$  の反強磁性的相互作用を持ったスピンを配置させると、隣り合うスピン間に幾何学的なフラストレーションが起こり、基底状態は一意的には決まらない。理論的研究においては、このような系の基底状態は秩序のないスピン液体状態であるとされ、基底状態と励起状態の間にスピングャップを持つと考えられている。この系は最近接スピンの相互作用のみを考えたハイゼンベルグ模型において、磁場中で飽和磁化の  $1/3$  でスピン配列が  $\uparrow\uparrow\downarrow$  の uud 構造をとり、プラトーが出現すると予測されている。

このような系の実現が期待される物質に、 $[\text{Cu}_3(\text{titmb})_2(\text{OCOCH}_3)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (以下 Cu-titmb) なる錯体化合物がある。この物質は、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンが2次元カゴメ格子状に並んでおり、面内の  $\text{Cu}^{2+}$  イオン間には配位子、あるいは  $\text{H}_2\text{O}$  を介した磁氣的相互作用がある。 $\text{Cu}^{2+}$  イオンは3d軌道に9個の電子が配置されており、スピンは  $1/2$  になる。面間には  $\pi$  結合と水素結合による弱い相互作用しかないため2次元性の強い物質といえる[1]。

この物質を対象として、Z.Honda らによる 300mK-16K の比熱測定[2]がされた。印加磁場 1T 以上で比熱に2つのピークが観測されている。彼らはこれをフラストレーションが起こる系で観測される比熱のダブルピークであると主張している。彼らは低温側の比熱の立ち上がりカゴメ格子反強磁性体の基底状態 - 励起状態間のスピングャップに起因するものであると主張している。また S.Kawahara らの SQUID による 1.8-300K の磁化測定によると、この温度領域で磁化は Curie-Weiss 則に従う[3]。同じく S.Kawahara らは NMR 測定より、励起状態 - 基底状態間にスピングャップがあると主張している[3]。

一方で、Y.Narumi らの磁化測定によると、むしろ基底状態は強磁性的であり、静磁場下では 0.2T で磁化が飽和すると言う結果が得られている。しかし、パルス磁場による実験ではカゴメ格子反強磁性体的な振る舞いが見られている。それは、磁化が 10T まで飽和せず、飽和磁化の  $1/3$  でのプラトーが出現するという結果であった。この一見矛盾した測定結果は、比熱測定の結果と共に  $J_1$ - $J_2$  モデルで解析され、強磁性的な最近接相互作用( $J_1=19\pm 2\text{K}$ )と反強磁性的な次近接相互作用( $J_2=6\pm 2\text{K}$ )の競合によるものと主張されている[4]。

本研究は Cu-titmb に関する以上のような矛盾した議論を解消すると共に、基底状態を明らかにすることを目的としている。そこで、極低温下での SQUID を使用した低磁場 DC 磁化測定、AC 帯磁率測定、及び比熱測定を行った。

### 【実験】

実験は希釈冷凍機(最低到達温度 20mK)を用い、Cu-titmb の磁化測定、比熱測定を行った。サンプルは Fig.1 のようにフレーク状微結晶試料を用いた。比熱測定では、Ag フォイルに Ag 粉末とアピエゾン N グリースを 1 : 2 の割合で混合したもので接着し、3層に重ねてサンプル台(Ag)にセットした(Fig.2)。比熱測定のための加熱用ヒーターは strain ゲージを、温度計は

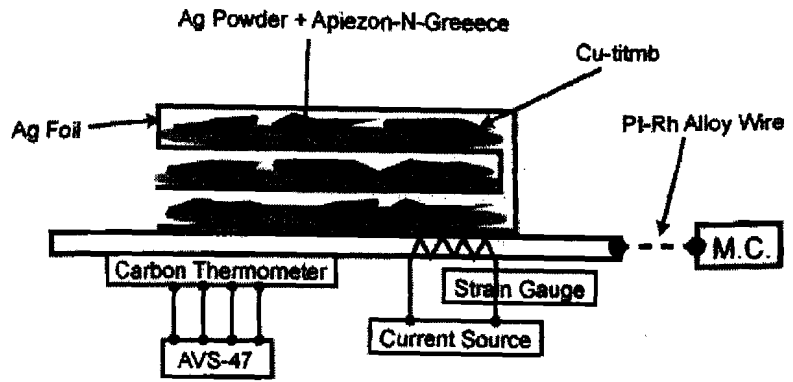


Fig.2:比熱測定セットアップ模式図

Fig.1:Ag フォイル上にのせた Cu-titmb

カーボン温度計を用いた。サンプル台と希釈冷凍機の熱接触には  $50\mu\text{m}$  の白金ロジウム線を使用した。

磁化測定ではサンプル台に Fig.3 のようにサンプルを設置し、アピエゾン-N-グリースで固定した。サンプル周囲をクォーツチューブで囲み、ピックアップコイルと AC 磁場発生用のコイルを重ねて巻いた。

### 【結果】

Cu-titmb の AC 帯磁率測定の結果は Fig.4 である。70mK から鋭い磁化率の立ち上がりが見られるので、何らかの磁氣的秩序が現れている。また、AC 帯磁率の虚数成分が 70mK から低温領域で立ち上がり始め、温度が下がるに従い増加していく様子がみられる。この現象は相転移点付近でスピンの相関が強くなり、磁場に対する応答が急激に遅くなる Critical Slowing Down が起きているために見られたものと考えられる。

DC 磁化測定の結果は Fig.5 で、縦軸は飽和磁化の  $M_{\text{sat}}$  でスケールしている。4.2K、290mK では磁化はゆるく線形に立ち上がっている。対して 21mK では 35mT という非常に低磁場で磁化が飽和している様子がみられる。これは強磁性的な振る舞いであると言える。この両者の SQUID 測定の結果からは Cu-titmb の基底状態は強磁性的であり、また 70mK 付近で相転移している可能性がある。

34-180mK までの Cu-titmb の比熱測定の結果は Fig.6 である。56mK で相転移を示す鋭いピークが得られた。Fig.4 の AC 帯磁率測定でのピーク位置とほぼ一致していることから、この転移は磁氣的相転移であると考えられる。以上の結果から、

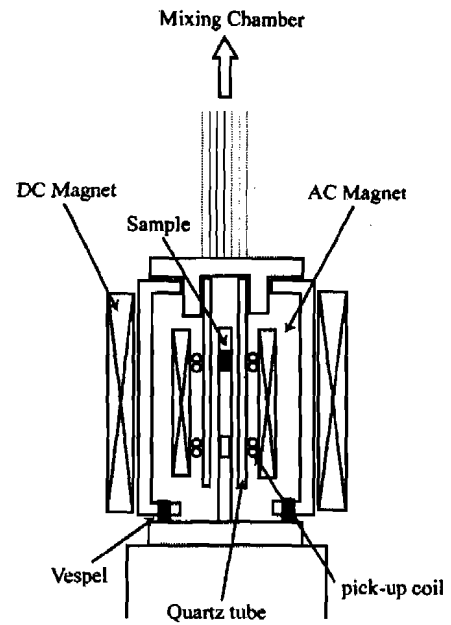


Fig.3:SQUID セル

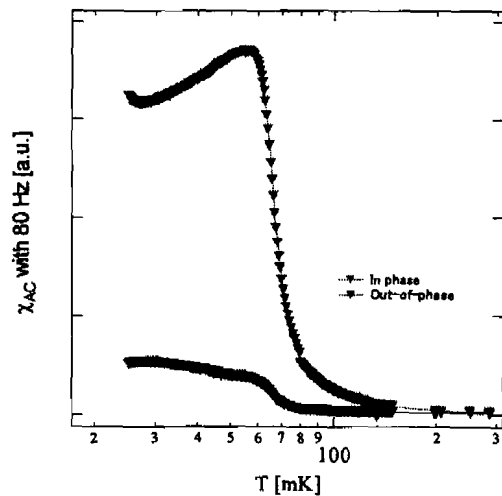


Fig.4:AC 帯磁率

Cu-titmb は 56mK で強磁性転移していると言える。また、Z.Honda らの測定結果と今回の結果を合わせてエントロピーの算出を行った。エントロピーの原点を仮に 34mK で 0 になるようにとると、100mK で  $R\ln(2)$  ( $R$  は気体定数) を超えるという結果が得られ、低温で  $\text{Cu}^{2+}$  の電子スピン以外の自由度が出ていると考えられる。

$\text{Cu}^{2+}$  の核スピンの自由度が低温側で出ているのではないかと考え、SQUID での DC 磁化測定をもとにして解析を行ったが、この温度領域では核スピンによる比熱への寄与は非常に小さく原因とは考えられない。比熱が低温で極端に大きくなる原因として、低温で構造相転移が起きている可能性がある。

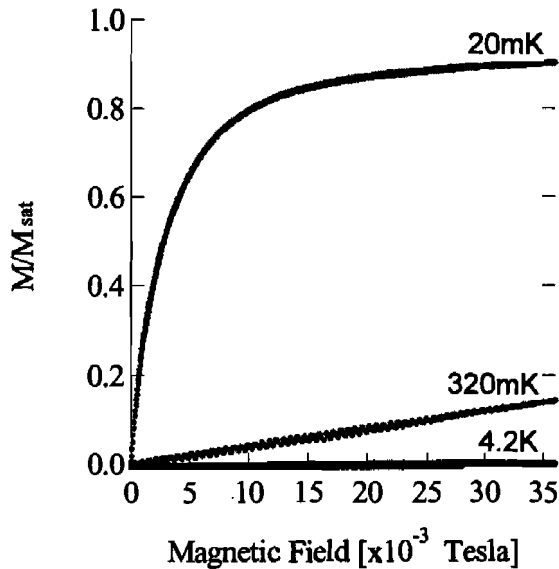


Fig.5:DC 磁化測定の結果 M-H 曲

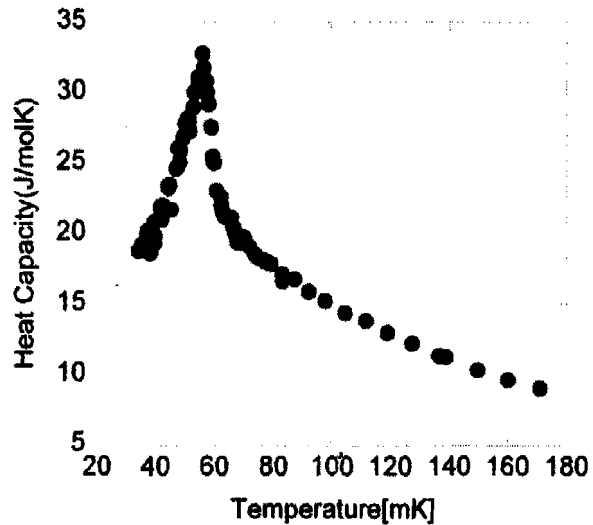


Fig.6:比熱測定の結果(最低温)

### 【まとめ】

Cu-titmb は 56mK で相転移し、極低温下の磁化測定により、基底状態は強磁性であることが明らかになった。しかし一方で、 $J_1$ - $J_2$  モデルによる解析から最近接の強磁性相互作用は  $J_1=19 \pm 2\text{K}$  と非常に高いのに対し、強磁性転移を起こす温度は 56mK と非常に低い。これは次近接相互作用の  $J_2$  が反強磁性的であるので相互作用が競合し、強磁性転移が抑えられているためと考えられる。

### 【参考文献】

- [1]H-K.Liu, N.Ueyama et. al. : *Inorg. Chem.* 38(1999) 6313-6316
- [2]Z.Honda,K.katsumata and K.Yamada : *J. Phys. Condens. Matter* 14(2002)L625-L629
- [3]S.Kawahara et.al. : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272-276(2004) e999-e1000
- [4]Y.Narumi and K.Kindo et. al. : *Europhys. Lett.*, 65(2004), 705-711