

Title	NiCl ₂ -黒鉛層間化合物の磁化(インターカレーションの機構と物性(第2回),科研費研究会報告(1981年度))
Author(s)	寿栄松, 宏仁; 西谷, 龍介; 吉崎, 亮造; 鈴木, 正継; 池田, 宏信
Citation	物性研究 (1982), 38(3): A12-A16
Issue Date	1982-06-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/90680
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

NiCl₂ - 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, 吉崎亮彦^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)はインターカレ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あり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、FeCl₂, FeCl₃, NiCl₂, CoCl₂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(J₀)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Tc₁, およびTc₂はステージに依存せず(表1)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 < Tc₁ で強磁性、Tc₁ < T < Tc₂ で2DXY型強磁性、Tc₂ < T で常磁性と示した。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、 $\alpha \rightarrow \infty$, 自覚磁化Ms = 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Tc₁ < T < Tc₂で果たして、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。

表1, 磁性GIC'sの転移温度.

INTERCALANT	STAGE	Tc ₁	Tc ₂
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
	2	18.1	20.1 Karimov
	3	17.8	18.2
	5	17.8	18.2

§ 2. 実験結果および考察.

NiCl₂-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2ステージと特定された。磁化の測定はH₁C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わらない。ここでは単結晶試料についての結果を述べる。(Tc₁, Tc₂近傍の低磁場での挙動をのぞいて)

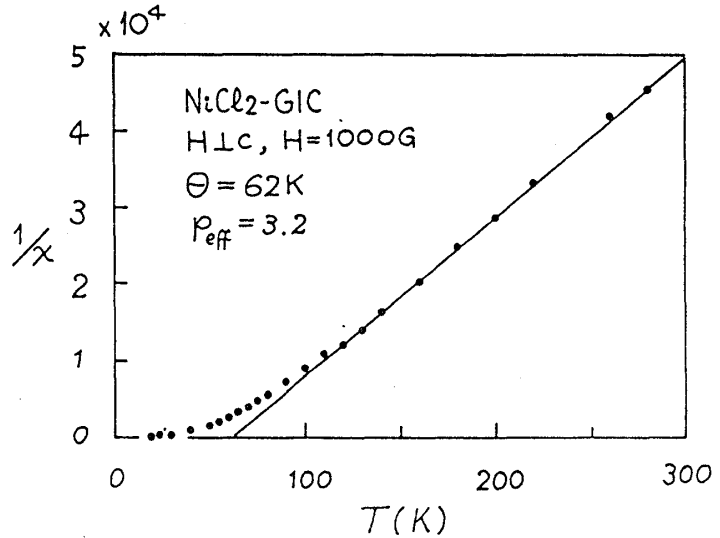
2.1 常磁性磁化

高温における磁化は第1図に示すように $T > 120\text{K}$ で Curie-Weiss 則に従い

$\Theta = 62\text{K}$, 有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}} = 3.2$ と求められた。

この $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ の Θ は, NiCl_2

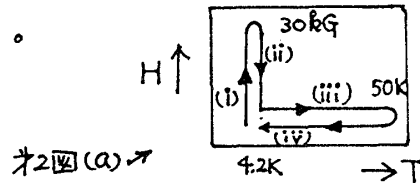
自身のそれ, 68K にほぼ等しく, 面内相互作用が主要であり, その大
 丈に余り変化の無いことを示して
 いる。一方 μ_{eff} は Ni^{2+} のそ
 れにほぼ等しく, Ni 原子は GIC
 中でも2価となっていることがわか
 る。



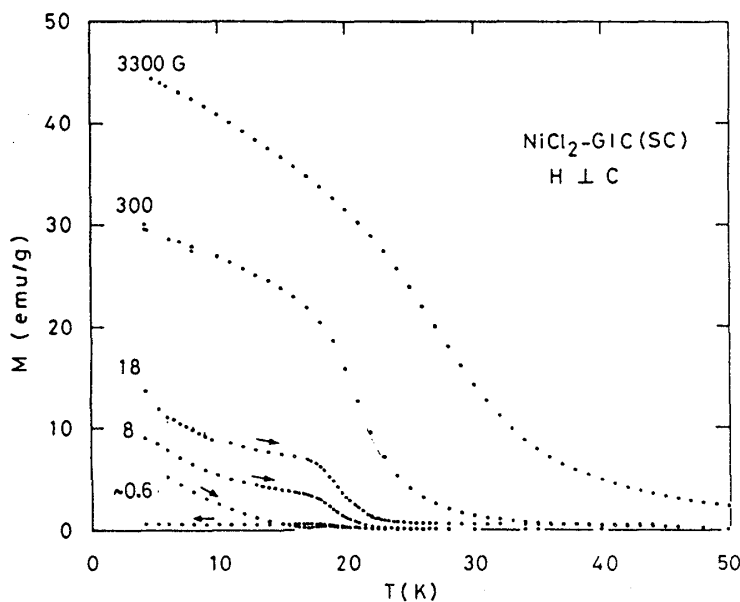
第1図, $\text{NiCl}_2\text{-GIC}$ の常磁性領域の磁化。

2.2. 転移温度近傍の磁化

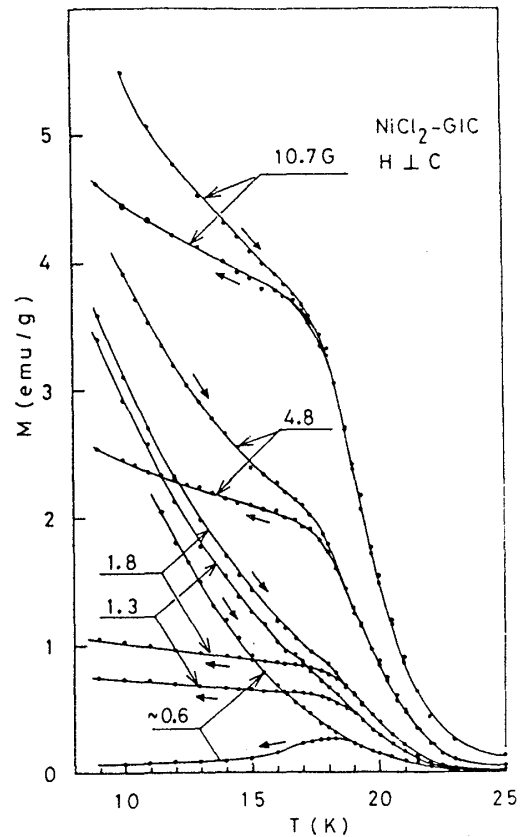
低温における磁化の温度依存
 性を第2図(b),(c)に示す。これ
 らの温度依存性は第2図(a)に示す
 ような過程, すなわち, i) 4.2K で
 磁場を一度 30.0kG にあげて, 次に
 ii) 規定の磁場に減少させたのち,
 iii) 温度を上昇させる。完全に常磁性領域に達したのち, iv) 磁場をそのままに温度を低下
 させる(磁場中冷却)。



第2図(a) →



第2図(b) 磁化の温度依存性。



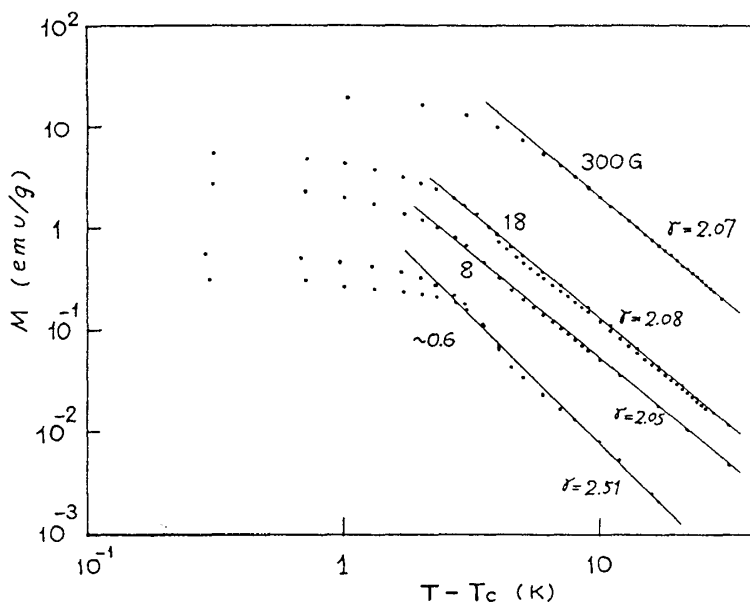
第2図(c) 転移温度近傍の磁化。

従来の研究では $T_{c1} = 17.3 \text{ K}$, $T_{c2} = 19.4 \text{ K}$ 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 $H = 3300 \text{ G}$ 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 $T < 18 \text{ K}$ でプロト-, $T > 18 \text{ K}$ で急激に減少する。しかし, 最少磁場 ($H \approx 0.6 \text{ G}$) での磁化の温度依存性は $H > 1 \text{ G}$ でのそれと様子が異なる。すなわち $T = 18 \sim 19 \text{ K}$ に最大値をもつ。これは, KT 理論から期待される $\chi \rightarrow \infty$ の可能性を示唆するものと思われる。

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

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

と表わせる。これは鈴木らの交流磁率の結果によく一致している。KTによれば, $\chi \sim \exp(b \tau^{-1/2})$; $\tau = T/T_{c2} - 1$, と表わせば, 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。



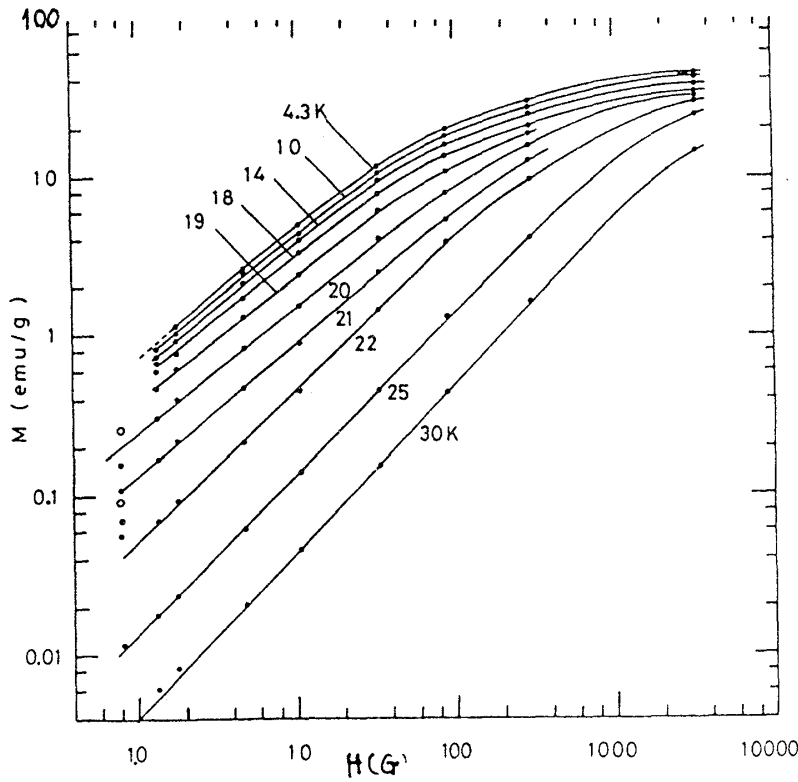
第3図

$T > T_{c2}$ での
磁化の温度依
存性。

2.3 磁場依存性 (iv)過程で

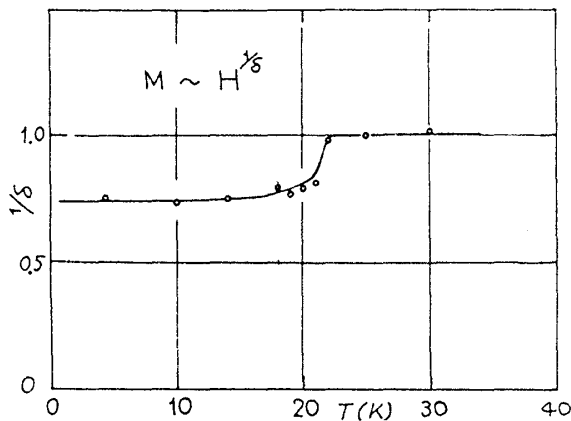
第4図に各温度で測定された磁化の磁場依存性を示す。この特徴は, 低磁場では $M \propto H^{1/8}$ と表わされ, 高磁場で飽和することである。 $T \geq 22 \text{ K}$ では, $1/8 = 1$ であるのに対し, $T < 22 \text{ K}$ では 第5図に示すように, $1/8 \sim 0.75$ に近づく。 $1/8$ が $18 < T < 22 \text{ K}$ で急激に変化する様子は Karimov らの結果に一致してい

る。しかし、 $T < T_{C1}$ に不ける値は Kavimou の結果 0.5 と異なる。高磁場での飽和値 $M \sim 40 \text{ emu/g}$ は、 $\mu_{\text{eff}} \sim 2$ 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 $1/8$ の温度変化。

($M \sim H^{1/8}$)

S3. 結論

単結晶 $\text{NiCl}_2 \cdot \text{GIC}$ (オクテラ-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 $\Theta = 62 \text{ K}$ であり、Curie 定数からは $\mu_{\text{eff}} = 3.2$ となり、Ni は 2価で存在する。
2. 自発磁化は $T_{C1} \leq 18.7 \text{ K}$ で存在する。

3. 低磁場 ($H \lesssim 1 \text{ G}$) では, M は $18 \sim 19 \text{ K}$ にピークをもつ
4. $T \geq 20 \text{ K}$ では, M の温度依存性は $M \sim T^{-\delta}$, $\delta = 2.05 \sim 2.08$ と表わせる。
5. M の磁場依存性 $M \propto H^{1/\delta}$ は $T > 22 \text{ K}$ で $\delta = 1$ であるのに対し, $T \leq 18 \text{ K}$ では $\delta = 4/3$ となる。
6. 以上の結果から $18 \lesssim T \lesssim 22 \text{ K}$ の領域に, KT理論の特徴ともう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, 東京セラミック(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。