

$\text{MCl}_2\text{-GIC}$ (M:Co, Ni) の非線型磁気応答に見る逐次相転移

京都工繊大工学 三好清貴、萩原 亮、松浦基浩

1. はじめに

グラファイト層間化合物 (GIC) はグラファイト層間に種々の原子、分子、基などを挿入した人工化合物であり、挿入物質によって様々な物性を示すことから、近年、物質科学の分野で活発な研究が展開されてきた。本研究で取り上げる $\text{MCl}_2\text{-GIC}$ (M:Co, Ni) は磁性化合物 MCl_2 (M:Co, Ni) を挿入物質とした擬2次元複合系であり、その特徴は、(1) 面間相互作用がステージ数 (挿入層間のグラファイト層数) に応じて系統的に変化する、(2) 容易面型の異方性をもつ、(3) 挿入した MCl_2 (M:Co, Ni) 層は無限に広がらずに有限サイズの2Dクラスター (島) となる、ことである¹⁾。この系の秩序化を理解する上で特に重要なことは(3)である。通常の擬2次元系の相転移では2D面が無限に広がっているため、2Dから3Dへとクロスオーバーするが、この系では島内(2D)から島間(3D)へと秩序化が2段階に起こる。

さてこのような特徴的な秩序化の概要として、これまで磁気測定²⁾ や中性子準弾性散乱³⁾ の実験とクラスター構造を考慮に入れた熱力学的考察²⁾ から、まず高温側転移点 T_{cu} で島内で強磁性長距離秩序、そして低温側転移点 T_{cl} で島間反強磁性秩序が出現することが結論されている。一方、 $T_{cl} < T < T_{cu}$ の中間状態は島間無秩序であることが分かっているが、熱残留磁化の異常メモリー効果⁴⁾ やスピングラス様の遅い緩和が T_{cu} で観測されてきたことは、中間状態が単純な島間常磁性ではあり得ないことを示唆しており、この中間相の様相を明らかにすることは非常に興味深い未解決の課題となっている。本稿では我々がこれまでに行ってきた非線型磁化率 χ_2 の測定結果を集約するとともにこの中間相の実体を明らかにする目的で最近行った直流バイアス磁場中非線型磁化率の測定結果について検討する。

2. $\text{MCl}_2\text{-GIC}$ (M:Co, Ni) の非線型磁気応答

$\text{MCl}_2\text{-GIC}$ (M:Co, Ni) はクラスター構造をもつ典型的な複合系であり、それぞれの転移点では線型よりも非線型磁気応答 $M_3\omega'$ ($\sim -1/4 \chi_2 h^3$) に顕著な異常が現れることが明らかにされてきた⁶⁾。Fig. 2(b) は $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ の非線型磁気応答を超低周波 (0.1 Hz) で観測した結果であるが、2つの転移点 T_{cu} と T_{cl} で鋭い異常が観測されている。まず T_{cl} 付近で見られる χ_2 の負から正への符号変化は、反強磁性体で理論的に予測されているものであり⁷⁾、島間反強磁性というこれまでの理解と定性的に符合している。一方、 T_{cu} では χ_2 の負の発散的異常が観測されており、島内強磁性転移の異常として予想される転移点を中心とした反対称的な発散とは対応しない。そこで我々は島間無秩序

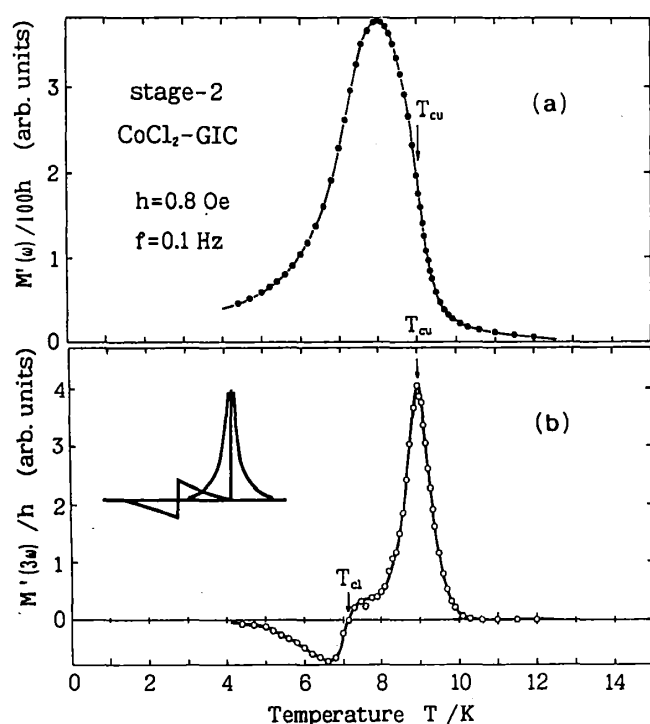
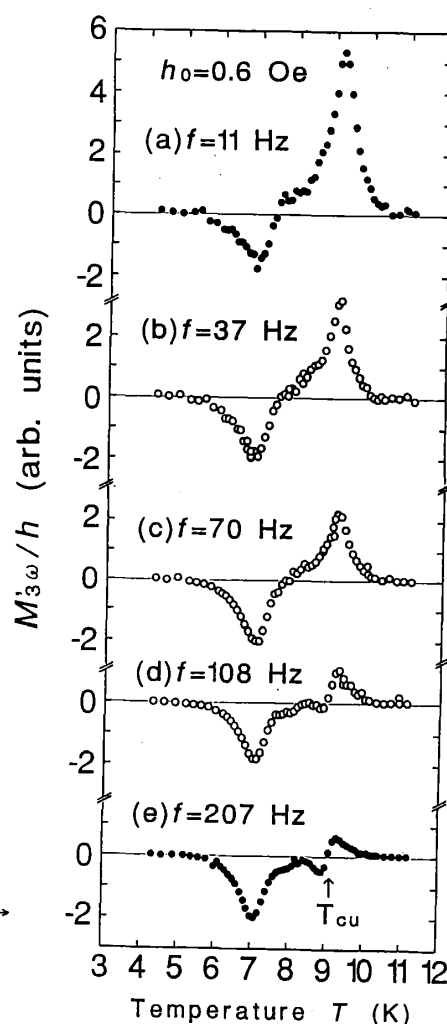


Fig. 1 CoCl₂-GIC (2nd stage) の(a)線型 ↑
および(b)非線型磁気応答 (0.1Hz)

Fig. 2 CoCl₂-GIC (2nd stage) の非線型磁気応答。 →
T_{cu}での異常形の周波数変化を追跡した。



というこれまでの描像を考え合わせて、この負のピークは磁気的な対称性が破れない相転移の特性であると推察し、超低周波で観測しているが故に、この島間の遅い揺らぎ（クラスターの磁化の揺らぎ）が χ_2 に反映されると考えた。従って、もし十分速い周波数で観測を行えば、島内の強磁性転移を示す χ_2 の反対称的な臨界異常が T_{cu} で観測できるはずである。これを検証するために T_{cu} での異常形の周波数依存性を追跡した結果をFig. 3に示す。確かに108Hz以上の高い周波数領域においては反対称的な異常形が観測されており、我々の予測は実証されたといえる⁸⁾。この実験事実は島内と島間、それぞれにおける磁気的な対称性の破れを、その両者の揺らぎの時間スケールの違いを利用して、分離検出できることを示している。定性的に同様の事実をNiCl₂-GICにおいても既に確認している。

3. バイアス磁場中の非線型磁気応答

前節で示したように、 χ_2 の符号変化は系の磁気的な空間的対称性の破れを判定するプローブになり、島間の揺らぎを反映した T_{cu} の負のピークは島間の対称性が T_{cu} で変わらないことを示している。これは中間状態が単純な島間無秩序であり、クラスターのもつ磁化を単位とした超常磁性的な

状態である可能性も含んでいる。しかし中間温度領域で観測されてきたいくつかの実験事実はどちらかといえば中間状態がスピングラス様の状態であることを予測させるものであった⁴⁻⁵⁾。そこで、この中間状態を解き明かすことを目的として、非線型磁気応答 $M_{3\omega}$ のバイアス磁場中での観測を試みた。

結果をFig. 4に示す。 $M_{3\omega}$ の観測は ac+dc の磁場を CoCl_2 -layer に平行に加え、冷却過程で行った。まず常磁性領域では χ_2 の符号は零磁場のときと違って正に現れる。これはバイアス磁場によって誘起された磁化によって、系の対称性が強制的に破られたことの効果であり、強磁性の秩序相での χ_2 の符号が正であるのと同様のことで考えられる。 T_{cu} 以下でも $\chi_2 > 0$ が続くならば、通常の強磁性と同様であるが、驚くべきことに T_{cu} よりやや低い温度で、磁場を取り去ったかのように χ_2 の符号が負に変わり、その温度以下で零磁場のときの温度変化と一致する。中間状態で島間が超常磁性的な状態にあるとすれば、バイアス磁場下の系の対称性に関する状況は T_{cu} 以上の場合と変わらず、 χ_2 の符号は変化しないはずである。故に観測された χ_2 の正から負への符号変化は、その温度以下で系の対称性が零磁場のときの状態に戻る、言い換えればバイアス磁場に逆らって島間が自発的に無秩序になるということであり、このような特徴を持つ何らかの島間秩序相が中間温度領域で存在することが示唆されている。さらにFig. 5に示すようにバイアス磁場を大きくしていくと符号が変わる温度が低温側へシフトし、7 Oe程度でその温度は T_{c1} とほぼ重なり、前述の島間の秩序相がこの程度の弱い磁場で消失しているようにも見える。一方、線型磁気応答 M_{ω}' はFig. 6に示すように、ある温度以下でゼロ磁場のときの M_{ω}' の温

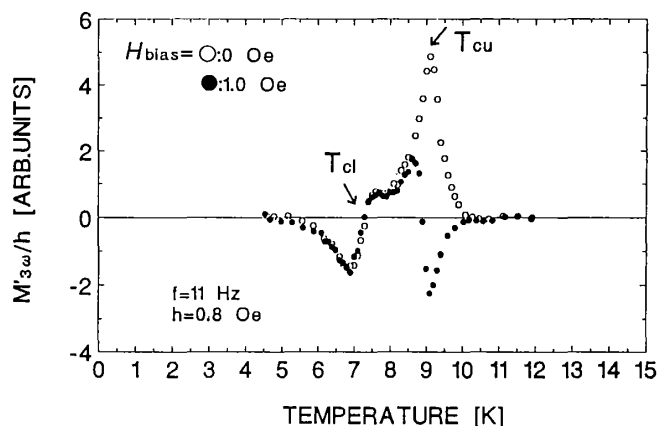


Fig. 3 DCバイアス磁場中の非線型磁気応答
○がゼロ磁場、●が1 Oe (F C)

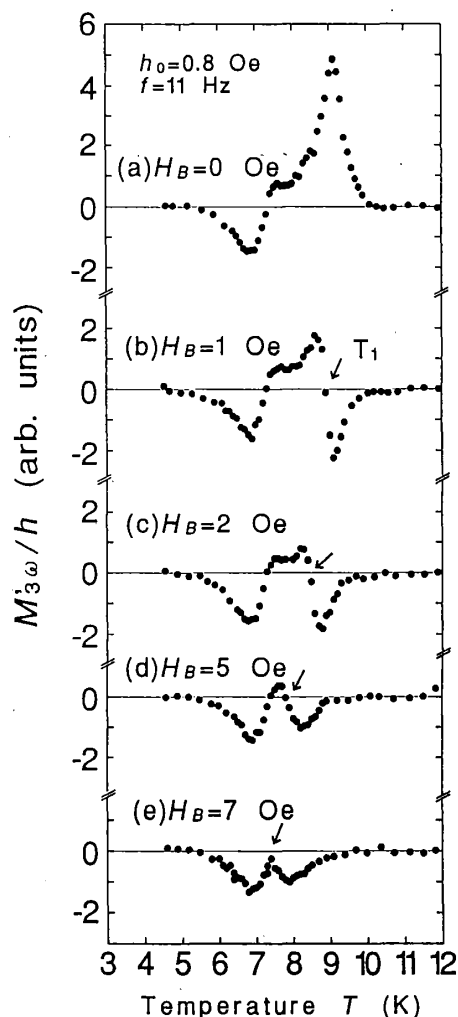


Fig. 4 DCバイアス磁場中の非線型磁気応答
バイアス磁場による異常形の変化を追跡した。 T_1 は矢印で示すように χ_2 の符号変化の温度と定義。

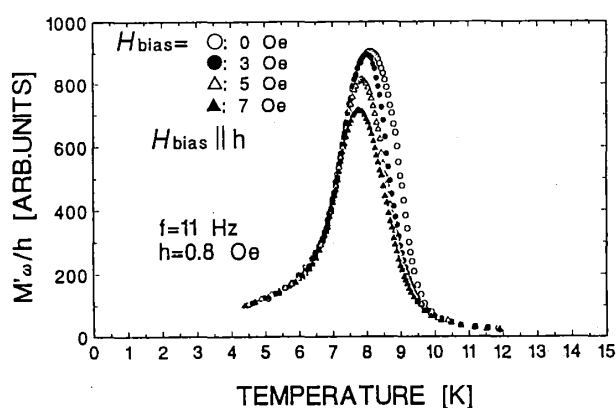


Fig. 5 線型磁気応答のバイアス磁場依存性

$T_{cl} < T < T_{cu}$ のある温度以下でゼロ磁場の温度変化と一致する。

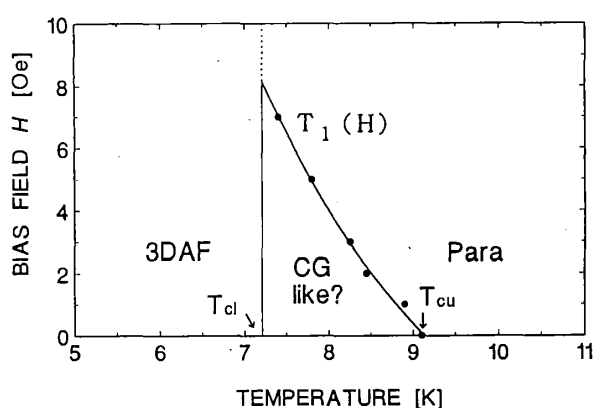


Fig. 6 T_1 のバイアス磁場依存性

T_1 は Fig. 4 で定義。

度変化に一致し、その温度はバイアス磁場を大きくするとともに低くなる。この事実は非線型磁気応答のバイアス磁場依存性に対応しており、同様に中間秩序相の存在を示唆している。

Fig. 4 で χ_2 が正から負へと符号を変える温度を T_1 と定義すると、Fig. 5 から得られる T_1 の磁場依存性は Fig. 7 に示すようになる。この島間秩序相の具体的な内容については現段階では結論することを差し控えたいが、ゼロ磁場のときに T_{cu} で χ_2 が負の発散的ピークを示すことと、これまでに分かっている熱残留磁化の異常メモリー効果⁴⁾ と遅い緩和、 $1/\omega$ スペクトル⁵⁾ などの実験事実を考え合わせて、1つの可能性としてクラスターガラスの様な状態を考えている。その場合には、Fig. 7 の T_1-H 曲線はスピングラスの $A-T$ 線に対応するものと見なすことができる。現在、これまでに得られている様々な実験事実を参照しながら、この興味深い逐次相転移における中間相と T_{cl} における秩序化機構の解明に向かっている。

参考文献

- 1) M. Matsuura et al. (Ed.): Landolt-Bornstein N.S., Vol. III/27j1, Chap. 9.4. (1993)
- 2) Y. Murakami and M. Matsuura: J. Phys. Soc. Jpn., 57(1988)1056
- 3) D. G. Wiesler, M. Suzuki and H. Zabel: Phys. Rev., B36(1987)7051
- 4) M. Matsuura, N. Tanaka, Y. Karaki and Y. Murakami: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987)797
- 5) M. Matsuura, Y. Endoh, T. Kataoka and Y. Murakami: J. Phys. Soc. Jpn., 56(1987)2233
- 6) M. Matsuura and M. Hagiwara: J. Phys. Soc. Jpn., 59(1990)3819
- 7) S. Fujiki and S. Katsura: Prog. Thero. Phys., 65(1981)1130
- 8) 萩原、三好、松浦: 物性研究, 63(1995)423