

## 酸素単分子層結晶の磁気相転移

東京大学理学系研究科 村上洋一、壽榮松宏仁

## 1. はじめに

黒鉛上に物理吸着した酸素分子（スピン  $S = 1$  を持つ）は、2次元格子を組み、酸素分子間には反強磁性的な直接交換相互作用が働くので、純粋な2次元反強磁性体を形成する。単分子層領域においては、低密度相（ $\delta$ 相）と高密度相（ $\varepsilon$ 相と $\zeta$ 相）が現われる。 $\delta$ 相では、酸素分子軸は黒鉛面に平行になっており、面心長方格子を作る。一方、 $\zeta$ 相では酸素分子軸は黒鉛面に垂直になっており、三角格子を作っている。これらの酸素分子層は、黒鉛層との相互作用の弱さを反映して、すべて黒鉛層と非整合格子を作っている。 $\zeta$ 相は  $T = 11.9$  Kで三角格子が歪んだ $\varepsilon$ 相に相転移をする。ここでは、この高密度相の $\varepsilon$ - $\zeta$ 相転移に焦点を絞って報告する<sup>1)</sup>。

$\varepsilon$ 相のスピンハミルトニアンは次式のように書ける。

$$H = -2 \sum_{i < j} J_{ij} S_i \cdot S_j - \sum_i D_1 S_{X_i}^2 + \sum_i D_2 S_{Y_i}^2 \quad (1)$$

ここで、第1項は酸素分子間の直接交換相互作用（交換磁場  $H_E = 2 \text{ MOe}$ ）、第2項は磁気双極子相互作用に起因する容易軸型異方性で  $H_{D_1} = 1 \text{ KOe}$ 、第3項は分子内の容易面型異方性で  $H_{D_2} = 18 \text{ KOe}$  程度である。このように、この系は小さな異方性を持った、2次元ハイゼンベルグ反強磁性体のモデル系と考えられる。その結晶構造は、x線回折<sup>2)</sup>により詳しく調べられたが、磁氣的性質は先駆的な中性子回折実験<sup>3)</sup>以来ほとんど研究されていない。我々は、初めて帯磁率測定によって磁気相転移に伴う異常を観測し<sup>4)</sup>、中性子回折実験により明瞭な磁気散乱の測定に成功した<sup>5)</sup>。これより、2次元（スピン1）反強磁性長距離秩序の存在が明らかになった。

## 2. 実験

吸着基盤として、黒鉛をマイクロに剥離して有効表面積を大きくしたグラフォイールを用いた。酸素分子層の層状成長は、酸素蒸気圧を測定することによって確かめることができる。よい結晶性の試料を作製するためには、その融解転移点上で十分アニールすることが必要である<sup>4)</sup>。帯磁率測定にはSQUID磁束計が用いられた。中性子回折実験は高エネルギー物理学研究所パルス中性子実験施設と原子力研究所内東大物性研（冷中性子回折装置）で行なった。冷中性子（入射中性子波数は磁気散乱に対して  $ki = 1.40$ 、核散乱に対して  $ki = 1.55$ ）は黒鉛基盤からの多重散乱を避けるために用いられた。

## 3. 結果と議論

3-1. 反強磁性相転移（ $\varepsilon$ - $\zeta$ 相転移）

各酸素被覆率における直流帯磁率（磁場  $H = 10 \text{ KOe}$ ）の温度依存性が測定された。図1は単分子層領域での転移点  $T_N$  ( $11.9 \pm 0.1 \text{ K}$ ) 近傍における結果を示す。点●、■はそれぞれ黒鉛層面内方向と面に垂直方向の帯磁率を示している。それらは  $T_N$  以下で

急激に減少し、明らかな異方性を持っている。この異常は高密度単分子層においてのみ観測される。このことより、 $\epsilon$ 相は磁気長距離秩序相であることが示唆される。基盤のモザイクと面内のランダムな配向を考慮して、酸素単分子層の平行帯磁率 $\chi_{\parallel}$ と垂直帯磁率 $\chi_{\perp}$ を求めたものがそれぞれ点○、□印によって示されている。 $T_N$ 直下で $\chi_{\parallel}$ は急激ではあるが連続的に減少する。通常の反強磁性体から期待されるように $T=0$ に向かってゼロにならず、大きな帯磁率を残したままである。この大きな残留帯磁率が何を意味するのか現在のところ分かっていない。一方、 $\chi_{\perp}$ は、 $T_N$ 以下で僅かに減少した後、温度の減少と共に増加する。図中実線で示したものは、高橋らによる $S=1$ の2次元正方格子ハイゼンベルグ系のスピン波理論から求められたものである。相互作用の大きさは固体酸素における $J$ の分子間距離依存性から評価した、 $J=27.5$  K という値を用いた。 $\chi_{\perp}$ の小さな温度変化を除けば、絶対値はよく一致している。これは、スピン波理論が純粋な2次元系においてもよく成立していることを示している。また、 $\epsilon$ 相における高磁場 $\chi_{\parallel}$  ( $H < 5.5$  T) の測定からスピフロップ転移が $H=6$  T付近で起こると考えられる。このことも、 $\epsilon$ 相が長距離磁気秩序を持っていることを示している。

図2は単分子層の $\epsilon$ 相 ( $T=7.0$  K) における酸素単分子層からの中性子回折スペクトルを示している。 $q=2.18, 2.30$ でのピークは、核散乱ピーク(11), (20)に対応している。一方、 $q=1.15$ でのピークは、ちょうど $(1/2)q(20)$ になっており、図3に示した様なスピン配置における酸素分子スピンによって、中性子が磁氣的に散乱された磁気散乱ピーク(10)である。核散乱、磁気散乱ピークともに高波数側に裾を引くラインシェイプを持っている。このラインシェイプは、逆格子空間において2次元長距離秩序が与えるブラッグロッドの粉末平均(ワーレン関数)としてよくフィットすることができる(図2中実線)<sup>6)</sup>。これより $\epsilon$ 相は2次元反強磁性的長距離秩序を持っていることが明らかになった。図4は、磁気散乱積分強度から求められたスタガード磁化の温度依存性を示している。 $T_N=11.9$  Kにおいて、磁化の急激な現象が見られる。 $T_N$ 近傍の磁化を2次元イジングモデルによってフィットしたものが図中の実線である。磁気秩序は、面内の小さなイジング的異方性によって起こっていると考えられるので、もし格子歪みが高温まで保たれるとすると、この実線に従って、 $T=12.8$  K付近に磁気転移点を持つと考えられる。また、核散乱ピーク(11),(20)のスプリット巾も $T_N$ において飛びを示すことが観測された。これらの結果より、この $T_N$ での磁気相転移は、格子歪みを伴った1次相転移であることが明らかになった。このことは、以前のx線回折実験の結果と一致しているが、中性子回折の結果とは矛盾している。

一方、Duparcらはモンテカルロ法によって、この磁気相転移を再現することに成功した<sup>7)</sup>。彼らはハミルトニアンとして、(1)のスピンハミルトニアン $H$ に加えて、酸素分子間のファン・デル・ワールス相互作用、基盤との相互作用、酸素分子間の4重極相互作用、基盤を介した酸素分子間の相互作用を考えた。彼らが得た構造及び磁気構造は実験的に求められたものと一致し、 $T_N$ で $H$ が不連続に変化している。この相転移は長距離磁気秩序形成による磁気エネルギーの利得が、格子歪みによる弾性エネルギーなどの損失を上回る事によって、引き起こされたものであることがわかった。

### 3-2. スピンの収縮

中性子磁気散乱ピークと核散乱ピークの比より平均スピンの大きさ  $\langle S_z \rangle$  を求めることができる。その結果、 $T=0$  への外挿値として、 $\langle S_z \rangle = 0.61 \pm 0.09$  と求められた。酸素スピンは  $S=1$  であるのでこの値は、約 40% もスピンが収縮していることを示している。最近 2 次元ハイゼンベルグ系  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  においては、やはり 40% 程度のスピン収縮が報告されているが、これは  $S=1/2$  であるため、量子効果によるゼロ点スピン収縮であると考えられている<sup>8)</sup>。一方、 $S=1$  の系ではそれほど大きな量子効果はなく、ゼロ点スピン収縮は約 20% 程度であると考えられている<sup>9)</sup>。現在のところ、残りの 20% のスピン収縮の原因は、この系に内在するフラストレーション効果から来ているのではないかと推測している。というのは、第 2 近接酸素分子間のスピン配列は平行になっており、磁気的エネルギーを損している。(第 2 近接間の相互作用の大きさは、第 1 近接間のものの約半分であると見積られる。) もし、酸素分子軸が、静的あるいは動的に傾くことが起これば、このフラストレーションは減少するだろう。その時、 $\langle S_z \rangle$  は収縮したかのように観測される。実際、最近の X 線近吸収端構造の実験によると、酸素分子軸は僅かに傾いていることが報告されている<sup>10)</sup>。

### 3-3. 第 2 層目酸素分子層の磁気秩序

帯磁率測定より、 $T_N$  での帯磁率の変化量の酸素被覆率依存性は、 $\epsilon$  相の第 1 層目酸素分子層の融解転移での帯磁率の変化量と一致しているが、第 2 層目のものとは無関係であることが分かった。このことは、 $\epsilon$  相第 1 層目は磁気秩序化するが、第 2 層目は秩序化していないことを示唆している。中性子回折実験からもこの事実は確認された。即ち、 $T_N$  以下においても、第 2 層目からの核散乱ピークの分裂は観測されず、格子歪みは起こっていない。また、磁気散乱強度は第 1 層が完成するとほぼ一定になり、2 層目成長に伴う強度の増大は観測されなかった。これらのことより、 $T_N$  以下において第 2 層目酸素分子層は磁気的長距離秩序を持っていないことが明らかになった。 $\zeta$  相での格子定数は第 1 層目と第 2 層目でほぼ等しい事より、第 1 層目の磁気秩序には、黒鉛基盤を介した相互作用が重要な役割を果たしていると考えられる。実際、黒鉛とほぼ同じ結晶構造を持つが電子構造の違うボロンナイトライド (h-BN) 上に吸着した酸素分子層では、黒鉛上のものとは違い、高密度相だけでなく低密度相領域においても磁気秩序相が実現している事が、最近の研究から分かってきた<sup>11)</sup>。

## 4. まとめ

2 次元ハイゼンベルグ反強磁性体のモデル系である酸素単分子層の長距離磁気相転移を  $T_N = 11.9 \pm 0.1 \text{ K}$  において帯磁率、中性子回折測定により観測することに成功した。帯磁率は  $T_N$  以下の温度で異方性を示し、垂直帯磁率はスピン波理論によりよく説明される。中性子回折磁気散乱ピークは、2 次元系固有のラインシェープを示し、それから求められる平均スピン値は約 40% もの大きなスピン収縮を起こしている。一方、第 2 層目の酸素分子層は、 $T=2.0 \text{ K}$  まで磁気長距離秩序は観測されなかった。

## 参考文献

- 1) 村上洋一、壽榮松宏仁: 日本物理学会誌 49 (1994) 563.

- 2) P.W.Stephens, et al.: Phys.Rev.Lett. **45** (1980) 1959.; P.A.Heiney, et al.: Surf.Sci. **125** (1983) 539.; S.G.J.Mochrie, et al.: Surf.Sci.**138** (1984) 599.; K.Morishige, et al.: Surf.Sci. **192** (1987) 197.
- 3) M.Nielsen and J.P.McTague: Phys.Rev. **B19** (1979) 3096.
- 4) H.Suematsu and Y.Murakami: J.Magn.Magn.Mater. **90&91** (1990) 749.  
Y.Murakami and H.Suematsu: Surf.Sci. **242** (1991) 211.
- 5) I.N.Makundi, et al.: Doctor Thesis ( 東京大学, 1993).
- 6) P.W.Stephens, et al.: Phys. Rev. **B 29** (1984) 3512.
- 7) O.M.B.Duparc and R.D.Etters: J.Chem.Phys. **86** (1987)1020.
- 8) K.Yamada, et al.: Solid State Commun. **64** (1987) 753.
- 9) E.Manousakis: Rev.Modern Phys.**63** (1991) 1.
- 10) R.J.Guest et al.: Surf.Sci. **269/270** (1992) 432.
- 11) T.Shibata et al.: Master Thesis ( 東京大学, 1993).

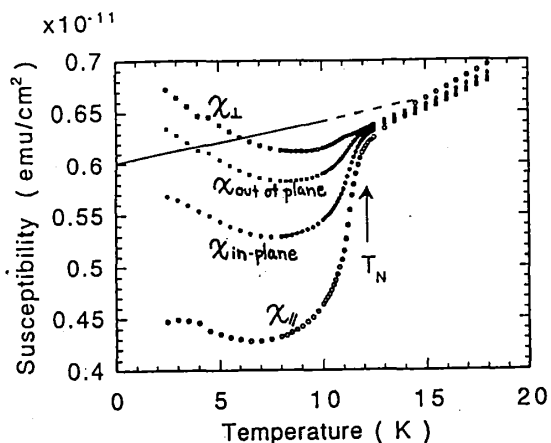


図1 高密度単分子層の帯磁率の温度依存性 (磁場H=10 KOe)。  
●: 黒鉛面内方向の帯磁率、■: 黒鉛面に垂直方向の帯磁率、○: 平行帯磁率、□: 垂直帯磁率。  
実線はスピン波理論から求められたもの。

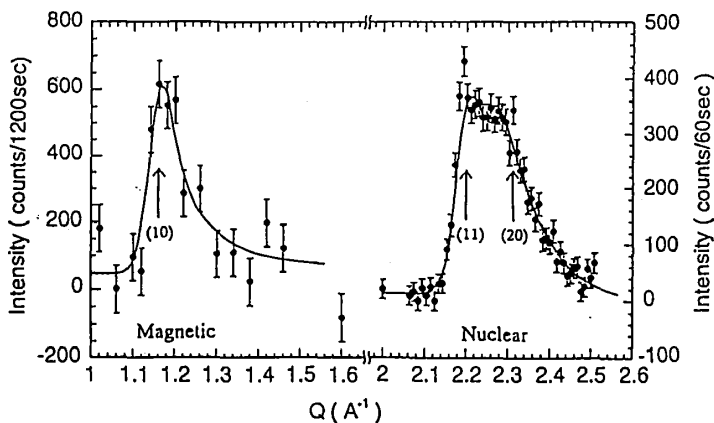


図2 単分子層のε相 (T=7.0 K) における中性子回折スペクトル。磁気散乱 (10) と核散乱 (11) (20) が示されている。

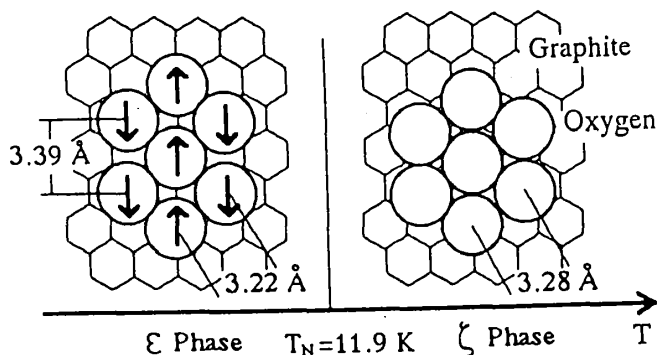


図3 ε、ζ相における酸素格子及びスピンの上面図。

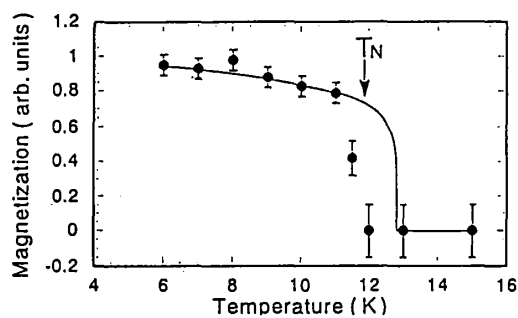


図4 磁気散乱積分強度から求められたスタガード磁化の温度依存性。実線は2Dイジング系のもの。