

## C<sub>6</sub>Eu の磁性

大松一也<sup>A</sup>, 寿栄松宏仁<sup>A</sup>, 伊達宗行<sup>B</sup>, 柳原俊郎<sup>B</sup>, 本河光博<sup>B</sup>, 杉山清寛<sup>B</sup>  
 (筑波大・物質工)<sup>A</sup> (阪大・理)<sup>B</sup>

### 1. はじめに

いくつかの希土類金属は、蒸気反応法により単体でグラファイト層間に挿入し、層間化合物をつくることができる。その結果、これら希土類金属の磁性イオンがグラファイト層間に単体で挿入した、新しい磁性を担う物質群を形成することになる。C<sub>6</sub>Eu はその1つであり、Eu イオンがインターカレートした、第1ステージ層間化合物である。

従来、磁気的性質を示すグラファイト層間化合物として、NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> 等の層間物質が知られている。しかし、C<sub>6</sub>Eu はこれらの物質と異なる特徴がある。

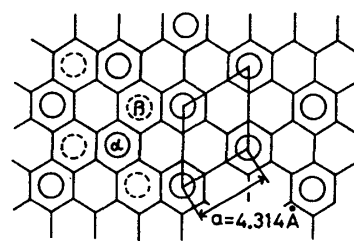
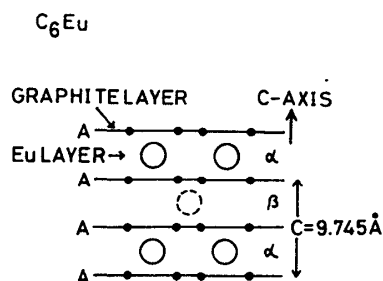
すなわち、Eu が単体で挿入し、最も単純な結晶構造をもつことと、Eu が+2価のイオンとして電子をグラファイトπバンドに放出し、ドナーとなることである。(NiCl<sub>2</sub>-GrC 等はアクセプター型である。)

C<sub>6</sub>Eu の磁性の起因は、Eu の4f電子であるが、そのスピン間の相互作用はこれらの伝導電子を媒介としたRKKY型であると考えられる。

以下にこの磁気的性質を明らかにするが、その特徴は、磁化過程に複雑なメタ磁性が現われること。および、この磁気構造が通常の2-スピン間交換相互作用では説明できず、4-スピン間交換相互作用を考慮しなければならないことである。

### 2. 結晶構造<sup>1)</sup>

C<sub>6</sub>Eu の結晶構造を第1図に示す。Euイオンは、グラファイト層に1層毎に入り(第1ステージ)、その面内構造はグラファイト格子とcommensurateで、三角格子を形成する。最近接原子間距離は、面内方向には4.314 Åで、Euイオンだけを考えれば、立方調空構造(hcp)となる。



第1図

### 3. 磁化過程<sup>2),3)</sup>

磁化の測定は、45 kG まではSQUID磁束計(筑波大学低温センター)を使用し、400 kG までの強磁場測定は大阪大学強磁場実験室のパルスマグネットを使用した。

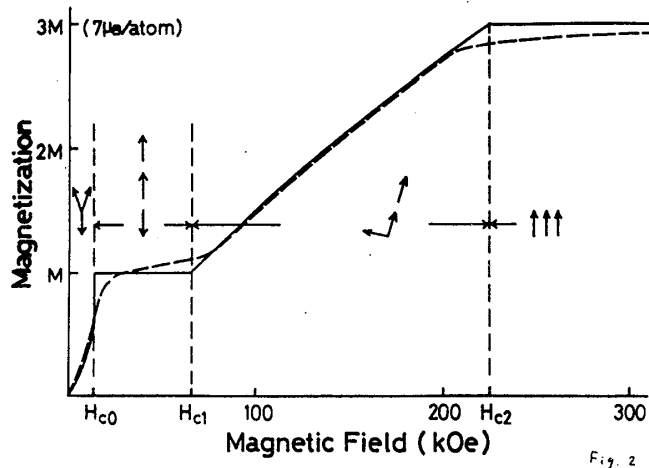
H ⊥ C, H // C 配置における磁化の温度依存性を第2図、第3図に示すが、転移点か T<sub>N</sub> = 40 K に観測され、40 K 以上では常磁性、40 K 以下では反強磁性的な性質をもつことが明らかになった。常磁性帯磁率から、キューリー定数 C<sub>M</sub> = 6.78 (H ⊥ C)

#### 4. スピン構造

これらの実験事実に対し、伊達らは次のようなモデルを提案した<sup>4)</sup>

$\text{Eu}$ のスピンはすべてC面内に向くと考え、基底状態は三角スピン配列(AF)であるが、磁場によって三角配列からフェリ磁性(FRI)に、さらに強磁場ではファンないしフェリを経て、強磁性(FR)になると考えた。

こうして、 $20 \text{ kG} < H < 80 \text{ kG}$ での $2/3$ - $\times 9$ 磁性は説明することができるとする。



第6図

しかし、FRI相とAF相の自由エネルギーを比較すると、2-スピン間交換相互作用のみ考慮した計算ではAF相の方が安定であり、実験を説明することができない。

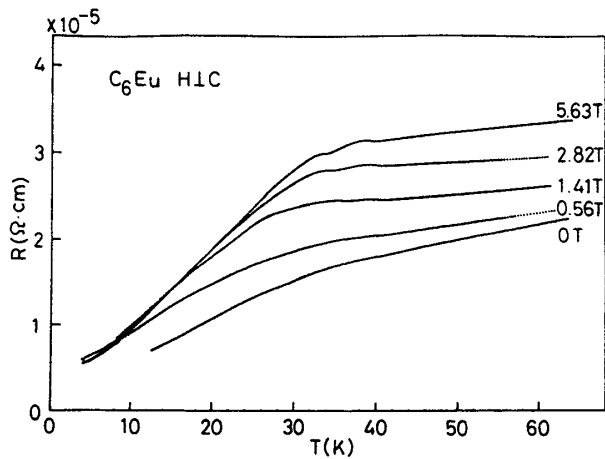
そこで彼らは、4-スピン間交換相互作用の効果を考慮することにより、FRI相の自由エネルギーが低下し、FRI相が出現すること、および、その他のAF相などの出現が実験をよく再現することを見出した。(第6図)

4-スピン間交換相互作用が実験的に認められたのは、このような伝導電子を含む系では初めての例である。

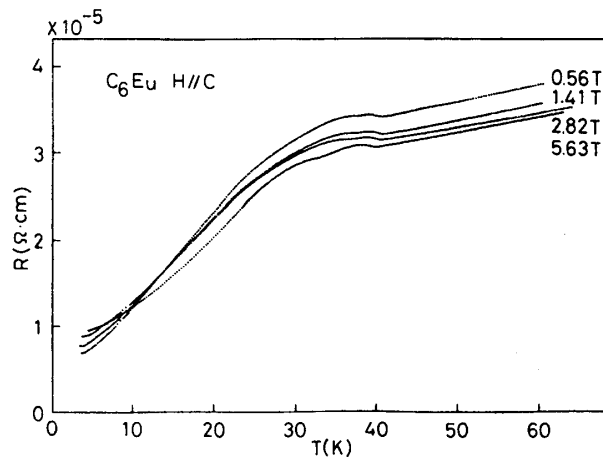
#### 5. 電気伝導

電気伝導率、磁気抵抗等の測定は、スピンと伝導電子の相互作用、電荷移動の機構を知るために重要である。

面内方向の電気抵抗の温度依存性を第7図( $H \perp C$ )、第8図( $H \parallel C$ )に示す。



第7図



第8図

であり、これは $E_u$ がほぼ $7\mu_B$ の磁気モーメントをもつこと、すなわち2価の状態にあることを示している。また、 $\theta = 1.3 \pm 1 \text{ K} (H \perp C)$ である。

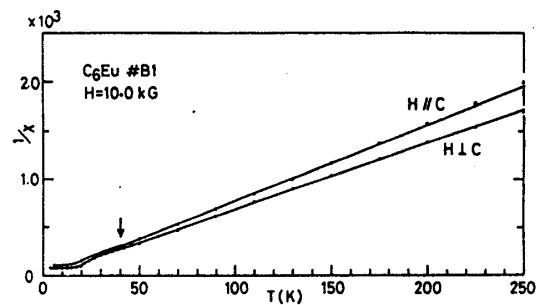
40 K以下での磁化過程は複雑であり、磁場の方向によって異なる。

まず、 $H \perp C$ では第4図に示すように磁化は14 kG付近から急激に増加し、20 kGから80 kGの間ではほぼ一定の値( $7/3 \mu_B$ )を保ち、その後再び単調に増加し、200 kG付近で飽和し、約 $7\mu_B$ となる。この飽和磁気モーメントは、常磁性帯磁率から得られた値に一致し、 $E_u$ がグラファイトの層間で2価のイオンになっていることを示している。

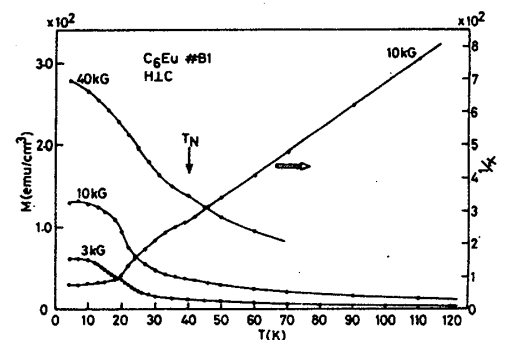
つぎに、 $H \sim 14 \text{ kG}$ 付近で観測される磁化の急激な変化は、ヒステリシスを伴うものであるが、これは磁気モーメントの小さな相から大きな相への遷移に相当するものと考えられる。

また、 $20 \text{ kG} < H < 80 \text{ kG}$ において、磁気モーメントが飽和磁気モーメントの約 $1/3$ の値でほとんど変化しない領域が観測され、比較的安定な磁気相の存在が認められる。しかし、温度の上昇によって、この領域は次第に狭くなり、約30 K付近で消失する。

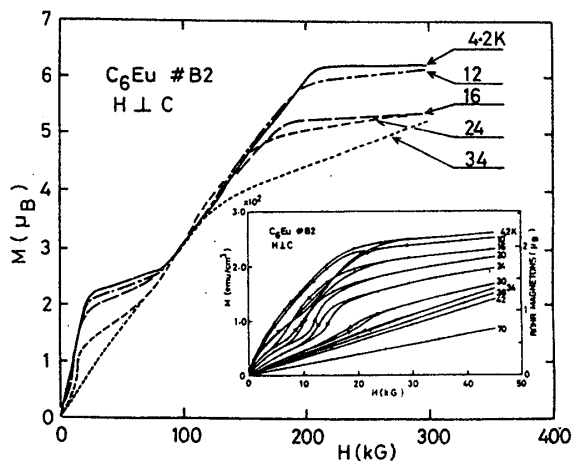
一方、 $H \parallel C$ における磁化曲線は、第5図に示すように $H$ の増加とともにほぼ単調に増加し、 $H \perp C$ 配置でみられたような複雑なメタ磁性は認められない。



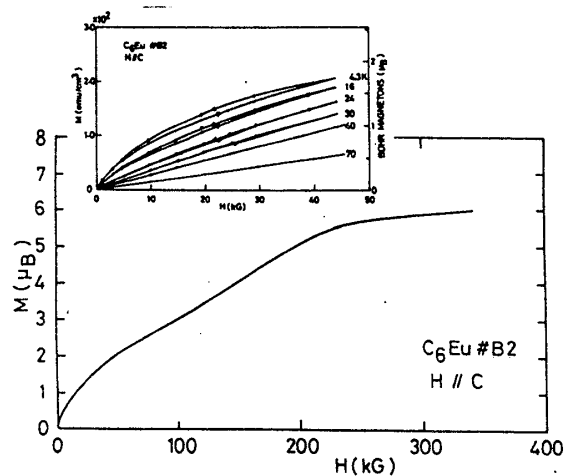
第2図



第3図



第4図



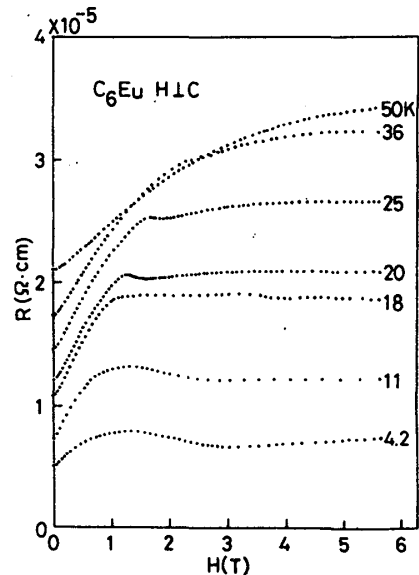
第5図

40 K以上では、抵抗はTに比例して増加し、金属的な伝導を示す。ネール点 $T_N$ 以下では、直線からはずれ、約30 K以下ではスピニ秩序状態に対応して、抵抗は大きく減少する。 $T_N$ には、磁気相転移に対応し、抵抗の折れまがりが認められるが、これは磁場とともに、わずかに低温側へ移動する。

さらに、30 Kと40 Kの間で別の抵抗異常が観測された。この異常は、第4図で4-スピン間交換相互作用によって安定化していたFRI相が消失する温度に対応しており、このFRI→AF相転移に付随するものであると考えられる。

鈴木らによる最近の比熱の測定<sup>5)</sup>でも、この異常が認められている。

電気抵抗の磁場依存性は、第9図に示すように第4図の磁化曲線に対応し、三角スピニ構造(AF)からフェリ構造(FRI)への遷移領域で抵抗のピークが見られるが、これはスピニのゆらぎにより、伝導電子が散乱された結果と思われる。



第9図

6. おわりに

今後は電荷移動の機構を知るための実験を行っていく予定である。

- 1) Makrini M. E., Guerard D., Lagrange P. and Herold A., *Physica* **99B**, 481 (1980)
- 2) Suematsu H., Ohmatsu K. and Yoshizaki R., *Solid State Commun.* **38**, 1103 (1981)
- 3) Suematsu H., Ohmatsu K. and Date M. *ibid.* To be published in *Solid State Commun.*
- 4) Date M., Sakakibara T. and Suematsu H., To be published.
- 5) Suzuki M., Ohmatsu K. and Suematsu H., 私信