

Title	塩化コバルト一、塩化ニッケル—グラファイト層間化合物における二段階秩序化と異常記憶現象
Author(s)	村上, 洋一
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34704
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	むら 上 洋 一
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 6 8 8 7 号
学位授与の日付	昭和 60 年 3 月 25 日
学位授与の要件	基礎工学研究科 物理系専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	塩化コバルト一、塩化ニッケル—グラファイト層間化合物における 二段階秩序化と異常記憶現象
論文審査委員	(主査) 教授 長谷田泰一郎 (副査) 教授 吉森 昭夫 教授 久米 昭一 助教授 望月 和子 助教授 松浦 基浩

論 文 内 容 の 要 旨

グラファイト層間化合物 (G I C) は、母体の炭素層と挿入物質層とが極めて緩く結合した、サンドウィッチ構造をしている。そのため G I C は 2 次元格子系の研究における格好の試料として注目されている。母体であるグラファイトは蜂の巣構造をした炭素原子層が積み重なった層状構造をもっている。層間の結合力が非常に弱いため、層間に異種物質を挿入することが可能で、その種類により、数百種もの G I C を合成することができる。磁性イオンを挿入した G I C もいくつか合成することができる。本論文においては、 CoCl_2 -及び NiCl_2 -G I C について、その結晶構造及び基礎的な磁気的性質を詳しく調べた後、それらの系においては秩序化が 2 段階に起っていることを示し、それについて考察する。

これらの系は、その結晶構造において、2 つの際立った特徴を持っている。第 1 に、 CoCl_2 または NiCl_2 は、グラファイト層 n 層おきに規則正しく入る。このことは X 線回折によって確認した。そのため、2 次元性が非常によくなることが期待される。一方、面内の結晶構造及び相互作用 J は、 CoCl_2 のものほとんど変わらないということを、電子線回折、高温帯磁率及び低温比熱の解析により確認した。また、 $n=2$ (第 2 ステージ) の CoCl_2 -G I C においては、低温での磁化測定から面間相互作用 J' は $J'/J \sim 10^{-4}$ のオーダーであることがわかった。第 2 に、グラファイトに挿入された CoCl_2 及び NiCl_2 は、面内で有限サイズを持った島状 (クラスター) 構造を形成するというのである。このことは、電子顕微鏡によって島状構造を直接観察した。その島の直径は $150 \sim 170 \text{ \AA}$ 程度であった。このように、 CoCl_2 -G I C 及び NiCl_2 -G I C は、2 次元クラスターの集合体としてみなすことができる。そこでは、クラスター内とクラスター間の 2 種類の相互作用が共存している。このような系において、そもそも相転移は存在するのか、存在するとしたらどのように起こるのか、大変興味ある問題である。

そこで、帯磁率と磁化の同時測定及び、帯磁率と比熱の同時測定を広い温度領域にわたって行った。これらの実験結果は、明らかにこれらの系の秩序化が T_{cu} と T_{cl} の温度で、2段階に起っていることを示している。鈴木らによる中性子回折の結果と合わせて考えると、 T_{cu} 以上は常磁性状態、 T_{cl} 以下は3次元反強磁性状態、そして T_{cl} と T_{cu} の間の領域は、有限の磁化を持った2次元秩序状態であることを結論することができる。このような2次元秩序状態は、これらの系の2次元性のよさと、クラスターサイズの有限性のために出現したということが、自由エネルギーの考察から示される。

最後に、 $CoCl_2$ -GICについて、一連の昇温降温過程における、残留磁化の温度依存性を調べた。そこで、上に述べた中間状態 ($T_{cl} < T < T_{cu}$) において、磁化が異常記憶現象とでも呼ぶべき非常におもしろい振舞いを示すことを発見した。この現象を詳しく調べてみると、中間状態とは、秩序相と無秩序相の両面の性質を重ね備えている状態であることがわかった。同様の測定方法が、各典型物質に対して試され、 $CoCl_2$ -GICとの比較検討を行ない、そのメカニズムについて考察する。

論文の審査結果の要旨

グラファイト層間化合物は、そのステージ数（挿入物質間の炭素層数）に応じて面間距離が系統的に変化し、相転移の基礎的研究、ことに二次元系の研究に格好のモデル系として注目されてきたものである。本論文は、挿入物質として MCl_2 ($M: Co, Ni$) を選びその挿入状態の結晶学的磁気的性質を、X線回折、電子顕微鏡観察、磁気測定を通じて明らかにするとともに、磁気相転移に伴う秩序化の様子を、SQUID磁束計を用いて、磁化帯磁率の同時測定によって詳しく調べたものである。

結果の第一は、 MCl_2 の面内の構造や交換相互作用は元の MCl_2 結晶の面内のものとほぼ同じであること、又面間相互作用は大変小さく二次元性が優れていることを始めて実験的に明確にした。更に MCl_2 の面は無限に伸びた平面ではなくて直径が約 $100 \sim 200 \text{ \AA}$ の島状クラスターの集りであることを電子顕微鏡下に、これも始めて明らかにした。このような擬二次元的クラスター集合体としての系の秩序形成が T_{cu} と T_{cl} の二つの相転移点を介して二段階に起ることを、磁化帯磁率の同時測定、更に熱的研究を通じて決定的なものとした。このような現象は、従来からの無限に伸びた擬二次元系では決して見られなかった特徴的なものである。又この系の残留磁化の温度依存性を詳しく調べた結果、中間の温度領域において、磁化の異常記憶と呼べる興味ある現象を新しく見出した。これらは現在、相転移現象にとって中心的課題となっているフラストレート系の研究に重要な寄与である。

以上の結果は相転移現象一般の基礎に関わる、重要な新しい知見をもたらしたものであって博士論文として価値あるものと認める。