

Cu(II)-CO₃²⁻系低次元磁性体の合成と物性

¹広島大院・理, ²広島大IAMR, ³広島大キラル物性拠点

○西田一輝¹, 張笑¹, 中野佑紀¹, Maryunina Kseniya^{1,3}, 井上克也^{1,2,3}, 西原禎文^{1,2,3}

Synthesis and physical properties of low-dimensional molecular magnets

○Kazuki Nishida¹, Zhang Xiao¹, Yuki Nakano¹, Maryunina Kseniya^{1,3}, Katuya Inoue^{1,2,3}, Sadafumi Nishihara^{1,2,3}

¹ Graduate School of Science, Hiroshima Univ., Japan.

² Institute for Advanced Material Research, Hiroshima Univ., Japan.

³ Center for Chiral Science, Hiroshima Univ., Japan.

【Abstract】

An even-leg spin ladder shows similar physical properties with that of a mother material of high-*T_c* superconductor, and it is theoretically predicted to exist superconducting transition with doping carrier. In fact, superconducting phase transitions were reported in carrier-doped inorganic even-leg spin ladders^{[1], [2]}. Therefore, investigation of the even-leg spin ladder is effective way to reveal the superconducting mechanism, where magnetic dilution is useful to experimentally study on the ground state of the spin ladder. For example, magnetically diluted even-leg spin ladder SrCu_{2(1-x)}Zn_{2x}O₃ showed antiferromagnetic long-range order when molar ratio of Zn²⁺ becomes more than 1%^[3]. We have recently succeeded in the synthesis of magnetically isolated molecular spin ladder, Cu₂(CO₃)(ClO₄)₂(NH₃)₆^[4]. In this study, we carried out magnetic dilution on Cu₂(CO₃)(ClO₄)₂(NH₃)₆ with non-magnetic ion Zn²⁺ and evaluated the impurity effect on the magnetic properties.

【序】

ハイゼンベルグ反強磁性スピンラダーは一次元反強磁性鎖と二次元反強磁性スピン格子の中間に位置する低次元磁性体の一種である。中でも、偶数鎖スピンラダーはキャリアドーピングによる超伝導相の出現が理論的に指摘されている。実際、高圧下において超伝導転移を示す無機スピンラダーが二例報告されている^{[1],[2]}。しかしながら、超伝導発現機構は未だ完全には明らかになっておらず、詳細な研究が望まれている。

磁気希釈はスピンラダーのような低次元磁性体の基底状態を調査する手法として広く用いられている。これまで、偶数鎖スピンラダーの基底状態はスピン液体相であるとされてきたが、無機スピンラダーであるSrCu₂O₃に非磁性のZn²⁺イオンを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^[3]。

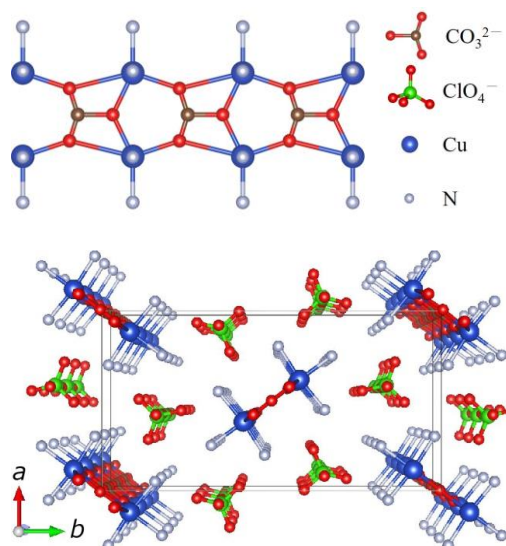


Fig. 1. The crystal structures of Cu₂(CO₃)(ClO₄)₂(NH₃)₆

図1に本研究室で合成に成功した分子性スピラダー $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_6$ の結晶構造を示す。この化合物は、二つの Cu^{2+} イオンと一つの CO_3^{2-} イオンが交互に配列することによってラダー構造を形成している。ラダー間には ClO_4^- イオンが存在しており、磁氣的に孤立したスピラダーであると考えられている^[4]。本研究では、この化合物に Zn^{2+} イオンを混入することで磁気希釈を試みた。

【方法 (実験・理論)】

$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_6$ の単結晶は $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Cu}(\text{CO}_3) \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ を28%アンモニア水に溶かし、貧溶媒としてエタノールを加えた後、室温で溶媒を蒸発させることにより得た。磁気希釈は結晶作製時に $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を加えることにより行い、ドーピング量の制御は反応溶液中の Zn^{2+} イオンのモル分率を変えることにより試みた。各条件から得られた結晶について、単結晶X線構造解析、IRスペクトル測定、および磁気測定を行った。

【結果・考察】

各条件から得られた結晶の単結晶X線構造解析の結果から、 Zn^{2+} イオンの混入量を増加しても、晶系や空間群は変化せず、格子定数も大きく変化しないことが明らかになった。次に、SQUID磁束計を用いて、磁気希釈前後の試料それぞれについて磁化率の温度依存測定を行った。図2に Zn^{2+} イオンのモル分率 $x = 0.091$ の溶液から得られた試料と磁気希釈前の試料について、0.5Tの磁場中で測定した結果を示す。ドーピング後の試料において、高温領域における磁化率の減少は、非磁性イオンである Zn^{2+} がドーピングされたことによる全スピン数の減少に由来していると考えられる。一方、低温領域においてキュリー成分の増加は、 Zn^{2+} イオンの混入によってスピニングレットが壊れたことに由来していると考えられる。以上の結果から、 Zn^{2+} イオンは結晶中に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て、 Cu^{2+} イオンと CO_3^{2-} イオンからなる他の低次元磁性体についても報告する。

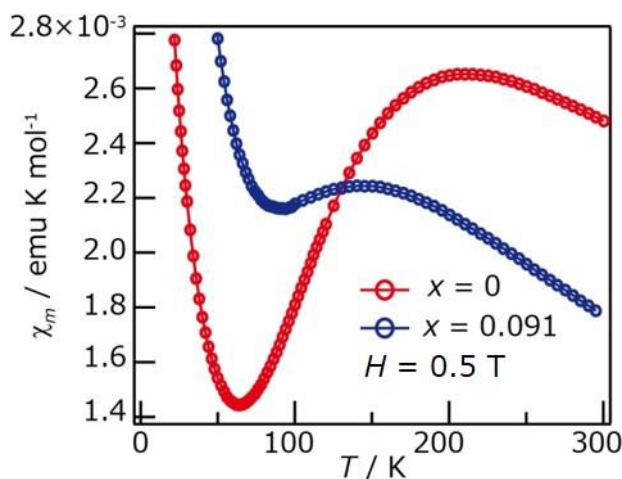


Fig. 2. Temperature-dependent molar magnetic susceptibility of $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Zn}_{2x}(\text{CO}_3)(\text{ClO}_4)_2(\text{NH}_3)_6$

【参考文献】

- [1] M.Uehara, J.Akimitsu et al., J. Phys. Soc. Jpn., 65, 2764 (1996)
- [2] T.Takahashi et al., Nat. Mater. 14, 1008 (2015)
- [3] M. Azuma et al., Phys. Rev., B.55, R8658 (1997)
- [4] X. Zhang, S. Nishihara et al., Dalton Trans., 43, 12974 (2004)