総 説

炭素の電子物性研究50年史 ーその3ー

Studies on Electronic Properties of Carbon Materials
in the Last Half Century. Part III

都竹卓郎

Takuro Tsuzuku

1. フォノン・ドラッグ効果に関する研究の発展

前報 (その2) ¹⁾ 第4節で述べたフォノンドラッグ効果に関連する分野の研究は、その後もとくに日本で活発に進められた。Fig.1 に300K/4.2K 間の残留抵抗比 (rrr) ~ 45 という高品質のKG 試料について、Oshima ら²⁾ が観測した熱電能 (S) の温度依存を示す。白丸はゼロ磁場、黒丸はc-方向に6kGの磁場を掛けたときの挙動である。35K 付近に在る負dip が磁場によって数十倍に成長することはすでに述べた通りであるが、新たに15Kにはほぼ同サイズの正peak が現れ、こちらは磁場の付加によりほとんど消失している。

Sugihara³⁾ はこれを、70年代初め Kozlov-Nagaev³⁾ 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として、次のようにに説明した。すなわち、常温近辺ではフォノンの分布のずれが伝導キャリアより格段に速く緩和されるので、 S は拡散成分のみで決まるが、低温域では比較的長波長のフォノンの存在比が相対的に高まり、小さいFermi 面上のキャリアと効率よく運動量をやりとりしてフォノンドラッグ効果が起き、35K 付近にdip を形づくる。さらに温度が下がると、欠陥の少ない試料では系の平衡を支えて来たUmklap 散乱が $\exp(-\Theta/T)$ に比例して急速に衰退するので (Θ は特性温度)、短波長側のフォノンの分布も崩れ、すでに平衡を失っている長波長フォノンとの衝突を介して、間接にキャリアを引きずる形の2段階ドラッグ効果が生ずる。(為念、さらに波長が短く格子定数と同程度のフォノン波は、最終的に熱平衡を保持している)。

Hishiyama ら⁴⁾ はさらに1.5K までの低温域で、 rrr が1.6 から35.9にわたる5種のKG, HOPG 試料の S を詳細に観測した。結果の一部をFig.2 に示す。フォノンドラッグ

効果の主dip は図の右外側に在り、前報でもみたように完全性が劣る程むしろ深さが増す。2段階ドラッグ効果による10-15K 間の正peak が rrr の低下とともにつぶれて来るのは、欠陥散乱が短波長フォノンの平衡分布からのずれをくい止めるためであるが、さらに注目されるのはその左3-5K 近辺に負の副dip が現れることである。

Sugihara ら⁵⁾ はこの新しいdip をフォノンの面外振動成分によるドラッグ効果として、理論解析を行った。35K の主

Fig.1 Thermopower (S) vs. temperature (T) plots for a highly perfect Kish graphite (KG) showing the two-stage phonon drag effect at $T \sim 15$ K.

Fig.2 S vs. T plots for KGs and HOPGs between 1.5K and 30K; a new anomaly arises at 3 ~ 5K.

dip の原因となる面内成分に比べると、面外モードは音速が低いぶん励起が速く、低温度でキャリアに比肩する波数を持つが、相互作用定数（変形ポテンシャル）が $D_2 \sim 3.5\text{eV}$ と小さいので異常の規模（dip 深さ）も小さくなる。さらに低い温度域については、Morelli-Uher が HOPG の 70mK までの S を測定した結果⁶⁾、2K 以下には何の異常も認められず、ほぼ直線的に 0 に収束することが確認されている。

フォノンドラッグ効果は 1945 年ロシアの Gurevich⁷⁾ が理論的予言を行い、黒鉛については 1969 年に日露両国でほとんど同時に発見された後、知見の拡充は主に日本で行われた。また、2段階ドラッグ効果を提案した Kozlov-Nagaev もロシアの理論家であるが、その立証と以後の理論、実験両面にわたる発展はやはり日本の研究者たちによって成し遂げられた。他の国の人からクレームも多少はあったが、内容的にはとるに足らないもので、これ程 noticeable な問題で米国や西欧の研究陣の寄与がほとんどなかった、いささか珍しい事例の一つである。

2. c 軸方向の電気伝導

黒鉛の基底面に垂直な c 軸方向の電気伝導機構については、長年にわたる論争があった。まず、1950 年台半ば Primak-Fuch⁷⁾⁻⁸⁾ は相当数の天然結晶薄片の面内および c 軸方向の比抵抗を測定し、その異方比を $\rho_c/\rho_a \sim 10^2$ と判定した。この値は Fermi 面の曲率から求められる有効質量比 ~ 130 にほぼ対応し、バンド理論に好都合な結果と受け取られていた。ところが、1960 年代に入って HOPG を用いた測定がしきりに行われ、それらの異方比は最低 $\sim 10^3$ から時に $\sim 10^4$ を越えることが相次いで報告された。このことから、先の薄片試料に対する Primak-Fuch の測定は、おそらく面内伝導成分による短絡電流を測りこんでおり、その点マクロな厚さを持つ HOPG の方が、むしろ固有の c 軸抵抗をよく代表しているのではないかという考えが次第に台頭して来た⁹⁾。

そのように高い抵抗が固有の性質であるとなると、散乱の緩和時間が著しく短縮されてエネルギーの不確定幅が増し、バンド・モデルとか Boltzmann の輸送理論を素朴に適用できない。したがって、 π 電子の波動関数は基底面内では広く一様に 2 次元分布しているが、 c 軸方向では強く局在し、面間の電荷移動はいわゆるホッピング機構によって営まれることになる。しかし、この解釈は他の多くの電子物性が、その磁場方位依存も含め、3 次元バンド理論によって何ら矛盾なく、かつ定量的に説明されて来たという事実とは明らかに調和しない。

この 70 年代半ばまで持ち越された難題は Slonczewski-Weiss-McClure (SWMc) のバンド理論の枠組内で、通常フォノン散乱に加え、基底面の積層欠陥によるキャリアの反射散乱を考慮に入れた Ono¹⁰⁾ の理論によって基本的に解決された。ここでいう積層欠陥とは A, B 層が交番に現れる通常の黒鉛の積層秩序を乱す形で、C 層が時折介入する状態を指す。Ono 理論では、欠陥面に垂直に入、反射した波と、トンネル効果により面の反対側に透過した少量の波を連続なめらかに接続するために、これらの非局在状態 (Bloch 波) と並んで欠陥面上に局在した Tamm 状態が出現する。したがって、HOPG の c 軸抵抗の大きなばらつきは、そのような反射、透過が営まれる欠陥面の間隔の大小に対応するものとして説明される。

黒鉛の積層欠陥にはいろいろな形態があるが、基底面に平行なすべりベクトルを持つ Heidenreich-Shockley 型部分転位に両側を隈取られた、リボン状欠陥が最も多く存在し、かつ c 軸抵抗への寄与も大きい。面間のせん断弾性率が小さいために、黒鉛の欠陥エネルギーはきわめて低く、リボン幅（部分転位の間隔）は他の結晶の数十倍、1000 Å 以上に達する。とくに、HOPG は多数のねじれ境界を含み、

Fig.3 Theoretical curve fitting to the *c*-axis resistivity data for three HOPG specimens different in perfection.

それらはリボン状に拡張したらせん転位の交差格子として表されるので、単結晶よりはるかに高い c 軸抵抗を生み出す。積層欠陥を持たない場合の計算値は Primak-Fuchs の測定結果 $\rho_c \approx 10^2 \rho_a$ とほぼ一致し、温度依存の形は面内抵抗と同じになる。

懸念される面内成分の短絡効果については、Kawamura ら¹¹⁾ が配向に乱れのある完全性の低い試料には確かに現れるが、ある水準以上の結晶では面の平行性は十分に保持され、積層欠陥の数を反映したふる舞いを示すことを確かめている。この Ono 理論は黒鉛の最も基本的な物性をめぐる長年の困難を、積層欠陥をくぐり抜けるトンネル伝導という量子効果の導入によって、見事に解決した斬新な提案であるにもかかわらず、温度依存の再現が不十分であったせいか、外国の反応はいま一つはかばかしくなかった。最近になって、Matsubara ら¹²⁾ はこのようなトンネル伝導に加え、面内を走り回っているキャリアが不純物や点欠陥と際会したとき、その Bloch 状態が崩れて隣接面に移動する量子論的ホッピングと、積層欠陥面の低いポテンシャル障壁を熱励起によって越える古典的ホッピングを加味して、理論を補正した結果、完全性の著しく異なる3種の HOPG 試料の ρ_c の大きさと温度依存を、Fig.3 に示すように余すところなく再現することができた。別に観測されていた顕著な圧力依存も、バンド・パラメーターの変化と結び付けて円滑に説明された¹³⁾。

最近、Kobayashi ら¹⁴⁾ は2種の HOPG 試料について、 c 軸方向の熱電能の温度依存曲線が20-30K 間に負の dip を持

つことを発見した。この異常は面外モード・フォノンの分布のずれによるドラッグ効果であり、表式は当然上記の電気伝導の機構と密接に関連する。計算の結果は実験を適切に再現し、Ono 理論を足場とするアプローチの正当性を裏付ける有力な傍証となっている。

3. 電子スピン共鳴

炭素の電子スピン共鳴 (ESR) の研究は1950年代にいち早く着手され、当初は炭素化の過程で生ずる遊離基の挙動に主要な関心が向けられていた。1960年 UCC Parma の Wagonar¹⁵⁾ は天然の単結晶黒鉛試料について、温度と磁場方位を変えながら綿密な測定を行った。まず、 g 値は磁場が基底面に平行なときはほぼ自由スピンと同等で温度に独立であるが、 c 方向のときは大きくシフトし室温で2.05、77K では2.10以上になる。次に、線幅も後者の場合やはり降温とともに増大し、100K 辺りから拡がり急に強まって77K 以下では信号の観測が困難になった。これらは共鳴が2次元分布した伝導電子による CESR で、線幅はいわゆる motional narrowing (Fermi 面上) を起こしているものと理解された。

McClure-Yafet¹⁶⁾ は SWMc バンドを土台に g -shift の理論を組立て、観測される g 値は伝導電子と正孔の互いに逆向きの寄与の平均であることを示した。ところが、この理論を使って実測通り+の g -shift を与えるにはスピン・軌道相互作用を $\lambda < 0$ とせねばならず、またキャリアの寄与を Fermi 面上で合算する際、 $E = E_3$ の場所が特異点となり発散を起こすが、具体的計算でこの困難をどう処理したかが明らかでない。著者たちの名声があまりにも高く、長年疑いを持たれなかったという点では、先に述べたバンド・パラメーター γ_2 の符号の問題の経緯といささか似通った面がある。

最近、Matsubara ら¹⁷⁾ は KG, HOPG について4.2K までの CESR を観測し、Fig.4 のように低温域で左上がりに増えてゆく g 値が、20K 付近にピークを持つという結果を得た。また、Dresselhaus 夫妻¹⁸⁾ が導いたハミルトニアンを用い、2種類のスピン・軌道結合定数を採り入れ、 $E = E_3$ での発散に対してはキャリア散乱の緩和時間に対応するエネルギーの不確定幅をつけ加えるなどして、新しい g -shift の表式を求めた。Fig.4 に curve fitting の結果を示す。実験との対応は割合良好であるが、実は二つのスピン・軌道結合定数が 10^{-4}eV 単位それぞれで $\lambda_{12} = -4.29$, $\lambda_{33} = -5.01$ となり、符号は McClure-Yafet の理論と同じくやはり負になった。

黒鉛の g -shift は電子と正孔との逆向きの寄与の微妙なバランスに支配されるので、見掛け上入の符号がマイナスでも、大きさが妥当で温度依存が程よく再現されておれば、

Fig.4 Temperature dependence of g -value of HOPG and Kish graphite; solid line represents theoretical curve fitting.

その理論は必ずしも外的外れではない。つまり、もう少し改良が進めば $\lambda > 0$ を得ることは十分可能と考えられる。また、ピーク形成の理由は反磁性の場合と一般で、磁場によって生じた量子数 $n=0$ の Landau 単位に対する、Fermi 単位からの電子の熱励起と関連づけて説明できる。

一方、前黒鉛化段階に在る炭素材料では、結晶子内の欠陥とか縁辺の misfit 箇所の不飽和結合に付帯して、多数の局在スピン ($g = 2.0023$) が生じ、非局在のスピンと混在している。前者は Curie 常磁性、後者は Pauli 常磁性をもたらす。そのような系の g 値、線幅、吸収強度の解析や合成の仕方については Mrozowski¹⁹⁾、Kazumata²⁰⁾ らの提案がある。その場合でも、非局在スピンの特性を3次元黒鉛のそれと同一とするわけには行かない。そこには乱層構造成分が多く入り、バンドも Fermi 単位も大幅に変わってしまうからである。前述の Matsubara らの研究では deposit したままの熱分解黒鉛 (PG) のキャリアの寄与の評価に Wallace の2次元バンドを用い、局在スピンの寄与が増大する低温域で成分分離を行い、一応の成功を収めている。

これと関連して、Kotosonov²¹⁾ は2次元黒鉛の g 値に対する McClure の表式を PG 試料に適用し、欠陥による散乱の効果を温度に換算して有効温度 $T + \delta$ という概念を導入することにより、その温度依存を割合よく再現している。彼はこの手法を反磁性にも適用し、また次節で述べる Bright²²⁾ の負磁気抵抗の理論も同じ思想基盤に立っているが、 δ が 300K 以上にもなる場合もあり、いま一つ疑念が残る。ただ、エネルギーに換算すると 10^{-2} eV 台でバンド幅よ

りはずっと狭く、物理的根拠を一概に否定し去るわけに行かぬ面もある。

さらに完全性の低い材料については、黒鉛のバンドを土台にした話は次第に通じにくくなる。例外として、1K 以下の極低温域での異常比熱との関連を子細に検討した Mrozowski²³⁾ の晩年の仕事があるが、話の性格上別の節で触れることにする。また、処理温度が 1000℃ 以下の材料のスピン種はむしろ遊離基であり、雰囲気と敏感に作用したりする。それらの炭素化過程での挙動については Lewis-Singer の総説がある²⁴⁾。

4. 欠陥構造と負磁気抵抗

先に述べたように、炭素の黒鉛化過程における電子物性の挙動が大方黒鉛のバンドを下敷きにして記述できる中で、乱層構造炭素の負の磁気抵抗の問題は唯一手におえない鬼子であった。もともと Bloch 電子の Fermi 波長と平均自由行程 ($\sim$ 結晶子径) との大小関係等について疑念があっただけに、 c 軸伝導の場合と同じくモデルそのものの再検討を促す気運も当然芽生えて来た。これを押しとどめ、バンド描像のすじ道に沿った機構説明を与えたのは、70 年代末に提示された Bright の理論²²⁾ である。彼は2次元黒鉛型の上下バンドの接点に生ずる $n=0$ Landau 単位の幅が、不規則構造によって広げられ、キャリアの新しい受け皿になるという Yazawa²⁵⁾ の提案を採り入れ、これに若干の3次元効果としての状態密度の付加とか、あるいは部分黒鉛化領域に余剰正孔を供給するアクセプター欠陥の導入等の補正を加え、磁気抵抗の一般表式を誘導した。種々の炭素繊維 (CF) に対する curve fitting の結果を Fig.5 (実線が測定、点線が計算) 示す。+側での一致がやや悪いのは、相対的に黒鉛化度の高い試料 A, B はやはり2次元バンド近似になじまず、上記の補正の枠内に収まり切れなかったためで、とくに重大ではない。

Bright 理論の思想は反磁性や g -shift の解釈と共通の基盤に立っている点で分かりやすく、他の乱層炭素についての検証結果もまずまずであった。しかし、さらに調べが進むと、こういう Bloch-Boltzmann 流の輸送理論では説明のつかない現象、たとえばキャリア系がほとんど縮退している 4.2K 以下でも磁気抵抗がなお顕著な温度依存を示すこと、また Landau 単位の間隔が著しく大きい高磁場域での飽和傾向が観測されないこと等が次第に判明して来た。これらの難点を解決するために、Abrahams-Anderson ら²⁶⁾ の2次元不規則電子系の弱い局在効果に関する理論を炭素に適用し、それまでとはまったく趣を異にする解釈が提示されたのは 80 年代の後半である。

この理論は Koike らがグラフォイルの磁気抵抗挙動の解析に初めて導入し²⁷⁾、その後ベルギーの Issi らのチームを

Fig.5 Transverse magnetoresistance at 4.2K for ex-mesodphase pitch carbon fibers heat-treated between 1700 °C and 3000 °C respectively; curve fitting by the Bright theory.

中心に各種のアクセプターGIC 繊維^{28) -30)}, 前黒鉛化段階のCFおよびPG等^{31) -33)}について広範な研究が行われた。考え方の流れを表すブロック線図をBayotら³²⁾の論文から転写してFig. 6に示す。

左側のBright理論のルートでは、電子の基底状態は結晶内を片時も止まらず縦横に走りまわっているBloch波によって代表され、磁場の付加に伴うキャリアの再配置が、Lorentz力による電流の屈曲に打ち勝って負磁気抵抗をもたらす。これに対して、右側のルートでは電子はまずあちこちの有限寸法の領域内に局在し、そこから滲み出て試料内を渡り歩くという描像が、定常状態として想定される。そういう局在状態は、欠陥によって弾性散乱されたキャリアの部分波が干渉し合って後方散乱を強め、いわば定在波を形づくことに対応する。欠陥と出会う確率は、2次元電子系の方が運動の自由度を制約されているぶん3次元系より高く、当然電気比抵抗 (ρ) を高めるように働く。また、その度合いはフォノンによる非弾性散乱の寄与の少ない低温に向かう程大きく

$$d\rho/dT \propto -\log T < 0$$

という負の温度依存を持つことが知られている。外部磁場の付加は、このような定常状態の時間反転対称性をこわし、局在効果としての抵抗の増し分を消してしまうために、負

Fig.6 Schematic illustration of the differences between the Bright model and the weak localization approach in dealing with the negative magnetoresistance

の磁気抵抗を生ずるのである。

Bloch状態が100%成立するのは完全な結晶内だけで、構造に少しでも不規則性が入ればそのぶん局在状態が混じってくる。混じり方が少なければ、不完全性の効果をいっさい散乱の緩和時間に送り込む形で近似できるが、炭素は他の物質に比べると欠陥の多い材料で、その度合いは相対的に高いと考えられる。前述のアクセプター型GIC繊維は2次元性が強く、またその比抵抗は温度依存が広い範囲にわたって金属的なので、低温域での負勾配の対数項が明確に検出されるが、通常の乱層構造炭素の比抵抗は高温側でも負の勾配を持ち、判然と弁別できない場合がある。このように、理論的期待がいっさい合切満たされているわけではないが、磁気抵抗についてのcurve fittingの結果は広い温度、磁場範囲にわたって良好であった。2000-2600 °C間で加熱処理されたPGについての1例 ($T = 4.2\text{K}$) をFig.7に示す。

不規則構造のとことんの行き先はアモルファス状態であるが、そこでの電荷輸送は、きわめて狭小な区域に強く局在した電子がはるか遠方のエネルギーの低いサイトに移行する、変域ホッピング伝導であることが、炭素蒸着膜について確かめられている^{34) -35)}。したがって、この新しいアプローチは、炭素の物性をさらに包括的に解き明かす有効な

Fig.7 Field dependence of magnetoresistance at 4.2K for various PG specimens stepwise heat treated between 2000 and 2600 °C; curve fitting by the weak localization theory.

手立てとなる見込みがある。

5. 欠陥構造と低温異常比熱

黒鉛の比熱は1960年代初めまでにかなりよく研究されたが、その特徴は高温側のデータがよく合致するのに低温域では相当の差があり、完全性の劣る試料程大きくなることであった。その温度依存を

$$C = \alpha T^3 + \gamma T$$

と表したとき、右辺第1項の格子成分については、面間の弾性定数が完全性の劣化とともに低下し、面外モード・フォノンが早く励起されるためとして説明されるが、第2項の電子成分の方は天然黒鉛試料についてのVan derHoeven-Keesom³⁶⁾の評価 $\gamma = 13.8 \mu\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ に対し、たとえば多結晶黒鉛では $\gamma = 23.3 \mu\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ という、単純にキャリア数の差に帰するにはいささか過大な値が得られていた。

黒鉛以外の種々の炭素材料の低温比熱に関する総合的研究は、60年代の後半から70年代にかけて、Mrozowskiの指導の下にDelhaes, Hishiyama, Kamiya, VaghらによりBuffalo^{37), 38)}とBall州立大学 (Indiana)³⁹⁾で、最終的には0.1Kに及ぶ極低温領域で行われた。それらの成果はMrozowskiが80才近い高齢で執筆したreview²³⁾に総括されている。

まず、軟質炭素の類では、熱処理温度 (HTT) が2400 °C 以下 600 °C までの試料が、天然黒鉛の数倍から時に数十倍にも達する γ を持ち、かつ0.65Kと0.3Kに顕著な比熱ピー

Fig.8 Specific heat curves C/T vs T^2 for a soft carbon specimen heat treated at 1250 °C at magnetic fields of 0, 1 and 2 tesla.

クを現わす。これらはさらに高いHTTで黒鉛化されると消失する。多結晶黒鉛に $10^{19} \sim 10^{20} \text{ nvt}$ の中性子照射を与えた場合も、照射量に応じて同じ異常が起きるが、こちらは300 °Cという比較的低い温度の焼鈍処理で跡形なく消える。一方、硬質炭素は広いHTT範囲にわたって同様な異常を現すが、ピークの分離は不鮮明で0.3 ~ 0.7K間に広がる凸起の形になる。中性子照射の効果は大体軟質炭素と類似している。

このような異常の起源をうらなう実験の1例として、HTT = 1250 °Cの焼成炭素の磁場存在下における C/T vs. T^2 線図をFig.8に示す。直線部分を縦軸まで内挿した切片に当たる γ と、この横軸の尺度では1個に融合してみえるピークの高さが、磁場の付加によってともに増大し、同時にピーク位置が高温側にシフトしている。これは炭素の欠陥構造に関連した何らかの磁氣的要因によって、異常比熱が生起することを示唆するものである。

次に注目されるのは、 γ の大きさとピーク高さがほぼ1次比例し合っている点で、Glassy Carbonについて得られた両者のHTT依存の例をFig.9に示す。Fig.8の結果と照応すると、ここでの γ は単なるキャリア密度の指標ではなく、比熱ピークの成因と共通の磁氣的機構を反映していると考えられる。Fig.9とよく似たS字を横たえた形のHTT依存曲線は、ESR吸収強度を解析して得られる局在スピン濃度にも現れる。極大の位置が少し食い違っているが、後者の評価の精度が必ずしも高くない点を考慮すれば、三者の間に対応関係を期待することは何ら不自然ではない。

Mrozowskiはこれらの観測結果を総合し、比熱ピークの温度 (T_m) が $k_B T_m / \mu_B \approx 5 \sim 10 \text{ kG}$ (μ_B はBohr磁子)の磁場に対応することから、通常は常磁性共鳴吸収の原因となる局在電子スピンの、極低温では負の交換相互作用を介して、反強磁性的規則配列に転移するものと推測した。そのような場合、同じ磁氣的欠陥によるスピン・グラス的寄

Fig.9 Dependence on heat treatment temperature of the linear γ term and of the peak height for glassy carbon, implying the common origin of them.

与から比熱の線形項 γT を生ずることが可能であり、説明のすじ道はつながる。磁場によるピーク位置のシフトは、スピン整列に対する温度の効果とのせめぎ合いの結果であろう。反強磁性と判断した根拠は、ピークの低温側の変化が T^3 に比例すること、また数多い事例ではないが、高磁場域で測定された $\text{HTT} = 700^\circ\text{C}$ のアンスラセン炭の低温帯磁率が、 $\Theta = -0.8\text{K}$ の Curie-Weiss 型温度依存を示すこと等である⁴⁰⁾。

彼の算定によれば、全局にスピンの約 1/4 が極低温ピーク、残りが線形項 γT の形成に関わっているという。普通の意味での不完全構造は当然 HTT の低下とともに一意に増大するが、異常比熱の原因となる磁氣的欠陥はその全部ではなく、Fig.9 のように複雑に増減する。たとえば σ トラップ・モデルとの関連でいうと、スピンを持つのは電気的中性の欠陥だけで、 π 電子を収納してしまった欠陥は、イオン化散乱中心として伝導には関与するが磁性は示さない。また、反強磁性体では隣接スピンの反平行という条件があるため、不規則分布から出発してドメインを造ってゆくと境界領域に不整合が生じ、そこは線形項 γT を担うスピン・グラス状態となって、ピーク形成には寄与しないと考えられる。

炭素の構造欠陥に局在するスピンの反強磁性的配列に対する直接の証明、たとえば中性子回折による構造解析とか、帯磁率の温度依存測定による負の Curie 点の確認等は、いろいろ実験上の困難もあってまだ行われていない。上述の話はすべていわば傍証であるが、それらをたどって行くと、同じ結論に収束するという Mrozowski の見解は穏当のように思える。前節の負磁気抵抗もそうであったが、代表的結晶相である黒鉛のバンド構造の、物性論の正統的手法による解析、またそれを土台とする電子過程の記述を中心に進められて来た在来の研究から、欠陥構造をむしろ炭素の特徴とみなし、それをターゲットとして真正面にすえる新しい研究が台頭しつつある。話はまだ多分に大づかみであり、今後はさまざまな物性に応じた欠陥の種別の同定というような、より精緻な研究の発展が望まれる。

6. 結 言

まったく触れなかった問題として、黒鉛の超高磁場における電荷密度波相転移の問題があるが、関係の論文を参照されたい⁴¹⁾。熱物性への言及がやや足りなかったが、先年亡くなった Kelly の著書に詳しい記述がある⁴²⁾。GIC の物性は黒鉛研究のいわば extension として展開された重要な分野であるが、一緒に扱うには膨大過ぎるので除外した⁴³⁾。その点フラーレン関係も同じ事情であるが、ひとりのフイーバーがどうやら静まる兆しをみせているこれからが、むしろ本番になるのではないかというのが、筆者の率直な感想である。

この総説は、学振興第 117 委員会の特別シンポジウムにおける講演のドラフトに、若干手を加えてまとめたものである。稿を終えるに当たり、筆者の長年の研究活動にご協力願った、日大理工学部を中心とする多くの共同研究者の方々、また公私両面にわたる接触を通して種々啓発して戴いた Mrozowski 教授、Dresselhaus 夫妻、McClure 教授、故水島三知教授、杉原硬博士その他の先輩、友人各位に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) 都竹卓郎, 炭素 1994 [No.164] 241.
- 2) K. Sugihara, H. Oshima, K. Kawamura and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **43** (1977) 1664.
- 3) V. A. Kozlov and E. F. Nagaev, *JETP Letters* **13** (1971) 443.
- 4) Y. Hishiyama and A. Ono, *Carbon* **23** (1985) 445.
- 5) K. Sugihara, Y. Hishiyama and A. Ono, *Phys. Rev.* **B34** (1986) 4298.
- 6) D. T. Morelli and C. Uher, *Phys. Rev.* **B31** (1985)

- 6721.
- 7) W. Primak and L. H. Fuchs, *Phys. Rev.* **95** (1954) 407.
 - 8) W. Primak, *Phys. Rev.* **103** (1956) 544.
 - 9) たとえば I. L. Spain, Proc. Internat. Conf. on Semimetals & Narrow-gap Semiconductors, Dallas, p.177, Pergamon (1971) .
 - 10) S. Ono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **40** (1976) 498.
 - 11) K. Kawamura, Y. Ouchi, H. Oshima and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **46** (1979) 578.
 - 12) K. Matsubara, K. Sugihara and T. Tsuzuku, *Phys. Rev.* **B41** (1990) 969.
 - 13) R. Clark and C. Uher, *Adv. Phys.* **33** (1984) 469; および K. Noto and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35** (1973) 1629.
 - 14) K. Kobayashi, K. Sugihara, H. Oshima and T. Tsuzuku, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 4393.
 - 15) G. Wagoner, *Phys. Rev.* **118** (1960) 647.
 - 16) J. W. McClure and Y. Yafet, Proc. 5th Carbon Conf. Vol.1, Pergamon, p.72 (1962) , and Solid State Physics Vol.14, Academic, p.2 (1963.)
 - 17) K. Matsubara, T. Tsuzuku and K. Sugihara, *Phys. Rev.* **B44** (1991) 11845.
 - 18) G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **140** (1965) 402.
 - 19) S. Mrozowski, *Carbon* **3** (1965) 305.
 - 20) Y. Kazumata, *J. Phys. Chem. Solids* **44** (1983) 1023.
 - 21) A. S. Kotosonov, *Sov. Phys.-JETP* **66** (1987) 1068; *Carbon* **26** (1988) 735.
 - 22) A. A. Bright, *Phys. Rev.* **B20** (1979) 5142.
 - 23) S. Mrozowski, *J. Low Temp. Phys.* **35** (1979) 231.
 - 24) I. C. Lewis and L. S. S inger, Chem. & Phys. Carbon Vol.17, Dekker, p.1 (1979) .
 - 25) K. Yazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **26** (1969) 1407.
 - 26) E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello and T. V. Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 613.
 - 27) Y. Koike, S. Morita, T. Nakanomyo and T. Fukase, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 713.
 - 28) L. Piraux, B. Nisten, J-P Issi, J. F. Mareche, E. McRae, *Solid State Commun.* **55** (1985) 517.
 - 29) L. Piraux, V. Bayot, J-P Michenaud, J-P Issi, J. F. Mareche, E. McRae, *Solid State Commun.* **59** (1986) 711.
 - 30) L. Piraux, V. Bayot, X. Gonze, J-P Micheraud, J-P Issi, *Phys. Rev.* **B36** (1987) 9045.
 - 31) N. B. Brandt, V. A. Kul'bachinski, O. M. Nikitina and S. M. Chudinov, *Sov. Phys.-Solid State* **29** (1987) 151.
 - 32) V. Bayot, L. Piraux, J-P. Michenaud and J-P. Issi, *Phys. Rev.* **B40** (1989) 3514.
 - 33) V. Bayot, L. Piraux, J-P. Michenaud, J-P. Issi, M. Leraurain and A. Moore, *Phys. Rev.* **B41** (1990) 11700.
 - 34) たとえば J. Robertson, *Advances in Physics* **35** (1986) 317.
 - 35) S. Kunugiyama, K. Kawamura and T. Tsuzuku, *Appl. Phys. Commun.* **1** (1981) 71.
 - 36) B. J. C. Van der Hoeven and P. H. Keesom, *Phys. Rev.* **130** (1963) 1318.
 - 37) P. Delhaes and Y. Hishiyama, *Carbon* **8** (1970) 31.
 - 38) K. Kamiya, S. Mrozowski and A. S. Vagh, *Carbon* **10** (1972) 267.
 - 39) A. S. Vagh and S. Mrozowski, *Carbon* **11** (1973) 151; **13** (1975) 301; **14** (1976) 211; **16** (1976) 163.
 - 40) G. Blondet-Gonte, P. Delhaes and M. Daurel, *Solid State Comm.* **10** (1972) 819.
 - 41) S. Tanuma, Y. Onuki, R. Inada, A. Furukawa and Y. Iye, Phys. in High Magnetic Fields (Springer) , p.316 (1981) ; K. Sigihara, *Phys. Rev.* **B29** (1984) 6722, およびその引用文献.
 - 42) B. T. Kelly, Physics of Graphite, Applied Sci., London, (1981) .
 - 43) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **30** (1981) 139.