

Title	グラファイト層間化合物の磁気相転移--MCl <sub>2</sub> ・GICにおける段階的秩序化について--
Author(s)	松浦, 基浩; 村上, 洋一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1982, 39, p. 10-12
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/11943">https://hdl.handle.net/11094/11943</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# グラファイト層間化合物の磁気相転移

## — $MCl_2 \cdot GIC$ における段階的秩序化について—

基礎工学部 松浦基浩, 村上洋一 (豊中 4676)

グラファイト層間化合物は母体の炭素層と挿入物質とが極めてゆるく結合したサンドイッチ構造を有し、挿入物質の種類に応じて多様な興味ある物性が見出されてきた。<sup>1)</sup> 又挿入物質の配列に関して不規則状態から規則状態へといくつかのステージを経て多彩な構造転移を示す。ここでは、一定のステージ構造を有する磁氣的層間化合物 $MCl_2 \cdot GIC$  ( $M: Ni, Co$ )に見られる二段階の磁氣的逐次転移の実験結果をお目につけ、その特徴的な秩序化のしくみについて考えてみたい。

図1は第2ステージの $MCl_2 \cdot GIC$ の断面構造である。隣り合う $MCl_2$ 層間には二枚の炭素層が入り面間距離は $12.65 \text{ \AA}$ と大きいのに対して面内の $M$ 間距離はいずれも約 $3.5 \text{ \AA}$ で $MCl_2$ 単結晶の場合と大差がない。その上 $MCl_2$ 層は炭素層と全く非整合なので面間の磁氣的相互作用は面内に比べて非常に弱いと期待されるので $MCl_2 \cdot GIC$ は磁氣的二次元系のモデル系となり得る。この物質の磁性は数年前Karimov等によって調べられ、秩序化が $T_{Cu}$ と $T_{Cl}$  ( $< T_{Cu}$ )の温度で二段階に起こること、 $T_{Cl}$ 以下の低温相は強磁性であり中間相は残留磁化は零であるが帯磁率が発散するユニークな秩序相であると報告された。<sup>2)</sup> 最近これら二つの転移温度は5ステージまでステージ数に依存しないという報告がなされている。<sup>3)</sup> 面内相互作用は強磁性でかつ六回対称の面内容易型なので、中間相はKosterlitzとThoulessの提言した二次元XY系特有の渦秩序<sup>4)</sup>ではあるないか? そんな期待も含めて、最近お茶の水大、池田の提案により同鈴木、池田、阪大村上、松浦および筑波大寿栄松等の間で協力研究がスタートし現在相補的に進展しつつある。<sup>5)</sup>

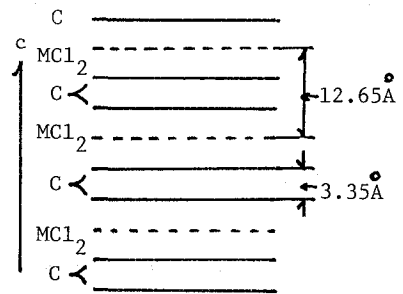


図1.  $MCl_2 \cdot GIC$ の構造略図

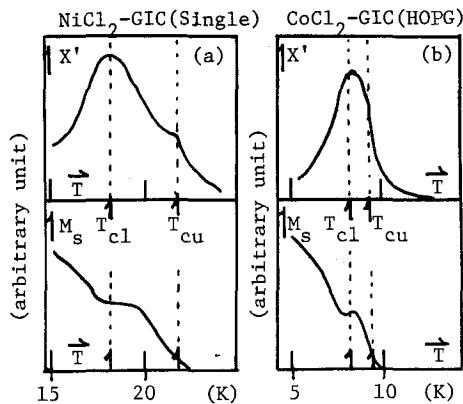


図2.  $MCl_2 \cdot GIC$ の磁化率と自発磁化の温度依存性 ( $H_c = 0.1 \text{ Oe}$ )

性でかつ六回対称の面内容易型なので、中間相はKosterlitzとThoulessの提言した二次元XY系特有の渦秩序<sup>4)</sup>ではあるないか? そんな期待も含めて、最近お茶の水大、池田の提案により同鈴木、池田、阪大村上、松浦および筑波大寿栄松等の間で協力研究がスタートし現在相補的に進展しつつある。<sup>5)</sup>

図2は $NiCl_2 \cdot GIC$ 単結晶と $CoCl_2 \cdot GIC$ のHOPG結晶に対する極微弱磁場下の磁化率 $\chi$ と自発磁化 $M_s$ の温度依存性をSQUID磁束計を用いて同時測定した結果である。これらのデータは通常強磁性体でよくやるように高温の常磁性相から有限磁場の下で転移点以下に冷却(磁場中冷却)したあと等温消磁

場し、しかる後昇温しつつ測定して得られたものである。高温側から零磁場の下で降温しつつ測定した場合には全温度域で自発磁化は現れないが、これは多磁区構造をとるためであろう。さて秩序化が二段階に起っていることは一目瞭然である。注目すべきことは、高温側から  $T_{cu}$  に向って  $\chi$  は発散的に増加しているが決して発散していないこと、 $T_{c1}$  に向って更に増加し続けることである。又  $M_s$  は低温から  $T_{c1}$  に向って急速に減少しているが  $T_{c1}$  以上でも決して零になっていない。このように零磁場下の実験結果は、磁場中のデータから推定された上述の Karimov の結論とは定性的に異なり、原型のままの渦秩序とは相容れないことが分った。では中間秩序相はどうなっているだろうか？二段階秩序化のしくみはどう考えればよいだろうか？

我々はこれまで  $MCl_2$  層を炭素層間に無限に広がった二次元系と考えてきた。現実にはしかし  $MCl_2$  層は直径約  $100 \sim$  数百  $\text{\AA}$  の島状に分布していることが最近電子線回折や電子顕微鏡観察で分ってきた。その上炭素層自体も完全ではなく、あちこちに欠陥があって挿入物質が内部で層間を移動出来るような状態になっていることが、冒頭に述べたステージ間構造転移が無理なく起るために必要であるとされ、この考えを支持するデータもいくつか報告されている。<sup>1)</sup> 従って  $MCl_2 \cdot GIC$  の構造を図 3 のように描像するのが割に自然であろう。夫々の島には平均してほぼ  $10^3 \sim 10^4$  個の磁性イオンが存在しているので、その間の相互作用  $J$  に応じて  $kT_{cu} \sim J$  (三角格子イジング系なら  $1.82 J$ ) なる温度で島全体に長距離秩序が発生し得る。ここで注意したいことは、この場合には若し面間に弱い相互作用があっても  $T_{cu}$  で直ちに系全体にわたる三次元秩序が発生することはないということである。通常の擬二次元系では  $T_c$  で面内相関距離が無限に伸びるので、個々の磁性イオン間の相互作用がいかに弱くても、全てがコヒーレントに働きその結果内部エネルギーの減少量は、面間を無秩序に保つ場合のエンタルピー効果を凌駕する。一方今の場合には相関距離が一まず島の大きさ以上には伸び得ない上、隣り合う面間での島の位置やスピンの向きの相対関係が全くランダムなのでエントロピー効果の方が優越するからである。<sup>6)</sup>

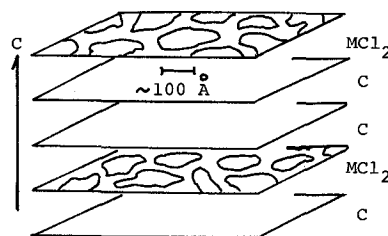


図 3.  $MCl_2 \cdot GIC$  の島状構造の一モデル図

面内および面間の島の間にはしかし相互作用は存在するので、その相対的強度に依存して異った経路をたどるにせよいずれ温度が下ると島間に秩序が出来る。島の大きさや形・相対位置はまちまちであろうからこの秩序化は基本的にランダム系の性質を有することになる。このように考えると図 2 に見た秩序化過程の特徴的な様相は一まず合理的に理解され得る。又中間秩序相は二次元系固有のものであることが分った。そこで我々はこれをサイズ効果を考慮に入れた二次元 XY 系の問題として見直すことが必要である。 $T_{c1}$  以下は強磁性であるが、秩序は依然として二次元的なものか系全体にわたる三次元的なものかまだ明確でない。

図 2 で示した  $\chi$ ,  $M_s - T$  曲線は冷却磁場  $H_c$  に依存して変化する。図 4 は  $H_c \geq 100 e$  でほぼ一定になったときの  $CoCl_2 \cdot GIC$  に対する秩序化の様子である。図 2(b) と比べて中間温度域での  $M_s$  の振舞いがやや異っている。この違いを説明し得るものとして、村上は  $T_{c1}$  以下では三次元的秩序

とする一つのモデルを考えたがここでは触れない。一方池田・鈴木により，中性子回折を用いた面内面間のスピン相関の詳しい研究が進行している。予備的なデータによれば $T_{c1}$ 以下でも面内秩序が優勢のように見える。この特徴的な磁気相転移の全貌を御紹介出来るのもそう遠くないことと考えている。

参考文献

- 1) 寿栄松 宏仁, 家 泰弘: 固体物理 16 (1981) 434.
- 2) Y. S. Karimov and Y. N. Novikov: JETP Letters 19 (1974) 159.  
Y. S. Karimov: Soviet Phys. JETP 39 (1974) 547.
- 3) M. Elahy, C. Nicolini, G. Dresselhaus and G. O. Zimmerman: Solid State Commun. 41 (1982) 289.
- 4) J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless: J. Phys. C6 (1973) 1181.
- 5) M. Suzuki and H. Ikeda: J. Phys. C14 (1981) L923.  
M. Suzuki, H. Ikeda, Y. Murakami, M. Matsuura, H. Suematsu, R. Nishitani and R. Yoshizaki: ICM-'82, Kyoto, to be published.  
Y. Murakami, M. Matsuura, M. Suzuki and H. Ikeda: *ibid*, to be published.
- 6) M. Matsuura: Physica 108B (1981) 845.

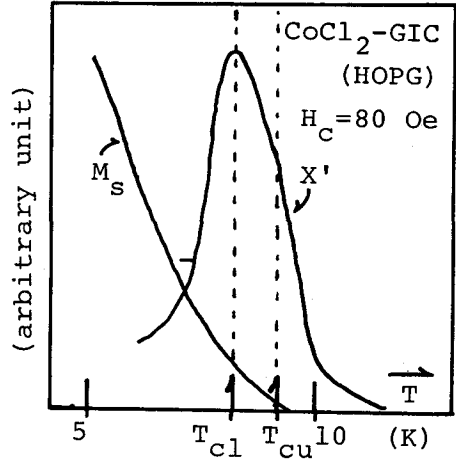


図4.  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{GIC}$  の磁化率と自発磁化の温度依存性