

磁性黒鉛層間化合物の輸送現象

日大・薬 杉原 硬，小林宏司，大島 久
都立大・理 汐崎郁代 日大・理工 都竹卓郎
マサチューセッツ工大 J. T. Nicholls, G. Dresselhaus

I. 序論

磁性黒鉛層間化合物の一つである $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ は面内で強い強磁性的相互作用を，また面間に弱い反強磁性相互作用をもつ 2 次元 XY モデルで近似されるスピン系として注目を集めてきた¹⁻⁴⁾。一方，輸送現象に関する研究はほとんどなされていなかった。最近 MIT グループは第 1 ステージ $\text{CoCl}_2\text{-GICs}$ の面内抵抗 ρ_a が $T_N = 9.8 \text{ K}$ 以下で急激に増大するという異常を見出した^{5,6)}。 T_N 以下ではスピンは c-軸方向に沿って反強磁性的に配列する。ただし面内ではスピンは c-面に沿って強磁性的に揃っている。磁場を c-面内に加えると， ρ_a の異常は小さくなり，はば 1200 Oe で消滅する。全く同様なことが c-軸抵抗においても見られる。また $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cl}_2\text{-GIC}$ ($x = 2 \sim 3\%$) の ρ_a も同様な異常を示すことが確められた⁷⁾。これらの異常性についての測定結果ならびに理論的解釈については次節で簡単に述べる。

最近，第 1 ステージの FeCl_3 ， $\text{CoCl}_2\text{-GICs}$ の低温における熱電能が磁性原子を含まない GICs，あるいは $\text{CoCl}_2\text{-AlCl}_3$ biintercalation GIC のそれに比して著しく大きいことが見出され，これがマグノン，ドラッグ効果によるものではないかと推測されている^{8,9)}。Ⅲ節において，この問題を議論しマグノン・ドラッグ効果による熱電能を計算し，これが実測値を説明し得るものであることを示す。

Ⅱ. 電気抵抗の異状とスピン秩序の相関

Fig. 1 には第 1 ステージ $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ の ρ_a が示されているが，このような異状は第 2 ステージでは観測されないか^{5,6)}あるいは観測されても高々 1% 以下の値しかとらない⁹⁾。また，Fig. 2 は $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cl}_2\text{-GIC}$ の ρ_a を与えているが，これは本質的に Fig. 1 と同様な異常性を示している⁷⁾。全く同様な振舞が c-軸抵抗においても見られるが (Fig. 3 をみよ)，これは c-軸伝導理論において低温で低ステージ化合物は $\rho_c \propto \rho_a$ であることから予期されると

ころである^{10,11)}。ここで異方性比 $\rho_c/\rho_a \sim 10^3 \gg 1$ である⁷⁾。

Sugihara 等はこのような抵抗異常の原因に対して次のようなモデルを提案した⁵⁻⁶⁾。 T_N 以下では c-軸に沿って反強磁性スピン配列が形成されるから、 $\pi-d$ 交換相互作用を媒介として周期 $2I_c$

(I_c : c-軸方向の繰返し周期) のポテンシャルがキャリアに働いて、c-軸方向にエネルギー分散が存在するとすれば $k_z = \pm \pi/2I_c$ において有限のエネルギー・ギャップが出来てフェルミ面は二つの面 α (bonding) と β (anti-bonding) に分れる。すなわちフェルミ面の Folding が生じる。 α , β のような対称性の異なる状態の出現によって散乱に参与するイオン化不純物中心のキャリアによるスクリーニングが弱められて有効な力の到達範囲が長くなり、結果的に散乱が増大する⁵⁻⁶⁾。磁場

を c-軸に垂直に加えると、スピンの反強磁性配列が弱められて、抵抗異常は消滅する。第 2 ステージ化合物は c-軸に沿う反強磁性的長距離秩序が存在しないため、上述のような異常は観測されないか^{3,5,6)}、観測されても 1% 以下の小さいものでしかない⁹⁾。

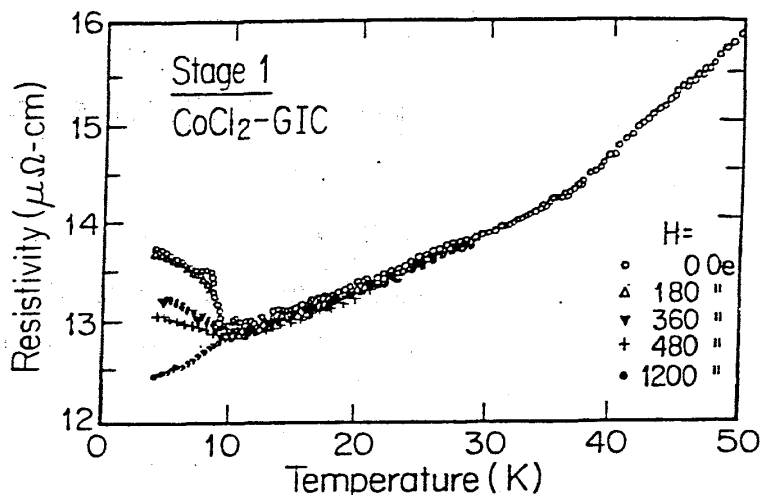


Fig. 1. ステージ1 CoCl_2 -GIC の $\rho_a(T, H)$

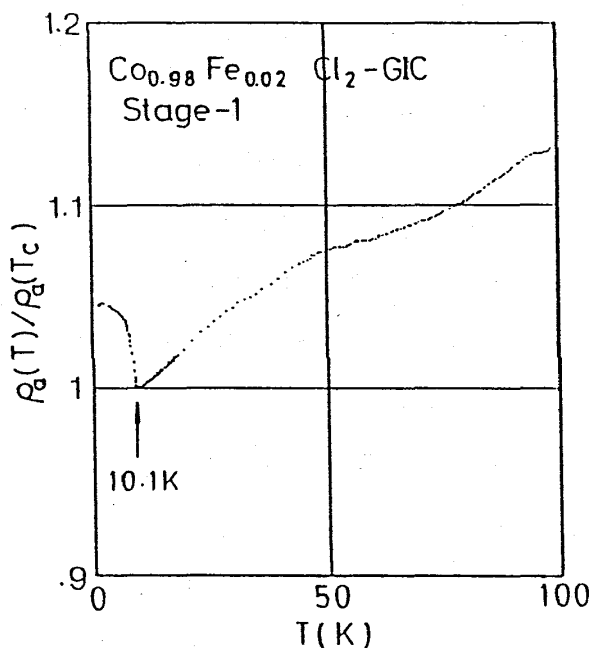


Fig. 2. ステージ1 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cl}_2$ -GIC ($x=2\%$) の面内抵抗

Ⅲ. 第1ステージ磁性化合物の熱電能異常とマグノン・ドラッグ効果

Fig. 4 は磁性イオンを含まない GICs と磁性イオン濃度の小さい $\text{CoCl}_2\text{-AlCl}_3$ biintercalation GIC の熱電能が 7 K 付近で急激に小さくなる ($< 0.03 \mu\text{V/K}$) ことを示している。一方

磁性イオンを含む FeCl_3 , CoCl_2 -GICs は 7 K では 0.5, 0.3 $\mu\text{V/K}$ の値をもっている⁹⁾。

Fig. 5 は第 1, 2 ステージの ICI-GICs の熱電能で Fig. 4 と同様に第 1 ステージ化合物は低温で小さくなるが, 第 2 ステージはそうはならない¹²⁾。

磁性イオンを含まない第 1 ステージ化合物にかぎって低温で熱電能がほとんど消滅してしまうのは^{8,9,12)}, キャリヤーの散乱過程において Daumas-Herold boundary による散乱が低温において支配的となるものと考えられている⁸⁾。その結果, 拡散項 S_d :

$$S_d = (\pi^2/3e)(k_B^2 T/E_F)(1+p),$$

$$\tau(E) \propto E^p, \quad (3.1)$$

において $p \simeq -1$ が実現していると予想される。一方, 第 1 ステージでも FeCl_3 -GIC と, CoCl_2 -GIC の熱電能は低温でも消滅することなく Eq. (3.1) で与えられる ($p=0$ とした) 大きさの値をもっている。Kinany-Alaoui 等はこれをマグノン・ドラッグ効果によるものと推測した⁹⁾。以下において, われわれは彼等の予想の正しい事を計算によって示そう。

ここでは磁性が最も詳細に調べ

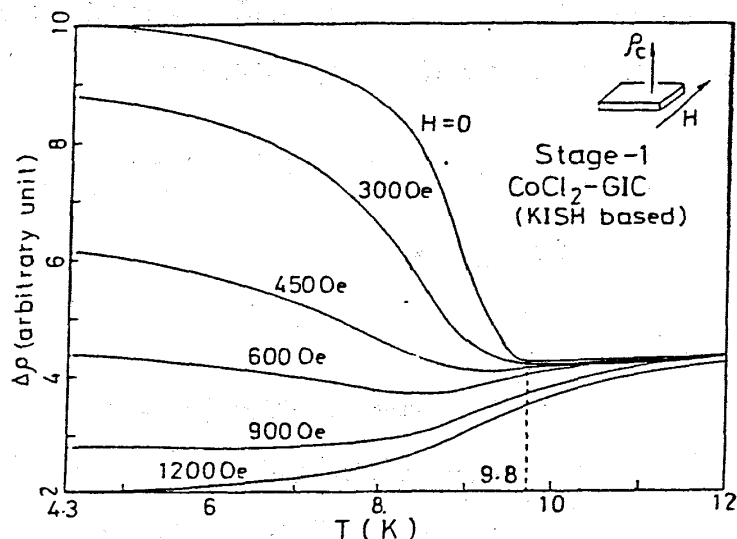


Fig. 3. ステージ1 CoCl_2 -GIC の $\rho_c(T, H)$

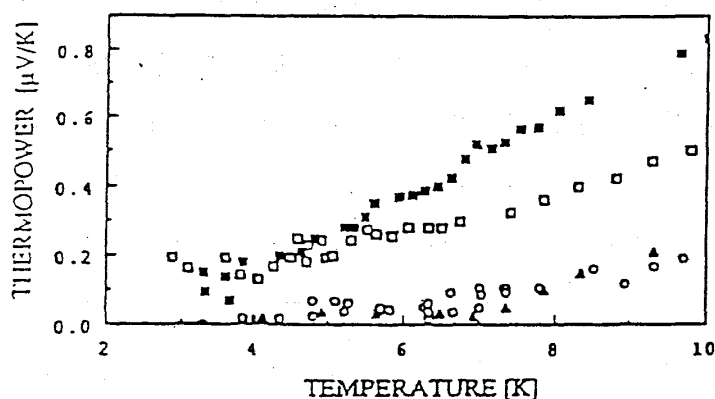


Fig. 4. 第 1 ステージ GICs の熱電能

■ FeCl_3 , □ CoCl_2 , ○ CoCl_2 - AlCl_3 biintercalation GICs, ▲ non-magnetic GICs.

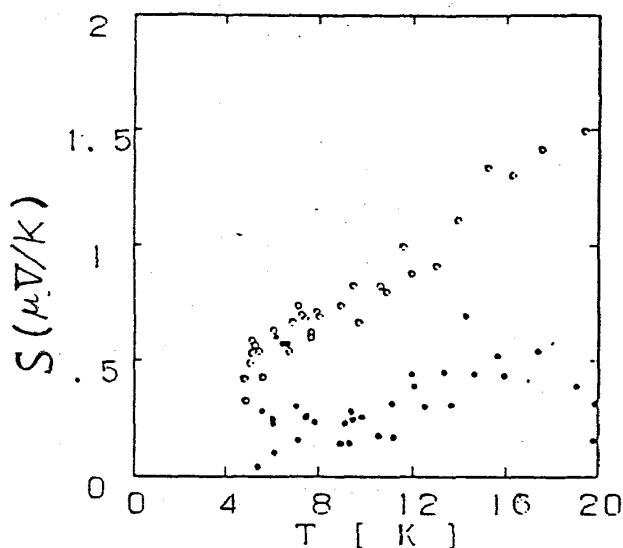


Fig. 5. ICI-GIC の熱電能

○: 第 2 ステージ, ●: 第 1 ステージ

られている $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ について計算を実行する。スピン系のハミルトニアンは次式で与えられるが effective spin は $S = 1/2$ である^{13,14)}。

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - 2J(1 - J_A/J) \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^z S_j^z + 2J' \sum_{\langle l,m \rangle} \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_m, \quad (3.2)$$

ただし,

$$\left. \begin{aligned} J &: \text{面内の強磁性的交換相互作用} \\ J' &: \text{面間の反強磁性相互作用} \\ J_A &: \text{異方的交換相互作用} (J_A > 0) \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

$J \gg J'$ であるが $T_N = 9.8 \text{ K}$ 以下でスピンは c -軸に沿って反強磁性秩序をしめす。また, $J_A > 0$ であるのでスピンは c -面内に強磁性的に配列している。Eq. (3.2) に対するマグノンの分散関係は求められている^{13,14)}。二つの sublattice に対応して In-plane mode (IPM) と out-of-plane mode (OPM) の二つのモードが存在し, IPM は $\mathbf{q}$ (波数) $\rightarrow 0$ で $\hbar\omega_q = 0$ となるのに対し, OPM では $\mathbf{q} \rightarrow 0$ で有限にとどまる。勿論 $J' = 0$ とすると両者は等しくなり縮重する。以下の議論では両者の差は重要でないので $J' = 0$ とする。中性子回折によって第2ステージ化合物でマグノン・モードが観測されていることを注意しておこう¹⁴⁾。

よって

$$\hbar\omega_q = 2J \langle S \rangle z_a \{ [1 - r_a(q)] [1 - r_a(q)(1 - J_A/J)] \}^{1/2}, \quad (3.4)$$

$z_a = 6$ は Co^{2+} - スピンの最近接サイトの数であり, $r_a(q)$ は最近接サイトを結ぶベクトルを δ_a として

$$r_a(q) = z_a^{-1} \sum_{\delta_a} e^{i\mathbf{q} \cdot \delta_a}, \quad \delta_a = 3.55 \text{ \AA} \quad (3.5)$$

長波長マグノンでは Eq. (3.4) はフォノンの分散関係を与える。すなわち

$$\hbar\omega_q = \hbar v_m q, \quad v_m = \hbar^{-1} \langle S \rangle z_a \delta_a (J J_A)^{1/2}, \quad (q^2 = q_x^2 + q_y^2). \quad (3.6)$$

スピンのゆらぎによるキャリア散乱を与える π - d 交換相互作用においてマグノン演算子の最低次を含む項を摂動として選び, キャリヤーとマグノンのカップルしたボルツマン方程式を解くことによって, マグノン・ドラッグ効果による熱電能を次のように得る。

$$S_m = \frac{1}{ne} \sum_q C_m(q) R(q), \quad R(q) = t(q)/t_c(q) < 1,$$

$$C_m(q) = (1/k_B^2 T \Omega) (\hbar \omega_q)^2 N_q^0 (N_q^0 + 1), \quad (3.7)$$

$C_m(q)$ はマグノン q の比熱, Ω は結晶の体積, $t(q)$ はマグノンの緩和時間, $t_c(q)$ はキャリアとの相互作用によるマグノンの緩和時間, n はキャリア数, N_q^0 はマグノンの平衡分布である。低温の緩和過程はインターカーラントの islands による境界散乱できまるとして $t(q) \simeq t_b = L/v_m = \text{一定}$ とおいて

$$\frac{S_m}{(S_d)_{p=0}} = \frac{S}{2\hbar} \frac{t_b}{I_c \delta_a k_F} \frac{N_s}{N_0} \frac{\Omega}{N_0} \left(\frac{m_a}{\hbar^2} \right) |J_{\pi-d}|^2 \left(\frac{J_A}{J} \right)^{1/2}, \quad (3.8)$$

N_s : Co^{2+} の数, N_0 : 単位格子の数, k_F : フェルミ波数, m_a : 有効質量。

Eq. (3.8) より $S_m \propto T$, これは Fig. 4 の実測値と合っている。Eq. (3.8) の大きさを評価するために以下のパラメーターを用いる。

$$N_s/N_0 = 2/5.5, \quad \Omega/N_0 = 8.2 \times 10^{-24} \text{cm}^3, \quad J_{\pi-d} = 0.05 \text{eV}^{5,6),}$$

$$k_F = 10^7 \text{cm}^{-1}, \quad I_c = 9.43 \text{\AA}, \quad m_a = 0.1 m_0,$$

$$J_A/J = 1/2^{16)} \quad t_b = 10^{-10} \text{sec} \quad (L \simeq 10^3 \text{\AA})$$

$J_{\pi-d}$ の値は文献 5, 6 で評価された値であり, 他のものは t_b あるいは L を除いて実測値または, 妥当な大きさである。 $L \simeq 10^3 \text{\AA}$ は Wiesler 等の得た $800 \text{\AA}$ に近い¹⁵⁾。これより $S_m = 0.15 \mu\text{V/K}$ ($T = 5\text{K}$) と評価されるが, これは実測とよく一致している。

文 献

- 1) M. S. Dresselhaus: Festkörperprobleme (Advances in Solid State Physics) vol. 25, ed. by P. Grosse (Vieweg, Braunschweig, 1985) p. 21
- 2) M. S. Dresselhaus: Physics Today 37, No. 3 (1984) 60.
- 3) H. Zabel and P. C. Chow: Comments on Cond. Matt. Phys. 12 (1986) 225.
- 4) M. Matsuura: Annales de Physique 11, coll. 2 (1986) 117.
- 5) K. Sugihara, N. -C. Yeh, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: Phys. Rev. B39 (1989) 4577.
- 6) N. -C. Yeh, K. Sugihara, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: Phys. Rev. B40 (1989) 622.
- 7) K. Sugihara, I. Shiozaki, S. M. Samper, M. Suzuki, J. T. Nicholls and G. Dresselhaus: Proc. 5th Int. Symp. on GICs, Berlin, 1989.
- 8) L. Piraux, M. Kinany-Alaoui, J. P. Issi, A. Perignon, P. Pernot and R. Uangelisti: Phys. Rev. B

研究会報告

38 (1988-II) 4329.

- 9) M. Kinany-Alaoui, L. Piraux, V. Bayot, J. P. Issi, P. Pernot and R. Uangelisti: Proc. 5th Int. Symp. on GICs, Berlin, 1989.
- 10) K. Sugihara: Phys. Rev. **B29** (1984) 5872; **37** (1988-II) 4752.
- 11) S. Shimamura: Synth. Met. **12** (1985) 365.
- 12) H. Kobayashi, H. Oshima, K. Sugihara and T. Tsuzuku: unpublished work.
- 13) M. E. Lines: Phys. Rev. **131** (1963) 540, 546.
- 14) H. Zabel and S. M. Shapiro: Phys. Rev. **B36** (1987) 7292.
- 15) D. G. Wiesler, H. Zabel and S. M. Shapiro: Proc. 5th Int. Symp. on GICs, Berlin 1989.