

NiCl<sub>2</sub> 及び CoCl<sub>2</sub> グラファイト層間化合物の磁気相転移

お茶の水大・理

鈴木正継・池田宏信

§1 序論

第2ステージのNiCl<sub>2</sub> 及び CoCl<sub>2</sub> のグラファイト層間化合物 (Graphite intercalation compound; 略してGIC) は2次元(2D)XY型強磁性を示す数少ない物質群として期待されている。<sup>1-3)</sup> 我々はこれまで第2ステージのNiCl<sub>2</sub>-及び CoCl<sub>2</sub>-GIC (HOPG) についての相転移点近傍での磁気的性質を詳しく調べ、2D XY相転移との関連性を論じてきた。上述の研究ではすべて高配向黒鉛 (highly oriented pyrolytic graphite; 略してHOPG) から合成した多結晶が使用されているが、これらの相転移をより一層深く理解するためには、単結晶試料についての実験が重要になってくると考えられる。そのため我々はNiCl<sub>2</sub> 及び CoCl<sub>2</sub> をグラファイト単結晶にインタカレートさせ第2ステージのNiCl<sub>2</sub>-及び CoCl<sub>2</sub>-GIC (単結晶) を合成した。そしてこれらの物質の相転移点近傍での磁

NiCl <sub>2</sub> <sup>(6,8)</sup>	CoCl <sub>2</sub> <sup>(7)</sup>
S = 1	S = 1/2
T <sub>N</sub> = 52.3 K	T <sub>N</sub> = 24.9 K
J = 9.5 K	J = 10.4 K
J' = - 0.77 K	J' = - 0.89 K
H <sub>A</sub> <sup>out</sup> = 5600 Oe	
H <sub>A</sub> <sup>in</sup> = 110 Oe	
θ = 2zJS(S+1)/3 = 76 K	θ = 31.2 K
d = 5.78 Å	d = 5.78 Å

表1

NiCl <sub>2</sub> -GIC	CoCl <sub>2</sub> -GIC
T <sub>cl</sub> = 18 K	T <sub>cl</sub> = 8 K
T <sub>cu</sub> = 21 K	T <sub>cu</sub> = 9 K
J = 9.5 K	J = 10.4 K
J' → 0 (> 0)	J' → 0 (> 0)
d = 12.65 Å	d = 12.65 Å

表2

表1: NiCl<sub>2</sub> 及び CoCl<sub>2</sub> の諸定数

表2: NiCl<sub>2</sub>-GIC 及び CoCl<sub>2</sub>-GIC の諸定数

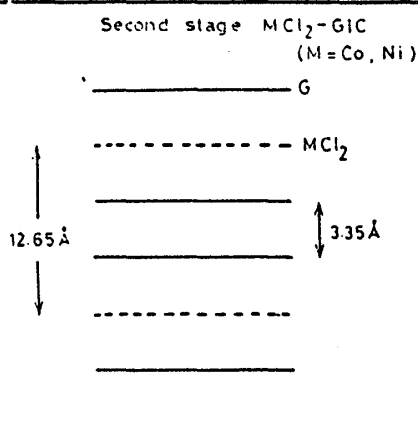


図1 第2ステージ MCl<sub>2</sub>-GIC (M=Ni, Co) の結晶構造。d=12.65 Å

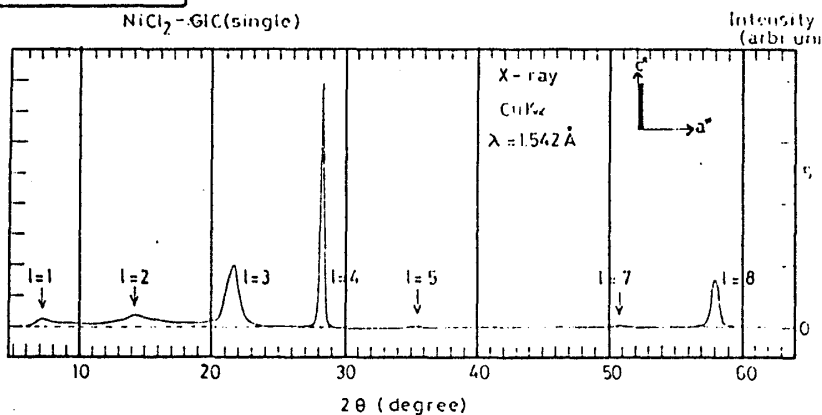


図2 第2ステージ NiCl<sub>2</sub>-GIC (単結晶) におけるX線散乱強度の q<sub>c</sub> 依存性。q<sub>c</sub> は散乱波数ベクトル q の c 面に垂直な方向の成分である。θ-2θ スキャン。T=300K。

氣的挙動を (i) 比熱, (ii) 帯磁率 及び (iii) 磁化を手段として詳しく調べた。ここでは、 $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$  (単結晶) 及び  $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$  (HOPG) の2つの試料についてのみその実験結果を報告する。尚これらの結果の大部分は、大阪大・基礎工の松浦基浩助教授及び村上洋一氏との共同研究によって得られたものである。

### §2. $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ (単結晶)

図2は実験に用いられた  $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$  (単結晶) の  $c^*$  方向のX線回折パターンである。この図より、試料がほぼ理想に近い第2ステージのGICであることがわかる。(図1にそのステージ構造を示す。) 我々は相転移点近傍での秩序化の様子を調べるため、SQUID磁束計を用いて、ほぼ零磁場 ( $3\text{ mOe}$  以下) で、帯磁率  $\chi^{aa}$  と自発磁化  $M_s$  の温度変化を測定した。<sup>4)</sup> 帯磁率は小振幅磁場 ( $1\text{ mOe}$ )、交流周波数  $10\text{ Hz}$  のもので、自発磁化は  $120\text{ mOe}$  で磁場中冷却した後高温に向かって測定したものである。図3において、帯磁率  $\chi^{aa}$  は  $T_{cl} = 18\text{ K}$  でピークをもち、さらに  $T_{cu} = 21\text{ K}$  で  $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$  (HOPG) ではなかった“肩”があらわれる。自発磁化についても高温でもり上り ordering の過程が2段階になっていることがわかる。図4は  $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$  (単結晶) の比熱  $C$  の温度依存性である。格子比熱と磁気比熱とを分離する目的で  $C/T$  vs  $T^2$  のプロットを示す。図5)  $T_{cl} = 18\text{ K}$  及び  $T_{cu} = 21\text{ K}$  近傍において磁気比熱に異常が認められる。表1に  $\text{NiCl}_2$ , また表2に  $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$  の磁氣的性質を一括して示す。

### §3. $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ (HOPG)

図5に第2ステージの  $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$  (HOPG) の零磁場下での帯磁率  $\chi^{aa}$  及び自発磁化  $M_s$  の温度変化を示す。<sup>5)</sup> 特徴的なことは帯磁率  $\chi^{aa}$  がピークをとる  $T_{cl} = 8\text{ K}$  より高温側で  $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$  (単結晶) と同様の“肩”をもちとわうことである。自発磁化においては、低温から  $T = 7.5\text{ K}$  付近までは単調に減少してくるが、 $T_{cl} = 8\text{ K}$  で谷となり再び増加しはじめる。  $T_{cu} = 9\text{ K}$  にピークをとり

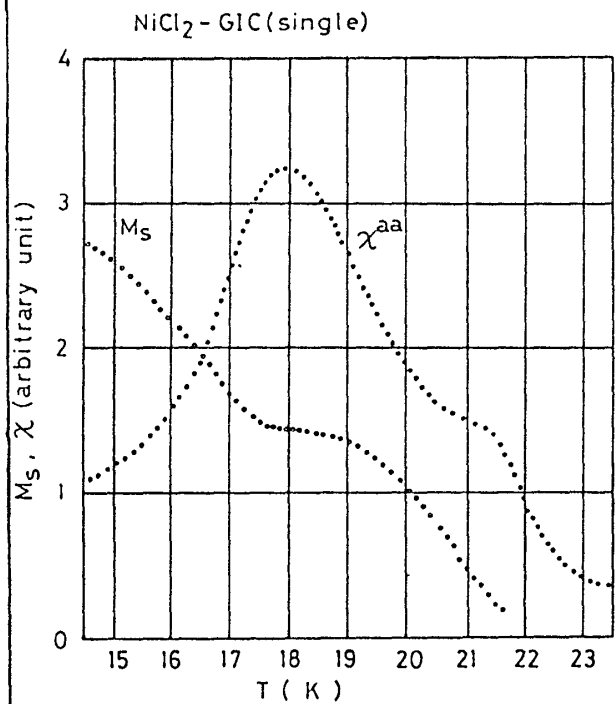


図3.  $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$  (単結晶) の零磁場下での、帯磁率と自発磁化の温度依存性。帯磁率は小振幅的起磁場  $1\text{ mOe}$ 、交流周波数  $10\text{ Hz}$  のものである。<sup>4)</sup>

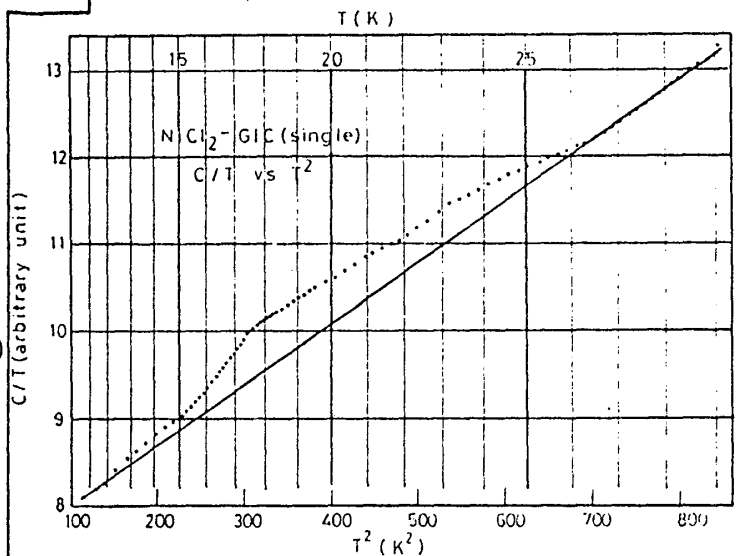


図4.  $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$  (単結晶) の比熱  $C$  の温度依存性。格子比熱と磁気比熱とを区別するために、 $C/T$  vs  $T^2$  のプロットを行った。

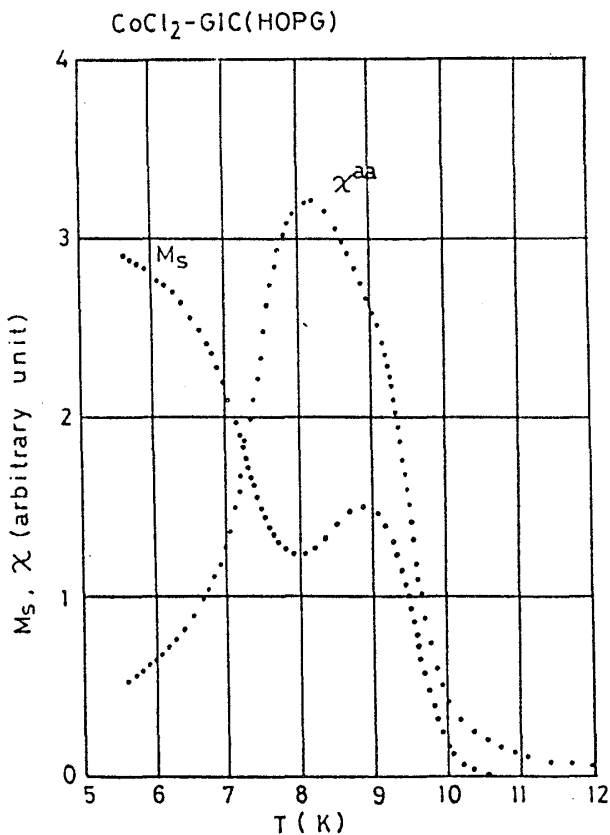


図5  $\text{CoCl}_2\text{-GIC(HOPG)}$  の零磁場下での帯磁率と自発磁化の温度依存性。<sup>5)</sup>

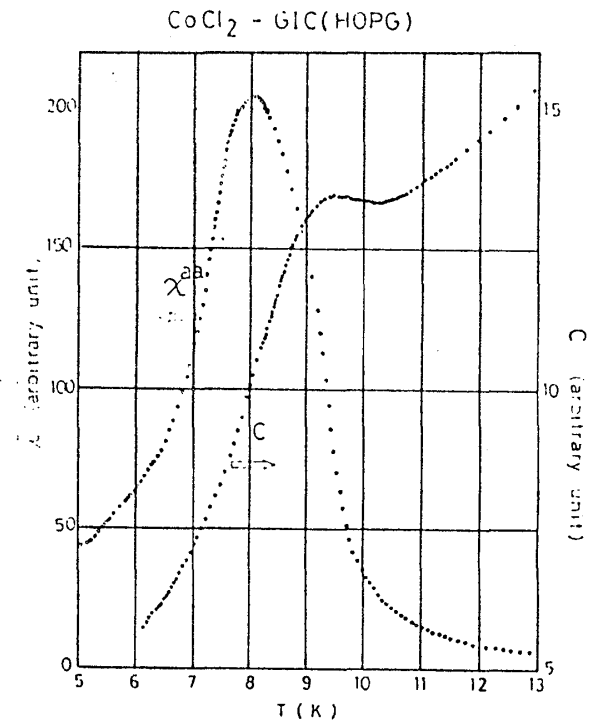


図6  $\text{CoCl}_2\text{-GIC(HOPG)}$  の比熱の温度依存性。

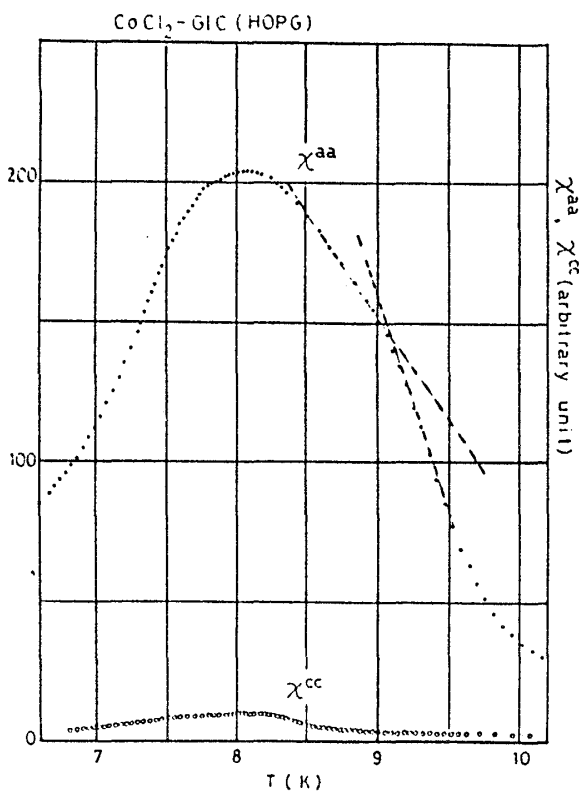


図7  $\text{CoCl}_2\text{-GIC(HOPG)}$  の  $\chi^{aa}$  及び  $\chi^{cc}$  の温度依存性。

その後また減少する。図6は  $\text{CoCl}_2\text{-GIC(HOPG)}$  の比熱の温度依存性である。比熱は帯磁率  $\chi^{aa}$  が肩をとる温度 ( $T_{cu} = 9\text{K}$ ) においてピークをとる。  $T_{cl} = 8\text{K}$  において比熱には何ら異常は認められない。図7は  $\text{CoCl}_2\text{-GIC(HOPG)}$  の帯磁率  $\chi^{aa}$  及び  $\chi^{cc}$  の温度変化である。図より  $T_{cl} \leq T \leq T_{cu}$  では  $\chi^{cc}$  は  $\chi^{aa}$  に比べて非常に小さい ( $\chi^{cc}/\chi^{aa} \sim 1/25$ ) ことがわかる。このことはこの物質のスピン系がXY的の振舞をすることを示唆している。図8は  $H \parallel c$ ,  $T = \text{一定}$  の下での  $\text{CoCl}_2\text{-GIC(HOPG)}$  の帯磁率  $\chi^{aa}$  の磁場依存性である。図8の  $\chi^{aa}$  のピーク位置 ( $H = H_p$ ) が  $T$  の増加とともに低磁場側にシフトすることがわかる。図9はピーク磁場  $H_p$  の値が  $T$  とともにどのように変化するかを示したもので、これはいわゆる "critical line" に相当している。この critical line の存在はすでに  $\text{K}_2\text{CuF}_x$  の場合に報告されている。<sup>9,10)</sup> critical line の存在は、

( $H=0$  の下で) (i)  $T < T_{cl}$  で

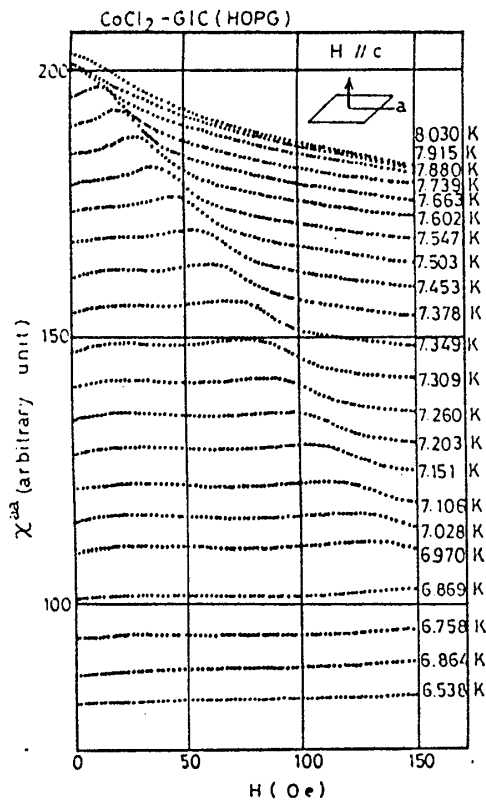


図 8

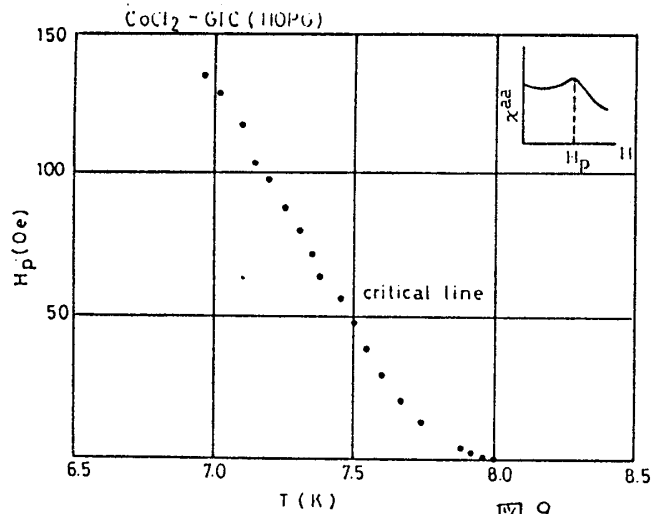


図 9

図 8 :  $\text{CoCl}_2\text{-GIC (HOPG)}$ ,  
 $H // c$  の下での,  $\chi^{aa} (\lim_{h \rightarrow 0} (\partial M^a / \partial h))$   
 の磁場依存性.  $T < 8.1 \text{ K}$ .

図 9 :  $\text{CoCl}_2\text{-GIC (HOPG)}$ . における  
 critical line の  $H\text{-}T$  依存性.

は系は強磁性状態をとること, (2) スピン系は XY 的な振舞をする, の 2 点を示唆している. 表 1 に  $\text{CoCl}_2$  の非表 2 に  $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$  の磁丸的性質を一括して示す.

#### § 4. まとめ

$\text{NiCl}_2$ -及び  $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$  の磁丸相転移において特徴的なことは,  $T_{cl}$  及び  $T_{cu}$  の 2 つの異なる温度で帯磁率, 比熱及び自発磁化に異常が認められるということである. 実験結果から  $T < T_{cl}$  では系が強磁性状態を, また  $T > T_{cu}$  では帯磁性状態をとることが容易に予想される. しかしながら  $T_{cl} \leq T \leq T_{cu}$  で系がどのような状態をとるかは今の所明らかではない. 可能性としては (i) 2D XY 相 (Kosterlitz-Thouless), (ii) 2D Ferrimagnetic state, などが考えられる. どのような相が実現しているかは  $\text{NiCl}_2$ -及び  $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$  (単結晶) の  $T_{cl} \leq T \leq T_{cu}$  での面内のスピン構造の決定によってはじめて結論できるものと考えられる. 現在, この面内スピン構造を決定するために  $\sigma$  polarised neutron を使った前方散乱の実験,  $\odot$  depolarization (散乱中性子の polarization analysis) の実験の準備が進められている.

- 1) Yu. S. Karimov and Yu.N. Novikov: JETP Lett. 19 (1974) 159. ( $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ ).
- 2) M. Suzuki and H. Ikeda: J. Phys. C14 (1981) L923. ( $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ ).
- 3) M. Elahy, C. Nicolini, G. Dresselhaus and G.O. Zimmermann: Solid State Commun. 41 (1982) 289. ( $\text{MCl}_2\text{-GIC}$ ).
- 4) M. Suzuki, H. Ikeda, Y. Murakami, M. Matsuura, H. Suematsu, R. Nishitani and R. Yoshizaki: ( $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ ) unpublished.
- 5) Y. Murakami, M. Matsuura, M. Suzuki and H. Ikeda: ( $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ ) unpublished.
- 6) K. Katsumata and K. Yamasaka: J. Phys. Soc. Jpn. 34 (1973) 346. ( $\text{NiCl}_2$ ).
- 7) M. T. Hutchings: J. Phys. C6 (1973) 3143. ( $\text{CoCl}_2$ ).
- 8) P.A. Lindgard, R. Birgeneau, J. Als-Nielsen and H.J. Guggenheim: J. Phys. C8 (1975) 1059. ( $\text{NiCl}_2$ ).
- 9) K. Hirakawa and K. Ubukoshi: J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981) 1909. ( $\text{K}_2\text{CuF}_4$ ).
- 10) M. Suzuki: submitted to J. Phys. Soc. Jpn. ( $\text{K}_2\text{CuF}_4$ ).