

二次元反強磁性体 $M(\text{HCOO})_2 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

の作成と磁性

山形一夫 (神戸大. 理), 竹田和義 (九大. 工)

[結晶作成と評価 ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}/\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$)]

共同研究者: 山形一夫, 斉藤祐四郎 (神戸大. 教養),

阿部高明 (日大. 文理), 橋本真佐男 (神戸大. 理. 化学)

今日はワークショップ形式の集まりなので, 論文には出ない話をします. 1974年の de Jongh and Miedema の Review の 2d-HAF-quasi quadratic lattice の項を見ますと, 複化合物 (弗化物, 塩化物, 酸化物) と鉄属蟻酸塩含水物の他は, 二つの例外があるだけです. 2価金属蟻酸塩は準正方格子を作りやすい点が注目に値します. その後, GICの発展のほか La_2CuO_4 の大浮上があったわけですが, 今日の話はこの蟻酸塩に含尿素の新系列があるらしいという内容です.

含水物との関係を研究経過の形で説明します. 1960年代後半 Mn_2 水物がよく研究されましたが, この物質は図のように2次元の A-site Mn の間に B-site Mn と水分子が挟まれた構造をしています.

このような複合系では磁化過程や AFMR等の解析が困難ということで Cu_4 水物の研究に移行した group がありました. この4水物

| | |
|---------------|-----------------------|
| —Mn—Mn—Mn—Mn— | A—Mn層 |
| Mn Mn Mn Mn | B—Mn+H ₂ O |
| —Mn—Mn—Mn—Mn— | |

は B-site の代わりに水分子が入った構造をしています. Cu 塩しか知られていません. この塩で水分子の 1/2 を尿素分子で置換出来る事が以前から知られていて, 研究は2次元性の良いそちらを含んで進行しました.

1970年代に Cu 塩で尿素の代わりに他の分子を用いる試みや, Mn_2 水物の尿素による置換が (山形によって) 試みられましたが, 途中で立消えになりました. 1980年代になって「尿素分子が水分子のかわりに Mn 塩に付加すれば, その大きさのため B-Mn が無くなるかもしれない」という希望的観測に基づいて, 研究が再開されました.

試料の作成に特別な事はありません [J. Phys. Soc. Jpn. 58 (198

9) 752, 3865 参照] . Mとしては表題の7種+Cuをテストして, Cu以外の7種が確認されました. Cuには mono-urea も知られていますが, 2量体です. 7種とも lattice constant が近い値を持ち, 外形も類似しているので isomorphous と考えられますが, 混晶作成による確認を試みています (1989年秋分科会予稿3-16頁). 文献調査の結果, $MnCl_2$, Zn-acetate, K-formate, Al-formate, Cu-formate などには尿素付加物が報告されていましたが, 表題物質は見あたらず新結晶と結論しました. 1 cm^3 程度の単結晶はMn, Fe, Co, CdについてはOK, Mg, Znについて有望, Niは困難です.

Mn, Fe, Co, Niについて77K以上の帯磁率を測定しました. Mnについての結果を要約しますと, キュリー定数は $g=2.00$ と consistent, $\theta=-8.5\text{ K}$ となります. Mn 2水物についてはA-Mnの θ として -9.4 K が報告されており, またbulkの測定値はA, B-Mnの平均値 -4.7 K を与えます. 尿素分子が水分子よりも大きいのに, 2尿素物の θ が2水物のA-siteの θ に近いので, 2尿素物はA-site 類似の格子から成ると考えたくくなります. 結晶構造は現在解析中です. 従って表題の「2次元」は希望的観測ということですが.

この物質系について研究を行うほか, 新しい2次元物質の開発を進めたいと思っています. 本来の目的であったCu 4水物の尿素以外による置換の他, Mn 2水物の尿素以外による置換, 複蟻酸塩およびその付加化合物や鉄属3価元素蟻酸塩の2次元構造の可能性などを文献及び実験により検討しています.

[磁性 (Mn, Co, Feの順に測定中)]

共同研究者: 竹田和義, 出口博之, 星子高広, 高橋桂太,

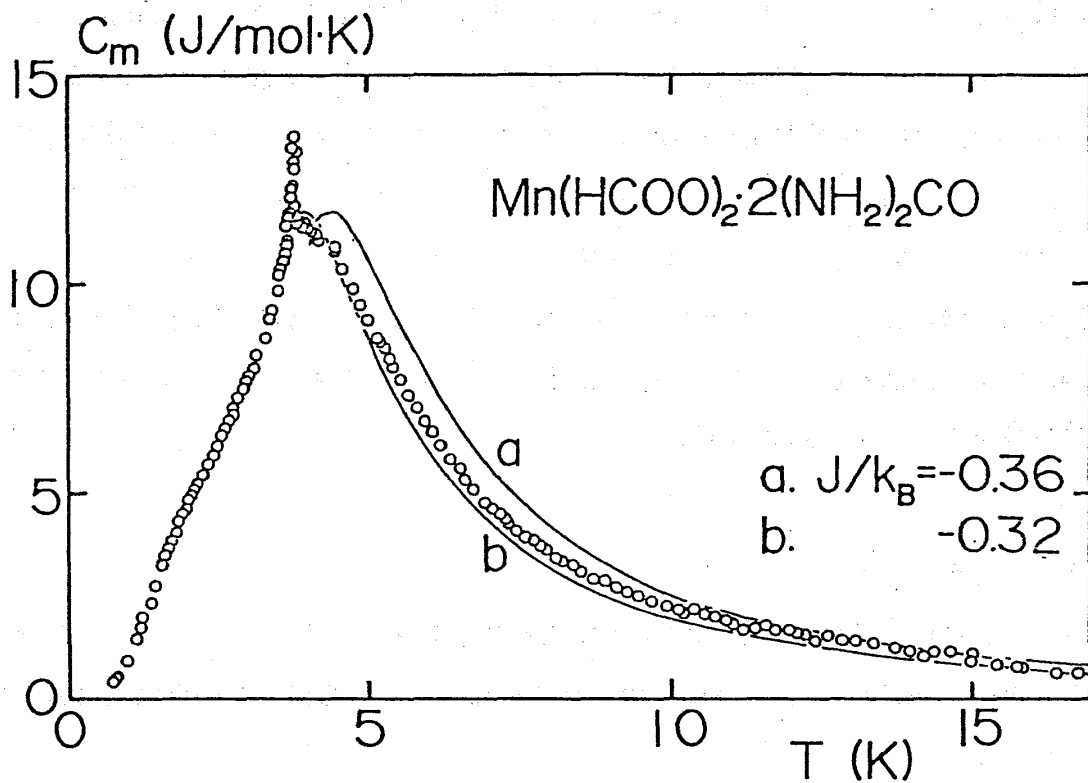
小西健介 (以上 九大. 工), 山形一夫 (神戸大. 理)

竹田さんが発表する予定でしたが, 都合により私 (山形) がする事になりました. 竹田さんがこの物質系を研究する事にされた動機のひとつは, θ 及び T_M が several Kで比熱および帯磁率の精密測定に適していると考えられたからと伺っています. 以下に実験結果の一部を示しますが, その通りになっています. また, その考えを進めるとこの系は磁化過程の精密研究にも適している事になり, 最近始めた磁化測定 (神戸大理本河さんと共同) の結果もそうになっています.

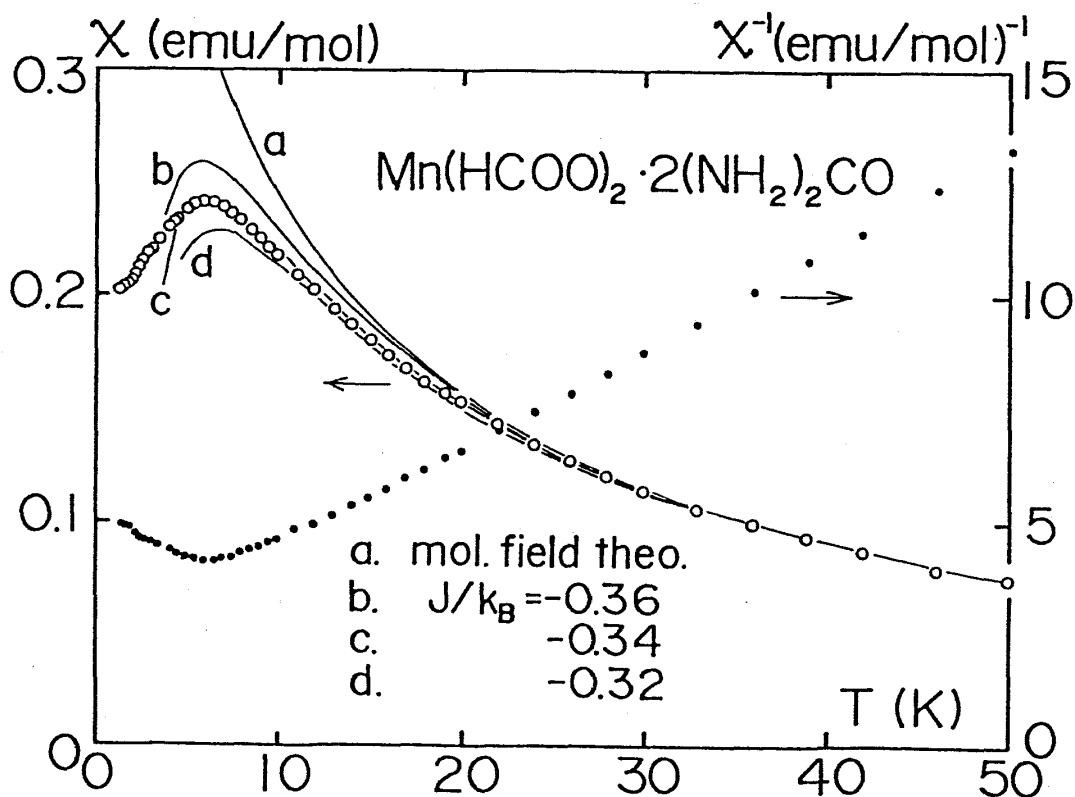
時間の関係もあり, 主にMn塩の話をしします. 2尿素物の比熱の測定値から, Cd塩の実測値から推定したMn塩の lattice part を差し引いたものを図に示してあります [Mn

塩の比熱そのもの等関連データはJ. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 印刷中 (No. 10) にあります]. また powder susceptibility をその下の図に示してあります.

比熱



帯磁率



研究会報告

比熱を2水物と比較すると直ちに次の事がわかります。約5 Kを中心とした broad な short range order 比熱があつて、約3.7 Kに T_N の鋭い小さい山が見える点は共通です。ただし、比熱の値そのものは2尿素物の方がほぼ2倍あり、2水物に見られるB-Mnによる Schottky type の山(0.2 Kに peak, 1 K辺りから見える)が見えません。C/Tの積分で求めたエントロピーは理論値の96%であり、A-Mn型の格子のみによる transition を示唆します。比熱および帯磁率の高温部を2次元正方格子-HAFの高温展開と比較して見ると図にあります様に $J/k = -0.34$ K ($\theta = -7.9$ K相当)でどちらも良く再現されます。ちなみに、2水物の場合は $J/k = -0.35$ Kです。

低次元で顕著な field-induced reduction of spin dimensionality 効果(AFに磁場をかけて T_N が高くなる)やCo塩の比熱および帯磁率の測定をしています[1989年秋分科会予稿3-17頁)参照]。

[研究会を終わって]

GICの作成の苦労話は、同じ試料作成者として共感する所が多かった。東大理の若手の人達の review talk は面白かった。松浦さんはじめ研究会の世話人の方々のご苦労に感謝します。