

黒鉛層間化合物のスピ秩序化と非線型応答

京都工芸繊維大学工学部 萩原 亮, 三好清貴, 松浦基浩

§ 1. はじめに

完全結晶を理想系と考えるとき、構造の乱れは状況を複雑化する悪しき要因と見られがちである。しかし、乱れを積極的に利用することによって、新しい物性を開拓し制御することは、応用分野では既に不可欠の手法となっている。よく知られるのが、強磁性体や第2種超伝導材料におけるピンニングセンターの役割であり、また、セラミクス材料も不均一構造をうまく利用して多彩な特性を引き出している好例である。したがって、こうした構造的乱れを伴う系に特有の秩序化の法則を明らかにし基礎づけることは、今や物性物理の重要課題といえる。しかしその実験的アプローチには、相転移の追跡に適した物質と測定量の選び方の困難がある。系の乱れた内部構造は、正確に把握できず、またそれが観測量の臨界現象を鈍化させることも多いためである。本研究では、非線型磁化率による黒鉛層間化合物(GIC)の秩序化過程の観測が、これにこたえる指針を与えることを紹介する。ポイントは、(1) GICの内部の乱れはクラスター構造によって特徴づけられるが、これが比較的よく解明されていること、(2) 観測量とする非線型磁化率の臨界点における特異性は、線型磁化率より顕著に現われること、の2つの事実にある。

$\text{CoCl}_2\text{-GIC}(\text{stage } 2)$ は、2次元(2D)三角格子配列をとる Co^{2+} 層が数百~千Åのクラスター(島)状になって炭素層間に挟まれた構造をもつ(図1)。¹⁻²⁾ その磁気相転移は、磁化および中性子散乱の測定等によって既に詳しく調べられており²⁻⁷⁾ 「常磁性 \leftrightarrow 島内2D強磁性秩序 \leftrightarrow 島間3D秩序」のような2段階の秩序化を示すことがほぼ明らかにされている。³⁻⁵⁾ 特に興味深いのが、島内の真の2D長距離秩序が実現し、島内と島間の双方の揺らぎが共存する中間状態であり、本稿でもこの中間相の描像を、主として非線型応答に現れる動的効果に基づいて考察する。

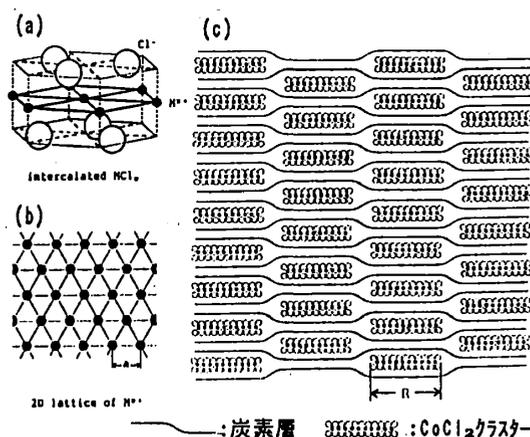


図1. $\text{CoCl}_2\text{-GIC}(\text{stage-2})$ の構造。(a) 挿入物質層の構造。(b) 磁性イオン Co^{2+} の2次元格子配列 ($a=3.56\text{\AA}$)。 (c) 第2ステージでの島状クラスター構造の模式図。

§ 2. 非線型磁気応答 - 秩序化過程のプロープとして -

非線型磁化率は、磁化を印加磁場 H で展開したときの高次項の係数であり、自由エネルギーの H による高階微分の支配項に対応する量である。ただし、実際の測定量をこれに対応させる際には、いくつかの注意すべき問題が生じる。ここではこうした実測上の諸問題を含めて概説する。

秩序状態で自発磁化 m_0 が現われる場合も考慮し、磁化 M の展開式を次のように表わす。

$$M(H) = m_0 + \chi_0 H + \chi_1 H^2 + \chi_2 H^3 + \chi_3 H^4 + \chi_4 H^5 + \dots \quad (1)$$

3次の項の χ_2 が代表的な非線型磁化率であり、臨界点 T_c において、強磁性体や反強磁性体では符号の反転する反対称的な、またスピングラスでは負の方向に発散する対称的な特異点をつくることが理論的に計算されている。⁸⁻¹⁰⁾ T_c を境に χ_N の符号が変わる場合は、秩序状態で m_0 および H の偶数次項が現われ、各項への交番的な符号の入り方が変化するものと理解される。¹¹⁾ この臨界点にお

非線型磁化率の符号変化は、系の磁気的対称性の破れのプローブとなり得る重要な着目点である。¹²⁾

さて、 χ_N は交流磁化の高調波成分を解析することで実測される。印加磁場 $H(t) = h \cdot \sin \omega t$ の下での磁化の定常応答をフーリエ級数表示して

$$M(t) = \sum_N (M'_{n\omega} \sin(n\omega t) - M''_{n\omega} \cos(n\omega t)) \quad (2)$$

と書けば、たとえば χ_2 は 次のような $M'_{n\omega}$ の無限級数で記述される。

$$\chi_2 = -(4/h^3) \cdot (M'_{3\omega} + 5M'_{5\omega} + 14M'_{7\omega} + \dots) \quad (3)$$

この式は、高次の $M'_{n\omega}$ が無視できる場合に 初項で近似されるが、 $M'_{n\omega}$ にかかる係数は高次側ほど大きくなっているため、 H の単位量に比する h の大きさ如何によっては 各項の重みが高調波側に分散する可能性もある。したがって、有限項での近似が成り立つ条件は、状況に応じて慎重に判定しなければならない。実験的には、 $M'_{3\omega}/h^3$ が h によらない領域を確認することが有効である。

また、現実の交流法では有限振幅の交番磁場をかけるために、(1)式の見方にも注意が必要である。すなわち、強磁性秩序を示す場合でも、異方性など自発磁化方向を拘束する要因が作用しなければ、(1)式の m_0 は、1周期の間に H に合わせて符号を変え、定数項として観測されないことが起こり得る。このような場合の $M(H)$ は原点对称で、 χ_{2N-1} 項も現れないので、 χ_{2N} が符号を変える理由もない。

一方、応答に (1)式にない緩和の影響が含まれる可能性も考慮しなければならない。単緩和による $M'_{1\omega}$ に加え、秩序状態では非可逆応答による $M''_{2n\omega}$ が現れ得るので、応答の高調波成分についても位相分離を厳密に行う必要がある。周波数 ω については、平衡状態の観測に近づけるためには遅い方が望ましいが、後に触れるように、系の内部構造に関係して非常に遅い領域に複雑な周波数特性が現われる場合もあるので、変化を追跡して $\omega \rightarrow 0$ の極限を見定める必要がある。いずれにせよ、 h と ω は、ある適当な条件に選べばよいというのではなく、双方を変化させながら実験を行うことが本質的に重要である。

§ 3. $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ の逐次相転移と中間状態

$\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ (stage 2) の逐次相転移点は、非線型応答 $M'_{3\omega}$ の2つの特異点のかたちで明瞭に捉えることができる。図2 (a), (b)に、0.1Hzの低周波で測定した $M'_{1\omega}$ と $M'_{3\omega}$ の温度変化を掲げるが、(b)の $M'_{3\omega}$ の振舞いは、高温側の転移点 T_{Cu} (=9.0K)における $M'_{3\omega}$ の対称発散的なピークと、低温側の転移点 T_{C1} (=7.1K)の符号を変える不連続点の、両者の異常形の重ね合わせになっている様子が分かる。§ 1でふれた中性子散乱を含むこれまでの実験結果に基づく考察を参照すれば、この非線型磁化率の振舞いを次のような秩序化過程の描像に対応させることができる。高温側から、まず T_{Cu} に向かい島内の強磁性相関の発達が起こる。このときの χ_2 が負の発散に向かうことは通常の強磁性転移と同じである。 T_{Cu} に達すると島内が強磁性秩序状態になるが、同時にスピン相関距離は島のサイズで頭打ちとなり、代わって島の自発磁

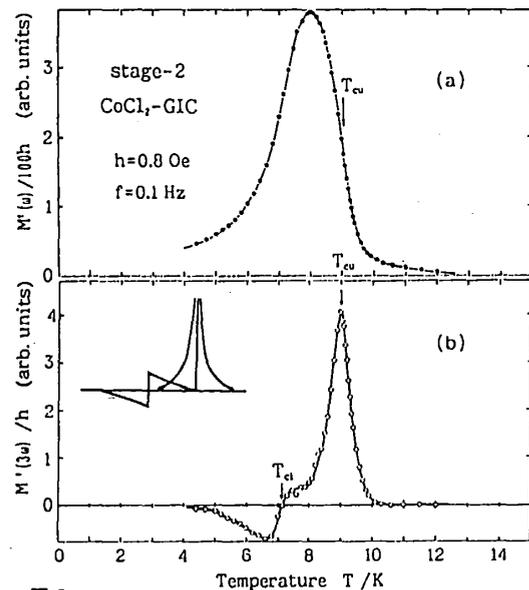


図2. $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ (stage-2) の、(a)線型磁気応答 $M'_{1\omega}/h$ 、および (b)非線型磁気応答 $M'_{3\omega}/h$ それぞれの相転移点近傍の温度依存性。 $f=0.1\text{Hz}$, $h=0.80e$ 。

化方向が揺らぐモードが現われる。これにより全系の線型磁化率は (a) に見るように増大を続けるが、この段階で 島間の揺らぎは超常磁性¹³⁾的で相関も発達していないので、 χ_2 は負の符号のまま減衰する。符号の問題については、§ 2 で用いた表現を使えば、超常磁性的状態では (1) 式の $M(H)$ が、 m_0 を伴わず、常磁性領域と同様の関数型となるため、 χ_2 の符号変化が起こらないものと理解される。 T_{Cu} からさらに温度が下がると、島間の相関が発達し始め、 T_{C1} で島間の3D反強磁性的秩序に入る。 T_{C1} における $M'_{3\omega}$ の異常形は反強磁性転移について計算された $-\chi_2$ の関数形⁹⁻¹⁰⁾によく対応している。

さて、 h と ω を変化させた測定からは、中間状態の島の緩和機構をきめる環境に関する情報が得られる。 h 依存性について、図2-(b)の測定条件から h を増大させた場合は、 $M'_{3\omega}$ の振舞いは定性的にほとんど影響を受けない。定量的にも、 T_{Cu} 直上に温度を固定したときの $M'_{3\omega}/h^3$ の値は少なくとも $h \approx 1.20e$ まで一定であることが確認され、このことから、今回の測定 of h の領域で、 χ_N の高次項の影響は小さく、 $M'_{3\omega}$ が $-\chi_2$ を反映する量になっていることが分かる。一方、 h を減少させていくと、 T_{Cu} 近傍と中間状態での $M'_{3\omega}$ の形は大きく変化し、ゼロをよぎり、負に転ずるような傾向を示す。そして $h=0.20e$ に達すると、図3に示すような、 T_{Cu} で符号を変えるタイプの異常形に完全になってしまう。

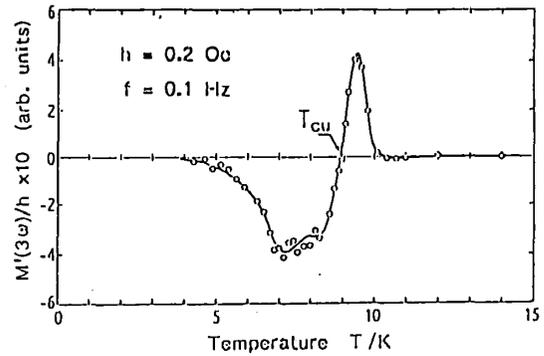


図3. $h=0.20e$ の微弱振幅で測定したときの非線型磁気応答 $M'_{3\omega}/h$ の温度依存性. $f=0.1\text{Hz}$.

類似の現象は周波数変化を通しても観測される。図4は、一定の $h (=0.50e)$ の下で、周波数 $f (= \omega/2\pi)$ を $11 \sim 207\text{Hz}$ の範囲で変えたときの $M'_{3\omega}(T)$ であるが、 f の増大とともに、 T_{Cu} における対称発散的ピークが、その温度位置で符号を変える反対称的な異常形に移っていく様子が分かる。この現象は、中間状態の島の緩和現象を考えれば、次のように説明される。中間状態では、島内のスピンの磁化の両者の揺らぎのモードが共存するが、後者の島内の全スピンの位相をそろえて運動する緩和時間のほうが長いことは容易に推察される。そこで、およそ 100Hz の領域に島の特性周波数があると見なせば、それ以上の f では島の磁化方向の揺らぎは十分に励起されず、(1) 式の m_0 項を伴う島内の強磁性磁化が観測されて、通常強磁性転移と同様に T_{Cu} で χ_2 の符号が反転する。

先に示した h 依存性の効果についても上に倣って考察すれば、ある値より小さい h によっては、島の磁化が揺らがないことが推察される。しかしこのことは、中間状態が普通の意味の超常磁性的状態とは異なっていることを意味する。島間の超常磁性であれば、それぞれの島の磁化方向は自発的に揺らぎ、 h によらず全系の自発磁化は現れない。しかし今の場合、零磁場近傍で島の磁化方向は何らかの原因で束縛されており、ある程度の h を与えて初めて超常磁性的に振舞うと考えねばならない。ただし、この“束縛”を、一定の閾値をもつタイトなピン止め現象のように考えると、中間温度の線型磁化率が、今回測定に用いた h の全領域で顕著な異常を示さないと

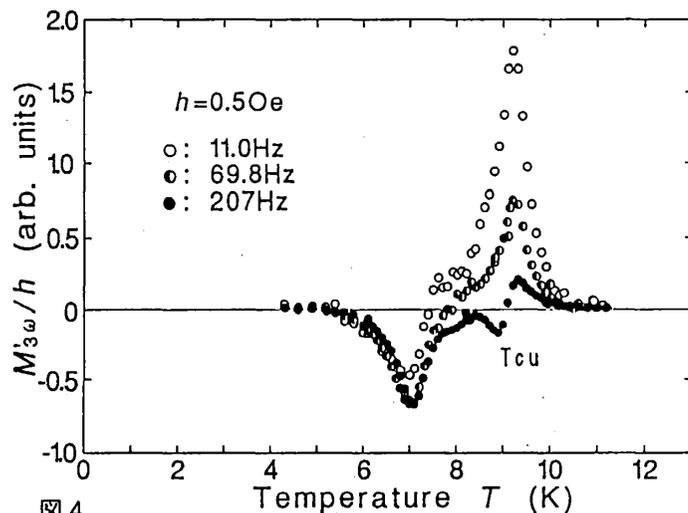


図4. 周波数をパラメータとして変えて測定した際の $M'_{3\omega}/h$ の温度依存性. $h=0.50e$. (f が 207Hz に達すると、 $M'_{3\omega}$ は T_{Cu} で符号を変える特異点を形づくる)

いう事実が説明されない。

これに関連する興味深い事実が、高い f 領域で h を変化させた測定に現れる。たとえば 図 4 の 370Hz の測定について、 f を固定し、 h をさらに 1.20e まで増大させると、 $M'_{3\omega}$ の温度変化は、(超低周波、 $h \geq 0.40e$ のとき見られた) T_{cu} で対称発散を示すタイプに戻ってしまう。同様のことが、各周波数について観測され、 f と h の組み合わせを網羅して測定することにより、異常形が 対称的か反対称的の いずれになるかを隔てる f と h の条件を整理することができる。¹⁴⁾ 結果は、境界を定める h と f の値の間に明瞭な正の相関関係があることを示しており、島の磁化の緩和時間が h と独立でないことが推察される。このような現象を説明する一つの定性的な見方は、次のようになる。中間状態は基本的には島間の超常磁性的であるが、島の磁化は様々な準安定状態をもつ複雑なポテンシャルにゆるく束縛されながらゆっくり揺らいでいる。この際の実効的な緩和時間は、ごく低磁場の領域から h に依存して徐々に変化し、 h が大きくなるほど短くなってゆくことが予想できる。そして、この h に依存する緩和時間が、 f できまる観測時間以内にあるかどうかによって、観測される磁化の応答の関数形が変わるのであるが、一般に、緩和効果は基本波よりも高調波成分の方に大きな影響を与えるので、その結果として、非線型応答の変化が、線型成分より強調されて観測されている。

以上の考察は、 h と f の条件を変えながら非線型磁化率を測定することによって、非一様な内部構造をもつ GIC 系の、島内の強磁性転移と、島間の揺らぎと緩和のそれぞれの情報が分離して得られることを示している。残された問題は、中間状態のスピングラス様ともいえる緩和機構の起源にあるが、これを個々の島の異方性から説明するのは困難であり、島間の相互作用とそれによる秩序形成の前駆現象が関与している可能性が大きい。これらについては、すでに観測されている 特異な熱残留磁化の温度変化とその履歴現象¹⁵⁻¹⁶⁾の原因に通じる問題と考えられ、こうした非可逆現象に関する考察を含めて検討を進めるのが有効と思われる。

【文献】

- 1) M. Matsuura et al. (Ed.): Landort-Börnstein N. S., Vol. III/27j1, Chap. 9. 4, (1993)
- 2) M. Matsuura, Y. Murakami, K. Takeda, H. Ikeda, M. Suzuki: Synth. Met., 12(1985)427
- 3) M. Matsuura: Ann. Phys. Suppl. 11-2S(1986)117
- 4) Y. Murakami and M. Matsuura: J. Phys. Soc. Jpn., 57(1988)1056
- 5) 松浦基浩, 萩原亮: 炭素, 145(1990)283
- 6) D. G. Wiesler, M. Suzuki and H. Zabel: Phys. Rev., B36(1987)7051
- 7) D. G. Wiesler and H. Zabel: J. Appl. Phys. 63(1988)3554
- 8) M. Suzuki: Prog. Theor. Phys., 58(1977)1151
- 9) K. Wada and H. Takayama: Prog. Theor. Phys., 64(1980)327
- 10) S. Fujiki and S. Katsura: Prog. Theor. Phys., 65(1981)1130
- 11) T. Sato and Y. Miyako: J. Phys. Soc. Jpn., 51(1981)1394
- 12) M. Matsuura and M. Hagiwara: J. Phys. Soc. Jpn., 59(1990)3819
- 13) C. P. Bean and J. D. Livingston: J. Appl. Phys., 30(1959)120S
その後の展開と比較的近年までの話題を含む解説としては例えば、
J. L. Dormann: Revue Phys. Appl., 16(1981)275
- 14) [公表予定]
- 15) Y. Murakami, M. Matsuura and T. Kataoka: Synth. Met., 12(1985)443
- 16) M. Matsuura, N. Tanaka, Y. Karaki and Y. Murakami: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987)797