黒鉛、炭素および黒鉛層間化合物の輸送現象

杉原 硬

Transport Properties in Carbon, Graphite and Graphite Intercalation Compounds

Ko Sugihara

1. 序にかえて

炭素90号に「黒鉛における電子と格子振動の相互作用の種々相」の題目で故水島三知教授¹⁾が、また119号には「黒鉛の電子、フォノンの相互作用にもとづく輸送現象の異常」の題目で都竹卓郎教授²⁾が、それぞれ優れた総説をのせておられる。本稿はいわばそれらの続篇として、私が MIT 滞在中に手掛けた研究の一部の概説である。表題の包含する領域は広範囲で多岐にわたっているが、ここで述べられる内容は、それらのごく一部分に局限されており、私自身の興味にもとづいて、かなり偏向したものになっていることをお断りしておきたい。

かつて山内恭彦教授が H. Weyl の名著「群論と量子力学」を訳された際、序文に自分は Gruppenpest にとりつかれていると書かれていたことを思い出す。山内先生ほどではないが、私も黒鉛、炭素のもつ魅力に取りつかれて 4 半世紀以上も経過しますが、黒光りのする一見取り立てて魅力のなさそうな物質の示す千変万化の振舞は興味津々として尽きることなく、私をとらえて放さない。本稿では黒鉛の他に乱層構造をとる炭素、黒鉛層間化合物の輸送現象に焦点を合せ、実験結果を理論がどの程度まで説明し得るかを概説したい。

2. 黒鉛・炭素の輸送現象

2.1 黒鉛における 3 種類のフォノン・ドラッグ効果

Fig. 1 は数種類の KG (キッシュ・グラファイト) と HOPG についての熱電能の温度変化を示す³⁾。図中の数値は $\rho(300\text{ K})/\rho(4.2\text{ K})$ で与えられる RRR 値である。

Center for Materials Science and Engineering,
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge,
Massachusetts 02139.

現在；日本大学薬学部：〒274 船橋市習志野台 7 丁目
7-1

Fig. 1 1.3~50 K の間の KG, HOPG の熱電能^{3), 6)}

30~35 K に見られる dip はキャリアーと面内フォノンとの相互作用に起因するフォノン・ドラッグ効果によるもので⁴⁾、少々結晶性が悪くても観測され得る異常である。温度を下げて 15 K 付近に見られるピークは結晶性に敏感であり、HOPG 1.6 ではほとんど消滅している。これは Sugihara と日大グループとによって見出されたもので⁵⁾、2 段階フォノン・ドラッグ効果として解釈された。今、理想的な欠陥、不純物を含まない巨大結晶を考えてみよう。フォノン・ドラッグ効果に關係する面内モードのフォノンの波数はたかだか、 $q \sim k_F \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ (k_F : キャリヤーのフェルミ波数) であり、長波長フォノンである。フォノン・ドラッグ効果は温度勾配 ∇T の方向にずれたフォノン分布が電子-フォノン相互作用を通じて、キャリアーを ∇T の方向にずらすことによって起るものである。別の表現をすれば、フォノンのずれた運動量がキャリアーに譲り渡されることによって余分の熱起電力が発生するのであるから、フォノン分布がずれ

ばなしのままではフォノン・ドラッグ効果は生じない。長波長フォノンは短波長フォノンにフォノン-フォノン相互作用を通して運動量を譲り渡し(平衡状態に復帰する), さらに短波長フォノンは反転過程(Umklapp-process, U-プロセス)によって最終的に運動量を消滅させることになる。温度が高い場合には, U-プロセスは十分活発であるから短波長フォノンはいつも熱平衡にあると見なせて, 理論にはあらわな形をとって登場しないが, 低温でU-プロセスが死んでしまうと短波長フォノンの緩和過程も取り入れる必要が生ずる。これが2段階フォノン・ドラッグ効果であり, 結晶性の悪い試料では短波長フォノンの緩和はU-プロセスによらずとも結晶粒界, 欠陥, 不純物等により促進されるので2段階効果は起らないわけである。30~35 Kの異常, 15 K付近の異常はいずれも面内モードのフォノンとキャリアーとの相互作用によって引き起こされるものである。これはキャリアーと相互作用し得る面内フォノンの典型的なエネルギーは $\hbar v k_F / k_B \sim 30$ K で十分励起可能であるからである。ここで $v = 2.1 \times 10^6$ cm/sec, $k_F = 2 \times 10^6$ cm⁻¹ とおいた。一方ヘリウム温度に見られる異常は面内フォノンとの相互作用では理解できない。温度が低いのでフォノンが励起されないからである。最近, Sugihara, Hishiyama, Ono はこれに対して, 面外フォノン・モードの相互作用が重要であることを指摘した⁶⁾。面外モードとの相互作用は黒鉛の伝導現象においてある程度の役割を果たしてはいるが⁷⁾, 面内モードの華やかさに比べると脇役の感を否めない。しかし, ここでは面外モードとの相互作用が, さっそうとして登場する。後でも述べるが, 黒鉛層間化合物の面内伝導においても面外モードとの相互作用が主役を演ずる。

長波長近似では, 面外モードの分散関係は

$$\omega_q^2 = v_z^2 q_z^2 + \zeta q_a^2 \quad (2.1)$$

で与えられる。ここで

$$\begin{aligned} v_z &= (C_{33}/d)^{1/2} = 3.96 \times 10^5 \text{ cm/sec,} \\ \zeta &= C_{44}/d \sim 10^{10-9} \text{ cm}^2/\text{sec}^2, \\ d &= 2.26 \text{ g/cm}^3 \text{ (密度)}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

ζ , あるいは C_{44} (shear elastic constant) は試料の構造完全性, とくに積層欠陥の密度に敏感である。電気伝導を論ずる際には, 式(2.1)の中で $v_z^2 q_z^2$ が ζq_a^2 より圧倒的に大きいので近似的に $\omega_q \approx v_z |q_z|$ としてもよい⁷⁾。しかし今の場合は, ζq_a^2 の項を無視すると面内のフォノンの速度が零となってフォノン・ドラッグ効果は起こらないことになってしまう。文献4で行ったと同様に, キャリヤーとフォノンとの連立ボルツマン方程式

を解いて, フォノン・ドラッグによる熱電能が計算され⁶⁾, これは確かに低温で負になることが示され, 大きさも妥当なものであった。

ここで強調しておきたいのは, 3種類もの異なる機構によるフォノン・ドラッグ効果が黒鉛において観測されたことであり, このこと一つを取っていても黒鉛の示すユニークな特性を垣間見たといえるのではなからうか。

2.2 炭素繊維の電気抵抗のサイズ効果

Tahar 等は $T_{HT} > 2800^\circ\text{C}$ (T_{HT} : 熱処理温度) の benzene-derived graphite fibers (BDF) の電気抵抗を断面の直径 d を変えて測定した⁸⁾。

Fig. 2 は d をパラメーターとした比抵抗-温度の測定結果である。STB-モデルによると, 比抵抗は

$$\rho^{-1} = e(n\mu_n + p\mu_p), \quad (2.3)$$

で表わされるが, フェルミ・レベル E_F , 散乱機構を適当に仮定することにより, 実測値を再現できる。易動度に関しては $\mu_n \approx \mu_p = \mu$ として, $1/\mu$ をフォノン散乱

Fig. 2 直径1.6, 4, 8, 17, 34 μm をもつ, Benzene-derived fibers の比抵抗の温度変化 ($T_{HT} \approx 3500^\circ\text{C}$)⁸⁾

の部分 $1/\mu_{ph}$ と温度によらない部分 $1/\mu_0$ にわけて, $1/\mu_0$ を次のように仮定した。すなわち

$$1/\mu_0 = A + B/d \quad (2.4)$$

ここで A は不純物, 点欠陥などによる散乱を, また B/d は境界散乱を表わす項である。各 crystallite のディメンジョン——これが境界散乱の平均自由行路をきめる——は直径 d に比例すると考えられるから, 式(2.4)は妥当な仮定であろう。Fig. 3 を見ると $d < 5 \mu\text{m}$ では比抵抗の $1/\mu_0$ による部分はもはや式(2.4)で表わすことができなくなる。このことは通常よく仮定されているように, 平均自由行路 l が

$$1/l = 1/l_f + 1/L \quad (2.5)$$

Fig. 3 4.2 KにおけるBDFの比抵抗の直径依存性。
 d は直径⁸⁾

のように、書けないことを意味している。 L はcrystalliteのディメンジョンである。 l_r は境界散乱以外のメカニズムによる平均自由行路である。Fig. 3を定性的に説明するために次のような簡単なモデルを採用しよう。すなわち、繊維軸 x (電場 $\mathbf{F} \parallel x$) 方向に無限の長さを持ち、それと直角な y 軸方向に有限の長さ $t = L_y$ をもつ1枚のグラファイト面を考える。BDFの各フィラメントは ab 面がほぼ繊維軸に平行に配列し、年輪状になっている。1枚1枚のグラファイト面の t は異なる値をもっているけれども、簡単のために平均値の t で置きかえたものとしよう。境界の $y=0$, t において全体のうち p が鏡面反射, $1-p$ の部分が散漫散乱をするという条件を置いて、ボルツマン方程式

$$-e(\mathbf{F} \cdot \mathbf{V}) \frac{\partial f_0}{\partial E} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (2.6)$$

$$f = f_0 + f_1(\mathbf{V}, y),$$

を解く。ただし、電場 $\mathbf{F} \parallel x$ 。式(2.6)を2次元バンド、モデルについて解いて $p=0.2$ とした計算値がFig. 4に与えられている。これはFig. 3と比較すべきものである。 λ は無次元のパラメーターで、 $\lambda = t/\tau v = t/l$ である。 $1/\tau$ はフォノン散乱、不純物、点欠陥による散乱を含む。Fig. 4は $t \propto d$ であることを承認すれば実測値Fig. 3の特徴をよくとらえており、 $\lambda < 1$ では式(2.5)が成立しないことを示している。

2.3 薄膜炭素の格子振動と電子—レイリー波相互作用

黒鉛化の十分進んでいない炭素、あるいは炭素繊維は弾性的に弱く結合している多くの薄膜の集合と見なせる場合がある。薄膜の厚さ(厚さ方向は c 軸に平行) d が十分薄いとき($d < 100 \text{ \AA}$)には格子波の伝播には表面の影響が重要となってくる。電子、正孔と相互作用する長波長の格子振動のダイナミクスを表面における境界条件を考慮して解いてみると、 c 軸方向に急速に減衰する波

Fig. 4 幅 t をもつ1枚の炭素網面の抵抗と t の関係。
 λ は t/l (l : 平均自由行路)実線は計算値で $p = 0.2$ ととってある。

と、ほとんど減衰しない波が得られる。これらの二つの波は面外モードと面内縦波モードのハイブリッド・モードであり、面内横波モードは面外モードとは結合しない。減衰しないハイブリッド・モードの音速は $v_R = (C_{44}/\rho_m)^{1/2}$ で与えられる。ここで ρ_m は結晶の密度である。すでに2.1節で述べたように、 C_{44} は試料の構造完全性、とくに積層欠陥の密度に敏感であり、 $45 \times 10^{10} \text{ dynes/cm}^2 \sim 0.7 \times 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$ のように広い範囲の値を取り得る。黒鉛化の進んでいない試料では $v_R < 10^5 \text{ cm/sec}$ のような小さい値をとるので、キャリアと相互作用をするような長波長のフォノンはヘリウム温度でも十分に励起されている。ただし、分散関係は

$$\omega_R = v_R q, \quad q^2 = q_x^2 + q_y^2, \quad (2.7)$$

で与えられ、キャリアを強く散乱する。緩和時間 τ_R は T^{-1} に比例し、薄膜の厚さを $d = 70 \text{ \AA}$ とすると、1Kにおいても $\sim 10^{-12} \text{ sec}$ のような短い時間を与える。以下において、これについて詳しく考察してみよう。

グラファイトの格子振動の理論は、低温の比熱の問題と関連して、小松—永宮⁹⁾、小松¹⁰⁾により初めて提唱された。これはグラファイトの面を連続体と見なし、炭素—炭素原子のボンドの長さの変化、ボンド角の変化、層間距離の変化、shear modulus, 面のbending modulusに関係する5個の弾性定数を含んでいる。さらに c 軸方向に長波長近似を用いて定差方程式を微分方程式に変換する。各点の変位をベクトル(u, v, w)として

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix} \exp[\lambda z + i(q_x x + q_y y - \omega t)], \quad (2.8)$$

を運動方程式に代入する。 $z=0, -d$ における境界条件として(a) strain=0, (b) stress=0 の両極限の条件を課してみると, (a), (b)いずれも

$$\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \quad (2.9)$$

を与える。長い計算ののち, 2つのレイリー波のうち, 減衰しない波を取り出すと, フォノン演算子 b_q^+ , b_q であらわして,

$$u, v, \langle w \rangle = -\alpha^2 \sum B_q \cosh \beta q z [b_q^+ e^{-i(qr - \omega t)} + b_q e^{i(qr - \omega t)}], \quad q(q_x, q_y, 0) \quad (2.10)$$

が得られる。ここで B_q , α , β は

$$B_q \simeq \frac{1}{\alpha^2} \left(\frac{\hbar}{2\rho_m \omega_q \Omega} \right)^{1/2}, \quad \alpha \simeq \frac{v_e}{\zeta^{1/2}}, \quad \zeta = \frac{C_{44}}{\rho_m} \\ \beta q d \simeq \left(\frac{2\zeta^{3/2} q d}{v_e v_z^2} \right)^{1/2}, \quad (2.11)$$

で与えられ, Ω は結晶の体積, ω_q は問題にしている減衰のおそいレイリー波の周波数で, 既に述べたように

$$\omega_q (= \omega_R) = v_R q, \quad v_R = (C_{44}/\rho_m)^{1/2} \quad (2.12)$$

で与えられるものである。また v_e は面内モード縦波の音速で 2.1×10^6 cm/sec, v_z は面外モードの音速で 4×10^5 cm/sec である。式(2.10)が示すように, 波はほとんど c 軸方向に振幅をもっている。 α , β は(2.8)の減衰係数 λ の二つ根で $(\lambda_1/q)^2 = \alpha^2$, $(\lambda_2/q)^2 = \beta^2$ で与えられるものであり, $\alpha \gg 1$, $\beta \ll 1$ であることは式(2.11)に具体的な数値を与えると容易にわかる。式(2.10)においては急激に減衰する波である α を含む項は除外した。式(2.10)は $z=-d/2$ に対して対称となっていない。これは近似の結果であって, $q \sim 10^6$ cm $^{-1}$, $d \simeq 10^2$ Å では, $\beta q d \ll 1$ であり, このことは問題にはならない。

変位が式(2.10)で与えられるレイリー波とキャリアーとの相互作用から, 散乱の緩和速度が計算され, フォノン分布を古典的とみなして,

$$\frac{1}{\tau_R(E)} \simeq \frac{k_B T}{4\hbar \rho_m c_0} \left(\frac{1}{E} \right) \left(\frac{D}{v_R d} \right)^2, \quad (2.13)$$

を得る^{11), 12)}。 c_0 は層間距離, D は面外モード, フォンとの相互作用定数ですでに, 3.7eV と評価されている⁷⁾。式(2.13)を導びくに当って, バンドの2次元モデルが用いられている。黒鉛化の十分でない炭素に対する $\zeta = C_{44}/\rho_m$ の典型的な値として $\sim 10^{10}$ cm 2 /sec 2 を用いて, $v_R \simeq 6 \times 10^4$ cm/sec が得られるから $q \sim 10^6$ cm $^{-1}$ を考慮すると

$$\hbar \omega_q / k_B = \hbar v_R q / k_B \simeq 4.6 \times 10^{-7} q < 1 \text{ K}, \quad (2.14)$$

となる。よって 1K 付近でもレイリー波は十分, 励起されることになる。

$$D = 3.7 \text{ eV}, \quad \rho_m = 2.26 \text{ g/cm}^3, \quad c_0 = 3.35 \text{ Å}, \\ E = 0.01 \text{ eV}, \quad v_R = 6.3 \times 10^4 \text{ cm/sec}, \quad d = 70 \text{ Å}, \quad (2.15)$$

を代入して,

$$\frac{1}{\tau_R} \simeq 4.8 \times 10^{11} T / \text{sec K}, \quad (2.16)$$

を得る。 $T=1$ K での $1/\tau_R$ の値は単結晶グラファイトの $T \simeq 50$ K での値に匹敵していること⁷⁾は, 注目に値する。Fig. 5 に示されているのは $\sim 1300^\circ\text{C}$ で熱処理された PAN-based fibers の抵抗で 1.5K 付近まで温度変化をしている¹³⁾。このような低温では通常温度変化をしない残

Fig. 5 $T_{HT} \sim 1300^\circ\text{C}$ の PAN-based fibers の抵抗の温度変化¹³⁾

留抵抗領域に入るはずである。実験曲線より

$$\frac{R(20\text{K}) - R(10\text{K})}{R(T=0)} \simeq \text{数パーセント}, \quad (2.17)$$

が得られるが, これは残留抵抗を与える緩和速度として妥当と考えられる値:

$$(1/\tau)_{\text{Residual}} \sim 10^{14} \text{ sec}^{-1} \quad (2.18)$$

を仮定すると, 式(2.16)を使って説明できる。 T_{HT} の低い試料ではフェルミ・レベルも小さいから, 温度が数 10 度になるとキャリアー数の増加が期待され, ある温度以上ではフォノン散乱による抵抗増大を上まわるようにな

り、これが高温の振舞を説明する。レイリー波との相互作用をここでは一つの例だけに応用したが、もっと他の場合にも適用できるであろう(次節参照)。

2.4 負磁気抵抗の低温における異常な温度変化

十分黒鉛化されていない、ある種の炭素に見られる最も著しい現象は、負の磁気抵抗であり、その角度変化を併用することによって材料のキャラクタリゼーションに有用な知見を与えることはよく知られている^{14, 15)}。

Fig. 6 は温度をパラメータとした比磁気抵抗 $\Delta\rho/\rho_0$ の磁場変化の 1 例である¹⁶⁾。負の磁気抵抗の実測値をよ

Fig. 6 $T_{HT} \sim 2560^\circ\text{C}$ のパイロ、カーボンの温度をパラメータとした磁気抵抗¹⁶⁾

く説明する理論が Bright によって提唱されている¹⁷⁾が、以下の議論を進めるために必要なので理論の要点を説明しておく。

① 三次元の層間相関を欠いている黒鉛化の十分でない炭素の状態を記述するために、二次元バンド・モデルを仮定する。磁場中では二次元ランダウ準位が形成されるものと考え¹⁸⁾、disorder の効果は各レベルに Gauss 形の“ぼけ”(collision broadening)を考慮することにより取入れる。

② 三次元的な重なり効果は、 $n=0$ のランダウ準位の状態密度に付加的な値 N_0 をつけ加えることによって取入れておく。

③ 電子と正孔のバンドの接する点より、 $E_a \sim 10^{-2}$ eV 下に $N_a \sim 10^{18}/\text{cm}^3$ の濃度のアクセプター準位を仮定する。

キャリア数 n , p は N_0 , N_a , T と磁場 B の関数として決まる。ここで 4 個の調整可能なパラメータ N_a , N_0 , E_a と易動度 μ が実測値に合うように決められる。①, ②, ③の仮定のうち、②には大いに問題がある。三次元的重なり効果が $n=0$ のレベルのみに付加的な状態密度を与えるという根拠はないからである。この点は十分検討を要する問題であるが、以下においては不問に付し、そのまま承認することにしよう。

よく知られているように、磁場 B が c 軸方向に加えられているときの、二次元ランダウ準位は¹⁸⁾、

$$E_n = \pm p_0 \sqrt{2sn}, \quad p_0 = \frac{3^{1/2}}{2} r_0 a, \quad (2.19)$$

$$s = \frac{eB}{\hbar c}, \quad n=0, 1, 2, \dots,$$

で与えられる。ここで $r_0 = 3.16 \text{ eV}$, $a = 2.46 \text{ \AA}$ である。±は電子、正孔に対応する。各レベルに状態密度 g_n が付ずいている。

$$g_n = \frac{2}{\pi c_0} \frac{eB}{\hbar c} \equiv AB, \quad (2.20)$$

$A = 2e/(\pi c_0 \hbar c)$, c_0 はグラファイト層面間の距離。式(2.20)はスピンの縮重度、ブリルアン・ゾーンの 2 つの独立なエッジを含んでいる。各ランダウ準位は半値巾 λ^{-1} をもつガウス形のひろがりをもつものと仮定される。温度が有限であることによる“ぼけ”は無視できるので、 λ^{-1} はつぎのように散乱の緩和時間によって表わされる：

$$\lambda^{-1} = \frac{1}{\sqrt{\ln 2}} \left(\frac{\hbar}{\tau} \right), \quad (2.21)$$

τ は易動度 μ と $\mu = e\tau/m^*$ で結ばれている。かくして全状態密度は

$$g(E) = \frac{AB\lambda}{\sqrt{\pi}} \left[1 + \frac{N_0}{AB} \exp(-\lambda^2 E^2) + \sum_{n=1}^{\infty} \{ \exp[-\lambda^2 (E-E_n)^2] + \exp[-\lambda^2 (E+E_n)^2] \} \right] \quad (2.22)$$

ここで、 $\int_{-\infty}^{\infty} g(E) dE = \sum_{n=-\infty}^{\infty} g_n$, ($g_0 = AB + \lambda_0$) が成立することは明らかである。

STB—モデルで $\mu_n = \mu_p = \mu$ とおくと、磁気抵抗は

$$\rho(B) = \frac{1 + \mu^2 B^2}{e \mu (p+n) [1 + (p-n/p+n)^2 \mu^2 B^2]} \quad (2.23)$$

となる。黒鉛化の進んでいない炭素では通常 $p \gg n$ であるから、 $n=0$ とおいて、式(2.23)より弱磁場では

$$\frac{\Delta\rho(B)}{\rho_0} \simeq -\frac{\Delta p}{p_0} - \frac{\Delta\mu(B)}{\mu(0)} \quad (2.24)$$

が得られる。 ρ_0 , p_0 , $\mu(0)$ はそれぞれ $B=0$ の値である。式(2.20)に $c_0=3.35\text{\AA}$, $B=1\text{T}$ とおいてみると, $g_n=2.89\times 10^{18}/\text{cm}^3$ となる。また $n=0$ に付ずいする三次元的重なりによる状態密度も $\sim 10^{18}/\text{cm}^3$ であり, $g_0\sim 10^{18}/\text{cm}^3$ である。これは炭素のキャリア数と同程度の量であるから, キャリヤーは, ほとんど $n=0$ の準位付近に存在していることになり, 式(2.22)のように準位が“ばけ”ていても量子効果を大きく受けることになる。すなわち磁場増加につれて, 状態密度が大きくなり, したがってキャリア数 p も増える。Bright 理論では $\Delta\mu(B)=0$ としているので, 式(2.24)の第1項 $-\Delta p/p_0$ が負磁気抵抗の原因である。これは二次元グラファイトの特異性の反映であり, 二次元グラファイトの反磁性の大きいことと同じ理由によるものである。

フェルミ・レベルが小さい範囲では式(2.22)は, ほとんど E によらない。弱磁場では,

$$g(E, B) \simeq g(0, B) \simeq a + bB^2, \quad (2.25)$$

ただし,

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{\pi}} \left(N_0 + \frac{2A}{\lambda^2 B} \right), \quad b = \frac{1}{6\sqrt{\pi}} AB\lambda^3 \quad (2.26)$$

であり, $\Delta p/p_0$ は

$$\frac{\Delta p}{p_0} \simeq \frac{bB^2}{a} \quad (2.27)$$

低温では散乱は温度によらないから, 式(2.27)は温度変化をしないはずである。ところが Fig. 6 をみるとヘリウム温度で, かなり大きい温度変化が見られ, 同様な現象は他の研究者によっても報告されている。このことを考える前に Bright の無視した式(2.24)の第2項について考えてみよう。 $1/\mu$ は数種の項の和で与えられる。すなわち

$$1/\mu = 1/\mu_r + 1/\mu_l + 1/\mu_p \quad (2.28)$$

第1項は境界散乱, 中性不純物散乱等によるものであり, 第2項はイオン化不純物散乱, 第3項はフォノンによる散乱項である。 $1/\mu_l$ を与える散乱確率はボルン近似で

$$1/\tau_l \simeq 2\pi N_l |v(0)|^2 g(E_F)/4\pi, \quad (2.29)$$

で与えられる。 N_l は散乱中心の数, $v(0)$ は遮蔽されたクローン・ポテンシャルのフーリエ成分で $q=0$ といったものである。トーマス・フェルミ近似で $v(q)$ は

$$v(q) = \frac{4\pi e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{q^2 + q_s^2} \right), \quad q_s^2 = \frac{4\pi e^2 g(E_F)}{\epsilon} \quad (2.30)$$

で与えられる。 ϵ は誘電定数である。遮蔽定数 $q_s \sim 10^7 \text{cm}^{-1}$ で十分 $q (\simeq 10^6 \text{cm}^{-1})$ より大きいので $v(q) \simeq v(0)$ においてもよい。よって

$$1/\mu_l \propto 1/\tau_l \propto 1/g(E_F), \quad (2.31)$$

であり, 式(2.25)によって, $1/\mu_l$ は磁場とともに減少し, $-\Delta p/p_0$ と同じ理由によって負磁気抵抗の原因となり得るわけである。しかし, これだけでは低温における負磁気抵抗の温度変化を説明することはできない。それには式(2.28)の $1/\mu_p$ に前節で述べたレイリー波との相互作用による項を考慮する必要がある。これはヘリウム温度においても十分有効であることは既に述べたとおりである。ある条件下では $\Delta\mu(B)/\mu(0)$ の項は μ^6 あるいは μ^6 に比例するので, たとえ $1/\mu_0 \gg 1/\mu_p (1/\mu_0 \equiv 1/\mu_r + 1/\mu_l)$ でも, 温度変化はかなりの大きさになり得る。詳しい計算は省いて, 結果だけを書くと, 弱磁場では負磁気抵抗は次のように表わされる

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \simeq -\frac{(\ln 2)^2}{3} \left(\frac{\tau}{\tau_L} \right)^4 \left\{ \frac{1}{1+K} + \frac{1}{2} \left(\frac{\pi^3}{\ln 2} \right)^{1/2} \frac{N_l}{N_0} \frac{K}{(1+K)^2} \right\}, \quad (2.32)$$

ただし,

$$\tau_L = l_L/v, \quad l_L = (\hbar c/eB)^{1/2}, \quad v = p_0/\hbar = 1.02 \times 10^8 \text{cm/sec}, \quad K = 7.37 N_0 \mu^2, \quad (2.33)$$

N_0 と μ はそれぞれ $10^{18}/\text{cm}^3$, m^2/Vsec の単位で測られている。 τ_L は二次元グラファイトにおいてキャリアが, ランダウ軌道半径 l_L を横切るに要する時間である。磁場依存性は B^2 である。もし, $N_l \geq N_0$, $K \ll 1$ が実現されていれば式(2.32)は

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \simeq -(\alpha\mu(0)^4 + \beta\mu(0)^6)B^2, \quad (2.34)$$

となる。式(2.34)の二項の大きさは同程度であるが, 温度変化は異なっている。すなわち

$$\mu^4 = \mu_0^4/(1+R)^4, \quad \mu^6 = \mu_0^6/(1+R)^6, \quad R = \mu_0/\mu_p, \quad 1/\mu_0 = 1/\mu_r + 1/\mu_l, \quad (2.35)$$

$R \ll 1$ であるが, かりに4%ととってみると, 式(2.34)は数10%の温度変化をヘリウム温度で期待できることになる。すでに前節で述べたように, レイリー, フォノンによる散乱は 10^{-12}sec 程度の緩和時間をヘリウム温度で持ち得るから, $R \sim 4\%$ という値は無理な値ではない。問題は $K \ll 1$ が実際に実現されているかということである。これは節の初めに述べたように, 三次元の重なり効果をもた $n=0$ のランダウ準位のみを与えた Bright の仮定に関わってくる。もし $n=0$ のレベル以外にも三次元的重なりによる付加的状态密度を与えるものとするれば, ここであらわれる N_0 は実効的に小さい値となろう。この点は詳しい吟味を要する。また実験的に種々の黒鉛

化度の違う試料について低温の測定を詳しくやってみる必要があろう。

3. 黒鉛層間化合物の輸送現象

黒鉛層間化合物(以下 GICs と略記)にはインターカーラントがc 軸方向に規則的に配列するステージングの問題, およびその kinetics, インターカーラント層内での秩序—無秩序相転移, また GICs を利用しての二次元磁性の問題など, 興味深い問題も多いが, 以下では主として輸送現象に焦点を絞って論じよう。

3.1 面内電気伝導

GICs の大きな特徴はインターカーラントの挿入によって, キャリヤー数が大幅に増加することである。アルカリ金属原子が挿入されたときは, イオン化エネルギーがグラファイトの仕事関数 (4.7eV) より小さいことによって, 電子がグラファイト層に供給される。これはドナー形である。一方ハロゲン分子, 金属塩化物, 有機分子や酸などで, その電子親和力がグラファイトの仕事関数より小さいものでは, 電子が母体グラファイトより供給されるので, アクセプター形である。母体のグラファイトは半金属で低温におけるキャリヤー数 $n+p$ は, $\sim 5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ (炭素一原子あたり $\sim 10^{-4}$ のキャリヤー数) と金属に比べると著しく小さいが, 易動度が非常に大きいので, 室温において銅の数10倍の抵抗を示す。一方, 第2ステージの AsF_5 化合物ではほとんど銅に匹敵するくらいの小さい抵抗を示す。これはキャリヤー数の増加によるもので, 易動度はグラファイトに比して小さくなっている。面内の比抵抗は $A+BT+CT^2$ の形でよく表わすことができる。ここで A は残留抵抗によるものであるが, $BT+CT^2$ の項が, どのような機構に由来するものか, 今までのところ, あまり, はっきりしてはいなかった。 T^2 項の存在は GICs にユニークなものであるが, これはキャリヤー・キャリヤー散乱に基づくものではない。これについては後に述べる。最近 Sugihara¹⁹⁾ および Ohta 等²⁰⁾ は, 縦波の面内モード, 面外モード, フォノンとの相互作用を考慮して, ボルツマン方程式を解き, 1次, 2次ステージの ICl-GICs の実測値が高温部を除いてよく説明されることを示した²⁰⁾。Fig. 7 は残留抵抗 A を除いた抵抗の温度変化であり, Fig. 8 は実験と理論値の比較である²⁰⁾。高温での理論曲線とのズレは, Kamimura 等の Interpocket- 散乱を取入れることによって取除くことができる²¹⁾。Fig. 8 からわかるように, 面内モードによる抵抗 ρ_{in} は面外モードによる ρ_{out} よりかなり小さくて無視できる程度の寄与しかない。これはグラファイトとは著しく異なる点であり, 原因は GICs の c 軸に垂直なフェルミ面の径

Fig. 7 80 K で規格化した ICl-GIC のフォノン 電気抵抗²⁰⁾

Fig. 8 残留抵抗値を差引いた ICl-GIC の面内抵抗の測定値と計算値²⁰⁾

k_F が 10^7 cm^{-1} のオーダーで, グラファイトのそれより 1 桁大きくなっているためである。

面内モード, フォノンの分散関係は長波長では近似的に $\omega_{in} \cong v_{in} q_a$, $q_a^2 = q_x^2 + q_y^2$ で表わされ, $v_{in} = 2.1 \times 10^6 \text{ cm/sec}$ と大きい音速をもっている。アクセプター形の GICs では二次元バンドが近似的に使えるので, キャリヤーと相互作用するフォノンの最大エネルギーは温度で測って $2 \hbar v_{in} k_F / k_B$ であり, ICl-GICs では 300 K ~ 400 K の値をとる。したがって低温では励起される割合は少なく, 抵抗は $\rho_{in} \propto T^4$ となって小さい寄与しか与えない (T^5 とならないのはフォノンの二次元的分散関係のためである)。一方, 面外モード, フォノンは分散関係は $\omega_{out} \cong v_{out} |q_z|$ で近似される。 v_{out} は $3 \sim 4 \times 10^5 \text{ cm/sec}$ である。 $\hbar v_{out} |q_z|_{\max} / k_B$ は $v_{out} = 3 \times 10^5 \text{ cm/sec}$, $|q_z|_{\max} = 2\pi / l_c$ において, 第 1 ステージでは 200 K, 第 2 ステージでは 138 K となる。これらの温度より十分低い温度では $\rho_{out} \propto T^2$ となる。ある種の GICs では BT の項がヘリウム温度まで生き残っている。これは当然, 面外モード, フォノンとの相互作用に起因するものではなく, おそらくインターカーラントの振動によるソフト・フォノンとの相互作用によるものではないかろうか。

最後に, キャリヤ・キャリヤ散乱による抵抗を計算しておこう。平均自由行程 l_{c-c} は

$$1/l_{c-c} \cong \sigma_{c-c} N (k_B T / E_F)^2, \quad (3.1)$$

で与えられる。ここで σ_{c-c} はキャリヤ・キャリヤ散乱の全散乱断面積, N はキャリヤ数, $(k_B T / E_F)^2$ はフェルミ面付近のキャリヤのみが散乱に寄与することを示す因子である。相互作用を遮蔽されたクーロン・ポテンシャル

$$V(r) = (e^2 / \epsilon_r) e^{-q_s r}, \quad (3.2)$$

と仮定しよう。 $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$ の微分断面積は

$$d\sigma_{c-c} = \left(\frac{2m^* e^2}{\epsilon \hbar^2} \right)^2 \{ |\vec{k} - \vec{k}'|^2 + q_s^2 \}^{-2}, \quad (3.3)$$

で与えられる。簡単な第 2 ステージについて Blinowski-Rigaux のバンド・モデル²²⁾ に従って q_s^2 を計算する。ただし, Thomas-Fermi モデルを援用する。すなわち,

$$q_s^2 = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_i \sum_{k_i} \delta(E(k_i) - E_F), \quad (3.4)$$

Ω は結晶の体積, i は 2 つのバンドについての和である。式(2.39)は

$$q_s^2 = \frac{16e^2 E_F}{\epsilon l_c p_0^2}, \quad (p_0 = \frac{3^{1/2}}{2} r_0 a), \quad (3.5)$$

となる。 $l_c = 10.4 \text{ Å}$, $E_F = 0.77 \text{ eV}$ ²⁰⁾ を代入すると, 第 2 ステージ ICl 化合物に対して,

$$\epsilon q_s^2 = 3.76 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}, \quad (3.6)$$

が得られる。 k_F は $\sim 10^7 \text{ cm}^{-1}$ なので $|\vec{k} - \vec{k}'|^2$ は q_s^2 に比して無視できる。全散乱断面積は

$$\sigma_{c-c} \cong 16\pi (m^* e^2 / \epsilon \hbar^2 q_s^2)^2, \quad (3.7)$$

有効質量として妥当な値 $m^* = 10^{-28} g$ を仮定し, $N = 8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を代入すると, 比抵抗

$$\rho_a = m^* / N e^2 \tau_{c-c} \quad \text{は } T = 100 \text{ K で}$$

$$\rho_a \cong 7.5 \times 10^{-3} \mu \Omega \text{ cm}, \quad (3.8)$$

となって, Fig. 8 の実測値の 1/100 を与えるに過ぎないので, キャリヤ・キャリヤ散乱は, ほとんど T^2 -項に寄与しない¹⁹⁾。残留抵抗の項 A は試料によって大きく異なるが, B と C のオーダーは, ドナー, アクセプターを問わず, またステージにも依らず同じである。このことは, 散乱機構が同じ原因によるものであることを示唆している。低温で重要となる BT の項, また高温における理論と実験の違いを説明し得ると考えられ Inter-pocket 散乱も考慮して, 全温度領域での面内伝導を説明する理論の建設が望まれる。

3.2 c 軸抵抗と熱電能

GICs, とくにアクセプター形 GICs はインターカーラントをサンドイッチするグラファイト層間の相互作用は小さく, 近似的に二次元結晶とみなすことができる。Table 1 に, 第 1 ステージの数個の GICs について, 室温の面内抵抗 ρ_a と c 軸抵抗 ρ_c および ρ_c / ρ_a が与えられている。これから, HNO_3 以下 ICl 化合物に至るアクセプター形の異方性比 ρ_c / ρ_a は非常に大きく, これら

Table 1 第 1 ステージ GICs の面内抵抗 ρ_a , c 軸抵抗 ρ_c , および異方性比 ρ_c / ρ_a の値。温度は室温

[1st stage GIC] T = Troom

	$\rho_a [\Omega \text{ cm}]$	$\rho_c [\Omega \text{ cm}]$	ρ_c / ρ_a
HOPG	4.0×10^{-5}	1.2×10^{-1}	~ 3000
K	9.1×10^{-6}	5.2×10^{-4}	~ 560
Li	4.0×10^{-6}	5.6×10^{-5}	~ 14
HNO_3	5.9×10^{-6}	0.5	~ 85000
AsF_5	2.0×10^{-6}	4.3	$\sim 2.2 \times 10^6$
FeCl_3	9.1×10^{-6}	0.1	~ 11000
ICl	1.1×10^{-5}	0.7~0.8	~ 80000

の物質が二次元的であることを示している。今、かりに Drude の公式 $\rho_c = m_c v_c / Ne^2 l_c$ を適用し、 N , $m_c v_c$ に適当な値を代入して、実測値の ρ_c より l_c を評価すると、 $l_c \ll 1\text{\AA}$ というような極端に小さい平均自由行路が得られるので、このことは c 軸伝導が通常バンド伝導では記述できないことを意味している。

Figs. 9, 10 に示されているように、 ρ_c の温度変化は、

Fig. 9 第2ステージのFeCl₃-GICのc軸抵抗の温度変化²³⁾

Fig. 10 第5ステージのK-GICのc軸抵抗の温度変化²³⁾

低ステージと高ステージ化合物とで反対になっている²³⁾。これらの傾向は一般的な実験事実である。また多くの場合、 ρ_c はステージの増加とともに増大する傾向にある。Fig. 11 は Figs. 9, 10 の物質のしめす、熱電能 S_a , S_c の温度変化である。 S_a については次節で考察するので、ここでは S_c に注目したい。第5ステージ K-GIC の低温の異常を別にすると、 S_c は T に比例していて、通常の金属の振舞と同じである。 c 軸方向の伝導がバンド的でないことを考えると、これは一見奇妙に見える。これらの事を、どのように理解すればよいのか、これがこの節での主題である。現在、 c 軸伝導の理論として、2つの理論が提唱されている。1つは Sugihara によるものであり²⁴⁾、他は Shimamura によるものである²⁵⁾。初めに Sugihara の理論を紹介しよう。よく知られているように90%以上の電荷が、インターカーラントに隣接するグラファイト層(bounding layer)に集まっている。こ

Fig. 11 第2ステージ FeCl₃-GIC と第5ステージ K-GIC の c 軸熱電能²³⁾
FeCl₃-GIC は正、K-GIC は負の S_c をしめす

れはインターカーラント層の電荷とグラファイト層の電荷のクローン引力によるものである。よって、抵抗は近似的に次のように2項の和として表わすことができるだろう。ステージ数を n として、

$$\rho_c \cong \frac{1}{n} \left[\rho_c(GIG) + (n-1) \rho_c(GG) \right], \quad (3.9)$$

$\rho_c(GIG)$ はインターカーラントをサンドイッチする GIG 層よりの寄与、 $\rho_c(GG)$ の項は、内部層(Interior layer)の寄与である。低ステージでは $\rho_c(GIG)$ が主要な役割を果たすが、高ステージでは $\rho_c(GG)$ が重要となってくる。完全な二次元物質では c 軸伝導は起り得ないので、何等かの三次元的相互作用を導入する必要がある。そこで、インターカーラントをはさんだ隣接のグラファイト層に有限の重なりを考えて、次の飛び移りのハミルトニアン H_{tr} を導入する²⁴⁾。

$$H_{tr} = N^{-1/2} \sum_n \sum_{K, K'} J(\vec{k} - \vec{k}') [a_{\vec{k}'}^+ (n+1) a_{\vec{k}}(n) + a_{\vec{k}}^+ (n) a_{\vec{k}'}(n+1)], \quad (3.10)$$

N は単位胞の数、 n はグラファイト層の番号である。 H_{tr} は周期的関数(結晶について)であるので、これだけでは不可逆過程は起らない。それを与える相互作用として、不純物、点欠陥との相互作用 H_I 、電子-フォノン相互作用 H_{e-ph} を考える。これらの相互作用は同じグラファイト層内でのみ作用し、他層への飛び移りはできないとする。そこで、摂動ハミルトニアンは

$$H' = H_{I'} + H_I + H_{e-ph}, \quad (3.11)$$

をとる。c 軸方向の電流密度は

$$j_c = \sigma_c E = \frac{e}{\Omega} \sum_k v_a(\vec{k}), \quad (3.12)$$

ドリフト速度は

$$v_a(\vec{k}) = z_0 \sum_p [W(n, k \rightarrow n+1, p) - W(n+1, p \rightarrow n, k)], \quad (3.13)$$

で与えられる。 z_0 は飛び移りの距離であり, W はインターカーラント層を通しての隣接グラファイト層への遷移確率である。 W の具体的な形は,

$$W(n, \vec{k} \rightarrow n+1, \vec{p}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i \left| \frac{\langle n, k | H' | i \rangle \langle i | H' | n+1, p \rangle}{\varepsilon(k) - \varepsilon(i) + i\Gamma} \right|^2 \times \\ \times \delta(\varepsilon(k) - \varepsilon(p) + eEz_0), \quad (3.14)$$

である。 k, i, p は一般にはキャリアの状態とフォノンの状態を含めたものであり, Γ は衝突による始状態の減衰をあらわすものである。式(3.11)において H_{e-ph} を無視し, H_I として, イオン化不純物の遮蔽されたクロン, ポテンシャルをとると, 式(3.12)の $(\sigma_c)_I$ として, 次式を得る²⁴⁾。

$$(\sigma_c)_I = \frac{\pi z_0}{2\hbar} \left(\frac{N_I}{N} \right) \left(\frac{JZe}{\hbar_0} \right)^2 \frac{E_F}{\Gamma}, \quad (3.15)$$

ここでは, 簡単のために第1ステージ化合物を考えた。 Ze は不純物の有効電荷, N_I は散乱中心の数, p_0 は二次元バンドのパラメータで式(2.19)で定義される量である。結局, 比抵抗は Γ に比例することになる。 Γ は, キャリアの散乱の緩和時間(面内での)と

$$\Gamma = \hbar/\tau, \quad (3.16)$$

の関係にあるが, ここで $1/\tau$ は電気伝導のそれと違い, 前方散乱の項 $(1 - \cos \theta)$ は含んでいない。 Γ は低温では一定であり, 温度の上昇とともに, フォノン散乱が利いてきて, Γ は大きくなる。これは定性的に低ステージ化合物の ρ_c の振舞と一致している (Fig. 9) が, ρ_c の実測された温度変化を, これだけで説明しきれるかというと, 事情はそんなに簡単ではない。 $J = 0.005 \text{ eV}$ と仮定し, 他のパラメータに妥当と思われる数値を当てはめると式(2.49)は実験と矛盾しない値に導びくことを注意しておこう。式(3.15)で与えられる, 不純物の助けを借りた, トンネル効果 (文献24では Impurity-assisted hopping という言葉を用いたが, これよりトンネル効果の方がより適切であろう。)は低ステージ化合物の ρ_c を説明する一つの機構であるが, 同じ温度変化を与える他の機構が Shimamura によって提案された²⁵⁾。

Shimamura は構造の不完全性によって, ところどころにキャリアの通りやすい(c 軸方向に)道筋があると仮定し, これを conduction paths または conduction channels と呼んだ。Daumas-Hérolde のドメインはそれの一つと考えられる。conduction paths が, 次の散乱ポテンシャルで表わされるものとしよう:

$$V = N^{-1/2} \sum_a V(z, \vec{r}) \Delta(\vec{r} - \vec{R}_a), \quad (3.17)$$

$\Delta(\vec{r} - \vec{R}_a)$ は二次元のクロネッカー・デルタ関数である。式(3.15)を得たと同様な計算を行って, 電気伝導度として

$$(\sigma_c)_{I'} = \frac{2e^2 z_0}{\pi} \left(\frac{E_F}{p_0^2} \right) \left(\frac{N_0}{N} \right) \frac{|V_0|^2}{\hbar \Gamma}, \quad (3.18)$$

N_0 は conduction paths の数, V_0 は $V(z, r)$ の行列要素である。式(3.18)は文献24において Shimamura の結果をわかり易いように書き変えたものである。ここで注意しておきたいことは, 電気伝導度 σ_c は種々の機構によるところの $(\sigma_c)_i$ の和で与えられることである。すなわち

$$\sigma_c = \sum_i (\sigma_c)_i \quad (3.19)$$

$\rho_c(GIG)$ を与えるものとして $(\sigma_c)_I, (\sigma_c)_{I'}$ を考えたが, これら他に LO -フォノン, LA -フォノンとの相互作用による項もある。ただし, 両者とも $(\sigma_c)_I, (\sigma_c)_{I'}$ に比して小さいと考えられる²⁴⁾。

式(3.15), (3.18)は ρ_c として, 金属的抵抗を与えるから, 高ステージ化合物に見られる温度変化 (Fig. 10) は説明できない。これは $\rho_c(GG)$ に帰せられるもので, 全く異なる機構によるものである。

Ono は, 母体グラファイトの ρ_c/ρ_a が理論的に予期される値 $\sim 10^2$ (これは有効質量の比) と違って, $10^2 \sim 10^5$ と試料によって広く分布していることを, 積層欠陥による電子波の反射に帰した²⁶⁾。Ono は ABABCAC A..., あるいは ABABACBCB... の積層欠陥を考え, 欠陥の両側で波動関数をスムーズに, つないでみると電子波は境界でほとんど反射されてしまうことを見出し, 実効的な緩和時間がきわめて短くなることを証明した。すなわち,

$$\tau_{eff} = \tau [1 + (R/T)(2l/L)]^{-1} \quad (3.20)$$

ここで, τ, l は積層欠陥を考えないときの緩和時間, 平均自由行路, L は欠陥間の平均距離, R, T はそれぞれ反射, 透過係数である。式(3.20)は明らかに金属的抵抗を与えるので, 50 K 以上での振舞と矛盾する (Fig. 12 を参照²⁷⁾)。積層欠陥をポテンシャル・バリアーと見なすと, Ono はトンネル効果を計算したことになり,

Fig.12 種々のグラファイト試料のc軸抵抗の温度変化²⁷⁾ 点線は $L = 10^2$ と 10^3 Å についての Ono の計算値。曲線に付する数値は RRR -値 = $\rho_a(300\text{ K})/\rho_a(4.2\text{ K})$ である。

温度は含まれていないわけである。しかしながら、有限温度ではバリアーを熱的に乗り越える、activation 形のプロセスも考えられる。この際の活性化エネルギーは、グラファイトの A , B 原子に対するポテンシャル差 $|\Delta| \sim 0.008\text{ eV} \sim 90\text{ K}$ 位であろう。これは実測と矛盾しない。同様の機構を GICs に仮定すると、 α_c として、2項の和

$$\sigma_c = (\sigma_c)_T + (\sigma_c)_A \quad (3.21)$$

をとることができる。 T , A はトンネル効果、活性化プロセスを示し、 $(\sigma_c)_T$ は温度に無関係、 $(\sigma_c)_A$ は

$$(\sigma_c)_A = A [\exp(\Delta E/k_B T) - 1]^{-1} \quad (3.22)$$

のように書けるだろう。

以上のプロセスを考慮して、

$$\begin{aligned} \rho_c(GIG)^{-1} &= (\sigma_c)_I + (\sigma_c)_I' + (\sigma_c)_{LO} + (\sigma_c)_{LA}, \\ \rho_c(GG)^{-1} &= (\sigma_c)_T + (\sigma_c)_A \end{aligned} \quad (3.23)$$

を式(3.9)に代入することにより、定性的に低ステージ、高ステージ化合物の ρ_c の様子を理解できる。しかしながら、実際の事情は複雑である。たとえば、 $M-B_i$ GICs (M : Rb, Cs) の低ステージ化合物の ρ_c は $150 \sim 250\text{ K}$ 付近に極大をもっている²⁸⁾。これらの現象をどのように理解するかは、今後に残された課題であり、実験的、理論的にも一層の研究が望まれる。つぎに、Fig.11 でしめされるc軸方向の熱電能について考えよう。温度勾配 $\nabla T = 0$ で、 $E \approx 0$ の場合を考える。熱流密度 w_c は

$$w_c = (1/\Omega) \sum_k (E(k) - E_F) v_d(\vec{k}) \quad (3.24)$$

となるから、オンサーガーの相反定理より S_c は

$$S_c = w_c / T j_c \quad (3.25)$$

で与えられる。 j_c の計算と同様に w_c も実行することができて、伝導機構は式(3.25)の分子、分母で互に消し合って、

$$S_c \approx \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{E_F} p, \quad p \sim 0(1). \quad (3.26)$$

となる。 p はバンドの数、散乱機構によって異なる数値である。すなわち、c軸伝導がバンド的でなくても、 S_c は金属的に振舞うわけである。

3.3 面内熱電能の異常

Fig.11 で見られるように、 S_a は $\sim 200\text{ K}$ 付近で飽和の傾向をしめし、それ以上では温度変化は小さい。これは GICs における一般的な傾向であり、Fig.1 のグラファイトとは根本的に異なる振舞である。拡散項は T に比例するし、また通常のフォノン・ドラッグ効果の常識よりすると、温度によらない機構は考えにくい、これは、Sugihara によって次のように解釈された²⁹⁾。一般的な考察から、フォノン・ドラッグによる熱電能 S_p は次式で与えられる：

$$S_p = \frac{\langle C_p R \rangle}{3eN}, \quad (3.27)$$

N はキャリア数、 C_p はフォノン・ドラッグ効果に関係するフォノンの比熱、 $R(q)$ はフォノン q の関与する緩和過程のうち、どれだけの割合でキャリアと相互作用するかを表わす量で1より小さい。一種類のキャリアを考え、これが面内フォノンと相互作用する場合、 $\langle C_p R \rangle$ は次式で与えられる²⁹⁾。

$$\langle C_p R \rangle = \frac{2\pi}{I_c} \frac{2\pi}{(2\pi)^3} \int_0^{2k_F} dq q \frac{(\hbar \omega_q)^2}{k_B T^2} \quad (3.28)$$

$$N_q(N_q + 1) R(q),$$

I_c はc軸方向の周期、 N_q はフォノンの数であり、フォノンの分散関係は $\omega_q = v_{Fq}$, $q^2 = q_x^2 + q_y^2$ とした。 $R(q)$ は

$$R(q) = t(q)/t_c(q), \quad (3.29)$$

$1/t(q) = \sum_i 1/t_i(q)$, $t(q)$ はフォノン q の緩和時間で、あらゆるプロセスの和であり、 $t_c(q)$ はキャリアとの相互作用による緩和時間で q^{-1} に比例し、温度によらない。問題にしている温度 $> 100\text{ K}$ では、インターカレント挿入の過程により生ずる歪みの場による散乱項 $1/t_I = f q^3$ と、フォノン-フォノン散乱の項 $1/t_p =$

BqT^3 と $1/t_c$ の3つの寄与が重要である。文献29では $1/t_l$ をレイリー散乱の項としたが、同じ q -依存性を与える歪みの場との相互作用が大きいと考えられる。GICs では $1/t_l$ の項が重要となり得る理由がある。一つは歪みの場が大きいく、他はフェルミ波数がグラファイトの場合より一桁大きく ($k_F \sim 10^7 \text{cm}^{-1}$)、かつ考えている温度で $q \sim 10^7 \text{cm}^{-1}$ 程度のフォノンが励起され得るからである。式(3.28)において $q \sim 0$ の付近よりの寄与は小さいので $t(q) \simeq t_l(q)$ とおき、 q の min. を $1/t_l(q) = 1/t_c(q) + 1/t_p(q)$ で切断しても構わない。 $1/t_l$ が十分大きいとすると $q_{\min}$ は小さいから $x_0 \equiv \hbar v_{in} q_{\min} / k_B T$ は考えている温度 ($\geq 200 \text{K}$) で1より小さいと考えられる。よって、式(3.27)あるいは(3.28)の温度依存性は

$$S_p \propto \int_{x_0}^{x_{\max}} dx x \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \cong 1.46 - \ln x_0, \quad (3.30)$$

式(3.30)は温度に鈍感な関数である。ただし、 $\exp(2\hbar v_{in} k_F / k_B T) \gg 1$ とした。 $v_{in} = 2.1 \times 10^6 \text{cm/sec}$ 、 $k_F = 1.5 \times 10^7 \text{cm}^{-1}$ とすると、 $\exp(2\hbar v_{in} k_F / 200 k_B)$ は11である。すなわち、フォノン・ドラッグによる熱電能 S_p は温度にあまり依存しないことになる。すでに述べたように、これはGICsに固有な特性である。すなわち、i) インターカーラント導入にともない、歪みが形成され、そのつくる場によるフォノン散乱が主役を果すこと(係数 f が大きい)、ii) $1/t_l(q) \propto q^3$ の依存性のためにフェルミ波数 k_F の大きいGICs(グラファイトのそれより一桁大きい)では $1/t_l$ の項の重要性が飛躍的に増大するからである。

以上、述べてきたことの他に磁気抵抗とバンドの3回対称性との関係、 CoCl_2 -GICsのような局在スピンのもつ系では、 π -d 交換相互作用が重要となるが、これらは、すべて割愛した。終りに臨み、執筆の機会を与えて下さった信州大の遠藤守信博士、また5年半もの長期間にわたって、MIT 滞在を許していただき色々御世話になった M. S. Dresselhaus 教授、G. Dresselhaus 博士に厚く感謝の意を表したい。

文 献

- 1) 水島三知, 炭素 **1978** [No. 90] 98.
- 2) 都竹卓郎, 炭素 **1984** [No. 119] 237.
- 3) Y. Hishiyama and A. Ono, *Carbon* **23**, 445 (1985)
- 4) T. Tsuzuku and K. Sugihara, Chemistry and Physics of Carbon, edited by P.L. Walker, Jr., and P.A. Thrower, (Marcell Dekker, New York and Basel, 1975), vol. 12, p. 109
- 5) K. Sugihara, H. Oshima, K. Kawamura and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **43**, 1664 (1977)
- 6) K. Sugihara, Y. Hishiyama and A. Ono, *Phys. Rev.* **B34**, 4298 (1986)
- 7) S. Ono and K. Sugihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 861 (1966)
- 8) M.Z. Tahar, M. S. Dresselhaus and M. Endo, *Carbon* **24**, 67 (1986)
- 9) K. Komatsu and T. Nagamiya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **6** 438 (1951)
- 10) K. Komatsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **10**, 436 (1955)
- 11) K. Sugihara and M.S. Dresselhaus, Extended Abstracts of 18th Biennial Conference on Carbon, Worcester 1987, p. 421. ここで述べられた式において、 $\pi \hbar v_F q_{\min} \rightarrow E_F$ と置きかえるべきである。
- 12) K. Sugihara, *Phys. Rev.* **B 37**, 7063 (1988)
- 13) I.L. Spain, K.J. Volin, H.A. Goldberg and I.L. Kalnin, *Solid State Commun.* **45**, 817 (1983); H.A. Goldberg, I.L. Kalnin, I.L. Spain and K.J. Volnin, Extend Abstracts of 16th Conference on Carbon 1983, San Diego, p. 281
- 14) 菱山幸有, 鍋木裕, 炭素 **1979** [No. 98] 89
- 15) Y. Hishiyama, Y. Kaburagi and A. Yoshida, Proc. International Symposium at Toyohashi (1981) p. 21.
- 16) P. Delhaes, P. de Kepper and M. Uhlich, *Philos. Mag.* **29**, 1301 (1974)
- 17) A.A. Bright, *Phys. Rev.* **B20**, 5142 (1979)
- 18) J.W. McCluse, *Phys. Rev.* **104**, 666 (1956)
- 19) K. Sugihara, Proc. Symposium I. 1984, Fall Meeting of Materials Research Society, edited by P.C. Eklund, M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus (1984) p. 60
- 20) Y. Ohta, K. Kawamura and T. Tsuzuku, Extended Abstracts of 18th Biennial Conference on Carbon, Worcester, 1987 p. 129; Y. Ohta, Dr. of Science, Dissertation, Nihon University, 1987 (in Japanese)
- 21) T. Inoshita and H. Kamimura, *Synth. Met* **3** 223 (1981); H. Kamimura, K. Nakao, T. Ohno and T. Inoshita, *Physica* **99B** 401 (1980)
- 22) J. Blinowski, N.H. Hau, C. Rigaux, J.P. Vierren, R. Le Toulec, G. Furdin, A. Herold,

- and J. Melin, *J. Phys. (Paris)* **41**, 47 (1980);
 J. Blinowski and C. Rigaux, *J. Phys. (Paris)*
41 667 (1980)
- 23) J.P. Issi, B. Poulert, J. Heremans and M.S.
 Dresselhaus, *Solid State Commun.* **49**,
 449 (1982)
- 24) K. Sugihara, *Phys. Rev.* **B29**, 5872 (1984);
- Phys. Rev.* **B 37**, 4752 (1988)
- 25) S. Shimamura, *Synth. Met.* **12**, 365 (1985)
- 26) S. Ono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **40**, 498 (1976)
- 27) T. Tsuzuku, *Carbon* **21**, 415 (1983)
- 28) E. McRae and J.F. Mareche', *J. Materials
 Research* **3**, 75 (1988)
- 29) K. Sugihara, *Phys. Rev.* **B28**, 2157 (1983)

ニュー炭素素材開発技術・利用動向調査資料

ニューカーボンの現状と課題

——ニューカーボンの製造技術、基本的特性および利用技術——

◆内容目次◆

1. はじめに
 - 1-1 ニューカーボン研究会の目的と活動状況
 - 1-2 カーボン材料の構造・組織の特徴
2. カーボンファイバーの現状と課題
3. カーボンファイバー／カーボン複合材の現状と課題
4. 高密度・等方性カーボンの現状と課題
5. ガラス状カーボンの現状と課題
6. 生体・生物用の現状と課題
7. CVDカーボンの現状と課題
8. 可とう性黒鉛(黒鉛シート)の現状と課題
9. 黒鉛層間化合物の現状と課題

■編集 炭素協会

■発刊 昭和62年6月

■造本・体裁

A4版 126頁

■定 価

6,000円

〈送料 350円〉

問合せ
注文先 ■ 株式会社 リアライズ社

〒113 東京都文京区湯島2-16-13 斉藤ビル2F

☎ 03(815)8511(代)
 FAX 03(815)8529