

磁気混晶系 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) の 磁気相転移

浜 崎 達 一

1. 序

異なる容易軸をもつスピンの混晶系では、混晶系のすべてのスピンの個々のスピンの容易軸とは異なる中間方向を向くオブリーク反強磁性、あるいは異方性が競合する混晶系ではスピンのランダムな向きを向いて凍結するスピングラス相が実現することが知られている。

なかでも、遷移金属二塩化物二水塩である $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の混晶は、混合比がある定まった有限の領域でオブリーク反強磁性相が現れる代表的な混晶として知られている¹⁻³⁾。異方性が競合する $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ との混晶ではスピングラス相が⁴⁻⁶⁾、 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の混晶ではオブリーク相かスピングラス相か断定はされていないが中間秩序相の存在が指摘されている^{7,8)}。

一方、同じ遷移金属二塩化物二水塩でありながら、 $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とは異なった結晶構造をとる⁹⁻¹¹⁾。CoイオンはIsing的、MnイオンはHeisenberg的性格をもつことから、これらとsingle ion異方性を持つNiとの混晶を作成し、異なる結晶構造の中に導入されたスピンのどのような振る舞いをするのかを調べることは興味あることである。

すでに $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系における磁気測定の結果は報告されているが、磁気測定では $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に見られる接近した2つの磁気相転移はNi-richの試料で分離して観測されていない^{12,13)}。 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系に関しては全く報告は見当たらない。この系に関するわれわれの磁気測定の結果では、Mn-rich側では転移点で帯磁率の異常がほとんど見られず、転移点の決定が難しかった。このようなことから、磁気混晶系 $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$) の磁気転移点を確定するために比熱の測定を試みたので報告する。

2. 実験

試料は適量の $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を蒸留水に溶かし、75°Cで

水をゆっくり蒸発させて作った。試料の均一性をよくするため、また、六水塩、四水塩の混入を避けるために、蒸留水に溶かした総量の約半分が析出した段階で取り出し、75°Cにしばらく保ち余分な水分を飛ばした。作成した試料は粉末X線回折によりチェックしたが、六水塩、四水塩の回折パターンが見られ、これらの混入を完全に排除することは出来なかった。出来上がった試料のNi, Co, Mn濃度はICP発光分光分析により決定した。

磁化はQuantum Design社製SQUID磁束計を用い、比熱は同じQuantum Design社製PPMSの比熱測定オプションを用いて測定した。

3. 実験結果

3-1 帯磁率と磁気比熱の測定の比較

図1に $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のNi-rich側の試料における帯磁率と磁気比熱の測定結果を示す。比熱では接近する2つの転移が明瞭に分離されて観測されているが、帯磁率では区別できない。低温の2.5K近傍で比熱がすこしばかり盛り上がりを見せているのはNiの六水塩の混入によるものである。

図2, 3に $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のNi-richおよびMn-rich側の代表的な試料について帯磁率と磁気比熱の測定結果をそれぞれ示す。Ni-rich側では $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と同様に2つの転移点を比熱の測定より明確に定めることが出来る。 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と同様、六水塩($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)による比熱の盛り上がりが見られる。Mn-rich側では帯磁率は転移点で異常を示さず、転移点を決めるのは非常に困難である(図3)。一方、比熱ではλ型の比熱の異常が明瞭に観測され、転移点を決定することが出来る。

3-2 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁気比熱と転移温度

図4は $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁気比熱の温度変化をいろいろな x ごとにプロットしたものである。Ni-rich側では混晶は

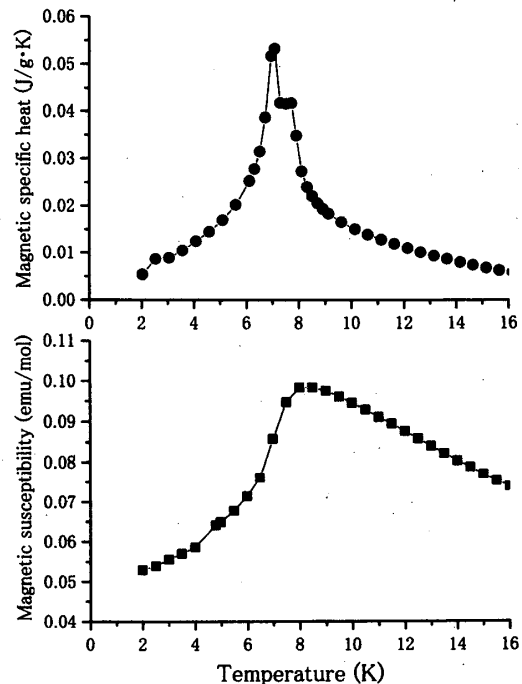


図1 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.17$)の磁気比熱と帯磁率。

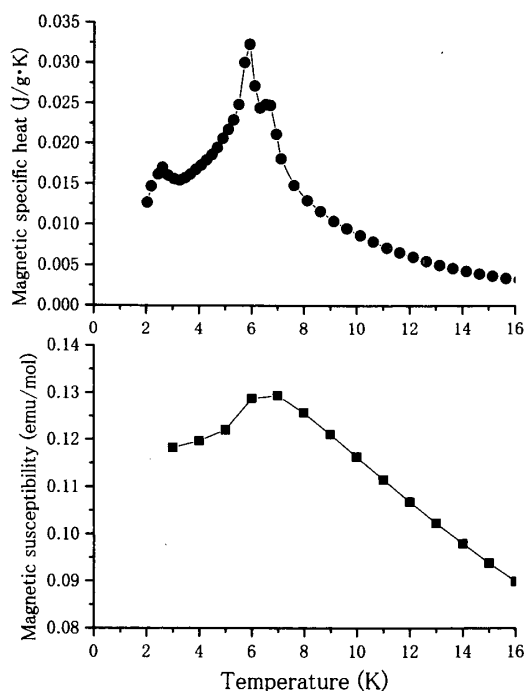


図2 Ni_{1-x}Mn_xCl₂·2H₂O (x=0.14) の磁気比熱と帯磁率。

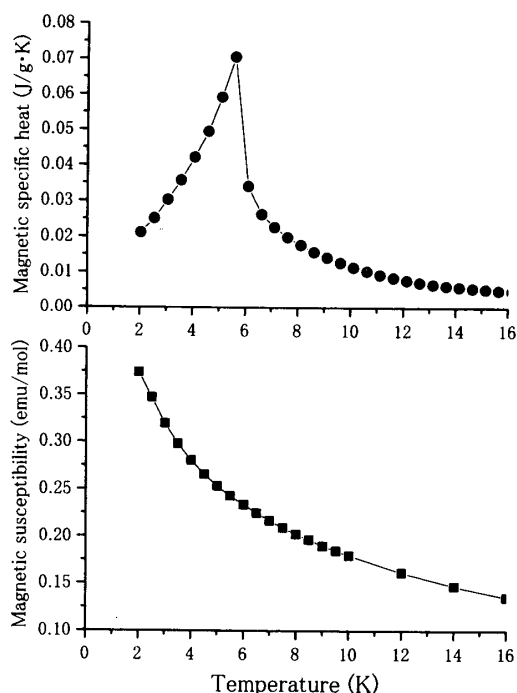


図3 Ni_{1-x}Mn_xCl₂·2H₂O (x=0.94) の磁気比熱と帯磁率。

NiCl₂·2H₂O 型 (Ni型) の結晶構造を保ち、磁気構造もNi型と同様と考えられ、接近した2つの転移が見られる。x=0.76ではNi型にCoCl₂·2H₂O型 (Co型) の結晶構造が混合してくるため、Ni型の磁気構造にCo型の磁気構造が混合しているのが見られる。図中にCo型の磁気転移に相当する温度を矢印で示しておく。ただし、この転移は明瞭でなく、Co型の混入の割合は少ないと思われる。Co濃度が0.82になると、結晶構造はCo型になり、磁気構造も同様にCo型になり、ただひとつのλ型の比熱の異常が観測される。

図5にNi_{1-x}Co_xCl₂·2H₂Oの転移点のCo置換濃度x依存を示す。Ni-rich側ではCoで置換していくと転位点はわずかに上昇し、2つの転位点は近づく傾向が見られる。Co-rich側でもNi置換量に対する転移点の変化の様子をみると、Ni置換量の増加とともに転位点がわずかに上昇する。

3-3 Ni_{1-x}Mn_xCl₂·2H₂O の磁気比熱と転移温度

図6にNi_{1-x}Mn_xCl₂·2H₂Oの磁気比熱の温度変化を示す。xが0.38までは2つの転移が識別できるが、x=0.45になるとほとんど分からなくなる。x=0.78では測定温度の範囲内では転移はない。(転移温度は2K以下と考えられる。) xが0.89以上になるとMnCl₂·2H₂O型の磁気構造になり、ただひとつの転移が観測される。図7にNiCl₂·2H₂OのNiをMnで置換したときの転移点の置換濃度依存を示す。Co置換の

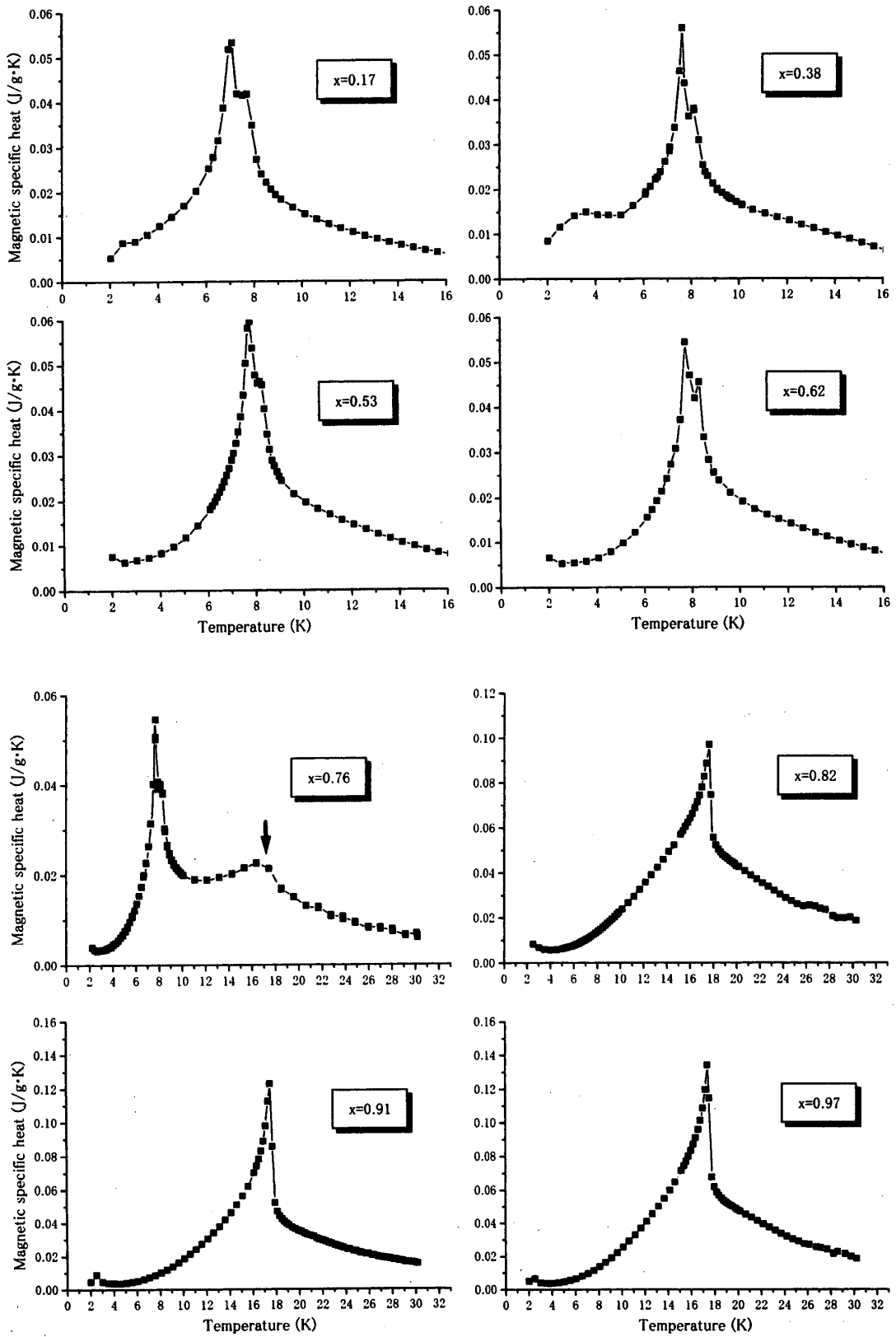


図4 いろいろな x に対する $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁気比熱の温度変化。

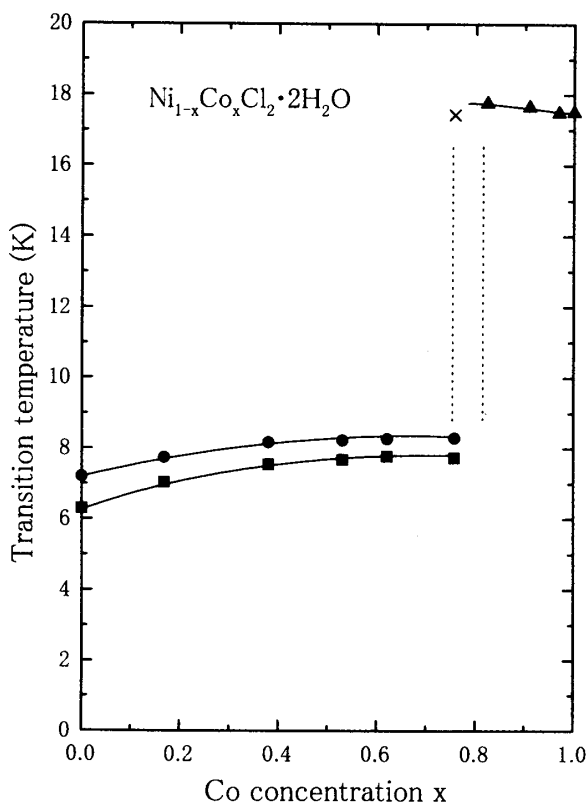


図5 Ni_{1-x}Co_xCl₂·2H₂Oの磁気転移温度の x 依存。結果を滑らかな実線で結んで示した。

場合、置換量が増えても転移点はあまり変化しなかったが、Mn 置換では転位点は急激に減少する。2つの転位点は、Co 置換と同じように、近付いているように見られる。Mn-rich側では、わずかな Ni 置換量で急激に転位点が減少している。

4. 議 論

図8に NiCl₂·2H₂O の Ni を Co で置換したとき (Ni_{1-x}Co_xCl₂·2H₂O), あるいは CoCl₂·2H₂O の Co を Ni で置換したとき (Co_{1-x}Ni_xCl₂·2H₂O) の転移温度を $x = 0$ の転移温度で規格化したものの x 依存を示す。Ni 型での2つの転移温度を T_{N1} , T_{N2} , Co 型での転移温度を T_N とした。

母体のイオンをAイオン, 置換するイオンをBイオン, 置換濃度を x としたとき, 分子場近似では, 転移温度 $T_N(x)$ は

$$\frac{T_N(x)}{T_N(0)} = \frac{1}{2} [(1-x) + xJ_1] + \sqrt{\frac{1}{4} [(1-x) + xJ_1]^2 + x(1-x)(J_2^2 - J_1)} \quad (1)$$

で表される¹⁴⁾。ここで $J_1 = T_B/T_A$ はBイオンの転移温度 T_B とAイオンの転移温度 T_A

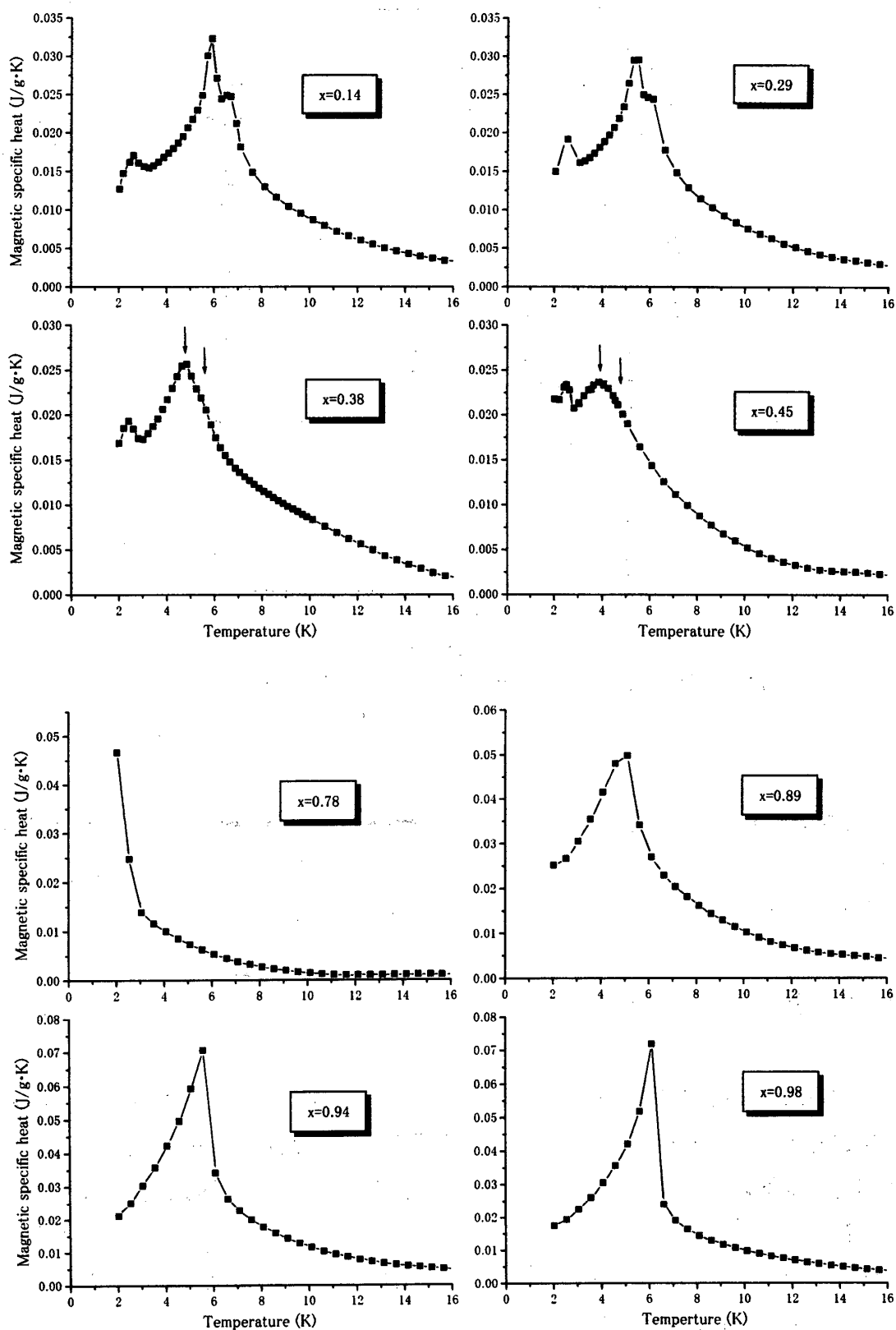


図6 いろいろな x に対する $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁気比熱の温度変化。 $x=0.38$, 0.45 では 2 つの転移が明瞭ではないが矢印で示す温度を転移点とした。

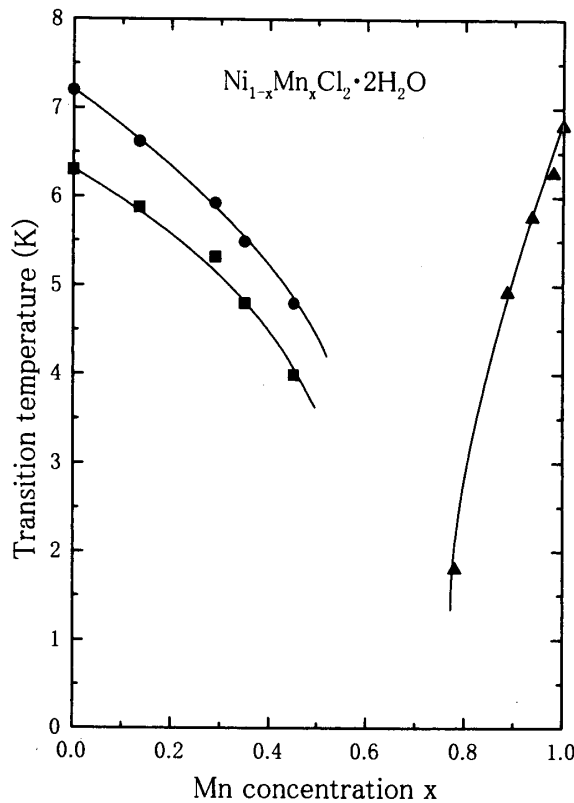


図7 $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁気転移温度の x 依存。結果を滑らかな実線で結んで示した。

との比, $J_2 = T_{AB}/T_A$ はAイオンとBイオン間の相互作用で決まる転移温度 T_{AB} とAイオンの転移温度 T_A の比である。図中の実線は実験結果にbest-fitするように J_1, J_2 を求めて引いた曲線である。 J_1, J_2 の値を表1(a)に示す。2つの転移温度 T_{N1}, T_{N2} でそれぞれ J_1, J_2 の値が異なっており、この転移を引き起こすメカニズムを反映していると思われるが詳細は不明である。

同じ様に、図9に $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のNiをMnで置換したとき ($\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、あるいは $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のMnをNiで置換したとき ($\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の転移温度を $x=0$ の転移温度で規格化したものの x 依存を示す。 $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のNiをCoで置換したときは、2つの転移の置換濃度依存が異なっているが、Mnで置換した場合はほとんど同じである。best-fitする式(1)の曲線を図中に実線で示す。実験結果との一致はよくないばかりか、 J_1 はほとんどゼロとなり、Ni型結晶構造の中ではMnイオン間の相互作用は無視できるように見える。一方 $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の場合は式(1)で合わせるができなかった。このようなことから、Ni-Mn $\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系での転移温度の置換濃度依存は分子場近似では説明できない。この系ではMnイオンの大きな揺らぎを考慮して議論する必要があると思われる¹⁵⁻¹⁹。 J_1, J_2 の値を表1(b)に示しておく。

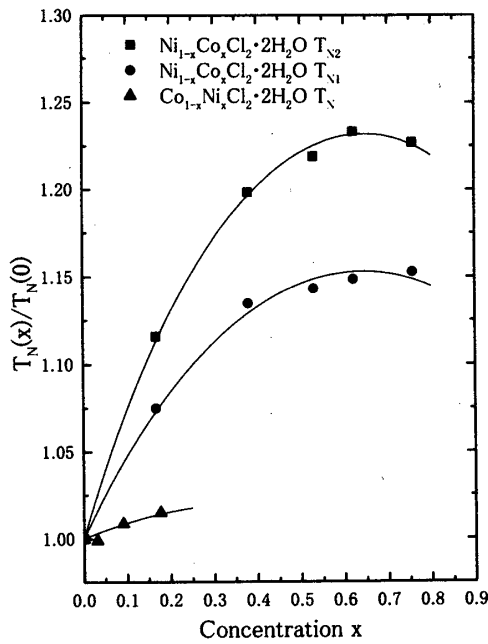


図8 $x = 0$ の転移温度で規格化した $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の転移温度の x 依存。図中の実線は分子場近似に best-fit する曲線である。

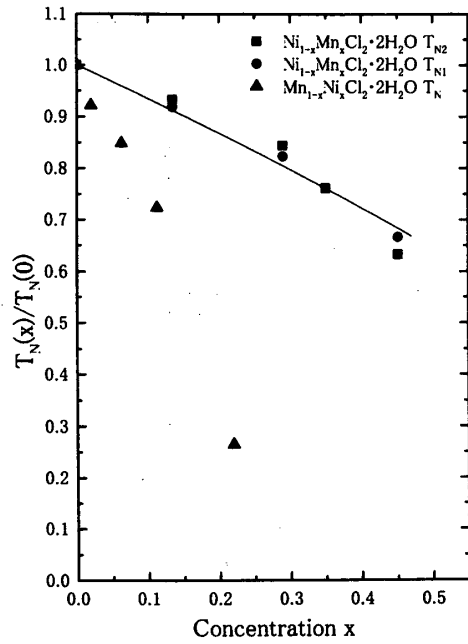


図9 $x = 0$ の転移温度で規格化した $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の転移温度の x 依存。図中の実線は分子場近似に best-fit する曲線である。一致は良くない。

表 1(a) $\text{Ni-CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の転移温度の x 依存に関わるパラメータ J_1, J_2 の値

	$\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	T_{N1}	T_{N2}	T_N
J_1	1.16	1.11	0.977
J_2	1.36	1.24	1.05

表 1(b) $\text{Ni-MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系の転移温度の x 依存に関わるパラメータ J_1, J_2 の値

	$\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	T_{N1}, T_{N2}	T_N
J_1	0.0	—
J_2	0.611	—

5. まとめ

以上、まとめると次のようになる。

- 1) 比熱の測定により $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の磁気転移温度を正

確に求めることが出来た。

- 2) Ni_{1-x}M_xCl₂·2H₂O のNi-rich側の接近する2つの転移温度は、MがCoのときは置換量の増加と共に上昇し、Mnでは減少するという全く異なる現象を示す。 $x = 0$ で規格化した転移温度の x 依存は、MがMnのときは2つ転移は同じ依存性を示すが、Coのときは異なる依存性を示す。
- 3) Ni-CoCl₂·2H₂O系では転移温度の置換濃度依存は分子場近似でよく説明できるが、Ni-MnCl₂·2H₂O系ではうまく説明できない。わずかな置換量で急激に転移温度が減少することから、Mnイオンの揺らぎを取り入れた議論が必要である。

参考文献

- 1) K. Katsumata, M. Kobayashi, T. Sato and Y. Miyako: Phys. Rev. B **19** (1979) 2700.
- 2) K. Katsumata, M. Kobayashi, T. Sato and Y. Miyako: J. Phys. Soc. Jpn. **46** (1979) 1467.
- 3) K. Katsumata, M. Kobayashi and H. Yoshizawa: Phys. Rev. Lett. **43** (1979) 960.
- 4) G.C. DeFotis and D.S. Mantus: J. Magn. Magn. Mater. **54-57** (1986) 79.
- 5) G.C. DeFotis, D.S. Mantus, E.M. McGhee, K.R. Echols and R.S. Wiese: Phys. Rev. B **38** (1988) 11486.
- 6) K. Zenmyo and H. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. **62** (1993) 1025.
- 7) G.C. DeFotis, C.P. Pohl, S.A. Pugh and E. Sinn: J. Chem. Phys. **80** (1984) 2079.
- 8) K. Zenmyo, H. Kubo, H. Deguchi, K. Konishi and K. Takeda: J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 3980.
- 9) B. Morosin: Acta Cryst. **23** (1967) 630.
- 10) B. Morosin and E.J. Graeber: Acta Cryst. **16** (1963) 1176.
- 11) B. Morosin and E.J. Graeber: J. Chem. Phys. **42** (1965) 898.
- 12) 浜崎達一, 坂本進洋, 阿久根忠博, 竹田和義, 久保英範: 九州産業大学国際文化学部紀要 **1** (1994) 243.
- 13) G.C. DeFotis, M.J. Wilkens, A.C. Beveridge, A.A. Narducci, M.H. Welch, H.A. King, J.S. Bergman, M.E. Cox and R.B. Jeffers: Phys. Rev. B **62** (2000) 6421.
- 14) G.K. Wertheim, H.J. Guggenheim, M. Butler and V. Jaccarino: Phys. Rev. **178** (1969) 804.
- 15) N. Fujii, M. Motokawa and M. Date: J. Phys. Soc. Jpn. **25** (1968) 700.
- 16) H. Nishihara: J. Phys. Soc. Jpn. **43** (1977) 831.
- 17) H. Kubo, T. Hamasaki and K. Takeda: J. Phys. Soc. Jpn. **57** (1988) 3568.
- 18) 浜崎達一: 九州産業大学国際文化学部紀要 **14** (1999) 115.
- 19) T. Hamasaki and H. Kubo: Physica B **284-288** (2000) 1533.