

講義ノート

グラファイト層間化合物の物性

東京大学物性研究所 田 沼 静 一

(1982 年 7 月 5 日 受理)

§1. Introduction

層状構造をもつ結晶の特徴は、層内の原子間結合力が層間の結合力に比べてずっと大きい点にあり、グラファイト、 MX_2 (M; IV, V, VI, VII, VIII 族遷移金属, X; S, Se, Te) がその代表である。図1に示すように、層状結晶の層間に、intercalant と呼ばれる異種原子、分子を挿入することを intercalation と呼び、それにより生成する物質を intercalation 化合物あるいは層間化合物と呼ぶ。これらの典型である graphite intercalation compound (GIC) について主に述べる。

GIC は他の層間化合物と比較して構造の秩序が良いため特に物理的興味が持たれている。その主な点を以下に挙げる。

(1) 凝縮力

intercalant が層間に侵入して安定な化合物として存在する。その凝縮力はどのような機構によるものか、未解決の問題である。

(2) staging の機構

図2に示されるように GIC では intercalant がグラファイトの n 層おきに入る stage 構造を持つ。 $n = 10$

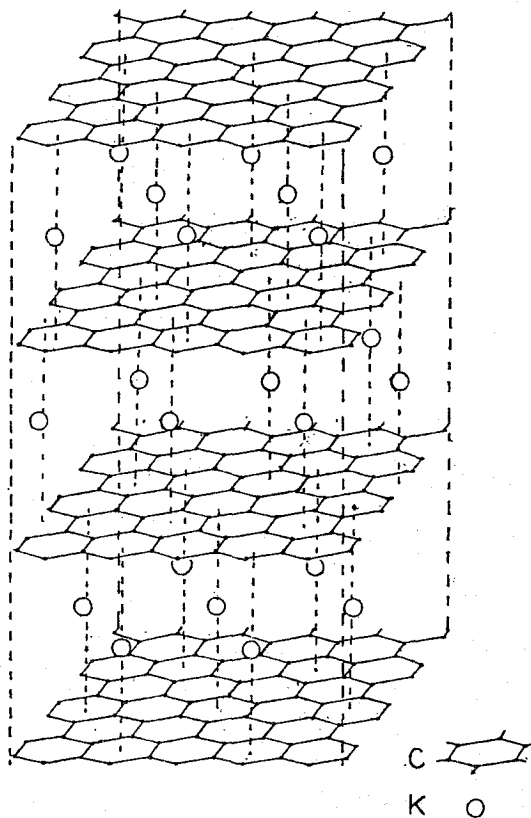


図1

*) TANUMA, Seiichi

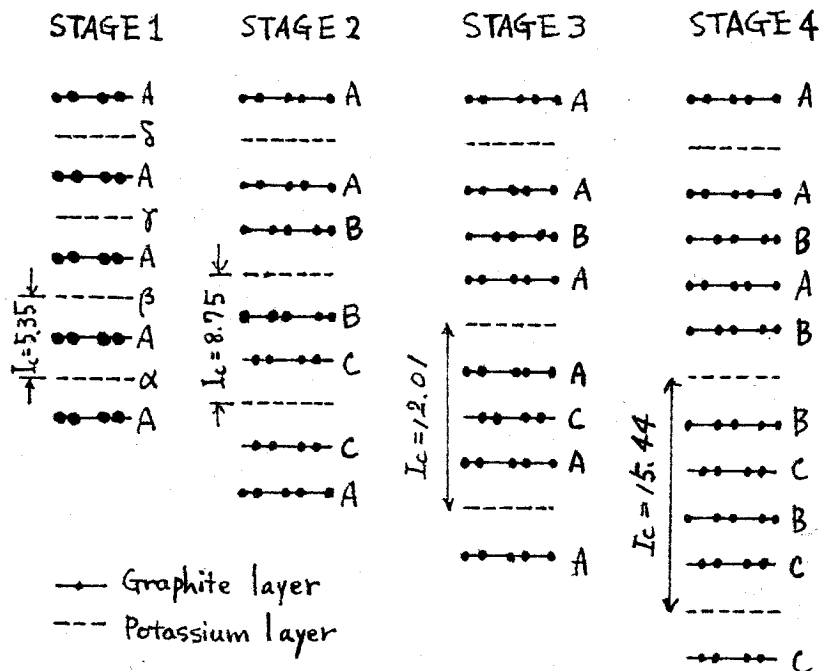


図 2

となる GIC が知られており、intercalant 間の距離は $35\text{\AA}$ にも及ぶ。もとのグラファイトで層間結合力が弱いにもかかわらず、GIC においてこのような長距離力がどのような機構により生ずるかは、重要な問題である。

(3) 幾何学・構造の多様性

intercalant の面内の構造は、グラファイトの原子配列の周期と簡単な整数比になる Commensurate (整合), 比が無理数 (簡単な整数比ではないものも含む) である Incommensurate (不整合), またグラファイトに対する intercalant の相対位置が固定されている registered 構造をとるものと様々である。

(4) Dynamics

- i) intercalant の侵入過程
- ii) stage の変換
- iii) 相変化 (ordering の変化, order $\leftrightarrow$ disorder)

(5) intercalant の種類—ドナーとアクセプター

C は IV 族で電子親和力と仕事関数がほぼ等しい両性元素であることによる。ドナー型 GIC の場合、 c 軸方向と c 面内方向の抵抗比 $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ がグラファイトの値 (~ 3000) に比べ小さく数 $100 \sim 1000$ と三次元的になるのに対し、アクセプター型 GIC の場合それは 10^6 とはる

挿入物質 1 モルあたりの電荷移動量を f で定義する。 f は GIC の種類により異なり、 $f = 0.6$ (1st stage アルカリ金属 GIC), $f \doteq 1$ (2nd stage 以上アルカリ金属 GIC), $f \leq 0.5$ (アクセプター型 GIC) となっている。

二次元性フェルミ面, およびそれと三次元性フェルミ面との共存に興味がある。

(9) 応用面

intercalant が層に沿って動きイオン伝導を示すことから (例, $\text{TiS}_2\text{-Li}$), 電池の電極としての応用が考えられる。

ある方向には、Cu よりもよい伝導性を示す化合物が存在する。(例, 2nd stage AsF_5 -GIC)

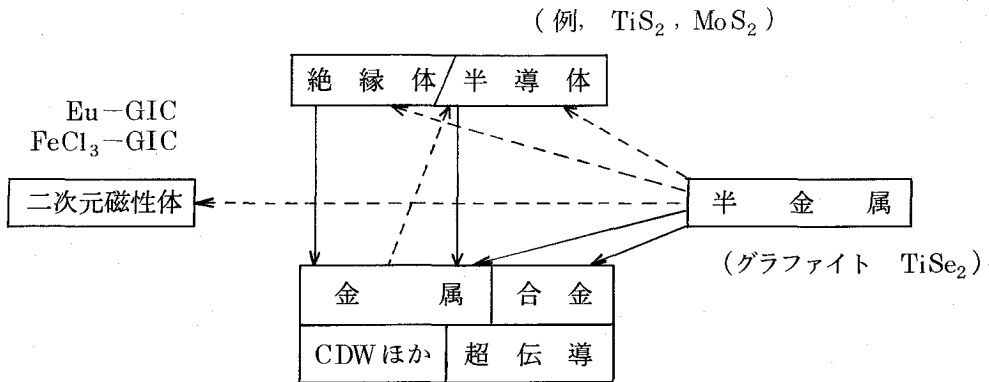
iv) 超伝導 (例, 1st stage K-GIC (C_8K))

ここで、いくつかの共通点をもつ半導体と層間化合物との比較をしておく。

(2) 不純物 { } により { } の物質ができる。
intercalant ドナー型
アクセプター型

intercalation による物質の物性の変化は表 1 のようにまとめることができる。

表 1



————→ intercalation により host の carrier が増加する。

-----→ intercalation により層間距離がひらく

§ 2. 層間化合物の製法

(1) グラファイトの種類

i) 天然産

多結晶はセイロンに多く産する。単結晶はニューヨーク州の Ticonderoga 鉱山に少量含有され、その大きさは数mmのフレークである。

ii) HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite)

炭水化物を高温で分解して作った低配向グラファイト板を圧力下 3000℃以上で熱処理してできたもので、*c* 軸に沿って高配向で *c* 面どうしの平行からのずれ角 θ は $\theta = 2 \sim 0.3^\circ$ 程度である。面内は多結晶である。

iii) Kish グラファイト

製鉄過程で溶解した鉄鋼から鉄が蒸発したあと結晶化して得られる。HOPG よりも、ordering はよい。面内の配向は単結晶のものが多く含まれる。(日本でのみ作られている。)

(2) intercalant の種類

ドナー ; アルカリ金属, アルカリ土類金属希土類金属など。

アクセプター ; ハロゲン, 金属塩化物, 酸 (HNO_3 , H_2SO_4 , AsF_5 , SbF_5 など), 有機分子など。

(3) 合成法

i) 2 ゾーン蒸気輸送法

図3のようにグラファイトと intercalant の温度差を変化させ、目的の stage の化合物を得る。またグラファイトと intercalant の温度を等しくし、反応時間により stage 数を変化させる方法もある。ハロゲンを挿入する場合は、濃度により分圧を制御し、stage を変化させる(図4)。

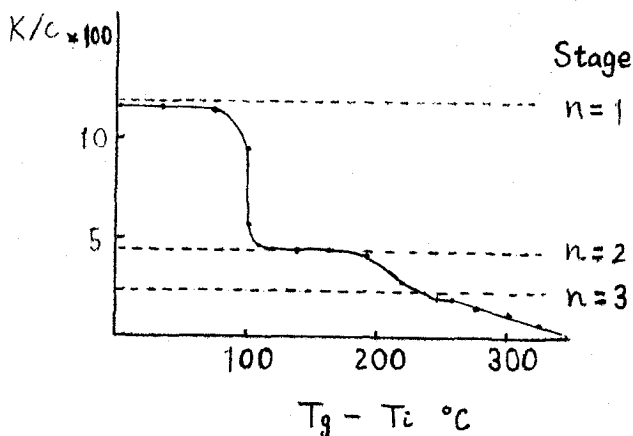
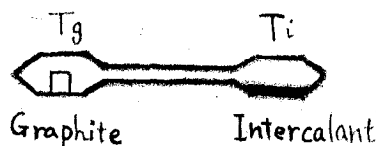


図3

ii) 液相 intercalation 法

グラファイトを、目的とする intercalant の溶液に浸しておくことにより、intercalation する方法である。濃度・時間・温度により、stage が決まる。

iii) 電気化学法

酸を intercalation する場合、Pt とグラファイトを電極とし intercalant の濃い酸溶液中で電気化学的に酸化する。電圧により stage 数は決まる。

iv) co-intercalation 法

グラファイトと直接 GIC を作らない水素などを intercalation する場合、まずKを挿入し C_8K とした後水素を入れる方法である。その反応のモデルが図5に示してある。この方法は Tl, Hg, benzene の GIC を合成する際にも用いられる。

以上のような方法により得られる典型的な GIC について述べておく。

$FeCl_3$ -GIC ; 空气中で安定。1st stage は存在しない。magnetic. incommensurate.

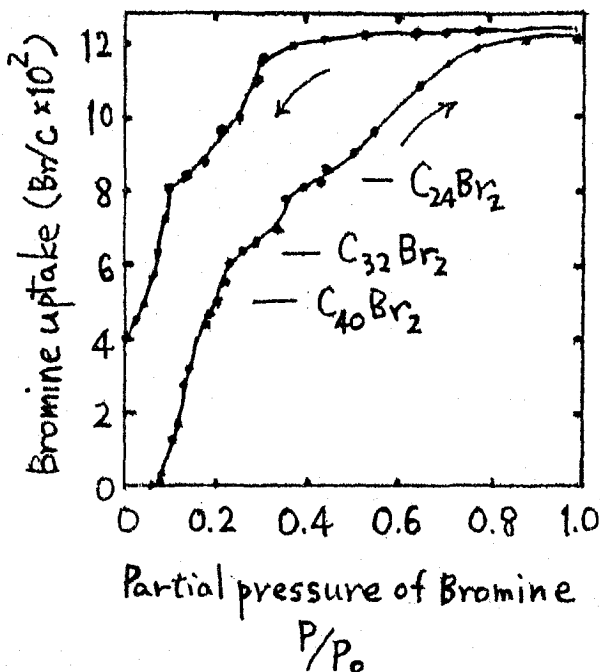


図4

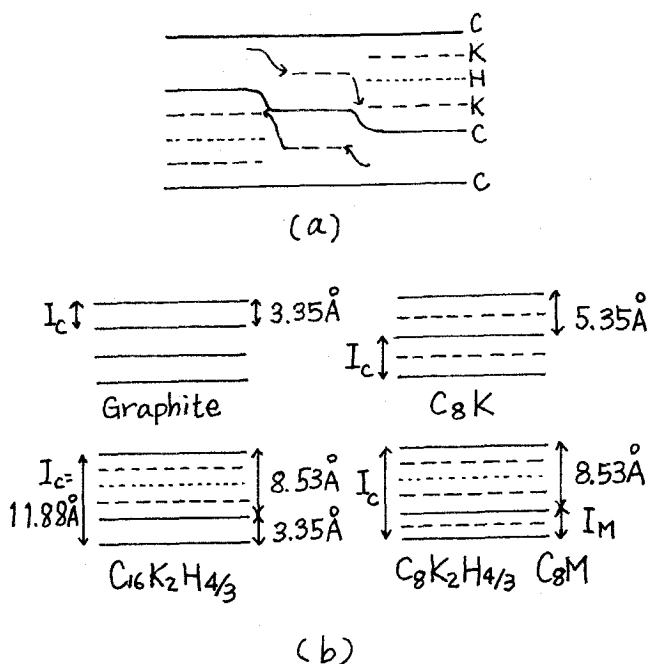


図5

AlCl_3 -GIC ; 空气中不安定, 1st stage 存在する。

K, Rb, Cs-GIC ; 空气中不安定。1st~8th, 10th stage 存在する。1st stage は超伝導体。

Li-GIC ; 他のアルカリ金属とは異なる構造をもつ。

Br-GIC ; アクセプター型。1st stage は存在しない。合成が容易。

AsFe_5 -GIC ; $\sigma_{c\parallel} > \sigma_{\text{Cu}}$, $\sigma_{c\parallel} / \sigma_{c\perp} \sim 10^6$, incommensurate。

SbCl_5 -GIC ; 空气中で安定。commensurate。

§3. Characterization

(1) 目視

色は stage 数に敏感である。

アルカリ金属 GIC ; 1st stage - 黄, 金, ピンク, 2nd stage - steel blue, 3rd stage - dark blue。

アクセプター型 GIC ; 1st stage - 暗青, 2nd stage - グラファイト的 (metallic black)。

(2) 重量増加

化学式がわかっており, stoichiometry が保証されているとき, stage 数を知ることができる。

(2) 長さ

厚さの変化により stage 数を知る。

$$\Delta t/t_0 = d_i/nc_0 \quad (t; \text{厚さ}, (4)\text{参照})$$

AsF₅-GIC ではよい指標である。(図6)

(3) 化学分析

一般的な定量分析により, 組成を決定する。

(4) 回折(X線・中性子線・電子線)

stage 数を決定する有効な手段である。(00 l) 反射を用いる。くりかえし長さを I_c とすると, Bragg の反射条件より

$$2 I_c \sin \theta_c = l \lambda$$

θ_c より I_c を求める。

$$I_c = (n-1)c_0 + d_s,$$

$$d_s = c_0 + d_i$$

(n ; stage 数, c_0 ; グラファイトの層間距離, d_s ; intercalant をはさむグラファイト間距離, d_i ; intercalant を入れたことによる層間の広がり)

d_s, c_0 は stage 数によらないことから n が求まる。

反射強度が強く, 線幅が狭く, 他の stage の反射が出現しない場合, 純粋な staging であると考えられる。

また(00 l) 反射の強度の系列変化により intercalant の配置を求めることができる。図7は AlCl₃-GIC の stacking arrangement を求めた例である。

(5) 電顕

c 面に平行に電子線を入れ, 各グラファイト層と intercalant 層を分別して直接見ることができ, stage のようす, dislocation などの直接観察が可能である。

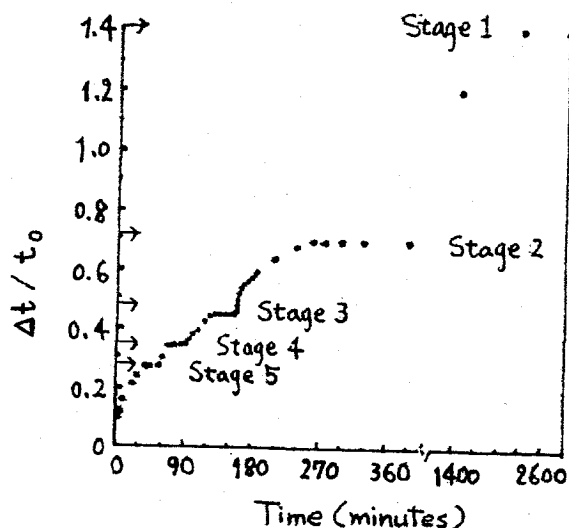


図6

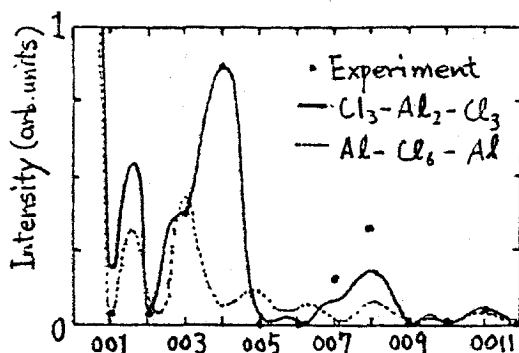


図7

§4. Stage の変換

(1) Daumas-Hérolld model

Staging が変わる時, intercalant 層 (以下 I 層と略す) の原子が, どうやって別の層に移るのかという素朴な疑問を, intercalation を行っている者は抱いてきた。グラファイト層をぬけて移るとはまず考えられない。前述の2ゾーン蒸気輸送法についても同様だが, 切り口から一度出た原子が層を選別して入るとは考えられない。

この疑問に対して Daumas と Hérolld は図8

b の様な model を出した。層に垂直な方向から見れば, たしかに staging をなしている。しか

し, 層に平行な方向から見ると, intercalant 原子は各層に at random に入っている。故に,

Staging は domain 構造を, 本質的に伴うと考えられる。

domain 間の境界では, かなりの歪みを生じているから, 図8bと比べると, 図8aの方がエネルギーは低い。しかし, 準安定的な Daumas - Hérolld model の方を, 事実上とると考えられる。

(a)

(b)

図8

この model で考えれば, I 層は, 温度を上げてやることによって面内で動きやすくなるだろうし, 又, 蒸気圧を変えたりすることにより準安定的な方向へ再配列がおこって, Staging が変わることができる。例として, 図9のように 3rd Stage と 4th Stage が隣合っている所を考える。矢印の様に I 層を動かしてやることで, Stage は入れかわることが出来る。

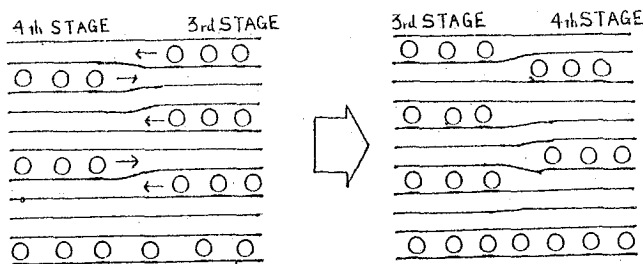


図9

(2) Safran の相図

Safran は、2次元の uniform な charged sheet として I 層を考え、それがお互いに距離の4乗に反比例した斥力を及ぼし合うとして Staging を説明した。もっとも、Stagingの説明には他にもいくつかある。1つは、domain 間の歪みの持つ弾性力を Staging の原因とするもの。又、一つは、東大の上村氏が試みているものであるが、local に charge が存在している I 層を考えて、その一様でない電荷分布の存在が Staging の長距離力のもととするもので、domain 構造を前提としない理論である。

Safran が、その model に従って提案した相図を図10に示す。 $T=0$ では、化学ポテンシ

() 内の数はステージ数を表わす。

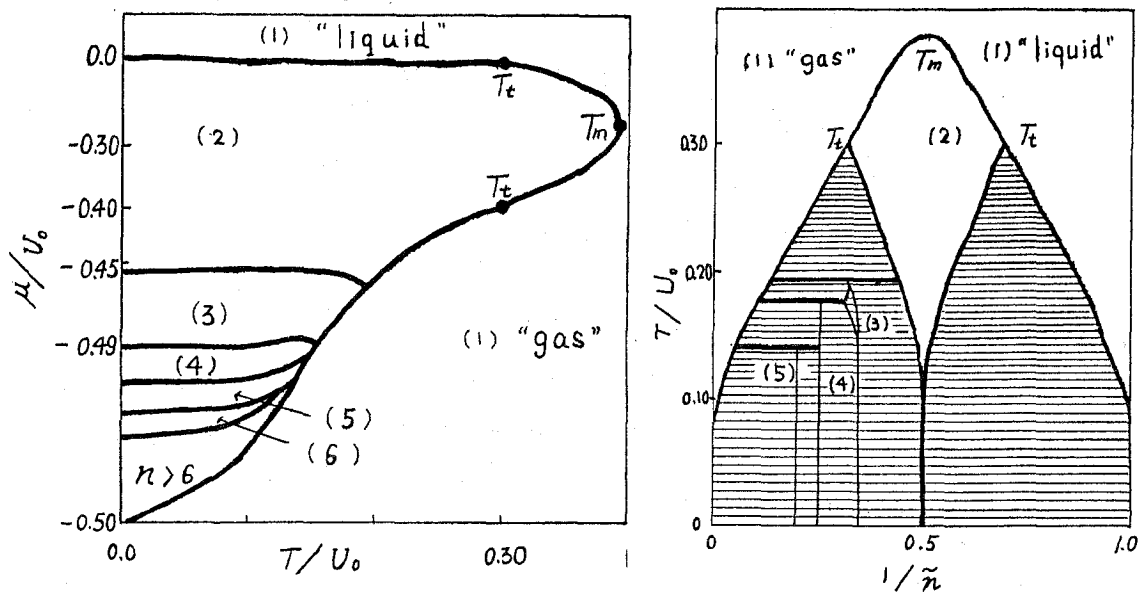


図10 化学ポテンシャルと温度の関数として表わしたものの。スケールは面内相互作用エネルギー U_0 で規格化されている。温度及び組成 ($\tilde{n}^{-1}$) で表わしたものの。 $\tilde{n}$ はステージ数に相当する。ハッチされた部分は相共存領域である。

ャル μ の増加に伴い、低 Stage へ移行することが示されている。なお、図中で“liquid”とは、面内構造を無視したために生じた 1st Stage 高密度相であり、“gas”とは、intercalant 原子が低密度ながらすべてのグラファイト層間に分布する相である。

§ 5. 構 造

(1) いくつかの結晶構造例

結晶構造は三つの要素によって決まる。Staging と積層秩序、そして面内構造である。今、最も簡単な形として、カーボンの蜂の巣構造に対して I 層が commensurate な構造をとっているものを、いくつか、図 11, 12, 13, 14 に示した。ただ、実際の化合物においては、ほとんどが incommensurate な構造となっている。

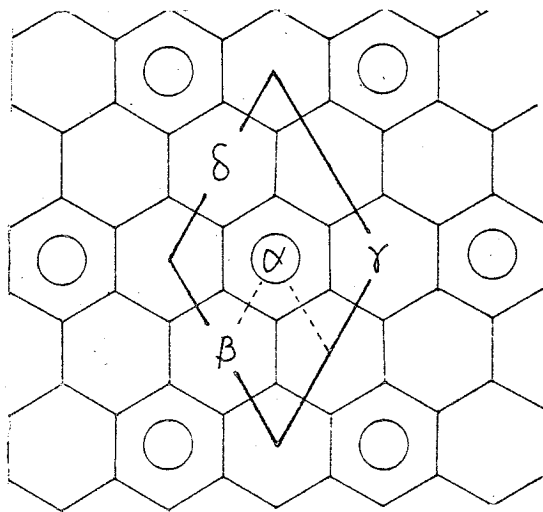


図 11

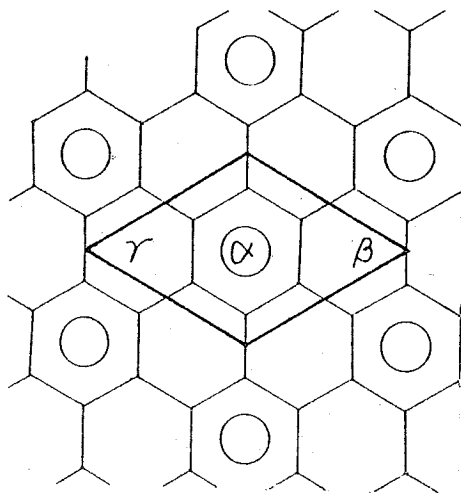


図 12

まず、図 11 に示したのが、 $P(2 \times 2) R0^\circ$ という構造例である。図中、太い菱形で面内単位胞を示した。点線で表わされているカーボンの単位胞に対し、4 倍の面積を持つことがわかる。実例としては、アルカリ金属を intercalation した 1st Stage, C_8X ($X = K, Rb, Cs$) がある。 $A \cdot A \cdot A \cdot A \cdots$ と配列したカーボン層の間にくる I 層原子の位置は、 $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \delta \cdot \alpha \cdot \beta \cdots$ と順次変わる。ただし、 C_8K では $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \delta \cdots$ と変わるのに対し、 C_8Cs では、 $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdots$ となることが知られている。

現実存在するもので、一番密な構造は、図 12 に示した $P(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ というものである。この単位胞は、カーボンの単位胞の 3 倍の面積をもつ。実例として、 C_6Li , C_6Eu が

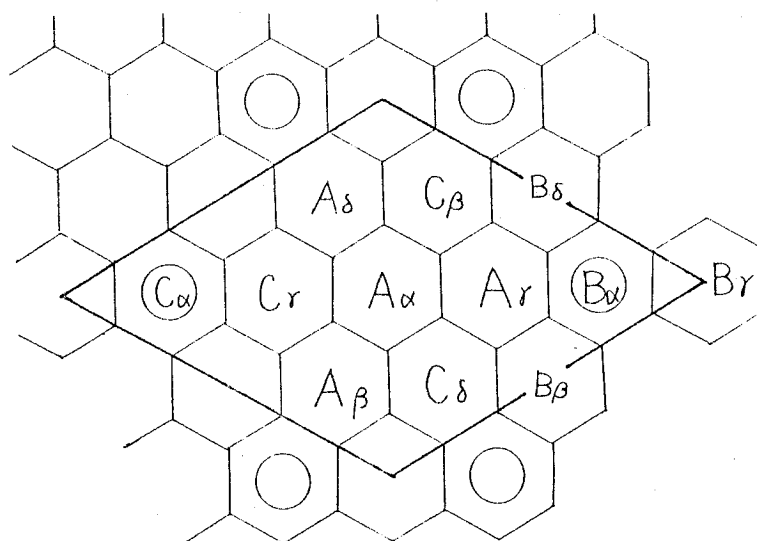


図13

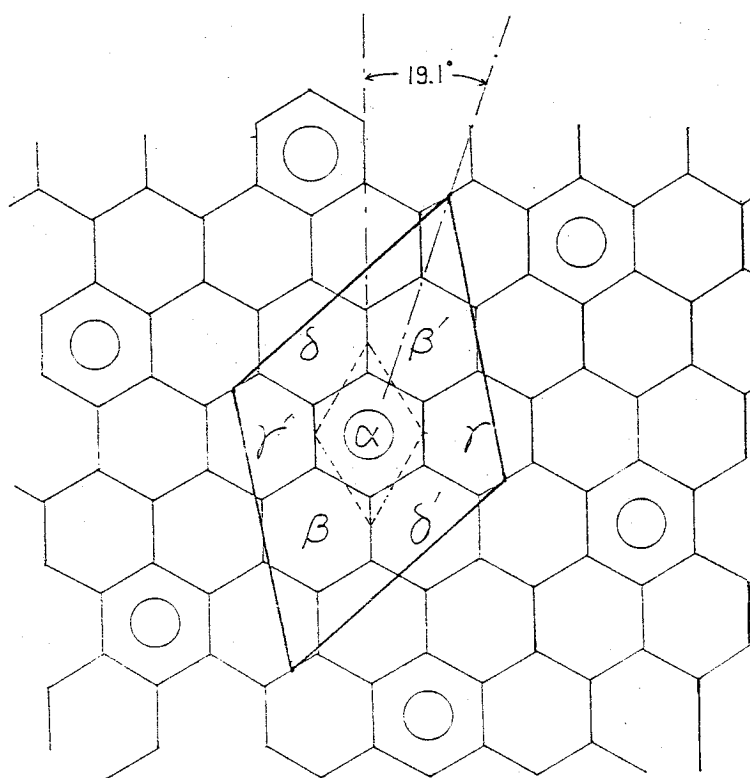


図14

あるが、 C_6Li で、 $\alpha \cdot \beta \cdot r \cdot \alpha \cdot \beta \cdot r$ と I 層が変わるのに対し、 C_6Eu では、 $\alpha \cdot \beta \cdot \alpha \cdot \beta \cdots$ である。

$C_{12n}X$ で、 $n \geq 2$ の場合、つまり 2nd Stage 以上を可能性として示したのが図13 であり、

$h(\sqrt{12} \times \sqrt{12}) R30^\circ$ という構造である。ある I 層で A_α と B_α に原子があれば、 C_α にはなく、 B_α と C_α にあれば A_α にはない、という面内構造をとる。さらに、I 層は、 $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \delta \cdots$ という配列を持つから、 $3 \times 4 = 12$ の I 層の配列をもつ。しかし、実際に構造解析が進むと、この図に当る commensurate な実例は無いことがわかってきた。

図 14 は、カーボンの網目に対して 19.1° 傾いた菱形をもつ、 $P(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19.1^\circ$ という構造である。 $SbCl_5$ を intercalation したものがこの構造だと思われてきたが、実際には、 7×7 という大きな格子を持つことが明らかになった。

(2) intercalation による格子の変化

各 intercalant 原子が、金属の状態で作る bcc 格子を、 (111) 面にそって、その中心がグラファイトの一つの炭素原子上の層間位置にくるように重ね合わせたのが図 15 である。

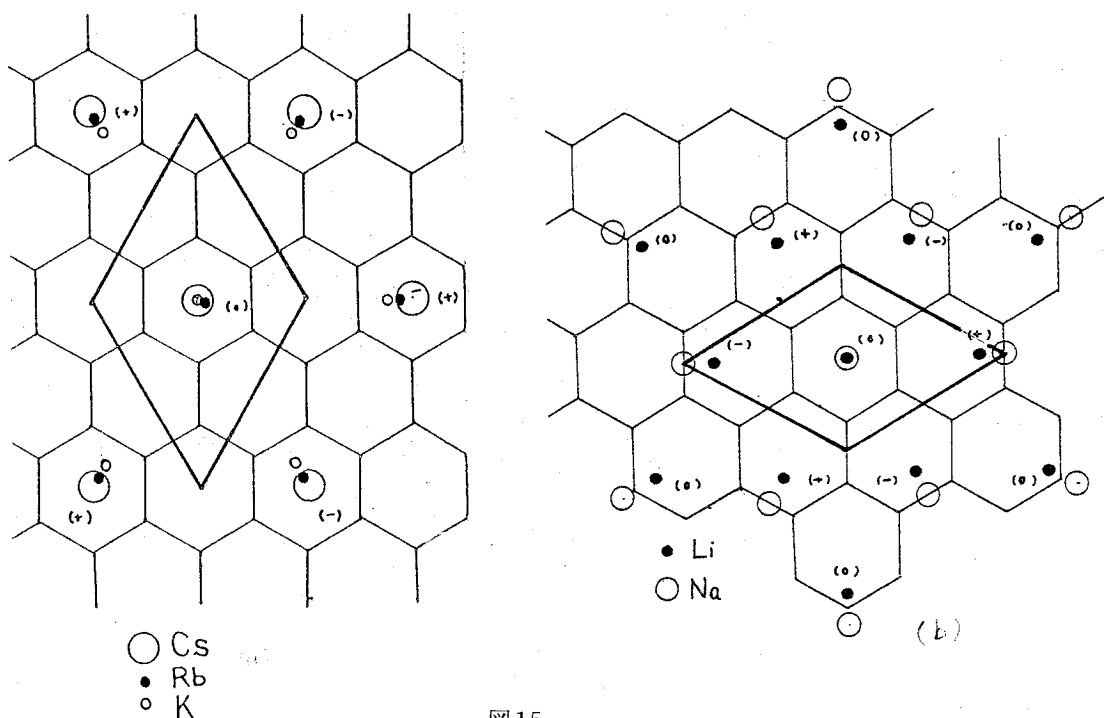


図 15

図中、+、-、0 でカーボン面に対する上下関係を示している。図 15a で、Cs を見ると、それぞれの原子はちょうどグラファイトの六角の中心にくるように重なっていて、Cs が層間に入り易いことを示している。Rb では、中心より少し縮んだ位置にきているので、うまく重なるには、格子が少し伸びなければならない。K では、その必要が一段と強くなっている。経験的には、K, Cs, Rb とともに図 11 に示される構造をとることがわかっている。図 15b で、Li

は、その格子を少し縮めることによりグラファイトの格子に合い、 C_6Li は図 12 の構造をとることも同様の説明でわかる。

ところが、Na はグラファイトに intercalation しない。これは Na 格子が C_6X の構造には大きすぎ、 C_8X の構造には小さすぎるためであるかもしれない。ただ、配向性の悪いグラファイトの場合には、カーボンの網目が切れたり、歪んだりして、網目の大きさが変わるためか、少しは intercalation する。

例えば、 C_8Cs では 0.6 の電荷移動量を Cs がもっていて、Cs 1 ケ当り 0.6 ケの電子がグラファイトの π Band に入ることが NMR の実験からわかっている。このように、実際に層間に入った時の電荷移動を考えれば、金属のときの格子をそのままあてはめて考えてもいいものかとも思われるが、上述のような幾何学的関係は示唆的である。

intercalation によって、グラファイトの格子も変わる。カーボンの層間の距離は、何も入れない時で $3.35\text{\AA}$ であるが、 C_6Li で $3.72\text{\AA}$ 、 C_8K では $5.35\text{\AA}$ にまで広がる。カーボン面内で、C の六角形の一辺の長さを d_{C-C} とすると、何も入れない時は $1.420\text{\AA}$ であるが、ドナー型原子を intercalation した時には

$$C_8X : d_{C-C} = 1.420 + 0.03266Z/r \text{ \AA}$$

$$C_6X : d_{C-C} = 1.420 + 0.01958Z/r \text{ \AA}$$

r : イオン半径 X : K, Cs, Li, Ba, Sr, Eu, Yb

Z : 原子価 (アルカリ; $Z=1$, アルカリ土類, 希土類; $Z=2$)

という経験則に従って広がり、アクセプター型を intercalation した時には、 d_{C-C} は縮まることが X 線で確認されている。これを利用して、 d_{C-C} の変化を見て intercalant 原子がドナー型かアクセプター型か知ることできる。

固体で Br_2 分子のつくる格子をグラファイト面上に投影したものが図 16 であり、黒点で示したグラファイトの六角の中心に重なる様に、格子がわずかに伸びた形で intercalation する事がわかる。図 17 には $FeCl_3$ を intercalation した場合を示したが、I 層がグラファイトの層に対して incommensurate であることが格子の大きさを比べるとわかる。又、この図で、下の I 層では Fe の八面体配位が、上の I 層では、等価でない 2 つの Fe イオンが示されている。

(3) 構造相転移

X 線、比熱等より知られているアルカリ金属 2nd Stage GIC の相転移について表 2 に示す。アルカリ金属といっても、金属ごとにそれぞれ相転移の内容が異なり、非常に複雑な様相を呈していて興味ある所である。

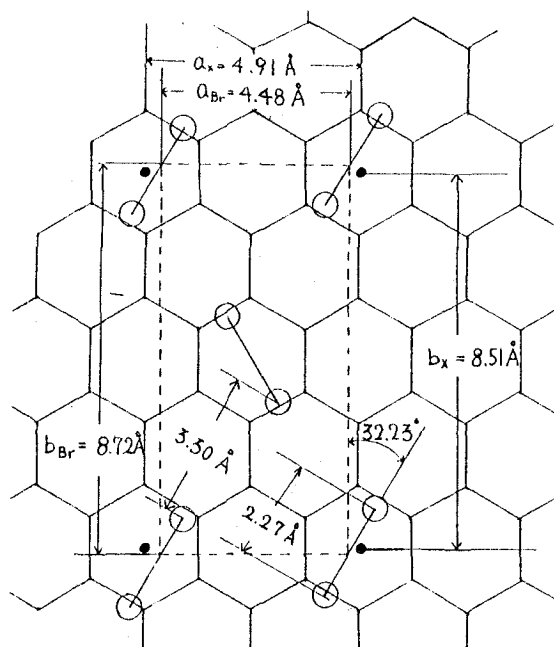


図 16

表 2

$C_{24} K$		$C_{24} Rb$		$C_{24} Cs$	
1 2 8 K	2 D インコメ 液 体	2 8 0 K	液 体	2 2 8 K	2 D インコメ 液 体 優先方位角一定
		2 1 0 K	格子ガスの液体 面内インコメ 積層秩序なし		2 D インコメ 液 体 優先方位角は 温度に依存
		1 6 5 K		1 6 5 K	
	3 D 固体 面内インコメ 積層秩序 3 層周期	1 0 6 K	3 D 固体 面内インコメ 積層秩序3層周期	5 0 K	2 D 高相関 液 体 積層秩序短周期 面内インコメ
9 3 K	3 D 固体 面内インコメ 積層秩序6層周期	5 0 K	3 D 固体 面内インコメ 積層秩序長周期		インコメ固体 + コメ 固体
			抵抗・比熱 のみに異常あり		

インコメ : incommensurate

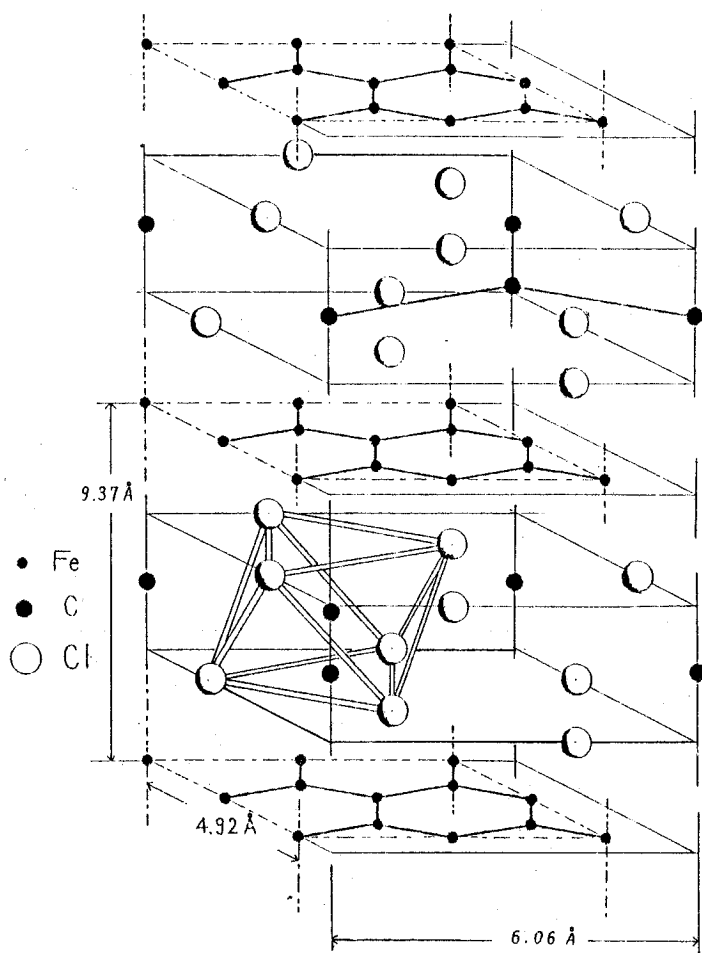


図 17

§ 6. 電子構造 I

(1) グラファイトのバンド構造

グラファイトの π バンドは2コの電子で満たされていて、2次元グラファイト面だけを考慮する場合、金属的なフェルミ面は出現しない。ただ、ゾーン境界でのエネルギー・ギャップがK点でゼロになり、上のバンドと連結している。エネルギー・スペクトルは連続であるが、状態密度がゼロの所にフェルミエネルギーが一致している為、ゼロギャップの半導体と考えられる。しかし実際の三次元グラファイトでは面間の相互作用が存在する為、K点での縮退がとけ、図18に示すような電子と正孔のフェルミ面が出現する。これは tight binding 近似のもとに、HKH, H'K'H' の付近を、それからの外れベクトル K_p を用いた摂動によって詳しく記述した Slonezewski-Weiss-McClure (SWM) のモデルで解かれている。図中ではフェルミ面を誇

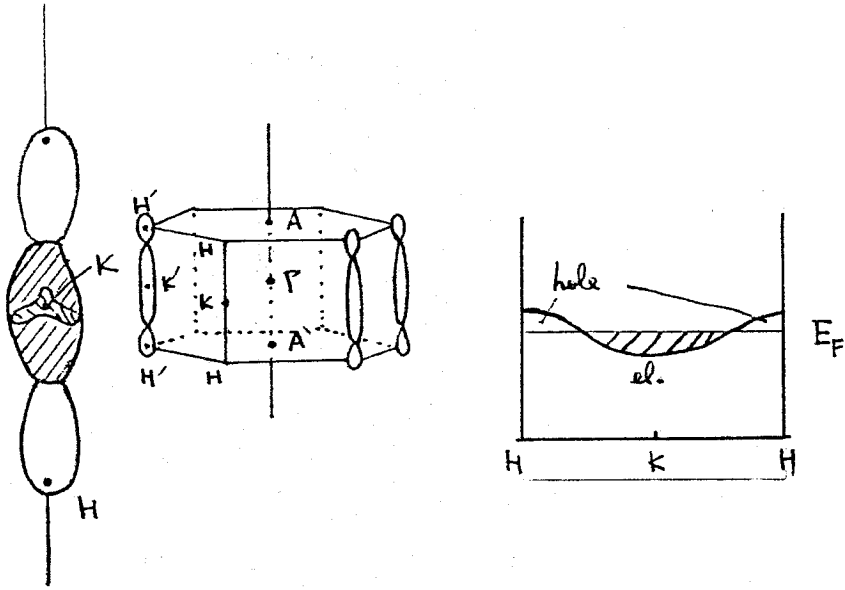


図18

図18

張して描いているが、実際は長さとおさの比が ~ 12 程度の細長いもので、電子・正孔密度としては $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ という値が得られている。

(2) rigid-band-model for GIC

intercalant をグラファイトに対するドナーとアクセプターに分類し、ドナーの場合は電子が増え、正孔が減る。アクセプターの場合は電子が減り、正孔が増えると考える。従って GIC のバンド構造は、グラファイトのその延長線上にあると考えている。しかしこういった単純な議論が成立する為にはいくつかの必要条件が存在する。

- intercalant が格子をくんで新たにバンドを形成しないように random に入る必要がある。
- transfer された carrier がグラファイトの各層に一様に分布する。
- 層間隔が変化しない。
- C-C の bond の長さが変化しない。

(3) c 軸の折りたたみ (staging による超格子の効果)

rigid band model に c 軸方向の超格子 (staging) の影響を採り込める。これによって、 C_{36}K , C_{48}K , C_{60}K の dHvA 効果の周期が説明されている。

例えば 4th stage の場合図 19 のように正しい周期は I_0 だが、AB stacking による差は小さいとする I'_0 となる。I 層による G-G 層 (グラファイト層) 間の拡がりを無視すれば、 $I'_0 = 2c_0$ となり、 c^* 方向への Brillouin zone の厚さは $1/2$ になる。ここへ、rigid band

model で得られた Fermi 面を折り込めば, GIC の Fermi 面が得られる。 $C_{48}K$, $C_{36}K$ の場合の例を図 20 に示し, $C_{48}K$ における実験との比較を表 3 に示す。また Dresselhaus らによれば, $C_{60}K$ に観測された dHvA の 9 コの周期のうち 8 コまで説明できている。

問題点としては, 均一な電荷分布を前提としていて, $f \ll 1$ の場合にしかそういう条件が満足されていないことである。しかし, 図 28 に示す Horzworth の $C_{18}Li$ (3rd stage)

のバンド計算では π バンドの一部

(conduction band) の電子が, 比較的層間に均一な分布をしており, 大部分を占める残りの valence electron は Li の隣層に強く局在しているのです, それ程無理のある仮定ではないと思われる。

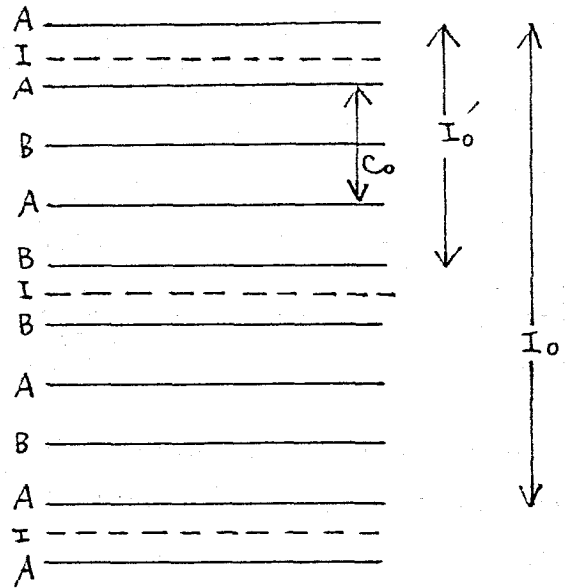


図 19

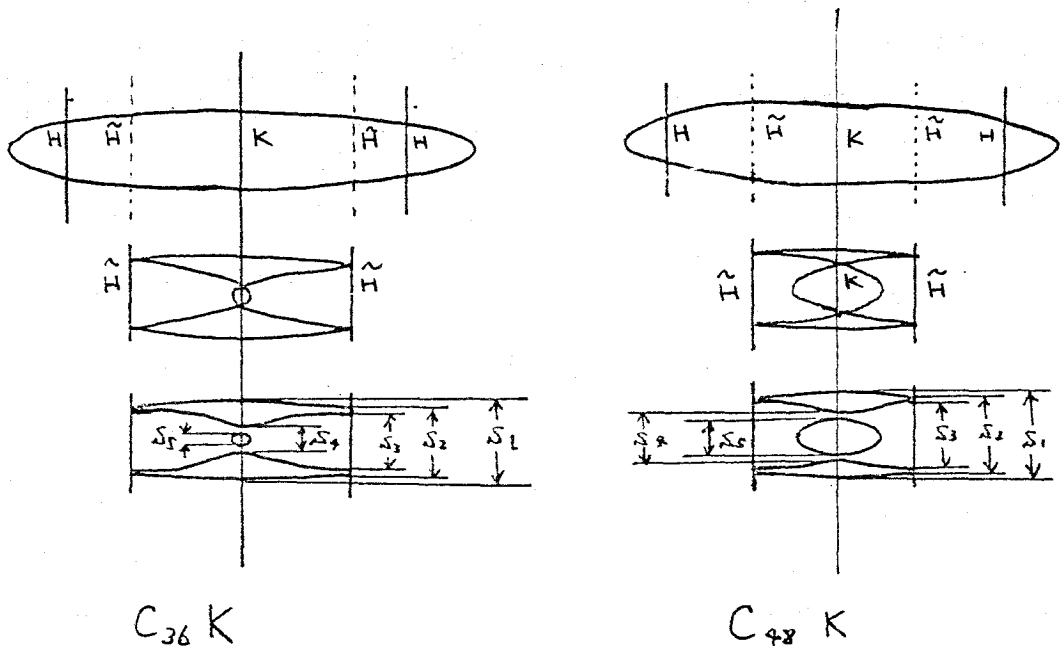


図 20

表 3

 $f = 0.17$

dHvA branch	Obs. ($\times 10^{-7} \text{Oe}^{-1}$)	cal. ($\times 10^{-7} \text{Oe}^{-1}$)
S ₁ α	2.96	2.96
S ₂ β	3.79	3.46
S ₃ γ	4.20	
S ₄ δ	6.96	7.00
S ₅ ϵ	8.27	

(4) 1st stage C₈M (M=K, Rb, Cs)

1st stage アルカリ金属 GIC の tight binding band 計算が上村らによってなされている。これは、グラファイトのバンドに K の丸いバンドが少し小さくなって overlap した形に近い (図 21)。 Γ 点のまわりにある K の丸いフェルミ面は、斜線の部分に対応している。また面内の超格子 (2×2) があ、面内での Brillouin zone の折りたたみにより、グラファイトの柱状のフェルミ面が K のつくる中央の丸いフェルミ面を囲んでいる。柱状フェルミ面の断面その他が dHvA で見出されており、柱状部分については計算と実験結果はよく一致している。また C₆Li (Horzworth et al) の場合は、C₈K と結晶構造が異なる為に球状のフェルミ面はない (図 22)。これが、C₈K で見られる超伝導が C₆Li では見出されていないことと、関係しているのかもしれない。

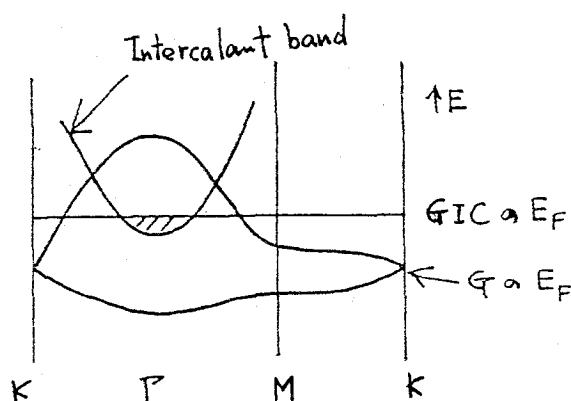


図 21

§ 7. 電子構造Ⅱ — carrier の層間分布 —

3rd stage 以上の GIC では carrier の層から層への分布が電子構造を考える上で重要になってくる。1つの極端な例として図 23 (a) のような、intercalant から G 層が得た carrier が G 層に一樣に分布しているモデルが考えられる。またその反対に図 23 (c) のように、bounding layer に完全に局在した分布をとる metallic sandwich model が考えられる。しかし

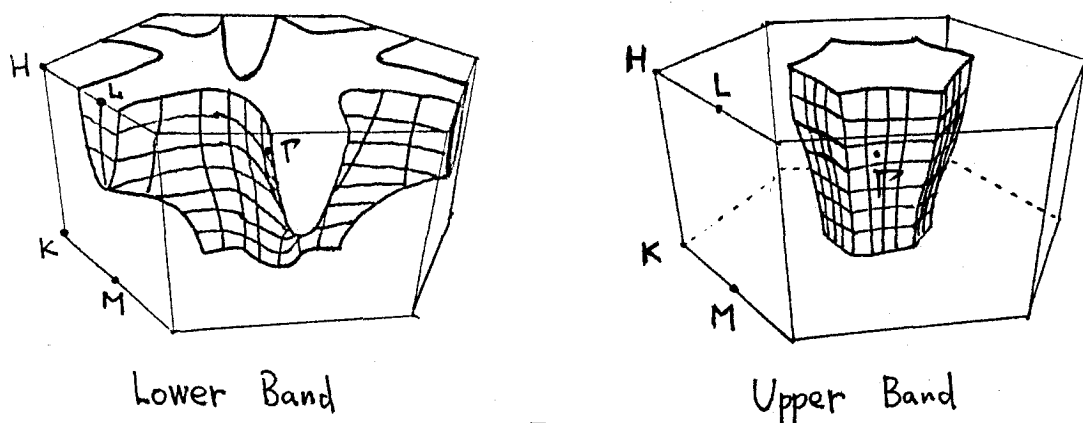


図 22

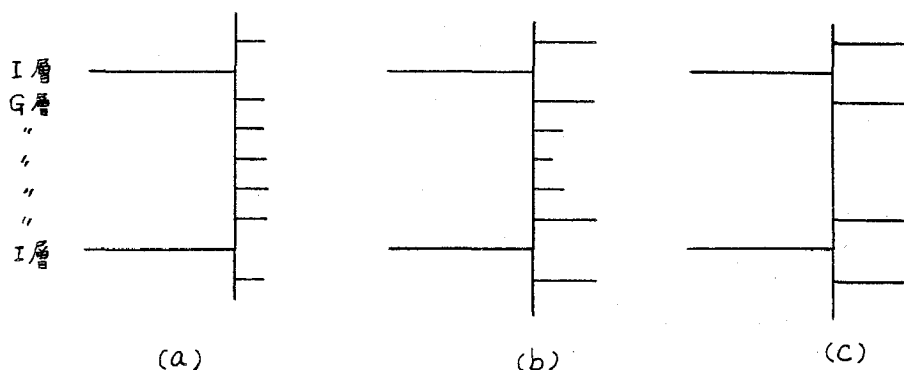


図 23

実際の GIC では図 23 (b) に示すような, (a) と (c) の中間の分布を持つであろう。

(5) Pietronero の Thomas-Fermi model

I 層に一樣な正電荷の sheet を考え, 電子は G 層に分布しているとする。G 層に, I 層の隣りから順に番号をつけ, 第 Z 層の電荷量を ρ_Z , フェルミエネルギー $\mu(Z)$ とすると

$$\frac{d^2 \mu(Z)}{dZ^2} = \frac{4\pi}{\epsilon_{\perp}} \rho_Z = \frac{4\pi}{\epsilon_{\perp}} [p(\mu_Z) - n(\mu_Z)]$$

$\epsilon_{\perp}$: c 軸方向の誘電率

p, n : 正孔・電子の濃度

SWM model のバンドパラメーターを用いて $p(\mu_Z) - n(\mu_Z)$ を計算すると図 24 のようになる。小さい Z では $\rho_Z \sim (1 + \frac{Z}{Z_0})^{-4}$ $Z_0 = 5.2 \text{ \AA}$ 。大きい Z (または小さい f) では,

田沼静一

screen length を $7.7 \text{ \AA}$ とした指数関数となる。図からは、 $\rho_2/\rho_1 = 0.14$ ($f = 1$), 0.29 ($f = 0.1$) と読みとれる。大きい Z のところでは Z が 1 増すごとに電荷は 0.6 倍になる。

(6) Blinowski model

Blinowski model では、 n th stage の GIC を、独立した n 枚の二次元グラフィット板の subsystem の結合体とみなす。G 層は I 層から遠ざかるにつれて、正孔濃度が減少するような電荷分布をもつと予想されるが、その電荷分布のつくる静電ポテンシャルエネルギーの変化がバンドの形に影響して、更にそれが電荷分布の決定にはねかえるという風に、

self-consistent な計算を行う。ここでも、SWM model のバンドパラメーターを用いる。

(例) 3rd stage GIC (アクセプター型)

$$u_{ik}(\mathbf{r}) = c \sum \exp [i\mathbf{k}(\rho_m + \tau_i)] \phi_Z(\mathbf{r} - \rho_m - \tau_i)$$

c : 規格化因子

$\mathbf{k}$: 二次元波動ベクトル

ρ_m : external layer のブラベ格子ベクトル

τ_{2j-1}, τ_{2j} ($j = 1, 2, \dots, n$) : 原点から layer j の A, B type C 原子への最近接距離。

ϕ_Z : $2p_z$ orbital

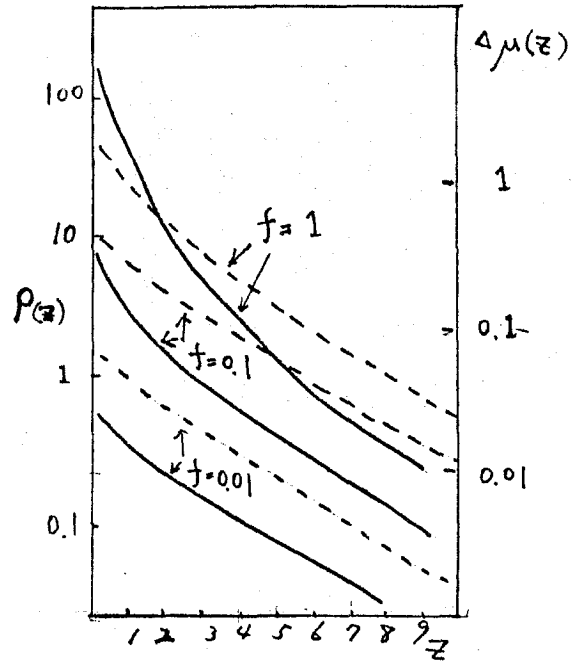


図 24

$$H = \begin{vmatrix} \delta + \delta_1 & -x & r_1 & 0 & 0 & 0 \\ -x^* & \delta - \delta_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ r_1 & 0 & -\delta + \delta_2 & -x^* & r_1 & 0 \\ 0 & 0 & -x & -\delta - \delta_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & r_1 & 0 & \delta + \delta_1 & -x \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -x^* & \delta - \delta_1 \end{vmatrix}$$

$\delta, \delta_1, \delta_2$: non-equivalent atomic position 間の potential energy を表わす

パラメーター

この計算結果を図 25 に示す。バンドは三種生じ、フェルミレベルはそのすべてにかかっており、柱状のフェルミ面が 3 コ生じる。また正孔の層間分布は、外層：内層 = 0.86 : 0.28 となり大部分が外層 (bounding layer = external layer) に集まっている。

Rigaux らは図 26 のような 2nd stage GIC ($\text{SbCl}_5, \text{Br}_2, \text{AlCl}_3$) についての光反射スペクトルを得ている。 $\hbar\omega = 0.37$ eV に極小が見られる。これは Blinowski model で得られた 2nd stage GIC のバンド構造で考えられる intervalence transition のエネルギーと一致している (図 27)。 V_1, V_2 のエネルギーは、 $E_{1,2} = \frac{1}{2} (\pm r_1 - \sqrt{r_1^2 + 3r_0^2 a^2 k^2})$ より

$$E_2 - E_1 = r_1 = 0.37 \text{ eV}$$

また、SWM model で得たグラファイト自身の値は $r_1 = 0.39$ eV である。

同様な光反射スペクトルで観測された plasma edge から、carrier 濃度ひいては電荷移動量 f が得られる。2nd stage $\text{C}_{24}\text{SbCl}_5$ に対して、 $r_0 = 3.12$ eV とすると $f = 0.27$, $r_0 = 2.14$ eV とすると f

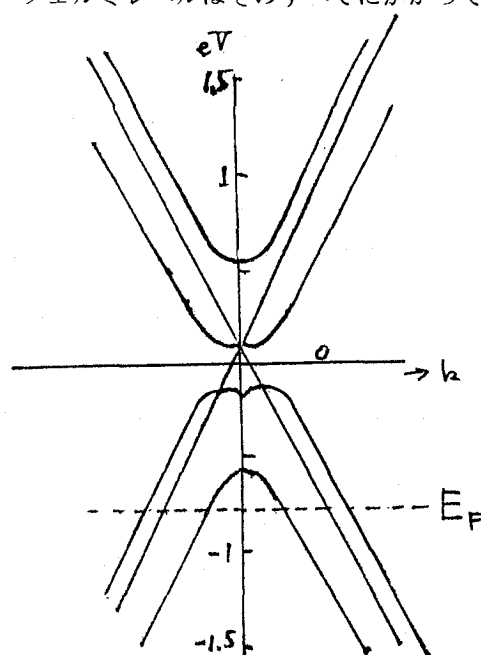


図 25

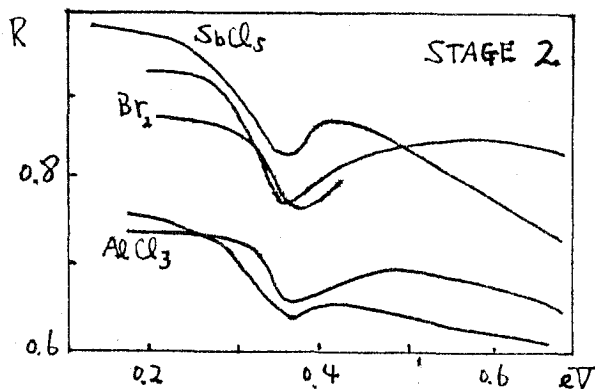


図 26

$= 0.45$ 。一方次に述べる dHvA で得られた値は $f = 0.57$ である。

(7) c 面内のバンド折りたたみ効果

intercalant が層間で commensurate な配置をとる場合には、 c 面内でのバンドの折りたたみ効果が現われる筈である。

2nd stage $C_{24}SbCl_5$ について、dHvA 効果の 9 種類の振動は Blinowski model に面内の折りたたみを加えることによって説明できる。この GIC は、面内 7×7 の超格子が確認されており、Brillouin zone はグラファイトの $1/49$ の大きさに縮まる。その為に、アクセプター $SbCl_5$ によって大きくなった正孔のフェルミ面が重なり合い、複雑な構造をもつ。但し、振動数を充分説明できるように選んだ $f = 0.57$ の値は、Rigaux らの光反射スペクトルから決定された $f = 0.27$ (or $f = 0.45$) に比べると、かなり大きくなっている。

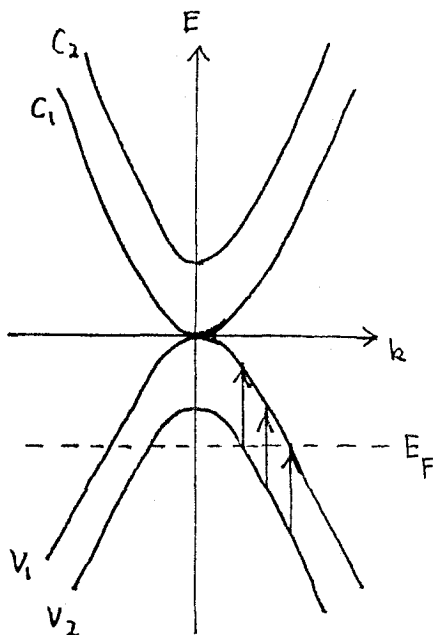


図 27

(8) ソフィスティケートな方法

Horzworth らによって、3rd stage $C_{18}Li$ のバンド計算がなされている。これは、pseudo-potential formulation を用いた local density approximation で、平面波と LC AO との mixed basis set によって電子波動関数を表示し、層から層への電子分布を self-consistent に求めている (図 28)。これによると、conduction band の波動関数の振幅は、

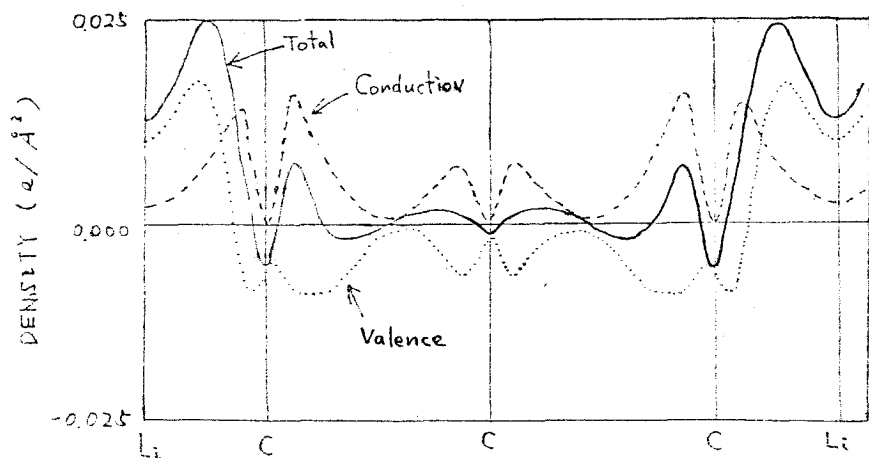


図 28

bounding layer のみならず internal layer にもかなり分布し, valence band では, bounding layer にほとんど集まっている。従って, アルカリ金属 GIC の場合, 伝導電子の電荷分布が均一であるというモデルは, 悪い近似ではなさそうである。

§ 8. 輸送現象

(1) Stage 依存性

Fischer らの実験結果 (図 29) を見れば, c 面内の電気伝導度に Stage 依存性があることがわかる。傾向として, 1st Stage よりも 2nd Stage ~ 4th Stage GIC の方が高い電気伝導度を持っている。特に AsF_5 の 2nd Stage GIC は銅よりも高い伝導度を示している。

図 29 を図 30 のように模式的に書き換えると, 低 Stage (領域Ⅱ) と高 Stage (領域Ⅰ) の 2 つに分類できるであろう。領域Ⅰでは, $\rho \propto n$ (Stage 数) となっている。単純な議論をすれば, 高 Stage GIC では, 電子 (又は正孔) が境界層に局在していると考え, 内側のグラファイト層の伝導度を無視すれば, $\sigma \propto 2/n$ となり, $\rho \propto \sigma^{-1} \propto n$ の説明ができる。一方,

領域Ⅱでは, 逆に電子 (又は正孔) が各グラファイト層に均一に分布していると考え。すると, bounding 層では, intercalant のポテンシャルによって散乱され易く, bounding 層によって screen された internal 層は, 散乱されにくいと思われるので, Stage 数が増す程 ρ は小さくなるのであろう。

(2) 温度依存性

C_8K の電気抵抗率 ρ の温度依存性は,

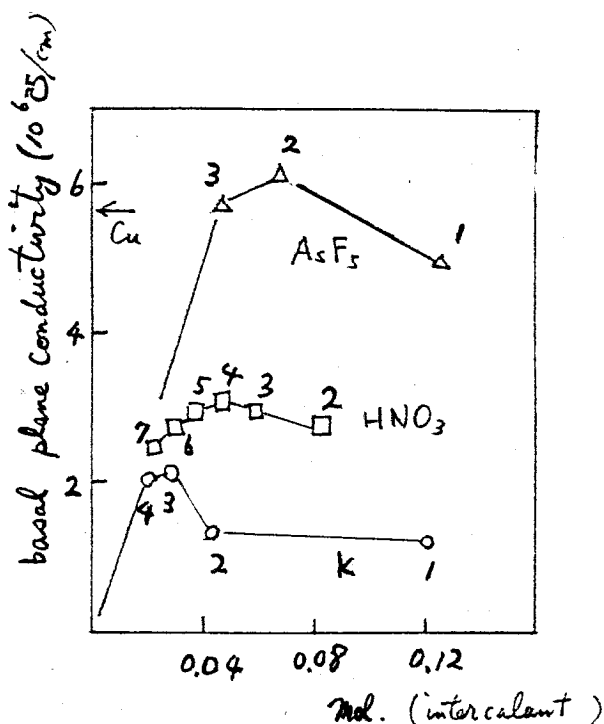


図 29

$$\rho = a + bT + cT^2$$

$$a = 1.860 \mu\Omega\text{cm}$$

$$b = 7.480 \times 10^{-3} \mu\Omega\text{cm/K}$$

$$c = 1.536 \times 10^{-4} \mu\Omega\text{cm/K}^2$$

でよく表わされる。(図31) c の値が大きいのが、普通の金属と異なる点である。一般には、電子-電子散乱によって T^2 項が表われるが、carrier 数が多いと screening がきいてきて、force range が狭くなり、 T^2 項は非常に小さくなる筈である。 C_8K の carrier 密度は $10^{21}/\text{cm}^3$ で電子-電子散乱は小さいと思われる。 T^2 項の理由として、柱状のフェルミ面間をとぶフォノンによる inter surface 散乱には、大きい波数ベクトルのフォノンが必要になる為に、通常フォノン散乱の T^1 依存項に、励起的な急激な温度依存性が重なって、近似的に T^2 項が大きくなったと考えられる。

図32には、3rd Stage C_{36}K の ρ vs T を示す。構造相転移に対応して、87K と 112K に異常がみられる。

C_xK のホール係数 R_H vs T を示す。(図33) C_{24}K , C_{36}K では R_H は温度に対してほぼ一定値を保つが、 C_8K は、170K を境にして低温側で負 (electron like), 高温側では正 (hole like) の値をとる。これは、 C_8K のフェルミ面が多重連結をして

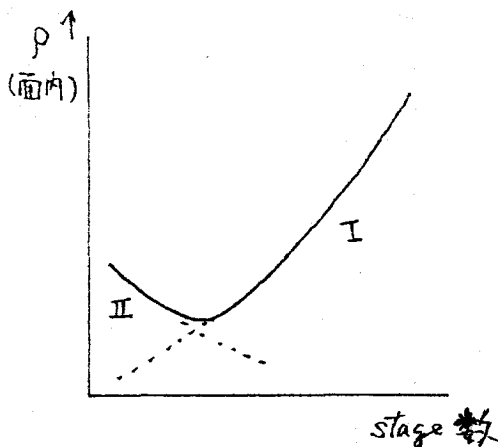


図30

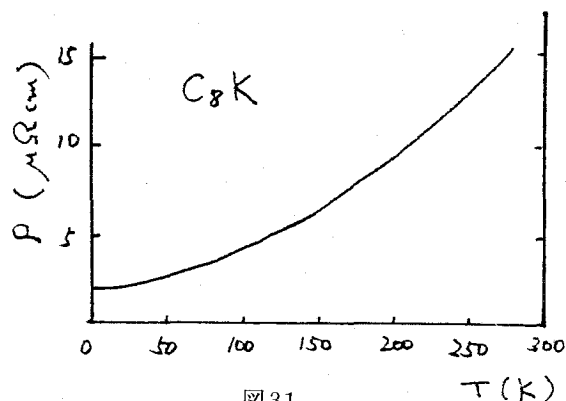


図31

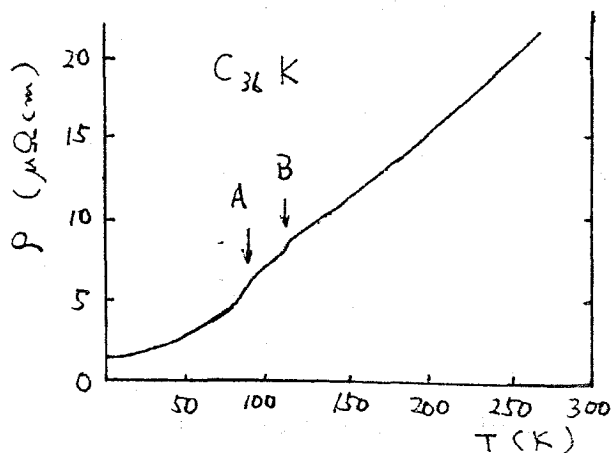


図32

いて、電子の外に正孔の軌道をめぐるものと2種類の carrier が存在しているのであろう。

2 carrier model では次のように表わされる。

$$R_H = (p\mu_p^2 - n\mu_n^2) [ec(n\mu_n + p\mu_p)^2]^{-1}$$

$$\sigma = 1/\rho = (n\mu_n + p\mu_p) \cdot e$$

n, p : 電子, 正孔の density
 μ_n, μ_p : mobility

即ち μ_p, μ_n の温度依存性によって, R_H の符号は温度変化によって逆転しうる。

(3) 磁場依存性

2 carrier model での磁気抵抗は,

$$\Delta\rho/\rho_0 H^2 = \frac{\rho}{n} \mu_n \mu_p \left[\frac{1 + (\mu_n/\mu_p)}{(p/n) + (\mu_n/\mu_p)^2} \right]^2$$

で表わされる。図 34 に C_8K の磁気抵抗の磁場依存性を示す。 $\Delta\rho/\rho_0$ は H^2 には従わずに、 $H \geq 4T$ の領域で非常によく H^1 linear に変化しているが、この理由をよくわかっていない。グラファイト、及び C_xK の横磁気抵抗の角度依存性を図 35 に示す。楕円形のフェルミ面では、 $\Delta\rho \propto \alpha \cos \theta + \beta \sin \theta$ (θ : H と c 軸のなす角) が期待されるが、グラファイトはフェルミ面が細長いことを反映して、 β が非常に小さい。

K-GIC の $\Delta\rho/\rho$ vs θ は、 θ が小さいときはグラファイトとよく似た角度依存性を示す。GIC では、 c 軸方向の折り返しにより、開軌道ができていることに対応して、 $\theta \sim 90^\circ$ 付近に尖った極大が見られる。

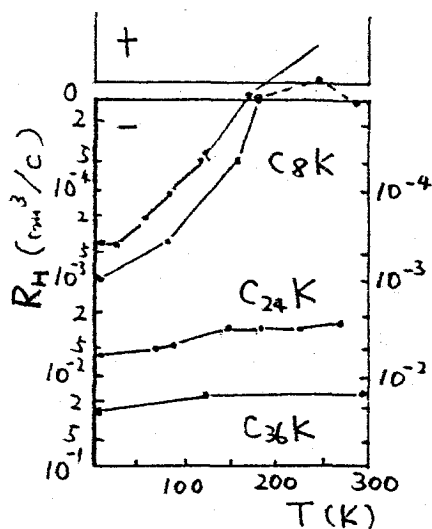


図 33

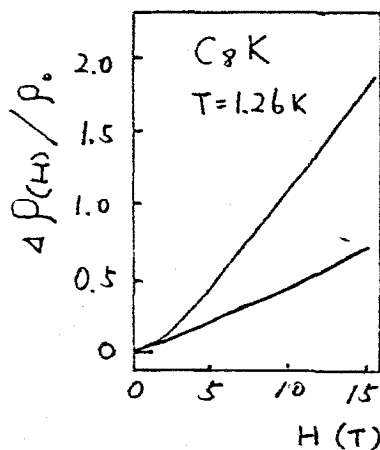


図 34

§ 9. 超伝導

GIC の超伝導は Hanney ら (1965) によって C_8K , C_8Cs , C_8Rb について報告された。

田沼 静一

このとき報告された T_c は、次のとおりである。

$C_8 K$: 390 mK (定比化合物)
550 mK (過剰カリウムでぬれた試料)

$C_8 Rb$: 23 ~ 150 mK

$C_8 Cs$: 30 ~ 135 mK

(1) $C_8 K$

グラファイトも K も超伝導にならないことと、超伝導の次元性という点で、 $C_8 K$ の超伝導の原因追求は興味深い問題である。Hanney らの報告の後になされた追試では、 $C_8 K$ の超伝導は見つからず、疑問視されていたが、1977年に、小林、辻川/小池、田沼が再び見出ししたが、 T_c はかなり低く次のようであった。

母体

HOPG $T_c \sim 150$ mK ($C_{8.0} K \sim C_{14.7} K$) 小林ら

グラフォイル $T_c \sim 125$ mK ($C_{8.6} K \sim C_{9.4} K$) 小林ら

粉末 $T_c \sim 80$ mK 小林ら

HOPG $T_c \sim 128$ mK ~ 198 mK

$C_8 K$ 小池ら

average 147 mK

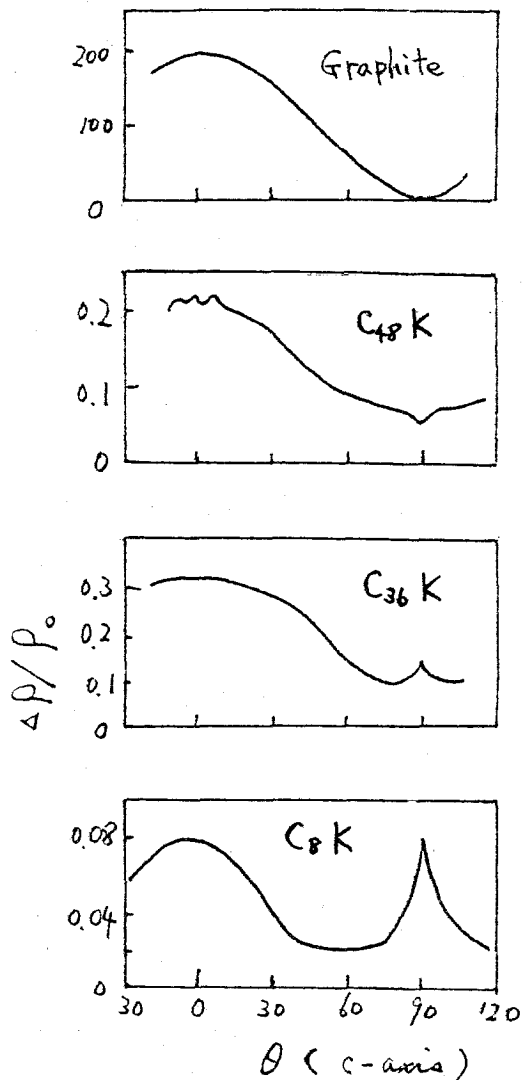


図 35

$C_8 K$ の超伝導臨界磁場には異方的性質がある。印加磁場 H と c 軸のなす角を θ とするとき、 $0 \leq \theta \leq 65^\circ$ で第一種超伝導体、 $65^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ では第二種超伝導体としてふるまう。乃ち、磁場の方向によって第一種、第二種の両方の性質を示す超伝導体である。

$H \parallel c$ 軸のとき、 $C_8 K$ は第一種的に振る舞うので、 $H_{c2//}$ は観測できないが、過冷却臨界磁場 H_{sc} が、表面超伝導核生成磁場 H_{c3} に等しいと考えられるので、 H_{c2} と H_{c3} の関係式 $H_{c3} = 1.695 H_{c2}$ から $H_{c2//}$ を求める。一方、 $C_8 K$ を異方性の強い 3 次元超伝導体とみなして、その

異方性を電子の有効質量テンソルで表現した有効質量モデルで考えると、上部臨界磁場の角度依存性は次のように表わされる。

$$H_{c_2}(\theta)/H_{c_{2//c\text{軸}}} = (\cos^2 \theta + \epsilon^2 \sin^2 \theta)^{-1/2}$$

ϵ^2 : 有効質量比

$$\epsilon^2 = (m_{\perp}/m_{\parallel}) = (H_{c_{2//}}/H_{c_{2\perp}})^2 = (\xi_{\parallel}/\xi_{\perp})^2$$

$$m = \begin{pmatrix} m_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & m_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & m_{\parallel} \end{pmatrix}$$

ξ : coherence length

この式を用いて計算した H_{c_2} と H_{c_3} の角度依存性を図 36 に示す。

BCS 理論によると

$$T_c = 0.85 \theta_D \exp(-1/N(0)V)$$

θ_D : Debye 温度 $N(0)$: 状態密度

水谷らの比熱測定により、 $\theta_D = 234.8 \text{ K}$ であり、これから求めた $N(0)V = 0.14$ である。また電子-フォノン結合定数 λ は、 $\lambda = 0.32 \pm 0.01$ と見積れる。また電子比熱より得た $N(0)$ が、上村らのバンド計算からの $N(0)$ と比較して大きい理由を、電子-フォノン相互作用によるものとして λ を見積ると、 $\lambda = 0.21$ の値が得られる。強結合超伝導体の例として、Hg: $N(0)V = 0.35$, $\lambda = 1.00$; Pb: $N(0)V = 0.39$, $\lambda = 1.12$ が掲げられるが、 C_8K の λ は、これらよりかなり小さいので、弱結合超伝導体と見なせる。 C_8K の諸パラメータを表 4 に示す。

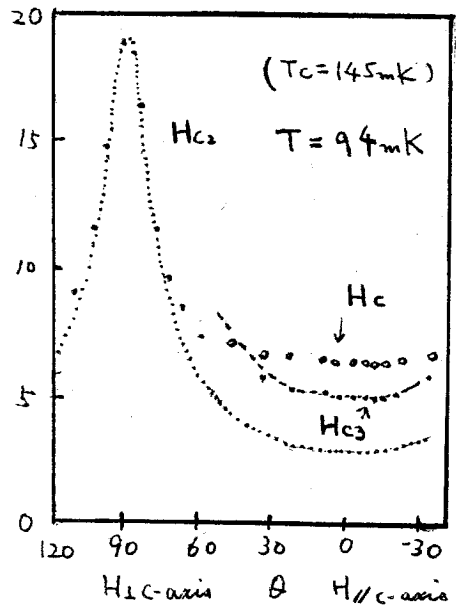


図 36

C_8K の超伝導には、それがグラファイトとカリウムのどちらの carrier に起因するものであるかという問題がある。

上村らによると、 C_8K の球状フェルミ面の部分が、グラファイトの縦光学フォノンと相互作用して、Cooper 対をつくるとしている。これは、球状フェルミ面のない C_6Li や 2nd Stage 以上の C_xM ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) で超伝導が見つかっていないことと、 C_8M ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$,

表 4 C_8K の超伝導に関する基本的パラメーター

T_c	(mK)	128 ~ 198 (average 147)
θ_D	(K)	234.8
γ	(mJ/mol·K ²)	0.697
$N(0)V$		0.14
λ		0.31 ~ 0.33
$H_c(0)$	(Oe)	10 ~ 13
$H_c(T=0.7T_c)$	(Oe)	5 ~ 7
$H_{c2\perp}(T=0.7T_c)$	(Oe)	12 ~ 19

Cs) では超伝導が見つかっていることに一致する。

小林らは、1st Stage の C_xK が $x = 8.0 \sim 14.7$ まで得られ、その転移点が $T_c \sim 150$ mK で、ほとんど変化しなかったことと、 x が増して、K の mol 数がへると、電荷移動量 f が増えるという調節機構が働いて、グラファイトの柱状フェルミ面は一定に保たれ、一方、球状フェルミ面はそれとともに小さくなると予想できることを考え合わせて、柱状フェルミ面が超伝導の源である可能性を指摘しており、この問題に関しては、まだ議論の余地が残されている。

(2) 第3元素の添加

小林らの結果

母体

HOPG $C_{8.0}K_{0.62}Cs_{0.38}$ $T > 60$ mK で SC なし

$C_{8.0}K_{0.88}Cs_{0.12}$ $T_c = 90$ mK

$C_{8.0}KH_z$ ($0 < z \leq 2/3$) $z \simeq 0.19$ $T_c = 220$ mK

グラフォイル C_8KH_z ($z \simeq 2/3$) $T > 52$ mK で SC なし

家らの結果

	T_c	$\xi_a(0)$	$\xi_c(0)$
C_4KHg (1st)	0.72 ~ 0.86	2300 ~ 2600	200 ~ 240
C_8KHg (2nd)	1.70 ~ 1.94	2000 ~ 1600	140 ~ 48
C_4RbHg (1st)	0.99	2900	320
C_8RbHg (2nd)	1.40 ~ 1.44	1500 ~ 1900	83 ~ 58
$C_4RbHg + C_8RbHg$ (Mix)	1.28	2200	261

アマルガムそのものの T_c は

Hg	KHg ₈	KHg ₄	KHg ₃	KHg ₂	KHg	RbHg
4.15K	3.42	3.27	3.18	1.20	0.94	1.17

家らのグラファイトーアマルガムで、面白いことは、1st Stage の C_4KHg の T_c が、2nd Stage の C_8KHg の T_c よりも低いことで、状態密度の大小関係と逆になっている。また、 $C_4RbHg + C_8RbHg$ の $T_c = 1.28K$ の転移が、混合結晶であるのに一段階転移であるのは理解できない。

§ 10. GICの磁性

GIC の磁性体では、intercalant として、 $FeCl_2$ 等の塩化物磁性体と Eu の研究が行なわれている。C-塩化物磁性体は2次元磁性体で非常に複雑であるが、2次元 XY 磁性モデルにかなり近いものが実現しているらしい。ここでは寿栄松らによる C_6Eu の磁性について述べよう。

C_6Eu では、Eu は2個の電子をグラファイトに渡して Eu^{2+} となり、グラファイトは π 電子帯に電子を増やし電気伝導度が増加する。 Eu^{2+} は $S = 1/2$ の s state イオンである。結晶構造は図37に示す。面内は C_6Li と同じ三角格子を形成しており、Eu イオンだけを考え

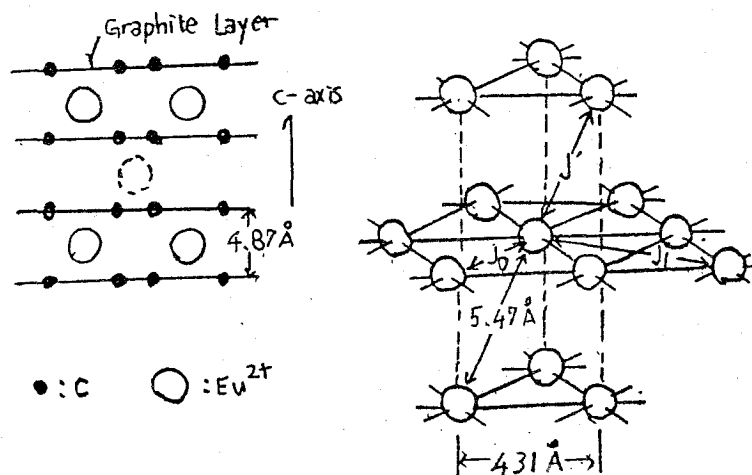


図37 C_6Eu

ると hcp にかなり近い。

次に磁化過程の実験結果を図38, 39に示す。磁場を c 面内かけると3つの臨界磁場が現われ、低磁場側から順に H_{c0} , H_{c1} , H_{c2} とおく。 H_{c0} と H_{c1} の間に平らな部分があり、 H_{c1} を越えると磁化は増加し H_{c2} で飽和する。この H_{c0} と H_{c1} の間の平らな部分は、温度を上昇させるとぼやけてきて、やがて消える。また c 軸に平行に磁場をかけた場合は平らな部分は現われ

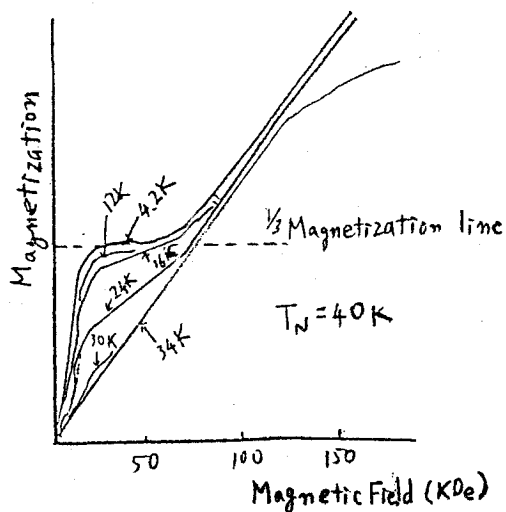


図 38

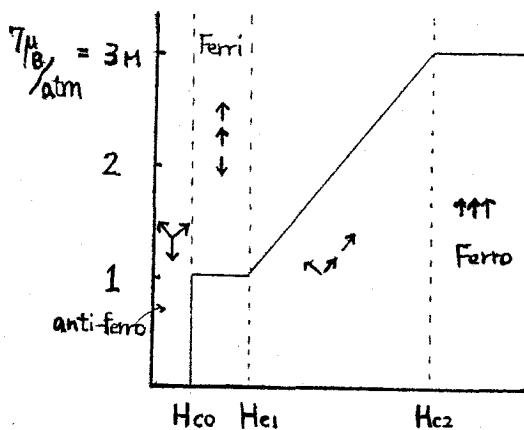


図 39

ない。

このような磁化過程は次のようなモデルで説明できる。基底状態は三角スピン配列 (AF) であるが、磁場によってフェリ磁性、さらに中間状態を経て強磁性になると考える。しかし、AF 相とフェリ相の自由エネルギーを比較すると、2 spin 交換相互作用のみを考慮した計算では AF 相の方が常に安定で、実験結果を説明できない。

そこで伊達らは 4 spin 相互作用の効果を考慮することで、フェリ相の自由エネルギーが低下して、AF 相より低くなりうることを示した (図 40)。また c 面内でのスピン配列を図 41 (a)(b) に示す。

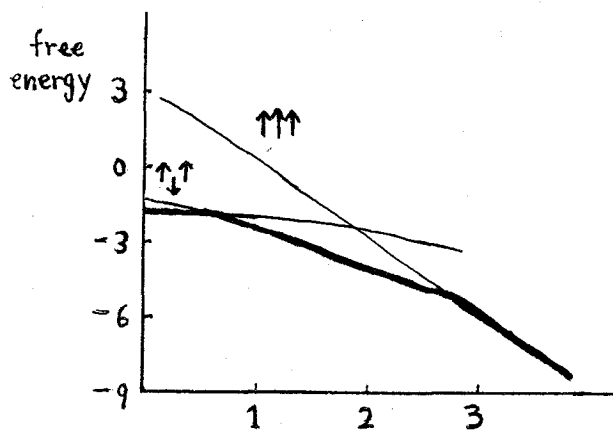


図 40

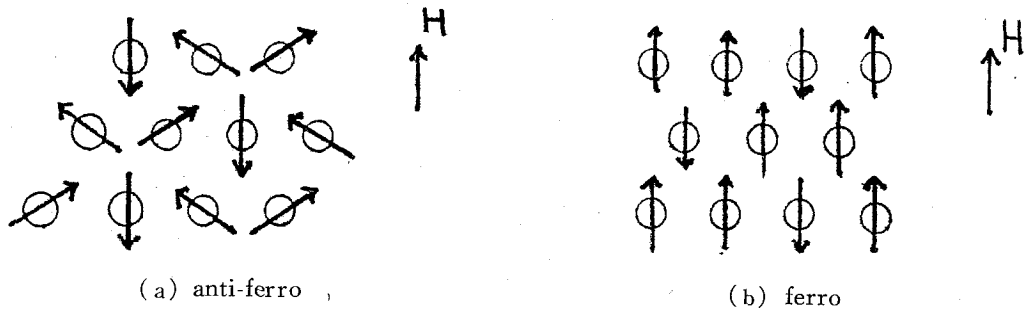


図 41

§ 11. 格子振動

格子振動の研究は、純粋のグラファイトと GIC を比較しながらなされている。c 面のスペクトルを見るので、面内の格子振動モードの研究が主である。実験手段としては、中性子非弾性散乱、赤外スペクトル、ラマンスペクトルが挙げられるが、ここでは最もよく使われているラマンスペクトルについて述べる。

図 42 に示すようにグラファイトは D_{6h}^4 空間群で、12 個のモードがある。

3 個の acoustic モード A_{2u}, E_{1u}

3 個の赤外活性モード A_{2u}, E_{1u}

4 個のラマン活性モード $2E_{2g}$

2 個の silent モード $2B_{1g}$

それぞれのモードに対応する波数は次のとおりである。

面内ラマン活性 E_{2g2}

$$\omega = 1582 \text{ cm}^{-1}$$

面内赤外活性 E_{1u} $\omega = 1588 \text{ cm}^{-1}$

面間赤外活性 A_{2u} $\omega = 868 \text{ cm}^{-1}$

これらは図 43 のグラファイトのフォノン分散と $q = 0$ (Γ 点) で一致する。

図 44B は図 43 のグラファイトモードを C_8K の Brillouin zone に折りたたんだものである。図 44A は C_8K のモードを計算したもので、A と B を比べると 6

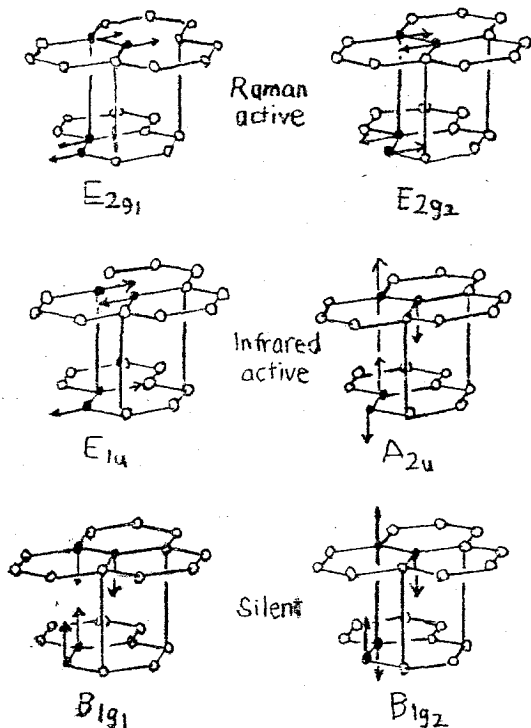


図 42

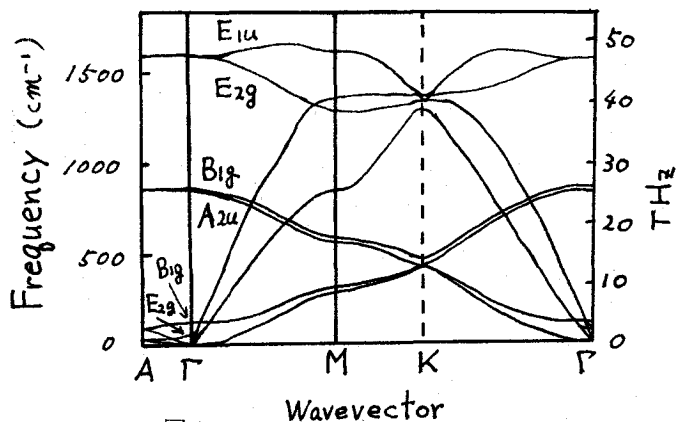


図 43

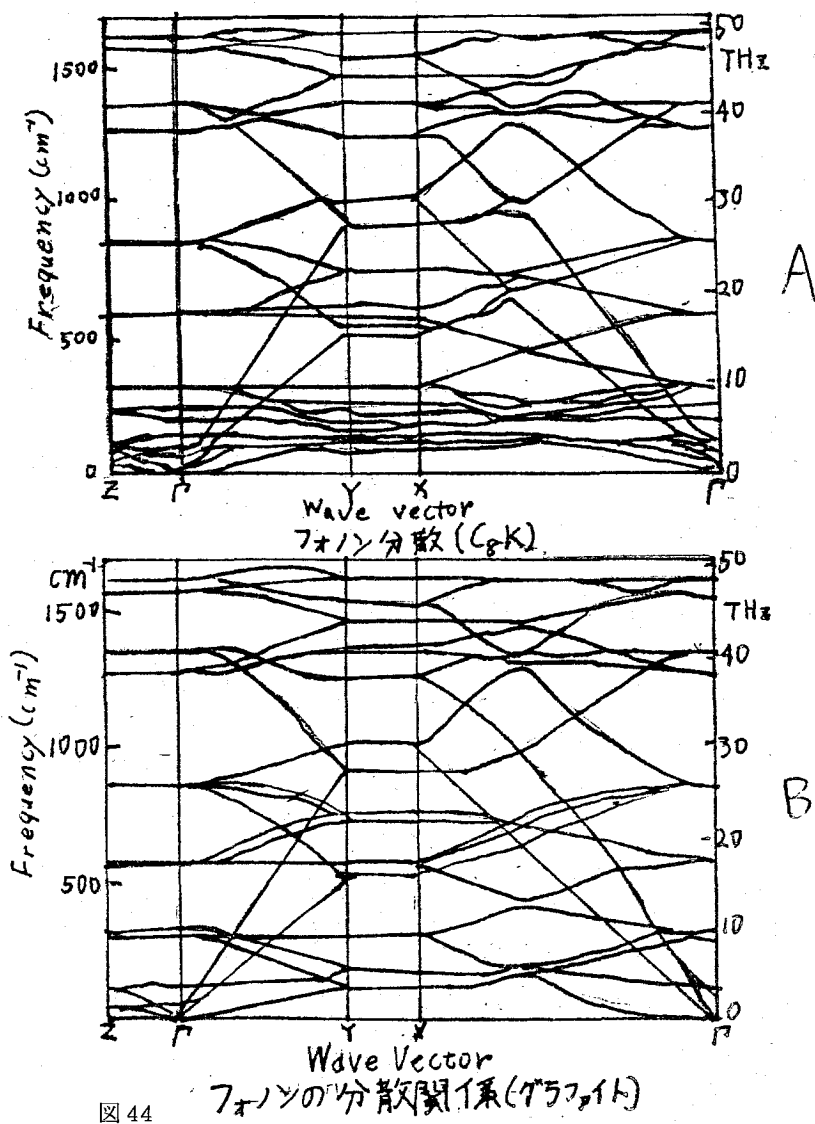


図 44

個の新しいモードがAに現われている。しかしこれはK原子によるもので残りのモードはグラファイトのモードで、Bとの対応がつけられる。

図45は FeCl_3 グラファイトの実験結果である。これを見ると、HOPGは 1582 cm^{-1} のところにピークがあり、1st Stage と 2nd Stage は 1600 cm^{-1} の付近にピークがある。3rd Stage 以上はダブルピークとなっているが、左側のピークは、HOPGに源があり、右側のピークは1st Stageに源があると考えられる。アクセプター型GICのピーク位置をプロットしたのが図46である。下の分枝がグラファイトそのものに源をもつピークで、Stage数が上がると波数は少しかだけ低い方へ動く。上の分枝も、Stage数が上がるに伴って波数が下がっている。

この実験結果から言えることは、1st Stage に源をもつピークは、bounding層によるもので、グラファイトに源をもつピークは internal 層によるものである。後者は、グラファイトの波数をよく保っていることから、3rd Stage から高い Stage では、電荷は bounding 層に局在しているということになる。また Stage 数が下がると波数が上がっているということは、intercalation によって格子の stiffening が起っていることを示している。

一方図47はドナー型GICのピーク位置を示している。同じくダブルピークを示しており、高い Stage では bounding 層に電荷が局在していることを示している。しかし波数の変化はアクセプター型とは逆に Stage 数が下がると、波数も下がっており、ドナー型GICでは intercalation によって格子の softening が起っていることがわかる。これは、グラファイトの蜂の巣格子がアクセプターが入ることによって縮まり、ドナーが入ることによって拡張すること

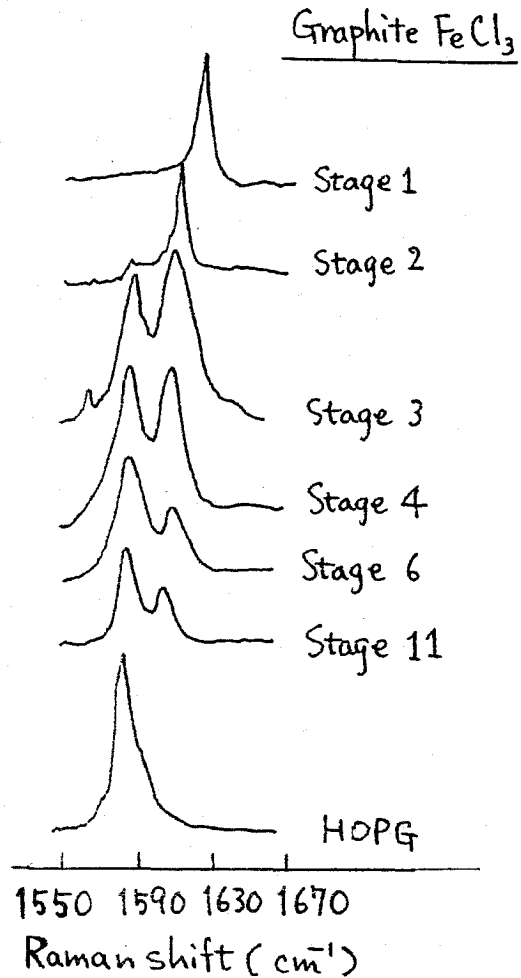


図45

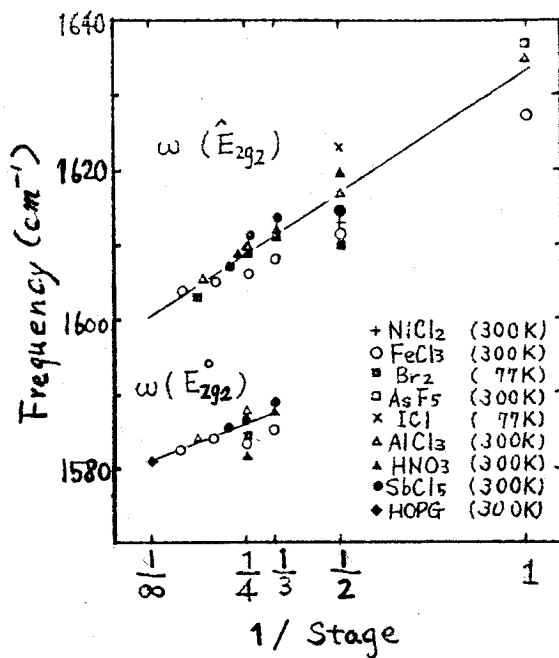


図 46

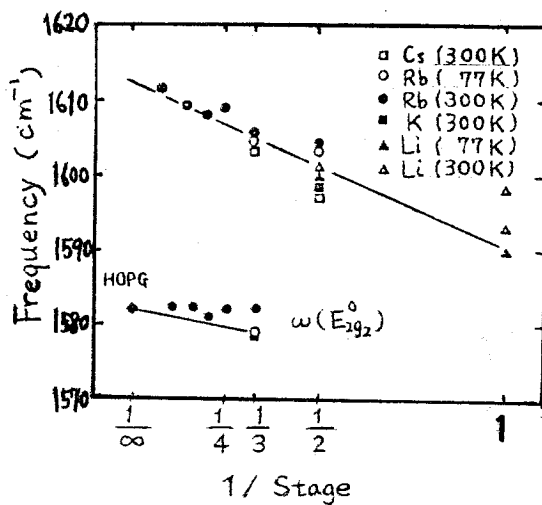


図 47

と一致している。

図 48 と図 49 はドナー型 GIC のスペクトルである。1st Stage の 1500 cm^{-1} 付近のピークはブロードである。これは、ドナーとの相互作用の結果として幅が広がっていると言われている。図 50 はこの部分を詳しく観測したものであるが、ダブルピークになっており、しかも偏光面に敏感である。図 49 をみればわかるようにこのピークは 1st Stage にのみ現われ、2nd

Stage 3rd Stage には現われていないが、このピークについては、まだ説明がなされていない。

記 録 京大・理 黒 田 泰 史
 山 中 淳 彦
 福 田 誠 司
 田 中 昌 子

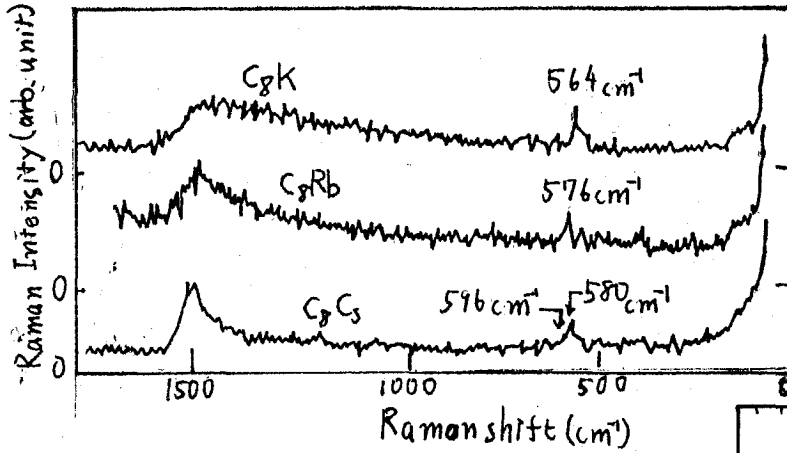


図 48

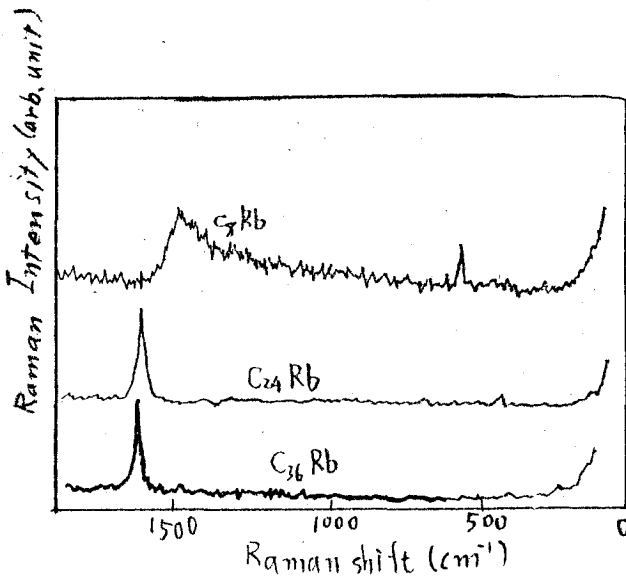


図 49

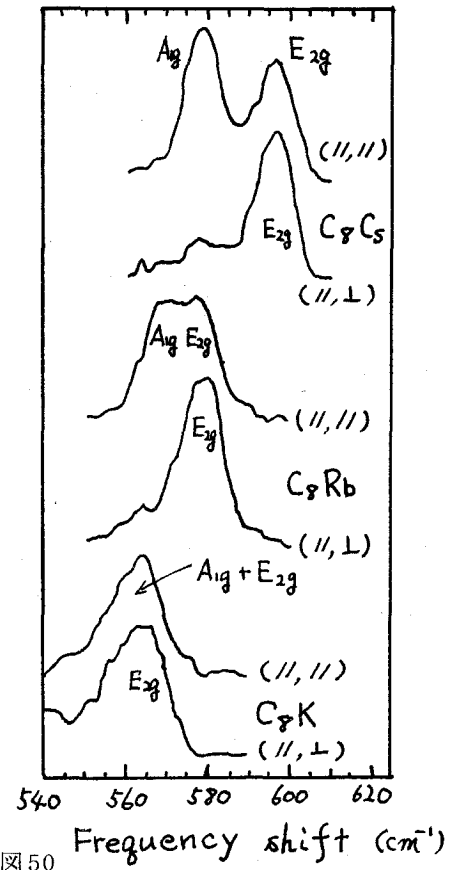


図 50