

黒鉛層間化合物の ESR

筑波大学 物質工学 村田峰生 寿栄松宏仁

1. これまでの実験と解釈

今日までに黒鉛アルカリ金属層間化合物の伝導電子スピン共鳴 (C.E.S.R.) については Müllerら¹⁾ (1962) が初めてカリウム第1ステージ化合物 C_8K , 第2ステージ化合物 $C_{24}K$ 及び、ルビジウム第2ステージ化合物について行ない、さらに Conardら²⁾ (1979) により、リチウム、カリウム、ルビジウム化合物について詳細な報告がなされている。

それらをまとめると、第1に C.E.S.R. の信号は表皮より厚い金属に特有の *alysonian*³⁾⁴⁾ で伝導電子によるものであり、黒鉛単独の信号⁵⁾ に比較して g 値の C/H と $C//H$ の異方性は小さい。第2に層間原子の原子番号が大きくなるほど Δg (自由電子の g 値からのずれ) が大きくなる傾向を持ち同時に信号の線幅 ΔH ($\Delta H \propto 1/T_2$ T_2 : スピン緩和時間) が大きくなる傾向を持つ。この特徴は原子番号が大きい原子ほど Spin-Orbit Coupling が大きいためにこの相互作用を通して Δg が大きくなり Elliott の関係⁶⁾

$$\Delta H \propto (\Delta g)^2 / T_R \quad T_R; \text{抵抗の緩和時間}$$

を通して信号の線幅が大きくなると解釈されている。第3にステージが低い即ち層間物質の濃度が高い化合物ほど Δg 及び線幅 ΔH が大きい。これはアルカリ金属の濃度が高くなるに従い伝導電子波動関数のアルカリ金属での重なりが大きくなり有効的な Spin-Orbit Coupling が著しくなるためと考えられている。第4に線幅の温度依存性がある。原子番号の小さなリチウムの第1ステージ化合物 C_6Li は Spin-Orbit-Coupling が小さく温度依存性がほとんどみられないが、カリウム第1ステージ化合物 C_8K では線幅は温度に比例する関係を示す。これは線幅が下を通じて電気抵抗に寄与する緩和時間 T_R と関係し、電気抵抗と同様の温度依存性を持つからと考えられる

2. 本研究の目的

上述のようにアルカリ金属黒鉛層間化合物における伝導電子のスピン緩和時間 ($\propto 1/\Delta H$) の変化は Elliott の関係で説明できると考えられてきた。そこで我々は、Spin-Orbit Interaction を通して電子構造の反映が大きいと思われる重いアルカリ金属ルビジウム ($Z=37$) 化合物について C.E.S.R. のステージ依存性 (第1~第5ステージ) と温度依存性等を研究しバンド構造に関する知見を得る事を目的として実験を行った。

3. 実験結果

3. 1 線幅のステージ依存性

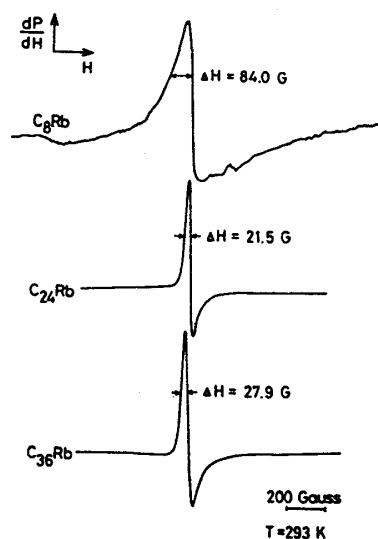


図1 C.E.S.R.の信号と線幅(ΔH)

図1にHOPGから製作したルビジウム黒鉛層間化合物のうち第1から第3ステージ化合物の室温でのCESR(9GHz)の信号を示す。得られた信号は非対称な α -lysonianであり線幅は第1ステージで84Gと大きく、第2ステージでは21.5Gと減少し、第3ステージでは逆に27.9Gと増加していることがわかる。

図2にスピン緩和時間 T_2 ($\propto 1/\Delta H$) とステージの関係を示した。Li, K, Rb化合物の○印はConard³⁾らの値で、Rbの第2ステージだけはMüller⁴⁾らの値であり、△印は本実験の値である。この図から明らかなようにLi, K化合物においても線幅は第1ステージでは広く、第2ステージでは最も狭くなり、さらに高ステージで再び広がっている。この傾向は本実験の結果と良く一致している。

3.2 線幅の温度依存性

図3に線幅の温度依存性を示す。第1ステージでは線幅は200K~100Kで大きく減少している。第2ステージ化合物 $C_{48}Rb$ では幅は狭くほとんど一定であるが第3ステージ化合物 $C_{36}Rb$ では、線幅は200K以下で増加し、20Kでは第1ステージに匹敵する値を持つようになる。さらに高ステージになるにつれて、この低温で線幅の増大する傾向は大きくなり、第5ステージ化合物 $C_{60}Rb$ では低温で100Gを越す値を持つようになる。

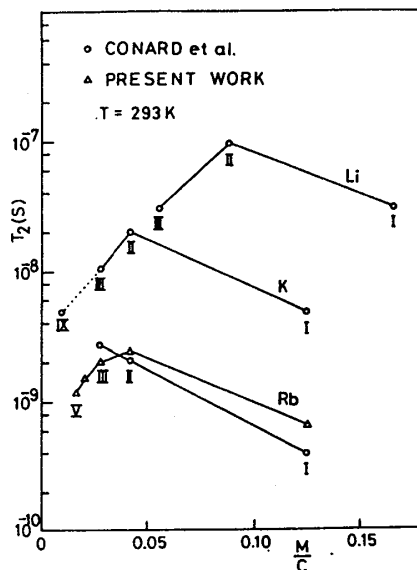


図2. アルカリ金属濃度とスピン緩和時間 ($\propto 1/\Delta H$) 添字はステージ

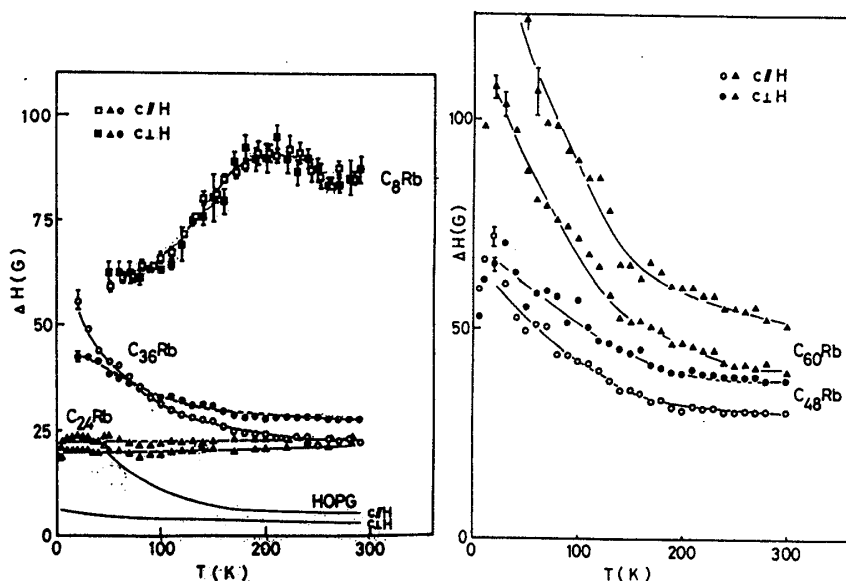


図3. 第1～第5ステージRb化合物の線幅の温度依存性

4 結果の考察

以上の結果を Spin-Orbit 相互作用が線幅に寄与していると考えて解釈すると、第1ステージ化合物では井下、上村らのバンド計算から明らかなように伝導電子の約40%がRb上に残っていると考えられこれらの Spin-Orbit 相互作用により有効的な Spin-Orbit-Coupling が大きいため Δg も大きく従って線幅 ΔH も大きい。温度依存性は Δg はほぼ一定で E_{HOMO} の関係より T_2 の変化が幅の変化

とな、て表われていると考えられる。一オ第2ステージ以上の高ステージ化合物では伝導電子はほとんどすべてが黒鉛 π バンド上にあり、第2ステージ、第3ステージと高ステージになるにつれてRbへのしみ出しは少なくなり有効的なSpin-Orbit-Couplingも小さくなる。そのため μ が減少し、線幅も次第に減少することが期待される。しかし実験結果は第3ステージ以上では高ステージ化合物の方が幅が広がっている。さらに温度依存性は電気抵抗がほぼ温度に比例して増加するのに対して第2ステージではほとんど温度依存性を持たず、第3ステージ以上の高ステージでは逆に温度の上昇に伴い減少している。この結果はElliottの関係だけでは、簡単に説明することができない。

そこでこの結果を説明できる1つのモデルを以下述べる。高ステージ化合物になると、層間物質からの距離が異なる黒鉛層が生じる。その黒鉛層に層間物質からの距離に応じて電荷分布を考える。すると各黒鉛層では π バンドの底からフェルミエネルギーまでのエネルギーが異なるために(図4)、 g 値(共鳴中心)が異なり、その結果全体として g 値にひろがりが生じ、共鳴中心のずれた信号の重ね合わせが観測されるため線幅が広がるという考え方である。

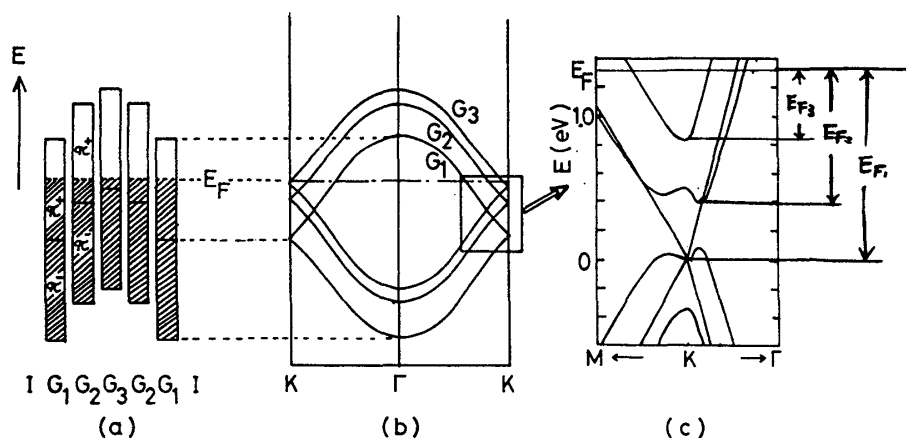


図4 高ステージ黒鉛層間化合物のバンド構造(第5ステージLi型)

- a) G₁~G₃黒鉛層の π ±バンドのエネルギー位置
 - b) π バンドを単純化して図示したバンド
 - c) Safranの理論的結果のK点近傍の拡大図($\chi=1$ としてある)
- それぞれの π バンドの底から E_F までのエネルギーは異なる

それぞれの黒鉛層からの寄与は不明確になる。そのため平均の g 値を持った単一の信号だけが観測されるため線幅が狭くなると考えられる。

室温での線幅のステージ依存性を考えると、高ステージは室温で完全にnarrowingが起っていないため線幅は広い。しかし低ステージになるにつれてnarrowingが完全になるため線幅は狭くな、てゆくと考えられる。そうすれば第2ステージでは g 値の不均一性がない

この考え方を用いて温度依存性を説明してみる。低温では伝導電子は散乱が少なく黒鉛層間の移動が少ないので各伝導電子は一つの黒鉛層を運動している。そのためそれぞれの黒鉛層からの g 値(共鳴中心)の異なる信号が同時に観測されて幅が広がる。ところが温度が高くなると、格子振動による散乱のため伝導電子の黒鉛層間の移動が激しくなるため、そ

ため、常に完全な *marrowing* が起っていて線幅の極小値を取ると考えられる。

しかし、このモデルに基づいて C E S R の信号の *line shape* の解析を行なったが、高ステージ化合物の信号は単一の信号であり、*line shape* からの裏づけは得られていない。

以上、このモデルを用いると、線幅の温度依存性とステージ依存性の定性的な説明はできるが、*line shape* の説明はできないことがわかった。今後は、さらに詳細な解析と、カリウムの化合物について同様の実験を行なうことを予定している。

参考文献

- 1) K.A. Müller and R. Kleiner, Phys. Lett. 1(1962) 98.
- 2) P. Lauginie et.al., Physica 99B (1980) 514.
- 3) F.J. Dyson, Phys. Rev. 98, 2 (1955) 349.
- 4) G. Feher, A.F. Kip Phys. Rev. 97 (1955) 337
- 5) G. Wagoner, Phys. Rev. 118 (1960) 647
- 6) R. J. Elliott, Phys. Rev. 96 (1954) 266
- 7) H. Kamimura et.al., Physica 99B (1980) 401
- 8) J. W. McClure et.al., 5th Carbon Conf. 22