

硝酸黒鉛層間化合物の静帯磁率

東大・理

池畑誠一郎，清利 正弘

東大低温センター

松永 悟明，大塚 洋一

硝酸黒鉛層間化合物 ($\text{HNO}_3\text{-GICs}$) は2つの相を持ち， α ($\text{C}_{5n}\text{HNO}_3$)， β ($\text{C}_{8n}\text{HNO}_3$)と表わされる。 β 相は α 相を乾燥した雰囲気中に置く事によって得られ，その際硝酸が一部失われるとともに硝酸をはさむ炭素層間の距離 I_d が減少し7.80Åから6.55Åとなる。

この I_d の変化に対して物理量一般がどのように変化するかを調べる事は，電荷移動の機構のみならず，層間化合物の物性を理解する上で重要かつ興味深い課題である。

ここでは，静帯磁率の変化という観点から第3ステージ α ， β 相 $\text{HNO}_3\text{-GICs}$ について調べてみたい。

静帯磁率 χ_{tot} は一般に次のように表わす事ができる。

$$\chi_{\text{tot}} = \chi_o + \chi_{\text{or}} + \chi_s$$

ここで χ_o はインターカラントからの寄与も含めた内殻の反磁性 χ_{or} は軌道運動

の寄与で通常は Landau 反磁性である。(一部の層間化合物では軌道常磁性の存在が示されている。) χ_s はスピンからの寄与で通常は常磁性である。

全帯磁率 χ_{tot} は，磁気天秤法により測定でき χ_s は ESR/NMR 法によって決定できる。 χ_s のうち温度依存性のない部分は Pauli 帯磁率 χ_p であり $\mu_B^2 N(\epsilon_F)$ と表わされ，フェルミ面の状態密度 $N(\epsilon_F)$ を与えるものとして重要である。

表に χ_p と $N(\epsilon_F)$ を示す。又，二次元グラファイトバンドによって計算した電荷移動比を示す。表より明らかなように χ_p ， $N(\epsilon_F)$ は α 相から β 相への転移あるいは I_d の減少に伴い増加している。又，二次元グラファイトバンドによって計算した電荷移動比も増加し， β 相においては，

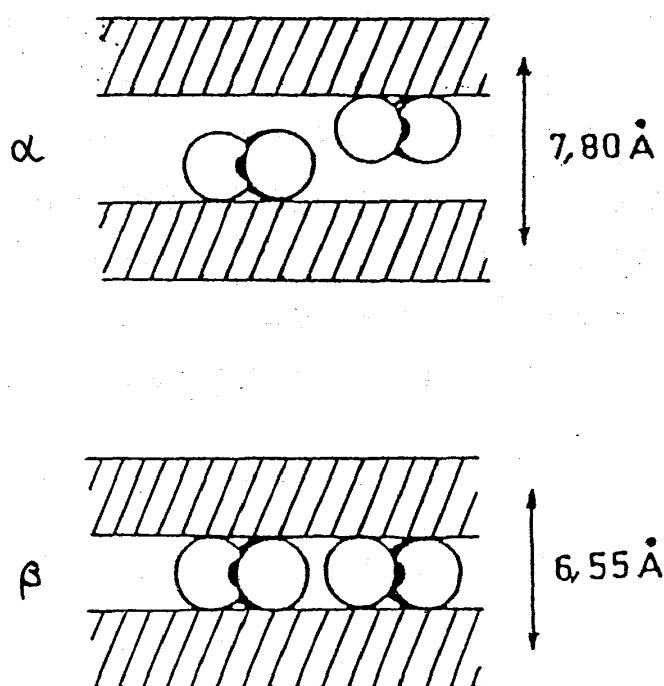


図1

表1

Form	χ_p 10^{-6} emu/mole of Intercalant	$D(\epsilon_F)$ States/eV. Intercalant	f
α	32	0.99	0.6
β	44	1.36	0.7

アルカリ金属層間化合物に匹敵する大きさとなっている。この電荷移動比の変化は、いわゆる Disproportionation 反応等によっては説明できず HNO_3 -GICs のようなアクセプター型層間化合物に於いても軌道の重なるの効果を考えなければならない事を示唆している。

図2は、全帯磁率の温度依存性を示している。測定磁場 5 kG で c 軸に垂直方向にかけられている。試料合成に用いた HOPG (293 mg) は、ほぼ温度依存性のない反磁性を示している。この HOPG を α 相の HNO_3 -GIC とすると室温近傍では反磁性が増すが、特徴的な事は低温域で Curie-Weiss 型の常磁性的温度依存性が現われる事である。更に、この α 相が β 相となると、硝酸が一部失われるにもかかわらず、この温度依存性を示す成分が増加する。このような振舞いは硝酸分子に帰因するような局在モーメントを考える事によってでは説明できない。事実、図3に見るように 1 K 以下のより低温域では図2のような単純な Curie-Weiss 型

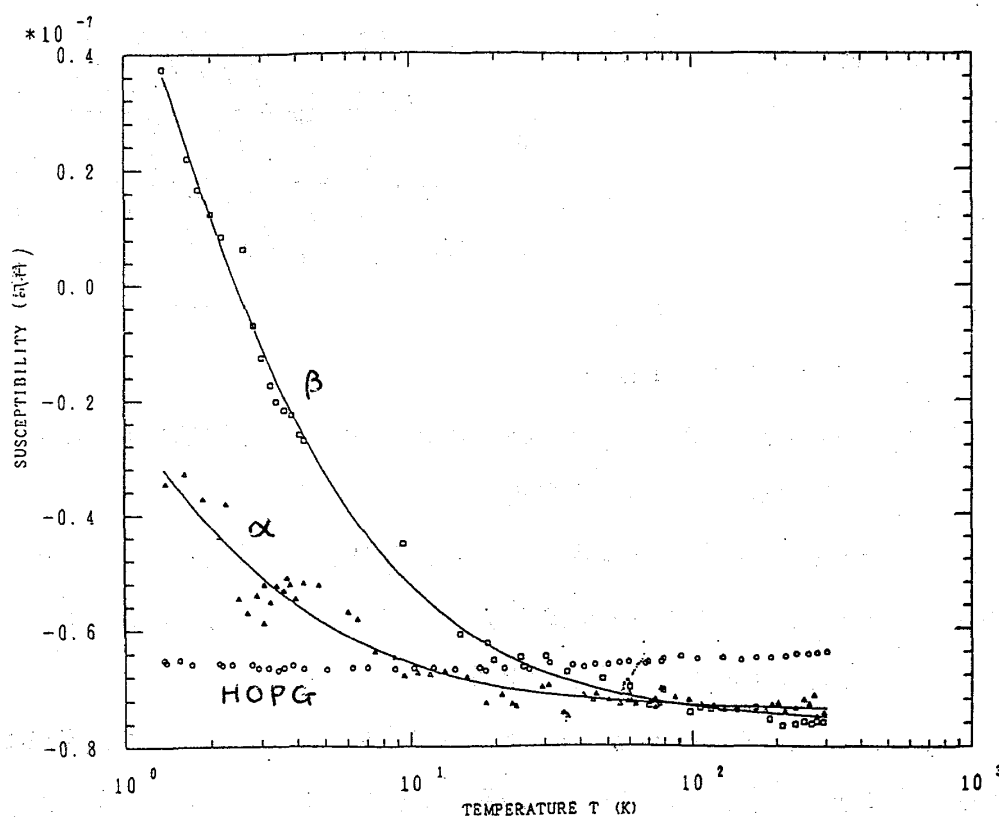


図2

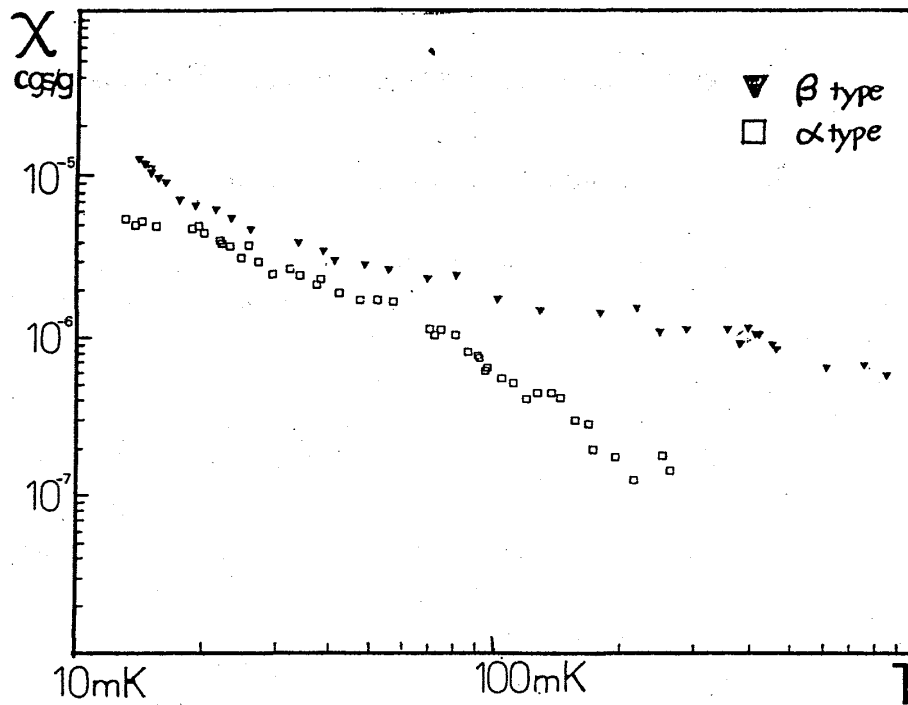


図 3

の温度依存性からはずれ Curie 型より更に強い温度依存性を示すようになる。 α 相から β 相への転移に際してフェルミ面の状態密度が増す事を考えると図 2, 図 3 に見られる異常な振舞いは, その原因を二次元伝導電子系に求めるべきであろうと考えている。

今後, 第 3 ステージ以外の測定や c 軸に平行に磁場をかけた場合の測定を通じ, ここで見られた帯磁率の異常な振舞いについて原因を明らかにしていきたい。