

Cu(II)-CO<sub>3</sub>系分子性スピラダーの磁気希釈と物性評価(広島大院・理<sup>1</sup>, 広島大 IAMR<sup>2</sup>, 広島大キラル物性拠点<sup>3</sup>)○西田 一輝<sup>1</sup>・張 笑<sup>1</sup>・中野 佑紀<sup>1</sup>・Maryunina Kseniya<sup>1,3</sup>・井上 克也<sup>1,2,3</sup>・  
西原 禎文<sup>1,2,3</sup>Physical properties of magnetically diluted Cu(II)-CO<sub>3</sub> spin ladder  
(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.<sup>1</sup>, Institute for Advanced Materials  
Research, Hiroshima Univ.<sup>2</sup>, Center for Chiral Science, Hiroshima Univ.<sup>3</sup>)○Kazuki Nishida<sup>1</sup>, Xiao Zhang<sup>1</sup>, Yuki Nakano<sup>1</sup>, Kseniya Maryunina<sup>1,3</sup>,  
Katsuya Inoue<sup>1,2,3</sup>, Sadafumi Nishihara<sup>1,2,3</sup>

## 【緒言】

ハイゼンベルグ反強磁性スピラダーは、一次元反強磁性鎖を複数本並べることで形成される低次元磁性体の一種である。中でも偶数鎖スピラダーは高温超伝導体の母体と類似の物性を示し、キャリアドーピングによる超伝導相の出現も理論的に指摘されている。そのため、偶数鎖スピラダーの物性を明らかにすることは、高温超伝導の発現機構を解明するための有用な手段と考えられている。

低次元磁性体の基底状態を調査する手法の一つに磁気希釈がある。例えば、偶数鎖スピラダーへの磁気希釈では、SrCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に非磁性のZn<sup>2+</sup>をドーピングした系がある。偶数鎖スピラダーの基底状態はスピン液体相であると考えられているが、SrCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に非磁性のZn<sup>2+</sup>を1%以上ドーピングした場合に長距離の反強磁性秩序を示すことが報告されている<sup>[1]</sup>。

図1に本研究で開発した分子性スピラダー化合物、Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>を示す。この化合物は、2つのCu<sup>2+</sup>と1つのCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が交互に配列することにより形成されたラダー構造を有している。また、ラダー間にはClO<sub>4</sub><sup>-</sup>が存在していることから、磁氣的に孤立したスピラダーであると期待される。実際、本系の磁化率曲線は孤立したスピラダーモデルによってよく再現され、その時、磁気交換相互作用は桁方向で-364 K、脚方向で-27.4 Kと見積もられている<sup>[2]</sup>。本研究では、この化合物に非磁性イオンであり、Cu<sup>2+</sup>とほぼ同じイオン半径をもつZn<sup>2+</sup>を混入することで磁気希釈を試みた。また、結晶内のZn<sup>2+</sup>の濃度を変化させ、得られた結晶の磁気物性について調査した。

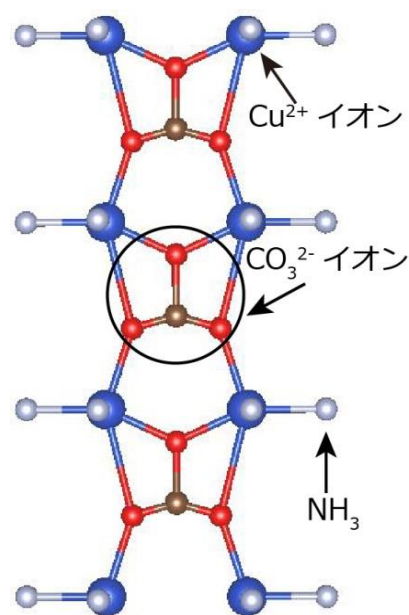


図1. Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>のラダー構造

## 【実験】

母体の  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_6$  の単結晶は  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  を 20% アンモニア水に溶かし、溶液中にメタノール蒸気を拡散させることで得ることができる。そこで、磁気希釈は結晶作製時に  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を加えることによって行った。また、 $\text{Zn}^{2+}$  のドーピング量は溶液中の  $\text{Zn}^{2+}$  のモル分率を変えることによって調整した。各  $\text{Zn}^{2+}$  濃度の溶液から得られた結晶の構造は単結晶 X 線構造解析によって決定した。磁気希釈前後のそれぞれの試料について、IR スペクトル測定、ESR 測定、および磁気測定を行った。

## 【結果と考察】

$\text{Zn}^{2+}$  を混入して作製した結晶の構造を図 2 に示す。本測定の結果、ドーピングの前後において晶系、空間群は変化しておらず、格子定数も大きな変化は見られなかった。次に、SQUID 磁束計を用いて、磁気希釈前の試料と  $\text{Zn}^{2+}$  をドーピングした試料について磁化率の温度依存測定を行った。図 3 に  $\text{Zn}^{2+}$  のモル分率  $x = 0.091$  の溶液から得られた試料と磁気希釈前の試料について、5000 Oe の磁場を用いて測定した結果を示す。ドーピング後の試料の高温領域における磁化率の減少は、非磁性イオンのドーピングによる全スピンの減少に由来していると考えられる。一方、低温領域におけるキュリー成分の増加は、 $\text{Zn}^{2+}$  の混入によってスピングレットが破壊されたことに起因していると考えられる。これらの結果より、分子性スピングレットに  $\text{Zn}^{2+}$  がドーピングされたことが示唆された。

当日は、これらの詳細な結果に加え、異なるモル分率の溶液から得られた試料の磁気物性もあわせて報告する。

## 【参考文献】

- [1] M. Azuma *et al.*, *Phys. Rev.*, **B55**, R8658(1997)
- [2] X. Zhang, S. Nishihara *et al.*, *Dalton Trans.*, **43**, 12974 (2014)

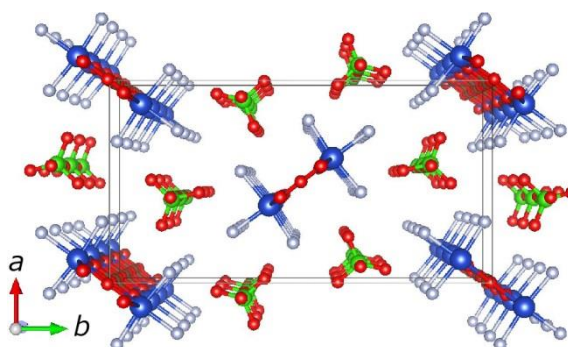


図 2.  $\text{Zn}^{2+}$  ドープ後結晶 ( $x=0.091$ ) の  $c$  軸投影図

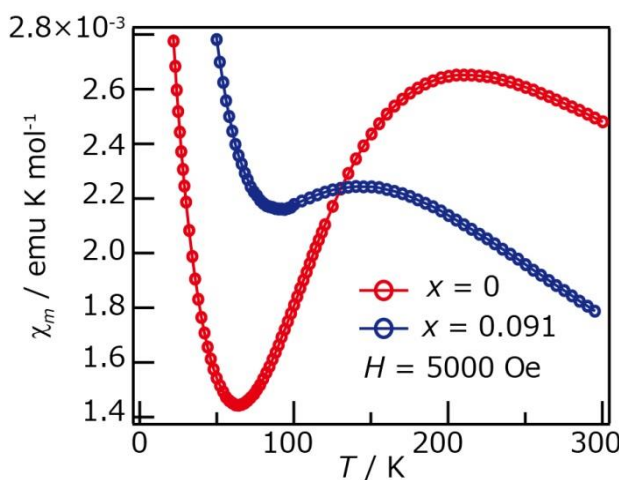


図 3. 磁気希釈前後のサンプルに対する磁化率の温度依存性測定結果