

アクセプター-GICの電子構造

東大 物性研

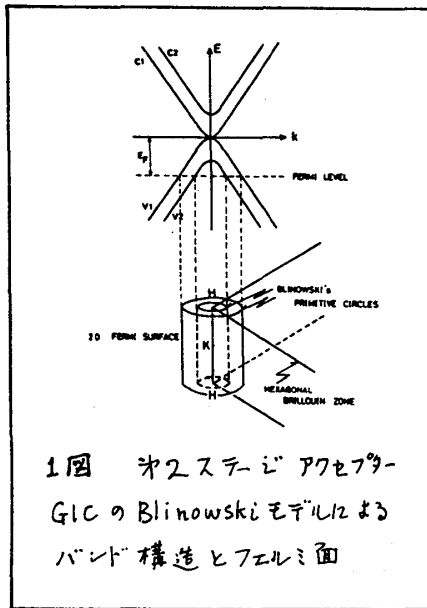
田沼静一, 高橋乙文, 家 泰弘

アルカリ金属をインターカレートしたドナー-GICのフェルミ面は, C軸方向のステージ超格子の逆格子折り畳みによって作られることが, dHVAの実験と γ 比較で主張されている[1][2]。折り畳み前の電子構造としてキャリアのG層分布が均等なリンドバントを用いている点に定量的問題が残るが, C軸に沿うエネルギー分散があり, 超格子折り畳みによっていくつかのフェルミ面が生じ, それがドナー-GICの輸送的性質を支配することは確実と思われる。一方アクセプターGICの場合には, インターカレント層をはさむG層間距離が大きく, C軸方向の伝導度は元のグラファイトに比べて著しく減少し, 相隣るインターカレント層によって隔離されたステージ数の枚数のG層による二次元導体がかなり良い近似を与えると想像される。その場合既知のバンドパラメータをもつ二次元単層グラファイトが n 枚積層した結晶の電子構造を考へなければならぬが, Blinowskiらはインターカレント層を一樣な負電荷層と仮定して, 電荷移動で生じたグラファイトの正孔の層から層に亘る濃度分布に静電遮蔽を考慮したself consistentな計算を行ない, 結局光反射実験のスペクトルの微細構造を帯間遷移の適当と思われるものと同定してインターカレント分子当りの電荷移動量を求め, 従ってフェルミレベルを求めた[3]。この計算によるとブリルアンゾーンのK点(六角頂点)に, フェルミ準位が深ければ, ステージ数 n にひとしい円形フェルミ面が生ずる。最も簡単な場合の $n=2$ ステージでは2個のフェルミ面しか生じないが, dHVA効果からは一般に2種よりは多い種類の振動数が観測される。このことを理解するためにはC面内に規則的に分布したインターカレント分子の負電荷の超格子によってC面逆格子の新しいブリルアンゾーンに折り込む考へ方——インターカレントのポテンシャルからのブラッグ反射によるBlinowskiフェルミ面の分裂——を試みるのが自然である。

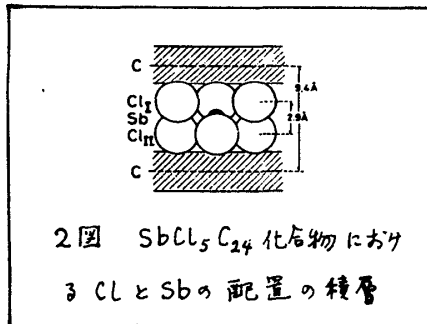
仏のエコール・ノルマル(Batallan)のBokらは初め, 自由正孔内の超格子境界線との交叉によるフェルミ面の分裂をMagnetothermal Oscillationの実験と合せる方法を主張した[4]。しかしこれはグラファイトの π バンドの性質を無視し, また電荷移動を1と置くなど無理な点が目立つた。同じグループのSimonらは最近 HNO_3 -GICの $n=2$ ステージについてBlinowskiフェルミ面の面内超格子折り込みによるMTOの実験の解釈を示した[5]。これは興味深い方法であることは前述したが, HNO_3 -GICはインターカレントの規則配列が素地のグラファイト面の炭素原子の配列とcommensurateではないし, インターカレートした分子の溶体が結晶生成当時と数日大気中に放置した後で異なるという複雑な問題がある。Simonらは HNO_3 分子の作る面内超格子ブリルアンゾーンについては一義性の希薄な仮定の形体系法を用いており, フェルミ面の導出の出発点に疑問が存在している。母結晶のグラファイトのフルアンゾーンとincommensurateなインターカレントのブリルアンゾーンを出発点として折り畳みを行うならば極めて複雑で見通しづらくいことになる。

現在アクセプター-GICでグラファイトとcommensurateなインターカレント配置を有す

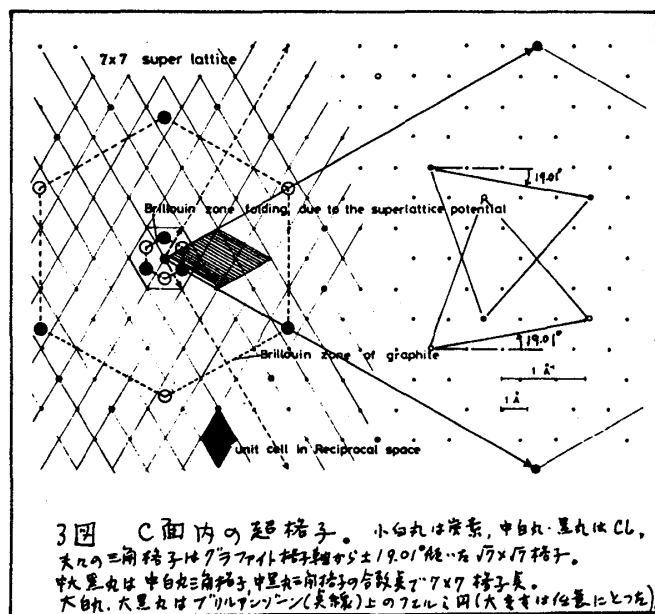
るものはあまり知られていないが、最も明かなのは $SbCl_5-GIC$ オクステラジ、即ち $SbCl_5C_{24}$ である。これらは Simon と同巧であるが、対象として整合性の確立しているこの化合物について dHVA の実験を行ない、その周期からフェルミ面を解析した。



1図 オクステラジ アクセプター GIC の Blinowski モデルによるバンド構造とフェルミ面



2図 $SbCl_5C_{24}$ 化合物における Cl と Sb の配置の積層



3図 C 面内の超格子。小白丸は炭素、中白丸・黒丸は Cl、大丸の三角格子はグラファイト格子軸から ±19.01° 傾いた $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ 格子。中丸・黒丸は中白丸三角格子、中黒丸三角格子の合成長で $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ 格子長。大丸・大黒丸はブリルアンゾーン(実数系)上のフェルミ面(大黒丸は位置にとつた)

1図にオクステラジのアクセプター GIC の Blinowski モデルのエネルギーバンドを示す。バンドは充満帯・伝導帯とも2個生じ $k=0$ 付近以外は k -linear で平行である。充満帯に図示のごとくフェルミ準位が位置し、ブリルアンゾーンの縦 HKH 線を中心として2個の同心円筒のフェルミ面が生ずる。外側、内側の円をそれぞれ、オク基本円と呼んでおく。これら基本円の半径 k_F およびフェルミエネルギー E_F は Blinowski モデルで以下のように表わされる。

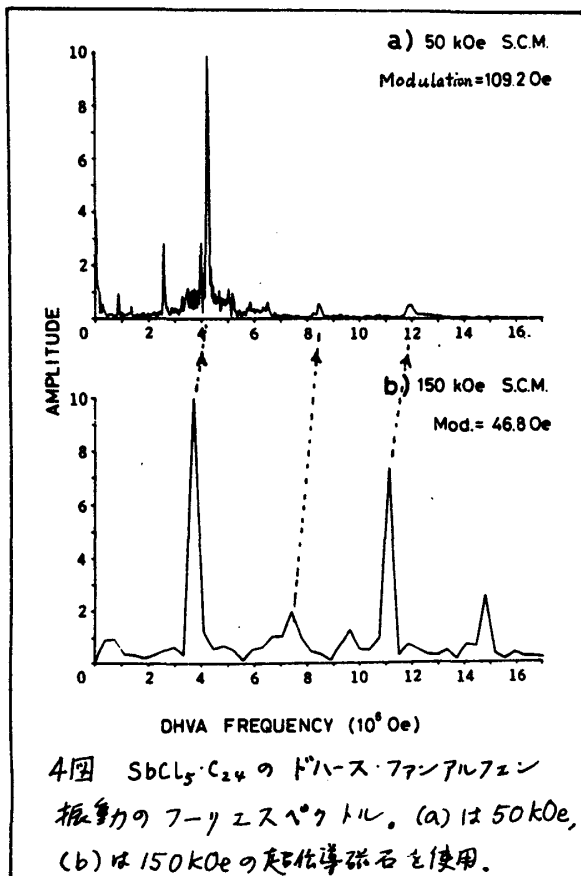
$$k_F = \frac{1}{3\gamma_0 b} \sqrt{(2E_F \pm \gamma_1)^2 - \gamma_1^2},$$

$$E_F = \gamma_0 \left(\frac{\sqrt{3}\pi f}{2\ell} \right)^{1/2},$$

ただし γ_0, γ_1 は夫々同一および隣接 G 層の隣接炭素間の重畳積分、 f はインターカレント当りの電荷移動率、 $b = 1.42 \text{ \AA}$ 、 $\ell = 12$ である。

$SbCl_5C_{24}$ のインターカレントの姿体を層平行方向から見ると2図のごとくであることが報告されている[6]。これを面垂直方向から見ると、2図の Cl_I 層は3図の小丸のごとく炭素原子軸から +19.01° 回転した三角格子を組み、 Cl_{II} 層は3図の小黒丸のごとく -19.01° 回転した三角格子を組み、夫々の三角内に7個の炭素原子を収容する、即ち $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ 超格子をつくる。 Cl_I, Cl_{II} 合せて49炭素原子を収容する 7×7 超格子をつくることがX線回折の解析から報告されている[7]。これは非常に大きい commensurate 超格子で、逆格子空間でブリルアンゾーンは3図の大きい点線六角から小さい六角に変わる。そしてフェルミ面の位置は大六角の頂角から小六角の頂角に移る、これが超格子の折り込み効果である。もしフェルミ面直径が超格子ブリルアンゾーンの小六角辺長より大さければ各頂角の面は互に交叉し、フェルミ面は分裂する。そのようなことが起れば、2種類より多い dHVA 振動数は、分裂した

3個以上の新しいフェルミ面によって理解される可能性が生じてくる。SbCl₅·C₂₄のdHVA効果の振動数のフーリエスペクトルは4図のごとく



果の振動数のフーリエスペクトルは4図のごとくで、b)は150kOe超伝導磁石による測定であるが、a)では見えな^い15×10⁶Oeの振動が見えるが、スペクトルが粗く、また磁場プローブの精度が良くないので振動数の値の確度は悪い。これから1表のた二欄の振動数値とその振幅相対値がえられる。

Obs.	Fourier Intensity *	Cal. (1)	f=0.57
0.309		δ 0.29(Lh)	
0.862		γ 0.73(Ue)	
2.56		β 3.14(Uh)	β=γ2.85
3.98			α=δ3.89
4.22	10	α 4.18(Le)	
4.42			
8.47	2	2α 8.36	5.95(Lp)
11.9	8	3α12.54	11.9(Up)
15.2 *	3	4α16.72	

1表 SbCl₅·C₂₄の

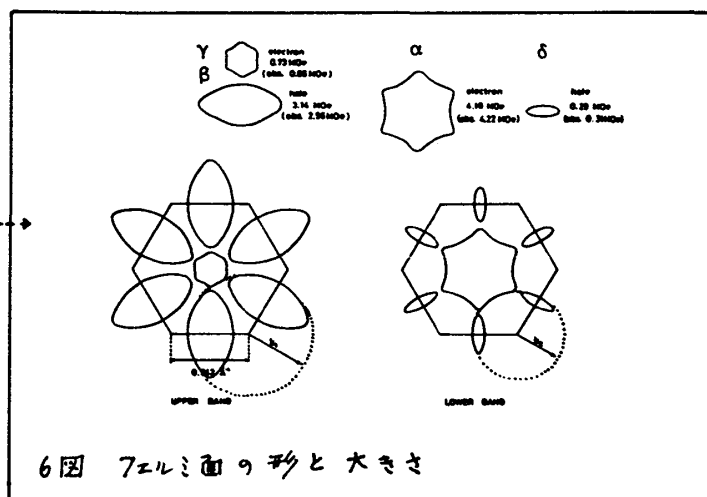
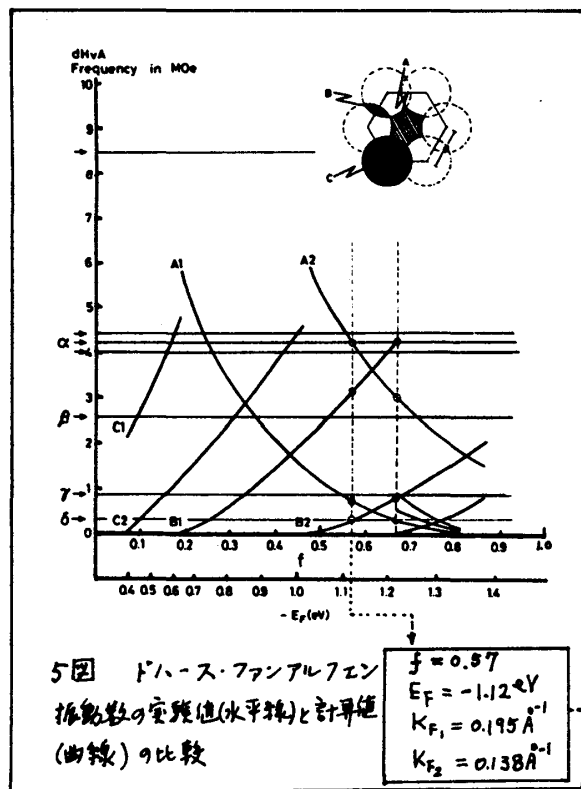
ドハース・ファンアルフェン

振動数の実測値

と計算値の比較

単位は MOe.

Ue : electron orbit (Upper band)
Le : : (Lower band)
Uh : hole orbit (Upper band)
Lh : : (Lower band)
Up : primitive circle orbit (Upper band)
Lp : : (Lower band)
* Data of 150kOe SCM



上述のようなフェルミ面構築の具体的方法として、5図に示すやり方を試みた。即ち1表の左欄のdHVA振動数と5図縦軸に水平線で画き、横軸には電荷移動率fを変数として、基本円C₁, C₂の面積の变化から生ずるdHVA振動数の

変化を計算する。(フェルミ面の面積 $S[A^2]$ と dH/dA または MTO の振動数 $F[\text{Moe}]$ の間には, $F = 99.5 S$ の関係がある。) $f \approx 0.2$ で C_1 の四辺が重なり, 交差のバンド同士のギャップを生じ, 5 図の B (あるいは 6 図の β) のようなレンズ形の正孔面と, A (あるいは 6 図の γ) のような六角形の電子面とに分裂する。 $f \approx 0.47$ で C_2 の基本図に ついても 6 図 δ , α のように分裂する。水平線群と曲線群が一致した振動数値群を与えるような f 値をさがすと, $f = 0.57$ と $f = 0.67$ にかなり一致のよい縦交線の傾斜を見出すことができる。

1 表に $f = 0.57$ を採ったときの振動数の計算値を示す。 α , δ の計算と実験値の一致は非常に良い。 β , γ についてはそれぞれでもない。高調波 2α , 3α , 4α のうち 2α と 4α は実験の振動数とかなり良く合う。 11.9 MOe は振幅が大きい, 右欄の基本図の計算値とかなりである。これは 6 図の k_1 を半径とした直線の円の面積であって, β の磁気閉通の結果生ずるものである。これが実現するならば β と γ といった磁気閉通軌道は期待されるべきで,むしろ β のものより実験値に合っている。一方 k_2 を半径とする磁気閉通円 5.95 MOe は実験では 4 図で見てもあまり明かではない。upper band の π 波動関数は対称でインターカレントのポテンシャルは γ の lower band の方が弱く, 磁気閉通し易いであろう。 $f = 0.67$ については全般的に, より悪いフィットしかえられまいので, $f = 0.57$ を採る。

一方 $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_{24}$ の場合を含め一般に, インターカレントは只一種の超格子構造のみをとるのではなく, いくつかの非均一なドメインに分れるという G. Dresselhaus の指摘があり, 電顕観察をしたところからドメイン構造 (但しドメインサイズは数 μm 以上) をしており, 観測された振動のいくつかは他種のドメインから由因するという可能性もある。したがって平均の f 値が 0.57 とは異なってくるのが考えられる。これは今後の問題として残っている。

References

- [1] K. Higuchi, H. Suematsu and S. Tanuma: J. Phys. Soc. Jpn., 48 1532 (1980).
- [2] G. Dresselhaus, S. Y. Leung, M. Sayegan and T. C. Chieu: Synthetic Metals 2 321 (1980).
- [3] J. Blinowski: Synthetic Metals 2 297 (1980); N. H. Hau, J. Blinowski and C. Rigaux: Synthetic Metals 3 99 (1981).
- [4] F. Batallan, J. Bok, I. Rosenman and J. Melin: Phys. Rev. Lett. 41 330 (1978).
- [5] C. Simon, F. Batallan, I. Rosenman and H. Fuzellier: Phys. Rev. 23 2836 (1981).
- [6] J. Melin: These, L'universite de Nancy (1976).
- [7] J. Melin and A. Herold: Carbon 13 357 (1975).