

人工粘土ーサボナイトーの磁性

Magnetic Properties of Synthetic Clay - SAPONITE

東大物性研究所 古賀 圭一 家 泰弘

クニミネ工業 古賀 慎

グラファイト層間化合物がステージ数に応じて層間距離をコントロール出来ることから、層間相互作用を変えながら低次元磁性の研究が行われている¹⁾。層状珪酸塩鉱物の粘土も層間に磁性体をインターカレートすることが出来、低次元磁性体として扱える物質である²⁾。

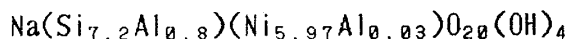
ごく最近、粘土の八面体中の Mg イオンを遷移金属イオンに置換した人工粘土の合成に成功した³⁾。現在 Fe, Co, Ni が合成され、今回は主に Ni イオンに置換したものについて実験を行った。X 線回折から Ni-Ni 間距離 2.98 Å、層間距離 11.9 Å であった。従って、この物質は面内相互作用が強く、層間相互作用が珪酸塩層により弱められると云う非常に二次元性の強い三角格子磁性体が形成されているものと考えられる。

先ず今回合成した人工粘土について、粉末 X 線回折、示差熱分析の測定により本物質が 2:1 型スメクタイトに属する 3-八面体構造サボナイトであると同定した。

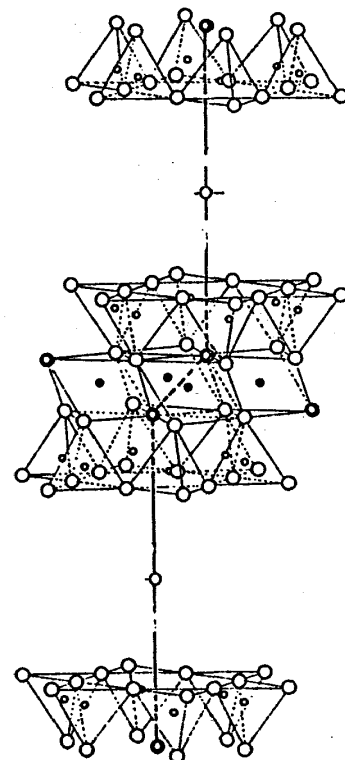
2:1 型珪酸塩の結晶構造を第 1 図に示した。

酸素 6 個を頂点とした八面体層の中に Ni イオンがあり、この八面体層を両側から Si イオンを有した四面体層が挟み、この 2:1 層がユニットとなり珪酸塩層の積み重ねでこの物質は構成されている。そしてこの珪酸塩層間には合成時は Na イオンが入るが、他の非磁性物質をインターカレートで置換することは可能であり、エチレングリコール処理した物は 17.3 Å に層間が広がっていることが調べられている³⁾。

同型の人工 Mg サボナイトの分析と同じく、Ni 置換サボナイトは



で与えられる。



層状珪酸塩ー粘土の模式構造

第 1 図

逆数帯磁率の温度変化を第2図に示した。
この測定には振子形磁力計⁴⁾を用い、液体ヘリウム温度から室温迄を測定した。

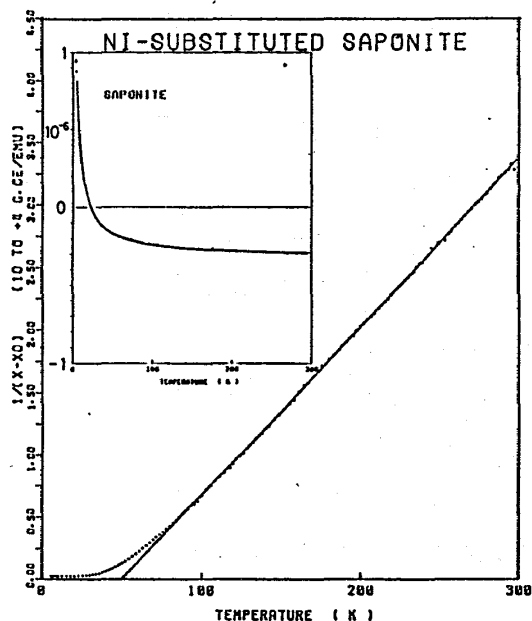
100 K 以上の温度領域では Curie-Weiss 則に従い、

$$\text{Curie 温度} \quad \theta = 50.7 \text{ K}$$

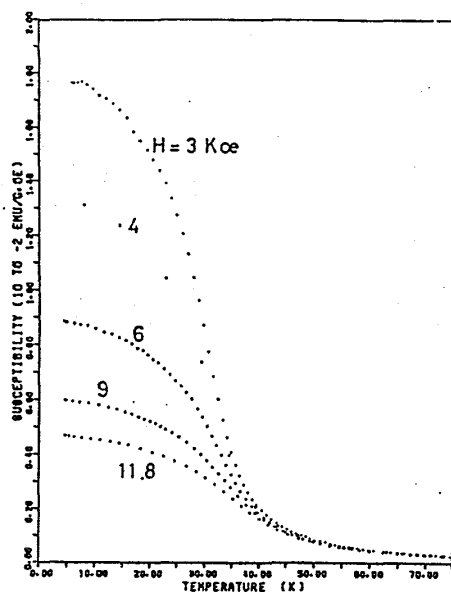
$$\text{有効磁気モーメント} \quad P_{\text{EFF}} = 3.33$$

が求められた。これは $S = 1$, $g = 2.22$ の Ni^{2+} の値とほぼ等しいことを示している。

比較のため人工 Mg サボナイトの帯磁率の結果を第2図中に挿入したが低温側で大きくなってはいるが、100 K 以上の値は非常に小さく 0.03 % 以下の Fe^{3+} とそれ以下の Fe^{2+} が存在していると思われる。

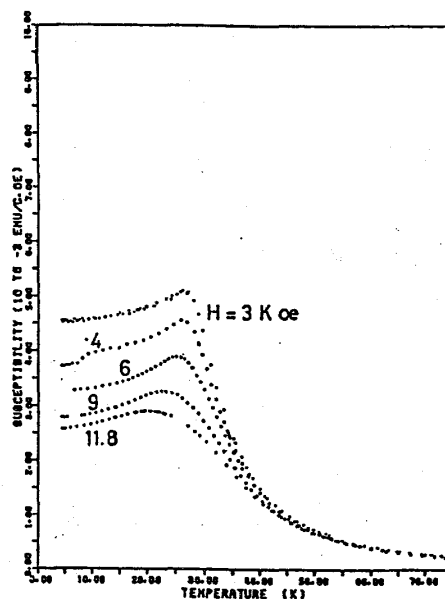


Ni置換サボナイトの帯磁率
第2図



帯磁率の温度変化 H//c-axis

第3図



帯磁率の温度変化 H//c-plane

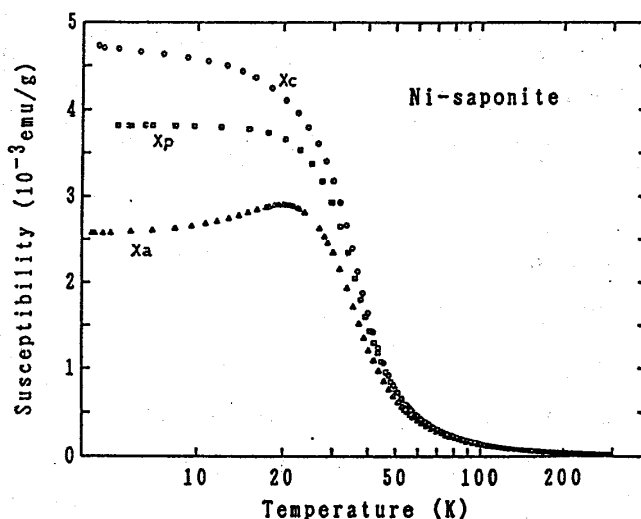
第4図

Ni 置換サボナイト単結晶の帯磁率の温度変化の結果で、測定磁場を c 軸に平行方向に加えたのを第3図に示し、第4図は c 軸に垂直方向に加えた結果である。

第3図は測定温度域全体に温度の上昇とともに帯磁率がスムーズに減少しているが 43 K 付

近より低い温度では測定磁場に依存した振舞いが読み取れる。約

43 K 以上の領域は磁場に依らず常磁性域と云える。第4図は第3図と同じく測定磁場を変えて測定したが 20 - 30 K までに帯磁率の増加が見られ、それ以上では磁場を c 軸に平行に加えたのと同じ様な減少が見られる。20 - 30 K 以下で見られる増加は反強磁性から強磁性に転移するものと思われる。



第5図

第3図と第4図の関係から Ni スピンは c 軸に垂直、面内方向に向いているものとする。

第5図は測定磁場 11.8 Koe に於ける単結晶の面垂直と平行そして粉末の帯磁率の温度変化を示してある。これは結晶場を正方対称として磁気異方性 D のみを考慮した式 ($E = 0$)、

$$X_c = \{N_s (g_c u_B)^2 S(S+1)/3kT\} \{1 + (1/2)(2S-1)(2S+3)D/15kT + \dots\}$$

$$X_a = \{N_s (g_a u_B)^2 S(S+1)/3kT\} \{1 - (2S-1)(2S+3)D/15kT + \dots\}$$

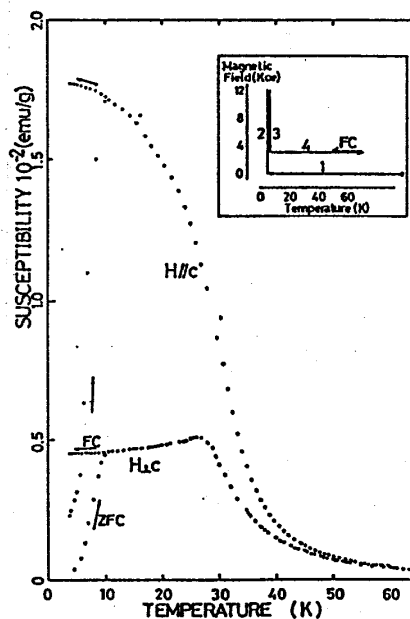
を用いると非常に良い一致を示した。

ここで X_c , X_a から求めた $|D/k| = 5.9$ K を用いた。粉末帯磁率は

$$X_{\text{POWDER}} = (2X_c + X_a)/3$$

である。ここで第5図は $a\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結果⁵⁾と大変良く似て興味のあるところである。第6図は磁場 3 Koe で測定した値の低温部を示しているが、測定は磁場中冷却と零磁場冷却に依って行った。その様子は図中に示してある。この図から 10 K 迄に自発磁化が存在していることを見る事が出来る。

第4図で見ると磁場を小さくすると転移点が高温度側に移って行くことの確認のため零磁場による帯磁率測定を行った。装置は

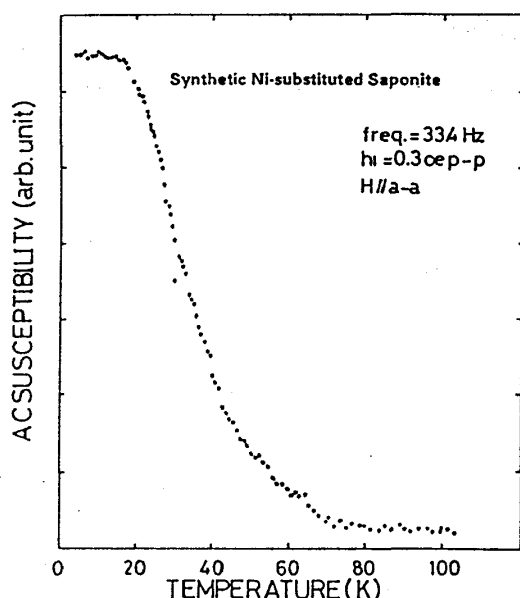


H = 3 Koe の帯磁率

第6図

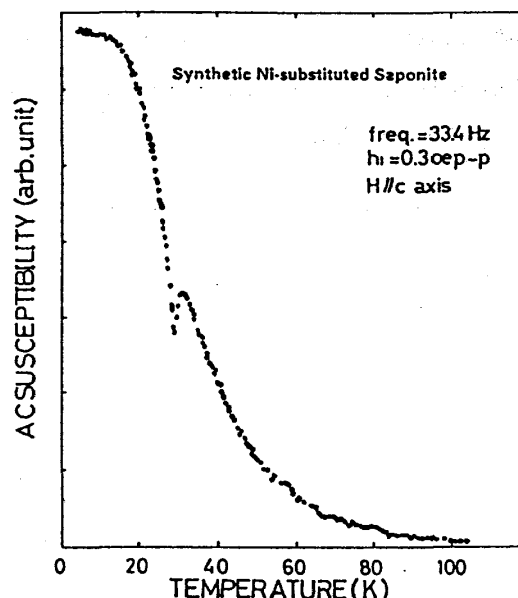
A.C.Hartshon bridge を用い、測定コイルは液体ヘリウム中に置き、サンプルは断熱セルの中でヒーターにより温度コントロールしながら測定した。その測定結果は第7図に示した。

第7図は測定用交流磁場の方向を c 軸に垂直に加えた結果であり、第8図は c 軸方向に加えた結果である。温度の上昇に伴い帯磁率は減少を示しているが、30 K に鋭い落ちがある。第7図は測定点がやや荒いが鋭い変化はある。これが磁場を加えたときに見い出されていた相転移に関係あるものかは分らない。これから磁場変化を測定してこの原因を究明して行く予定です。



交流帯磁率の温度変化 $H//c$ -plane

第7図



交流帯磁率の温度変化 $H//c$ -axis

第8図

まとめとして、層状珪酸塩化合物—粘土の八面体の Mg を遷移金属に置換することで新しい層状物質を作ることが出来た。単結晶としてはまだ大きなものがないが今後製法に工夫を加えて作ろうと考えている。今回のサンプルは、約 $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ の大きさのを幾つかまとめて測定に使用した。Ni 置換サボナイトで2価の状態が認められたが、面内交換相互作用

$J/k = 5.9$ K, が得られている。まだ多くの測定を行った訳では無いが、 $NiCl_2-GIC^{6)}$ が示した振舞いと同じ様な性質をこの物質は持っていると思われるので、GIC同様二次元性は十分あると考えられる。今後は他の遷移金属を置換したものの測定を予定している。

終わりに本研究を進めるにあたって御協力頂いた龍谷大理工学部、西原弘訓、東大物性研究所の佐藤昭一、為井強、安岡弘志、小黒勇、名大工学部のト部和夫、横浜国大の君嶋義英の各氏に感謝します。

文献

- 1) Edited by S.Tanuma and H.Kamimura: "Graphite Intercaration Compounds", Chapter 4
World Scientific Publishers 1985, and Synth. Met.,12(1985)
- 2) N.Wada, M.Suzuki, D.R.Hines, K.Koga and H.Nishihara: J. of Materials Research 2
(1987)864
- 3) M.Koga: Abstracts 62nd Annual Meeting of Japan Ceramic Society, Nagoya 1987
- 4) M.Matsui, H.Nishio and S.Chikazumi: Japan J. of Appl. Phys.,15(1976)299
- 5) T.Watanabe: J. of Phys. Soc. Japan, 17(1962)1856
- 6) H.Suematsu, R.Nishitani, R.Yoshizaki, M.Suzuki and H.Ikeda: J. of Phys. Soc.
Japan 52(1983)3874