

Graphite Acceptor CompoundsのDHVA効果と輸送現象

松下電器材料研究所 杉原 硬

§1. 序論

グラファイト層間化合物(GIC)の層面内とC軸に平行な比抵抗の値を、 ρ_a, ρ_c とすると、抵抗比 ρ_c/ρ_a の間に次の関係が存在する。¹⁾

$$(\rho_c/\rho_a)_{GAC} \gg (\rho_c/\rho_a)_{graphite} \gg (\rho_c/\rho_a)_{GDC} \quad (1.1)$$

ここで、GACは Graphite Acceptor Compounds, GDCは Graphite Donor Compoundsをしめす。このことから推察されるように GACは Graphite, GDCに比してより二次元的性格が強い物質であり、これは他の実験からも支持されている。

Simon等は、GACの一つである $C_{8n}HNO_3$, ($n=2,3,4$) のフェルミ面についての知見を得るために、Magneto-thermal Oscillation (MTO)の実測を遂行して興味のある結果を報告している。^{2,3)}

GACを記述するのに便利なモデルが Blinowski-Rigaux等によって提唱されている。^{4,5)} それによると、 $n=2$, 即ち第2ステージの $C_{16}HNO_3$ のバンド構造は Fig.1 のように与えられる。Fig.2 は、ブリルアン領域であって、独立なエツジ U, U' のまわりに置いた二つの円(半径 k_{f1}, k_{f2})は交わることはない。

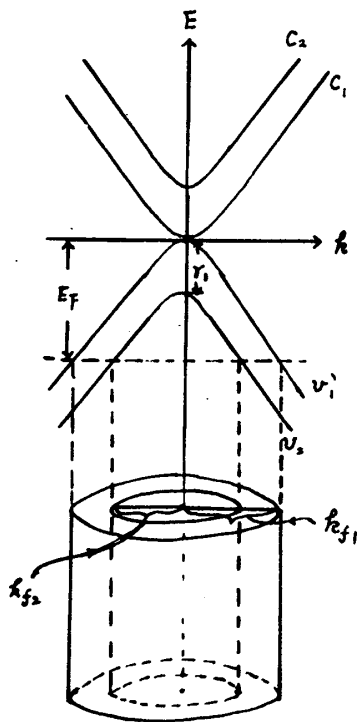


Fig.1 第2ステージのGACのフェルミ面とバンド。

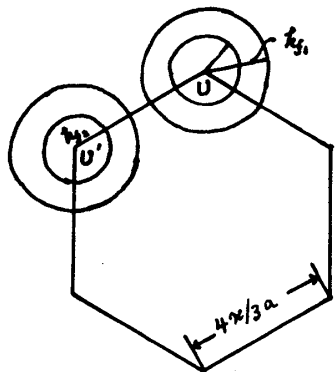


Fig.2 第2ステージGACのブリルアン領域とフェルミ面。
 $a=2.46\text{\AA}$.

MTOは断熱条件においてあらわれる温度の de Haas-van Alphen 効果(DHVA)であるから Fig.1.2 に対応して、二つの周期(大円,小円に対応)が観測される筈である。ところが実際には観測される周期は Fig.1.2 の大円,小円およびそれ等の harmonics から期待されるものと全く異なっており、単純な Blinowski-Rigaux モデルでは説明できないのである。

Simon等は第3,第4ステージについても実験を行っているが、ここでは解析に簡単な第2ステージ化合物のみに注目しよう。

Fuzellier による³⁾ 低湿において Intercalated HNO_3 が グラファイト母体の格子と commensurate な ordering をしめし、単位格子は、グラファイトのそれの 16 倍 ($4a \times 4a$) に拡大され、従って、フリルアン域は $1/16$ の面積に減少するというのである。新しいフリルアン域において k_{f1}, k_{f2} の円を画くと、 k_{f1} の円は隣り同志重なり合い、新しいフェルミ面が形成される。^{2), 3)} これを Fig. 3 にしめた。

新しく現われる軌道 α (lens orbit) は hole-like, β (hexagonal orbit) は electron-like である。 $2k_{f1} > \pi$ であるから、 k_{f1} の大円は重なり合うが、 $k_{f1} + k_{f2} < \pi$ であるから、小円は重ならない。基本周期は Bragg-reflected orbits α と β である。

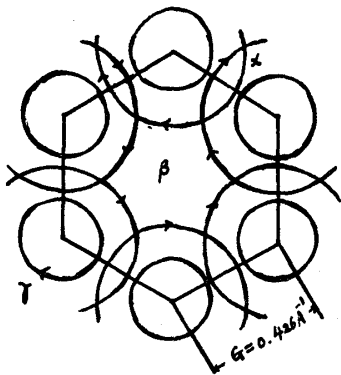


Fig. 3 Intercalant の ordering による $\text{C}_{16}\text{HNO}_3$ のフェルミ面。

基本周期は Bragg-reflected orbits α と β である。それらのハモニクスと互いの組合せにより観測周期が説明される。Fig. 4 は Fig. 3 と関連して

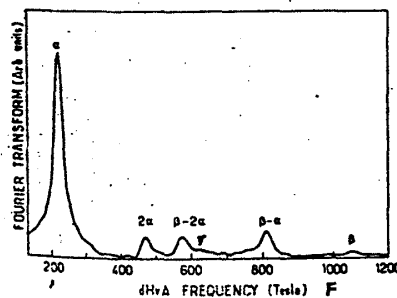
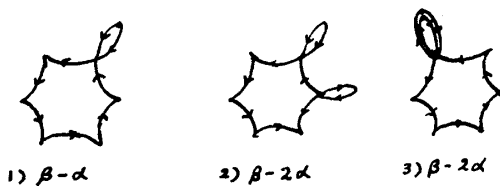


Fig. 4 $\text{C}_{16}\text{HNO}_3$ の MTO の周波数 F

DHVA 周波数とそれらの Intensities である。 § 2 において、各周波数の Intensity を問題にしよう。

§ 2. Magnetic Breakdown が存在するときの DHVA 効果

Fig. 4 に示らわれている、 $\beta-\alpha, \beta-2\alpha$ の周期はそれぞれ、Fig. 3 より次に示されるような軌道に対応していることが分る。



1) $\beta-\alpha$

2) $\beta-2\alpha$

3) $\beta-\alpha$

2 回行つてゐる。以下 Bragg-reflection を BR, Magnetic Breakdown を MB と略記する。

2) は BR を 6 回, MB を 4 回, 3) は BR を 8 回, MB を 2 回行う。2), 3) は同じ周期を与えながら Intensity とは異なる差を生ずる。

他の軌道についても同様である。例えは α は 2 回 BR を β は 6 回 BR をする。

このように BR, MB が共存するときの DHVA 効果の表式は通常の場合に比して複雑となり、Falicov-Stachowiak のよりそれに対する理論が与えられている。⁶⁾ われわれは、これを $\text{C}_{16}\text{HNO}_3$ に適用し、Fig. 4 のフリエ変換の強さを理解できようかどうか考えてみたい。Falicov 等によると、MB, BR を考慮したときの単位作務あたりの DHVA 効果を与える自由エネルギーは、つきのごとくに表わされる。⁶⁾

$$F_{osc} = \frac{2m^*}{\pi^2} \sum_j \left(\frac{N_j}{l_j} \right) S^{1/2} m_j^{-3/2} t_j^{-2} (iP)^{n_{ij}} g^{n_{ij}} e^{-m_j t_j / 2\tau} \left(\frac{X_j}{\sinh X_j} \right) \cos \left[A_j(0)/S - \varphi_{j0} - \pi/4 \right], \quad (2.1)$$

MTO を与える ΔT_{osc} は $\Delta T_{osc} = \frac{T}{C} \left(\frac{\partial F_{osc}}{\partial T} \right)_V$ (C: 比熱) なる関係を用いて.

$$\Delta T_{osc} = \frac{T}{C} \frac{4m^* k_0}{\hbar \omega_c} \sum_j \left(\frac{N_j}{l_j} \right) S^{1/2} m_j^{-3/2} t_j^{-2} (iP)^{n_{ij}} g^{n_{ij}} e^{-m_j t_j / 2\tau} \left(\frac{\sinh X_j - X_j \cosh X_j}{\sinh^2 X_j} \right) \cos \left[\frac{A_j(0)}{S} - \varphi_{j0} - \frac{\pi}{4} \right]. \quad (2.2)$$

(γ軌道では特別なことは起らないので (2.1), (2.2) は大円に關係した軌道のみを考えている.)

(2.1), (2.2) に現われる諸量の定義を下記に与える.

- m^* : Fig. 1.2 の大円 (k_{F1} なるフェルミ波数をもつもの) のフェルミ面の有効質量,
- N_j : 軌道 j に寄与する non-identical orbit の数,
- t_j : 大円軌道を周回する周期, したがって $t_j = \frac{2\pi}{\omega_c}$, $\omega_c = \frac{eH}{m^*c}$,
- $S = \frac{eH}{\hbar c}$, $\frac{A_j(0)}{S} = \frac{2\pi F_j}{H}$ (F_j は Fig. 4 の DHVA 周波数),
- m_j : 無次元の有効質量パラメータで τ のように定義される. 軌道 j を周回するに要する時間 t_j (electron-like 軌道と hole-like 軌道とでは符号が異なる) と $t_j = \pm m_j t_j$, τ は "結晶" によって,
- l_j : $\hbar - \epsilon = \tau$ の次数, τ : Dingle 混雑と $\pi T_0 = \frac{\hbar}{2\pi k}$. τ は "結晶" によって減衰時間,
- $X_j = m_j X_1$, $X_1 = \frac{2\pi^2 k_0 T}{\hbar \omega_c}$,

P, Q はそれぞれ MB, BR の確率に關係する波動関数の振幅である。 Fig. 5 のよう

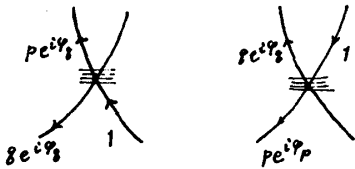


Fig. 5 Magnetic Breakdown junction の振幅と位相.

に振幅 1 の波が MB junction に入射して来て MB, BR を起こして $p e^{i\varphi_p}$ と $q e^{i\varphi_q}$ の二つの波に分れるものとしよう. このとき,

$$p^2 + q^2 = 1, \quad \varphi_p - \varphi_q = (n + 1/2)\pi. \quad (2.3)$$

なる關係が成り $p^2 \equiv P, q^2 \equiv Q$ とおくと. P は MB の確率であるので, $p < q$ となるので,

$$P = e^{-H_0/H}, \quad H_0/H \approx \Delta E^2 / \hbar \omega_c E_F, \quad (\Delta E: \text{エネルギーギャップ}) \quad (2.4)$$

(2.1), (2.2) の n_{ij} は j 軌道での MB の回数, n_{2j} は BR の回数である. 左に述べた 1) $\beta - d$ 軌道では $n_{1j} = 2, n_{2j} = 6$, 2) $\beta - 2d$ 軌道では $n_{1j} = 4, n_{2j} = 6$ である. $(iP)^{n_{ij}}$ と i があはれは i は $\varphi_p - \varphi_q$ なる位相差の元である.

Fig. 4 の基本周波数として lens 軌道 α に $F_\alpha = 235 \text{ tesla}$ を与えれば, $\alpha \rightarrow \beta$ の基本周波数 β に対し $F_\beta = 1014 \text{ tesla}$ が得られる. これは観測値 1040 tesla と良く合っている. γ 軌道の観測値 $F_\gamma = 630 \text{ tesla}$ とあわせて.

$$k_{F1} = 0.265 \text{ \AA}^{-1}, \quad k_{F2} = 0.13 \text{ \AA}^{-1}. \quad (2.5)$$

を得る. 勿論 $2k_{F1} > k_{F2}$, $k_{F1} + k_{F2} < k_{F3}$ を満足している. Table 1 に各軌道の F_j, m_j および (2.1), (2.2) の $(N_j/l_j)(iP)^{n_{ij}} g^{n_{ij}}$ を与えておこう.

Orbit	F_j (Tesla)	m_j	$(N_j/L_j)(ip)^{m_j} g^{2m_j}$	obs. amplitude	Amplitudeの順位
α	235	0.406	$3g^2$	very large	I 値は、 $P \approx 1, Q \ll 1$
2α	470	0.811	$3g^4/2$	small	II と仮定し、Amplitudeは第4欄の因子54詳細は、
$\beta-2\alpha$	570	1.594	$3P^2g^4 - 3P^2g^6$	small	IV
$\beta-\alpha$	805	1.189	$-3P^2g^6$	small	III
β	1040	0.783	g^6	very small	V

Table 1. $C_{16}HNO_3$ の DHVA 周波数と、観測された Amplitude と理論から予期された Amplitude の一覧。

定性的に説明する。Simon 等による $C_{16}HNO_3$ の DHVA 周波数の説明と同様の解釈が田坂、高橋、家らによって $C_{20}S_8Cl_5$ に対してなされていることを付加しておく。(8)

§ 3. Magnetic Breakdown が存在するときの輸送現象

MB, BR が存在するときの DHVA 効果は周期の Amplitude の Intensity が磁場によって大幅に変化する可能性があるのが特に興味深い。一方、ホール係数、磁気抵抗も通常の場合と異なり、磁場変化に多様な様相を期待できる。低磁場では BR 軌道 α, β 等が存在するか H の増大と共に、これらの軌道をまわったキャリアの確率が減少し、MB 軌道へと移って行くであろう。 β 軌道は electron-like であるから磁場の増大により、 β 軌道が寄与しなくなるのは、ホール係数は相対的に減少する条件下では符号まで変化することも知られている。詳しい実験が望まれる。このような場合の Galvanomagnetic Effects の取扱として、Falicov-Sievert の理論がある。(9) GAC への適用に関しては他の機会に譲り置く。

Magnetic Breakdown の理論を適用するには GAC の二次元的性格は格子の結晶性と見なす。

文献

- 1) M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: *Advances in Physics* **30** (1981) 139.
- 2) Ch. Simon, F. Batallan, I. Rosenman and H. Fuzellier: *Phys. Rev.* **23** (1981) 2386.
- 3) I. Rosenman, F. Batallan, Ch. Simon and H. Fuzellier: *Proc. 15th Int. Conf. Physics of Semiconductors, Kyoto 1980*, *J. Phys. Soc. Japan* **49** (1980) Suppl. A 923.
- 4) J. Blinowski and C. Rigaux: *J. Physique* **41** (1980) 667.
- 5) J. Blinowski, N. H. Hau, C. Rigaux and J. P. Vieien: *J. Physique* **41** (1980) 47.
- 6) L. M. Falicov and H. Stachowiak: *Phys. Rev.* **147** (1966) 505.
- 7) A. B. Pippard: *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **256** (1964) 317.
- 8) 田坂新一, 高橋 正文, 家 泰三: 本研究会の報告.
- 9) L. M. Falicov and P. R. Sievert: *Phys. Rev.* **138** (1965) A 88

(2.1), (2.2)において X_j を含む因子, damping factor $e^{-m_j t/\tau}$ が各軌道について大きくは異ならないと仮定すれば、(低温、強磁場条件) Amplitude をまわった主要因子は Table 1 の第4欄のものである。今、十分磁場が強くて MB がかなりの確率で起つていくとすれば ($P \approx 1, Q \ll 1$)、順位は最後の欄のように測定も