

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 に比べてより=次の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) の実験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, フリルアン域であって, 独立なエツレ U, U'

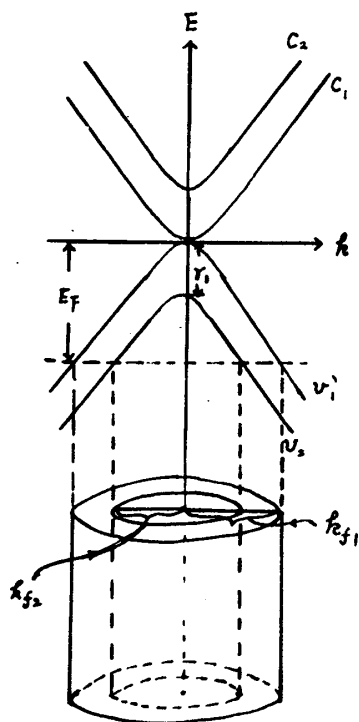


Fig. 1 第2ステージ GAC のフェルミ面とバンド。

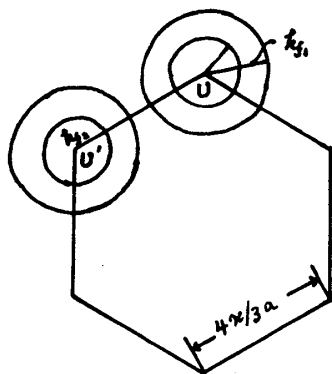


Fig. 2 第2ステージ GAC のフリルアン域とフェルミ面。
 $a=2.46 \text{ \AA}$.

のまわりに画いた二つの円 (半径 k_{f1}, k_{f2}) は交わることはない。

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, 小円に対応する) 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 によると,³⁾ 低温において Intercalate 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、ブリルアン域は $1/16$ の面積に減少するというのである。新しいブリルアン域において k_{f1} , k_{f2} の円を描くと、 k_{f1} の円は隣り同士重なり合い、新しいフェルミ面が形成される。^{2), 3)} これを Fig. 3 に示した。

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、 $k_{f1} + k_{f2} < \pi$ であるので、小円は重ならない。基本周期は Bragg-reflected orbits α と β である。

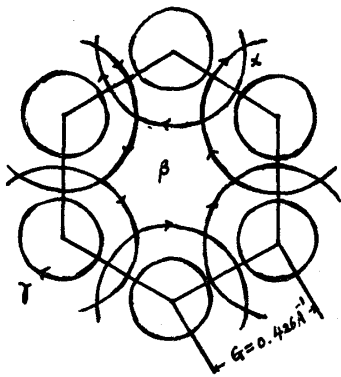


Fig. 3 Intercalate の ordering による $\text{C}_{16}\text{HNO}_3$ のフェルミ面。

基本周期は Bragg-reflected orbits α と β である。それらのハー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

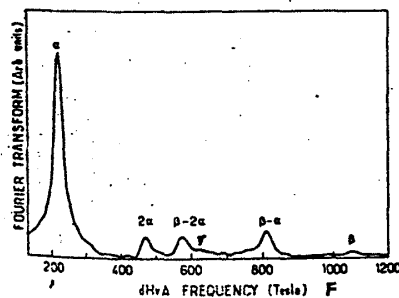
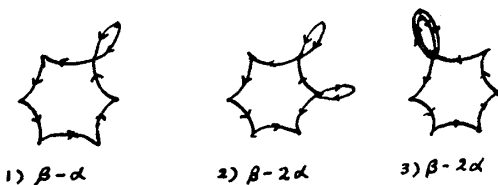


Fig. 4 $\text{C}_{16}\text{HNO}_3$ の MTO の周波数 F

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 に示されている、 β - α , β -2 α 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) β - α

2) β -2 α

3) β - α

2 回行っている。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) は同じ周期を与えるが Intensity としては異なる寄与をする。

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。

このような BR, MB が存在するときの DHVA 効果の表式は通常の場合に比して複雑となり、Falicov-Stachowiak に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 のフーリエ成分の強さを理解できようかどうか考えてみる。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、つきのように表わされる。⁶⁾

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

MTD も与える 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.

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

(γ軌道では特別なことは起らないので (2.1), (2.2) は大円に属する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_l : 大円軌道を周回する周期, すなわち $t_l = \frac{2\pi}{\omega_c}$, $\omega_c = \frac{eH}{m^*c}$,
- $S = \frac{eH}{\pi c}$, $\frac{A_j(0)}{S} = \frac{2\pi F_j}{H}$ (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, 次のように定義される. 軌道 j を周回する要する時間 t_j (electron-like 軌道と hole-like 軌道とでは符号が異なる) と $t_j = \pm m_j t_l$ と結ばれている,
- l_j : ハーモニックの次数, τ : Dingle 混雑と $\pi\tau_0 = \frac{\hbar}{2\pi k}$ と結ばれている減衰時間,
- $X_j = m_j X_1$, $X_1 = \frac{2\pi^2 k_0 T}{\hbar \omega_c}$,

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

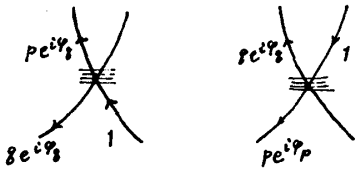


Fig. 5 Magnetic Breakdown junction の振幅と位相.

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 $g e^{i\varphi_g}$ の二つの波に分れるものとしよう. このとき,

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

なる関係が成り立ち $p^2 \equiv P$, $g^2 \equiv Q$ とおくと, P は MB の確率であって, よく知られているごとく,

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

(2.1), (2.2) の n_{lj} は j 軌道での MB の回数, n_{2j} は BR の回数である. たとえば, 既に述べた 1) β - α 軌道では $n_{1j} = 2$, $n_{2j} = 6$, 2) β -2 α 軌道では $n_{1j} = 4$, $n_{2j} = 6$ である. $(ip)^{n_{lj}}$ と i があらわされるのは $\varphi_p - \varphi_g$ なる位相差のちからである.

Fig. 4 の基本周波数として lens 軌道 α に $F_\alpha = 235 \text{ tesla}$ をおきかせると, もう一つの基本周波数 β に対して $F_\beta = 1014 \text{ tesla}$ 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 $F_\gamma = 630 \text{ tesla}$ とおきかせ.

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

を得る. 勿論 $2k_{F1} > k_{F2}$, $k_{F1} + k_{F2} < k_F$ 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 $(N_j/l_j)(ip)^{n_{lj}} g^{n_{lj}}$ を与えておこう.

Orbit	F_j (Tesla)	m_j	$(N_j/L_j)(ip)^{m_j} g^{m_j}$	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 の図より
$\beta-2\alpha$	570	1.594	$3p^2g^6 - 3p^2g^8$	small	IV
$\beta-\alpha$	805	1.189	$-3p^2g^6$	small	III 詳細は、
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る Amplitude の変化。

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畑・高橋家によって $C_{24}S_8Cl_8$ に対してなされていることを付け加えておこう。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ため非常に興味深い。一方、ホール係数、磁気抵抗も通常の場合と量なり。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、これらの軌道を占めるキャリアの確率が減少し、MB 軌道へと移っていくであろう。 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 の取扱くいて、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たい。

Magnetic Breakdown の理論を適用するには GAC の二次元的性格は格子の系統と云えよう。

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. Vieren: *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) 田畑新一, 高橋 文彦 著 34: 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 を与える主要因子は 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実測も