

低温比熱と中性子非弾性散乱によるグラファイト層間化合物の電子構造とフォノンの分散関係。

東京大学 理学部 化学教室

近藤 保

1. はじめに。

グラファイト層間化合物は、①層間に入ったインターカレントのイオン化の程度および②C軸方向の電荷分布によって特徴づけられる。本報告では、グラファイトとアルカリ金属あるいは臭素との層間化合物について、低温比熱とそのステージ依存性についての測定結果を述べる。これらの結果から、インターカレントのイオン化率とC軸方向の電荷分布に関する情報を得た。また低温比熱に2次元光学フォノンによる寄与が存在することを指摘した。

この光学フォノンの存在を確認することをも一つの目的として、 $C_{24}Rb$ の中性子非弾性散乱による実験を行った。その結果、C軸方向に波数ベクトルを持ったフォノンの分散関係を得た。これは上に得られたC軸方向の電荷分布を用いて、おおむね1次元的なモデルで説明できることを示した。また低温比熱にあらわれる2次元的光学フォノンが、中性子の実験で観測されるL-フォノンと相互作用し、実測されるフォノンの分散関係にギャップが生ずることが明らかになった。

2. 実験。

グラファイト粉末(ユニオンカーバイド SP-1)およびHOPG(ユニオンカーバイド ZYC)を用いて層間化合物を合成した。アルカリ金属としては、カリウム、ルビジウム、セシウムを用い、2温度法によって合成した。ただし第3ステージ以上の化合物は第1ステージ化合物に必要な量のグラファイトを混合することによって合成した。臭素化合物はグラファイトに臭素蒸気も吸収させて合成した。臭素含量の少ない化合物は含量の多い化合物をアルゴン雰囲気中に数時間から100日間放置することにより合成した。

比熱は通常に用いられる熱量計を使用し、1.5-6 Kの温度範囲で測定した。試料の重さは約5gである。一方中性子の実験は原研の3軸型中性子分光器を用いて測定した。中性子実験に用いた試料の大きさは $10 \times 10 \times 8 \text{ mm}^3$ であった。

3. 低温比熱

比熱(C)の温度依存性を $C/T \sim T^2$ の形でプロットし、特に $C_{24}Rb$ と $C_{24}Br$ について図1に示す。この図からCが、以下の式で表されることが明らかになった。

$$C = \gamma T + \alpha T^3 + \Delta C \quad (1)$$

$$\Delta C = A \cdot N_A \cdot k_B (\Delta/T) \exp(\Delta/T) [\exp(\Delta/T) - 1]^{-2} \quad (2)$$

ここで γ と α はそれぞれ電子および格子比熱係数であり、前者からフェルミ面の状態密度が、後者からデ바이温度が求められる。式(2)はアインシュタイン比熱をあらわしており Δ は特性温度である。また N_A はアボガドロ数、 k_B はボルツマン定数をあらわす。 A はアインシュタイン振動子の自由度 f と、 $A = (N/N_A) \cdot f$ の関係で結ばれており、 N はインターカレントの総数である。以上は述べた方法に基づいてデータを解析し、各パラメータを求めた。

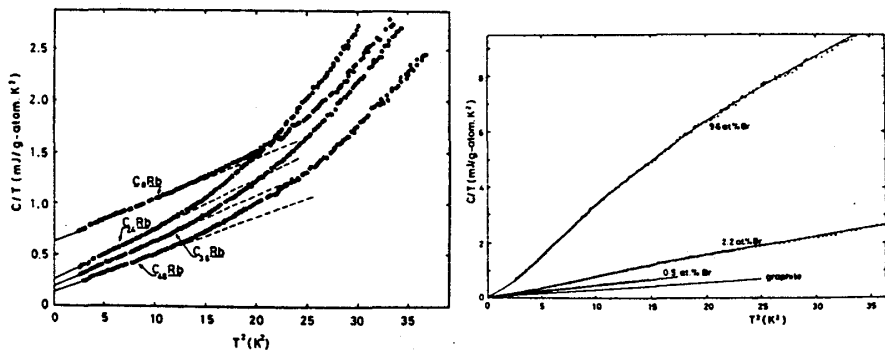


図1.

C_xRb (左図) と C_xBr (右図) の比熱-温度曲線。温度範囲 1.5 - 6 K.

3-1. 電子比熱.

オーステージ化合物は電子-格子相互作用の効果を考慮すると、約 $0.5 \text{ mJ/g-atom} \cdot K^2$ となる[1]。この値はアルカリ金属の種類によらず、一定の値をとり、理論値と比較的に良く一致する[2]。

オーステージ以上は'局在モデル'で説明するのが適切である。即ち、インターカレントに最近接の炭素層(C_b 層)にのみインターカレントからの電子が局在していると仮定する。そのとき層間化合物 C_xM の比熱係数 γ_{C_xM} は図2で示されるように、

$$\gamma_{C_xM} = 25M(\gamma_{C_xM} - \gamma_G) + \gamma_G \quad (3)$$

で与えられる。このことは、フェルミ面付近の電子構造が C_b 層のみにより決定され、それ以外の炭素層(C_i 層)はグラファイト的であることを示す。 C_b 層に2次元的な自由電子が存在するものとする、 γ 値は $0.246 \text{ mJ/g-atom} \cdot K^2$ となり、実験の γ_{C_xM} 値 ($0.24 \sim 0.25 \text{ mJ/g-atom} \cdot K^2$) とよく一致する。 C 軸方向の電荷分布に関する理論的研究も行われている[3]。

臭素化合物では γ の値が小さく、実験誤差の範囲で濃度依存性がない。これは臭素のイオン化率が小さいこと、 γ が小さいため臭素濃度による γ の変化が実験誤差の範囲内に入ってしまうためであろう。

3-2. 格子比熱.

図3に示すように、 α 値はインターカレントの濃度増加に対して直線的に増加する。

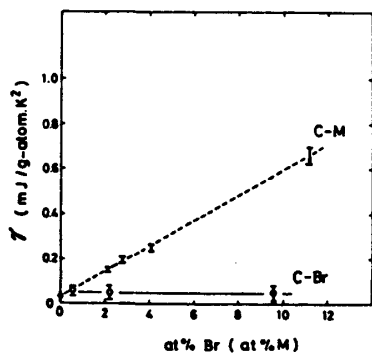


図2. 電子比熱係数, γ の
インターカレント濃度依存性

値を持ち, インターカレントの重さに依存している。

上に示した局在モデルを用いると, C_xM に対する格子比熱係数 α_{CM} は,

$$\alpha_{CM} = (1/1+x)[25\alpha_c + 12\alpha_{ci}(n-2)] \quad (4)$$

となる[1]。ここで α_{ci} および α_c は, それぞれ, C_i 層と C_b 層の格子比熱係数である。また n は C_xM のステージ数である。式(4)と実験データを比較して, α_{ci} と α_c を求めた。 α_{ci} は $0.025 \sim 0.033 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ であり, グラファイトの α 値 ($0.026 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$) とほとんど同じである。これは C_i 層がグラファイト的であることを示している。一方 α_c はステージ数に関係なく同じ

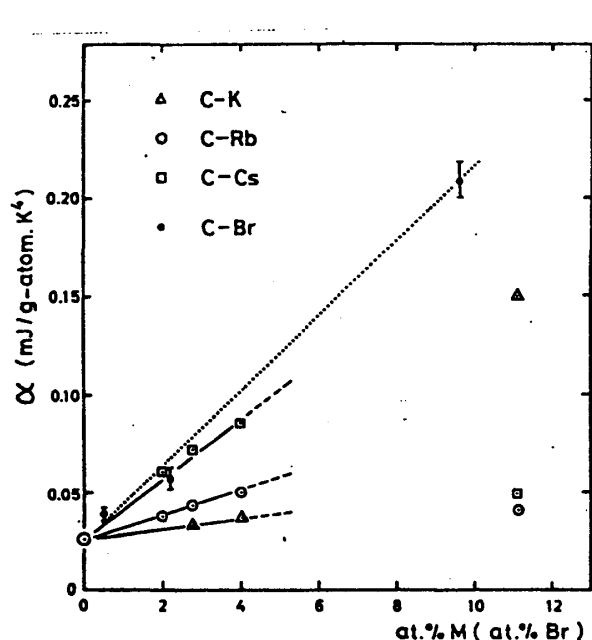


図3. 格子比熱係数 α の濃度依存性。

分散のない光学フォノンのモードによるアインシュタイン比熱も上述の局在モデルで説明できる。ホーステージ化合物を除いて A はインターカレント濃度に比例する。振動の自由度はほぼ2となり, このモードが2次元的事であることを示している(図4参照)。臭素の場合 f が0.035と小さいのは, 臭素のイオン化率が小さいためであ

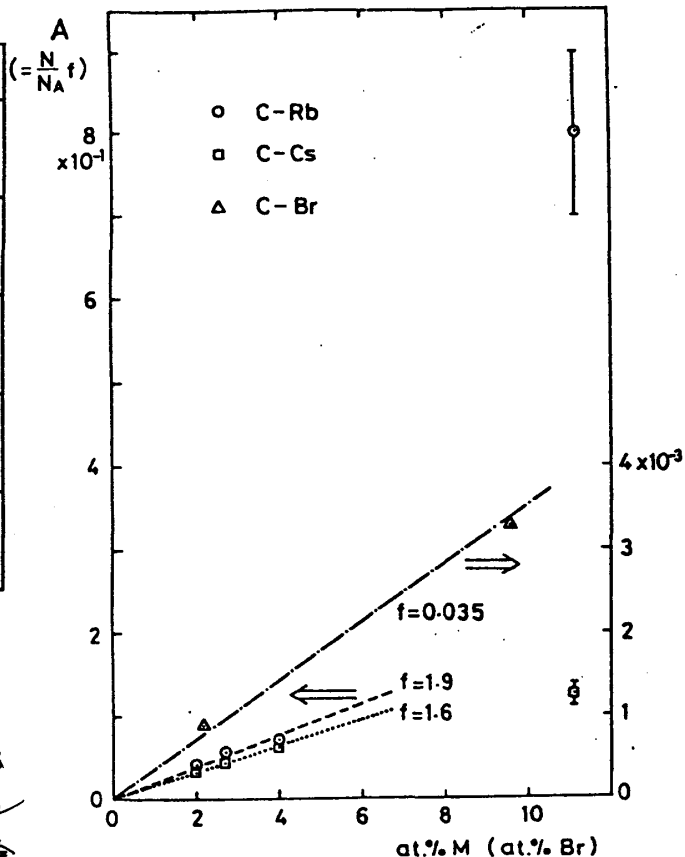


図4. 係数 A のインターカレント濃度依存性。自由度 f がほぼ2である。臭素の場合にはイオン化率を考慮する必要がある。

う。予想されるように、 Δ の値はオーステージを除いてステージ依存性がない。

4. 中性子線散乱。

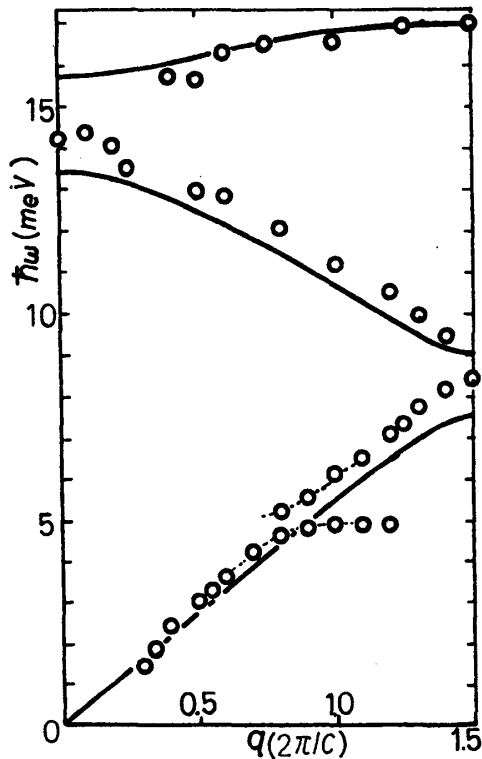


図5. L-フォノンの分散関係。

試料は $C_{24}Rb$ 、温度は 80 K である。q=0 がゾーン中心、q=1.5 が境界

である。

$C_{24}Rb$ について、 C^* 方向に波数ベクトル q を持った L-フォノンの分散関係も測定した。温度は、40 K, 80 K, 120 K であり、図5は 80 K のときのデータを示す。

C^* 軸上の分散関係の周期は、通常の単位胞 ($C=27\text{\AA}$) の $1/3$ の長さに対応している。Rb の導入によって C 軸方向に長周期構造が生じ、グラファイトの L-A-フォノンがそのために3つの分枝に分れるものと考えられる。 $(Rb-C-C-Rb)$ という1次元モデルを仮定して分散関係の計算をし、図5に実線であらわしてある。このとき、C-C 間の力の定数 $\phi_{CC} = 2850 \text{ dyn/cm}$ を採用すると、C-Rb 間の力の定数は、 $\phi_{C-Rb} = 2600 \text{ dyn/cm}$ となる。図から明らかなように、このモデルでは、ゾーン中心と境界でのギャップが大きすぎることで、5 meV 付近のギャップが説明できないことが問題である。

5 meV 付近のギャップは、比較にあられる2次元的光学フォノンとの相互作用によるものであると推測される。実際に Δ の値はこのギャップのエネルギーに一致する。

5. おわりに。

本報告のうち、低温比熱は水谷・菅沼(名大工)と協力して行ない、中性子線の実験は船橋、飯泉(原研)と協力して行った。

6. 文献

- [1] M.Suganuma, T.Kondow and U.Mizutani: Phys. Rev. B23, 706 (1981)
- [2] T.Inoshita, K.Nakao and H.Kamimura: J. Phys. Soc. Jpn. 43, 1237 (1977)
- [3] S.Shimamura and A.Morita: J. Phys. Soc. Jpn. in press