熱分解黒鉛の電流磁気効果

斧 昭雄*・菱山 幸宥*

(昭和49年8月5日受理)

Galvanomagnetic Effects in Pyrolytic Carbons

Akio ONO and Yoshihiro HISHIYAMA

Musashi Institute of Technology, Setagaya-ku, Tokyo

配向性が高い黒鉛試料についての結晶性の差異による電流磁気効果の測定はすでに行われている¹⁻²⁾。ここでは配向性が高いものの結晶性の悪い、いわゆる熱分解炭素(PC)について電流磁気効果を測定し、炭素から黒鉛に至る過程における電流磁気効果の変化を系統的に調べてみた。

試料としては、PCと、そのPC原試料を加熱処理したものと、これらPC試料と配向性の高い黒鉛試料との中間の結晶性を持つ熱分解黒鉛(PG)とを用意した。

PC原試料はメタンガスを2280℃において熱分解し、沈着させて得たものである。PC加熱処理試料はこのPC原試料をチッ素気流中で2400℃、2600℃、2800℃および3000℃の各温度において加熱処理して得た。PC原試料およびその加熱処理試料をPC as-depositedおよびPC2400, PC2600, PC2800, PC3000と記す。

PG試料はメタンガスを2250℃で熱分解し、沈着して得たPCに、2800℃において加圧後ひねりを与えたもので、これをPG2800と記す。

電流磁気効果、すなわち磁気抵抗 $\Delta\rho/\rho$ 、ホール係数 R_H は直流自動記録法³⁾により、液体チッ素温度(77K)において測定した。

各試料の結晶性を示すために、Table 1に面間隔 d_{002}

Table 1 Interlayer spacing d_{002} at room temp. and electrical resistivity ρ at 77K for PG and PC samples.

Specimens	d_{002}	$\rho \times 10^4 \Omega \text{ cm}$
as-deposited PC	3.424	11.1
PC 2400	3.423	9.70
PC 2600	3.423	8.79
PC 2800	3.422	8.41
PC 3000	3.404	6.60
PG 2800	3.367	3.71

と77Kにおける電気比抵抗 ρ の値を示す。PC各試料の d_{002} は3.400Åより大きく、これらの試料が乱層構造をとっていることがわかる。PC試料においては、 d_{002} は加熱処理温度を上げると減少するから、乱層構造であっても加熱処理によって黒鉛化が若干進行しているといえることができる。PG2800の d_{002} の値は通常の人造黒鉛の程度である。 ρ の値は d_{002} の減少に従って減少しており、やはり黒鉛化の進行状況を示している。

Fig. 1にPG2800の $\Delta\rho/\rho$ の磁場依存性を示す。比較のためにPC3000の結果も入れてある。PG2800の $\Delta\rho/\rho$ は正で磁場の強さとともに単調に増加している。

Fig. 1 Magnetic field dependence of magnetoresistance for PG 2800 and PC 3000 at 77K.

Fig. 2にPC各試料の $\Delta\rho/\rho$ の磁場依存性を示す。PC3000はPG2800とは $\Delta\rho/\rho$ の磁場依存の傾向が異なり、 $\Delta\rho/\rho$ は低磁場域ではじめ負の値を示し、一度極小値を経てから正に変わり、以後磁場の強さの増加とともに単調に増加する。2800℃以下で加熱処理されたPC試料およびPC原試料はすべて、本実験の測定磁場領域で負

*武蔵工業大学、東京都世田谷区玉提1丁目

Fig. 2 Magnetic field dependence of magnetoresistance for PC samples at 77K.

の $\Delta\rho/\rho$ を示す。この負の $\Delta\rho/\rho$ は、10 kG の値についていえば、その絶対値は加熱処理温度 (HTT) の増加とともに減少することがわかる。しかし PC 2800 と PC 2600 においては、低磁場側では HTT の高い PC 2800 の方が $\Delta\rho/\rho$ の絶対値が大きい。磁場の強さの増加につれてその差は小さくなり、7.5 kG を境に PC 2600 の $\Delta\rho/\rho$ の絶対値が PC 2800 のそれより大きくなる。両試料の $\Delta\rho/\rho$ の磁場依存には共に極小値がみられ、 $\Delta\rho/\rho$ は高磁場で正になるとうする傾向がある。極小値が観測される磁場の強さは PG 2600 の方が高い。PC 3000 の結果を合せて考えると、この極小値は HTT が高くなるにつれて低磁場側に移行していることが分る。PC 2400 と PC as-deposited においては、本実験の測定磁場範囲にはこの $\Delta\rho/\rho$ の極小値は見られないが、磁場の増加に対して $\Delta\rho/\rho$ の絶対値は、はじめ単調に増加しやがて飽和する傾向がある。それ故これらの試料の $\Delta\rho/\rho$ の磁場依存の振舞は PC 3000 と同様であるといえることができるであろう。

PC 各試料において測定された負磁気抵抗は、その絶対値が大きいことを除けば、粘結剤を含まないコークス試料の負磁気抵抗の磁場依存の振舞によく似ている⁴⁾。この種の負磁気抵抗が測定にかかる条件を d_{002} について見ると、前者では $3.404\text{ \AA} \leq d_{002} \leq 3.422\text{ \AA}$ であるのに対し、後者では $3.390\text{ \AA} \leq d_{002} \leq 3.400\text{ \AA}$ である。すなわち、コークス試料においては PC 試料より黒鉛化が進行したところでこの種の磁気抵抗が観測されることになる。このことは負磁気抵抗が層面内の欠陥に由来することを示唆する。なおコークス試料においては $d_{002} > 3.400\text{ \AA}$ では、絶対値が磁場の強さとともに単調に変化する磁気抵抗が観測される。

Fig. 3 に PG 2800 と PC 各試料のホール係数 R_H の結果を示す。PG 2800 は負の R_H を示すが、その磁場依存

Fig. 3 Magnetic field dependence of Hall coefficient for PG and PC samples at 77K.

はほとんどない。PC 試料は全試料ともに正の R_H を示し、 R_H は HTT とともに減少する。また、各試料共に、 R_H ははじめ磁場の増加に対してほとんど変化せず、高磁場側でゆるやかに減少する。

PC 各試料は、すべて正の R_H を示すが、 $\Delta\rho/\rho$ は前述したようにある磁場範囲で負となる。したがって通常の 2 キャリアモデル⁵⁾によって電子および正孔の濃度 n_e , n_h と移動度 μ_e , μ_h を求めることは不可能である。また他の方法によって現象論的に定量的な解析をおこなうことも、負の $\Delta\rho/\rho$ が存在するために難しい。しかし定性的には次のように説明することができる。

PC 3000 において正の $\Delta\rho/\rho$ が観測されるということは、この試料に関する電気伝導機構が 2 キャリア以上の伝導によるものであることを期待させる。いま簡単のために電子と正孔の 2 キャリア伝導であることを仮定すると、PC 3000 以外の PC 試料において正の $\Delta\rho/\rho$ が測定されないのは、この 2 キャリア伝導による正の $\Delta\rho/\rho$ が、何らかの原因によって生ずる負の $\Delta\rho/\rho$ によってマスクされるためであると考えられる。この正の $\Delta\rho/\rho$ が HTT とともに増大していくことは、HTT の低い試料に関しては $\Delta\rho/\rho$ が高磁場で飽和する傾向を示し、HTT が高くなるにしたがって負の $\Delta\rho/\rho$ の絶対値が小さくなると同時に極小値を持つようになり、PC 3000 においては高磁場領域で正の $\Delta\rho/\rho$ が観測されることから伺える。また HTT が高くなるに従い、 R_H の値が減少することから、Fermi 準位が HTT の増加とともに上昇することも考えられる。したがって HTT によってバ

ンドの形が変わらないとするならば, HTTが高くなるに従ってFermi準位が上昇し, n_h が減少し, n_e が増加することを期待できる。

一方, PG2800で $d\rho/\rho$ が全磁場領域で正であるので2キャリアモデルによる解析が可能である。解析結果は $n_e=9.9\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, $n_h=7.6\times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$, $\mu_e=\mu_h=0.34\times 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であった。この結果は, n_e , n_h が, 配向性のよいPGあるいはキッシュ黒鉛の n_e , n_h より大きいことを示す。このことは, PG2800のエネルギーバンドの形が, 配向性のよい黒鉛試料より相当に歪んでいることを示唆するものである。

文 献

- 1) Y.Hishiyama, A.Ono, T.Tsuzuku and T.Takezawa, Japan. J.Appl. Phys. **11**, 958 (1972).
- 2) I.L.Spain, A.R.Ubbelohde and D.A.Young, Philos. Trans. Roy. Soc. London **A262** 345 (1967).
- 3) 斧, 菱山, 炭素No. 59. 272(1969).
- 4) Y.Hishiyama, A.Ono and M.Hashimoto, Japan. J.Appl. Phys. **10**, 416(1971)
- 5) D.F. Johnston (W.N.Reynolds and P.R.Goggin: Philos. Mag. **5**, 1049(1960), Appendix).

記 事

学振第117委員会第131回会議

昭和49年9月27, 28日, 学振第117委員会第131回会議が東京四ッ谷主婦会館において開催された。A, BおよびCの各分科会に下記の資料が提出された。

117-131-A-1 メソカーボン・マイクロビーズおよびピッチの熱処理によるX線パラメーターの変化の比較

(九工試) 山田泰弘ほか

117-131-B-1 アントラセン, フェナンスレンコークスからの成形体について (大工試) 松尾寛二ほか

117-131-B-2 多目的高温ガス炉用黒鉛材料の研究, 気孔率および熱膨張係数の照射効果

(原研) 佐々木泰一ほか

117-131-B-3 ブラシの摩擦係数と温度との関係について (日本工大) 武政隆一ほか

117-131-C-1 黒鉛における江崎効果

(慶大) 水島三知ほか

学振第117委員会第132回会議

昭和49年11月18日(月), 学振第117委員会第132回会議が, 東京四ッ谷主婦会館において開催された。A, BおよびCの各分科会に下記の資料が提出され, 活発な討論がかわされた。

117-132-A-1 黒鉛酸性硫酸塩層間化合物の生成に及ぼす圧力の影響 (大工試) 藤井祿郎ほか

117-132-A-2 注目される炭素材料の現状と将来 (別刷) (公資研) 真田雄三

117-132-B-1 炭素-炭素複合材料の酸化挙動 (東工大) 木村脩七ほか

117-132-C-1 Magnetoresistivity of Graphite as a parameter for a Degree of Graphitization (武蔵工大) 菱山幸有