

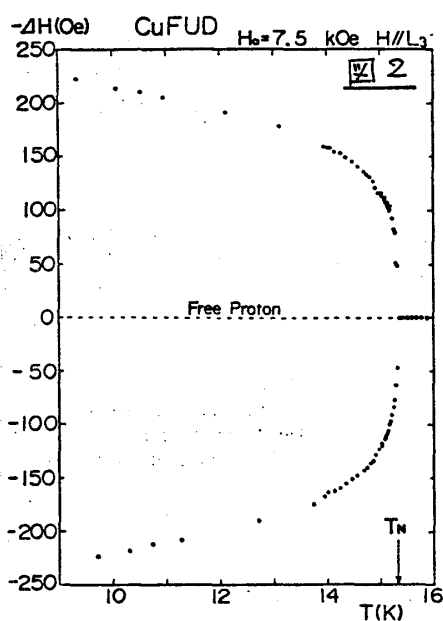
層状化合物の秩序形成に関する二三の話題

阪大 基礎工 松浦基浩

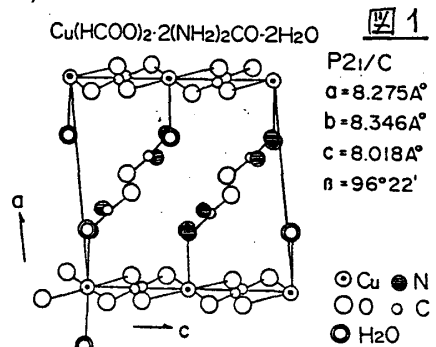
層状化合物の秩序化の研究は、臨界点となる二次元格子の相転移の性格や僅かの擾乱相互作用の効果を調べ、エーリング則や普遍性などの基本法則の一般性をテストし秩序化の新しい側面を探る格好のテーマとして従来から活発な研究が展開されてきた。ここでは二次元ハイゼンベルグ系として最も優れたモデル系の一つである $S=1/2$ の反強磁性体 水・ニッケル化合物に見出された新奇な臨界指数 $\gamma_c = 2$ の二次元 XY 系として知られている層状化合物面が有限サイズのクラスターから成る $CoCl_2$ -グラファイト層間化合物に於ける低次元転移における動力学的側面にについて報告する。

1. 水・ニッケル化合物の臨界現象

二次元ハイゼンベルグ (2DH) 系は絶対零度まで長距離秩序が生じない特徴的な系として知られているが、これに極く微弱な擾乱相互作用が入ったとき相転移がどのように現れ、臨界現象がどうなるか大変興味ある問題がある。2DH 性が最も優れた $S=1/2$ の反強磁性体である 水・ニッケル化合物 (CuFUD) はこの問題をしるるのに格好のモデル系がある。CuFUD の結晶は、図1に示されるように、ニッケルの水分子とニッケルイオンによって隣り合う水分子面が錯った層状構造を有していて面内相互作用は面内方向の J に比べて 10^{-6} と実験的に評価されている。この極めて低い温度 $T_N (\approx 27K)$ で相転移して反強磁性秩序を作る。 T_N ではスワート帯磁率の急激な増大を伴う λ の顕著なピークが見られる。これに対応して T_N でほとんど異常を示さない。又低温で50%の自由磁矩に大



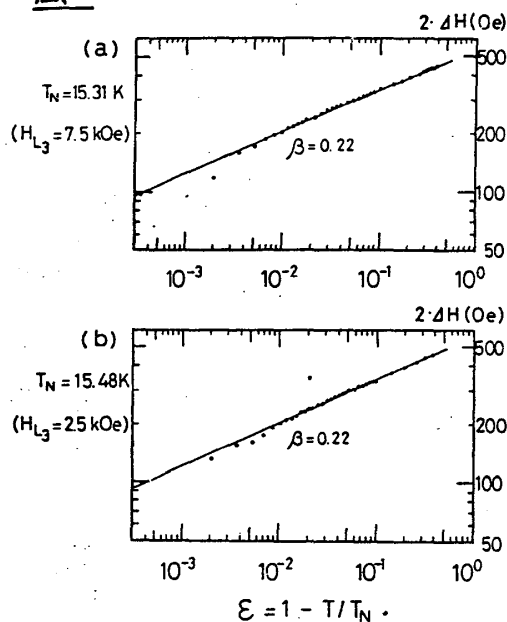
まなスピン収縮が見られる。また、この急激な増大を伴う λ の顕著なピークが見られる。これに対応して T_N でほとんど異常を示さない。又低温で50%の自由磁矩に大まなスピン収縮が見られる。また、この急激な増大を伴う λ の顕著なピークが見られる。これに対応して T_N でほとんど異常を示さない。又低温で50%の自由磁矩に大



して面間交換磁性の秩序が主であることが示されている。ここで重水素の使用や測定が強い外部磁場の中で行われているのは要するに測定感度を上げ分解能を良くするためなどのにあるが、 T_N の同定と注意深く行って結果を両対数プロットしたものが図3に示されている。a図は外部磁場 $H = 7.5 \text{ kOe}$ のときのb図は 2.5 kOe のときあり両者と結果はよく一致している。

図3

CuFUD



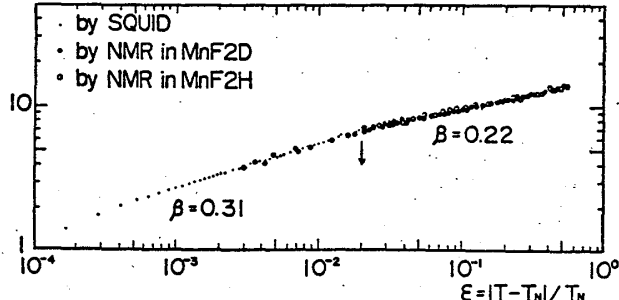
3D秩序の形成されておらず、普遍性の原則に照して若しと実験的に T_N 近傍を調べるとおおよそ β の値が得られることがわかった。唯一例外は K_2CoF_4 や K_2MnF_4 等ではこの場合完全な3D秩序の β の値で記述された。これらの系では T_N 以下では

図4

$\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$

M_s (arb. units)

Critical index β



に示した。これを示す限り $\beta = 0.22$ は、イジング型磁性の極端に小さい2D秩序の系に特有の臨界指数として新しい普遍性クラスを形成していることがわかった。

表1

最近川村三	Substance	β	$\varepsilon (1 - T/T_N)$	Ref.	H_A/H_E	J'/J
面格子H交換磁	K_2CoF_4	0.123 ± 0.008	$(8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1})$	15	$\sim 10^0$	$\sim 10^{-6}$
性体に面間相互	K_2NiF_4	0.138 ± 0.004	$(3 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-1})$	16	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-6}$
作用がある β	K_2MnF_4	0.15 ± 0.01	$(6 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-1})$	17	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-6}$
の値が0.25に	CuFUD	0.22 ± 0.02	$(4 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-1})$	present work	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
ることを見せし	(CuFUH)					
	MnF_2D	0.31 ± 0.02	$(5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3})$	4	$\ll 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$
	(MnF2H)	0.22 ± 0.02	$(2 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1})$			
	K_2CuF_4	0.33 ± 0.03	$(1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3})$	20	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$
		$0.22 \pm ?$	$(2 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1})$			

た。彼は又正六角格子H系では面間相互作用とキヤント相互作用が共存するのは局所的 β が異なることを指摘した。上述した CuFUD や MnF2H などはキヤント交換磁性体ではあるがその起源は主に分子間の非等価性による磁気相互作用に起因している。しかし二次相互作用のような磁気的キヤント相互作用の共存が新しい β の起源の一端を示す。

2. CoCl_2 -グラファイト層間化合物の逐次相転移

グラファイト層間化合物(GIC)は母体の炭素層と層間物質が互炭にゆるく結合してサンドイッチ構造を有し、隣り合う層間物質層の間に介在する炭素層数即ちスター数に依りて面間距離が系統的に変わり相転移を含む協力現象の格好のモデル系として注目されてきた。

さて CoCl_2 -GIC 中の CoCl_2 面は本々 2DXY 的強磁性体とみることが出来るが各面は無限に広がったため ω は ω_c として直径約 100~200 Å の島状クラスタの集合体となっている。このため秩序化は ω を ω_c に近づけることと他 ω の XY 的序と見限り T_{cu} と T_{cl} ($T_{cl} < T_{cu}$) の二段階に起ると、中間温度領域は平衡状態における純 2D 的秩序相であり ω を ω_c に近い特徴的な秩序相であることが明らかにされてきた。その成因は上に述べたような有限サイズクラスタへ集合体という特徴的な面構造に由来し ω = 段階の秩序化は、無秩序なクラスタ内秩序・クラスタ間無秩序 ω クラスタ内秩序という一種の階層的逐次相転移として合理的に説明されることになっている。 T_{cu} は

本として純 2D 的相転移長である高温側の性質は 2DXY 序の ω として理解されるものである。実際 Dresselhaus 等は ω のことを理論と実験の比較によって確かめた。 T_{cu} 以下では本々のクラスタが秩序状態に入ったことを反映して異常に高い値を示し、1 K 以下の超低温領域

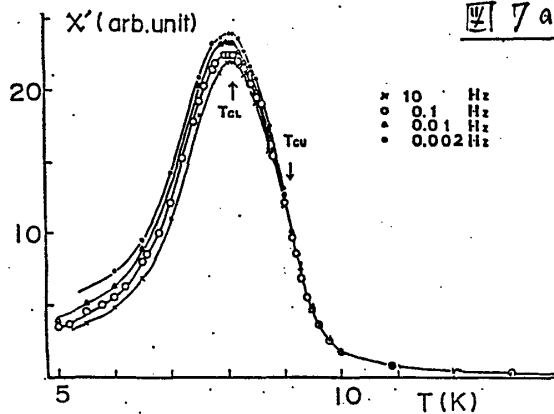


図 7a

領域に
おける
 $\chi''(\omega)$
に観測

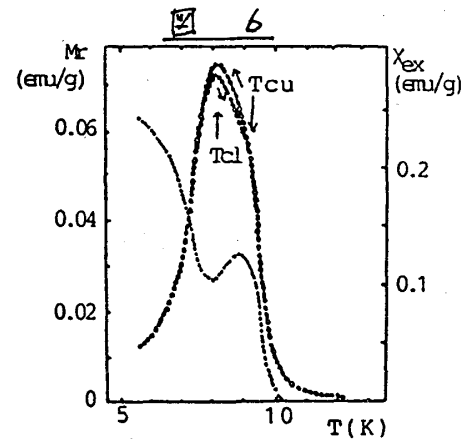


図 6

してきた。図 7 は種々の周波数に於ける $\chi''(\omega)$ の温度変化を平均したものである。 T_{cu} 以下では分散 χ'' に僅かに見られる ω の依存性が見られる。これに対して χ' はその温度変化と ω にはほとんど関係が依存性が見られる。これはデバイ型の磁化が ω 大さくはなれていない ω が ω_c 単独の強磁性体であることが示されている。数値的議論によれば磁化の強さが $1/\omega$ 型のエペクトルを有していることを示している。

ところでこのような $1/\omega$ 的な非線形振動は、若しこれを多分散的な複合相転移過程として捉えるならば、緩和時間 τ の分布関数は $1/\tau$ に比例する大要特徴を形になる。従ってこれをクラスタサイズの多

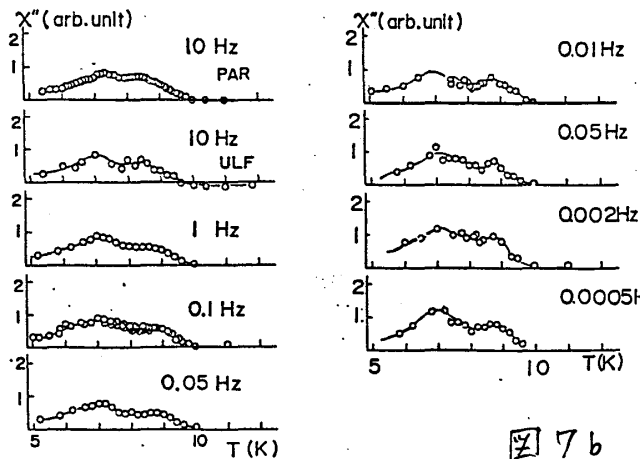
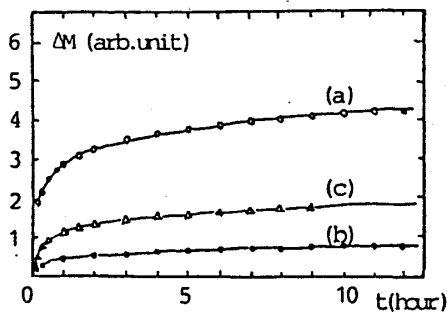


図 7b

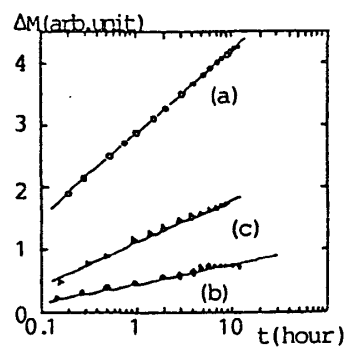
布ナレに簡単に帰着しにくい。中間温度領域は先に述べたように互に相互作用する秩序クラスターの集合状態であるが、クラスターサイズや形、クラスター間の相対位置等は多少の差はあれランダムに合っているのだからクラスター間相互作用がフラストレーションを内蔵しているとは間違いない。最近、スピングラスについて $1/\omega$ 型の揺らぎ振動が指摘されているが、 CoCl_2-GIC 以下の揺動の性格は類似のフラストレーション効果にはあろうか？

一方向磁場中冷却と消磁場によって生じた残留磁化 M_r は十数長い時間の室温とともに少しづつ平衡値零に向かって緩和する。その初期過程は図8に見るように時間とともに対数的に減衰しており

図 8



(a)



(b)

上に述べた $1/\omega$ 型の起振

同減振動とは矛盾しない結果といえる。従って両者の間には振動的に共通したものがあると思われるがその詳細については今後に残された要解する課題である。

参考文献

1. 小山, 松浦: 「弱いキヤント相互作用の有る 2DH 反強磁性体の相転移」
J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 4085.
小山, 幸田, 松浦: 「入テロ層状反強磁性体 MnF_2D の部分系自発磁化」
J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 2708.
川村: 「層状三角格子上的 3DH 反強磁性体の相転移」
J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985) 3220.
2. 松浦村上, 竹田, 池田, 鈴木: 「 CoCl_2-GIC の磁気的結晶学的性質」
Syn. Metals 12 (1985) 427.
村上, 松浦, 片岡: 「有限サイズクラスターの擬 2D 系の逐次転移とその動的側面」
Syn. Metals 12 (1985) 443.
松浦: 「 MCl_2-GIC の磁気秩序化の階層的性質」
Ann. Phys. (France) 12 (1985) No. 6 in press.