MCl_2-ＧＩＣ の非線型帯磁率

大阪大学基礎工学部　萩 原　亮

１．はじめに

グラファイト層間に遷移金属(M)の塩化物を挿入してできた MCl_2-GICは、二次元の磁気秩序形成を研究するためのモデル物質として注目されてきた。[1,2] なかでも、挿入物質層が容易面型強磁性体である$NiCl_2$- および $CoCl_2$-GICについては、挿入されたMCl_2層が有限サイズのクラスター(島)状構造をとることに基づき、他の擬二次元物質では見い出されなかった純二次元秩序状態を示す温度領域が確認されている。[1,2] しかし同時に、島構造という非一様性のため、これらＧＩＣは様々なランダム系特有の性質を示すことが明らかになりつつある。即ち、スピングラス類似の長時間緩和や揺らぎのスペクトル[1]がその一例であり、これらは 単純な二次元クラスターの磁性としては説明できない現象である。本研究では、$NiCl_2$-および$CoCl_2$-GICにおける この様な複合･ランダム系の側面に着目し、それが二次元から三次元秩序への逐次転移の機構に与える役割に最大の興味をおいて、近年スピングラス転移の研究に適用され有効性の確認された非線型磁化率の測定を通して このＧＩＣ系の秩序化過程を明らかにしようと試みた。

２．実験方法

非線型磁化率は、磁場hの関数としての誘起磁化m(h)を、原点を中心にhで展開した表式:

$$m(h) = \chi_0 + \chi_2 h^3 + \chi_4 h^5 + \cdots \qquad (1)$$

の非線型項の係数 $\chi_2, \chi_4 \cdots$をさす。これらが顕著に観測される転移点近傍とそれ以下の温度では一般に緩和時間が長く、その効果を考慮しなければならないので、測定は交流法で行う。すなわち、印加磁場 $h(t)=h\sin\omega t$ による応答磁化M(t)を観測し、次のように各フーリエ成分に分ける。

$$M(t) = \sum_n \{M'_{n\omega}\sin(n\omega t) + M''_{n\omega}\cos(n\omega t)\} \qquad (2)$$

ここで、h(t)と同位相の基本および高調波成分の振幅$M'_{n\omega}$ は、h が十分小さいときに次のような関係式によって 線型および非線型磁化率 $\chi_0(=\chi'), \chi_2 \cdots$に結び付けることができる。

$$M'_{1\omega} \fallingdotseq \chi_0 h \qquad (3\text{-a})$$

$$M'_{3\omega} \fallingdotseq -(1/4)\chi_2 h^3 \qquad (3\text{-b})$$

この際、緩和やヒステレシスの効果は$M''_{n\omega}$だけに現われるので完全に分離・排除される。

本実験では、超低周波(2mHz～1Hz)領域の微弱磁場(振幅0.2～0.8Oe)を用い、その応答磁化をdc-SQUIDで検出してコンピュータに取り込み、数値フーリエ解析によって(2)式の$M'_{n\omega}$を得た。

測定に供した試料は、第2ステージ$NiCl_2$-GICと、第1～第3ステージの$CoCl_2$-GICである(紙面の都合で 本稿では$NiCl_2$-GICの結果を紹介する)。これらについて、4.2Kから二つの磁気転移点を含む温度領域の線型・非線型磁化率を 磁場振幅と周波数を変化させながら測定した。

3．結果と考察

図1-(a),(b)に 第2ステージ$NiCl_2$-GICにおける0.01Hzの交流磁化の基本成分$M'_{1\omega}/h$ ($=\chi'$)と第3高調波成分$M'_{3\omega}/h$ 両者の温度依存性を示す。(a)の線型成分は 以前に報告した$\chi'(T)$[1]の再現となっており、極大をつくる約18K($=T_{c1}$)よりもおよそ3K高い温度に僅かな異常が認められる。この異常は、(b)の非線型成分に より劇的に現われる。$M'_{3\omega}/h$ は 約21K($=T_{cu}$)に鋭いピークをつくり、この点に$(T-T_{cu})\to\pm0$ でχ_2が負に発散するような相転移があることを示唆している。一方、$\chi'(T)$が極大をつくるT_{c1}付近では、非線型磁化率はさらにまた別の異常を示す。図1-(b)の$M'_{3\omega}/h$ は約16.5K($=T_{c1}'$)で急速に符号を変えており、その前後の振る舞いから見て、$\chi_2(T)$がT_{c1}'で有限値不連続の変化をする様に見える。このT_{c1}'付近の非線型磁化率の温度変化の形は理論的に計算された反強磁性体のネール点近傍の$\chi_2(T)$の関数形[3,4]に類似している。

以上のように、$M'_{3\omega}/h$の やや複雑な振る舞いは、T_{cu}とT_{c1}'それぞれの臨界点をもつ２つの関数形の重ね合わせと見ることができる。T_{cu}は、中性子回折の測定で二次元相関の立ち上がる温度[4]に相当し、島内の強磁性転移点と考えられる。ただし、理論的に求められている強磁性体の

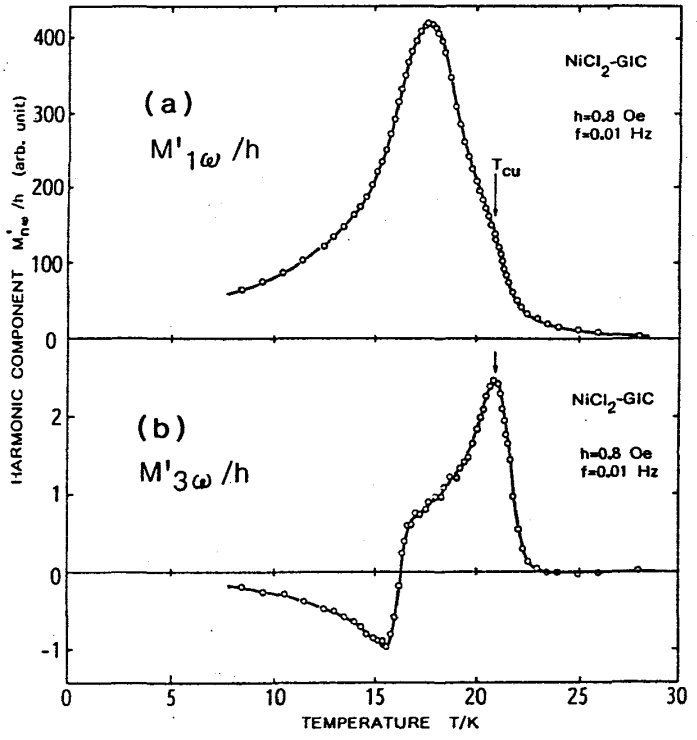

図１．第2ステージ $NiCl_2$-GIC における 0.01Hzの交流磁化の (a):基本成分 $M'_{1\omega}/h(\fallingdotseq\chi')$ 及び(b):3倍音成分 $M'_{3\omega}/h$ ($\fallingdotseq-\chi_2h^2/4$) それぞれの温度依存性．交流磁場はc軸に垂直に与えている．

転移点 T_c 近傍の $\chi_2(T)$ は、T_c 直上と直下で逆符号に発散し、今回得られた結果は T_{cu} 以下の符号が一致しない(実験結果はむしろスピングラス的な発散形である)。この相違は、T_{cu} が通常の強磁性転移点でなく、島内秩序・島間無秩序状態への転移点である特殊性を反映したものと考えられる。すなわち、T_{cu} と T_{c1}' の中間温度領域では、島間の超常磁性的ゆらぎが存在し、そのため誘起磁化の非線型性が(常磁性的な)飽和型になるというのが一つの理解である。もしこれが正しければ、$T_{c1}' < T < T_{cu}$ の中間領域には 島内および島間の揺らぎが共存することになる。その場合、島内のスピン緩和に比べ 島間の磁気緩和は十分遅いと予想されるので、測定周波数を適当に変化させれば それぞれの異なる揺らぎが励起されることが期待される。これを確認した結果が図２である。図には周波数を1～0.002Hzの範囲で4段階に変えた際の $M'_{3\omega}/h$ の温度変化を同時にプロットしたが、確かに中間温度領域で曲線の形が大きく変化しており、高周波に向い T_{cu} で符号を変える関数形に変化してゆく過程を見ることができる。これは高周波で島内スピンの揺らぎだけが励起され、島内の通常の強磁性転移が観測されるようになることを裏付けている。

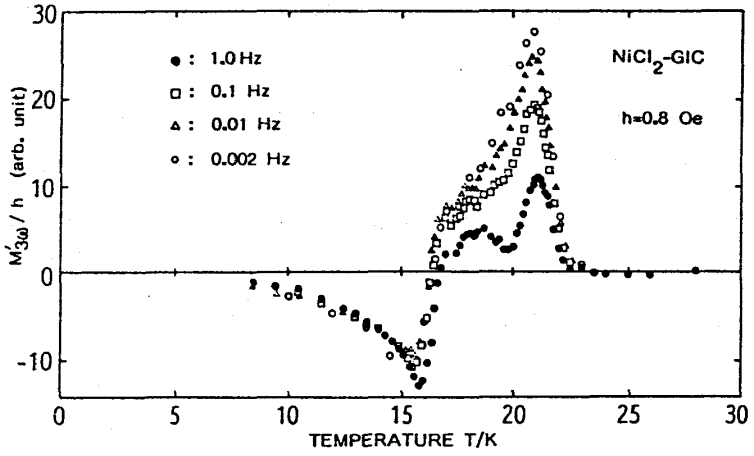

図２．$NiCl_2$-GICにおける、さまざまな励起磁場の周波数ｆ にたいする非線型応答 $M'_{3\omega}/h$ の温度依存性.

この結果はまた、島間の磁化緩和の特性周波数が0.1Hzオーダーの非常に遅い値であることを示しているが、これは通常の超常磁性の緩和では説明し難いことである。何故なら、ここでの島(直径数百Å)は二次元のクラスターであり、(面内の)異方性エネルギーは極めて小さいと思われるからである。島間の遅い揺らぎと凍結の原因は、島外に求めるのがむしろ自然である。

このことに関連して、興味深い結果が得られている。図３は、今度は交流磁場振幅ｈを変えた時に $M'_{3\omega}/h$ の温度依存性が変化する様子を表している。ｈを小さくしていくと、中間温度領域の符号が変わり、T_{cu} のピークは そこで符号を反転する関数形に変化する。これは、図２で周波数を上げたときの効果に大変似通っている。このことから、弱磁場では 島間の揺らぎが励起されなくなるこが類推でき、島の磁化は その運動に関して何らかのピン止め力を受けていることが推察される。これも 超常磁性モデルからは理解し難いことで、(結晶異方性エネルギーよりもっと)複雑な ランダム性を有する内部磁場の存在をうかがわせている。

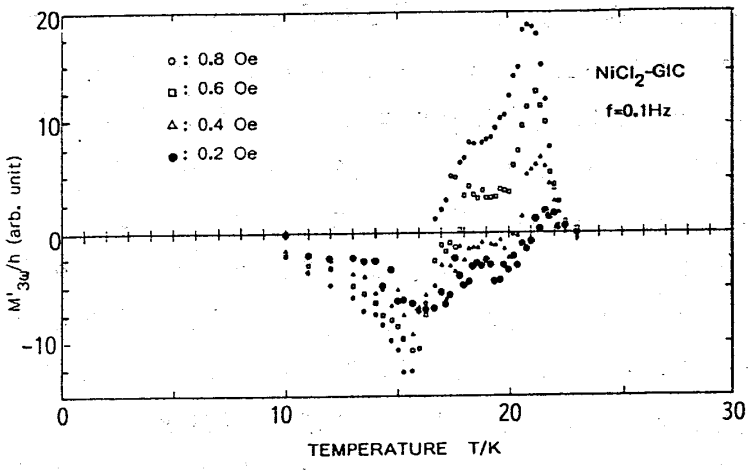

図３．$NiCl_2$-GICについて、励起磁場振幅hを様々に変えたときの非線型応答 $M'_{3\omega}/h$ の温度依存性の変化.

このような島間の遅い揺らぎは、そのまま島間秩序化機構につながる問題である。先に述べたようにT_{c1}'付近の非線型磁化率の振る舞いは反強磁性的な協力現象があることを示唆している。そしてこれは、中性子回折によりT_{c1}以下で面間の反強磁性相関が観測される事実[4]に矛盾しない。しかし、このGICの低温相が典型的な反強磁性体の性質だけを示すものでないことは、熱残留磁化の記憶現象に代表される様々な動的特性[1]から見て明らかである。上記の中性子回折も面間相関は数層にとどまるとの結果を与えており、秩序相は、反強磁性体とランダム磁性体の性質を合わせ持っていると考えざるを得ない。この複合的性格を説明するモデルを現在なお模索中であるが、強磁性クラスターの集合を考えるだけでは不十分であるのはたしかで、T_{c1}'よりかなり高温域からランダムに凍結する磁性相と、強磁性の島が相互作用をしつつ共存している描像を有力候補として検討中である。

以上に紹介した、$NiCl_2$-GICの線型・非線型磁化率の振る舞いは、第2,第3ステージの$CoCl_2$-GICについても殆ど同様である。[6]一見 複雑でとりとめもなく見えるこれらGICの磁性だが、それは必ずしも個々に特異なものではなく、クラスター構造という共通の複合構造に基礎をおく普遍的な性質である。本研究がこうした複合系の本質を探る端緒となれば幸いと考えている。

【文献】

1) M.Matsuura: Ann.Phys.Suppl. 11(1986)117; および本研究会報告5.松浦の項.
2) M.Matsuura, Y.Murakami, K.Takeda, H.Ikeda and M.Suzuki : Synth. Matals 12(1985)427.
3) S.Fujiki and S.Katsura: Prog. Theor. Phys. 65(1981)1130.
4) K.Wada and H.Takayama: Prog. Theor. Phys. 64(1980)327.
5) D.G.Wiesler, M.Suzuki and H.Zabel: Phys. Rev. B-36(1987)7051.
6) M.Hagiwara, T.Kawaguchi and M.Matsuura: Springer Series in Synergetics Vol.43 (1989) p.175.