

黒鉛層間化合物における構造相転移

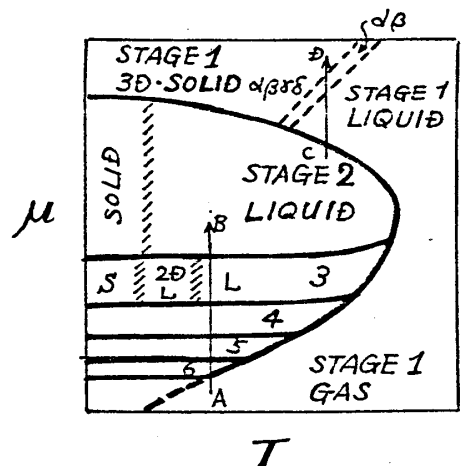
筑波大学物質工学系^A, 東北大学金研^B, 大阪大学基礎工学部^C, 高エネ研^D,
青木松宏仁^A, 宇野泰宏^A, 西谷龍介^B, 藤井保彦^C, 松下正^D.

黒鉛層間化合物(GIC)は黒鉛層(G)とインターカラント(I)層の積層からなる複合した系であり, I層層間, I層内I原子間, およびI原子-G原子間などの種々の相互作用が働く系である. このため更に多くの秩序相と相転移が実現される. 才1図はステージ構造— n 枚のG層とI層の規則正しい繰返しからなる超格子構造—の相図を表わしたものである. ステージ構造はI層間の長距離相互作用によって生じると考えられるが, ステージ数 n はインターカラントの化学ポテンシャル μ の増加により小さく(高濃度)になる.(才1図A $\rightarrow$ B) 一方, I層内のI原子秩序はI原子間およびI原子と基核G層との相互作用により生じる. アルカリ金属-GICの場合, アルカリ金属は高温で2次元液体, 低温でcommensurate(ステージ1)またはincommensurate(ステージ2)格子をもつ. 以下にK-GICについて, ステージ相転移(才1図A $\rightarrow$ B)および面内液体-固体転移(C $\rightarrow$ D)について報告する.

ステージ相転移 X線回折による相転移のその場観察を行い, 詳細なステージ相図を完成した. すなわち, ガラスアンフル中に黒鉛および金属カリウム(K)を封入し, 黒鉛の温度 T_G と一定にしKの温度 T_K を調節し蒸気圧 P_K を制御し相転移を行わせる. この間, アンフルを通じてX線回折を行うものである. 結果を才2図に示すが, 以下の特徴が認められた.¹⁾

(1)ステージ構造は P_K の変化にたいし安定である領域をもつ. I層間長距離力の存在を示している.(2)不純なステージ相は存在しない. ただし, ステージ転移中は二相共存状態が観測される.(3)ステージ転移は5~6℃のヒステリシスをもって可逆である. 等である.

この相図で, 一つのステージの安定な P_K 領域(または化学ポテンシャルの巾 $\Delta\mu_K$)はそのステージの安定度, すなわちI層間相互作用の大きいを与えらる. 実験から求められた $\Delta\mu$ のステージ依存性は, Safranらの荷電I層間の静電斥力を考慮した理論計算とconsistentであり, 長距離力が静電力によっていることを示している. また $n \rightarrow n \pm 1$ ステージ相転移中には, n および $n-1$ (または $n+1$)が観測されず, しかもその線中の拡がりも認められず, 大量のI原子の拡散を伴うにもかかわらず, 乱れの認められぬことは,



才1図. アルカリ金属GICにおけるステージ(実線)および面内構造(点線)状態図.

相境界が狭いこと、また相境界を越えて原子の拡散が速いことを示しており、この相転移の最大の特徴と考えられる。

液体-固体相転移 ステージ1 K-GICは他のステージに比べその面内構造が最も簡単であり、 2×2 構造をもつ。しかし高温ではG層間で液体となる。第1図C→Dに沿って $\mu_K(P_K)$ を増加させると、ステージ2(液体)→ステージ1(液体)→ステージ1(固体)に相転移する。この間の様子を示したものが第3図である。高エネルギーX線散乱白色X線を用い、 q_a 方向の散乱スペクトルを P_K を変えながら測定したものである。 P_K が低いと、液体特有の散漫散乱ピークが観測されるが、 P_K の増加とともにピーク位置 q_0 は増加し、ステージ2→1転移とともに急激に増加する。これは、ステージ構造変化によって面内原子密度が変化すると同時に、同ステージ内でも密度変化があることを示している。さらに、ステージ1においても液体の散漫散乱が観測され、 P_K が十分に大きくなると初めて、固相が出現する。これは

Bragg Peakの出現として観測される。この液体-固体転移は以下のような著しい特徴をもっている。(1)凝固点で、 q_0 に不連続な変化が認められる。(2)固体ブラッグピーク強度の P_K 依存性には、凝固点近傍でヒステリシスが認められる。(3)液体ピークの線巾は凝固点に向かって鋭鋭化し、層内相関の成長が観測される。(4)液体状態においても、K層のスタッキングに相関が認められ、凝固点に向かって成長する。しかし凝固点では相関距離は不連続変化をする。

これらの特徴から、この液体-固体相転移は弱1次相転移であることが判明した。格子-ガス系の相転移の問題として³⁾

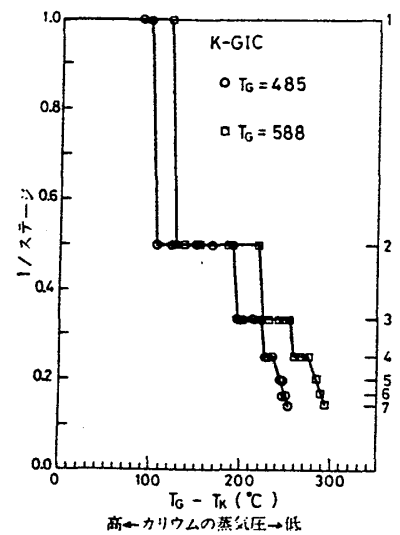
また、2次元融解の問題として興味深い。

1) Nishitani, Uno, Suematsu: Phys. Rev. B27(1983)

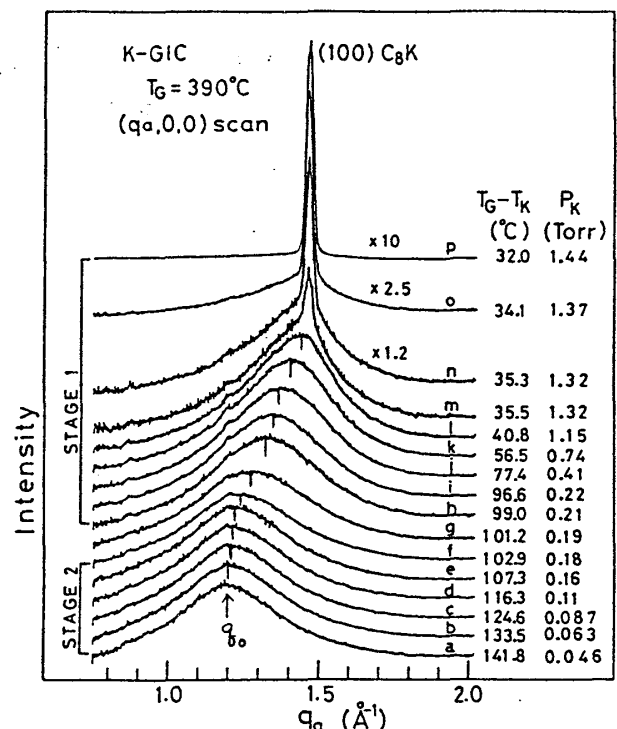
6573

2) Nishitani, Uno, Suematsu, Fujii, Matsushita, To be published. 1983.

3) Lee, Aoki, Kamimura, J. Phys. Soc. Japan 49 (1980), 870.



第2図
カリウム-黒鉛層間化合物のステージ相図(西谷らによる)。黒鉛の温度 T_g を一定にし、カリウムの温度 T_k を上昇させたときのステージ変化を示している。K蒸気圧は左の方が高いこと、およびステージ数はその逆数(すなわちカリウム濃度に相当する)でプロットされていることに注意。



第3図 K-GICにおける $[q_a, 0, 0]$ 回折図