$NiCl_2$－黒鉛層間化合物の磁化

筑波大・物質[A]・物工[B]　寿栄松宏仁[A]，西谷龍介[A]，吉崎亮造[B]
お茶の水大・理[C]　鈴木正継[C]，池田宏信[C]

§1　はじめに

黒鉛層間化合物（GIC）はインターカラントの面内構造を保ったまま，層間距離をステージ数によって自由に制御できるという特徴をもっている。これは次元性を制御できる点で重要であり，特に磁性イオンを含む化合物においては非常に興味深い性質をもつことが期待される。現在，ステージ制御が可能な磁性GICとしては，$FeCl_2$, $FeCl_3$, $NiCl_2$, $CoCl_2$ などの鉄族塩化物の層間化合物が知られている。これらは，層間相互作用（J'）が黒鉛層によって大きく弱められるため，2次元性の強い性質（磁性イオン間の）をもち，面間（J'）／面内（J_0）相互作用比は 10^{-3} 程度になる。最近の研究（Karimovら，鈴木ら，Elahyら）では，これら鉄族塩化物GICには，共通して2つの相転移が認められた。この相転移温度 T_{c1}，および T_{c2} はステージに依存せず（第1表）相転移が面内構造に主として依存する2次元（2D）的な性格が強いことを示している。

この2つの相転移にたいし，Karimovら，および鈴木らは，$T<T_{c1}$ で強磁性，$T_{c1}<T<T_{c2}$ で2DXY型強磁性，$T_{c2}<T$ で常磁性となることを示唆した。この2DXY強磁性体は，理論的には Kosterlitz および Thouless(KT) によって議論され，スピン渦が形成され，$\chi\to\infty$，自発磁化 $M_s=0$ で特徴づけられることが指摘された。

この研究では，これら磁性GICが温度領域 $T_{c1}<T<T_{c2}$ ではたして，このようなXY型2D磁性体の特性をもつかどうかを明らかにするため，詳細な磁化測定を行なった。

第1表，磁性GIC's の転移温度.

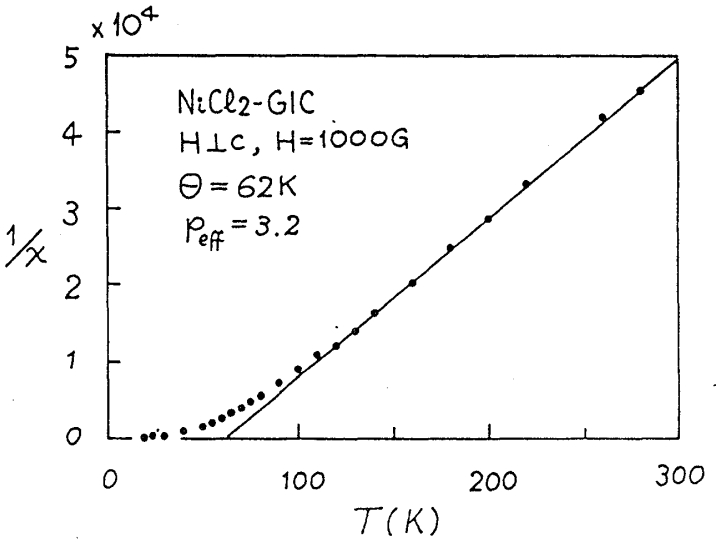
INTERCALANT.	STAGE	T_{c1}	T_{c2}
$FeCl_3$	2	1.68 K	1.71 K
$CoCl_2$	1	8.1	9.05
	2	7.6	7.8
$NiCl_2$	2	17.3	19.4 鈴木ら
	2	18.1	20.1 Karimovら
	3	17.8	18.2
	5	17.8	18.2

§2．実験結果および考察.

$NiCl_2$－GICは単結晶および高配向黒鉛を母材として合成された。これらはX線回折によって第2ステージと同定された。磁化の測定はH⊥C配置で行われた。高配向黒鉛を用いた結晶の磁化の様子は単結晶のそれとほとんど変らない。ここでは単結晶試料についての結果を述べる。（T_{c1}, T_{c2} 近傍の低磁場での挙動をのぞいて）

2．1　常磁性磁化

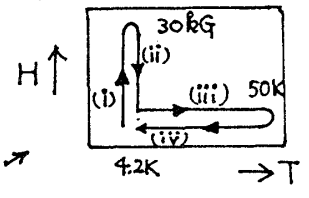
高温における磁化は第1図に示すように T>120K で Curie-Weiss 則に従い Θ=62K, 有効磁気モーメント $p_{eff}=3.2$ と求められた。このNiCl₂-GICのΘは、NiCl₂自身のそれ、68Kにほぼ等しく、面内相互作用が主要であり、その大さにに余り変化のないことを示している。一方 p_{eff} は Ni^{2+} のそれにほぼ等しく、Ni原子はGIC中でも2価となっていることがわかる。



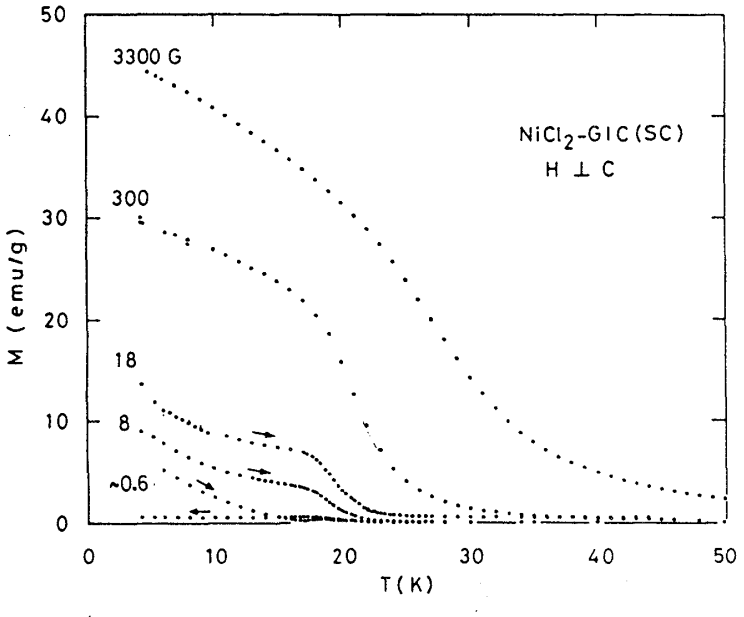
第1図, NiCl₂-GICの常磁性領域の磁化.

2.2. 転移温度近傍での磁化

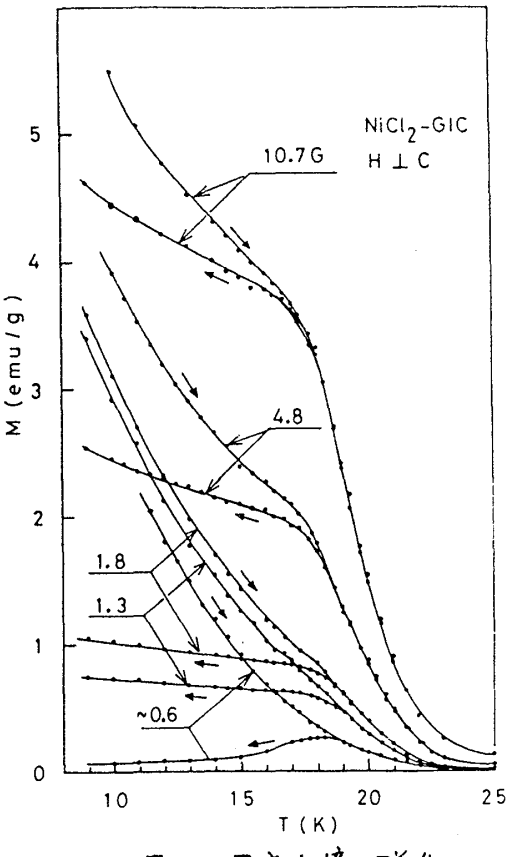
低温における磁化の温度依存性を第2図(b),(c)に示す。これらの温度依存性は、第2図(a)に示すような過程、すなわち、i) 4.2Kで磁場を一度30.0kGにあげて、次にii) 規定の磁場に減少させたのち、iii) 温度を上昇させる。完全に常磁性領域に達したのち、iv) 磁場をそのままに温度を降下させる(磁場中冷却)。



第2図(a)



第2図(b) 磁化の温度依存性.



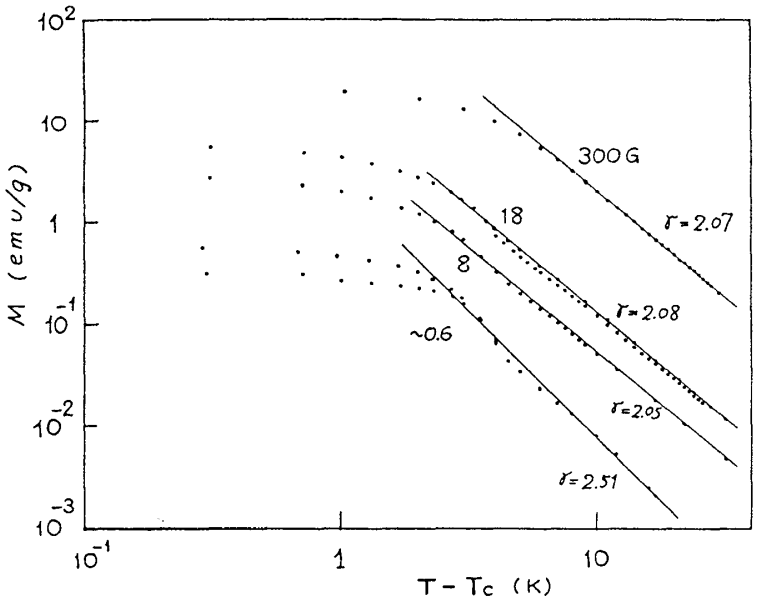
第2図(c) 転移温度近傍の磁化.

従来の研究では $T_{c1}=17.3$ K, $T_{c2}=19.4$ Kであり，この臨界温度の近傍に磁化の急激な減少がみられるが，そのみかけの転移温度は磁場に強く依存している。(たとえば，H = 3300 G では，30 K 以上に転移点があるようにみえる) 第2図の磁化測定過程では，温度上昇時の磁化は $M = \chi H + M_S$ と表わされ，一方温度下降時の磁化は，低磁場では，χH に等しくなる。このため M_S はこれら2つの温度依存性の差として表わされるが，第2図(c)に示すように，約 18.7 K で M_S は消滅する。この温度は T_{c1} に相当するものと考えられる。温度下降時の磁化($M \sim \chi H$)は $T<18$ K でプラトー，$T>18$ K で急激に減少する。しかし，最少磁場($H \simeq 0.6$ G)での磁化の温度依存性は $H>1$ G でのそれと様子が異なる。すなわち $T=18\sim19$ K に最大値をもつ。これは，KT理論から期待される $\chi \to \infty$ の可能性を示唆するものと思われる。

$T \gtrsim 20$ K での温度依存性は第3図に示すように，$|T-T_c|>2$ K で

$$M \sim \chi \sim (T-T_c)^{-\gamma}, \qquad \gamma = 2.05 \sim 2.08$$

と表わせる。これは鈴木らの交流帯磁率の結果によく一致している。KTによると，$\chi \sim \exp(b\,t^{-1/2})$; $t = T/T_{c2} - 1$，と表わせるが，上の依存性は，この表現によっても，よく表わすことができる。



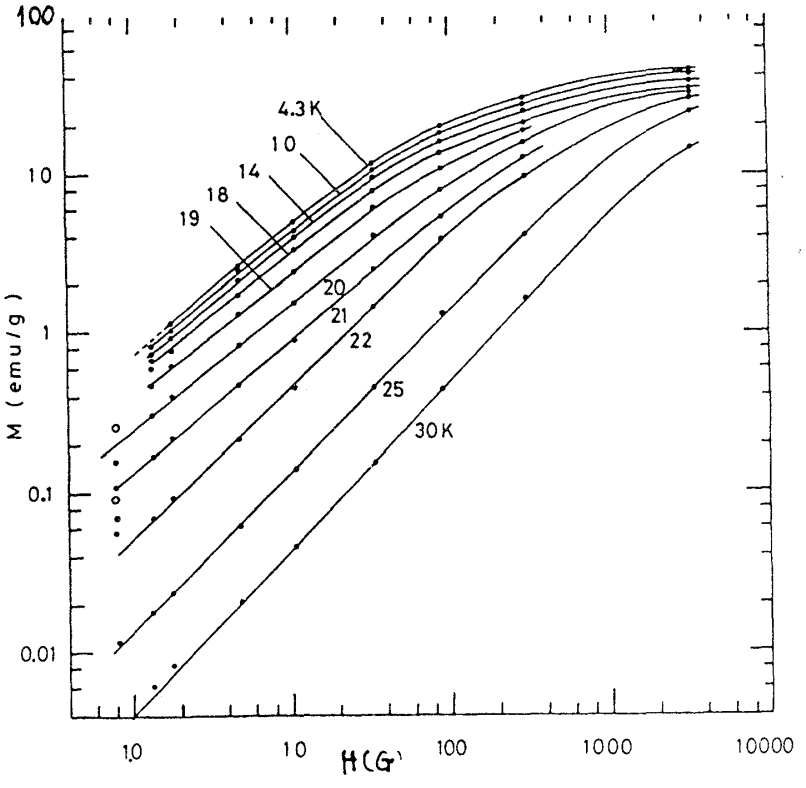
第3図

$T > T_{c2}$ での磁化の温度依存性.

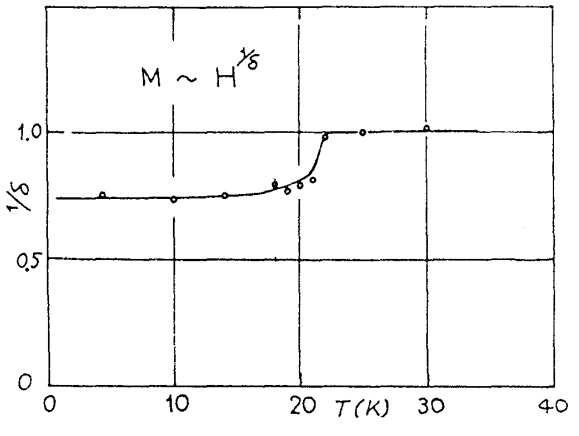
2. 3 磁場依存性

第4図に各温度で(iv)過程で測定された磁化の磁場依存性を示す。この特徴は，低磁場では $M \propto H^{1/\delta}$ と表わされ，高磁場で飽和することである。$T \gtrsim 22$ K では，$1/\delta = 1$ であるのにたいし，$T<22$ K では第5図に示すように，$1/\delta \sim 0.75$ に近ずく。$1/\delta$ が $18<T<22$ K で急激に変化する様子は Karimou らの結果に一致してい

る。しかし、$T < T_{C1}$ における値は Kavimou らの結果 0.5 とは異なる。高磁場での飽和値 M～40 emu/g は、$\mu_{eff} \sim 2$ に相当する。



第4図
磁化の磁場依存性



第5図
磁化の磁場依存性の指数 1/δ の温度変化
（M ～ H^1/δ）

§3. 結論

単結晶 $NiCl_2$-GIC（第2ステージ）の磁化測定の結果、次の特徴が明らかとなった。

1. Curie-Weiss 温度 $\Theta = 62$ K であり、Curie 定数からは $\mu_{eff} = 3.2$ となり、Ni は2価で存在する。
2. 自発磁化は $T_{C1} \leqq 18.7$ K で存在する。

3. 低磁場($H \lesssim 1$ G)では、Mは18～19Kにピークをもつ
4. $T \geq 20$ Kでは、Mの温度依存性は $M \sim t^{-\gamma}$, $\gamma = 2.05 \sim 2.08$ と表わせる。
5. Mの磁場依存性 $M \propto H^{1/\delta}$ は $T > 22$K で $\delta = 1$ であるのにたいし、$T \lesssim 18$K では $\delta = 4/3$ となる。
6. 以上の結果から、$18 \lesssim T \lesssim 22$ Kの領域に、KT理論の特徴をもつ相が存在する可能性のあることが明らかとなった。

なお、単結晶黒鉛は、東芝セラミック(株)から提供されたものであり、同社 松尾、小山、上嶋の各氏に感謝する。