

## グラファイト層間化合物における層間電子分布と物性

山口大工    嶋村修二    東北大理    森田章

層間吸着される原子、分子の種類の豊富さと、ステージ数に応じて異なった組成比の化合物が存在することから、グラファイト層間化合物といっても実に様々の種類のものがある。しかし、層間吸着された原子あるいは分子の層間での配列、構造等が良くわかっていゝものは比較的少ない。そのため、電子構造の理論的研究は  $\text{CaK}$  の様に結晶構造が知られているものから手をつけられ、最近  $\text{C}_{12n}\text{M}$  ( $n \geq 2$ ,  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 等の高ステージ化合物についてもバンド計算が行なわれる様になった。<sup>1)</sup> 高ステージ化合物の電子構造に関する興味の一つは、層に垂直方向の電荷分布がどうなっているかにある。この問題は、ステージ秩序の安定性にも関係し、種々の電子的性質を理解する上で重要である。

$\text{C}_{12n}\text{Cs}$  ( $n \geq 2$ ) における Cs のナイトシフトの測定によると、Cs 原子はほぼ完全にイオン化している。それ故、アルカリ原子の価電子は母体のグラファイト層の  $\pi$  バンドに収容されるとして、グラファイト層の電子がアルカリイオン層をスクリーンする結果、電子の層間分布がどの様になるかを計算してみる。アルカリイオン層は層方向に正電荷を一様化したシートと考え、計算を次の手順で行なう。<sup>2)</sup>

i) まず、アルカリイオン層から  $j$  番目のグラファイト層には、アルカリ原子から供給された電子のうち  $f_j$  の割合の電子が収容されるとする。そのとき、 $j$  番目の層のハミルトニアン  $H_j$  と、元の二次元グラファイトのハミルトニアン  $H_0$  と、アルカリイオン層及び供給された電子によるポテンシャル  $V_j$  に分けて、

$$H_j = H_0 + V_j \quad (1)$$

と表わす。電子状態は、層に垂直方向の分極を考慮するため、炭素の  $2p_z$  軌道と  $2s$  軌道から成る分極した原子軌道  $\chi_j(\vec{r}) = (1 + \lambda_j)^{-\frac{1}{2}} \{ \chi_{2p_z}(\vec{r}) + \lambda_j \chi_{2s}(\vec{r}) \}$  を用いて Tight-binding 法で記述する。分極の程度  $\lambda_j$  は、

$$\lambda_j = \frac{\langle \chi_{2s} | V_j | \chi_{2p_z} \rangle}{-\Delta E} \quad (2)$$

によって与える。 $\Delta E$  はグラファイトの電子構造から  $5\text{eV} \sim 10\text{eV}$  の値を与つ。

ii). ポテンシャル  $V_j$  は  $\{f_j\}$  及び他の層の電子状態に依存しているので、 $\{V_j\}$  とコンシステントに求める必要がある。そのため、それぞれの層に対して他の層の影響によるポテンシャルのシフトを取り入れて、各層のフェルミ準位が一致する条件を用いて最終的に  $\{f_j\}$ ,  $\{V_j\}$ ,  $\{\lambda_j\}$  等を決定する。

以上の様にして計算された層間電子分布  $\{f_j\}$  と各層のフェルミエネルギー  $\{\mu_j\}$  は表 1 に示されている (図 1 参照) が、アルカリ原子から供給された電子の 90% 以上が、アルカリイオン層に隣り合ったグラファイト層 ( $j=1$ ) に局在する特徴的な分布となる。この

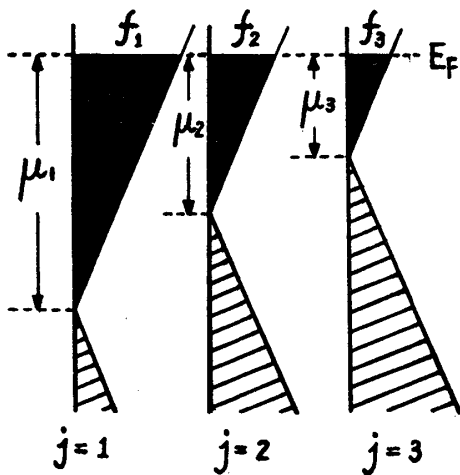


図1. 表1に与えた物理量の模式図  
各グラファイト層の状態密度は、フェルミ  
エネルギー近くで、エネルギーに比例している。

様分布は最近の実験から示唆されて  
いる分布と一致している。

Suganuma<sup>3)</sup>は、電子比熱係数の  
測定値と電子分布の観点から解析して、  
アルカリイオン層に隣り合ったグラフ  
ァイト層に電子が局在するモデルが  
のステージ依存性を良く説明できるこ  
とを指摘している。このモデルでは、  
γはアルカリ原子濃度按比例して増加する。  
表1の結果を用いて計算されたγは、図2に示され  
ている様に上記の振舞をほぼ再現する。

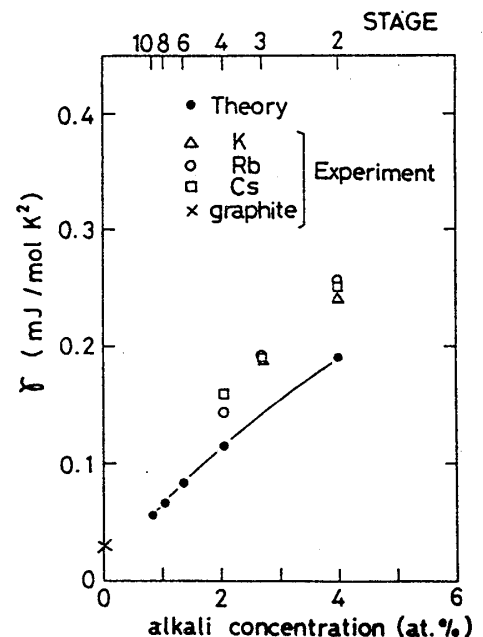
アルカリ原子が挿入された化合物では、才5ス  
テージ当りで層に沿った方向の電気抵抗が極小にな  
る。Pietronero<sup>5)</sup>は、単一グラファイト層がフェルミ  
エネルギーに依存しない良伝導性をもつことを示し  
ているが、化合物中では μ≒0.1 eV のグラファイト  
層に対してその様な良伝導性が期待される。それ故、  
表1から j=1, 2 の層が電気伝導に大きな寄与をす  
るとすれば、才5ステージ近くで抵抗極小が生じる  
ことになる。

ド・ハース・ファン・アルフエン周期とフェル  
ミ面の対応については、Blinowski と Rigaux<sup>6)</sup> のバンド  
モデルがよく用いられている。才3と才4ステージ

| stage<br>n | layer<br>j | $f_j$         | $\mu_j$ (eV)  |
|------------|------------|---------------|---------------|
| 4          | 1          | 0.923 - 0.943 | 1.011 - 1.121 |
|            | 2          | 0.077 - 0.057 | 0.297 - 0.256 |
| 6          | 1          | 0.919 - 0.939 | 1.009 - 1.019 |
|            | 2          | 0.062 - 0.047 | 0.266 - 0.232 |
|            | 3          | 0.019 - 0.014 | 0.148 - 0.127 |
| 8          | 1          | 0.918 - 0.939 | 1.008 - 1.019 |
|            | 2          | 0.061 - 0.044 | 0.264 - 0.225 |
|            | 3          | 0.014 - 0.012 | 0.127 - 0.117 |
|            | 4          | 0.007 - 0.005 | 0.090 - 0.076 |
| 10         | 1          | 0.918 - 0.939 | 1.008 - 1.019 |
|            | 2          | 0.060 - 0.044 | 0.262 - 0.225 |
|            | 3          | 0.014 - 0.010 | 0.127 - 0.107 |
|            | 4          | 0.005 - 0.005 | 0.076 - 0.076 |
|            | 5          | 0.003 - 0.002 | 0.059 - 0.048 |

表1. 電子分布  $f_j$  ( $j=1$ ) と フェルミ  
エネルギー  $\mu_j$ .

図2. 電子比熱係数のステージ依存性。

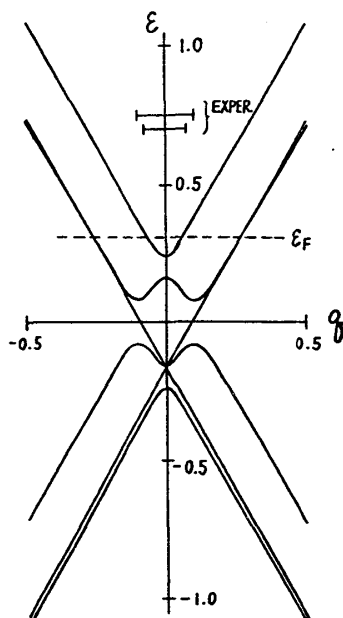


の場合のバンド構造は図3に示されている。実測されている周期は、わずかの電子が分布している  $j \geq 2$  の層の電子状態からほとんど構成されるフェルミ面と対応している。図3ではアルカリイオン層をほくむグラフアイト層の間の相互作用が無視されているが、この相互作用を考慮した場合の周期の計算値は表2に示されている。アルカリイオン層に隣り合ったグラフアイト層のバンドに対応する周期は、アルカリイオン層の影響によって電子が散乱されやすいことから、まだ観測されていないと思われる。

この様に、電子比熱等には主にアルカリイオン層に近い層上の電子が関与し、量子振動現象等にはアルカリイオン層から離れた層上の電子が関与していると考えられる。

- 1). M.S. Dresselhaus & G. Dresselhaus : Adv. Phys. 20 (1981) 139.
- 2). S. Shimamura & A. Morita : to be published in J. Phys. Soc. Jpn 51 (1982) No.2.
- 3). M. Suganuma, T. Kondow & U. Mizutani : Phys. Rev. B 23 (1981) 706.
- 4). E. Marée, D. Billaud, J.E. Mareche & A. Herold : Physica B 99 (1980) 489.
- 5). L. Pietronero, S. Strässler, H.R. Zeller & M.J. Rice : Phys. Rev. B 22 (1980) 904.
- 6). J. Blinowski & C. Rigaux : J. Physique 41 (1980) 667.
- 7). K. Higuchi, H. Suematsu & S. Taruma : J. Phys. Soc. Jpn 48 (1980) 1532.

STAGE 3



STAGE 4

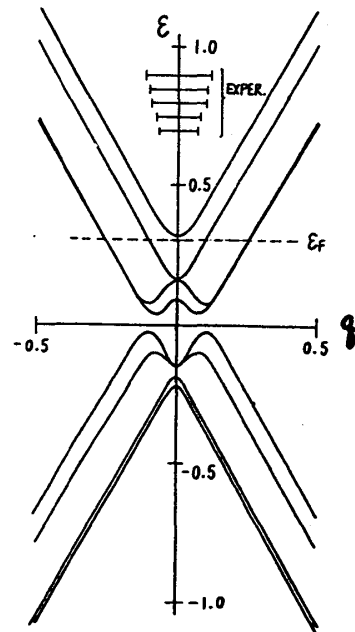


図3. フェルミ準位近くのバンド構造

表2. (実験値は ref. (7) から引用)

de Haas-van Alphen period ( $10^{-7}$  Oe $^{-1}$ )  
& cyclotron mass ( $m^*/m$ , in parentheses)

| n = 3      |                | n = 4      |         |
|------------|----------------|------------|---------|
| experiment | theory         | experiment | theory  |
|            |                | 2.96       |         |
| 3.82       | 6.4<br>(0.109) | 3.79       | 3.9     |
|            |                | 4.20       | (0.142) |
|            |                | 6.96       | 6.2     |
| 6.82       | 9.3<br>(0.090) | (0.075)    | (0.110) |
|            |                | 8.27       | 20.7    |
|            |                |            | (0.060) |