

# グラファイト層間化合物における 逐次相転移の動力学

- CoCl<sub>2</sub>-GIC の非線形揺動と緩和 -

大阪大学 基礎工学部 松浦基浩, 米沢岳志, 村上洋一

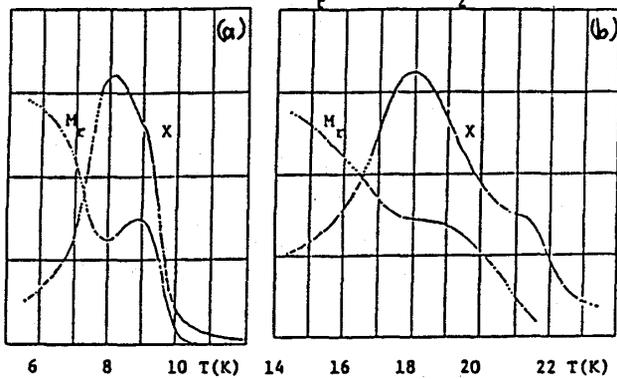
1. 序説 CoCl<sub>2</sub> や NiCl<sub>2</sub> をインターカレートしたグラファイト層間化合物 (以下 GIC) は二次元 (2D) XY モデルに近似される格好のモデル系として近年活発な研究が展開されてきた。1,2) ちなみに表 1 に CoCl<sub>2</sub>-GIC の磁気的結晶学的諸定数を元物質たる CoCl<sub>2</sub> および 2D XY モデルとの比較が最も良くなされている K<sub>2</sub>CuF<sub>4</sub> と比較して掲載した。ところで、これらの化合物では秩序化が図 1 のように二段階に起こるが 3,4), 従来から調べられてきたどんな 2D 的系にも見られない特徴的な現象である。従って二つの転移点 T<sub>cu</sub> と T<sub>cl</sub> (< T<sub>cu</sub>) に挟まれた中間温度領域は Kosterlitz と Thouless によって指摘された所謂、渦相 5,6) (以下 KT 相) では? という期待もあって、多数の注目を集めて来た。

【表 1】

	CoCl <sub>2</sub>	CoCl <sub>2</sub> -GIC	K <sub>2</sub> CuF <sub>4</sub>
J <sub>∥</sub> /J <sub>⊥</sub>	0.7	0.6	0.99
J'/J <sub>⊥</sub>	6 × 10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup> ~4	4 × 10 <sup>-4</sup>
kT <sub>cu</sub> /J <sub>⊥</sub>	1.7	0.9	0.6
L	∞	100-200 Å	∞
N	∞	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>	∞
ΔT <sub>c</sub> /T <sub>cu</sub>	0	0.1	0

しかしながら中間温度領域では、3D 相関がなく純 2D 的秩序相であることが中性子回折によって明らかにされたものの 7,8), 磁気的測定からは残留磁化が存在すること 3,4),

(a) CoCl<sub>2</sub>-GIC (b) NiCl<sub>2</sub>-GIC [図 1]



零磁場下の平衡状態において大変遅い揺ぎが存在すること 9,10) が分かり、この温度領域の秩序状態は長距離秩序の性格を有しており本来の意味での KT 相ではない事が明らかになった。

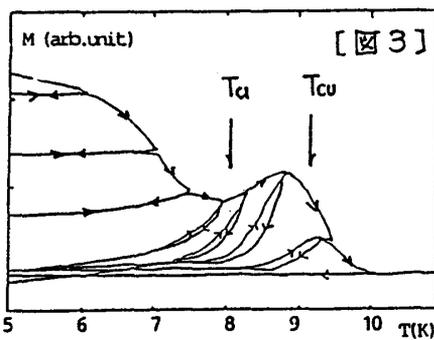
2. 逐次相転移と中間相 ところで長距離秩序の性格を持つ 2D 秩序相はこれまで少なくとも平衡状態としては観測され得なかったが、このことは無限に大きい系では、如何に弱い面間相互作用の場合でも一旦面内に長距離秩序

が形成されると直ちに面間秩序を作ることで自由エネルギーを下げるとして熱力学的に良く理解されてきた。しかし、もし夫々の層間物質面が無限に広がった面ではなくて有限サイズの島状クラスターの集まりであったら事情は変わってくる。実際表 1 に示したように CoCl<sub>2</sub>-GIC 中の CoCl<sub>2</sub> 面は直径 100~200 Å の島状クラスターの集合体であることが電子顕微鏡観察 (図 2) によって明らかにされている。11) この場合面間相互作用の大きさが面内に比べて 10<sup>-3~4</sup> であれば T<sub>cu</sub> で面内秩序が出来てもそれ以下で直

ちに3D秩序が起こる必然性はないことが自由エネルギーの比較から容易に分かる。2,9) 従って中間温度領域では夫々のクラスター内では秩序が形成されているが異なるクラスター間の相関は全くランダムであるような状態であるとして大変合理的に説明されている。2)

クラスター間には面間はもとより面内も相互作用があるので、 $T_{cu}$ 以下ではこのような秩序クラスター間の相互作用による第二段階の秩序化が進行しクラスター間に秩序が出来るに違いない。このように見ると、 $CoCl_2$ -や $NiCl_2-GIC$ の段階的秩序形成は、無秩序 $\leftrightarrow$ クラスター内秩序 $\cdot$ ク

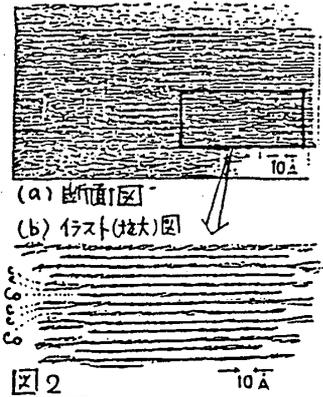
ラスター間無秩序 $\leftrightarrow$ クラスター間秩序という一つの階層的逐次転移であり、中間温度領域はその中間段階として、スケールの取り方次第



で秩序無秩序両相の性格を有している興味深い状態となっていることが分かる。2) この系の残留磁化の温度変化を一連の昇温降温過程によって調べた時、異常記憶と呼べる大変特徴的な現象が中間温度領域にのみ現われる。(図3)9) この現象の詳細については、又別の機会に論じる予定である。要するに秩序、無秩序両相の性格を反映したもので上述の中間相のイメージと整合する興味ある現象であるが、その出現のしくみの詳細はまだほとんど未解決のままで今後の課題として残されている。

### 3. 秩序相における磁化の非線形揺動と緩和

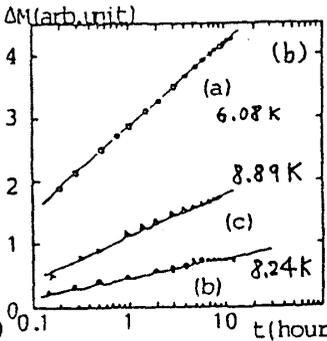
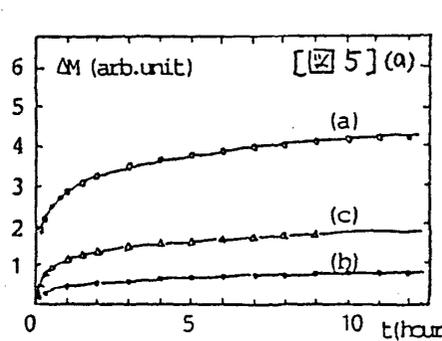
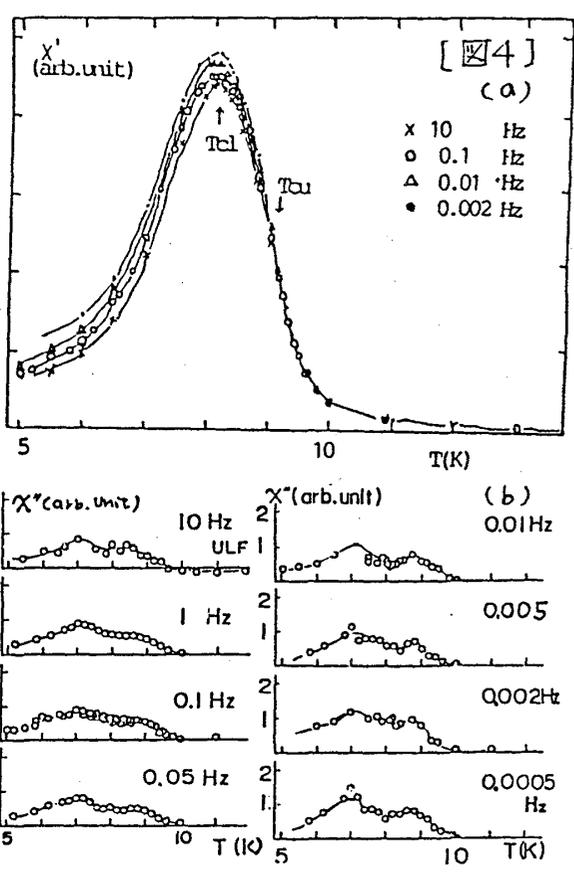
1で述べたように $T_{cu}$ 以下の温度領域では秩序化は夫々のクラスター間の相互作用によって支配されており $T_{cl}$ はそれによる第二段の相変化と見ることが出来る。中性子回折によれば、 $T_{cl}$ 以下で明らかに3D秩序が発現している。7,8) しかしこの転移は単純に面間相互作用だけによる純1D的な秩序形成なのか、それとも面内のクラスター間相互作用も含めて3D的に秩序が形成されたのであるか?  $T_{cu}$ はクラスター内の、従って面内相互作用だけで決まっているので、もしステージを変えて面間相互作用が変化してもほとんど変化しない筈であり実際実験的にも確かめられている。一方 $T_{cl}$ はもしJ'だけに支配されているなら大きいステージ依存性を示しステージが上がると急速に低温側にシフトするに違いない。実際には第1、第2ステージ間にはこの傾向が見いだされる2,12)が第2ステージ以上では余り顕著な変化はない。従って面内方向のクラスター間相互作用も $T_{cl}$ に重要な働きをしていることが推察される。面内に結晶学的な無秩序を超えて長距離相関が発達していくとすれば大変興味深いことでありその探索には中性子の小角散乱が有用な情報を提供することと思われる。一方、秩序化の動的側面を調べることもその性格を解明するために有用であり、 $T_{cu}$ 以下での超低周波領域における磁気分散吸収 $\chi''(\omega)$ や残留磁化の長時間緩和過程を調べた。図4は10 Hz以下の種々の周波数に対する $\chi''(\omega)$ の温度依存性を示している。9,10) 測定は



高温側から徐々に降温し各温度で熱平衡状態の下で極微小励起磁場 ( $\sim 3 \text{ mOe}$ ) の下でなされた。a 図は実数部  $\chi'$  の温度変化であるが  $T_{cu}$  以下になると僅かに周波数依存性が現われている。b 図は虚数部  $\chi''$  の温度変化である。見やすいように周波数毎に別の図にプロットしてあるが  $\chi''$  の値はその温度依存性を含めてほとんど周波数に依存していないことが分かる。通常のデバイ型では  $\chi''$  は特性振動数  $\omega_0$  ( $1/\tau$ ) の極く近傍だけで一定値をとり  $\omega > \omega_0$  又は  $\omega < \omega_0$  に従って  $\omega$  又は  $1/\omega$  に比例して変化する他、デバイ型から随分外れる場合でも類似の振動数依存性が見られる事が多くこの塩のように一定値を取る事はめったになく注目すべき事といえる。

さて散逸揺動定理によれば無限小の励起磁場に対する磁気吸収  $\chi''$  を  $\omega$  で除した量は外場が全くない時の揺ぎのスペクトルに他ならない。従って  $\chi''$  が  $\omega$  に依存しないことは揺ぎのスペクトルが  $1/\omega$  型になっていることを示している。ところで  $1/\omega$  的な非線形揺動はもしこれを多分散的にとらえ、併立する緩和過程によるものと仮定すると、緩和時間  $\tau$  の分布関数は  $1/\tau$  に比例する大変特徴的なものになる。極く最近スピングラスについて  $1/\omega$  型の揺らぎの存在が指摘されており、秩序形成過程の自己相似性を反映するものとして注目されている。既に述べたように、中間温度領域は互いに相互作用している秩序クラスターの集合状態であり、クラスター間相互作用は多少の差はあれ、ランダムに分布していてフラストレーションを内蔵していることは間違いないので上述のやや複雑な  $1/\omega$  型スペクトルはこれを反映しているのかも知れない。

次に磁場中冷却と消磁場によって出来る残留磁化  $M_r$  の緩和過程を追跡してみると、図5のように非常にゆっくりではあるが平衡状態での値に向かって減衰していく。ちなみに



消磁後約10時間を経過したところでの磁化の回復の割合は85~90%に過ぎない。このようにして少なくとも初期過程の間は実は対数的に減衰していて上に述べた  $1/\omega$  型の揺ぎのスペクトル

とは一応矛盾しない結果になっている。

4. 結論 我々はこれまで  $\text{CoCl}_2 - \text{GIC}$  を中心にその特徴的な 2 段階逐次相転移の性格を調べて来た。その実態は層間物質面が無限にひろがってなくて有限サイズの 2D クラスター集合体となっている事実に即して、無秩序  $\leftrightarrow$  クラスター内秩序・クラスター間無秩序  $\leftrightarrow$  クラスター間秩序という一つの階層的逐次転移として合理的に説明出来る事が分かって来た。  $T_{cu}$  での相転移は純 2D 的なもので高温側の磁性は 2DXY 系のものとして理解される。実際、Dresselhaus 達によればサイズ効果を入れた理論は実験と良く一致している。13)

一方、 $T_{cu}$  以下ではクラスター間の相互作用によって秩序化が進行するが  $T_{cl}$  以上の中間温度領域はクラスター間無秩序な状態でありスケールの取り方に依じて秩序無秩序両相の性質を示す興味ある秩序相である。異常記憶現象はこのイメージに整合した特徴的な現象であり、超低周波領域の  $1/\omega$  型非線形揺動や残留磁化の  $\log$  型緩和現象はクラスター間の相互作用にフラストレーション効果が効いていることを示唆していても注目すべき現象であるがその具体的な機構は未解決である。これらはスピングラスを始めとする乱れや揺ぎの大きい系の秩序形成の問題を解明する上でも有用な知識を与えるものとして今後の重要な課題である。

#### References

- 1) See e.g. Proc.Int.Symp.GICs, Tsukuba, 1985 and Syn. Metals 12(1985).
- 2) M.Matsuura: Ann.Phys. (France) 12(1985) in press.
- 3) Y.Murakami, M.Matsuura, H.Ikeda, and M.Suzuki: J.Magn.Magn.Materials 31-34 (1983) 1171.
- 4) M.Suzuki, H.Ikeda, Y.Murakami, M.Matsuura, H.Suematsu, R.Nishitani and R.Yoshizaki: J.Magn.Magn.Materials 31-34(1983) 1173.
- 5) J.M.Kosterlitz and D.J.Thouless: J.Phys. C6(1973) 1181.
- 6) J.V.Jose, L.P.Kadanoff, S.Kirkpatrick and D.R.Nelson: Phys.Rev. B16(1977) 1217.
- 7) H.Ikeda, Y.Endoh and S.Mitsuba: J.Phys.Soc.Jpn. to be published.
- 8) D.G.Wiesler, M.Suzuki, H.Zabel, S.M.Shapiro and R.M.Nicklow: Proc.Int.Conf. Neutron Scattering, Santa Fe, 1985.
- 9) Y.Murakami, M.Matsuura and T.Kataoka: Syn.Metals 12(1985) 443.
- 10) M.Matsuura, M.Murakami and T.Kataoka: J.Phys.Soc.Jpn. to be published
- 11) M.Matsuura, M.Murakami, K.Takeda, H.Ikeda, and M.Suzuki: Syn.Metals 12(1985) 427.
- 12) Y.Murakami, T.Kataoka and M.Matsuura: J.Phys.Soc.Jpn. to be published
- 13) G.Dresselhaus, S.T.Chen and K.Y.Szeto: Syn.Metals 12(1985) 433.