



研究ノート

化合物磁性体を通してみた やわらかい物質の加圧下の物性

長谷田泰一郎* 竹田和義** 和田 勝***

1. はじめに

地球物理学で対象とするのは数百 kbar (1 bar \approx 1 気圧) 以上の超高压であって例えば鉍石などが変成作用を受けている環境はこれに入る。グラファイトがダイヤモンドに変態する圧力は 140 kbar (温度約 2000 度) であるときく。

我々物性物理屋にとっても圧力という変数はなかなか魅力がある。物質の結合と構造に直接に関わった応答が得られると期待するのだが、さて調べたいと思う例えば無機化合物の結晶を眼の前において、どの方向からどれ位加圧すればどの結合がどう縮まるか? と想いめぐらし始めると実に絶望的な気持ちになる。とにかく硬い結晶か、液体、気体かに研究が先行しているのは無理もない。

しかし最近フト、やわらかい、応力分布に幅のある結晶を静水圧—それもせいぜい数 10 kbar までの中間圧力下—においてみたらどうなるかやってみようと思いついた。感覚的な類似としては深海に棲む軟体動物の状態を思い浮かべているがどうであろうか。数 10 kbar という一万米の海底の更に数十倍の圧力であるが、研究室では容易に実現する。

結晶構造的に一つの面では面内強く結合して、面間は例えば水素結合などでゆるく重なっている層状化合物が多く知られている。その中から、ここではヘリウム温度域で反強磁性体に転移するイオン結晶 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を取上げ

て、とりあえず数 k bar までの静水圧下、4 ~ 1 K の温度域で磁気比熱、帯磁率を測定してみた最近の結果を紹介する。加圧下における磁性の変化は、研究対象そのものでもあるし、又どこがどう縮んだかなどに対する或る意味でのモニターにもなる。

2. 反強磁性転移温度の圧力変化

測定は Cu-Be 製のセルの中に試料単結晶と圧力媒体の油類を入れて常温で加圧クランプする。ヘリウム温度に冷却した後の有効圧力は試料と共に封入した金属錫の超伝導転移点を測定して決定できる。

図 1 は $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の磁気比熱である。鋭い発散ピークによって与えられる反強磁性転移点 T_N は圧力と共に直線的に増大し、5.6 kbar で 1 bar 下の T_N の 20% の増加になっている。転移の性格をみる為に T_N で規格化したのが図 2 である。転移の全体としての挙動は 1 bar の時と変わっているとは見られない。実はこの結晶は典型的な二次元格子磁性体とされており¹⁾、加圧によって面間が縮まった時どのように三次元格子的性格が現われるかが一つの重要な関心であった。 T_N の上昇(変化)を面間の相互作用も加わった為と考えたいが、全

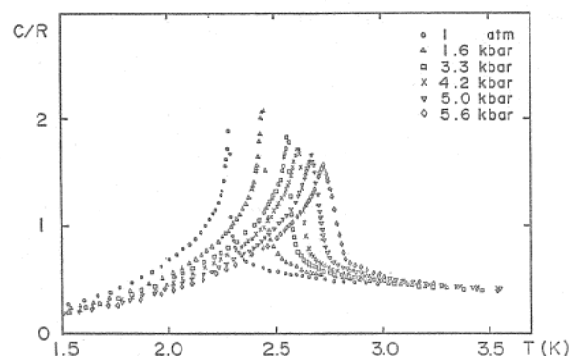


図 1 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の加圧下の磁気比熱

*長谷田泰一郎 (Taiichiro HASEDA), 大阪大学, 基礎工学部, 物性物理工学科, 教授, 理博, 極低温磁性

**竹田和義 (Kazuyoshi TAKEDA), 大阪大学, 基礎工学部, 物性物理工学科, 助手, 理博, 極低温磁性

***和田勝 (Masaru WADA), 大阪大学, 基礎工学部, 物性物理工学科, 大学院生, 極低温磁性

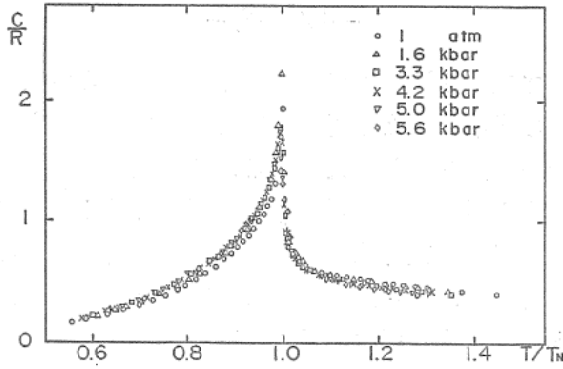


図2 規格化温度で示した $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の加圧下の磁気比熱

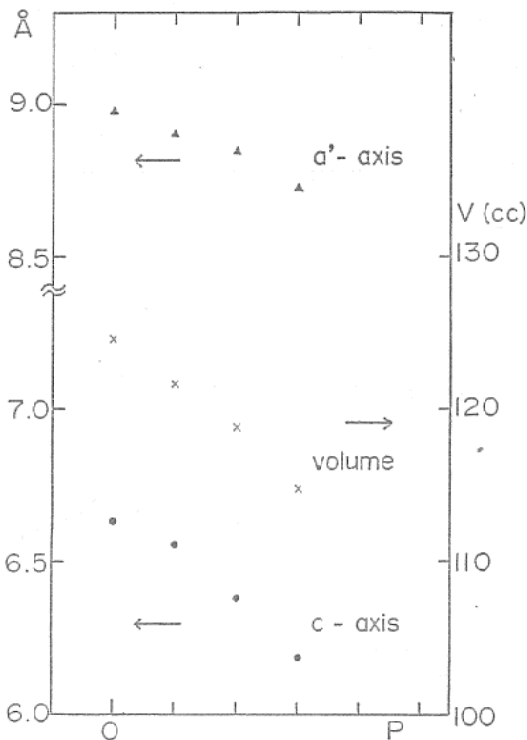


図3 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の格子定数の圧力変化

体の性格は相変わらず二次元格子的である。

3. 静水圧下における結晶構造の変化

基礎工学部物性物理教室の小野寺助教授と大谷技官が20 k bar 位までの結晶構造の変化をまずは常温でみてやろうと協力して下さった。超高圧の専門家にとって数 k bar という低圧は、却って測定の精度が出ないという皮肉を今克服しておられるが図3に示した現時点のデータでも面間(c軸方向)は10%以上も縮まっているのにc面内(a軸)では2~3%である。静水圧によって応力分布に対応してある程度予想

できる変形が与えられることが確かになって、この方向の実験研究の眼途はついたと思っている。

4. 相転移の性格(次元性, 異方性)の変化

確かに面間は縮ったが二次元性はくずれていない。 T_N の変化は面内2~3%の変化が磁気イオン間の超交換相互作用に大きく影響していると考えたくなる。超交換相互作用のイオン間距離への依存性は、実験が可能となって先行すれば理論的にも尚多くの興味ある課題である。

全体の形は変わらないが図4に転移点直近だけ0.02 ($\times T/T_N$) きざみで示してみる。この領域でみられる著しいなまりは、一たん加圧した試料結晶を再び1 barに戻すと頂上のなまりはつぶれたまま T_N は元の2.29 K にキッチリ戻る。相転移点をバルクに支配しているものと、転移点直上の発散の形を与えているものと、どんな関係にあるのか新しい問題を提示している。

加圧した時に出来るかも知れない欠陥とか結晶の歪みの効果を調べなければならない。今産

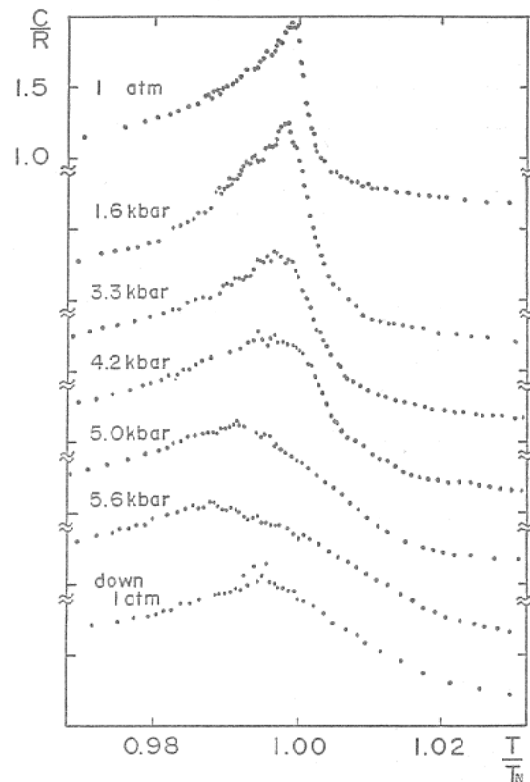


図4 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の加圧下、転移点直近の磁気比熱

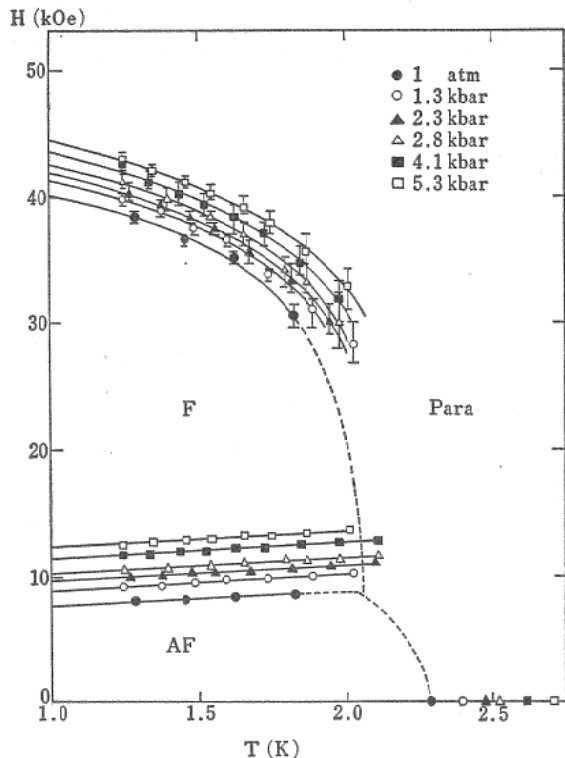


図5 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の加圧下の磁気相図

研の岡田教授にお願いしてこの結晶にガンマ線を照射した影響を調べ始めている。又、加圧した時どのように歪むだろうか。磁気異方性の変化をみるため、反強磁性帯磁率の磁場依存性を各圧力下で調べてみた。図5に常磁性 (Para相) と反強磁性 (AF) 相と磁場下でスピントロップした反強磁性 (F) 相との間の相図を与えてある。この相境界の解析から超交換相互作用と異方性エネルギーが求められる。

はじめ書いたように構造解析と物性測定は持ちつ持たれつで、相方の知識を増やしていくと期待される。適当な結晶 (構造) と適当な物性 (熱的, 磁氣的, 誘電的など) との組合せが重要であろう。深海のなまこ (いるとして) の研究から新しい材料物質の開拓の道がみえたら最高である。

文 献

1) T. HASEDA, J. phys. Soc. Japan 15 (1960) 483, Jr. J. SKALYO and S. A. FRIEDBERG, Phys Rev. Lett., 13 (1964) 133. Figure Captions.

一 補 追

本文 (4) の所で、加圧下でみられる磁気比熱の発散のなまり現象の原因に、格子欠陥とか結晶の歪み等が考えられる。この発散のなまりを別の手段から再現できるか否かを問うために先ずガンマ線を照射した結晶の磁気比熱の測定を行った。図6が結果であるが $10^6 \sim 10^8$ レントゲン (R) 程度の量では際だった変化は認められない。専門家には予想が立つのかも知れないが 10^8 R という量は、試料と一緒に入っていたシリコンオイルがボロボロに変質する程の影響を与えているのに、結晶の磁気交換相互作用には何の変化も与えないように見えるのは驚きである。

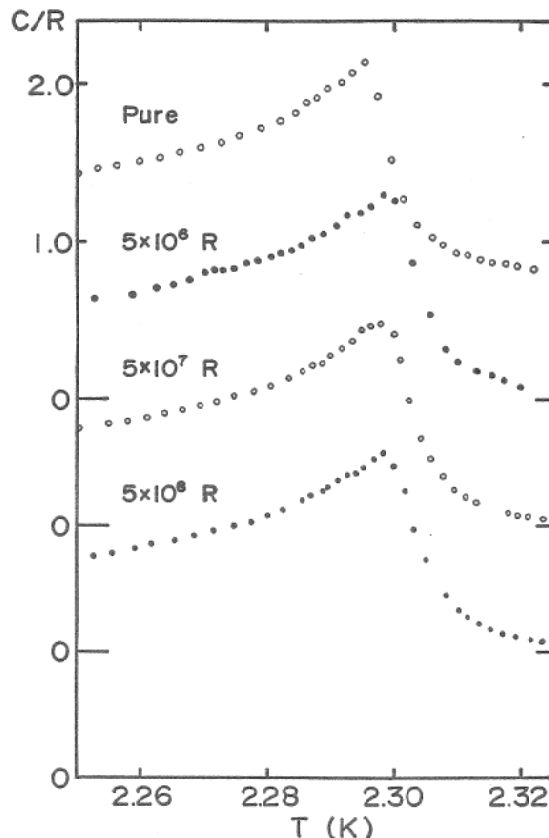


図6 ガンマ線照射の $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 磁気比熱に及ぼす影響