

超分子カチオン構造[Ph(NH₃)][18]crown-6)を利用した[Ni(dmit)₂] スピンラダーへのキャリアドーピング

(広島大院理¹、広島大 IAMR²、広島大キラル物性拠点³、東北大多元研⁴、北大電子研⁵)
 ○町田亮¹、西原禎文^{1,2,3}、國塩和久¹、Kseniya Maryunina^{1,3}、井上克也^{1,2,3}、芥川智行⁴、中村貴義⁵

Carrier doping in [Ni(dmit)₂] spin ladder by using
supramolecular cation structure [Ph(NH₃)][18]crown-6)

(¹ Graduate School of Science, Hiroshima Univ., ² Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima Univ., ³ Center for Chiral Science, Hiroshima Univ., ⁴ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ., ⁵ Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.)

○Ryo Machida¹, Sadafumi Nishihara^{1,2,3}, Kazuhisa Kunishio¹, Kseniya Maryunina^{1,3},
 Katsuya Inoue^{1,2,3}, Tomoyuki Akutagawa⁴, Takayoshi Nakamura⁵

【序】

近年、一次元反強磁性鎖を偶数本並べることで構成される $S = 1/2$ ハイゼンベルグ反強磁性スピンラダーの磁氣的性質が、高温超伝導の母体と類似していることが指摘され、さらには、キャリアドーピングによる超伝導相の出現も理論的に予測されている(Fig.1)。実際、二本鎖の無機物スピンラダー、 $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41.86}$ において、極低温・高圧条件下で超伝導転移が報告されている^{[1][2]}。しかし、分子性のスピンラダーにおいてはその報告例が少なく、キャリアドーピングすら達成されていない。

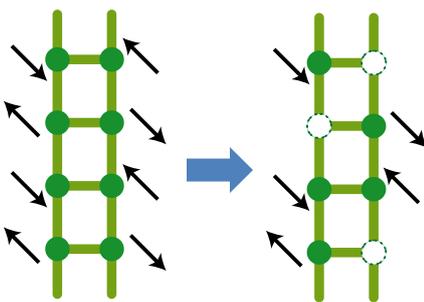


Fig.1 スピンラダー化合物への
キャリアドーピングの模式図

このような背景の中、本研究室ではこれまでに、[Ni(dmit)₂]⁻分子($S = 1/2$)を用いた二本鎖分子性スピンラダー、[Ph(NH₃)][18]crown-6[Ni(dmit)₂]^{[3][4]}について報告している^{[3][4]}。しかし、前述のように分子性スピンラダーへのキャリアドーピングは注目を集めながら未だ実現されていない。その原因として、分子性結晶へのキャリアドーピングの難しさがあげられる。一般的にキャリアドーピングは価数の異なる分子やイオンを導入することで行われる。しかし、結晶化エネルギーの小さな分子性物質において、形状の異なる分子・イオンの導入は結晶構造を大幅に変化させる要因となり、結晶構造を保ちながらのドーピングは極めて困難である。今回この問題を解決するため、超分子カチオン {[Ph(NH₃)][18]crown-6}⁺を利用してキャリアドーピングを行った。

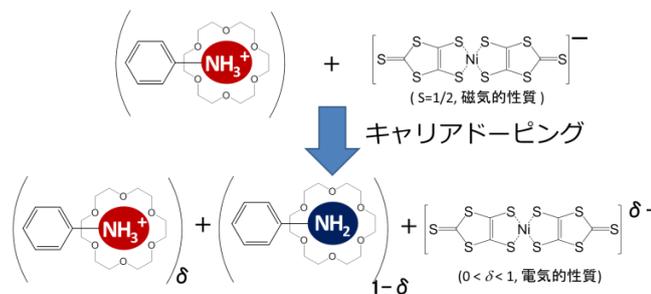


Fig.2 超分子構造を利用したキャリアドーピング

具体的には [Ph(NH₃)][18]crown-6 [Ni(dmit)₂] 塩に、超分子カチオン

{[Ph(NH₃)]([18]crown-6)}⁺と同形で、かつ中性の超分子ユニット{[Ph(NH₂)]([18]crown-6)}をドーパントとして導入することでキャリアドーピングを試みた。(Fig.2)

【実験】

結晶作製は、拡散法を用いて行った。この際、原料である Ph(NH₃)・BF₄、([18]crown-6)、TBA・[Ni(dmit)₂]に加え、ホールとしてはたらく Ph(NH₂)を混入した。さらに、[Ni(dmit)₂]⁻の酸化剤として K₃[Fe(CN)₆]、または、ヨウ素液(iodine solution)などを少量加えて結晶を調整した。暗所で一週間程度放置し、単結晶を得た。

【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析から、各酸化剤を用いて得られた結晶が母体結晶と同形であることが確認された。得られた結晶の IR 測定の結果、[Ni(dmit)₂]の酸化状態に敏感な C=C、C=S 結合に帰属されたピークのシフトが観測されたことから、ホールの注入を確認した。直流比抵抗測定の結果より、ヨウ素液を混入させた結晶の比抵抗値は、母体結晶と比べて室温で 7 桁程度減少し、K₃[Fe(CN)₆]を用いた場合においても比抵抗値が 6 桁程度減少した(Fig.3)。また、比抵抗の温度依存性測定から、得られた試料は全て高温で半導体的挙動を示した。アレニウスプロットから母体結晶の活性化エネルギーは 324 meV(200 K~300 K)であるのに対し、ヨウ素液、K₃[Fe(CN)₆]を用いた結晶はそれぞれ 51.7 meV (50 K~300 K)、26.9 meV (50 K~300 K)と見積もられた。中でも、ヨウ素液を用いた結晶においては、150 K 付近において半導体的な挙動から外れる異常が観測された。以上のことから、本研究では、超分子カチオン構造を利用した分子性スピンラダーへのキャリアドーピングに成功した。当日は、その他の酸化剤を用いた物性測定結果についても詳細に報告する。

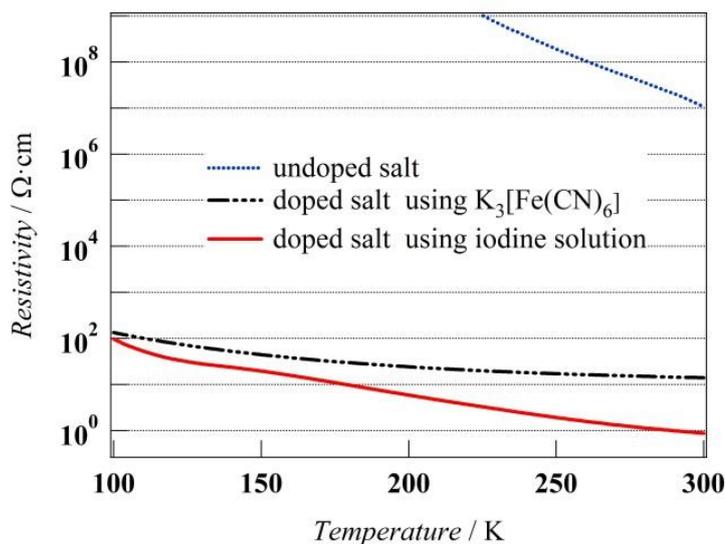


Fig.3 母体結晶とキャリアドーピングされた結晶の比抵抗温度依存測定結果

【参考文献】

- [1] M.Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori, K.Kinoshita, J. Phys. Soc. Jpn., 65, 2764 (1996).
- [2] G. Blumberg, P. Littlewood, A. Gozar, B. S. Dennis, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, Science, 297, 5581, 584 (2002).
- [3] S. Nishihara, et al., Chem. Commun., 408 (2002).
- [4] S. Nishihara, et al., J. Solid State Chem., 168, 661 (2002).