多結晶試料における電気抵抗率 異方性の平均化モデル

永 田 正 一*

1. は じ め に

多結晶試料を電極に挟んで電極間に電場を加えると、多結晶試料の形状に依存して複雑な電流が流れる。電流は結晶粒界の影響を強く受ける。さらに、一つの結晶粒内でさえ、電気抵抗率の異方性が大きい場合には、電流は流れ易い径路に沿って流れる。

現実の実験においては、高温酸化物超伝導体のように多結晶や焼結体の試料を用いた測定がなされることが多い。多結晶試料の電気抵抗率の測定では、このように粒界の影響と抵抗率における異方性の平均化を考慮する必要がある。ここでは、粒界の影響という問題は無視して取り上げず、電気抵抗率の異方性の平均化ということだけを考えることにする。話を簡単にするため、2次元性の異方性をもつ物質について考える。

この問題に着目した糸口は、高温酸化物超伝導体について次のような記述をしている論文⁽¹⁾を読み、筆者なりに考えてみたからである。この論文には、「焼結体試料の電気抵抗率は、単結晶試料で電流がab面内である場合の振舞い、すなわち2次元CuO₂面の伝導を比較的忠実に反映するように思われる。このことは高温超伝導の研究にとってある意味で非常に幸運なことであった。もしも焼結体における異方性の平均化のされ方が物質によって定性的にも異なっていたとしたら、実験データの解釈はさらに混乱していたことであろう。

しかしながら上述の傾向は、現在までに単結晶または高配向薄膜試料のデータが報告されているものについて経験的にそうであるというだけのことで、そのような比較がなされていない物質について同様の保証を与えるものではない…」と記述されている。

上記の論文に刺激されて、多結晶試料における電気抵抗率の異方性の平均化について一考察を行った。以下の記述は超伝導体と直接には関係ない一般的な考察である。モデルを簡略化しているため、以下で述べる結果を現実の実験事実そのまま適用するには困難を伴うが、読者に精密な考察をして戴くためのたたき台になれば、と期待して概要を報告する⁽²⁾。

2. 基本方程式

図1のように2枚の平行電極間に単結晶試料を配置する。結晶のz軸と電極面に垂直な軸とのなす角度を θ とする。xy面内(2次元面)での電気抵抗率を $\rho_{\parallel}$ 、xy面に垂直な方向の電気抵抗率を $\rho_{\perp}$ とする。電極間にはxy面が無数に存在するが、図1ではそのうちの2枚だけを誇張して描いていることに注意していただきたい。電気抵抗率が $\rho_{\parallel}$ 、 $\rho_{\perp}$ の異方性をもつ2次元性の結晶を扱う。

問題の設定は以下のとおりである。

(1) $\rho_{\parallel}$ 、 $\rho_{\perp}$ ($\rho_{\perp} \gg \rho_{\parallel}$) の値が与えられた場合、電気抵抗率 ρ の角度依存性 $\rho(\theta)$ を単結晶試料について解析的に求める。

* 室蘭工業大学教授；材料物性工学科(〒050 室蘭市水元町27-1)

Averaging Effect of the Anisotropy of the Electrical Resistivity in a Polycrystalline Sample; Shoichi Nagata (Department of Materials Science and Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran)

Keywords: model calculations, theoretical study, single crystal, electrical resistivity, angular dependence of resistivity, polycrystal, averaging effect of anisotropy of resistivity

1994年3月24日受理

図1 電極間に置かれた単結晶試料. xy 面が2次元面である. 電極面に垂直な方向とz軸とのなす角度が θ である. xy 面は電極間に無数にある.

(2) 単結晶試料についての $\rho(\theta)$ の計算結果を基礎にして, 多結晶試料における電気抵抗率の異方性の平均化について考察する.

まず, 単結晶試料における $\rho(\theta)$ を求めるための基本式について述べる⁽³⁾⁽⁴⁾. 結晶のxy面に対する電場の平行, 垂直成分の大きさをそれぞれ $E_{\parallel}$, $E_{\perp}$ とする. この電場成分による電流密度を $j_{\parallel}$, $j_{\perp}$ とする. 電極面に垂直な電流, 電場について次の基本式が得られる.

$$j = j_{\parallel} \sin \theta + j_{\perp} \cos \theta = \text{constant}, \quad (1)$$

$$\equiv E/\rho(\theta),$$

$$E = E_{\parallel} \sin \theta + E_{\perp} \cos \theta. \quad (2)$$

ここで j の大きさは一定とする. 次に, 結晶内の点Aの電位について考える. A点での電位が一義的に定まるための条件を以下のように考える. 図1のように層状物質の面間隔APを d , QA間を s とする. 電極上のP点, Q点からA点へ電流が流れた場合のA点での電位について考えてみる.

$$\text{P点からみたA点の電位} = E_{\perp} \times d$$

$$\text{Q点からみたA点の電位} = E_{\parallel} \times s$$

$$= E_{\parallel} \times (d/\tan \theta)$$

A点の電位は等しいから, $E_{\perp} \times d = E_{\parallel} \times s$ より,

$$E_{\perp} \sin \theta = E_{\parallel} \cos \theta. \quad (3)$$

以上述べた式(1)~式(3)の3つが基本式である. A点での電場を考えたとき, 式(3)が成立することは次のことを意味する. A点における電極面に平行な電場で左側に向く電場の成分は $E_{\perp} \sin \theta$ である. また, 右側に向く成分は $E_{\parallel} \cos \theta$ である. したがって, 基本式(3)より, 電極面に平行な正味の電場はゼロであることがわかる. 式(3)は結晶内の任意の点において, 電極面に平行な電場成分は左右で等しく, それらが互いに打ち消し合い正味の電場が存在しない

ことを保証している. また, A点は任意の点であり, 電極面が無限に広いとすれば, 式(3)を各点で適用すると電極面に平行な水平面では等電位になる.

上記の基本式(1)~(3)から電極面に垂直な電場の大きさ $E(\theta)$ を計算すると, 次の関係式を得る.

$$E(\theta) = j\rho_{\perp}\rho_{\parallel}/(\rho_{\parallel}\cos^2\theta + \rho_{\perp}\sin^2\theta) \\ \equiv j\rho(\theta), \quad (4)$$

$$\rho(\theta) = \rho_{\perp}\rho_{\parallel}/(\rho_{\parallel}\cos^2\theta + \rho_{\perp}\sin^2\theta). \quad (5)$$

さらに, 式(3)より, 電流の比は

$$j_{\perp}/j_{\parallel} = \rho_{\parallel}\cos\theta/\rho_{\perp}\sin\theta, \quad (6)$$

と表せる. 式(6)は $\rho_{\parallel}$, $\rho_{\perp}$ が与えられた単結晶を図1のように角度 θ に配置した場合に電流密度の比が式(6)でわかることを示す.

ここで一つ補足する. 角度 θ が $0 \leq \theta < \pi/2$ の範囲では, $j_{\perp}$ および $E_{\perp}$ は電極面と平行な水平面よりも上向きであるが, $\pi/2 < \theta \leq \pi$ の範囲では下向きになる. しかし, 電場は図1のように上向きであるので, 水平面よりも下向きであることは物理的に意味が無い. $\pi/2 < \theta \leq \pi$ の範囲でも式(1)~式(3)および式(6)の基本式をそのまま用いるには, この角度範囲で $\cos\theta \rightarrow -\cos\theta$ とする必要がある. なお, 平行成分に関してはこのような問題が無い.

3. 単結晶試料の抵抗率の角度依存性

式(5)を変形すると以下ようになる.

$$\rho(\theta)/\rho_{\parallel} = (\rho_{\perp}/\rho_{\parallel})/[\cos^2\theta + (\rho_{\perp}/\rho_{\parallel})\sin^2\theta], \quad (7)$$

$$\rho(\theta)/\rho_{\perp} = 1/[\cos^2\theta + (\rho_{\perp}/\rho_{\parallel})\sin^2\theta]. \quad (8)$$

ここで, 式(7), (8)より $\rho(\theta)$ は $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ が与えられたとき, 角度 θ の関数として計算することができ, いわば単結晶のある角度における電気抵抗率を意味する. また, 式(7), (8)は $\cos^2\theta$ の形で入っているので, 前節の補足で述べたように, 角度 θ について $0 \leq \theta \leq \pi$ の全領域でそのまま使用できる.

図2, 図3に式(7)の結果, および図4に式(8)の結果を示す. これらは, 2次元性の結晶で面内の抵抗率 $\rho_{\parallel}$ が面間の抵抗率 $\rho_{\perp}$ よりも小さい場合を描いている. まず図2を見ていただきたい. y軸は面内の抵抗率で規格化して, 抵抗率の比 $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ が1から10まで変化するとき, それぞれの場合における角度依存性を示した図である. 図3は抵抗率の異方性を更に大きくし, 面間の抵抗率を面内の抵抗率の1000倍まで拡張した図である.

図4はy軸を変えて面間の抵抗率 $\rho_{\perp}$ で規格化した図である. ここでも, $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ の値をパラメータとして図示してある. 角度 θ がゼロのときは抵抗率 $\rho(\theta)$ は $\rho_{\perp}$ になる. 角度 θ が小さいことは結晶のxy面が電極と平行に近いことを意味する. 角度 θ が $\pi/2$ になると抵抗率 $\rho(\theta)$ は $\rho_{\parallel}$ になる. この図で角度 θ が小さい領域に注目されたい. $\rho(\theta)$ は抵抗率の異方性 $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ の値が大きくなればなるほど, 角度 θ がゼ

図2 単結晶試料の電気抵抗率 $\rho(\theta)$ の角度依存性. $\rho(\theta)$ は $\rho_{\parallel}$ で規格化されている. 電気抵抗率の異方性の大きさ $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ が 1~10 の領域をパラメータとした.

図3 単結晶試料の電気抵抗率 $\rho(\theta)$ の角度依存性. $\rho(\theta)$ は $\rho_{\parallel}$ で規格化されている. 電気抵抗率の異方性の大きさ $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ が 10~1000 の領域をパラメータとした.

図4 単結晶試料の電気抵抗率 $\rho(\theta)$ の角度依存性. $\rho(\theta)$ は $\rho_{\perp}$ で規格化されている. 電気抵抗率の異方性の大きさ $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ が 1~1000 の領域をパラメータとした.

ρ近傍での減少が激しい. すなわち, 結晶の xy 面が電極面との平行からほんの僅かずれると, $\rho_{\parallel}$ の値に急激に近づくことがわかる. 例えば, $\rho_{\parallel}=1, \rho_{\perp}=1000$ の場合に傾きの角度を $\theta=\pi/8$ とすると, 抵抗値は約10になる⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾.

4. 多結晶試料の平均電気抵抗率

多結晶試料としての平均電気抵抗率 $\langle \rho \rangle$ を計算するのは難しい. 多結晶試料がどのように配置されているかによって, 答えがすべて異なってしまうからである. 電流は流れ易い径路を探して流れてしまう. ここでは, 結晶粒界の影響を無視して簡略化したモデルを考える. すなわち, 多結晶試料は電極間にランダムに配置されているとする. その結果, $\langle \rho \rangle$ は単結晶の場合に計算された $\rho(\theta)$ が立体角に比例した重みをもって現れると仮定して計算を行う.

(1) 電気伝導率の平均

平均電気伝導率 $\langle \sigma \rangle$ は $\langle 1/\rho \rangle$ と定義して, 式(5)を用いて次のように計算で求めることができる.

$$\begin{aligned} \langle \sigma \rangle &= \langle 1/\rho \rangle \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \frac{1}{\rho(\theta)} \sin \theta d\theta \\ &= (2/3) \sigma_{\parallel} + (1/3) \sigma_{\perp}. \end{aligned} \quad (9)$$

得られた式(9)は、反強磁性体の粉末試料に対する磁化率と類似していることがわかる。一軸異方性をもつ反強磁性体のネール温度以下における粉末試料の磁化率は、各成分が式(9)と同じ重みで加算される(8)-(10)。

また、規格化された平均抵抗率は次のように与えられる。

$$[1/\langle\sigma\rangle]/\rho_{\parallel} = \frac{3(\rho_{\perp}/\rho_{\parallel})}{1+2(\rho_{\perp}/\rho_{\parallel})}. \quad (10)$$

図5に $[1/\langle\sigma\rangle]/\rho_{\parallel}$ 対 $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ のグラフを示す。図示された結果からわかるように、2次元面内の抵抗率の値が大きく反映されている。例えば、 $\rho_{\parallel}=1, \rho_{\perp}=100$ の場合は、 $1/\langle\sigma\rangle=1.493$ であり、 $\rho_{\parallel}=1, \rho_{\perp}=1000$ の場合には、 $1/\langle\sigma\rangle=1.499$ である。

(2) 電気抵抗率の平均

立体角について $\rho(\theta)$ を平均すると、

$$\langle\rho\rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \rho(\theta) \sin\theta d\theta, \quad (11)$$

$$\equiv \rho_{\perp} \rho_{\parallel} F/2,$$

$$F \equiv \int_0^{\pi} \frac{\sin\theta}{\rho_{\parallel} \cos^2\theta + \rho_{\perp} \sin^2\theta} d\theta, \quad (12)$$

と書くことができる。ここで $F, \langle\rho\rangle/\rho_{\parallel}$ は以下のように計算できる。

$$F = \frac{2}{\sqrt{\rho_{\perp}^2(1-\rho_{\parallel}/\rho_{\perp})}} \ln \{ \sqrt{\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}} + \sqrt{(\rho_{\perp}/\rho_{\parallel})(1-\rho_{\parallel}/\rho_{\perp})} \}, \quad (13)$$

$$\langle\rho\rangle/\rho_{\parallel} = \frac{1}{\sqrt{(1-\rho_{\parallel}/\rho_{\perp})}} \ln \{ \sqrt{\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}} (1 + \sqrt{1-\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}}) \}. \quad (14)$$

ここで、 $\rho_{\parallel}$ と $\rho_{\perp}$ が等しい場合は式(14)の分母がゼロになり特殊な場合に相当するので、式(12)に戻って計算しなければならない。この場合はすぐに解が得られる。

図6は多結晶試料の平均抵抗率 $\langle\rho\rangle$ の計算を行う場合の被積分関数の角度依存性を参考までに図示したものである。この図では $2\langle\rho\rangle/\rho_{\parallel}$ の被積分関数を示している。また、この被積分関数は式(7)より $\rho(\theta) \sin\theta/\rho_{\parallel}$ に等しい。角度 θ は $\pi/4$ 以下での被積分関数の変化が大きいことがわかる。

図7に多結晶試料の平均抵抗率 $\langle\rho\rangle$ を $\rho_{\parallel}$ で規格化して $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ の関数として図示した。これらの図ではx, y軸の最小値がともに1であることに注意する。電気抵抗率の異方性の値 $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ が与えられた試料の多結晶では、その異方性の平均化の結果として $\langle\rho\rangle$ の値が得られる。例えば、 $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ の値が100の場合、平均抵抗率 $\langle\rho\rangle$ の値が $\rho_{\parallel}$ の3.008倍であり、 $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}=1000$ の場合には $\langle\rho\rangle$ の値が $\rho_{\parallel}$ の4.149倍であることを示している。すなわち、多結晶試料においては2次元面内の抵抗率が強く反映されることを示している(11)。

式(14)は単結晶が直列に連結し、その結晶軸がランダムに配向している場合に相当している。一方、式(10)は単結晶が並列に連結し、その結晶軸がランダムに配向している場

図5 多結晶試料の平均電気抵抗率 $[1/\langle\sigma\rangle]$ の $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ に対する依存性。 $[1/\langle\sigma\rangle]$ は $\rho_{\parallel}$ で規格化されている。 $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ が1~100の領域を図示した。

図6 $\rho(\theta) \sin\theta/\rho_{\parallel}$ の角度依存性。 $\rho(\theta) \sin\theta/\rho_{\parallel}$ は $2\langle\rho\rangle/\rho_{\parallel}$ の被積分関数に等しい。 $\langle\rho\rangle$ は多結晶としての平均抵抗率を示す。(本文参照)

図7 多結晶試料の平均電気抵抗率 $\langle\rho\rangle$ の $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ に対する依存性。 $\langle\rho\rangle$ は $\rho_{\parallel}$ で規格化されている。 $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ が1~100の領域を図示した。

合に相当していると考えてよい。したがって式(14)で得られる平均抵抗率の値は、式(10)の伝導率の計算から求めた平均抵抗率 $[1/\langle\sigma\rangle]/\rho_{||}$ の値よりもかなり大きな値になっていることは当然といえる。今までの簡略化されたモデルの範囲内で、式(14)は、平均抵抗率の最大値を与え、式(10)は平均抵抗率の最小値を与える目安と考えられる。現実には、これらの中間の値になるであろう。具体的な物質について検討することが重要である。しかし、多結晶試料の粒界の影響を無視した理想的な場合をモデルとして取り上げているので、個々の実験条件の詳細が不明のままに本理論と実験結果を比較することには注意を要する。

先に述べたように、多結晶試料における異方性の平均化のされ方は上記のように単純ではないが、定性的には図5が平均抵抗率の最小値、図7が平均抵抗率の最大値を与えるという結果が得られた。いずれにしても、平均抵抗率は伝導性の良い方向での電気抵抗率の値でほぼ決定するということがわかる。

5. お わ り に

電気抵抗率 $\rho_{||}$, $\rho_{\perp}$ が与えられた場合、単結晶試料の抵抗率の角度依存性、および多結晶の試料における抵抗率の異方性の平均化に関する一考察を述べた。単結晶、多結晶いずれの場合においても、抵抗率の小さな2次元面内の抵抗率 $\rho_{||}$ が強く反映されることが解った。電極が無限長である場合の結果であるので現実には多くの修正が必要になる。単純な問題意識ではあるが、敢えて計算を実行した。多結晶試料における反強磁性体の磁化率を求める場合の考え方と類似性をもって議論を展開できる。

繰り返し述べたように、本理論は多結晶試料の粒界の影響

を無視した理想的な場合をモデルとしている。正直なところ、本モデルに適するように試料を作ることには不可能に近い。それではなぜこのようなことをわざわざ記述したのかということになる。一見複雑な現象も、その底には単純な物理が潜んでいて一般性をもつと考えられるからである。

なお、ホール係数は電場と磁場の下でのキャリアの運動になるので電気伝導度テンソルの非対角項がゼロにはならない。すなわち、磁場はキャリアに対して、その速度と垂直な向きに力を及ぼすので、磁場の下では運動が複雑になる。したがって、我々が用いた簡単なモデルをそのままでは適用できない。

本文中に、筆者の間違ひがあれば、御容赦願う次第である。また、その点を御指摘していただければ幸いである。

文 献

- (1) 家 泰弘：日本金属学会会報，**29**(1990)，698.
- (2) S. Nagata and M. Nakajima: Physica, **B192**(1993), 228.
- (3) J. S. Dugdale: *The Electrical Properties of Metals and Alloys*, Edward Arnold Publishers, London, (1977).
- (4) R. P. Feynman, R. B. Leighton and M. Sands: *Lectures on Physics*, Addison-Wesley Publishing, Reading (Massachusetts), (1970), p. 7-2.
- (5) S. W. Tozer, A. W. Kleinsasser, T. Penney, D. Kaiser and F. Holtzberg: Phys. Rev. Lett., **59**(1987), 1768.
- (6) S. J. Hagen, T. W. Jing, Z. Z. Wang, J. Horvath and N. P. Ong: Phys. Rev., **B37**(1988), 7928.
- (7) P. W. Anderson and Z. Zou: Phys. Rev. Lett., **60**(1988), 132.
- (8) M. E. Fisher: Phil. Mag., **7**(1962), 1731.
- (9) T. Nagamiya, K. Yosida and R. Kubo: Adv. in Phys., **4**(No.13) (1955), 1.
- (10) A. Herpin: *Theorie du Magnetisme*, Pressed Universitaires de France, (1968), Chap. 13.
- (11) See, for example, S. Nagata, M. Nakajima, K. Kido, T. Ikeda and S. Chikazawa: Physica, **C185-189**(1991), 1239.