に反して見られなかったが、ブラシ音についても試験方法を更に検討し改善する必要がある。

文 献

- 1) 炭素, No. 36, 25 (昭38)
- 2) J. K. Lancaster : Brit. J. Appl. Phys., 14, 497(1963).
- 3) E. I. Schobert II : Trans. AIEE. part 3, 76, 268(1957).
- 4) P. Baron : Bull. SFE, 95, 710(1958)
- 5) F. Ruyant : Revue Jeumont, 45, 23(1959)
- 6) N. V. Astakhov : Elektrichstvo, 9, 46(1959)
- 7) W. Erich : Maschinenwelt und Elektrotechnik, 10, 417(1960)
- 8) G.M. Jensen : Asea Journal, 34, 3, 39(1961)
- 9) E. Lübecke : ETZ-A, 82, 761(1961)
- 10) W. Willms : ETZ-A, 82, 767(1961)
- 11) G. Hübner : ETZ-A, 82, 771(1961)
- 12) A. Richter : ETZ-A, 82, 799(1961)
- 13) G. Hübner : Bull. SEV, 54, 878(1961)
- 14) H. Janssen : Eletrotechn., 22, 482(1962)
- 15) R. E. Nelson : Electro-technology, May, 53 (1963)
- 16) J. Campell : Machine Design, Aug. 15, 140 (1963)
- 17) H. Fortmann : Elektrofertigung, Juli, 49 (1964)
- 18) AIEE No. 85(1960)
- 19) MIL-STD-740B(1965)
- 20) ASA Z24.3(1944), ASA Z24.7(1950), ASA S1.6(1960), ASA S1.4(1961)
- 21) DIN 45632(1962), DIN 5045(1963)
- 22) La determinazione..., L'elettrotecnica, 3, 193(1963)

(40. 12. 2 受理)

ポリ塩化ビニル炭化物のHall効果

菱山 幸宥*・吉田 博幸**

The Hall Effect of the Polyvinyl Chloride Char

by

Yoshihiro Hishiyama

Musashi Institute of Technology, Setagaya, Tokyo, Japan

and

Hiroyuki Yoshida

Toshiba Denko Co., Ltd. Shinagawa, Tokyo, Japan.

The thin plates of polyvinyl chloride char in which the nongraphitic pitch binder of usual carbon product was absent were prepared by the carbonization in the narrow spacing between two quartz plates. They were heat-treated at various temperatures. The Hall coefficient and the lattice constant of them were measured at the room temperature. The heat-treatment temperature dependence of the Hall coefficient was the same as those of typical soft carbons.

In order to explain the variation of the Hall coefficient, it is assumed that the two dimensional Brillouin zone and the two dimensional Fermi surface (Fermi curve) exist in the substances which were heat-treated in the temperature range from 900°C to 1900°C. The existence of electron-like carriers and hole-like carriers was assumed. The sign of the Hall coefficient was interpreted in terms of the length of the Fermi curve. The three dimensional Brillouin zone and the three dimensional Fermi surface were assumed for the specimens which were heat-treated above 2000°C. The rapid decrease and the change of sign of the Hall coefficient at the heat-treatment temperature of nearly 2100°C were associated with the overlapping of electrons across the zone boundaries.

* 武蔵工大

** 東芝電興

1. 結 言

Mrozowski が炭素の電子的性質の問題を手がけて以来、多くの研究者が炭素の黒鉛化に伴う電子的性質の変化を調べている。物質の電子的性質に敏感な諸量としてHall 係数、熱電能、電気比抵抗、磁気抵抗、帯磁率などが挙げられる。この中でHall 係数はキャリア密度が反映するので、Fermi 面について知見を得ることのできない金属または半金属あるいは合金などの電子的性質を推測するとき重要な物理量の一つとなっている。

Mrozowski 達は種々の炭素に対してHall係数を測定しており、¹⁾ それに基づいて彼等は黒鉛化に付随する電子的性質の変化を説明した。それがいわゆるMrozowski model である。このMrozowski model は熱分解黒鉛に対しても適用され、例えばKleinは熱分解黒鉛の電子的性質を説明するための基礎にしている。²⁾ しかしMrozowski 達の測定はいわゆる炭素材料についての測定であって単味の炭素についての測定ではない。いわゆる炭素材料は原料粉末に粘結剤を加えて捏和し、加圧成型し、焼成して製したものである。我々の実験によると粘結剤の黒鉛化特性は粉末の存在によってかなりの影響を受けることがわかった。³⁾ 従って原料粉末が、たとえば粘結剤と同じ原料から製造されたとしても粉末が介在するために粘結剤は原料粉末と異なる黒鉛化特性を示すことになる。従ってMrozowski 達の測定は一成分系の炭素に対する測定でなく、多成分系の炭素に対する測定であると言える。それ故彼らの結果はタールやピッチのような複雑な混合系から製した炭素でなく、単味の有機物から製した炭素に対する測定によって反省してみる必要がある。

単味の有機物から出発してできる炭素としては熱分解黒鉛がある。熱分解黒鉛は粘結剤が炭化してできた炭素を含んでいないと云うことで炭素の電子的性質を考える際に非常に魅力ある物質であった。しかし低い熱分解温度で製せられたものはカーボンブラック状のものを含んだりしてなかなか複雑な構造である。それ故熱分解黒鉛によって炭素の黒鉛化に付随する電子的性質の変化を一貫して考察することは不適當である。

一方ポリ塩化ビニル（以後PVCと略記する）は黒鉛化性の良い炭素を与えることで有名であり、また熔融状態を経て炭化することも良く知られている。熔融状態を経て炭化すると云う性質を利用すれば、炭素の薄板を製することが可能である。我々は以下に示すような方法によってPVCを原料にして相当にち密な炭素薄板を得ることができた。この薄板は出発物質が単味であり、粘結剤から入ってくる炭素を含んでいないと云うことで、炭素の電子的性質を考えるにあたって非常に都合が良い。

それで我々はこの薄板を種々の温度で熱処理したものを試料としてHall 係数の測定を行なった。以下に測定結果ならびに結果の解釈を報告することにする。

2. 実験および結果

PVCをFig. 1に示すような方法で2枚の石英板の間隙で炭化させた。用いたPVCの重合度は1000である。得られた薄板の大きさは直径8~10 mm程度、厚さ0.1 mmであった。900°C、1200°C、1480°Cの熱処理はテコランダム炉、それより高い温度の熱処理は黒鉛化炉によって行なった。測温は1200°Cまでアルメルクロメル熱電対、1480°C以上は光高温計によった。熱処理した試料の格子定数をX線によって求めた。Hall 係数測定用の試料は2 (mm) × 7 (mm) の大きさの長方形に切り出したものである。

Fig. 1 Apparatus for the preparation of the thin plates of the polyvinyl chloride.

Hall 係数の測定に際しては試料は接着剤によって保持板の上に固定した。0.1 mmφの銅線を導線とし、銀ペーストによって試料に接続させた。試料と導線との接続は全く金属的であった。

Hall 電圧の測定は直流増幅器によって行なった。測定回路はFig. 2に示した通りである。Fig. 2において試料Sは電磁石の磁極の間におき、電流の方向と磁場の方向とが直交するようにする。スイッチ Sw_1 , Sw_2 はそれぞれ電流の方向を逆転させ、磁場の方向を反転させるためのものである。摺動抵抗 r_3 , r_4 によってそれぞれ電流の大きさおよび磁場を変える。 r_0 は既知抵抗で電流の大きさを求めるためのものである。磁場の大きさはガウスメーターによって測定する。摺動抵抗 r_1 によって試料内の電位降下分をバランスする。 C は補償線輪で磁場を変化させたとき、これと摺動抵抗 r_2 とによって測定回路

Fig. 2 The circuit for the measurement of the Hall coefficient.

他の部分に誘起される誘導起電力を補償する。電位差計は磁場をかけないときの打点の記録紙上の位置を調整し、また直流増幅器の感度をチェックする。記録計としては多打点式のものをを用いる。一定の磁場におけるHall電圧は電流と磁場との方向を変えることによってできる組合せによって都合4組測定し、その平均値をとった。

測定は室温(25°C)で行なった。1.2 Wb/m²の磁場において100 mAの電流を流して測定した。得られた結果をFig. 3に示す。Fig. 3は熱処理温度(以後H. T. と略

Fig. 3 Hall coefficient and Lattice constant for a Polyvinyl chloride coke as a function of Heat-treatment temperature.

記する)の関数としてHall係数 R_H を画いたもので、格子定数のH. T. 依存性も併せて図示した。

3. 考 察

比較のためにMrozowski 達の結果をFig. 4に示す。我々の結果は彼らの結果を縦に縮めた感じになっているが大勢は彼らの結果に良く似ている。我々の結果の特徴は次の通りである。

Fig. 4 Hall coefficient and Electrical resistivity for a Soft carbon as a function of Heat-treatment temperature.

900°C付近の熱処理では電流担体は p 型で1000°C付近の熱処理によって符号が変り n 型になる。熱処理が進むと電流担体は再び p 型になり、1900°C付近にピークを作り、2000~2100°C付近のH. T. によって再び n 型に変わる。3000°C H. T.における R_H の値は小さ過ぎるようであるが、この問題は今後検討することにして本報告では触れない。 R_H のH. T. 依存性はMrozowski にならって解釈すると次のようになる。

炭化の初期、即ち縮合多環体は絶縁体であって、そのエネルギー帯はFig. 5(a)に示すように2つの π 帯がエネルギー間隔 $4E$ をへだてて相対し、下の π 帯は充満し上の π 帯は空になっている。これを熱処理すると縮合多環体分子の周辺にある官能基は飛び去り、その分子内を自由に動いていた電子のいくつかは周辺に捕えられ、 σ トラップが形成される。この結果Fig. 5(b)に示すように下の π 帯に空き屋が出来る。Mrozowski はこのよう

Fig. 5 (a) Band picture for a Condensed molecular solid
(b) Band picture for a Baked carbon (HT around 1000°C)

Fig. 6 Energy band for carbons.
(a) Turbostratic
(b) Graphitized

な炭素を turbostratic と呼んだ。この様子を波数 k とエネルギー E との関係によって画いてみると Fig. 6 (a) のようになる。Fig. 6 で a は格子定数で k と E との関係を 1 次元で模式的に画いたものである。ところで輸送現象にたずさわる電流担体の主役は Fermi 準位 E_F のエネルギーを持つ電子である。電子の有効質量は $E=E(k)$ 曲線の曲率に対応するから 900°C H.T. の試料の電流担体は負の有効質量を持つ。従ってこの電流担体は電場をかけるとあたかも正電荷を持つ粒子のように運動する。Mrozowski はこの電流担体を excess hole と呼んだ。H.T. を高くすると、更に電子が捕えられ、その結果 Fermi 準位 E_F が下げられ、いつか E_F における $E=E(k)$ 曲線の曲率は正になって、電流担体は普通の電子のように振舞うようになる (electron-like carrier の生成)。このため電流担体の種類が変わって最初の $p \rightarrow n$ 変換が説明できる。一方、熱処理によって縮合多環分子の大きさは大きくなり、縮合多環体分子は分子と呼ぶよりは結晶と呼んだ方がふさわしくなる。この結晶生長の結果、結晶子周辺の官能基が完全に飛んでなくなり、そこに電子が完全に捕えられたとしても、原子あたりの捕えられた電子の数は小さくなり、ある熱処理温度から Fermi 準

位はエネルギー帯の頂上に向ってのぼり始める。それ故ある熱処理温度で $n \rightarrow p$ 変換が行なわれることが期待できる。一方、電気比抵抗その他の実験によるとエネルギー間隔 ΔE は結晶子が生長するにつれて小さくなり、遂には 2 つのエネルギー帯は重なってしまう。¹⁾ R_H がピークを経て再び減少し始めるのはエネルギー帯の重疊によって electron-like carrier ができたためである。この R_H の H.T. 依存性は普通の two bands model によって説明できる。即ち two bands model によると R_H は MKS 単位系で次のように与えられる。

$$\left. \begin{aligned} R_H &= -\frac{1}{\varepsilon} \frac{n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2}{(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2} \\ &= -\frac{1}{\sigma^2} (n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2) \\ \sigma &= n_e \varepsilon \mu_e + n_h \varepsilon \mu_h \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここに添字 e , h はそれぞれ電子および正孔を指し、 ε は電子電荷の絶対値、 n は電流担体密度、 μ は移動度、 σ は電気伝導度を表わす。 σ は黒鉛化が進行するとあまり変わらないから (1) 式の R_H に効いてくるのは分子である。 R_H の符号は $n_e^2 \mu_e^2$ と $n_h^2 \mu_h^2$ との大小関係によってきまる。従って 2200°C H.T. 以上の温度で熱処理を受けた炭素では単結晶黒鉛にならって $n_e \sim n_h$ とすれば $\mu_e > \mu_h$ であるために n 型になっていると説明される。2200°C H.T. 以上の熱処理を受け、 R_H が n 型である炭素を黒鉛化された炭素あるいは多結晶黒鉛と呼ぶ。

高い H.T. における R_H の H.T. 依存性は two bands model によって説明でき、また低い H.T. における R_H の符号の解釈は Mrozowski 流に考えて良さそうであるが、低い H.T. の R_H の大きさが小さいことは問題である。Mrozowski の考え方は低い H.T. においては one band model では R_H は

$$R_H = \frac{\delta_i}{\varepsilon n_i} \quad (2)$$

と書かれる。添字 i は電流担体が電子であるか正孔であるかを区別し、 δ_i は n_i が n_e の時 -1、 n_h の時 +1 をとるものとする。Mrozowski 達の R_H の 900°C H.T. における値及び我々の 900°C および 1200°C における値は $10^{-11} \text{ m}^3/\text{coul.}$ の程度で金属に近い値を持っている (例えば Cu の R_H が $-4.8 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{coul.}$ であることに注目され度い)。(2) 式によって n_e または n_i を求めてみればわかるように低い H.T. における方が十分に黒鉛化された炭素におけるよりも電流担体密度が大きいと云う変な話になってしまう。それ故 Mrozowski の考え方は少し修正する必要がある。

Mrozowski の考え方に対しては別の疑問がある。それは結晶子の大きさが非常に小さいところで band mo-

delを適用していることにある。band modelを適用するためには結晶子はかなり大きくなければならない。即ち炭化の初期で3次元的な規則性は存在しないとしても2次元的な結晶の大きさはかなり大きいことを必要とするのである。この点については水島が炭素材料に関する第18回学術研究発表講演会において非常に興味ある模型を提出している⁴⁾。それは活性化エネルギーを考慮すると炭素は炭化された時から既に大きな層面を持っており、多数の格子欠陥をそなえているために、例えば層面が彎曲するなどしているために、X線にかかる面間隔が大きく出たり、結晶子の大きさが小さく出たりしているというのである。そして黒鉛化は層面のまがりを修正し、その他の格子欠陥を去除くことと解釈する。この解釈を多少支持すると思われる我々の実験を紹介してみる。

それは天然黒鉛の粉碎に関する実験で、平均粒子径40 μ mのセイロン産の天然黒鉛を鉄製のボールミルによって325時間粉碎した。途中適当な時間毎に粉末をとり出し1:1の塩酸で8時間煮沸させ、その後24時間放置し、水洗することによって鉄分を除去し、それらの格子定数 a_0 、結晶子の大きさ L_a および L_c をX線によって求め、これらの諸量の粉碎時間に対する変化を調べた。結果をFig. 7に示す。これらの試料を2800°Cで熱処理したものは殆んど粉碎前の値に回復していた。Fig. 7の曲線は黒鉛を長時間にわたって粉碎するとturbostaticになって行くことを物語っている。即ち粉碎によって結晶中に種々の格子欠陥が生じ、そのためにX線的な面間隔がひろがり、またX線的な結晶子の大きさが小さくなっていくことを示しているのである。

今水島の模型を採用し、炭素の結晶は既に炭化の初期において2次元的に大きく、その中かなりの数の格子

Fig. 7 The variations of the lattice constant (a_0), crystallite thickness (L_c) and crystallite diameter (L_a) due to the grinding.

欠陥が存在し、各格子欠陥がMrozowskiの縮合多環体の周辺に対応すると仮定すると、粗い近似であるが炭素にband modelを適用できると考えられる。電気抵抗¹⁾その他の測定から得られているエネルギー間隔¹⁾はこの2次元結晶のBrillouin区域の境界におけるエネルギー間隔に対応すると考えることができる。炭素の2次元結晶の第1 Brillouin区域はFig. 8(a)に示すような正六角形でベンゼン環の一边を a とすると各辺は原点から $1/3 \cdot (\pi/a)$ の距離にある。このBrillouin区域は原子あたり1個の電子を収容する。Mrozowskiの縮合多環体分子に相当する場合はこのBrillouin区域が電子によって完全に満たされた場合である。Mrozowskiは波数 k とエネルギー E との関係を特定の方向についてのみ考えたがこの関係はBrillouin区域の中の等エネルギー線について考えるべきである。Fig. 8(a)には電流担体が正孔だけである時の電子のとり得る最大エネルギーの等エネルギー線(Fermi線)も記してある。しかしこの場合は R_H の大きさが非常に大きくなるので期待できない。それ故格子欠陥によって捕えられる電子の数はかなり大きいとし、 E_F はかなり深く下っていると仮定する。即ちFermi線とBrillouin区域との関係はFig. 8(b)のようになっていることが期待できる。Fig. 9(b)において円の中に入っているFermi線は正孔として寄与し、円外のFermi線は電子として寄与する。

Fig. 8 The two dimensional brillouin zone and the Fermi curve of turbostratic char.

一方(1)式を変形すると次のようになる。

$$R_H = -\frac{e}{\sigma^2} \left(\frac{\tau_e}{m_e} \sigma_e - \frac{\tau_h}{m_h} \sigma_h \right) \quad (2)$$

ここに σ_e , σ_h はそれぞれ電子および正孔の電気伝導度、 τ_e , τ_h はそれぞれ電子および正孔の緩和時間、 m_e , m_h はそれぞれ電子および正孔の有効質量である。一般に電気伝導度はテンソル

$$\sigma = \frac{e^2 \tau}{4\pi^3 \hbar} \int v dS \quad (3)$$

で与えられる⁵⁾。ここに v はキャリアーの速度、 dS はFermi線の微少素片である。(3)式は電子と正孔とが共存する場合にも成り立ち、電子および正孔に対してま

まったく同形の式となる。今 A_e, A_h をそれぞれ電子および正孔の平均自由行路とすれば、 $v_e \propto A_e/\tau_e, v_h \propto A_h/\tau_h$ であるから Fermi 線の電子部分を S_e 、正孔部分を S_h とすれば第 1 近似として電子および正孔の電気伝導度は次のように書ける。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_e &= c'_e A_e S_e \\ \sigma_h &= c'_h A_h S_h \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

である。ここに c'_e, c'_h は定数である。(4) 式を(2)式に代入すれば

$$R_H = -\frac{1}{\sigma^2} \{ c_e \frac{A_e}{m_e} S_e - c_h \frac{A_h}{m_h} S_h \} \quad (5)$$

となる。 c_e, c_h は定数である。この結果 R_H の H. T. 依存性から黒鉛化に付随する電子構造の変化を Brillouin 区域と Fermi 線との関係(3 次元的な規則性が生ずると Brillouin 区域は正六角柱となり Fermi 線は曲面(Fermi 面)となる。)によって次のように論ずることができる。

先ず炭化の初期において σ トラップの結果 E_F はかなり深くまで下げられており、2 次元結晶の Fermi 線は Fig. 8 (b) のようになっている。(5) 式において平均自由行路と有効質量とは熱処理によって大きく変えることは期待できないから R_H の変化は S_e および S_h の変化によると考えられる。900°C における R_H を考えるとここでは $S_h > S_e$ であり、1200°C においては $S_h < S_e$ である。また 1300°C 付近は $S_h > S_e$ となる。一方熱処理が進むと格子欠陥は除去され、3 次元的な規則性も現われ Brillouin 区域も Fig. 9 に示すような高さ $2\pi/c$ の角柱となる。3 次元的な Brillouin 区域は 1900°C 付近ででき

始めると考えることができる。この結果(5)式の関係は Fermi 面と R_H との関係を示す式となる。2000~2100°C H. T. で R_H の大きさが減少し、さらにその符号が変わることは、この温度付近で新しく電子として寄与する Fermi 面が生じたためであると考えられる。これは Fermi 面が第 2 Brillouin 区域に重畳したことを意味する。第 2 区域に重畳した Fermi 面を第 1 区域に還元し repeated zone scheme によってこの様子を考えると、天然黒鉛の Fermi 面を考慮することによって⁶⁾ Fermi 面の重畳は Fig. 9 の H 付近から始ることが期待できる。この結果(5)式に新しい電子の項が加わる。しかし(5)式の第 1 項は第 2 項に比べて小さいから大勢は第 2 項と新しい電子の項によってきまり、 R_H の式の形は(5)式とまったく同形であると考えてよい。この結果 2100°C 以後では第 2 区域に重畳している電子の Fermi 面の面積が第 1 区域の正孔の面積よりも大きいことが期待できる。

4. 結 語

ポリ塩化ビニルから製した単味の炭素薄板の Hall 係数を測定した。測定結果は従来の soft carbon の結果とよく似ている。Hall 係数の two bands model の式に電子および正孔の Fermi 面の面積を導入し、この式によって測定結果を Brillouin zone と Fermi 面との関係に結びつけ炭化に付随する電子的性質の変化を推測した。

本実験に対しいろいろと御助力下さった都立大佐藤教授、米満氏、高野氏、松田氏、東芝電興小山氏、武蔵工大梶山教授に感謝し、また Hall 係数の測定に際して御助力下さった武蔵工大斧氏に感謝致します。

文 献

- 1) H. T. Pinnik : Proceeding of the 1 st and 2nd conferences on carbon, 1.
- 2) C. A. Klein : Rev. Mod. Phys., 34, (1962) 56
- 3) 吉田、菱山 : 炭素材料に関する第 18 回学術研究発表講演会。
- 4) 水島 : 同上。
- 5) J. M. Ziman : Electrons and Phonons (Oxford at the Clarendon Press 1960), 261.
- 6) S. J. Williamson, S. Foner and M. S. Dresselhaus : Phys. Rev., 140, (1965), A1429.

(昭和 40. 12. 25 受理)

Fig. 9 The three dimensional Brillouin zone of a graphitized char.