黒鉛の電子・フォノン相互作用 にもとづく輸送現象の異常

都 竹 卓 郎*

Anomalous Transport Phenomena in Graphite due to Strong Electron-Phonon Interaction

T. Tsuzuku

College of Science and Technology, Nihon University
1-8 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101

1. 話のいと口

故水島三知教授が本誌の90号¹⁾に“黒鉛における電子と格子振動の相互作用の種々相”と題するユニークな総説を著わされ、死後その英文訳が雑誌CARBON²⁾に遺稿として掲載されたことは大方の記憶におお新しいところであろう。本稿はいわばその続篇に当たるもので、70年代半ば以降のこの分野における研究の発展を概説する。

フォノンとは結晶を構成する原子群の熱振動が連成されて生ずる格子弾性波を量子化した概念であり、その振幅は温度と共に一意に増大する。一方、電子のエネルギーバンドは、各原子(イオン)が所定の格子にきちんと収まり完全な周期ポテンシャルを形づくっているという条件下で求められたものであるから、原子の位置がずれて格子に歪みが生じた場合にはそのスペクトルもまた変化せざるを得ない。これが電子・フォノン相互作用のいわゆる波動描像であって、その強さは格子歪 ϵ に対する電子エネルギー変化 ΔE の比 $D=\Delta E/\epsilon$ として表わされ、変形ポテンシャルと呼ばれる。また、粒子描像による記述では、この過程は電子とフォノンとの衝突散乱として力学的に扱われるが、たとえばOhmの法則とかJoule熱の発生等はむしろこちらの表現の方がよりわかり易いかも知れない。

ところで、黒鉛の変形ポテンシャルは基底面内に振動するモード(縦波フォノン)に対しては $D_1 \simeq 22$ eV、面外モードについては $D_2 \leq 4$ eVと見積もられている³⁾。 D_1 が非常に大きいのは縦波が電荷密度の変動を伴うためであり、この値は他の多くの固体に比べると桁外れに高く、黒鉛の著しい特徴をなしている。本稿の主題である電子

輸送現象は電場、磁場、温度勾配あるいはそれらの組合せによって駆動された電子や正孔がフォノンと如何様にかからみ合うかによって大きく支配され、黒鉛に特有の様々な異常を表わすのである。

2. 熱電気現象と格子欠陥

電子・フォノン相互作用が主役を演ずる舞台の一つに熱電気現象がある。Takezawaら⁴⁾は良質のキッシュ黒鉛(KG)の熱電能(S)が温度(T)の低下と共に零に収れんしてゆく過程で、キャリアのフォノンドラグ効果により負符号の鋭いdipが35 K付近に生ずることを発見した(1969)。さらに、積層秩序に欠陥を持つ試料ではその度合に応じて S - T 曲線が全面的に負方向に降下しdipも一そう深まること⁵⁾、また面に平行な温度勾配(∇T)に c 軸方向の磁場を付加するとdipは桁はずれに深くなり(磁気Seebeck効果)⁶⁾、横方向にも通常のキャリア拡散では説明のつかない著大な起電力が生ずること(Nernst-Ettingshausen効果)⁷⁾等が同じチームの手で70年代初めに相次いで発見された⁸⁾。

積層欠陥を含む試料の S が負方向にシフトするということは、欠陥がドナーとして機能していることを暗示する。S. Ono⁹⁾はSlonczewski-Weiss (SW) バンド¹⁰⁾に対する積層欠陥の摂動効果を計算し、欠陥面の両側に拡がる電子波(Bloch状態)をなめらかに接続することによって生ずる界面局在準位(Tamm状態)が、高配向パイロ黒鉛(HOPG)等の高い c 軸電気抵抗の主因であると結論した。この理論は続いて試みられたKawamuraら¹¹⁾の実験によって基本的に正しいことが立証されている。筆者ら^{11~18)}はこれを承けて、上記のドナー機能をこれらの局在準位に結びつけTamm-to-Bloch conversionという概念を提唱したが、一方黒鉛のTamm準位は明確なバンドギャップを持つ半導体表面とは事情

* 日本大学理工学部: 〒101 東京都千代田区神田駿河台 1-8

が異なり、波動関数も複素的で、単純な電子トラップ描像は必ずしも正しくないという杉原¹⁴⁾の指摘もあって決着がついていない。

これと並んで、点欠陥の効果は同じく日大チームの Oshima ら¹⁵⁾によって解明された。Fig. 1 に 3×10^{16} nvt の高速中性子照射を受けた KG の熱電能 S とその等時焼鈍に伴う回復挙動を示す。この程度の軽照射では状態密度の分布はほとんど変わらず、剛体バンド仮定が成り立つ。また、照射で生じた格子間原子は室温以下においても自由に面間を遊動して円板状のクラスターを形成し、それらのクラスターも 250℃ 近辺で大部分回復するから、存在する欠陥の主役は原子空孔である。空孔の面内移動は 1100℃ 以上で可能となるので、1400℃ 焼鈍後の挙動はほぼ照射前の性状と同じとみてよい。

Fig. 1 Effects of a slight neutron irradiation and subsequent annealing on thermoelectric power (S) of a kish graphite between 4.2 K and 300 K

従って、Fig. 1 の照射(未焼鈍)試料の S - T 曲線が全面的に正領域に在ること、また焼鈍によって次第に負側に沈降することは、空孔が積層欠陥とは逆にアクセプターとして働くことを意味する。これは同様の試料についての電流磁気効果の解析結果^{16,17)}ともよく符合している。また、フォノンドラッグ効果による 35 K 付近の S の dip が、曲線全体が正側に在るとき、すなわちキャリア組成が正孔優勢の状況下でもなお負方向に生ずる理由としては、キャリアのイオン化不純物による散乱が考えられる。この散乱は Born 近似の範囲では電荷に無関係であるが、より進んだ近似では¹⁸⁾引力ポテンシャルの場の中での散乱確率が斥力場内より大きい値を与える。いまの場合、照射欠陥はアクセプター型で負に帯電しているから、正孔は電子より強い散乱を受けて移動度が減少し、正孔数 > 電子数というハンディキャップをのり越え

て負方向に S の dip をつくる。

欠陥の少ない未照射黒鉛では事情が異なり、キャリア・キャリア散乱が重要となる。すなわち、相対的に小さい有効質量を持つ正孔が質量の大きい電子と衝突して強く散乱され、やはり移動度が低下して $S < 0$ となる。アクセプターの導入によって正孔 Fermi 面は肥大し、有効質量も増大して来るが、それと共に上記のイオン化不純物散乱の寄与が強まり、dip は依然負方向に保持される。もちろん、これらの過程はいずれも降温に伴うキャリアのフォノン散乱の衰退という状況の下に成り立つものである。

3. 2 段階フォノンドラッグ効果

これとは逆にきわめて完全性の高い試料について、重要な発見が Sugihara と日大チームとの協力¹⁹⁾によってなされた。Fig. 2 は完全性のパラメーターとして採った常温と 4.2 K での面内抵抗の比 $r=45$ という KG 試料の磁場 $H=0$ および 6 kOe (c 軸方向)における S - T 関係線図である。まず、零磁場での挙動で目につくのは S の絶対値が総じて小さいことと、従来観測されていた 35 K 近辺の負の dip に加えてほぼ同規模の正の peak が 15 K 付近に現われ、さらに低温側で再び $S < 0$ になっていることである。また、磁場存在下では負の dip は 60 倍近くまで深まるが、正の peak は跡形もなく消失する。零磁場での S の絶対値が小さいのは試料の完全性が高くキャリア系がよく補償されているためと思われるが、新しく見出された正 peak は Kozlov-Nagaev²⁰⁾によって提唱された 2 段階フォノンドラッグ効果に起因するもので、その段取りは次のように説明される。

Fig. 2 Thermoelectric power (S) vs. temperature relationship for a highly perfect kish graphite showing an additional anomaly at $T \sim 15$ K

1) まず、キャリア系の速度分布は $-\nabla T$ 方向にずれてゆくが、それに応じてフォノン系もまた $-\nabla T$ 方向にシフトし、充分すみやかに熱平衡を達成する場合には、 S はいわゆる拡散成分のみで現わすことが出来る。

2) 通常のフォノンドラグ効果が生ずる場面では、キャリア系およびそれと相互作用(運動量交換)する比較的長波長(Fermi 波長と同程度)のフォノンの双方が平衡分布からずれることを考慮に入れて、輸送方程式を立てねばならない。しかし、より高い波数とエネルギーを持つ短波長のフォノンは、いわゆる反転(Umklapp: U)過程の衝突散乱を通して熱平衡を保持し、前二者のずれが際限なく増大することを抑止(緩和)している。

3) 温度がさらに低下すると、U過程の散乱は指数函数的に衰退し、上記の短波長フォノンによる歯止めが効き難くなる。このような場合、通常は格子欠陥による散乱が代わりの緩和機能を果たしてくれるのであるが、欠陥の少ない試料では“キャリア→長波長フォノン→短波長フォノン”という順に正常(Normal: N)過程衝突を介して運動量が受けわたされ、 S が増大する。これが2段階フォノンドラグ効果であって、15Kの正 peak の原因となる。

4) 念のため付け加えると、このような条件の下でもさらに短波長のフォノン(波数 $\sim 10^7 \text{ cm}^{-1}$)はなお熱平衡を保ち、その緩和作用によって S が定常値に留まるという事情は変わらない。つまり、議論は終始何らかの等温仮定の上に成立っているのである。

15K近辺での S の異常が正方向に生ずる原因は、前節末尾で述べたキャリア・キャリア散乱が緩和時間 $\tau \propto T^{-2}$ という強い温度依存のために T の低下と共に著しく減退し、もともと有効質量の小さい正孔の寄与が高まるためと考えられる。いずれにせよ、 S の符号と大きさは電子と正孔の数と移動度との微妙なバランスに依存するので、定量的説明を確立することはなかなか難しい。

一方、磁場存在下のキャリアは角振動数 $\omega = eH/m^*c$ (m^* は有効質量、 c は光速; cgs 単位)のサイクロトロン運動を行ない、 S の表式に $\omega\tau$ という項がつけ加わる。ここでの τ は機構を特定しないごく一般的な意味での散乱の緩和時間である。黒鉛の m^* は静止質量の1/20程度しかないので $\omega\tau \gg 1$ となり、 $H \approx 6 \text{ kOe}$ 程度でも S の大きさは数十倍にはね上がる⁶⁾。しかし、電子・フォノン相互作用のいわば間接的效果に依る S の正 peak は他の直接成分の著しい増大の渦中に埋もれ、一般に検出しにくくなる。

最近 Hishiyama と A. Ono²¹⁾は完全性が段階的に異なる多数の試料(抵抗比 $r = 1.6 \sim 35.8$)について、1.5Kまでの温度範囲の S をきわめて綿密に測定した。典型的な結

Fig. 3 The two-stage phonon drag behaviors of graphite specimens whose 300-to-4.2 K resistivity ratios (r) span from 1.6 to 35.8

果をFig. 3に示す。peakは $S < 0$ の領域でもわずかながら認められ、完全性の向上(r の増大)と共に右にシフトしつつ次第にせり上がって来る。前出の日大グループの試料¹⁹⁾は $r = 45$ で、これらの上に乗っかる形になる。これを見ると、 $T < 5 \text{ K}$ に現われるdipの方がむしろ2段階ドラッグを代表するという見解が可能であり、事実この著者たちも35K近辺の正常dipとの対応を根拠にそういう立場を採っている。しかし、Fig. 1の照射黒鉛の挙動からもわかるように、キャリア組成は移動度との兼合いで $S-T$ 曲線全体の位置を上下させるが、フォノンドラグ異常の符号(この場合はマイナス)を一義的に決定するものではなく、先に述べたキャリア・キャリア散乱の寄与も簡単に度外視することは出来ない。一般に低温域での異常はスケールの関係でつい鋭く見え勝ちであり、解釈には慎重を期さねばならない。いずれにせよ、完全性の左程高くない試料にもそれなりに2段階ドラッグ効果の痕跡が認められることは、黒鉛の電子・フォノン相関の強さを裏書きする有力な証左として注目に値しよう。

4. 電流磁気効果からの知見

電流磁気効果については、4.2~298K間での温度の連続函数としての観測がKawamuraら²²⁾によって初めて遂行された。それまでの測定^{23, 24)}は熱磁気効果の介入を

免れるためにすべて 4.2 K, 77 K および 常温の 3 点でしか行われていなかったため、中間温度領域での伝導挙動を明らかにしたこの実験の意義はきわめて高い。

Fig. 4 に彼らが楕円バンドに対する Noto-Tsuzuku²⁵⁾ の表式に従って求めたキャリアの平均移動度 ($\bar{\mu}$) の温度依存を示す。試料は 300 対 4.2 K の抵抗比 $r=45$ および 12 の KG と PG で、前者は 2 段階フォノンドラッグ効果の研究で用いたものと同一である。両試料の $\bar{\mu}$ の絶対値には構造の完全性を反映してかなりの差が認められるが、その温度依存の仕方はよく合致し、80 K 以上では $T^{-1.2}$ 、以下では $T^{-1.6}$ にそれぞれ比例、また 10 K 以下ではいずれも欠陥散乱によって次第に飽和の傾向を示している。 $T^{-1.2}$ 則は前出の Soule の実験の解析結果²³⁾ (ただし 77 対 300 K の比率のみ) および SW バンドに立脚する Ono-Sugihara²⁶⁾ の理論計算とよく一致する。しかし、 $T^{-1.6}$ 則はここで初めて見出されたもので、その温度領域はまさしくフォノンドラッグ効果による S の dip が生ずる範囲に対応している。Sugihara-Kawamura-Tsuzuku²⁷⁾ はこの点に注目して、長波長フォノンを媒介とするキャリア間の相互ドラッグ効果の理論を提示した。数学的形式は省いて、そのあらすじを定性的に記述すると、

1) まず、キャリア系は電場によって熱平衡からずれ、その運動量を相関の強い長波長フォノンに譲渡する(すなわち、熱電気現象における温度勾配に代って電場がキャリアを駆動する)。

2) 80 K 以下ではフォノン励起が不十分のために、長波長フォノン系だけではキャリアの分布のずれを緩和し切れず、フォノンドラッグ効果と同じ理由で平衡状態からずれず。このフォノン系のずれが平衡を回復し切れない

Fig. 4 Temperature dependence of average mobilities ($\bar{\mu}$) of kish and compression-annealed pyrolytic graphites

うちに、運動量の一部を再度キャリア系に受渡すことによって、移動度が増大する。

このような 2 次的ドラッグ効果のために、フォノン系全体が熱平衡を保持しているとき ($T > 80$ K) よりも $\bar{\mu}$ の温度依存の度合いが強まる。熱電気効果以外の通常の電気伝導にこういう形でドラッグ作用が介入することは一般に珍しく、グラファイト以外では低温の Sb に見られるのみである。

この実験を解析して磁気伝導度テンソル $\sigma_{xx}(H)$ および $\sigma_{xy}(H)$ が温度の連続関数として評価された。ついでながら、Fig. 2 の測定結果を併せ用い熱磁気テンソル $\beta_{xx}(H)$, $\beta_{xy}(H)$ を温度の関数として求めたのもやはりこのチームが最初である。 $H=0$ における電気伝導度を σ_0 とすると、上記のテンソル成分は、

$$\sigma_{xx}(H) = \sum_{e,h} \frac{\sigma_0}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1a)$$

$$\sigma_{xy}(H) = \sum_{e,h} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \sigma_0 \quad (1b)$$

と表わされる。 τ は T の減小関数、また $\omega \propto H$ であるから、 $\sigma_{xx}(H)$ は磁場と共に減小し温度と共に増大する量となり、これはいわゆる磁気抵抗 ($d\rho/\rho_0$) に関する一般の知見に合致している。KG 試料の $\sigma_{xx}(H)$ についての解析結果を Fig. 5 に示す。 $H=0.9$ kOe での温度依存曲

Fig. 5 Temperature dependence of magneto-conductivity tensor $\sigma_{xx}(H)$ of a kish graphite

線が不自然な peak を持っているのは、黒鉛のキャリア構成が単純ではなく、有効質量の小さい少数キャリアの寄与が介入して来るためである。 H の増大と共に、それらの低質量キャリアはサイクロトロン軌道に trap されて波動関数が収縮し、 $\omega\tau \gg 1$ となって $\sigma_{xx}(H)$ への寄与を失ってゆく。 $H=6.1$ kOe に達すると、Fermi 面の belly の部分に当たる多数キャリア(電子、正孔)が主役を演ずるようになり、曲線は平滑化される。このような条件の下では、(1a)式から次の近似関係が得られる。

$$\sigma_{xx}(H) \propto n/\bar{\mu}, \quad \sigma_0 \propto n\bar{\mu} \quad (2)$$

ここに n はキャリア密度である。

この式を適用して得た KG, PG の σ_0 , $\sigma_{xx}(H)$, n および $\bar{\mu}$ の 100 K 以下の温度依存を Table I に示す。すでに述べたように $\bar{\mu} \propto T^{-1.6}$ は両試料共同じであるから、その差異はもっぱら n に帰せられる。KG の $n \propto T^0$ はこの温度領域が黒鉛のキャリア系の縮退温度(≈ 120 K)より低いことと符合する²⁸⁾。一方、PG が $n \propto T^{0.5 \pm 0.1}$ というゆるやかな温度依存を示すのは、単結晶のそれとは別に熱的励起を通して余剰のキャリアを供給するもう一つの機構が存在することを示唆する。

PG 内で平行に積み重なった結晶子間にはラセン転位の交叉格子から成るねじれ境界が存在し、個々の転位はそれぞれ 2 本の部分転位に分かれて、その間に ABC 型の積層欠陥リボンが形成される。その場合、母体格子の AB 型積層とのエネルギー差は至って小さい(< 0.5 エルグ/cm²)ので、リボン幅は 10^3 Å 以上にも達する²⁹⁾。これはたとえば銅の {111} 面の積層欠陥のエネルギーが 20 エルグ/cm²、幅が約 40 Å であることに比べると非常に違いで、PG の構造は正にこのような積層欠陥リボンの包蔵によって特徴づけられる。つまり、積層欠陥を多く持つ黒鉛試料ではキャリアの熱的増殖が縮退温度以下でも生起していることになる。

この事実は先に熱電能 S の試料別の消長と関連して述べた積層欠陥のドナー機能と定性的によく合致する。また、ここでは深く立入らないが、実は完全性の異なる試料の c 軸抵抗の温度依存についても、上記の面内抵抗と類似の傾向が認められており^{11~13)}、Tamm 準位と直接結びつけ得る可否かは別としても^{9,14)}、積層欠陥が何ら

かの形で伝導電子の供給源としての役割りを果たしていることは確かなようである。

5. 低磁場 Hall 係数の異常

Hall 係数(R_H)も S と同様電子と正孔との間の微妙なバランスに依存する典型的な構造敏感量で、固有の大きさを見きわめにくい物性の一つであるが、とくに 1 kOe 以下の低磁場領域では余程精選された試料間でも相互の不一致が目立って来る。Oshima ら³⁰⁾によって観測された KG1~3 および PG の計 4 種の試料の $T=4.2$ K, $H < 1.2$ kOe における挙動を Fig. 6 に示す。抵抗比はこの順に $r=38, 18, 13$ および 3.8 である。このうち PG はすでに述べたように積層欠陥から供給される余剰電子のために、非常に大きい負の R_H (右側のスケール)を示すので、他の 3 種の KG とは別扱いにした方がよい。

ところで、 R_H は既出の磁気伝導度を用い、

$$R_H = \sigma_{xy}(H) / \{H(\sigma_{xx}^2(H) + \sigma_{xy}^2(H))\} \quad (3)$$

Fig. 6 The low-field Hall coefficients of four graphite specimens (KG 1-3 and PG) at 4.2 K

Table I. Temperature dependence of conduction parameters ($\bar{\mu}$ and n) and conductivity tensors (σ_0 and $\sigma_{xx}(H)$).

	KISH	HOPG	Condition
σ_0	$T^{-1.5}$	$T^{-1.0}$	20~100 K, $H=0$
$\sigma_{xx}(H)$	$T^{+1.6}$	$T^{+2.0}$	20~100 K, $H=6.1$ kOe
$\bar{\mu}$	$T^{-1.6}$	$T^{-1.6}$	40~80 K
n	T^0	$T^{0.5 \pm 0.1}$	Below degeneracy temp.

と表わされるが、電子と正孔の寄与は $\sigma_{xx}(H)$ には相加的、 $\sigma_{xy}(H)$ には差引きで効いて来るので、 R_H の符号と大きさは主として後者に依存し、且つ(1b)式によって $\omega\tau = eH\tau/m^*c \simeq 1$ のときに最大となる。

このような見地から Fig. 7 に示す最高品質 ($r=38$) の試料 KG1 の 4.2~73 K 間での R_H の磁場依存特性を考察してみる。まず、欠陥散乱が支配的な $T \leq 21$ K および相対的に高磁場側である $H \geq 0.7$ kOe において R_H が負となるのは、平均有効質量 $m_e^* \simeq 0.058 m_0$ の多数電子の方が $m_h^* \simeq 0.039 m_0$ の正孔 (m_0 は電子の静止質量) よりも共鳴条件 $\omega\tau \sim 1$ に適合しているためであり、 $H \leq 0.7$ kOe ではこの関係が逆転して $R_H > 0$ になる。次に、 $T \geq 31$ K になると τ が減少するために、 m^* の小さい正孔の方が電子の場合よりも条件 $\omega\tau \sim 1$ に対して有利となり、曲線は右上方にせり上がる結果、 $R_H = 0$ の点も昇温と共に右にシフトしてゆく。同様に Fig. 6 において R_H 対 H プロットが構造の完全性の低下 (KG1 から KG2, KG3) と共に上昇してゆくことも、欠陥散乱の増大にともなう τ の減少と結びつけて円滑に説明出来る。

ところで、 $H \leq 0.2$ kOe の最低磁場領域では、Fig. 6 の3種の KG 試料は明らかに異なったふるまいを示す。すなわち、最も品質の高い KG1 の R_H は磁場の減少と共に左へ下降してゆく (同じ傾向は Fig. 7 の $T > 4.2$ K に

Fig. 7 The low-field Hall effect in a best-grade graphite (KG1) at temperatures between 4.2 K and 73 K

おける各曲線にも認められる)のに対し、やや完全性の劣る KG2 と KG3 は $H > 0.2$ kOe 領域からの左上がり傾向をなお保持し、その勾配はむしろ急になっている。後者の原因としては、黒鉛の六方柱型 Brillouin 域の稜に沿って伸びる正孔 Fermi 面の尖端近くに分布している低質量正孔の寄与が考えられる。とくに、稜の上下端 (H 点) のまわりではいわゆる E_1 , E_2 バンドの縮退が微弱なスピン・軌道相互作用によって解け、Fig. 8 (a) に示すような独立の少数正孔面が形づくられる。これらの低質量正孔は $\sim 10^{-1}$ kOe の低磁場で $\omega\tau \sim 1$ の条件を満たし、 R_H を正側に引きよせる。

Fig. 8 (a) Formation of minority-hole Fermi pocket due to spin-orbit interaction and/or stacking disorder ($m^* \simeq 0.002 m_0$ and/or $0.004 m_0$). (b) Trigonal warping of majority-electron Fermi surface; $\phi = k_z c_0 / 2$, denoting unit cell height and wave-vector with c_0 and k_z respectively.

一方、KG1 の左下がり傾向については Brillouin 域の稜の中央 (K 点) 付近に占位する多数電子 Fermi 面の水平切口が、Fig. 8 に示すように三角対称の歪み (trigonal warping) を持っていることが挙げられる^{30,31)}。この歪みは互いに隣接層に属する原子間の斜め方向の相互作用を表わすバンド・パラメーター $t_3 \simeq 0.3$ eV に依存するが³²⁾、McClure³³⁾ はその効果を理論に採り入れ、磁気伝導度テンソル $\sigma_{xy}(H)$ が三角型に歪んだサイクロトロン軌道に沿うキャリアの周回運動の高調波成分を含むパラメーター S_{xy} の関数として表わし得ることを示した。このことは少なくとも $\omega\tau \sim 0.25$ であるような低磁場領域で、第1高調波に当たる 4ω を考慮に入れねばならないことを示唆するものといえる。三角型の歪みの度合は電子面の方が正孔面より大きいので、差引き前者の寄与がまさり R_H を負方向に引き下げる。

結局、少数正孔の寄与と多数電子面の歪み効果とは互いに逆向きで競い合う関係に在り、完全性の高い KG1

では後者、相対的に劣質のKG 2, KG 3では前者が優勢ということになる。これと関連して、積層欠陥を c 軸方向の1次元ランダム格子として扱った場合、先に述べたスピン・軌道相互作用と同じく Brillouin 域のH点における E_1 , E_2 バンドの縮退を解き、少数正孔を産み出す作用があることを見出したTsukada-Uemura³⁴⁾の論文の重要性が指摘されねばならない。つまり、少数正孔の生成にはスピン・軌道相互作用と同等もしくはそれ以上の積層欠陥の寄与があり、且つ積み重なるの秩序の劣る試料では r_3 の効果もそのぶん弱められるとすれば、話の符節が合う。現に $H \rightarrow 0$ の極限における R_H の温度依存については、 $r_3 = 0.29$ eVと置いた計算値がKG 1, 同じく $r_3 = 0$ とおいた計算がKG 2およびKG 3のふるまいと定量的にも一致している^{30,31)}。

6. 超高磁場領域における異常

c 軸方向に磁場を与えると、それまで基底面内で自由に運動していた π 電子は一樣にサイクロトロン運動を開始し、エネルギー・スペクトルは連続的なバンドから離散的なLandau 単位に変る。磁場の増大と共に単位間隔は次第に広がり、 $H \approx 7$ T (T; Tesla = 10 kOe)に達するとFermi 単位の下にはスピンのZeeman 分裂を含めて4個のLandau 単位しか残らなくなる。この状態を量子極限(quantum limit)と呼び、これ以上の磁場ではたとえばde Haas 振動のような量子効果は現れない。Nakao³⁵⁾は黒鉛のLandau 単位に関するそれまでの理論を再点検して、計算を厳密にやり直し、 $H \approx 70$ Tで半金属から半導体に転移することを予言しているが、それ程の定常高磁場は未だ達成されていない。

この領域で輸送特性の典型例として、Fig. 9に田沼らがKG (図ではSCGと記号されている)について得た磁気抵抗($\Delta\rho_H/\rho_0$)曲線を示す。量子極限7Tから12Tま

での範囲では抵抗は H と共に単調に増加し、それ以上の磁場では次第に飽和、とくに4.2K以下の温度ではむしろわずかに下降する傾向がみられる。単調増加は最初McClure-Spry³⁶⁾によって発見され、イオン化不純物によるキャリア散乱が磁場と共に減退することと関連づけて説明された。さらに、Sugihara-Woolam³⁷⁾は彼ら自身の広範な観測結果をBrandtら³⁸⁾のいわゆる不純物中心の磁気締出し(magnetic freeze-out)効果の概念と対比して、 $H > 12$ Tでの飽和傾向を論議した。4.2K以下の軽微な右下がりにはドナーとアクセプターの部分的中性化、77Kでの単純飽和はフォノン散乱とキャリア同志の衝突を考慮してそれぞれ説明されている。

Fig. 9における最も重要な発見は2.5K以下の低温域で $H \approx 27$ T近辺に生ずる磁気抵抗の右方向への急上昇である。この異常は引き続きTanuma-Furukawa-Iye³⁹⁾によって40Tまでのパルス磁場内でより詳細にしらべられ、さらに最近Iyeら⁴⁰⁾がMITのハイブリッド磁石によってつくった定常磁場を用い一そう綿密な実験を行った結果、異常の生起する臨界磁場の強さは温度の降下と共に系統的に減小し、0.5Kでは21.5Tまで下がるが、抵抗変化の鋭さはむしろ次第に失われてゆくこと等の特徴が相次いで明らかにされた。

超高磁場下の電子は磁場に垂直なLandau 軌道に固く捕えられて局在するが、平行な方向には自由に運動する1次元的特性を帯びる。このような電子系は格子との相互作用あるいはキャリア間のCoulomb 相互作用を介する多体効果によって、いわゆる電荷密度波(CDW)不安定性に起因する相転移を起こし易い。YoshiokaとFukuyama⁴¹⁾(YF)は黒鉛では後者がCDW転移の主因をなすものと考え、上記の磁気抵抗に現われる転移温度(T_c)と磁場(H)との関係を求めた。

$$T_c = \alpha(H) \cdot \exp\{-1/\lambda(H)\} \quad (4)$$

この式の形は超伝導転移に関するBardeen-Cooper-Schreiffer (BCS)理論のそれと同じであるが、Iyeら⁴⁰⁾は試みに $\lambda = \zeta H$ と置き、また α と ζ を定数パラメーターと仮定して実験に適合するように選び、前出の臨界磁場と T_c との間にFig. 10の曲線(A)のような関係を得た。同じ図の曲線(B)はYF理論による相境界曲線であって、両者の一致はかなり良好といつてよからう*1。

これらの実験で用いられた試料のうち、約2/3は上記のような磁気抵抗の異常を示すが、残りは全く示さない。しかし、一旦現われた異常は温度のみに依存して変

Fig. 9 Ultra-high-field magnetoresistance of a kish graphite

*1 最近 Sugihara はより詳細な理論を展開し、 T_c vs. H 関係で実験とさらに良い一致を得た上、CDW状態における磁気抵抗の表式を併せ導いている。K. Sugihara, Phys. Rev. B29, 6722 (1984).

Fig. 10 Temperature dependence of the critical magnetic field where discontinuous change takes place

り、試料差はみられない。20 T以下でのふる舞いも試料によって若干異なり、その意味で黒鉛の量子極限挙動と構造との相関の解明は前述の McClure-Spry³⁶⁾、Sugihara-Woollam³⁷⁾の理論も含めてなお未決着の問題である。

これに関連して、Nakamura-Miura⁴²⁾は $H \leq 33 T$ のパルス磁場と遠赤外 HCN レーザーを用い、Alphen 波の伝播を観測した。Yoshioka-Fukuyama の電子相転移に対応する異常は認められなかったが、量子極限における質量密度(=有効質量 $\times$ キャリア密度)は Bi と同じく H と共に増大し、またその依存の仕方は古典式から導かれる挙動とかなり違い違っている。黒鉛の電子、正孔の Fermi 面は Brillouin 域の縁辺で互いに接していることが大きな特徴であり、おそらくはバンド間遷移が重要な役割りを果たしているものと考えられる。

7. むすび ; 残された問題

電子とフォノンの相互作用が主役を演ずるもう一つの現象に非線型伝導がある。磁場存在下での $I-V$ 特性に対する Esaki-kink 効果については、水島教授の総説^{1,2)}に詳しい記述があり、その後とくにつけ加えることはない。同じく水島チームによって発見された音響磁気電気(AME)効果は、MHz 台の超音波に波乗りしたキャリアが磁場によって横方向に駆動され、通常は H に 1 次比例する起電力を誘発するもので、黒鉛も 80 K ではそのような線型挙動を示す⁴³⁾。しかし、温度を 4.2 K まで下げると Fig. 11 のように AME 起電力の飽和傾向が現われることが Ohashi ら⁴⁴⁾によって見出されており、その理由は未だ不明である。これらの二つの効果はいずれも Bi では 4.2 K で観測されるのに対し^{45,46)}、黒鉛は 80

Fig. 11 Acousto-magnetoelectric effect in a compression-annealed pyrolytic graphite at 4.2 K

K以上の相対的に高い温度域でも同じ振舞いを示す、つまりそれ程電子とフォノンとの相関が強いという点に注目する必要がある。

ここまでの記述あるいは引用文献からも明らかのように、黒鉛の面内モード・フォノンと緊密に結びついたキャリアによってひき起こされる種々の異常について、実験、理論両面に亘るきわめて多くの問題(というよりはむしろその大半)が日本で解明されたことも強調されて然るべきであろう。これに関連して Jay-Gerin と Maynard⁴⁷⁾はフォンドラグ効果を Sugihara-Tsuzuku⁸⁾とは異なる観点から論じ、いわゆる Kohn 条件、波数 $q = 2k_F$ (k_F : Fermi 面の最大水平切口の半径)を満たすフォノンにその原因を帰着させている。また、Ayache ら⁴⁸⁾はこの理論に立脚して、第 3 節で述べた 15 K 付近の S の正 peak は Fig. 8 (a)に示す少数正孔 Fermi 面での Kohn phonons によるものと主張している。しかし、最近 Sugihara と Tsuzuku⁴⁹⁾は彼らの理論を厳密に点検し、そのフォノン散乱に関する基本仮定が楕円型バンドに対しては全く成立たないばかりでなく、彼ら自身が用いた円筒型バンド模型でもなお S の温度依存を正当に説明し得ないこと、さらに積層秩序の差違による S の変化について実験とは逆の結論に達する等の本質的欠陥が生ずることをきびしく指摘した。この種の異常は結局キャリアとフォノンのそれぞれについて、両者間の相互作用を含む Boltzmann 方程式を立て、適正なバンドモデルを用いて解くという正攻法によってのみ解明出来るのである⁸⁾。

黒鉛のインタカレーション化合物は本稿の議論の対象

外であるが、第5ステージ以上のいわゆる稀薄極限領域については、黒鉛の電子構造の枠組みをそのまま用い、性状の差異をもっぱら Fermi 準位に結びつける“剛体バンド仮定”がほぼ成り立つことが知られている^{50~52)}。最近、Sugihara⁵³⁾は高温域における Rayleigh 散乱によるフォノン緩和に着目し、少なくともアクセプター型化合物については、第2から第10ステージまでの広範囲の試料の100 K以上での熱電能がフォノンドラッグ効果に帰せられることを論証しており、この分野の研究は将来ともなお発展の余地が充分に在るといえよう。

謝 辞

本稿の執筆に際し、長年御交誼を頂いている杉原硬博士より種々有益な御教示を得た。また、菱山幸宥、斧昭雄両氏には未発表のデータ (Fig. 3) の掲載を御承諾頂いた。ここに附記して深く謝意を表する。

文 献

- 1) 水島三知, 炭素 **1978** [90] 90
- 2) S. Mizushima, *Carbon* **17**, 187 (1979)
- 3) K. Sugihara and H. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **18**, 332 (1963)
- 4) T. Takezawa, T. Tsuzuku, A. Ono and Y. Hishiyama, *Phil. Mag.* **19**, 623 (1969)
- 5) T. Takezawa, T. Tsuzuku, Y. Hishiyama and A. Ono, *Phil. Mag.* **23**, 1241 (1971)
- 6) T. Tsuzuku, T. Takezawa, Y. Hishiyama and A. Ono, *Phil. Mag.* **25**, 929 (1972)
- 7) K. Sugihara, T. Takezawa, T. Tsuzuku, Y. Hishiyama and A. Ono, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 1475 (1972)
- 8) T. Tsuzuku and K. Sugihara, *Chem. and Phys. of Carbon* Vol. 12, p. 109 (1975)
- 9) S. Ono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **40**, 498 (1976)
- 10) J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **109**, 272 (1958)
- 11) K. Kawamura, Y. Ouchi and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **46**, 589 (1979)
- 12) T. Tsuzuku, *Carbon* **17**, 993 (1979)
- 13) T. Tsuzuku, *Carbon* **21**, 415 (1983)
- 14) 杉原 硬, 私信
- 15) H. Oshima, K. Kawamura and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **42**, 1669 (1977)
- 16) K. Kawamura, H. Oshima and T. Tsuzuku, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 5 (1980)
- 17) K. Kawamura and T. Tsuzuku, *J. Nuc. Mat.* **68**, 43 (1976)
- 18) F. J. Blatt, *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 262 (1957) および *Solid State Physics* (ed. F. Seitz & D. Turnbull, Academic Press) Vol. 4, p. 343 (1957)
- 19) K. Sugihara, H. Oshima, K. Kawamura and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 1664 (1977)
- 20) V. A. Kozlov and E. F. Nagaev, *JETP Letters* **13**, 455 (1971)
- 21) Y. Hishiyama and A. Ono, Ext. Abstracts of 16th Conf. on Carbon, p. 261 (1983)
- 22) K. Kawamura, T. Saito and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **42**, 574 (1977)
- 23) D. E. Soule, *Phys. Rev.* **112**, 698 (1958)
- 24) I. L. Spain, A. R. Ubbelohde and D. A. Young, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **262**, 345 (1967)
- 25) K. Noto and T. Tsuzuku, *Jpn. J. Appl. Phys.* **14**, 46 (1975)
- 26) S. Ono and K. Sugihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 861 (1966)
- 27) K. Sugihara, K. Kawamura and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 1210 (1979)
- 28) J. W. McClure, *Phys. Rev.* **112**, 715 (1958)
- 29) M. H. Saito and T. Tsuzuku, *Carbon* **11**, 469 (1973)
- 30) H. Oshima, K. Kawamura, T. Tsuzuku and K. Sugihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1476 (1982) および K. Kawamura, N. Sato, T. Aoki and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **41**, 2027 (1976)
- 31) K. Sugihara, S. Ono, H. Oshima, K. Kawamura and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1900 (1982)
- 32) P. R. Shroeder, M. S. Dresselhaus and A. Javan, Proc. of Internat. Conf. on Semimetals and Narrow-gap Semiconductors, p. 139, Pergamon Press, Oxford (1970)
- 33) J. W. McClure, *Phys. Rev.* **101**, 1642 (1956)
- 34) M. Tsukada and Y. Uemura, Proc. of 19th Internat. Conf. on Phys. of Semiconductors **2**, 1278 (1968)
- 35) K. Nakao, *J. Phys. Soc. Jpn.* **40**, 761 (1976)
- 36) J. W. McClure and W. J. Spry, *Phys. Rev.* **165**, 805 (1968)
- 37) K. Sugihara and J. A. Woollam, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 1891 (1978)
- 38) N. B. Branat, G. A. Kapustin, V. G. Karavaev, A. S. Kotosonov and E. A. Svistova, *Sov. Phys. JETP* **40**, 564 (1975)
- 39) S. Tanuma, Y. Onuki, R. Inada, A. Furukawa and Y. Iye, *Physics in High Magnetic Fields* (Springer, Berlin), p. 316 (1981)
- 40) Y. Iye, P. M. Tedrow, G. Timp, M. Shayegan, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Furukawa and S. Tanuma, *Phys. Rev.* **B25**, 5478 (1982)
- 41) D. Yoshioka and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 725 (1981)
- 42) K. Nakamura and N. Miura, *Solid State Communications* **42**, 119 (1982)
- 43) 水島三知, 藤林良子, 後藤峰雄, 日本物理学会 1976

- 年秋の分科会予稿 5P-B-4 (1976)
- 44) 大橋良子, 確井正之, 三井明彦, 木村 清, 学振資料 117-158-C-1 (1980)
- 45) L. Esaki, *Phys. Rev. Letters* **8**, 311 (1962)
- 46) T. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **20**, 1424 (1965)
- 47) J. P. Jay-Gerin and R. Maynard, *J. Low Temp. Phys.* **3**, 337 (1970)
- 48) C. Ayache, A. de Combarieu and J. P. Jay-Gerin, *Phys. Rev.* **B21**, 2462 (1980)
- 49) K. Sugihara and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2084 (1984)
- 50) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and J. E. Fisher, *Phys. Rev.* **B15**, 3180 (1977)
- 51) H. Okura, K. Kawamura and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 1194 (1981)
- 52) K. Matsubara, K. Kawamura and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 3180 (1983)
- 53) K. Sugihara, *Phys. Rev.* **B28**, 2157 (1983)

「炭素の構造と物性についての新しい展開」 セミナーテキスト

昭和 59 年 2 月 28 日, 29 日の両日に開催された標記セミナーのテキストを希望者にお分け致します。

内 容

1. 炭素化反応の動的過程
— 高温 NMR, 高温 ESR 法の最近の進歩 — 北海道大学工学部 真 田 雄 三
2. 非黒鉛炭素の構造をどう考えるか 公害資源研究所 白 石 稔
3. 乱れた構造を持つ炭素の電気伝導 武蔵工業大学 菱 山 幸 宥
4. 炭素材の構造と吸着 豊橋技術科学大学 堤 和 男
5. 連続昇温下におけるコークスの熱物性値測定法 東北大学工学部 大谷茂盛・三浦隆利
6. 炭素の黒鉛化過程における熱応力割れ 茨城大学工学部 佐 藤 千之助
7. 合成ダイヤモンドの新製造と機能 無機材質研究所 瀬 高 信 雄
8. 炭素質材料に対する細胞・組織の挙動
— 特に支持組織系について — 日本大学歯学部 柳 澤 定 勝

1 部 3,000 円(送料込み) 代金を添えてお申込み下さい。

申込先 〒113 東京都文京区湯島 1-5-31 第一金森ビル
炭素材料学会事務局 電話 03-815-3988