

ビスマス研究 温故知新*

— 固体中ディラック電子とバンド間磁場効果 —

東京大学理学部 伏屋 雄紀†

(2008年4月1日受理)

ビスマス研究の歴史は古く、固体物理のそれとほぼ重なる。これまでにいくつかの重要な発見がビスマスから発信され、固体物理の重要事項として幅広い分野に適用されている。一方最近では、グラフェンや α -ET塩などの新物質を含めて、固体中ディラック電子という観点からの研究が新たに発展しつつある。磁場によってバンド間を行き来する電子の運動、反磁性電流とホール電流の知られざる関係、特異なホール係数のふるまい、などが明らかになってきた。本稿では、ビスマス研究のこれまでを振り返り、最近の展開を紹介する。

目次

1	はじめに	538
2	ビスマスとは	540
3	初期のビスマス研究	541
3.1	先駆的研究：ネルンスト、カメリン-オネス、カピッツァ	541
3.2	ライデンにおける二つの発見	543
3.3	ケンブリッジにおける二人の発展	544
3.3.1	ビスマス実験の開拓者：シェーンベルク	544
3.3.2	ビスマス理論の祖：ジョーンズ	548
4	ビスマスの電子構造	552
4.1	V族半金属	552
4.2	結晶構造	552
4.3	電子状態	553
4.4	フェルミ面	554

*本稿は、編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

†E-mail: fuseya@hosi.phys.s.u-tokyo.ac.jp

4.5	Sb 混入によるバンド構造の変化	557
4.6	有効模型の構築	560
4.7	ディラック模型	561
5	反磁性理論のあゆみ	564
5.1	古典論	564
5.2	自由電子の反磁性：ランダウ	565
5.3	周期場中の反磁性：パイエルス	568
5.4	厳密な公式へ	569
5.5	ビスマスにおける反磁性理論	572
5.6	反磁性理論の更なる飛躍	577
6	最近の展開	579
6.1	ビスマス研究その後	579
6.2	ナノ構造体，スピンホール効果，三次元分数量子ホール効果	580
7	ビスマス中ディラック電子系におけるホール効果とバンド間磁場効果	582
7.1	概括	582
7.2	序	582
7.3	模型と理論	585
7.4	伝導度の計算	586
7.5	バンド間磁場効果	587
7.6	ホール係数	590
7.7	ビスマスへの適用	590
7.8	結論	591

1 はじめに

Biは固体物理の黎明期より長く研究され続けている物質であり，反磁性やネルンスト効果，ド・ハース-ファン・アルフェン効果など，いくつかの重要な物理現象が発見される舞台となってきた．表1を見ていただければお分かりいただけるように，固体物理において重要な現象の数々がBiにおいて発見されている．「すべての金属に固有な現象はBiで観測するのが最もたやすい」というFalkovskiiの言葉¹⁾は，決して大げさなものではない．Biで新現象の発見が相次ぐのには理由がある．それはBiがディラック電子と類似の非常に特殊な電子構造を持っていることに起因する．この特殊な事情が表1に示すような極端な金属の性質を生み出している．

表 1: Bi において初めて発見された物理現象の数々.

1778	反磁性の発見 (Brugmans)
1886	ネルンスト効果 (Ettingshausen & Nernst)
1928	巨大磁気抵抗 (Kapitza)
1930	シュブニコフ-ドハース効果 (Shubnikov & de Haas)
1930	ド・ハース-ファンアルフェン効果 (de Haas & van Alphen)
1955	金属におけるサイクロトロン共鳴 (Galt)
1963	磁気ひずみの振動 (Green & Chandrase)
⋮	
2007	3次元分数量子ホール効果の発見?? (Behnia <i>et al.</i>)

低キャリア密度	$n_c = n_h \sim 10^{-5}$ per atom
長い平均自由行程	$l \sim 1$ mm
小さい有効質量	$m^* \sim 10^{-2}m_e$
高い反磁性	$\chi \sim 10^{-5}$ emu/cc
高誘電率	$\epsilon \sim 100\epsilon_0$
巨大 g 因子	$g \sim 200$

最近著者とその共同研究者は、Bi おける特殊なホール伝導度を見出した。通常知られる、Bloch バンド内に閉じ込められた電子による伝導ではなく、磁場の効果でバンド間を渡り歩く電子が生み出す特殊な伝導で、反磁性電流と密接な関係を持つ。これもまた Bi の持つディラック電子の性質が引き起こした新しい現象である。

固体中ディラック電子はこの他にも、最近発見された単原子層グラファイト (グラフェン)²⁾や、有機導体 α -ET 塩³⁾でも見られ、新しい研究の流れができつつある。本稿では Bi を舞台に、こういった最近の新しい展開につながる重要な事項を紹介する。

本稿の構成

第2章で Bi の一般的性質について簡単に述べた後、第3章、4章で Bi の物性について詳しく述べる。特に第3章では、単純な歴史の羅列にとどまらず、Bi 研究に携わった人々や当時の環境についても言及することにした。これは、謎に包まれていた Bi が、先人たちの努力と工夫によって如何に明らかにされていったのかを想像していただける助けに少しでもなればとの思いからである。

また、Bi 研究と密接に関連して反磁性理論が大いなる進歩を遂げ、この理論が最近の研究に直結していることから、反磁性理論の歩みについて特に詳しく第5章で取り上げた。

第6章では近年の様々な展開について簡単に紹介する。

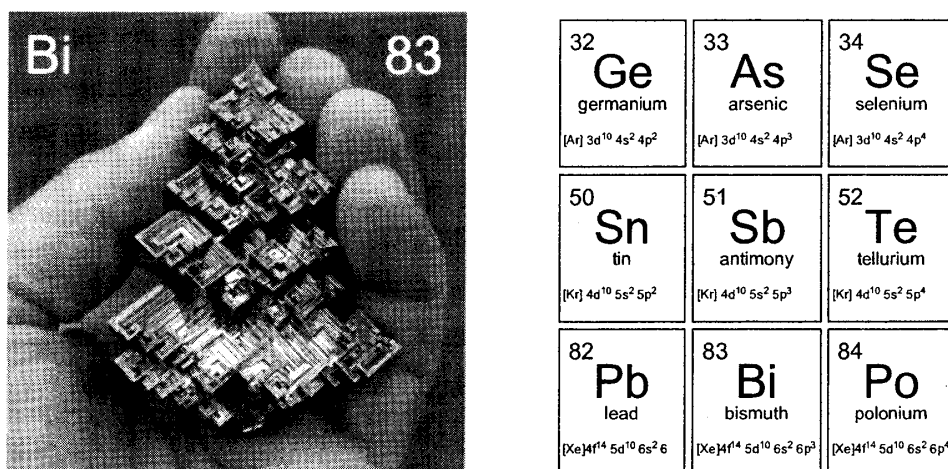


図 1: (左) Bi の結晶. (BISMUTH CRYSTALS UNLIMITED より) (右) 周期表の Bi 周辺

最後に第7章で、最近我々が取り組んでいるホール効果とバンド間磁場効果について述べる。ここで紹介する内容は、現在進行中の研究内容であり、その結論については読者諸兄のご批判をいただきたいと思う。

各章間には弱い相関があるものの、基本的には独立に読めるようになっていたので、どこから読み始めていただいてもかまわない。また内容はあまり格式ばったものではないので、気軽に読んでいただければと思う。眠れない夜などに本稿を手にとっていただければ、きっとお役に立てることだろう。

2 ビスマスとは

本格的な議論を始めるその前に、簡単にBiを紹介する。古く蒼鉛(そうえん)とよばれ、中世のヨーロッパではすでにその存在が知られていたBiだが、スズ、鉛、アンチモンなどとの区別がつかないでいた。単体の金属としてその存在を初めて明らかにしたのはジョフロア(1753年、フランス)とされるが、15世紀の錬金術師が発見していたとの説もある。

Biの結晶は銀白色の光沢のある金属(半金属)で、硬くてもろい。結晶の色について、赤みがかっていたり、その他の色に見えたりするのは、表面の酸化膜による光の回折が原因とされる。主に銀・鉛・銅・亜鉛・タングステン鉱石などに伴う副産物として産出し、単体としての産出は少ない。語源は諸説あるが、ドイツ語の白い塊(Weisse messe)、あるいはラテン語の融ける(bisemutum)から来ているとされる。その名が示すとおり、融点は271.3℃と低く、火災用スプリンクラーの口金にも使用されている。その他、次硝酸ビスマスは整腸剤として用いられ[†]、オキシ塩化ビスマスは化粧品に合成パールエッセン

[†]ビスマス剤は止痢剤として繁用されたが、最近オーストラリアやフランスで大量投与により精神神経症状を呈した例が報告され、一般医薬品としての使用が禁止された。

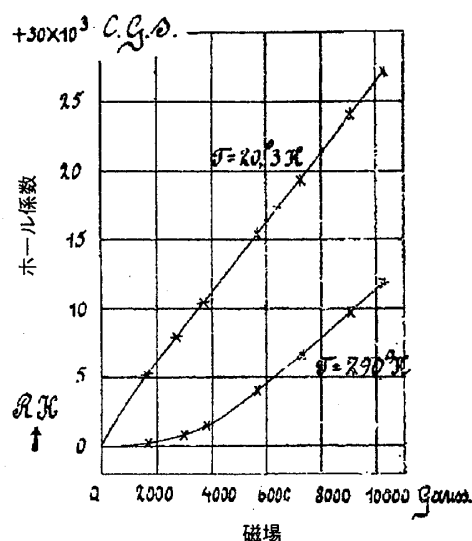


図 2: Kamerlingh-Onnes らによる Bi のホール効果の測定 (1912 年)⁴⁾.

スとして使用される。女性の顔が“真珠のような輝き”を放っている場合、その正体は実は Bi である[‡]。

工学的な応用としては、ビスマス-テルルを用いたペルティエ冷却素子や同物質におけるゼーベック効果を利用した体温発電素子、無鉛はんだ、ナノワイヤーなどの応用が期待されている。そして何より、日本で発見された Bi 系高温超伝導の構成元素としてなくてはならない存在となっている。

3 初期のビスマス研究

3.1 先駆的研究：ネルンスト、カメリン-オネス、カピッツァ

1778 年に Brugmans によって Bi の反磁性が発見されて以降、Bi が他の金属とは異なる、異常な物質であることは早くから気づかれていた。ただし本格的な固体物理の対象として研究され始めたのは、19 世紀末から 20 世紀初頭にかけてである。はじめに Bi が表舞台に登場するのは、1886 年に Ettingshausen と Nernst によって発見されたネルンスト効果である⁵⁾。Nernst が 22 歳のときの実験で、デュルツブルク大学において学位をとる前年のことであった。

20 世紀に入って、いよいよ本格的な物性研究が始まる。後半部で詳しくするホール係数の符号反転現象は、すでに 1902 年 Lownds によって指摘されている⁶⁾。1910 年代に入ると、ヘリウムの液化に成功 (1908 年) した Kamerlingh-Onnes のグループで電気抵抗やホール係数などの詳細な実験が行われている (図 2)。同時に Au, Ag, Cu, Pd の測定も平

[‡]ちなみに、本物の真珠はカルシウムの結晶と有機質 (主にたんぱく質) でできている。

行して行い、Biのホール係数が際立って大きく ($Au: R_H \sim 10^{-3}$, $Bi: R_H \sim -10^2$), 異常であることを指摘している⁴⁾。ホール係数の符号は基本的に負で、方向によっては正になることを見出しているが、この異方性について詳しく測定はされていない。またこの論文では、超伝導の発見と重なって、Bi研究がそっちのけになっていた言い訳が論文の冒頭に書き残されている：

§1. *Introduction.* ホール効果と磁気抵抗変化の研究が、液体空気温度においてライデンの van Everdingen によって行われた。これらの現象は電気伝導論において根本的な重要性を持っており、それゆえより低温での実験が必要とされていた。このような低温での実験は、液体水素温度での正確な測定が可能となって以来、たやすく実行できるようになっていた。しかし、この問題は別の“遅らせるわけにはいかない研究”——水銀の抵抗がヘリウム温度で消失するという発見とそれにまつわる種々の金属での最低温度における研究——のため脇に追いやられてしまっていた。(筆者訳)

ライデン大学でのBi研究はこのあとも脈々と受け継がれ、後のシュブニコフ・ド・ハース、ド・ハース-ファン・アルフェン効果の発見へとつながる。

もうひとつの研究拠点はケンブリッジである。当時 Rutherford のもとで研究を行っていた Kapitza は、1928年の論文で、純良なBi結晶においてかつてないほどの巨大な磁気抵抗を報告した⁷⁾。この巨大磁気抵抗もBiの特徴のひとつで、電子数とホール数が等しい半金属の特質である。このとき Kapitza が開発した装置は32Tものパルス磁場を印加することができる、当時としてはずば抜けた性能を誇っていた。また結晶作成においても、後に半導体工学の基本技術とされる zone refining に相当する手法を、その意味に気づかずにすでに用いていた。こういったすぐれた技術を用いた Kapitza の実験は、あっという間に世界に広まり、多くの関心を集めることとなった。当時 ETH (チューリッヒ) で Pauli の助手をしていた Peierls がそのときの印象を次のように語っている⁸⁾。

“その当時の関心を集めていたなぞのひとつに、磁気抵抗、すなわち磁場によって金属の電気抵抗が増加する問題があった。興味深い実験が行われていたが、なかでもケンブリッジのカピッツァは、抵抗は初期の漸増の後、磁場の強さに正比例することを見出していた。一方、あらゆる理論では、付加される抵抗は磁場の二乗に比例していた。さらにゾンマーフェルトの理論では、その効果の予測値は観測された値よりも一千倍も小さかった[§]。”

§この話には続きがある。

“私はこの議論(二乗法則から外れる原因について)をそのとき招待されていたライプチヒでの会議で発表することに決めた。しかし、その数日前に私の仮定に基づけば、その効果が磁場によってどのように変わるかだけでなく、その大きさも予測できることに気がついた。それで計算をしてみると、違いが出た部分が打ち消しあって、その効果まで消えてしまった。私の考えたメカニズムでは、ゾンマーフェルトやブロッホと同様に、この現象の説明はできなかったのだ。発表の前夜のこの発見はショックだったが、もう発表を取り消すことはできず、私にできたことと言えば、研究の現状の説明と、正しい結果を得るためには何が必要であるかの議論だけだった。非常に決まりの悪い経験だった。”

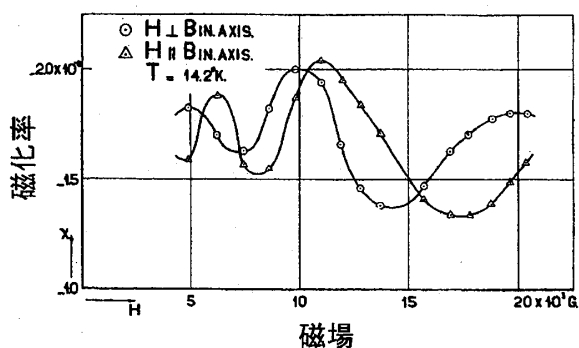


図 3: Bi で発見された最初のド・ハース-ファン・アルフェン効果.¹⁰⁾

しかし、この発見から6年後の1934年、会議に出席するためにソビエトに一旦帰国した Kapitza は、その後出国を許されずモスクワに留まらざるを得なくなる。ケンブリッジに残された高性能の磁場発生装置は、その後 Rutherford の取り計らいで、無事モスクワの Kapitza のもとに届けられる。ケンブリッジにおける Bi 研究は弟子の Shoenberg へと引き継がれた。

3.2 ライデンにおける二つの発見

舞台は再びライデンに戻る。

Kamerlingh-Onnes が引退した後、ライデン大学低温グループは de Haas が後を引き継いだ。1930年、de Haas はまず Schubnikov との研究で、磁気抵抗が磁場に対して振動する現象（シュブニコフ-ド・ハース効果、SdH 効果）の発見を4月に報告し⁹⁾、次いで van Alphen との研究で磁化率が磁場に対して振動する現象（ド・ハース-ファン・アルフェン効果、dHvA 効果）の発見を12月に報告した¹⁰⁾（図3）。現在の物性研究において非常に重要な位置を占める両現象の原因や重要性は、当時それほど認識されておらず、de Haas 自身もはじめは半信半疑であったようである。再び Peierls の自伝によると⁸⁾、

“以前、ライデンを訪問したとき、ハースは自分で Bi 中に見つけたこの現象（dHvA 効果）にすっかり惑わされていたことを覚えている。人はある現象を理解できないとき、時間をも含むあらゆる想定可能な因子がその現象に及ぼす影響を調べようとする。ハースは Bi の標本を戸棚にしまいこんで、数カ月おきにその磁氣的挙動を測定し、そこに変化がないかどうか調べていた。”

この奇妙な現象の重要性を理解したのは Peierls その人であった。

“私はこの問題（dHvA 効果）を考えていて、突然、この振動はランダウのモデルでも実際に予測できることに気がついた。ランダウも論文でこの点に言及していたが、その振動が実際に観測されることはないだろうと指摘して

いた。私はその指摘に注意を払わず、ほかの人も同様だったので、その論文の記述に気づいたのは数年たってからのことである。”[¶]

dHvA 効果発見に先駆け[†]、Landau の反磁性に関する論文中ですでに磁化率の振動が触れられていたと言うことはまったく驚くべきことであり、このことが Landau の反磁性理論を疑う余地のないものとした。Landau が当初予測したとおり、通常このような振動は非常に小さいもので、非常に低温で非常に均一な磁場の中においてのみ観測されるものであったのだが、たまたま Bi はその特異な電子構造ゆえ観測されやすい好例となっていたのである。その後、特にケンブリッジの Shoenberg によって、あらゆる金属についてこの現象が観測されることが徐々に明らかにされていった。

この様に、後で発見された dHvA 効果の理解が先に得られることとなったが、このことは当時ようやく盛んになった固体量子論の重要性を決定付けるものとなり、先に発見された SdH 効果を追い抜いて一躍有名になった。

ところで Pippard によれば、物性研究上の大発見を成し遂げた van Alphen ではあるが、どういふわけか彼が実験を行うとことごとくトラブルに見舞われたらしい。そのためせっかく液体水素温度で発見した dHvA 効果（図3の温度に注目）をより正確な結果が当然期待される液体ヘリウム温度でほとんど実験を行わなかった¹²⁾。そんなうそかほんとか分らない理由ではあるが、以降ライデン大学での更なる研究はストップしてしまい、舞台は再びケンブリッジへと移る。

3.3 ケンブリッジにおける二人の発展

3.3.1 ビスマス実験の開拓者：シェーンベルク

Shoenberg は 1930 年、当時 Sir Rutherford (後に Lord Rutherford) が所長をつとめていたキャベンディッシュ研究所に入る。このころのキャベンディッシュ研究所といえば、原子核物理の最先端中の最先端で、科学史に残る大発見を次々に排出し、まさに物理学の聖地であった。さらに Rutherford は、1925 年から 1930 年まで王立協会の会長をつとめ、1931 年 1 月 1 日には貴族に列せられるなど、科学者として最高の榮譽を受けていた[§]。そのようなキャベンディッシュ研究所にあつて、Shoenberg は 1932 年 10 月に Kapitza の下で研究を始めるようになる。1932 年といえば、奇跡の年とも呼ばれる年で、中性子、重水

[¶]この dHvA 効果も述べられている格子中電子の反磁性理論を Peierls はローマにおいて 1933 年に発表している¹¹⁾。チューリッヒの Pauli の元を離れ、ロックフェラー奨学生としてローマに身を寄せていた時期で、論文の最後に Pauli と Landau に続いてロックフェラー財団に対する謝辞が述べられている。なお Peierls はこの奨学期間の前半をローマで、後半をケンブリッジで過ごしており、このとき Kapitza が取り組んでいた磁気抵抗の問題にも興味を引かれたようだが、その完全理解には至らなかった。

[†]Landau 論文の投稿は 7 月で、dHvA 効果は同年 12 月に報告された。

[§]政治的にはどちらかといえば保守的で、この方面の活動には余り首を突っ込まなかったようであるが、ヒトラーがユダヤ人の迫害を始めると、イギリスではナチスの犠牲者を救う目的で学術救援会が設立され、その会長に Rutherford が選ばれている。

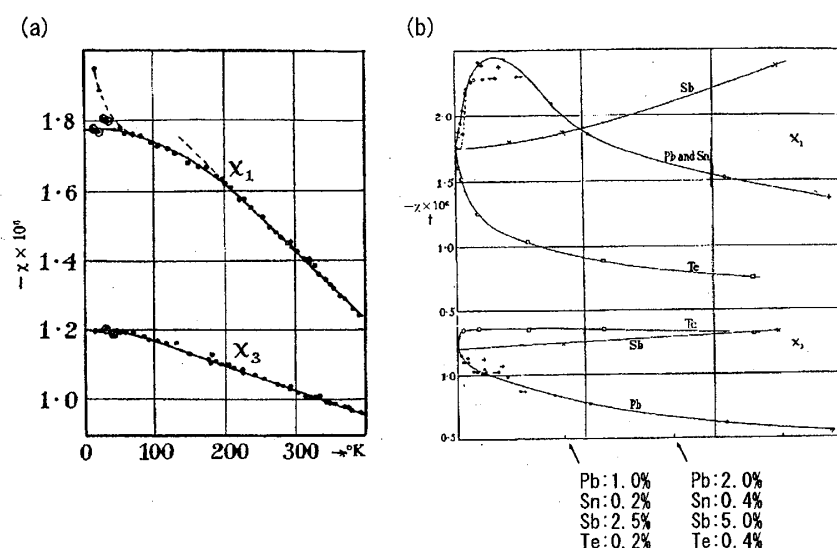


図 4: Shoenberg-Uddin¹³⁾による (a) 磁化率の温度依存性 ($T = 14 \sim 400\text{K}$, $H = 0.95\text{T}$). 3 は三対称軸方向, 1 はそれに垂直な方向. (b) 様々な元素の混入率に対する磁化率の変化. 温度は 75K に固定.

素, 陽電子, 加速器, ベータ線の理論, 人工放射能といった画期的な発見がわずか一年の間に登場した年である. 中性子の発見者となった Chadwick, 宇宙線の中に陽電子のシャワーを観測した Blackett と Occhialini たちが所属している Rutherford グループに入ることが, 通常ルートであったのに対し, Shoenberg が興味を持ったのは, Kapitza が従事していた磁性の研究であった.

Shoenberg がキャベンディッシュ研究所に入って研究人生をスタートさせた直後, 新しい研究所—モンド研究所—が 1933 年 2 月に設立される. これは Kapitza が Rutherford を説得して建てられたもので[‡], 高磁場発生装置, 発電機, そして低温実験の装置を備えた設備であった. Kapitza の助言に従って, Shoenberg はまず Bi 単結晶の磁気ひずみを調べた. 測定方向はそれまで Kapitza が調べてた磁場方向ではなく, 磁場に垂直な方向である. 横方向の変化は大変小さいもので測定が困難であったが, Shoenberg は $5 \times 10^{-8}\text{cm}$ の変位をも検出できる油圧式増幅器を考案し, 横磁気ひずみの観測を可能にした. これは目立たなかった一人の新人研究生が成し遂げたすぐれた業績であり, これによって彼は重要な実験家として, 特に装置の考案の点で認識されるようになった. このとき対象として Bi が選ばれたのは, そもそも磁気ひずみを示していた物質であったし, 大きな単結晶が比較的容易に作成できたからであった. しかしこのめぐり合わせが, Shoenberg を dHvA 効果の研究へと導き, 彼の研究人生を決定付けた. 優れた実験家と Bi の出会いによって, 本格的な Bi 研究がいよいよスタートしようとしていた.

Bi の異常な物性はこれまでも指摘されていた. しかしその原因については全く明らか

[‡]Rutherford に感謝した Kapitza は, モンド研究所の門に Rutherford のレリーフを彫刻している

にされていなかった。それまではどちらかという Bi が注目されていたのではなく、Bi を用いて実験を行うと、たまたまなぜかは分からないが異常が発見されたという、受身的かつ偶発的な研究姿勢であった。Kapitza からテーマを与えられて磁気ひずみを測定し始めたころの Shoenberg も同じく受身的な姿勢から研究を行っていたであろう。しかし実験結果は、明らかに Bi そのものの異常性を物語っていた。そこで Shoenberg と Uddin は改めて、Bi そのものの性質を解き明かすことに本腰を入れた¹³⁾。受動的姿勢から能動的姿勢への転換である。Bi の本格的な研究はここから始まったといってもよい。この展開には、ケンブリッジにいた Peierls と Jones の影響が多分にあった。Shoenberg-Uddin の論文は次のように始まっている。

“Peierls と Jones による最近の理論的研究によると、Bi の異常なふるまいはおそらくその電子構造に起源を発するものであろう。そのひとつの結果として、Bi の電子構造は非常に微量の他元素混入に対して非常に敏感である。”

まず初めに Shoenberg-Uddin は純度の高い Bi 単結晶の作成につとめた。磁気ひずみの測定における経験で、ほんのわずかな不純物で結果ががらりと変わってしまうことを知っていたからである。Hilger Bismuth No. 8016 を基に作成した試料は 99.995% という純度を持ちながら、磁氣的性質は大きくゆがめられてしまうが、純度が 99.998% の Hilger Bismuth No. 10,283 を用いると不純物の影響らしいふるまいは観測されなかった。0.003% の違いが結果を大きく左右するのである[§]。

第一に測定されたのは、結晶の異なる方向に対する磁化率の違いである (図 4)。作成した純良単結晶を劈開し、その劈開面に対して垂直方向を 3 (三回対称軸) 平行方向を 1 (binary axis) とする。それぞれの方向に磁場を印加した磁化率 χ の温度依存性を図 4(a) に示す。 χ_1 は χ_3 の 1.5 倍ほど大きな値をとる。あとで詳しく述べるが、 χ_1 はブリルアンゾーンにおける L 点の電子、 χ_3 は T 点のホールの軌道運動に起因している。したがってこの結果は L 点電子の寄与がホールのものより大きいことを示唆している。もちろん Shoenberg-Uddin の時代にはそこまで理解が及んでいないが、磁化率の方向依存性とその大小については定量的にも後の実験とも一致する。また、磁化率は両方向とも温度に対して線形の依存性 ($\chi_{1,3} \sim -T$) を示し、このことについて次の三つの可能性が指摘されている。

(イ) 電子分布が温度によって変わる。

(ロ) 格子振動の程度が変化し、それにより電子の運動が変化する。

[§]ここで報告された結果の一部は Kapitza の以前の結果と比較されており、かなりずれがある。このずれを Shoenberg-Uddin は純度のせいであるとしている。このような純度の違いによる結果の大きな違いは、Kamerlin-Onnes の時代から現在まで延々と続いており、その都度、前時代の結果は試料の質が悪かったためだとして終わっており、原因についてはあまり深く究明されていない。こうした歴史が繰り返された結果、いったいどの試料を用いた実験が本当の結果であるのかという判断が難しく、不思議な結果の原因が試料の為なのか、本質的なものなのかの判断が困難である。おそらくこのことが原因で、Bi においては、理解されないまま長らく放置されている不思議なふるまいが多い。

(ハ) 格子定数が熱膨張で変化する.

(ハ) は磁気ひずみの測定からほとんどないこと, (ロ) の可能性はありうるが見積もることが困難であることから, (イ) の可能性が有力であるとして次のように述べている.

“理由を電子状態そのものに求めることは通常あまり議論されない. とい
うのも, 金属中の電子は一般的温度では, 通常縮退しているからである. し
かし Bi に関してはこれは当てはまらない. Peierls が示唆したように, Bi の縮
退温度は 150K 程度と低い. このことが温度依存性を生み出すと十分考えられ
る. この場合, 高温ではおおよそ $1/T$ で変化し, 150K 以下で一定となる.”

この考察は現代の認識からすればむしろ当然の考察であるが, この論文中では「通常あま
り考えられないが, ここではこう考えた方がよいのではないか」と控えめに書かれてお
り, 時代を感じさせられて興味深い.

次に, 他元素を混ぜ合わせた実験も行っている. ホールドーブとなる Sn, Pb, 電子ドー
プの Te, 電子数を変えない Sb についてその濃度を変えた測定がなされている [図 4(b)].
他元素の混入に対する変化の測定は, 現代においても Bi で最も重要な戦略であり, この段
階ですでにそれが確立されている. Shoenberg-Uddin で得られた実験結果をまとめると,

1. ホールドーブ (Sn, Pb) では χ_1 が増加し, χ_3 は減少する.
2. 電子ドーブ (Te) ではその逆となる.
3. Sb ドープ (キャリア数を変えない) では, χ_1, χ_3 ともに増大する. ただし増大率は
 χ_1 が大きい.

となる. この測定結果は,

- ・ L 電子の寄与は χ_1 に大きく, T 点ホールの寄与は χ_3 に現れる.
- ・ キャリア数が “減少” すれば χ は増大する.
- ・ Sb ドープは L 点伝導帯と T 点価電子帯の重なりを小さくする.

という現在における磁化率の知識から矛盾なく理解できる. つまり, ホールドーブすれ
ば, L 点電子数が減少し, これが χ_1 の増大となって現れ, T 点ホールは増加するので χ_3
の現象となって現れる. (電子ドーブはその逆.) Sb ドープでは電子とホール数が等しく
保たれたまま減少するので, χ_1, χ_3 ともに増大する. ただし Shoenberg-Uddin の時代には
ここまで深く理解されているわけではない.

いずれにせよ, 別元素との合金を作成し, その化学ポテンシャルの変化から磁化率の変
化を理解するという事まではこの段階でおおよそ正しい方向性が与えられている. そし
てこの実験の解釈には, 論文から伺えるとおおり, 同じケンブリッジにいた理論家 Jones が
大きく関与している.

3.3.2 ビスマス理論の祖：ジョーンズ

Biの物性を量子論に立脚して理論的に解析したのは、Jonesが初めである。同時期に同様のテーマを取り扱った理論家にPeierlsがいるが、この二人の研究の仕方は対照的である[¶]。PeierlsはLandauの反磁性理論を周期的ポテンシャル中の電子に拡張し、さらにBiで観測されたdHvA現象に理論的解釈を与えた。しかし彼の展開した理論は、あくまで一般論であって、個別の物質に対する理論といった雰囲気はない。一方のJonesは、徹底的に物質を眺めた人といえる。

ここでは、JonesがBiに対して考察した道をたどることで、Biに対する当時の理解を振り返ってみることとする。

Biの結晶構造は菱面体構造で、単位胞中に2個の原子がいることを元にJonesは構造因子を求めた¹⁴⁾。次章で示す表3の値は、おおよそ正確に突き止められている。(例えば、Biの場合、 $\alpha = 57^\circ 16'$ 、 $u = 0.237$ が得られている。)5個の価電子を持っているにもかかわらず、ホール係数などから見積もったキャリア数が非常に少ないのは、価電子がほとんど完全にブリルアン帯域を満たしているからだ結論付けている。また、Biにおける結晶の変位($u = 1/4$ からのずれ。次章で述べる)は、エネルギーギャップを形成することで全エネルギーがより小さくなることから必然的に理解できるとしている。これは後のPeierls転移に通じる思想であり、Peierlsはその著書で実在の格子に対してPeierls転移[†]が起こる例として、Biを取り上げた¹⁷⁾。このことから、Biは最初のPeierls転移を示した物質とされる。Peierlsが展開した1次元での理論ほどすっきりした論理展開は伴っていないものの、現実の物質を見つめた結果、早くもそのメカニズムに気づいていたJonesの洞察力は特筆に値する。

これらBi単体の考察に加え、Jonesは他元素を混ぜたBi合金の実験データにも目を光らせ、更なる性質をあぶりだそうとしている。純粋Biの電気抵抗は、温度を上げるに従って増大する。しかし、わずか0.13%のSnを混入すると、温度係数は負になる¹⁸⁾。同様の電気抵抗における負の温度係数は、Pbとの合金においても観測された¹⁹⁾。このことからJonesは、負の温度係数を示す合金では、半導体になっていることを指摘している。このような(半)金属-半導体転移は1960年前後に“初めて”実験的に確認されたことになっているが、Jonesはその四半世紀前から実験データを下にそのことを予見していたことになる。さらに、0.13%のSnが合金を半導体に変えたということは、第二帯域にはみ出したBiの有効キャリアが完全になくなったと解釈できるので、純Biの有効キャリア数は原子あたり0.0013以下だと推定している[‡]。

[¶]この二人は、バーミンガム大学における教授職の面接で鉢合わせている(もう一人の応募者はH. Massey)。このときはPeierlsが採用されたが、すぐ後にJonesはインペリアルカレッジの教授になった。そのときのPeierls曰く「私はほかの二人の受験者に少しすまない気がしたが、彼らが遠からずよい地位を得ることは確実と思ったので、あまり同情はしなかった。」

[†]本人は決してPeierls転移とは述べていないが。

[‡]この値はJonesが後に反磁性、dHvA効果の測定値を元に 10^{-4} 程度に修正しているが、いずれにしても70年代に得られた正しい値 $\sim 10^{-5}$ からはずれている。これは測定精度の問題で、Biのような物質にお

磁化率からも Bi の本性をあぶりだそうとしている。Peierls が導いた周期ポテンシャル中における軌道磁化率の表式は、

$$\frac{\partial^2 E_{\mathbf{k}}}{\partial k_x^2} \frac{\partial^2 E_{\mathbf{k}}}{\partial k_y^2} - \left(\frac{\partial^2 E_{\mathbf{k}}}{\partial k_x \partial k_y} \right)^2 \quad (3.1)$$

なる因子を含んでいる (式 (5.18) 参照)。この因子はすなわち、軌道磁化率はフェルミ面の形に大きく左右されることを物語っている。その証拠として Jones は液体 Bi の質量磁化率が -0.08×10^{-6} であり、自由電子に対する Landau の表式から得られる値 $\chi = -0.039 \times 10^{-6}$ とほぼ一致するのに対して、固体 Bi では -1.035×10^{-6} もの値をとることをあげている。固体になってバンド構造を形成したため、自由電子的にふるまっている液体の磁化率とフェルミ面の形状が大きく異なったことに原因があるとした。

上記 Peierls の磁化率の表式は (単バンド近似としては) 正確で一般性を保っているが、実験と照らし合わせた具体的な考察には不向きであった。そこで Jones は、フェルミ面の形はおおよそ楕円体で与えられるとし、

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \{ \alpha_1 k_x^2 + \alpha_2 k_y^2 + \alpha_3 k_z^2 \} \quad (3.2)$$

を用いて、

$$\chi = -\frac{4\pi m \mu^2}{3\hbar^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{1/3} \left\{ \frac{(\alpha_1 \alpha_2)^2}{\alpha_3} \right\} \sim -0.1222 \sqrt{E} \sqrt{\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_3}} 10^{-6} \quad (3.3)$$

を導いた。ここで 3 は磁場方向をあらわし、 $\mu = e\hbar/2mc$ 、 N は全電子数である。物質固有の変数 α_i は、原子体積を τ とすれば原子あたりの電子数 n と次の関係にある。

$$n = \frac{8\pi\tau}{2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}} \quad (3.4)$$

この関係と、電気抵抗の結果から推定した $n = 0.0013$ をあわせて、

$$\chi_{\parallel} \times 10^6 = 0.0052 \left\{ \frac{(\alpha_1 \alpha_2)^2}{\alpha_3} \right\}^{1/3} \quad (3.5)$$

を導き、ブリルアン帯域の形状から推定した $\alpha_{1,2}/\alpha_3 \sim 30-40$ とあわせて、 $\chi_{\parallel} \times 10^6 \sim 1$ を得た。この値は実験値とも定量的によく一致し、単純な Landau 理論の予測値からずいぶん改善されたことになる。

合金の磁化率からは、更なる考察を進めることができる。図 1 に示したとおり、Bi は 5 個の価電子、Pb や Sn は 4 個、Te は 6 個である。したがって、Pb や Sn を $x\%$ 含む Bi 合金では、価電子数は $x/5\%$ だけ少なくなり、Te の場合は逆にその分増えることとなる。Goetz-Focke(1934)²⁰⁾ と Shoenberg-Uddin(1936)¹³⁾ は合金の磁気異方性、すなわち 3 回対

表 2: Bi と Sn および Te との合金の磁気異方性¹⁴⁾.

Sn (%)	$\chi_{\perp}/\chi_{\parallel}$	Te (%)	$\chi_{\perp}/\chi_{\parallel}$
0.01	1.470	0.01	1.329
0.03	1.570	0.03	1.197
0.09	1.803	0.09	0.903
0.81	2.965	0.27	0.697
2.43	4.655		

称軸に対して垂直および平行な方向の磁化率の比 $\chi_{\perp}/\chi_{\parallel}$ を測定した (図 2). その結果によると, Sn あるいは Te を 0.1% 程度混入するだけで, 磁気異方性に非常な差が生じる. これから電気抵抗のときに行った議論と同様の論理で, 原子あたりの電子数は 10^{-4} 程度であると見積もることができる. 更に $\chi_{\perp}/\chi_{\parallel}$ の値が Sn を添加すれば増大するが Te の場合は減少するという事実から, “ χ_{\perp} についてはホールがその原因であり, χ_{\parallel} については電子がその原因である” と結論付けた. これまで述べた Bi に関する Jones の考察は定量性こそよくないものの, 定性的には現代においても正しい考察であったが, このホールと電子の寄与に関しては, 根本的に誤った結論を導いてしまっている. それはつまるところ, Bi のような低キャリア系では, 状態密度と軌道磁化率が比例するという Landau-Peierls の結論が全く通用しないことに原因がある. しかし Landau-Peierls 理論の破綻については 1970 年に Fukuyama-Kubo²¹⁾ が解明するまで分かりようのないことであったので, Landau-Peierls 理論のわずかな数年後の段階では致し方なかったといえよう.

このように, Jones が導いた結論には一部ではあるが重大な誤解が含まれており, そのほかの結論に対しても現代的な視点からすれば定量性も十分であったとはいえない. しかしだからといって Jones のしたことが無意味だったかということそうではない.

1. Bi は原子あたり 5 個も価電子があるにもかかわらず極端に有効キャリア数が少ない.
2. それは結晶構造のひずみとブリルアン帯域からのはみ出しが原因である.
3. 少数のキャリアとフェルミ面の異方性を考慮すれば単純な Landau-Peierls 理論では理解できない物質群に対しても, ある程度定量性を持った理解を与えることができる.
4. Sn や Pb を混ぜて起こる変化は, (半) 金属-半導体転移のため.
5. 結晶が自ら変位を起こすことでギャップを開き, エネルギーを下げる (Peierls 転移).

いては, 測定精度の向上によって結果の定量性が数桁もずれる. この精度に対する敏感性が, 後々まで多くの研究者を惑わし続けるが, 見方を変えれば, わずかな変化で数桁測定値が変わる, 巨大応答の典型物質といえる.

といった後につながる重要なメッセージを残した。1930年代前半という段階にも関わらず、数少ない実験結果から、論理性を保ったまま想像力豊かに、それまで全く謎に包まれていた Bi の電子構造に具体的な理解を与えた Jones の功績は大きい。

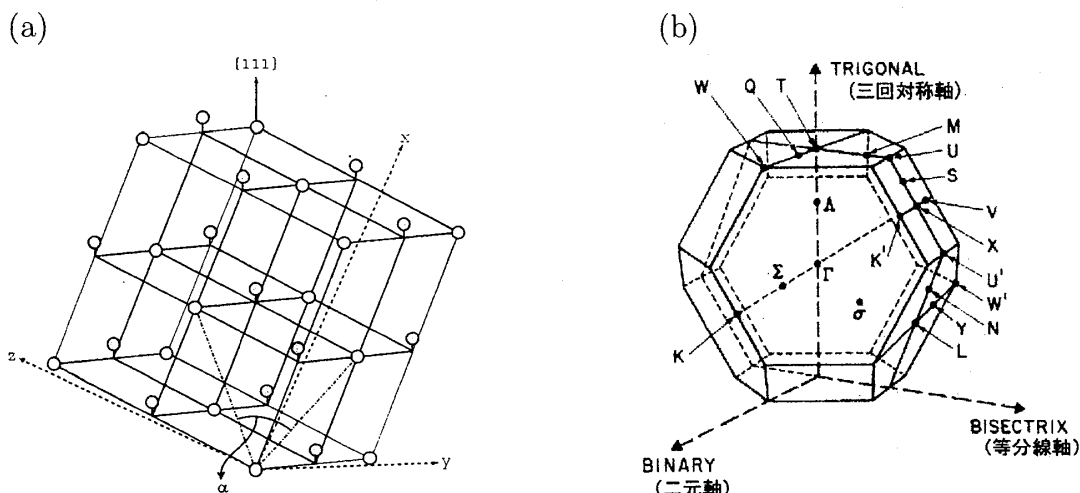


図 5: (a) Bi の結晶構造 (ヒ素型結晶構造). (b) ブリルアンゾーン.

4 ビスマスの電子構造

ここでは、Bi の電子構造について詳しく述べる。Bi の電子構造については、70 年代ごろにはおおよそ正確な理解が得られるようになった。Dresselhaus²²⁾やÉdel'man²³⁾のレビュー、田沼²⁴⁾、江崎²⁵⁾†、福山²⁶⁾の解説にも詳しく述べられているので、そちらも参照されたい。

4.1 V 族半金属

ビスマス (Bi) , アンチモン (Sb) , ヒ素 (As) は V 族の半金属で、その電子構造は共通の構造を持ち、興味深い性質を呈する。フェルミ準位のごく近傍に小さいエネルギーギャップがあり、これが物性を支配する。その結果、高い移動度、極めて小さい有効質量、非放物的 (non-parabolic) 分散などが観測される。これらの性質のため、基礎的研究から工学的応用まで広範囲に及ぶ高い興味もたれている。

さらに純粋 Bi に様々な元素を混ぜ合わせた合金を作成したり圧力を印加すると、エネルギーギャップやバンド構造を変化させることができ、望みのバンド構造を持った物質を作成することもできる。

4.2 結晶構造

上で述べた電子構造は、結晶構造と密接な関わりを持ち、結晶構造を理解するだけでおおよその電子構造も理解できる。V 族の半導体はすべて菱面体 (rhombohedral) 構造をとる [図 5(a)]。一見複雑なこの構造は、単純立方格子 (SC) にわずかな変位が加わった構造と理解

†この記事が記念すべき「固体物理」創刊号の巻頭である。

表 3: V 族半金属の結晶構造定数^{27),28)}. 単純立方格子の場合 $\alpha = 60^\circ$, $u = 1/4$ となる.

	As	Sb	Bi	SnTe	PbTe
α	54°10'	57°6.5'	57°14.2'	60°	60°
u	0.226	0.233	0.237	0.250	0.250

すればよい. SCはNaCl構造のように, 二つの面心立方格子 (FCC) が組み合わさったものである. 副格子のうちひとつの原点は $(0, 0, 0)$ にあり, 他方は $(2u, 2u, 2u) = (1/2, 1/2, 1/2)$ にある. このとき単位ベクトル間の角度は $\alpha = 60^\circ$ となる. ここに次の変位を加える.

1. 一方の FCC に属する格子点を単位胞の対角線方向にわずかにずらす. (u を $1/4$ から小さくする.)
2. これらの格子を対角線方向に引き伸ばし, α を小さくする

このようにして得られた菱面体構造は, SC 構造に比して対称性の多くを失い, バンド構造は著しく複雑さを増す. V 族半金属のパラメタを表 3 に示す.

V 族半金属のブリルアン・ゾーンをは 8 面体の角を落とし, 少し押しつぶした形になっている [図 5 (b)]. ΓT 方向に三回対称軸 (trigonal), TW 方向に三本の二元軸 (binary) と TU 方向にも三本の等分線軸 (bisectrix) を持ち, これらは直交座標を形成する. 二元軸, 等分線軸, 三回対称軸方向を x, y, z 方向, あるいは 1, 2, 3 方向と記述する. ただし, 文献によっては 1 と 2 が入れ替わったりする場合もあるので, 注意を要する. 対称性の高い点を慣例に従った呼び方で示した. これらは基本的に FCC のものと一致するが, 上記変位により, FCC における L 点の対称性が変化する. この場合, 4 つの等価で対称性の低い L 点と新たに二つのより高い対称性を持った T 点に縮退が解ける. また, すべてのブリルアン・ゾーン面でブラッグ反射が起こり, 構造因子は u の $1/4$ からのずれに非常に敏感となる. 例えば, 単純立方格子では $u = 0.25$ で $S_{221} = 0$ なのに対し, Bi では $u = 0.237$ で $S_{221} = 0.794$ にもなる.

4.3 電子状態

V 族半金属は単位胞に二つの原子を有し, それぞれの原子あたり 5 つの価電子 (s^2p^3) が存在する. これで 5 つのバンドはすべて満たされる. 結合- s 状態が最低状態で次に反結合- s , 結合- p , 反結合- p の順にエネルギーが高くなる. V 族の場合は s 電子と p 電子のエネルギー分離が大きいので, 結晶化するときは s^2p^3 の 5 価すべてが寄与するというよりは p^3 のみが 3 価としてふるまう. そしてこの 3 つの p ボンドが 6 個の隣接原子を結びつけることから, SC, あるいは FCC が安定な構造となる. このとき, 電子状態は次の二つの可能性をもつ:

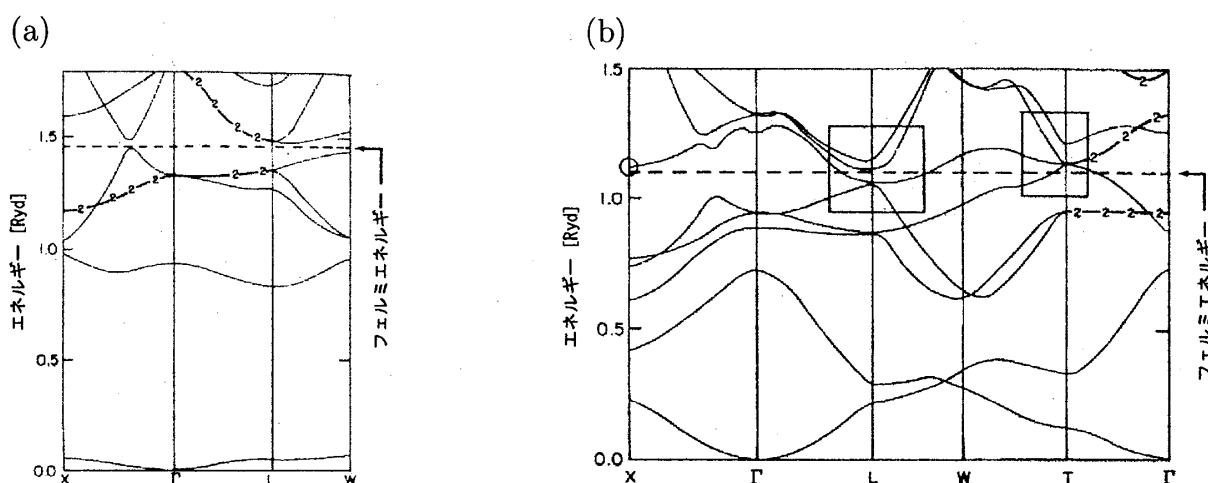


図 6: 擬ポテンシャル近似に基づくバンドエネルギー (a) IV-VI 化合物, (b) V 族ヒ素.²⁹⁾ “2” と記されているのは二重縮退したバンド.

(イ) 5つの占有バンドと5つの非占有バンドが小さいバンドギャップによって分けられ、半導体となる.

(ロ) 価電子帯の頂上の電子が伝導帯の谷へと流れ込み、電子とホール同数の半金属となる.

平均価数が同じ PbTe や SnTe などの IV-VI 化合物では、イオン性結合が付加された結果、FCC 構造が有利となり、(イ) となる。一方、V 族ではイオン性がゼロであるため、半導体がやや不安定で、先に述べた二種類の変位を起こして (ロ) となりやすい。この場合は生じた電子とホールが動き回ることによって金属結合が付加されて、より結晶が安定化される。

IV-VI 化合物と V 族ヒ素のバンド構造を擬ポテンシャル近似で計算した結果を図 6 に示す²⁹⁾。図中、“2” と記されている曲線は二重縮退したバンドを表す。IV-VI 化合物では、平均5個の価電子を下から順につめていくと、ちょうどフェルミエネルギーより下の価電子帯が完全に満たされ、上の伝導帯は空になり、バンドギャップの狭い半導体となる。ここで IV-VI 化合物は FCC 構造をとるため、T 点は L 点と縮退している。一方ヒ素では、FCC 構造からわずかにずれ、L 点は下がり、T 点は押し上げられ、それぞれフェルミ準位を横切る。結果 L 点に電子がたまり、T 点にホールが生じる。T 点では FCC における L 点で見られた二重縮退が残っているのに対し、L 点では対称性が悪くなったため、縮退が解けている。

4.4 フェルミ面

Bi のフェルミ面を探索する試みは、Jones により 1930 年代からはじめられ、結晶構造と電気抵抗、磁化率、ホール係数などが明らかにされた。これらの情報だけから Jones は

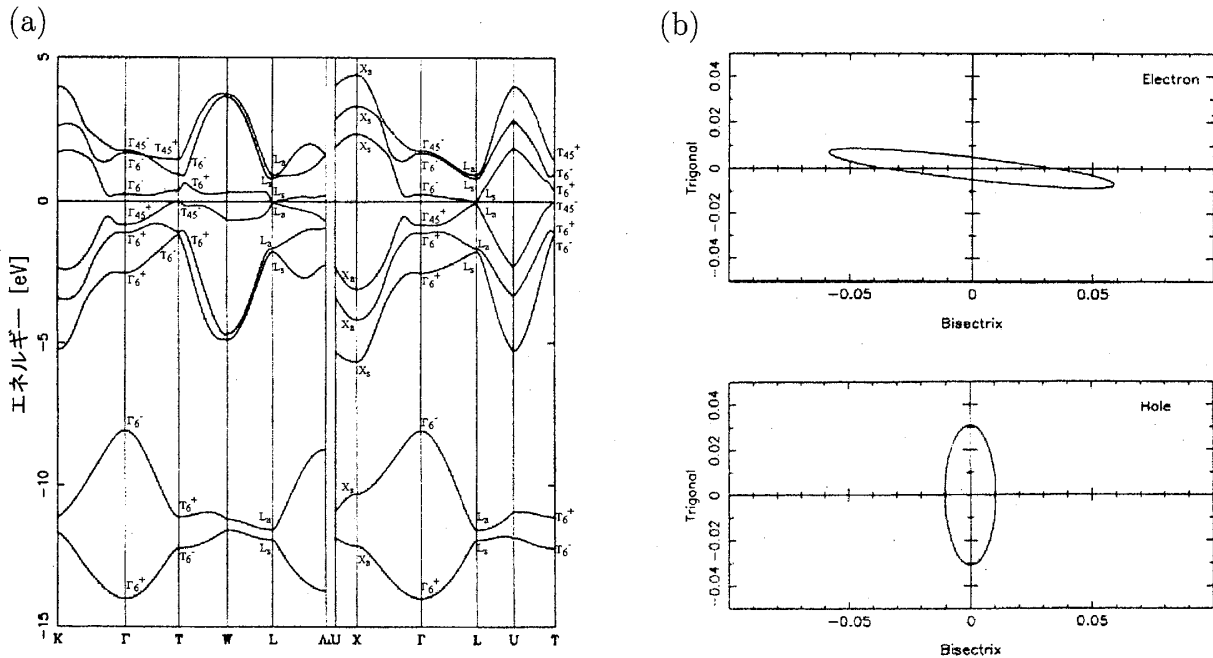


図 7: (a) 強束縛近似に基づくバンドエネルギー³⁰⁾. (b) フェルミ面の断面 (上: L 点, 下: T 点).

キャリア数の少ないことなどを推定したが、フェルミ面の位置やそれがいくつあるのかなどについては明らかにすることはできなかった。

理論的にバンド構造を決定するにも、V 族半金属の第一原理計算にはかなりの困難が伴う。バンドギャップの大きさ (数十から数百 meV) 以下の精度が要求されるためである。Bi のバンド構造の理論的計算については、50 年代後半の Mase³¹⁾ による強束縛近似、60 年代後半の Ferreira³²⁾ の APW 近似 (Augmented Plane Wave: 補強された平面波近似) や Golin³³⁾ の擬ポテンシャル近似などにより、おおよその様子が分かってきた。

一方、実験的にフェルミ面を定めるに際しては紆余曲折があり、論争の収束にかなりの時間を要した[§]。争点は大きく分けて、

- 電子のフェルミ面が 3 個か 6 個か. (3 個が正しい)
- それぞれのフェルミ面はどこに位置するか.
- L 点と T 点以外にキャリアはあらわれないか. (正しくはあらわれない)

の三つがあった。異なる実験の間で一致しない結果が得られるだけでなく、同じ実験手法

[§]フェルミ面決定に至る紆余曲折や論争については、Harrison-Webb の “*The Fermi surface*” が詳しい³⁴⁾。国際会議 (1960 年 8 月 22-24 日, Cooperstown, New York) 中の論争のやり取りも収録されていて興味深い。フェルミ面に関する質疑応答が掲載されているものとして、IBM J. Res. Develop 8 (1964) もある。これは “*The Physics of Semimetals*” と題された国際会議 (1964 年 1 月 21 日, コロンビア大学) のプロシーディングである。この会議の主催者は、G. F. Dresselhaus, H. J. Juretschke, S. H. Koenig, P. A. Wolff であった。

表 4: フェルミ面を同定するため用いられた測定手法.

キャリアの符号	サイクロトロン共鳴
全キャリア数	ホール係数, 誘電異常
フェルミ面あたりのキャリア数	dHvA 効果, 磁気熱効果, 輸送係数, サイクロトロン共鳴
フェルミ面の形状	サイクロトロン共鳴の角度依存性
フェルミ面の傾き	dHvA の角度依存性
傾きの方向	dHvA, SdH, 磁気抵抗
バンドギャップ	磁気吸収, 磁気反射, アルフヴェン波
小さなフェルミ面の有無	dHvA, SdH

を用いても相反する結果 (たとえば異常表皮効果^{35),37)} が報告され, 混迷を極めた[¶]. 最終的には Jain-Koenig(1962) が第一原理計算や現象論的模型に基づく計算に配慮ながら実験データを矛盾なく整理し, 問題は収束した³⁸⁾.

結果を以下に述べる (表 4).

キャリアの符号はサイクロトロン共鳴の測定から直接定められた³⁹⁾.

フェルミ面の場所と個数は, 対称性を元に可能性を絞ることができる. もしフェルミ面の個数がひとつならば, フェルミ面は Γ 点または T 点になければならない. 二つであれば, ΓT 線上もしくは Λ 軸上に, 三つであれば L 点あるいは X 点に... といった具合である. フェルミ面の個数に関しては, 全キャリア数と 1 フェルミ面あたりのキャリア数が分かれば算出することができる.

全キャリア数はホール係数^{40),41)}, 誘電異常⁴²⁾などから見積もられた. フェルミ面あたりのキャリア数は, dHvA 効果^{43),44)}, 磁気熱効果⁴⁵⁾, 輸送係数^{46),47)} (これらは磁場に対して振動する物理量) や, サイクロトロン共鳴³⁹⁾などから求められ, 全キャリア数のちょうど $1/3$ であった. ここから電子面の個数が 3 つであることが同定される.

この電子面とホール面の個数と対称性をあわせて考慮した結果, 電子面は L 点か X 点に, ホール面は T 点か Γ 点にあることとなる. Bi のバンド計算と見比べれば, 電子面は X 点より L 点にあることはかなり確からしいが, ホール面が T 点と Γ 点どちらにあるのかは, 計算精度を考えるとはっきりとした結論まではいえなかった[†]. この問題はフォノンの測定^{48),49)}を通して解明されるた. 電子面とホール面それぞれの中心は, 波数空間で ΓX 間の距離 (TL 間の距離に一致するが, ΓL 間の距離には一致しない) と同じだけ離れていることが分かった. これでホール面は T 点にあることが確かめられた.

さらにサイクロトロン共鳴の角度依存性から, 電子面の形は楕円体からほとんどずれていないことが示され⁵⁰⁾, dHvA による極値断面積の角度依存性から電子面は細長い楕円体

[¶]異常表皮効果 (Smith(1959)³⁵⁾ や dHvA (Weiner(1962)³⁶⁾ の結果を元に, 電子面は 6 個あるとの主張も多く見られた.

[†]当時得られていた計算 (Cohen(1964)²⁹⁾ や Golin(1968)³³⁾ では, 図 7 のバンド構造よりもっと T 点と Γ 点のエネルギーが近かった.

が対称軸から 6° ほど傾いていることが明らかにされた^{44),51)}。ただし傾きの大きさは分かっていても、どちらに傾いているのかはこれらの実験では明らかにならなかった。傾きの方向は Brown らが dHvA, SdH, 磁気抵抗の測定をあわせて同定し, binary 軸を中心に bisectrix 軸から trigonal 軸へ回転する方向に対して正であることを突き止めた⁵²⁾ (図 7(b) 上)。

以上のことから, Bi の電子面は次のように表すことができる。

$$\alpha_{xx}\kappa_x^2 + \alpha_{yy}\kappa_y^2 + \alpha_{zz}\kappa_z^2 + 2\alpha_{yz}\kappa_y\kappa_z = 2m_0E_e. \quad (4.1)$$

ここで, E_e は電子のフェルミ準位で ($E_e \sim 27\text{meV}$), $\hat{\alpha}$ は逆有効質量テンソルである。ホール面の形は電子面より単純で, 対称軸に沿って回転楕円体を形成しており (図 7(b) 下),

$$\beta_{xx}(\kappa_x^2 + \kappa_y^2) + \beta_{zz}\kappa_z^2 = 2m_0E_h, \quad (4.2)$$

であらわされる。 E_h ($\sim 11\text{meV}$) はホールのフェルミ準位である。

こうして 50 年代後半から 60 年代前半にかけてはフェルミ面の問題が主に取り上げられ, フェルミ面の形と位置, キャリア数などが決定された。

次に Bi を議論するうえで重要となってくる測定値は, L 点における小さなバンドギャップの大きさ ($E_g = 2\Delta$) である。これについては 60 年代に入ってから, 磁気吸収⁵³⁾, 磁気反射^{54),55)}, アルフヴェン波⁵⁶⁾などの測定によって詳しく調べられた。全体的に測定がより正確になるほどバンドギャップの大きさは小さくなる傾向にあり, 70 年ごろまでには $E_g = 11\text{--}15\text{meV}$ 程度であることが結論付けられた。

残された問題は, これまで議論してきたキャリアのほかに, 更なるキャリアが存在するのではないかということである。これは主に dHvA 型の実験で, 主たるフェルミ面の周期のほかに小さなフェルミ面を示唆する周期が観測されたことに端を発する。しかし慎重な SdH 効果の測定の結果, この新たな周期は結晶の双晶変形や正しく配置されていなかったこと, 純度が悪かったことに起因していることが分かった⁵⁷⁾。こうして Bi のキャリアは L 点の電子と T 点のホールの二種類しかない結論付けられた。フェルミ面に関する研究の集大成として, 比較的最近の Liu-Allen³⁰⁾による強束縛近似に基づくバンド計算 (図 7) と, 実験結果との比較を示す (表 5)。計算値と測定値はほとんどの部分で完全な一致を示し, この電子構造に基づき自信を持って物性研究を行うことができるようになった。あらゆる論争が繰り広げられた結果, 時間がかかったものの, Bi はフェルミ面についての理解が最も深まった物質の筆頭といえる。ここで採られたフェルミ面を決定するためのあらゆる方策は, 他の物質においてフェルミ面を議論する際に非常に教訓的である。

4.5 Sb 混入によるバンド構造の変化

ここまで紹介したのは単体 Bi のバンド構造で, それは 1970 年ごろまでにはほとんど詳らかになった。Bi の研究を進める上で更に重要となってくる他元素の混入, 圧力の印加な

表 5: (左) Bi における特徴的なエネルギー準位 (eV) の計算値と実験値の比較.³⁰⁾ (右) Bi の電子状態における計算値と実験値の比較³⁰⁾. E_0 と E_F^e はそれぞれバンドの重なりとフェルミエネルギーで単位は meV. θ はフェルミ面の軸からの傾き. P_i と m_i はそれぞれ運動量 (単位は 10^{-21} g cm/s) と有効質量 (単位は自由電子質量 m_0). $i = 1, 2, 3$ は順に二元軸 (binary), 二等分線軸 (bisectrix), 三回対称軸 (trigonal) をあらわす. Liu-Allen では, 1 と 2 が入れ替わっている.

バンド	計算値	実験値
$\Gamma_6^+(1)$	-14.00	-14.0
$\Gamma_6^-(1)$	-8.09	-8.1
$T_6^+(1) - T_6^-(1)$	1.11	1.18 ± 0.08
$L_a(1) - L_s(1)$	0.36	
$X_s(2)$	-5.65	-5.2
$\Gamma_6^-(2) - \Gamma_{45}^+(1)$	1.07	0.65-0.71
$\Gamma_6^-(2) - \Gamma_6^+(1)$	1.37	0.72-0.81
$T_6^+(3) - T_{45}^-(1)$	0.370	0.18-0.41
$T_6^-(3) - T_{45}^-(1)$	0.94	0.80-0.88
$T_6^+(2) - T_{45}^-(1)$	-1.13	
$L_a(3) - L_s(3)$	-0.014	-0.011-0.015
$L_a(2) - L_s(3)$	-1.64	-1.92-2.10
$L_s(4) - L_a(3)$	0.84	1.05-1.15
$L_s(4) - L_s(3)$	0.83	
$T_{45}^-(1) - L_s(3)$	0.038	0.036-0.039

	計算値	実験値
E_0	37.8	36.0-38.5
E_F^e	26.7	25.0-29.7
電子		
θ	6°	$6^\circ 23' \pm 1'$
P_1	0.589	$0.559 \pm 0.2\%$
P_2	8.615	$7.88 \pm 0.2\%$
P_3	0.714	$0.740 \pm 0.2\%$
m_1	0.00147	0.00113
m_2	0.198	0.261
m_3	0.00215	0.00259
ホール		
θ	0°	0°
P_1	1.534	1.47
P_2	1.543	1.47
P_3	4.547	4.88
m_1	0.0675	0.064
m_2	0.0675	0.064
m_3	0.612	0.390-0.702
キャリア密度		
n_e	3.09×10^{17}	$(2.75-3.02) \times 10^{17}$
n_h	3.12×10^{17}	$(2.75-3.02) \times 10^{17}$
n_e/n_h	0.99	1

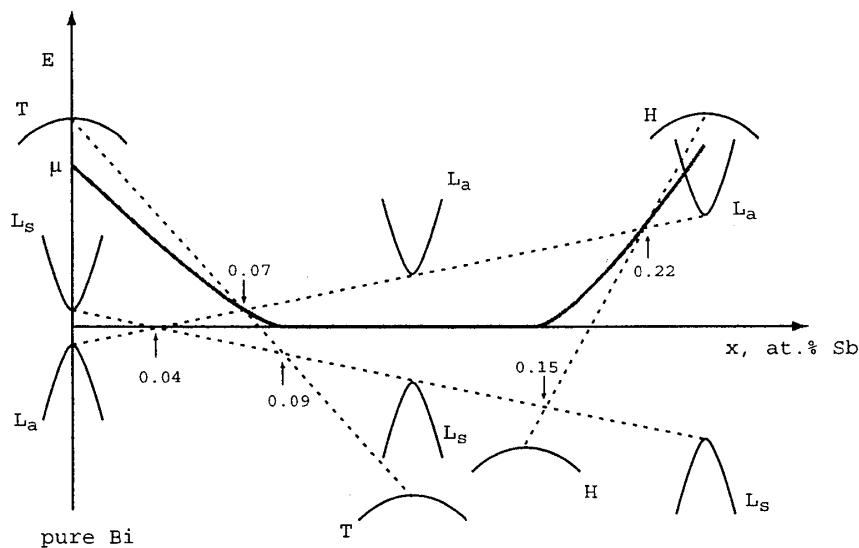


図 8: Bi に Sb を混入したときのバンド構造の変化. L, T, H 点はそれぞれブリルアン帯域の異なる場所に位置するが, ここでは同じ位置に図示し, エネルギーの大小のみを表した.

どによるバンド構造の変化の理解には, 単体 Bi の場合以上の複雑さが伴う. このような外的要因に対するバンド構造の変化の研究は 60 年代後半ごろから始まり, 70 年代, 80 年代に詳しく調べられた. しかし単体 Bi のときは異なり, 測定手法は限られていた. 一つは電気抵抗の測定である^{58), 59)}. 電気抵抗の温度依存性から金属-半導体転移を同定し, バンド構造の変化を逆算する. もう一つは磁化率の測定である^{60), 92)}. ただし磁化率に関しては Fukuyama-Kubo の理論²¹⁾にいたるまで正しい理解が得られておらず, それ以前は磁化率の変化からバンド構造を割り出すのは間違った認識を基にしていた. その他にも, 圧力下での磁気反射の測定⁶²⁾などもなされているが, やはり単体 Bi に比べればはるかに情報が少ない.

これまでに分かっている Sb 混入したときのバンド構造の変化を図 8 にまとめた[§].

Sb を混入してまず最初に起こる変化は, L 点の上下のバンドが近づいて, $x \sim 0.04$ で上下が反転する. したがって $x = 0.04$ では完全にバンドギャップが消え, ギャップレスディラック電子となる. ただし T 点の寄与が有限に残っているという点で, 他のギャップレスディラック電子 (グラフェン, α -ET 塩) と異なる. 更に混入量を増やした $x = 0.07$ では, L 点の伝導帯と T 点の価電子帯との重なりがなくなる. この時点で電子もホールも消失し, 半導体となる. 半金属-半導体転移である. これも Bi で初めて観測された現象の一つである.

次なる変化は $x = 0.09$ で, ここでは T 点の価電子帯が L 点の価電子帯を下回り, これまで間接ギャップの半導体であったものが, 直接ギャップの半導体へと移る.

[§]ただし, 単体 Bi のフェルミ面決定に比べればはるかに不確定性要素が多く, 概要は理解されたと思っ
てよいが, 現在でもまだ不確かな部分が残っている.

T 点の価電子帯はこのまま Sb の混入量とともに下がる一方であるが、純粋 Sb に近づくと今度は H 点の価電子帯が上がってくる。これと L 点価電子帯が交差するのが $x = 0.15$ で、ここからは再び間接ギャップの半導体に移る。そして $x = 0.22$ で H 点価電子帯が L 点伝導体を上回り、再び半金属に戻る。ただし L 点のバンドギャップは $x = 0.04$ 以降、開き続けるので、純粋 Sb 近傍の半金属は Bi に比してバンドギャップが大きい。

以上が Sb 混入時のバンド変化の概要である。

もちろん、Pb や Te などを混入しても異なるバンド変化が得られるであろうし、圧力をかけた場合も然りである。しかしおおよそその変化はこの Sb 混入のバンドを元に推測することができる。例えば Pb は Bi と原子の大きさがほとんど変わらないので、純粋 Bi のバンド構造はそのまま、ホール数を増やしたものになるであろう。Te は原子の大きさが小さいので、同量の Sb を混入したバンド構造で更に電子数を増やした状況を考えればよい。Sb 混入は化学的圧力をかけているともみなすことができるので、圧力下でのバンド変化は Sb 混入の変化と凡そ同じになるであろう。

より純粋なギャップレス状態を得るために Brandt(1972) らは Sb を 12% 混入した上で（この時点で T 点の価電子帯と L 点の価電子帯の重なりはなくなる）圧力をかけて、 L 点の上下バンドをもう一度近づけ、完全なギャップレス状態の出現に成功している⁶³⁾。このとき、 L 点以外にキャリアはない。更に加圧すると再び上下のバンドが離れることから、半導体-半金属-半導体転移となる。彼らはこのようなギャップレス状態での磁気抵抗などを測定しているが、その正しいふるまいは未だに明らかとなっていない。Bi におけるギャップレスディラック電子の研究は、他のグラフェンや α -ET 塩との関連ということからも、今また新たに見直されるべき対象であろう。特に Bi では、有限質量-ゼロ質量の連続的な転移ががわがわかな環境の変化で起こるため、他の物質とは異なる、新しい知見をもたらすことが大いに期待される。

4.6 有効モデルの構築

実験で得られた結果を解析するには、バンド構造に関する知見に基づいて有効モデルを設定し、そこからより高度な解析を展開するのが良策である。低エネルギー領域の Bi においては、 L 点と T 点という波数空間の局所的な部分のバンド構造のみが重要となってくるので、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 摂動論⁶⁴⁾に基づいて解析することが一般的である。 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 摂動論に関してはいくつかの教科書で詳しく解説されているので⁶⁵⁾、一般的な説明は省略する。

Bi の有効モデルとして最も単純かつ実験家に好まれて使われたのは、Lax(1960) が導入したモデルである⁶⁶⁾。このモデルが導入された背景には、Keyes ら (1956) が行った磁気反射の測定によりバンド分散は \mathbf{k}^2 の依存性を示さない (non-quadratic) ことがあった⁶⁷⁾。Lax はこの non-quadratic なふるまいは、伝導帯と価電子帯の相関が原因であると提案し、小さいギャップで隔てられたこれら二つのバンドを考慮に入れた、2バンドモデルを設定した。

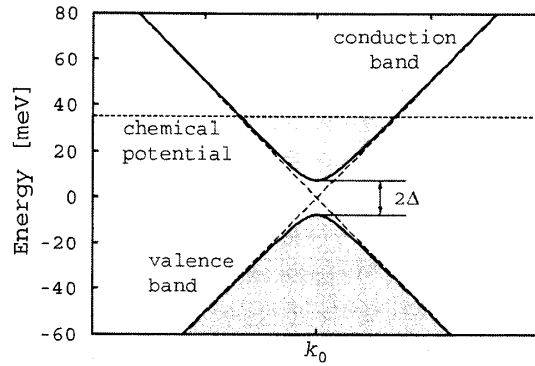


図 9: Bi に対するディラック模型.

Lax 模型は、バンド端で $E \sim \kappa^2$ として始まるが、エネルギーがバンドギャップと同程度以上になったところでは $E \sim \kappa$ としてふるまう性質を持ち、磁気反射の実験をうまく説明した。

Lax 模型は V 族半金属全体に通用する模型として用いられたが、原子番号が大きい Bi ではスピン-軌道相互作用が大きく、これは考慮されるべき問題である。スピン-軌道相互作用を含めた 2 バンド模型を構築したのは Cohen-Blount(1960) である⁶⁸⁾§。Cohen-Blount の 2 バンド模型はスピン-軌道相互作用が含まれていながら、エネルギー分散の形としては Lax 模型とほぼ同じものが得られた。これによって彼らは異常な大きさを持つ g-因子 ($g \sim 200$) や、dHvA の周期で見られた位相のずれなどを説明した。Cohen はその後、有効質量の異方性を取り入れるなどしてより定量的な議論ができるよう理論を改良した⁶⁹⁾。

さらにその後 Wolff(1964) は、Cohen-Blount の 2 バンド模型がディラック方程式と同じ形を持つことを指摘し、ディラック理論で用いられた手法を Bi に応用したエレガントな理論を展開した⁷⁰⁾。ここに Bi 中のディラック電子が誕生する。本稿後半の軌道磁性、ホール効果についての理論では、この Wolff の 2 バンド模型を用いて議論を進めるので、次章で少し詳しくこの模型の説明をする。

4.7 ディラック模型

Cohen-Blount が導入した 2 バンド模型は、スピン-軌道相互作用を取り入れた標準的な一電子ハミルトニアン

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V + \frac{1}{8(mc)^2} \nabla^2 V + \frac{1}{2(mc)^2} [\mathbf{p} \cdot \mathbf{s} \times \nabla V] \quad (4.3)$$

から出発する (以下 $\hbar = 1$ とする)。V は結晶のポテンシャル、 \mathbf{s} はスピンである。ただし考えている電子は二重縮退した一組のバンドに属し、その極値は $\mathbf{k}_0 \neq 0$ である状況を考

§歴史的には、Cohen-Blount の方が Lax たちよりもわずかに早かったようである。

える (図9) . \mathbf{k}_0 近傍での波動関数を求めるには, ブロッホ関数

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.4)$$

の周期関数部分 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ を $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ の周りで展開する. 展開したものを $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^4 [\psi_{\mathbf{k}}^{(i)} u_i]$ として (4つの関数はスピンの二重縮退した伝導帯, 価電子帯を意味する), シュレディンガー方程式に代入すると, 以下の方程式を得る.

$$\begin{pmatrix} \Delta + \frac{\kappa^2}{2m} - E & 0 & \kappa \cdot \langle 1|\mathbf{v}|3 \rangle & \kappa \cdot \langle 1|\mathbf{v}|4 \rangle \\ 0 & \Delta + \frac{\kappa^2}{2m} - E & \kappa \cdot \langle 2|\mathbf{v}|3 \rangle & \kappa \cdot \langle 2|\mathbf{v}|4 \rangle \\ \kappa \cdot \langle 3|\mathbf{v}|1 \rangle & \kappa \cdot \langle 3|\mathbf{v}|2 \rangle & -\Delta + \frac{\kappa^2}{2m} - E & 0 \\ \kappa \cdot \langle 4|\mathbf{v}|1 \rangle & \kappa \cdot \langle 4|\mathbf{v}|2 \rangle & 0 & -\Delta + \frac{\kappa^2}{2m} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{\kappa}^{(1)} \\ \psi_{\kappa}^{(2)} \\ \psi_{\kappa}^{(3)} \\ \psi_{\kappa}^{(4)} \end{pmatrix} = 0. \quad (4.5)$$

バンドギャップは 2Δ で, エネルギーはバンドギャップの中央を原点としている. また波数は \mathbf{k}_0 から測り直した $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ を用いた. $\langle i|\mathbf{v}|j \rangle$ は速度演算子

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}}{m} + \frac{1}{2(mc)^2} (\mathbf{s} \times \nabla V) \quad (4.6)$$

の行列要素である. これら行列要素の間には, 時間・空間反転対称性から, \mathbf{u}, \mathbf{t} は Cohen-Blount の記法を用いて

$$\mathbf{t} = \langle 1|\mathbf{v}|3 \rangle = \langle 4|\mathbf{v}|2 \rangle, \quad (4.7)$$

$$\mathbf{u} = \langle 1|\mathbf{v}|4 \rangle = -\langle 3|\mathbf{v}|2 \rangle, \quad (4.8)$$

の関係がある. 結局, 4つのベクトル $\text{Re}(\mathbf{t}), \text{Im}(\mathbf{t}), \text{Re}(\mathbf{u}), \text{Im}(\mathbf{u})$ が2バンド模型を特徴付ける. このうちの1つは基底をうまく取ることで除くことができる. そこで $\text{Re}(\mathbf{t}) = 0$ ととることにして, 最終的にハミルトニアンは

$$\mathcal{H} = \Delta\beta + \frac{\kappa^2}{2m} + i\boldsymbol{\kappa} \cdot \left[\sum_{\mu=1}^3 \mathbf{W}(\mu)\beta\alpha_{\mu} \right], \quad (4.9)$$

と表すことができる. α と β はディラック理論に登場する 4×4 行列で,

$$\alpha_{\mu} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{\mu} \\ \sigma_{\mu} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.10)$$

ベクトル $\mathbf{W}(\mu)$ は

$$\begin{aligned} \mathbf{W}(1) &= \text{Im}(\mathbf{u}), \\ \mathbf{W}(2) &= \text{Re}(\mathbf{u}), \\ \mathbf{W}(3) &= \text{Im}(\mathbf{t}). \end{aligned} \quad (4.11)$$

式(4.9)は本質的にディラックハミルトニアンと同様のものである。 $\kappa^2/2m$ が余分に加わった項ではあるが、Biの場合、これは小さい。バンドエネルギーは $\det[\mathcal{H} - E(\mathbf{k})] = 0$ を解けば、

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\kappa^2}{2m} \pm \sqrt{\Delta^2 + \sum_{\mu=1}^3 [\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{W}(\mu)]^2} \quad (4.12)$$

が得られる。バンド端に十分近い場合、根号内第二項が第一項に比して小さく、

$$E(\mathbf{k}) \simeq \frac{\kappa^2}{2m} \pm \left[\Delta + \frac{1}{2\Delta} \sum_{\mu} [\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{W}(\mu)]^2 \right] \quad (4.13)$$

となる。 $\mathbf{W}(\mu)$ は有効質量テンソル $\overleftarrow{\alpha}$ と

$$\overleftarrow{\alpha} = \frac{1}{m} \pm \frac{1}{\Delta} \sum_{\mu} \mathbf{W}(\mu) \cdot \mathbf{W}(\mu) \quad (4.14)$$

の関係がある。 $\overleftarrow{\alpha}$ は伝導帯の底、価電子帯の頂上の曲率に対応しているのであって、サイクロトロン共鳴などフェルミ面を引っ掛けるような測定で得られる質量ではない。この違いは非常に大きい。フェルミ面における質量テンソルはバンド端におけるそれと

$$\overleftarrow{\alpha}_{\text{F.S.}} \simeq \left(\frac{\Delta}{\Delta + E_F} \right) \overleftarrow{\alpha} \quad (4.15)$$

の関係がある。Biの場合では、 $\overleftarrow{\alpha} \sim 4\overleftarrow{\alpha}_{\text{F.S.}}$ となる。

さて、Biの質量はというと、例えばサイクロトロン共鳴の測定⁷¹⁾では

$$\alpha_{xx} = 202, \alpha_{yy} = 1.67, \alpha_{zz} = 83.3, \alpha_{yz} = 8.33, \quad (4.16)$$

が得られており、非常に異方的である。 x, z 方向の曲率は自由電子のものに比べて非常に大きい。以上の理由からBiの場合、 $\kappa^2/2m$ の項はほとんど無視できる。

結局、エネルギーの表式は

$$E^2 = \Delta^2 + \Delta(\mathbf{p} \cdot \overleftarrow{\alpha} \cdot \mathbf{p}) \quad (4.17)$$

と表せ、ディラック理論で現れる相対論的なエネルギーの表式と同等のものとなる。フェルミ準位にある電子は非常に“相対論的”であり、 E_F と Δ は同程度である。

このディラック模型の性質は、基本的にディラック理論で得られたものと非常に似通った結果となるが、決定的に違う点がある。 Δ のエネルギースケールは、ディラック電子の静止質量 mc^2 よりも8桁も小さい。その結果、Biにおけるエネルギースケールは大きく変わる。例えば、ディラック電子でランダウ準位の間隔がバンドギャップ程度になるためには 10^9T もの磁場が必要となるが、Biの場合は 1T 程度と実験で十分可能な磁場でよい。また一方で、ディラック電子のときは無視できるほどであった遷移確率が固体中では重要な役割を担う場合がある。それが実際に観測された例としてWolffが議論した磁気光学効果がある。

5 反磁性理論のあゆみ

5.1 古典論

ここでは反磁性の理論について少し詳しく紹介する。正しい反磁性理論にたどり着くためにあらゆる方策が採られたが、そこで検討されたことは Bi を理論的に研究する上で非常に重要な内容を伴っている。

磁場が電子の軌道運動に与える影響については、非常に陥りやすい誤りがある、なかなか正しい答えにたどり着くことができず、長い間にわたって物理学者たちを悩ませ続けた。古典力学では、電子の軌道はらせん状で、磁場に垂直な面へ投影した軌道は円となり、レンツの法則が示すように、磁気モーメントが発生するように思われる。すなわち、円軌道の半径は H なる磁場によって

$$r = \frac{mcv}{eH} = \frac{v}{2\Omega} \quad (5.1)$$

となり、ひとつの円軌道あたり

$$\frac{erv}{2c} = \frac{mv^2}{2H} \quad (5.2)$$

なる磁気モーメントが発生する。 c, v はそれぞれ光と電子の速度、 $\Omega = eH/2mc$ はラーマー振動数である。これがすなわち軌道磁性の起源であると結論付けたいところであるが、そうではない。よく眺めてみると、この磁気モーメントは電荷に依存しないばかりか、磁場に逆比例する。つまりゼロ磁場で磁気モーメントが無限大となる、という明らかにおかしな結果になっていることに気づく。

この誤りの原因は、完全な円軌道のみを考えたことにある、ということが Lorentz や Bohr の学位論文において指摘された⁷²⁾。有限体積の固体中では、軌道の中心がその領域内にあるものだけでなく、中心は領域の外でも、軌道は領域内にあるような電子すべての寄与を考えなければならない。固体の表面近くの電子は完全な円軌道を描くことなく、壁に跳ね返った軌道を描く。これら表面近くの電子の円軌道は、固体中心で描かれる完全な円軌道とは逆向きの表面電流となり、結局両者は完全に打ち消しあう (図 10)。

上の議論からだけでは、打ち消しあい方は考えている物質の形状や表面の性質に依存しているように思えるかもしれない。しかし次のような熱力学的考察からも同様の結論を導くことができる。

まず各電子による磁気モーメントを考える代わりに、自由エネルギー F を計算し、そこから熱力学の関係式

$$M = -\frac{\partial F}{\partial H} \quad (5.3)$$

を使って磁化を計算する。ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$F = -Nk_B T \log \int \int dp dr \exp[-\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r})/k_B T] \quad (5.4)$$

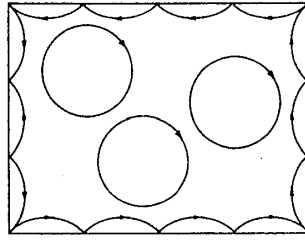


図 10: 古典的な軌道磁性の考え方. 固体中心部の完全軌道による磁気モーメントと, 表面電流によるものが打ち消しあって, 全体で磁気モーメントはあられない.

で与えられる. 磁場中でのハミルトニアン \mathcal{H} は

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{r}) \quad (5.5)$$

である. ここで積分変数を

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad (5.6)$$

に置き換え, $\mathbf{\Pi}$ についての積分を先に行えば, F の表式からベクトルポテンシャル \mathbf{A} が消え落ちる. ゆえに自由エネルギーは磁場に依存せず, 磁気モーメントはゼロとなる. 以上の議論は van Leeuwen によってなされ, van Leeuwen の定理と呼ばれる⁷³⁾. この結論は, 古典力学の範囲内である限り, 粒子間に相互作用があっても, またフェルミ統計やボーズ統計の場合にも当てはまる. したがって, 熱平衡状態での磁気モーメントを理解するには, いよいよ量子力学を持ち出さなければならない.

量子力学に基づいて上のような熱力学の公式を使った議論を展開したのが Landau である⁷⁴⁾. 熱力学的考察は境界の形状などにほとんど影響されないので, Landau にとってはこのような論理展開で磁気モーメントを算出することは極めて当たり前のことだった. これに対し, 当時の物理学者たちはこの処方境界に鈍感なことについて非常に疑問を抱き, Landau 理論を受け入れるまでにはしばらくの時間を要した. といっても Peierls や Jones ら, 新鋭の若手理論家たちはその理論を直ちに受け入れ, 数年後には Landau 理論を応用した理論を展開している.

5.2 自由電子の反磁性: ランダウ

Landau の反磁性理論についてはいくつかの教科書で紹介されているので^{17), 75), 76)}, ここでは論理の展開に的を絞って話を進める.

まず初めに磁場中でのエネルギー準位を求める. 磁場の方向を z 軸にとり, $\mathbf{A} = (0, Hx, 0)$ なるベクトルポテンシャルを用いる. このときシュレディンガー方程式は

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial y} - \frac{ieHx}{\hbar c} \right)^2 \psi + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 \quad (5.7)$$

となる. この方程式のエネルギー固有値は

$$E = (2n + 1)\mu_B H + \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 \quad (5.8)$$

であり, そのおのおのの準位 (Landau 準位) あたり

$$\frac{eHS}{2\pi\hbar c} \quad (5.9)$$

だけの状態が縮退している. ここで S は磁場に垂直な面の面積である.

エネルギーが E より低い状態の数は

$$Z(E) = \frac{2\sqrt{2m}VeH}{(2\pi\hbar)^2 c} \sum_n \sqrt{E - (2n + 1)\mu_B H}, \quad (5.10)$$

そのとき自由エネルギーは

$$F = N\mu - 2 \int dE Z(E) f(E) \quad (5.11)$$

となる. $f(E)$ はフェルミ分布関数, μ は化学ポテンシャルである. この自由エネルギーは, $\mu \gg k_B T \gg 2\mu_B H$ の条件の下, 最終的に

$$F = N\mu - \frac{8Vm^{3/2}\mu^{5/2}}{15\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} + \frac{Vm^{3/2}\mu^{1/2}(\mu_B H)^2}{3\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \quad (5.12)$$

を得る. 第1, 2項は磁場に依存しないので, 磁場がないときの自由エネルギーに対応する. 第三項から磁気モーメントがあらわれ, 単位体積あたりの磁化率は

$$\chi_L = \frac{M}{H} = -\frac{e^2}{12\pi^2\hbar c^2} = -\frac{e^2 k_F}{12\pi^2 m c^2} \sqrt{\frac{2\mu}{m}} \quad (5.13)$$

のように求まる. k_F はフェルミ波数である. このようにして得られた反磁性 χ_L は常磁性 χ_{para} のちょうど $-1/3$ になっており, 全体として磁化率は $\chi = \chi_{\text{para}} + \chi_L = 2/3\chi_{\text{para}}$ となる.

Landau 反磁性と実験値を比較してみよう. Landau の表式をさらに進めると, 単位質量あたり

$$\chi_L = -0.623n_0^{1/3}\rho^{-2/3}A^{-1/3} \times 10^{-6} \quad (5.14)$$

を得る. n_0 は一原子あたりの自由電子数, ρ は密度, A は原子量である. 常磁性項をあわせて考えれば, 自由電子の磁化率への全寄与は $2|\chi_L|$ になる. 測定値とあわせるためには, さらにイオンからの寄与 χ_{ion} を考慮に入れねばならない. 固体, 液体反磁性金属の測定値と計算値を表6に示す. 表から分かるように, 自由電子近似が比較的良く成り立っている液体金属では, 理論値と測定値がかなり良く一致する. 一方固体の場合はいくらかずれが見られる. 特に Bi や Sb では計算値より測定値が一桁から二桁も大きい. これは固体特

表 6: 固体および液体の質量磁化率と Landau 公式から求められた磁化率 χ_L とさらにイオンの磁化率 χ_{ion} も加えた理論値 $\chi_{L+ion} = \chi_{ion} + 2|\chi_L|$. 数値はすべて 10^6 を乗じたもの⁷⁷⁾.

	固体の磁化率	液体の磁化率	価電子数	Landau 反磁性	最終的な計算値 χ_{L+ion}
Ag	-0.26	-0.28	1	-0.027	-0.336
Au	-0.15	-0.17	1	-0.015	-0.266
Zn	-0.157	-0.09	2	-0.053	-0.131
Hg	-0.15	-0.18	2	-0.024	-0.189
Ga	-0.23	-0.04	3	-0.067	-0.049
Ge	-0.10	-0.30	4	-0.077	+0.007
Pb	-0.12	-0.08	4	-0.033	-0.097
Sb	-0.55	-0.04	5	-0.061	-0.045
Bi	-1.02	-0.08	5	-0.039	-0.062

有のバンド構造が反磁性磁化率に大きく影響しているからである。固体金属特有の反磁性に関しては続く Peierls, Jones が理論を深めていく。

ここまでの結果は $k_B T \gg 2\mu_B H$ なる弱磁場での結果、すなわち H の一次の項に対する結果である。磁場がもっと大きくなって $\mu_B H \sim k_B T$ となったとき、より高次の、興味ある項があらわれる。 $2\mu_B H \ll \mu$ の条件は保ったまま F を計算すると、

$$F' = \frac{\sqrt{2}m^{3/2}(\mu_B H)^{3/2}k_B T}{\pi^2 \hbar^3} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \frac{\cos\{\pi l \mu / \mu_B H - \pi/4\}}{l^{3/2} \sinh(\pi^2 l k_B T / \mu_B H)} \quad (5.15)$$

という磁場に対して振動する項がさらに加わる。このような振動項が現れることは、Landau の反磁性に関する第一論文中に確かに指摘されている。

“ (弱磁場の近似を行った後で) $\mu_B H \ll k_B T$ という条件は、非常に低温かつ強磁場においては満たされない。このことを考慮に入れると、強磁場中では複雑で、もはや磁気モーメントは H の線形ではなくなり、磁場に対して非常に強い周期性を持つこととなる。この周期性によって、この (反磁性) 現象を観測することは非常に難しくなるだろう。というのも、磁場の不均一性があれば平均化が起きてしまうからである。 ”

またこのあと、当時最高の 30T という磁場であっても振動項の影響は 0.1% 程度にすぎないことも述べており、振動項が観測されることはない結論付けている。そういうこともあって、同年発見された Bi における振動現象は全くの謎とされた。この dHvA 現象の起源が先ほどの振動項であることを最初に指摘したのは Peierls で、“私は、ランダウの注意を読み落としていたか、忘れていたかですが、磁場による軌道量子化がこの効果の起源だと指摘し、荒っぽい数値計算で示しました。”と述べている⁷⁸⁾。

5.3 周期場中の反磁性：パイエルス

金属中での反磁性を考えるには、Landau が示した自由電子の反磁性理論だけでは不十分である。この場合は、シュレディンガー方程式 (5.7) に周期ポテンシャルを加えなければならない。このことに取り組んだのが Peierls で¹¹⁾、この章で得られる磁化率の表式は (Peierls が一人で導いたものであるが) Landau-Peierls の公式と慣例的に呼ばれる。

磁場によるエネルギーの変化は結晶の周期ポテンシャルによるものよりずっと小さい。したがってシュレディンガー方程式を解くには、磁場がないときの解を元に磁場の効果を摂動的に取り込めばいいように思える。ところがそう簡単にことは進まない。周期ポテンシャル中でも電子の運動はやはり軌道を描き、エネルギー準位も離散的となる。連続なスペクトルをとびとびのものに変えるような効果というものは、小さな摂動として扱うことは許されないのである。

そこで周期ポテンシャルも磁場の効果もまじめに考えないといけないことになる。これを全く正しい方法で計算を行うには、実は相当骨が折れる。そこで第一段階として、同じバンドに属する電子のみに着目して波動関数を計算する。磁場がある場合、正しくは異なるバンド間の状態も波動関数に混ざってくる (バンド間磁場効果) ので、このような取り扱いは本来は正しくない。しかしここではこのバンド間にまたがる非対角項を無視して議論を進める。

周期ポテンシャル中の波動関数はブロッホ関数

$$\psi_{kl}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{kl}(\mathbf{r}) \quad (5.16)$$

で与えられる。磁場の効果はバンド間磁場効果を無視する限り、

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{p} - \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A} \quad (5.17)$$

を波数ベクトルに代入したものを考えればよい。シュレディンガー方程式を解いた結果は¹⁾、

$$\chi = \frac{e^2}{12\pi\hbar^2 c^2} \int d\mathbf{k} \left\{ \frac{\partial^2 E_{\mathbf{k}}}{\partial k_x^2} \frac{\partial^2 E_{\mathbf{k}}}{\partial k_y^2} - \left(\frac{\partial^2 E_{\mathbf{k}}}{\partial k_x \partial k_y} \right)^2 \right\} \frac{\partial f}{\partial E_{\mathbf{k}}} \quad (5.18)$$

となる。これがいわゆる Landau-Peierls の反磁性である。もちろん、自由電子のエネルギーを用いれば、Landau 反磁性の表式にたどり着く。

この公式を用いれば、いかなるエネルギー分散 $E_{\mathbf{k}}$ が与えられようと、計算機を使えば具体的な軌道磁化率を簡単に計算することができる。

Jones は 3.3.2 で述べたように、この公式に基づいて、Bi の際立って大きな反磁性はこの有効質量の小ささに起因していると結論付けた。この解釈で、Bi の巨大反磁性の起源は理解されたかに見えた。しかし 50 年代に入って、反磁性の理解がより深まるにつれ、Bi の巨大反磁性は、想像以上に難問であることが明らかになってきた。

¹⁾残念ながら計算の中身に触れた教科書は著者の知る限りなく、Peierls の論文を直接参照していただくほかない¹¹⁾。

5.4 厳密な公式へ

Landau-Peierls 公式は比較的シンプルで使い勝手がよく、しかもいくつかの金属で定量的にもよい値を与えたが、Peierls の教科書に明言されているとおり、バンド間の非対角項を無視する限りという条件付でのみ正当化される。

The theory of metals の教科書⁷⁹⁾で有名[†]な Wilson(1953) は、Landau-Peierls 公式の不十分さを補おうと、磁場中の密度行列を正確に計算するという方向で議論を行った⁸⁰⁾。密度行列を H に対してべき展開を行い、その 2 次までをとれば磁化率が得られる、というのが Wilson のアイデアであるが、計算が煩雑すぎて実際その計算をやり遂げることは成らず、不十分なままで終わった。

ほぼ同時期に[‡]、Adams(1953) はワニエ表示に基づいたハミルトニアンから出発し、やはり自由エネルギーの二階微分を求めるという方向で、反磁性の“厳密な”表式を得た⁸¹⁾。ここで厳密というのは Adams 本人が言っているだけで、後に得られた厳密な公式とは一致しない部分がある[§]。Adams の理論が厳密であるかどうかは別にして、重要な結論が得られている。この理論によれば、磁化率は次の 3 つの項で構成される。

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 + \chi_3, \quad (5.19)$$

$$\chi_1 = -\frac{2}{3}\mu_B^2 N(\epsilon_F) \langle \alpha^{xx} \alpha^{yy} - [\alpha^{xy}]^2 \rangle, \quad \chi_2 = \frac{1}{4}\mu_B^2 N(\epsilon_F) \langle (l^{xy} - l^{yx})^2 \rangle, \quad (5.20)$$

$$\chi_3 = -\frac{\mu_B^2}{4\hbar^2} \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} h_2(\mathbf{p}). \quad (5.21)$$

$\langle \dots \rangle$ はフェルミ面上での積分を表し、 $N(\epsilon_F)$ はフェルミ面上の状態密度で、 $l^{\mu\nu}$ は軌道角運動量に相当する。 $\alpha^{\mu\nu}$ は有効質量で、 $\alpha^{\mu\nu} = m \partial^2 E(\mathbf{p}) / \partial p_\mu \partial p_\nu$ 。 χ_1 はまさに Landau-Peierls 反磁性であり、多くの場合、この項が支配的である。 χ_1 はフェルミ面の形状により、正にも負にもなりえる。一方 χ_2 は常に正值で、電子の軌道モーメントに対応している。 $l \sim 1$ のとき χ_2 は χ_1 と同程度の寄与をもたらす。

重要なのは χ_3 であるが、 $h_2(\mathbf{p})$ は中身が煩雑すぎてここで紹介するには適さない。一応その形を図 11 に示すが、基本的に 2 つの項からなっている。一つは常に反磁性を与える項、もう一つの項の符号はエネルギースペクトルの隣接した状態からの寄与で決まる。これがすなわち、バンド間の磁場効果に対応するものである。ただしこの複雑な間接遷移 (“roundabout” transitions) は非常に簡単な場合以外計算できる代物ではない。しかしその形から、 χ_3 は占有されたバンド間のバンドギャップがフェルミエネルギーよりも小さ

[†]最近ではほとんど知られていないかもしれないが、40~60 年代においては固体物理のバイブル的存在であったようである。Peierls の教科書にもたびたび引用されている。

[‡]投稿口はこちらの方が 3 ヶ月ほど早い

[§]Hebborn-Sondheimer はすでにこの厳密性について、多少疑問を抱いていたように見受けられる。また Fukuyama-Kubo は Adams の表式は周期ポテンシャルをなくした場合、Landau 理論につながらず、発散することを指摘した。“一般にワニエ表示に基づく議論は近似に過ぎないが、ここでの適用は理論の近似に依存しない”と Adam 自身が述べているように、ワニエ表示に基づく議論の厳密性に関しては色々意見があったようである。

$$\begin{aligned}
 h_2 = & \sum \tau_{nn} \hbar^2 \delta_{\mu\nu\lambda} \delta_{\alpha\beta\gamma} u^\mu u^\alpha [\{ X^\nu, \{ X^\beta, \delta_{\gamma\lambda} + 3\alpha_n \gamma^\lambda \} \}_n \\
 & \times (m/\hbar^2) - (2m/\hbar) \{ X^\lambda, \partial l^{\beta\gamma} / \partial p^\nu \} \\
 & + \sum_{n'} (1/E_{nn'}) \{ -d_{nn'}^{\beta\nu} d_{n'n}^{\lambda\gamma} \\
 & - d_{nn'}^{\beta\nu} (2s_{n'n}^{\lambda\gamma} + s_{n'n}^{\gamma\lambda}) + l_{nn'}^{\beta\gamma} l_{n'n}^{\nu\lambda} \\
 & + 3l_{nn'}^{\beta\gamma} r_{n'n}^{\nu\lambda} + \text{c.c.} \} \\
 & + \sum_{n'} (1/iE_{nn'}) \{ 3r_{nn'}^{\beta\nu} d_{n'n}^{\gamma\lambda} - s_{nn'}^{\gamma\beta} l_{n'n}^{\nu\lambda} - \text{c.c.} \} \\
 & + \sum_{n'} (1/E_{nn'}) \{ -s_{nn'}^{\nu\beta} s_{n'n}^{\gamma\lambda} \\
 & + 2r_{nn'}^{\nu\lambda} r_{n'n}^{\beta\gamma} + \text{c.c.} \} \\
 & + \sum_{n'} (1/iE_{nn'}) \{ r_{nn'}^{\beta\nu} (3s_{n'n}^{\gamma\lambda} \\
 & + 5s_{n'n}^{\lambda\gamma}) - \text{c.c.} \}]. \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

図 11: Adams の χ_3 に現れる h_2 の中身⁸¹⁾.

くなる時に非常に重要になってくることを Adams は見出している。したがって、Bi のような状況では、Landau-Peierls 理論はよい近似とならず、それに基づく Jones の結論は正しくないとしている。厳密性を保とうとするゆえ式が複雑となり、具体的な計算にはいたらなかったものの、ここで得られた結論の本質は、後の Fukuyama-Kubo²¹⁾、そして本稿最後で紹介する著者らによる計算で得られる理解と基本的に同じであることは特筆に値する。

反磁性磁化率の厳密な表式に対する探求は続く。

Hebborn-Sondheimer(1959) は Bloch 表示に基づいて厳密な表式にたどり着く⁸²⁾。Wilson の方法論に従い、分配関数をきちんと計算し、 H について展開した 2 次の項から磁化率を求める。ひたすら難解で長い計算を推し進めた結果、図 12 の表式にたどり着く。 $f_0(E)$ はフェルミ分布関数、 $\int d\tau_0$ は単位胞中の積分、 $\int d\vec{k}$ はブリルアン帯域での積分で、 $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ はブロッホ関数の周期関数部分である。

χ_1 は Landau-Peierls 反磁性に対応している。 χ_4 は格子定数を無限大極限に引き伸ばした際唯一残る項で、その極限では通常の原子反磁性に一致する。 χ_2 と χ_3 はそのような物理的解釈が難しい。 χ_2 は $\partial f_0(E_n)/\partial E_n$ の項を含んでいるので、フェルミ面上の寄与（単バンドとは限らなくともよい）で、 χ_3 は $f_0(E_n)$ の項を含んでいるので、エネルギーバンドのうち占有しているバンドすべてからの寄与、すなわちバンド間の寄与と理解することができる。ただしこうした式の形からの解釈は少し厳密性を欠く。 $\partial f_0(E_n)/\partial E_n$ と $f_0(E_n)$ を含む項は、部分積分を行えば、見分けがつかなくなるからである。正しいバンド間の寄与の評価の仕方は、本稿最後で紹介する著者らによる計算手順を踏まなければならない。したがって、式の形からだけでは厳密なことはいえないが、少なくとも χ_2, χ_3 の中に占有したバンドすべてにわたる寄与が含まれていることは間違いない。

このようにして我々はようやく厳密な公式にたどり着いた。しかしこの公式を用いて現実の物質に対応するような計算をするのはかなり困難で、事実 Hebborn-Sondheimer 公式

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4, \quad (1)$$

where

$$\chi_1 = \frac{e^2}{48\pi^3 \hbar^3 c^3} \sum_n \int \left\{ \frac{\partial^2 E_n}{\partial k_1^2} \frac{\partial^2 E_n}{\partial k_2^2} - \left(\frac{\partial^2 E_n}{\partial k_1 \partial k_2} \right)^2 \right\} \frac{\partial f_0(E_n)}{\partial E_n} d\mathbf{k}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \chi_2 = & \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar^3 c^3} \sum_n \int \left\{ \frac{1}{8} \left(\frac{\partial E_n}{\partial k_1} \frac{\partial^3 E_n}{\partial k_1 \partial k_2^2} + \frac{\partial E_n}{\partial k_2} \frac{\partial^3 E_n}{\partial k_1^2 \partial k_2} \right) \right. \\ & + \left. \left(\frac{\partial E_n}{\partial k_2} \right)^2 \int \left| \frac{\partial u_n}{\partial k_1} \right|^2 d\tau_0 \right. \\ & - \left. 2 \frac{\hbar^2 \partial E_n}{m \partial k_2} \int \left(k_1 \frac{\partial u_n^*}{\partial k_1} \frac{\partial u_n}{\partial k_2} \right) \right. \\ & \left. - i \frac{\partial u_n^*}{\partial k_1} \frac{\partial^2 u_n}{\partial x \partial k_2} d\tau_0 \right\} \frac{\partial f_0(E_n)}{\partial E_n} d\mathbf{k}, \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_3 = & -\frac{e^2}{2\pi^3 m c^3} \sum_n \int \frac{\partial E_n}{\partial k_2} \sum_{l \neq n} \frac{1}{E_l - E_n} \int u_l^* \frac{\partial u_n}{\partial k_1} d\tau_0 \\ & \times \left\{ i \left(\frac{\partial u_l^*}{\partial x} \frac{\partial u_n}{\partial k_2} - \frac{\partial u_l^*}{\partial y} \frac{\partial u_n}{\partial k_1} \right) d\tau_0 \right. \\ & + \left. \int u_l^* \left(k_1 \frac{\partial}{\partial k_2} - k_2 \frac{\partial}{\partial k_1} \right) u_n d\tau_0 \right. \\ & \left. + \frac{m \partial E_n}{\hbar^2 \partial k_1} \int u_l^* \frac{\partial u_n}{\partial k_2} d\tau_0 \right\} f_0(E_n) d\mathbf{k}, \quad (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_4 = & -\frac{e^2}{4\pi^3 m c^3} \sum_n \int \left\{ \int \left| \frac{\partial u_n}{\partial k_2} \right|^2 d\tau_0 \right. \\ & - \left. 2 \frac{\hbar^2}{m} \sum_{l \neq n} \frac{1}{E_l - E_n} \left| k_1 \int u_l^* \frac{\partial u_n}{\partial k_2} d\tau_0 \right. \right. \\ & \left. \left. + i \int \frac{\partial u_l^*}{\partial x} \frac{\partial u_n}{\partial k_2} d\tau_0 \right|^2 \right\} f_0(E_n) d\mathbf{k}. \quad (5) \end{aligned}$$

図 12: Hebborn-Sondheimer の厳密な反磁性の表式⁸²⁾.

の応用例はほとんど見当たらない。更にこの表式は、ゲージのとり方に大きく依存する。図 12 は $\mathbf{A} = (-Hy, 0, 0)$ というランダウゲージとは異なるゲージによるもので、ゲージを変えればまた違った表式になることは論文中に言明されている。

この後も反磁性に対する取り組みは様々な角度からなされた。

Blount(1962)⁸³⁾ Roth(1962)⁸⁴⁾ Wannier-Upadyaya(1964)⁸⁵⁾などがそれぞれの方法で反磁性理論を展開した。これらはお互い等価に違いないが、用いた表示が異なるため、それぞれ異なる表式となる。Ichimaru(1965)⁸⁶⁾はゲージのとり方によらない表式でなおかつ Hebborn-Sondheimer と一致する結果を得た。

Fukuyama-Kubo はウィグナー表示に基づいて軌道磁化率の表式を得、これまでの各種理論に基づいた結果と比較し、それぞれの特徴をはっきりと浮かび上がらせた⁸⁷⁾。バンド間の効果に注意を払いたいのので、図 13 (a) のような小さなバンドギャップを隔てた 2 バンドを考え、Landau (L.), Landau-Peierls (L.P.), Adams (A.), Fukuyama-Kubo (F.K.) によって求められた磁化率を比較した [図 13 (b)]. 磁化率は化学ポテンシャル μ の関数として描かれ、 $-V < \mu < V$ が絶縁体領域に相当する。

Landau 反磁性は μ に対して単調増加である。これはバンドギャップの効果を完全に無視しているからである。Landau-Peierls の表式ではバンド端から遠いところでは Landau 反磁性に一致し、絶縁体領域で非常に小さい値を取る。つまり、状態密度をそのまま反映している。したがって、バンド端では反磁性の急激な減少が見られる。Adams の理論ではこ

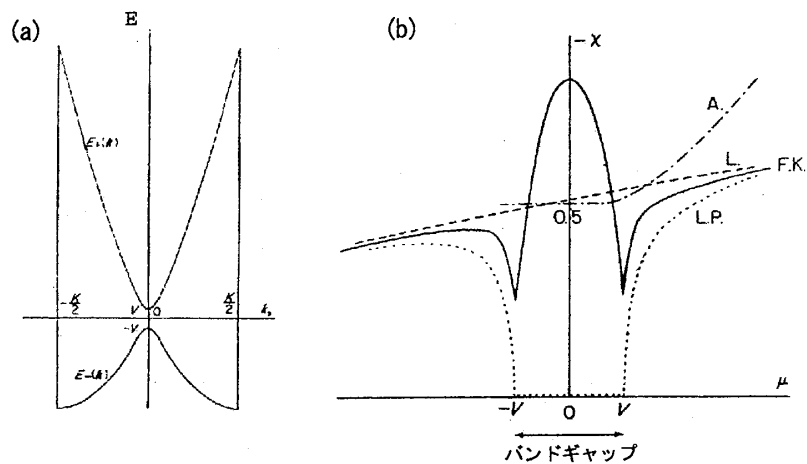


図 13: 2バンド模型とそれぞれの理論から得られるの磁化率. μ は化学ポテンシャル. L.: Landau 理論, L.P.: Peierls 理論, A.: Adams 理論, F.K.: Fukuyama-Kubo 理論. μ は化学ポテンシャル.

のような急激な減少は見られない. バンド端に向かって磁化率は徐々に減少し, 絶縁体領域でも有限の値をとる. これはバンド間磁場効果を取り入れたためである. しかしバンドギャップから離れ十分 Landau 近似がよくなった領域では, Adams の理論は Landau と一致せず発散することとなり, 理論の不十分さを露呈する. これに対し, Fukuyama-Kubo の理論ではバンド端から離れたところでは Landau 近似とよい一致を示し, バンド端では Landau-Peierls のような急激な減少をいったん見せるも, 絶縁体領域ではむしろ増大するという結果を得る. 磁化率は μ がバンドギャップのちょうど中間に来たところで最大値をとる. この Landau-Peierls に含まれていない寄与こそがバンド間磁場効果である.

ここに初めてバンド間磁場効果が眼に見える形となって現れたといえる.

5.5 ビスマスにおける反磁性理論

ここまでは軌道磁性の一般論の展開であるが, Fukuyama-Kubo はここで得た厳密な表式を元に, 続く第二論文で Bi の反磁性について計算を行った²¹⁾.

理論の結果に立ち入る前に, 70年代まで得られていた磁化率の実験結果を整理してみよう. Bi に様々な元素を混ぜてその変化を見るという, Shoenberg 以来の路線は変わらぬまま, このころまでにより一般化され, 精密な測定が行われていた.

Brandt はいくつかの元素を純粋 Bi に注入し, 平均価数をわずかに変えながら磁化率の測定を行った (図 14 a)⁸⁸⁾. χ_{\parallel} , χ_{\perp} はそれぞれ三回対称軸に対して並行, 垂直に磁場をかけたときの磁化率を表す. 実験は 78K で行われた. まずはじめに目に付くのは, やはりその大きな値である. χ_{\parallel} も通常金属と比べ物にならないほど十分大きな値をとるが, χ_{\perp} は更に 2 倍ほど大きな値をとる. このような異方性は単に大きさの違いとして現れるだけ

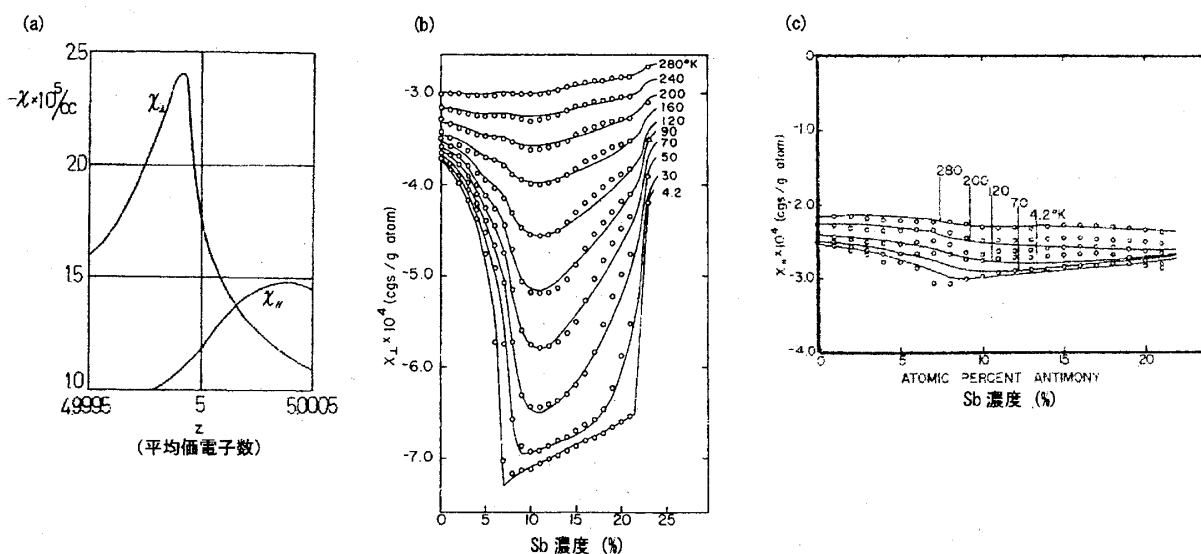


図 14: (a) 平均価数に対する磁化率の変化^{21), 88)}. (a)(b)Sb 混入による磁化率の変化⁸⁹⁾. χ_{\parallel} , χ_{\perp} はそれぞれ三回対称軸に対して平行, 垂直な方向に磁場をかけたもの.

でなく, 平均価電子数に対する変化にも強い異方性が認められる. 後で詳しく述べるように, この異方性は非常に重要な意味を持ち, ここから電子, ホールに関する情報が引き出される.

更に Wehrli は Sb を混入した際の磁化率の変化を詳しく調べた (図 14 b,c). この結果は前に紹介した Sb 混入時のバンド構造の変化 (図 8) を脇に置きながら眺めると理解が得やすい. ただし Wehrli の実験時はもとより, Fukuyama-Kubo の理論提出時においてもここまで具体的なバンド構造の変化の様子はつかめていない. むしろ, こうした実験や理論から総合的に判断して, ようやく $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ のバンド構造の様子がつかめてきたのである. Sb を混入するにつれ磁化率は急激に増大し, $x = 0.07$ で磁化率は最大値をとり, そこからしばらくはわずかに減少, $x = 0.22$ で再び磁化率は急激な減少に転じる.

このように 1970 年までに, 磁化率の測定はまだ著しい試料依存性が見られるものの[¶], 実験的な問題はほぼ収束してきていた. 一方理論はというと, 反磁性の厳密な一般論がいくつも現れるようになり, その中で比較的応用の利く理論から具体的な物質に対する理論が作られるようになってきた.

Fukuyama-Kubo は, 第一論文で指摘したバンド間効果に加え, それまでの研究で明らかにされていたスピン-軌道相互作用が軌道磁性に及ぼす影響をも考慮する必要があることを訴え, これを総括的に議論するため, 第二論文では Wolff のディラック模型に基づいて磁化率を計算した. 磁化率の計算手法は第一論文と同じく Wigner 表示による理論を採用した.

[¶]Verkin(1967)⁹⁰⁾や Marchand(1968)⁹¹⁾らの測定は, 同年代にも関わらず Wehrli の測定と大きなずれが見られる. 10 年後の Brandt(1977)⁹²⁾の実験は更にこのいずれともずれがある.

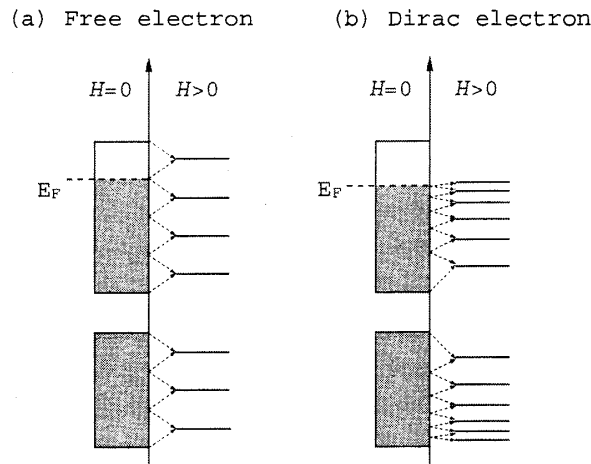


図 15: 自由電子系 (a) とディラック電子系 (b) のランダウ準位. 自由電子系ではランダウ準位の間隔が一定だが, ディラック電子系ではエネルギーにしたがって変化する. このことが反磁性を生み出す原因となる.

論文中で, 面白い考察が述べられている. 詳細な計算をしなくとも, ディラック電子の磁性がおかしなものになることは分かるというのだ.

まず通常のランダウ反磁性とパウリ常磁性の場合を考えてみよう. 磁場中でのエネルギー固有値はサイクロトロン振動数 $\omega_c = |e|H/m_0c$ を用いて,

$$E_N = \left(N + \frac{1}{2} \right) \omega_c + \frac{k_z^2}{2m} \pm \frac{\omega_c}{2} \quad (5.22)$$

となる. ランダウ準位の間隔は一定であるので, バンドの深いところではエネルギーを得する電子と存する電子の数は等しくなり, その結果全体のエネルギーの損得はフェルミ準位近傍, とりわけ弱磁場極限ではフェルミ準位上の電子の状態数が問題となってくる (図 15 a). これが Landau-Peierls 反磁性の表式に現れる $\partial f(\epsilon)/\partial \epsilon$ の項に対応する.

一方ディラック電子の場合はというと, ディラック模型の k^2 項を無視すれば, そのエネルギー固有値は

$$E_N = \pm \sqrt{\Delta^2 + 2\Delta \left\{ \left(N + \frac{1}{2} \right) \omega_c + \frac{k_z^2}{2m_0} \pm \frac{1}{2} \omega_c \right\}} \quad (5.23)$$

で与えられる. これを見れば明らかなように, ランダウ準位の間隔はもはや一定とはならない (図 15 b). 従って, フェルミ準位よりはるかに深い領域でも, いたるところでエネルギーを得する電子と損する電子の数にずれが生じる. 従って, フェルミ準位上の電子の情報に加えて, バンド全体に磁場の影響が現れる. これが $f(\epsilon)$ 項に対応している状況である. 2バンド模型を考えた場合, 伝導帯の電子は全体的にエネルギーが上昇する傾向にあり, 価電子帯は下がる傾向にある. 故に価電子帯は満たされ, 伝導帯の電子数が少ないような場合には両バンドの寄与を差し引きした結果エネルギーが下がるので, 反磁性が

i) $\mu \leq -\frac{E_0}{2}$

$$\chi = \frac{2}{3} \cdot \frac{(\sqrt{y_0^2 + \gamma^2} - 1)^2}{(y_0^2 + \gamma^2)^{3/2}} \cdot y_0 \cdot \left[\frac{y_0^2}{(1 + \nu + \gamma^2)^{3/2}} \cdot (\sqrt{y_0^2 + \gamma^2} - 1) + \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \nu + \gamma^2}}\right)^2 \cdot \frac{3}{y_0^2 + \gamma^2} \right. \\ \left. \cdot \{(y_0^2 + \gamma^2)^{3/2} - \gamma^2\} - \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \nu + \gamma^2}}\right) \cdot y_0 \cdot \left\{3 - 6 \frac{\gamma^2}{(y_0^2 + \gamma^2)^{3/2}} - 2 \frac{y_0^2}{(y_0^2 + \gamma^2)^2} (y_0^2 + \gamma^2 + 1)\right\} \right. \\ \left. - 2 \cdot (2\gamma^2 + 1) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \gamma^2}} - \frac{y_0}{\sqrt{y_0^2 + \gamma^2}}\right) - 2 \cdot \left(\nu + \frac{1}{3} + \gamma^2\right) \left\{\frac{1}{(1 + \gamma^2)^{3/2}} - \frac{y_0^2}{(y_0^2 + \gamma^2)^{3/2}}\right\} \right. \\ \left. + \sqrt{1 + \gamma^2} - y_0 \sqrt{y_0^2 + \gamma^2} + (2 + 3\gamma^2) \cdot \ln \frac{1 + \sqrt{1 + \gamma^2}}{y_0 + \sqrt{y_0^2 + \gamma^2}} \right]$$

ii) $|\mu| \leq \frac{E_0}{2}$

$$\chi = -\frac{1 + 3\gamma^2}{\sqrt{1 + \gamma^2}} - \frac{2}{(1 + \gamma^2)^{3/2}} \cdot \left(\nu + \frac{1}{3} + \gamma^2\right) + (2 + 3\gamma^2) \cdot \ln \frac{1 + \sqrt{1 + \gamma^2}}{\gamma}$$

iii) $\mu \geq \frac{E_0}{2}$

$$\chi = -\frac{2}{3} \cdot \frac{(\sqrt{y_0^2 + \gamma^2} - 1)^2}{(y_0^2 + \gamma^2)^{3/2}} \cdot \frac{y_0}{(y_0^2 + \gamma^2)^{3/2}} \cdot \left[\frac{(\sqrt{y_0^2 + \gamma^2} + 1)}{(1 + \nu + \gamma^2)^{3/2}} \cdot y_0^2 + 3 \cdot \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \nu + \gamma^2}}\right)^2 \cdot \frac{1}{y_0^2 + \gamma^2} \right. \\ \left. \cdot \{(y_0^2 + \gamma^2)^{3/2} + \gamma^2\} + \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \nu + \gamma^2}}\right) \cdot y_0 \cdot \left\{3 + \frac{6\gamma^2}{(y_0^2 + \gamma^2)^{3/2}} - 2 \cdot \frac{y_0^2}{(y_0^2 + \gamma^2)^2} (1 + \gamma^2 + y_0^2)\right\} \right. \\ \left. - (2 + 3\gamma^2) \ln \frac{1 + \sqrt{1 + \gamma^2}}{y_0 + \sqrt{y_0^2 + \gamma^2}} - 2 \cdot (2\gamma^2 + 1) \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \gamma^2}} - \frac{y_0}{\sqrt{y_0^2 + \gamma^2}}\right) - 2 \cdot \left(\nu + \gamma^2 + \frac{1}{3}\right) \right. \\ \left. \cdot \left\{\frac{1}{(1 + \gamma^2)^{3/2}} - \frac{y_0^2}{(y_0^2 + \gamma^2)^{3/2}}\right\} + \sqrt{1 + \gamma^2} - y_0 \sqrt{y_0^2 + \gamma^2} \right]$$

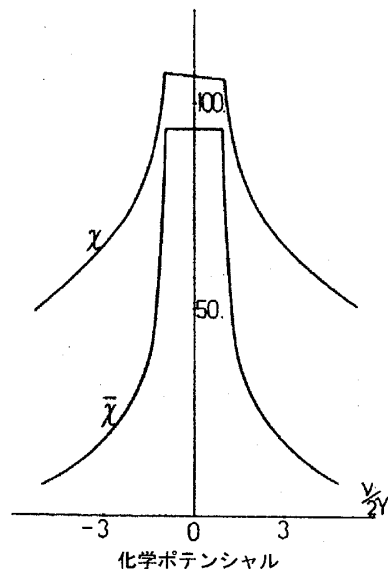


図 16: Fukuyama-Kubo 理論で得られた Bi に対する反磁性の表式とその結果。

得られる。特にこの効果はバンドギャップ中にフェルミ準位が来て、伝導体の電子が空になったときに最も大きくなる。このようなランダウ準位間隔の不均一性の効果は、準位間隔の変化が最も大きいバンドの端が最も大きく現れることが予想される。

以上の考察で、ディラック模型では、1) 大きな反磁性が得られること、2) フェルミ準位がバンドギャップ中に入ったときに最大になること、3) それはフェルミ準位近傍だけでなく深いところの情報すべてが寄与すること、4) このようなバンド間の効果はバンド端で顕著に現れることが推察される。そしてこの推察は厳密な計算で得られた結果と全く一致する。

このような論理の展開を拡張すれば、反磁性に対する想像は更に膨らむ。例えば、もっと大きな反磁性を得るには、エネルギーの波数依存性を $E \sim k^{1/n}$ として n を大きくすればよいのではないか、などという予測が何の計算もなく導き出される。

話を厳密な反磁性理論に戻そう。Fukuyama-Kubo はディラック模型に対して Wigner 表示に基づいた計算を行った。計算の道中はもちろん、得られた表式もずいぶん複雑なものとなるが (図 16)、これが Bi に対して得られた初めての厳密な軌道磁性の結果である。この結果を元に軌道磁化率の化学ポテンシャル依存性を示したのが図 16 右である。 ν は化学ポテンシャル μ をバンドカットオフ E_0 で規格化したものである。結果の表式中に表れる変数はそれぞれ $\gamma = \Delta/2E_0$, $y_0 = \left(\nu + 2 - 2\sqrt{1 + \mu + \gamma^2}\right)^{1/2}$ で、 $\bar{\chi}$ は k^2 項を含んでいない磁化率である。 χ , $\bar{\chi}$ 双方ともに絶縁体領域 $|\mu| < \Delta$ で最大値をとる。この最大値は

バンドギャップに対して次のような対数的依存性

$$\chi \sim 2\chi_L(E_0) \ln(E_0/2\Delta) \quad (5.24)$$

をもつ. ($\chi_L(E_0) = -(4\pi/3)(2m)^{3/2}\mu_B^2\sqrt{E_0}$) つまり, 磁化率の最大値はバンドギャップが小さくなればなるほど大きな値を持つ. このため V 属半金属の中でもバンドギャップの小さい Bi が際立って大きい反磁性を示すこととなる. χ と $\bar{\chi}$ の間に定性的な違いはないが, k^2 項が絶縁体領域でのわずかな傾きを生み出し, これは Wehrli の実験結果と非常によく一致しているように見える[†].

導き出された結論は, 「絶縁体領域, すなわち状態密度がなくなった領域で軌道磁化率が最大値をとる」ということである. これは状態密度に比例する Landau-Peierls 理論とは全く異なる結論で, バンド間磁場効果をまじめに取り扱わなかった場合, いかにも誤った結論を導いてしまうかを如実に物語っている.

事実, Jones が行った磁化率の異方性に関する考察, すなわちホールと電子の寄与に関する考察は, Landau-Peierls 理論を基に考えたため, 全く反対の結論を導いてしまったのであった. ここで再度, バンド間磁場効果を考慮に入れて磁化率の異方性について見直してみよう. Goetz-Focke(1934), Shoenberg-Uddin(1936) 及び Brandt(1960) の測定によれば, ホール濃度が増えた場合 χ_{\perp} は増大し, χ_{\parallel} は減少する. 電子濃度が増えた場合はその逆となる. 70 年代ではすでに純粋 Bi のバンド構造は凡そ明らかとなっており, L 点にわずかな軽い電子, T 点に同量の少し重いホールが存在していることまでは確かにいえた事実である. このような状況にホールを混入すればどうなるか. T 点のホール濃度は増大し, (バンド構造は固定されているとすれば) 失われたホールを少しでも補おうと L 点の電子は T 点へと流れ出る. すなわち L 点の電子濃度は減少する. このことから, T 点からの寄与は磁化率を減少させ, L 点からの寄与は磁化率を増大させる. 而して χ_{\perp} は L 点の電子からの寄与を反映しており, χ_{\parallel} は T 点のホールの寄与と結論付けることができる. 電子濃度を増やした場合からも同じ結論が導かれる.

この結果はそのほかの様々な測定とも矛盾がなく, 最終的に正しい結論といえる. 磁化率の測定から導き出されたこの結論, 「磁場を三回対称軸に平行に印加した場合, T 点ホールの運動が支配的となり, 垂直の場合は L 点電子が支配的になる」は, ホール効果のような複雑な電流磁気効果を解析する際, 非常に重要な指標を与えてくれる.

ここに長年の謎であった Bi の巨大反磁性がようやく理解されることとなった. 振り返れば, 解明するまでに Landau 理論から数えれば 40 年, 最初に Bi の巨大反磁性が発見された時から数えればおよそ 200 年も要した大難問であった. 最終的には Fukuyama-Kubo 理論によって終止符が打たれることとなったが, それまでに多くの人間たちの様々な研究を経てようやく解明されたといえる. 終わってみれば, 厳密な表式に基づき実験ともよい

[†]図 8 に基づけば, 絶縁体領域ではバンドギャップがわずかに大きくなっているため, これが原因で磁化率が緩やかに小さくなることも解釈できる.

一致を与える理論結果が得られ、全てが非常にすっきりと整理された。難問が解決される
ときというのは、意外にそういうものなのかもしれない。

5.6 反磁性理論の更なる飛躍

Bi の反磁性についてはこれで解決した。それでも反磁性理論は進展し続ける。これまで
で提出されてきた反磁性理論は、厳密性を保っているものの、実際の計算には複雑すぎ
て不向きであった。この障壁を乗り越えたのが Fukuyama(1971) である⁹³⁾。それまでの
理論がとっていた Bloch 関数による表示ではなく、Luttinger-Kohn 表示を採用すること
で、厳密性を保ったまま理論の大幅な簡明化に成功した。この理論展開はもともとホール
効果に対して採られたもので⁹⁴⁾、その応用である。要点はこうである。ブロッホ関数
 $\psi_{nk} = u_{nk}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ を基底に選んだ場合、磁場の効果を正確に取り扱うには、位相のみなら
ず周期関数部分の波数にも $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} - e\mathbf{A}/c$ の置き換えを施す必要がある。そうするとベク
トルポテンシャルが $u_{nk}(\mathbf{r})$ にも入り込み、取り扱いが複雑化する。一方 Luttinger-Kohn
表示を採用すると、波数空間の特定部分 \mathbf{k}_0 に着目することで、 $\psi_{nk} = u_{nk_0}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ となる。
この場合、ベクトルポテンシャルが入り込むのは位相部分のみとなり、取り扱いが簡単
になる。

実際に軌道磁性を計算するには、

$$-\Omega = k_B T \ln \text{Tr} \exp[-\beta(\mathcal{H} - \mu N)] \quad (5.25)$$

で定義される熱力学ポテンシャルをベクトルポテンシャルの二次まで計算する。ここでベ
クトルポテンシャルは、 $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -i\mathbf{A}_q(e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} - e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}})$ として取り扱う。これは、周期的な
波動関数と一様なベクトルポテンシャルの相性の悪さを解決するための Hebborn らが採
った理論技巧である⁹⁵⁾。まず周期性を持ったベクトルポテンシャルを導入し、後で $\mathbf{q} \rightarrow 0$
極限をとって一様なベクトルポテンシャルに戻す。従って、ベクトルポテンシャルの二次
まで求められた熱力学ポテンシャルの表式を \mathbf{q} に対して展開する。こうして計算を行う
と、最終的に得られる表式はベクトルポテンシャルのゲージの取り方に依らず、非常に透
明性のある結論が得られる。

計算の詳細は Fukuyama(1971) を参照していただくことにして、最終的な軌道磁化率は、
Luttinger-Kohn 表示によるグリーン関数 \mathcal{G} と速度行列 γ_μ を用いて、

$$\chi = \frac{4\mu_B^2}{m^2} T \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \text{Tr} \mathcal{G} \gamma_x \mathcal{G} \gamma_y \mathcal{G} \gamma_x \mathcal{G} \gamma_y \quad (5.26)$$

として与えられ、Fukuyama 公式と呼ばれている。このように驚くほど簡明な結果である
にもかかわらず、それまでに得られていた複雑な厳密解と全く一致している。例えば図
12 の Hebborn-Sondheimer の表式と見比べていただければ、これと式 (5.26) が一致して
るというのは俄かには信じがたい。特に Luttinger-Kohn 表示を取っているという点に疑

問をもたれる読者もいよう。この点に関してもきちりと確かめた議論が Fukuyama(1971) の論文中になされている。Luttinger-Kohn 表示による \mathcal{G} と γ_μ は、ユニタリー変換によって Bloch 表示による G と j_μ 置き換えることができる。その結果、

$$\chi = \frac{4\mu_B^2}{m^2} T \sum_n \sum_{\mathbf{k}} \text{Tr} G j_x G j_y G j_x G j_y \quad (5.27)$$

と書き直せる。このときグリーン関数はバンドの指標に対して対角化されている：

$$G_{\ell\ell'} = \delta_{\ell\ell'} [i\varepsilon_n + \mu - \varepsilon_\ell(\mathbf{k})]^{-1}. \quad (5.28)$$

ここで $\varepsilon_\ell(\mathbf{k})$ は l 番目バンドのエネルギーである。このグリーン関数を式 (5.27) に代入すれば、Hebborn-Sondheimer⁸²⁾ や、Blount,⁸³⁾ Roth,⁸⁴⁾ Wannier-Upadyaya,⁸⁵⁾ Ichimaru⁸⁶⁾ らと同様の結果を得ることができる。この Fukuyama 公式によって我々はようやく厳密かつ簡明な軌道磁化率の表式を得た。ハミルトニアンを与えれば即計算実行可能なので、さまざまな場合に応用が利く。また電子間相互作用や、バンド間磁場効果などの議論にも用いることができる。実際最終章でディラック模型における軌道磁化率の表式を求めるが、非常にシンプルな結果 [式 (7.18)] が比較的少ない計算で得られる。

6 最近の展開

6.1 ビスマス研究その後

70年代に入り、Biの電子構造がかなりの精度をもって理解されるようになったその後は、特殊な電子構造や物性から生み出される新しい物理へと視点が変わっていった。

一つの大きな流れはエキシトニック相に関する研究である。これはMott(1961)の指摘に端を発する⁹⁶⁾。Biの様な価電子帯と伝導体のエネルギー帯が重なり合い、同数の電子とホールが存在するような状況では、クーロン相互作用により電子-ホールが対を形成しやすくなる。これはちょうどフォノンを仲介として電子間に有効引力が生じクーパー対を形成する超伝導に似ている。このような電子-ホール対形成に伴って起こる相転移をエキシトニック相転移と呼ぶ。

エキシトニック相に関しては理論的にかなりよく研究がなされ、その可能性や実現条件が詳しく議論されたが、明確なエキシトニック相転移を示す実験的証拠は結局のところ得られなかったようである。詳しいことはHalperin-Rice⁹⁷⁾をはじめ、福山-長井⁹⁸⁾、間瀬⁹⁹⁾らの解説を参照されたい。

他にも例えば静的表皮効果といった面白い展開もある¹⁰⁰⁾。これは小さいフェルミエネルギー、長いド・ブロイ波長というBiの非常に特殊な性質により、試料表面の凹凸の影響が極端に少ないことに起因する。こういった状況では、表面層における磁場中電気伝導度が内部のものに比べ相対的に高くなるという現象、静的表皮効果が期待される。こちらはAzbel'らの理論的提案に始まる¹⁰¹⁾。

Biの場合は平均自由行程が非常に長く、数mm程度の試料サイズと同程度にもなりうる。このような場合、表面での電子の運動と内部での運動とがかなり違うことは容易に想像できる。実際、Borovik-Lazarev(1951)はBiの電流磁気効果において表面やサイズの影響が無視できないことを実験的に証明している¹⁰²⁾。それはBi薄膜の横磁気抵抗の測定において、磁場方向によって磁気抵抗の値が全く異なることから確かめられた。理論的には横磁気抵抗の磁場依存性は H^2 に比例することが予想される。しかし実際にはBiの横磁気抵抗は H^2 からずれる。このずれを静的表皮効果という新しい考え方から説明しようと試みたのがAzbel'らを中心とするソビエトのグループであった[†]。この静的表皮効果はその後Suzuki-Tanumaの詳細な実験により、確かにBiの表面付近で起こっているらしいことが示された。これは新しい表面電流のメカニズムとして、Bi研究が契機となり現れた新たな物理の展開といえる。

その他にも70年代の新たな展開の一つとして、Biの縦磁気抵抗における音響フォノンの運動量に関与する新しい型のマグネット・フォノン効果といったものも挙げられる¹⁰⁴⁾。

[†] H^2 からのずれという点では、Hattoriによる拡散サイズ効果という観点からの研究も併存していた¹⁰³⁾。Suzuki-Tanumaの詳細な実験によれば、結局のところ、横磁気抵抗の H^2 からのずれということに関しては、拡散サイズ効果と静的表皮効果、両方の効果がともに効いているということが結論付けられた¹⁰⁰⁾。

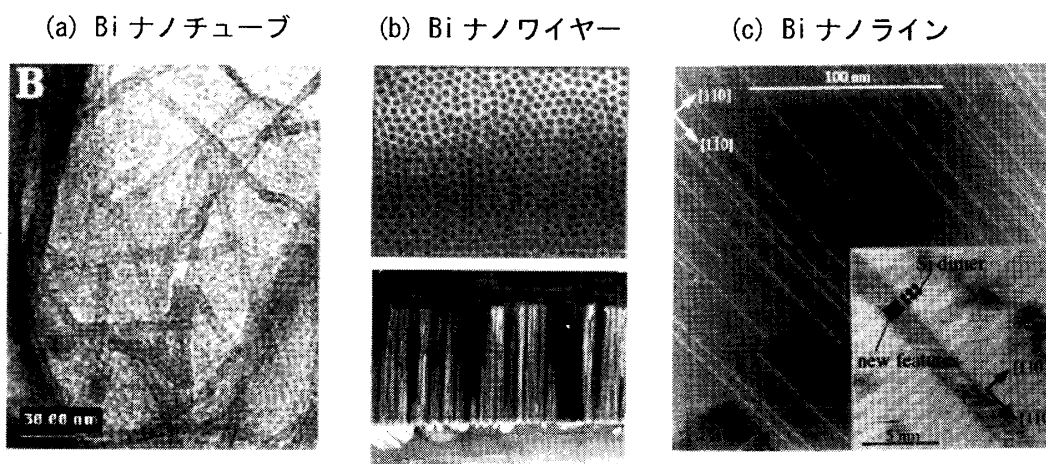


図 17: Bi ナノ構造体^{105), 106)}. (a) Bi ナノチューブの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像. (b) 上: Al_2O_3 で作られた Bi ナノワイヤーの鋳型の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって見た像. 下: Al_2O_3 の鋳型 (黒) の中に Bi ナノワイヤー (白) が注入されている. (c) Si の表面上の Bi ナノライン.

6.2 ナノ構造体, スピンホール効果, 三次元分数量子ホール効果

21 世紀に入り, Bi 研究はまた新たな展開を見せつつある. 大きな流れの一つはナノ構造体である. Bi 超薄膜の研究がさらに発展し, 現在ではナノチューブ, ナノワイヤーといったものが安定に作成されるようになり, ナノサイエンス, ナノテクノロジー両観点から特に応用上の利点を目的に追求されている.

Bi は 3 つのナノ構造体をとることがこれまでに知られている (図 17)¹⁰⁵⁾. この中でも Bi ナノワイヤーについては詳しく調べられている. Bi ナノワイヤーは半径を人工的に制御することが可能で, 7nm まではバルクと同じ菱面体構造を持っていることが明らかになってきた. その結果, バルク Bi で起こっていた現象がナノワイヤーでも期待される. 実際, ナノワイヤーにおいても半金属-半導体転移を示唆する結果が得られた (図 18). ただしこうした実験はところ違えば結果が変わり, 確定的な結論に至っていないのが現状である.

熱電効果においても大いなる期待が寄せられている. Rabin(2001) らの試算によれば, 熱伝性能指数 ZT が場合によっては 3 近くに及ぶことが指摘されている¹⁰⁷⁾. これはほとんどなく大きい値で, 他の熱電デバイス (BiTe など) の現状では $ZT = 1$ を越えるのがやっとの状況である. もし ZT が 2 を超え 3 に肉薄するようなことがあれば, 応用面ではパラダイムシフトがおけると期待されている¹⁰⁸⁾. そうなると, 冷蔵庫のコンプレッサーが熱電デバイスにすべて置き換わるだけに留まらず, 熱に関する技術すべてが見直しを求められる.

このように, Bi ナノワイヤーをはじめとする Bi ナノ構造体は, 基礎的, 応用的共に大いなる期待が寄せられ, 現在も様々な取り組みが行われている.

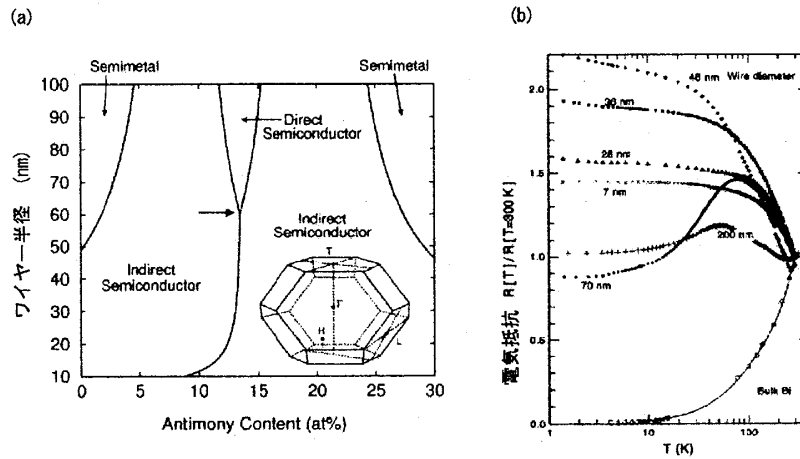


図 18: (a) Bi ナノワイヤーの半径-Sb 混入率相図. (b) 電気抵抗の半径依存性¹⁰⁵⁾.

その他スピホール効果の舞台としての提案¹⁰⁹⁾や、表面におけるスピン-軌道相互作用の実際的観測¹¹⁰⁾などの研究も盛んに行われている。

ごく最近ではついにバルク Bi において、分数量子ホール効果の観測が行われた (図 19)。三次元的な Bi において、二次元特有の分数量子ホール効果がなぜ現れるのか、理論・実験の大いなる進展が期待される。またこれまでの分数量子ホール効果の知識からすると、この結果は Bi でも相互作用効果が大きいことを示唆しており、従来の相互作用を無視した理論を見直す必要が出てくるかもしれない。

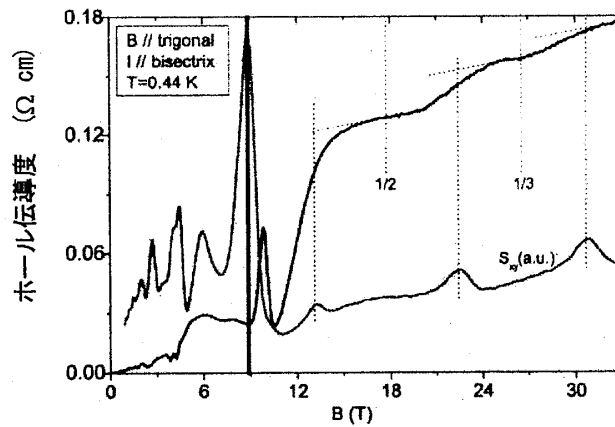


図 19: 三次元 Bi における分数量子ホール効果の観測¹¹¹⁾.

7 ビスマス中ディラック電子系におけるホール効果とバンド間磁場効果

ここでは著者とその共同研究者が最近調べている「Bi 中ディラック電子系におけるホール効果とバンド間磁場効果」について報告する¹¹²⁾.

7.1 概括

Bi 合金におけるホール効果を三次元ディラック電子模型に基づき調べた。これまで知られていない新たなホール伝導度への寄与が、バンド間磁場効果により生み出されることが明らかとなった。この現象は化学ポテンシャルがバンド端に位置する場合に顕著となる。ホール係数は以下の特徴的なふるまいを示す；バンド端で鋭いピークを持ち、絶縁体領域で劇的な符号反転が起こる。本結果と Bi 合金の実験とを対比し、議論する。

7.2 序

周期ポテンシャル中の電子はブロッホ電子として記述される。ブロッホ帯描像に基づく理論は、様々な場合に有用であることは広く認識されている。固体に外部磁場が印加された場合、この描像では有効ハミルトニアンとして、

$$\mathcal{H}_{\text{eff}} = E_n(\mathbf{k} - e\mathbf{A}/c) \quad (7.1)$$

を考えることになる。ここで $E_n(\mathbf{k})$ は磁場がない場合の n 番目ブロッホ帯のエネルギーである。このような“近似”はいくつかの場合、実験ともよく一致する結果を与える。しかしこのブロッホ帯近似は原理的に正しくない^{17), 113)}。磁場中の電子はある特定のブロッホ帯に束縛されることなく、バンド間にまたがる複雑な運動をする。このような効果をバンド間磁場効果と呼び、ブロッホ帯近似では取り込まれることがない。ブロッホ帯近似の様な単バンド近似はバンド間磁場効果が非有効な場合にのみ正当化される。それでは、どのような場合にバンド間磁場効果が有効でなくなるのか？ われわれはこの疑問に対する明確な解を持ち合わせていない。というのも、バンド間効果自体あまり詳しく理解されていないからである。

唯一の例外は、軌道磁性に対するバンド間磁場効果で、これは第 5 章で紹介したとおり、Bi 反磁性の研究を通してその重要性が認識されるにいたった。Bi における反磁性は状態密度が消えるところで最大値をとる⁸⁹⁾。このふるまいは軌道磁化率 χ が状態密度に比例するブロッホ帯近似（今の場合、Landau-Peierls 理論）では理解できない。しかし、バンド間効果を適切に取り扱えば、 χ は状態密度がなくなるところで最大値をとることが示される⁸⁷⁾。さらに Bi の特殊なバンド構造 — ディラック電子構造 — を考慮すれば、バ

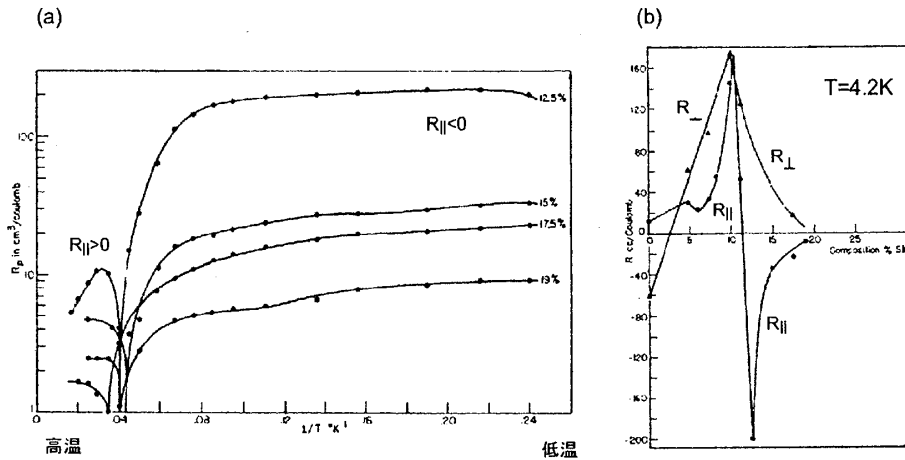


図 20: Jain による Bi-Sb のホール係数の測定. (a) 温度依存性, (b) Sb 濃度 (x) 依存性.

バンド間効果は更に増大し, Bi の実験を定性的のみならず定量的にも理解することができる²¹⁾. このようにバンド間磁場効果はディラック電子構造をとったときに非常なる効果を生み出すため, ディラック電子系はバンド間磁場効果を理解するにはまさに理想的な舞台といえる.

これに類した効果は, 当然, ホール伝導度 σ_{xy} に対しても期待できる. しかしこの場合, 事態はより複雑である. 軌道磁化率は永久軌道電流によって生み出される. これは散逸を伴わない. 一方 σ_{xy} は基本的に散逸を伴う. このような決定的な違いがある一方, 磁場があるときに流れる電流という観点において両者には深い関連性があるはずである. それでは, 電子は如何にして散逸と非散逸電流に関与しながら固体中を流れていくのか? この問題の重要性は早くから認識されていたにもかかわらず¹¹³⁾, 詳しい理解は得られていない. ここではディラック電子系を舞台に, ホール効果とバンド間磁場効果の関係を, 軌道磁性に注意を払いつつ, 明らかにして行く. ディラック電子系におけるホール効果については, グラフェンや有機導体 α -ET₂I₃ (これらは二次元ギャップレスディラック電子系) の発見に影響され, 近年いくつかの研究が進んでいる¹¹⁴⁾⁻¹¹⁷⁾. 軌道磁化率やホール係数 R_H における異常なふるまいはすでに言及されているが, 殊にバンド間磁場効果の影響はというとそれほど詳しく分かっていないのが現状である.

加えて, ディラック電子系における R_H のふるまいについても調べる. いくつかの実験においてすでに Bi の R_H において異常なふるまいが報告されている^{40), 58), 118), 119)}. Jain の測定 (図 20) によれば, Bi に Sb をドーピングすれば, Sb 濃度 x が $0.125 < x < 0.19$ の範囲において, R_H が温度効果とともに符号を反転する. 更に低温極限 (この場合 4.2K) において x を変化させると, R_H が鋭いピークをもった後, 劇的に符号を反転させる [図 20 (b)]. 似たような符号反転は, 圧力によっても見出される¹¹⁹⁾. このような R_H における劇的な符号変化は, Bi のバンド構造やキャリアの性質を反映した結果生み出されることはほぼ明らかで, ディラック電子系の性質を知る上で非常に重要な実験事実であるにもかかわらず

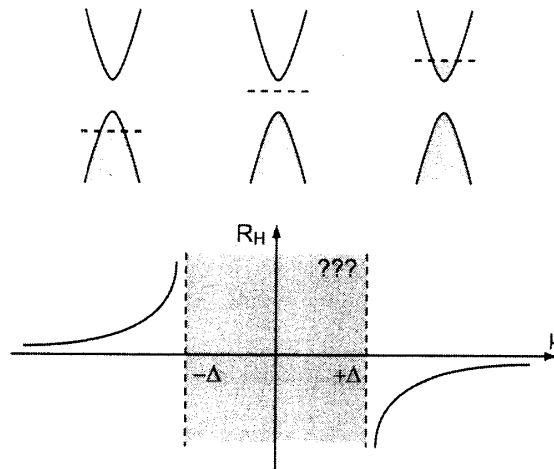


図 21: 2バンド模型におけるホール係数 R_H の予想されるふるまい. $\mu = \pm\Delta$ で発散するふるまいが予測されるが, 絶縁体領域 $|\mu| < \Delta$ での R_H は, 符号はもとより, 発散するのか収束するのさえ予測不能である.

ず, その原因についてはほとんど究明されてこなかった. Jain の論文中には符号反転についてほとんど考察が述べられておらず, Brandt らの論文中には幾許かの議論がなされているものの, 十分な理解にはいたっていない. そもそもディラック電子系の R_H のあるべき姿が理論的に研究されていないので, 議論のしようもなかったと推測される. そこでまず, ディラック電子系にの R_H のあるべき姿について, 簡単な予測を行ってみる.

Sommerfeld が初めて導いたように¹²⁰⁾, 自由電子近似では R_H は次のように与えられる.

$$R_H^{\text{free}} = \frac{1}{nec}. \quad (7.2)$$

(n はキャリア数, e はキャリアの電荷, c は光速.) 純粋な Bi の様に化学ポテンシャル μ が伝導帯に位置する場合, キャリアを担っているのは電子であるので, ホール係数の符号は負となる [図 21 右]. この状態から μ を次第に下げていくとどうなるか. ある時点で伝導帯の電子はゼロになり, 絶縁体領域に突入する. このときホール係数は負に発散することが期待される. 一方, 価電子帯にある μ が徐々に上昇した場合, キャリアはホールであるので, あるところで正に発散するであろう [図 21 左]. さてこのまま μ を上昇し続けるとどうなるか. μ がバンドギャップ中にあるのだから, キャリア数はゼロである. 従って“発散し続ける”というのが答えのように思える. しかしさらにそのまま μ をあげていけば, いずれは伝導帯近傍にたどりつく. 先の予測から, 伝導帯近傍では負に発散しているはずであり, ここに矛盾が生じる. もう少し正確な議論をするなら,

$$R_H = \frac{\sigma_{xy}}{H\sigma_{xx}\sigma_{yy}} \quad (7.3)$$

なる表式を使うことになる. ($\sigma_{\mu\nu}$ は伝導率テンソル.) この表式は自由電子のみならず, 一般の場合に成り立っている. 絶縁体領域では $\sigma_{\mu\nu} \rightarrow 0$ となるため, $R_H \rightarrow 0/0$ となり, 発

散するのか収束するのかさえ定かではなくなる。このように、絶縁体領域近傍におけるホール係数のふるまいは上のような常識的な議論では全く予測不能であることが分かる。

本章では、Luttinger-Kohn 表示による久保理論を三次元ディラック電子模型に適用し、 σ_{xx} , σ_{xy} , R_H を計算した結果を報告する。我々はバンド間磁場効果が、これまで知られていない新たな寄与を σ_{xy} にもたらすことを見出した。この新たな伝導はバンド端において顕著である。さらに R_H は、 $\mu = \Delta$ で鋭いピークをもち、 $\mu = 0$ で急激な符号反転を起こすことも明らかとなった。この結果を受け、Bi で見られるであろう R_H のあるべき姿を提案する。

7.3 模型と理論

ここで調べる模型は、4.7 章で論じたディラック模型を採用する。この模型は Bi の L 点、あるいは T 点近傍を記述している。 L 点電子の移動度が T 点のホールよりも圧倒的に大きいので、当分は T 点の寄与を脇において議論を進める。実際、この模型だけで g -因子⁶⁸⁾ や磁気光学⁷⁰⁾、反磁性²¹⁾ における Bi の異常なふるまいが理論的に説明されている。我々は電子速度 v の等方性を仮定した次のハミルトニアンから出発する。

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \Delta\beta + iv \sum_{\mu} k_{\mu}\beta\alpha_{\mu}, \\ &= \begin{pmatrix} \Delta & 0 & ivk_z & iv(k_x - ik_y) \\ 0 & \Delta & iv(k_x + ik_y) & -ivk_z \\ -ivk_z & iv(-k_x + ik_y) & -\Delta & 0 \\ -iv(k_x + ik_y) & ivk_z & 0 & -\Delta \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (7.4)$$

ここで強調したいのは、このハミルトニアンは Bloch 表示に基づいているのではなく、Luttinger-Kohn 表示に基づいて書かれているということである⁶⁴⁾。磁場中電子の運動を記述するに当たっての Luttinger-Kohn 表示の重要性については、Fukuyama(1969,1971) によって初めて指摘され、詳しく議論されている^{93),94)}。Luttinger-Kohn 表示では、波動関数 ψ_{nk} は次のように表される。

$$\psi_{nk} = u_{nk_0}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (7.5)$$

u_{nk} はブロッホ関数の周期部分で、 \mathbf{k}_0 はブリルアン帯域中の注目している波数で、今の場合 L 点の波数に相当する。波数空間において、 \mathbf{k}_0 近傍の領域のみに興味があるような場合、この部分を切り出して考えるという思想 — $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ ハミルトニアン — を元に Luttinger-Kohn 表示は生み出された。この表示により、有効質量や g -因子をはじめとする電子状態の正確な値を計算することが可能になり、現代の半導体産業の基礎の基礎を支えている。しかし Luttinger-Kohn 表示の偉大な点は、はじめの動機を離れ、磁場中電子の運動の記述まで可能になったということである。磁場がある場合の波動関数はこの表示でのみ正し

く表現される。磁場中電子の運動を考えるには、 $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} - e\mathbf{A}/c$ という置き換えを施す。Bloch 表示でこれを行えば、波動関数の位相のみならず、周期関数部分にもベクトルポテンシャルが入り、これらの効果をまじめに考えるにはとてつもない困難が伴う。しかし Luttinger-Kohn 表示では、位相にのみベクトルポテンシャルが入るだけになるので、理論的取り扱いは格段に容易となる。このような利点が Luttinger-Kohn 表示には隠されていたのである。また Luttinger-Kohn 表示による波動関数はユニタリー変換により Bloch 表示とも対応付けられる。さらに Fukuyama(1969) によって進められた重要な一步は、得られた結果がゲージ不変な形になっていることである。一般に、周期的な波動関数と一様なベクトルポテンシャルは理論的に相性が悪い。この困難を取り除くために、一旦

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_q e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (7.6)$$

なるベクトルポテンシャル \mathbf{A}_q を導入し、 $\mathbf{q} \rightarrow 0$ 極限で展開を行う。そうして得られた結果はゲージの取り方に依存せず、理論的不安を一切抱えない表式が得られる。

グリーン関数は $i\tilde{\varepsilon}_n = i\varepsilon_n + i\Gamma \text{sgn}(\varepsilon_n)$ を用いて $\mathcal{G} = [i\tilde{\varepsilon}_n - \mathcal{H}]^{-1}$ で与えられ ($\varepsilon_n = (2n+1)\pi T$)、 Γ は電子の減衰を表す。実際には Γ はエネルギーや波数にいくらか依存しており、結果にも影響を与える。(この点に関しては例えば Shon-Ando(1998) が詳しい議論を行っている¹²¹⁾。) ここでは議論をより単純かつ透明に行うため、 Γ は一定値を取るとして話を進める。速度行列は $\gamma_\mu = \partial\mathcal{H}/\partial k_\mu = iv\beta\alpha_\mu$ で与えられる。

7.4 伝導度の計算

はじめに、ホール伝導度 (非対角成分) を久保公式に基づいて計算する。詳しい計算の方法については Fukuyama(1969) を参照されたい⁹⁴⁾。ホール伝導度は

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{1}{i\omega} K_{\mu\nu}^\alpha(\mathbf{q}, \omega) A_{q\alpha}. \quad (7.7)$$

によって与えられる。今の場合、 $K_{\mu\nu}$ への寄与はグリーン関数の四次項によってのみもたらされる[§]。

$$\begin{aligned} K_{xy} = & -\frac{e^3}{c} (q_x \delta_{y\alpha} - q_y \delta_{x\alpha}) \\ & \times T \sum_{n, \mathbf{k}} \text{Tr} \left[\gamma_y \mathcal{G} - \gamma_y \mathcal{G} - \gamma_x \mathcal{G} \gamma_x \mathcal{G} - \gamma_y \mathcal{G} - \gamma_x \mathcal{G} - \gamma_x \mathcal{G} \gamma_y \mathcal{G} \right. \\ & + \gamma_x \mathcal{G} \gamma_y \mathcal{G} - \gamma_x \mathcal{G} - \gamma_y \mathcal{G} - \gamma_x \mathcal{G} \gamma_y \mathcal{G} - \gamma_y \mathcal{G} - \gamma_x \mathcal{G} \\ & \left. + \gamma_y \mathcal{G} - \gamma_x \mathcal{G} \gamma_x \mathcal{G} \gamma_y \mathcal{G} - \gamma_y \mathcal{G} - \gamma_x \mathcal{G} \gamma_y \mathcal{G} \gamma_x \mathcal{G} \right]. \quad (7.8) \end{aligned}$$

[§]ハミルトニアンに \mathbf{k}^2 項を含む場合、グリーン関数の三次項も計算する必要がある。

(\mathcal{G}_- は $\mathcal{G}(\mathbf{k}, -\varepsilon_n)$.) 計算を推し進めると,

$$\begin{aligned}\sigma_{xy} &= -\frac{1}{i\omega} \frac{8e^3 v^4}{c} (-iH) T \sum_{n,\mathbf{k}} \frac{i\omega_m (2i\tilde{\varepsilon}_n - i\omega_m) \{i\tilde{\varepsilon}_n (i\tilde{\varepsilon}_n - i\omega_m) + v^2(k_x^2 - k_y^2 - k_z^2) - \Delta^2\}}{\{(i\tilde{\varepsilon}_n)^2 - v^2 k^2 - \Delta^2\}^2 \{(i\tilde{\varepsilon}_n - i\omega_m)^2 - v^2 k^2 - \Delta^2\}^2} \\ &= \frac{e^3 v H}{12\pi^2 c} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon [F_3(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu) + F_4(\varepsilon) f'(\varepsilon - \mu)] \operatorname{sgn}(\varepsilon),\end{aligned}\quad (7.9)$$

$$F_3(\varepsilon) = \frac{\varepsilon + i\Gamma}{\{(\varepsilon + i\Gamma)^2 - \Delta^2\}^{3/2}} + \text{c.c.}, \quad (7.10)$$

$$F_4(\varepsilon) = \frac{-2\Gamma^4 - \Gamma^2 \Delta^2 + (\Delta^2 - \varepsilon^2)^2 + 2i\Gamma^3 \varepsilon - i\Gamma \mu (\Delta^2 - \varepsilon^2)}{2\Gamma^2 \varepsilon^2 \sqrt{\varepsilon^2 - \Gamma^2 - \Delta^2} + 2i\Gamma \varepsilon} + \text{c.c.}, \quad (7.11)$$

を得る. ここで $f(\varepsilon)$ はフェルミ分布関数で, $i(q_x A_{qy} - q_y A_{qx}) = H$ を用いた.

伝導度 σ_{xx} についても同様にして,

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= -\frac{2e^2}{i\omega} T \sum_{n,\mathbf{k}} \operatorname{Tr} \mathcal{G} \gamma_x \mathcal{G}^{-1} \gamma_x \\ &= -\frac{8e^2 v^2}{i\omega} T \sum_{n,\mathbf{k}} \frac{i\tilde{\varepsilon}_n (i\tilde{\varepsilon}_n - i\omega_m) - \frac{1}{3} v^2 k^2 - \Delta^2}{\{(i\tilde{\varepsilon}_n)^2 - v^2 k^2 - \Delta^2\} \{(i\tilde{\varepsilon}_n - i\omega_m)^2 - v^2 k^2 - \Delta^2\}} \\ &= -\frac{e^2}{\pi^3 v} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f'(\varepsilon - \mu) \int_0^{\infty} dX [F_1(\varepsilon, X) - F_2(\varepsilon, X)],\end{aligned}\quad (7.12)$$

$$F_1(\varepsilon, X) = \frac{X^2 (\varepsilon^2 + \Gamma^2 - \frac{1}{3} X^2 - \Delta^2)}{\{(\varepsilon + i\Gamma)^2 - X^2 - \Delta^2\} \{(\varepsilon - i\Gamma)^2 - X^2 - \Delta^2\}}, \quad (7.13)$$

$$F_2(\varepsilon, X) = \frac{X^2 \{(\varepsilon + i\Gamma)^2 - \frac{1}{3} X^2 - \Delta^2\}}{2 \{(\varepsilon + i\Gamma)^2 - X^2 - \Delta^2\}^2} + \text{c.c.}, \quad (7.14)$$

が得られる.

絶対零度 $T = 0$ での σ_{xx} と σ_{xy} の μ 依存性を図 22(a), (b) に示す. それぞれ $\sigma_{xx0} = e^2/\pi^2 v$ と $\sigma_{xy0} = e^3 v/12\pi^2 c$ で規格化している. 縦軸には $\Gamma^{(2)}$ も乗じられている. バンド端から十分離れたところ $|\mu| \ll \Delta$ では, $\sigma_{xx} \propto \mu^2$, $\sigma_{xy} \propto -\mu$ となっている. これはブロッホ近似と一致する結果で, 状態密度の μ 依存性を反映している. 絶縁体領域 $|\mu| < \Delta$ では, 両伝導度ともに消えてなくなる. これも当然の結果である. ただし Γ によってわずかながら有限の値をもつ. これは散乱によって状態が絶縁体領域に染み出したことに起因する. このゼロでない値が, 後に示すように, R_H の異常なふるまいを生み出す.

7.5 バンド間磁場効果

このようにして得られた σ_{xy} はすでにバンド間磁場効果を含んだ正しい結果になっている. しかしその寄与はいかほどか, このままでは分からない. バンド間磁場効果の寄与というのは, バンド内近似, すなわちブロッホ近似で取り込まれていない寄与を指す. よっ

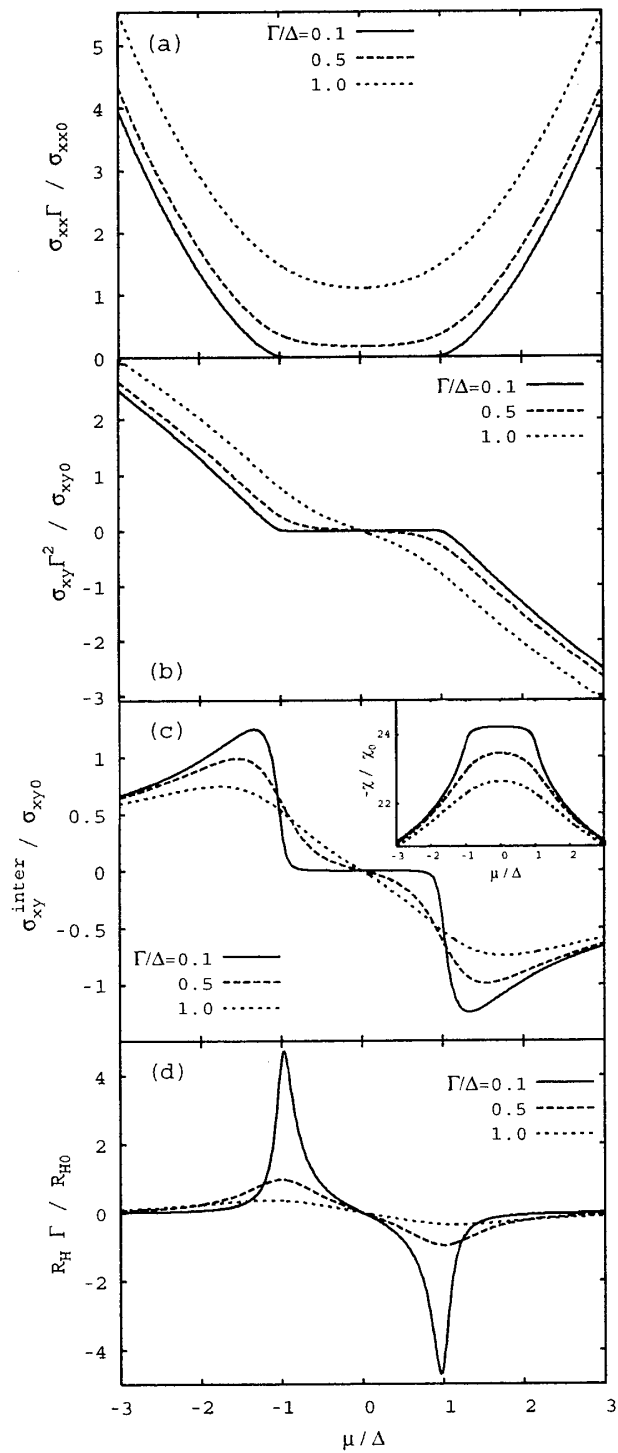


図 22: (a) 伝導度, (b) ホール伝導度, (c) ホール伝導度に対するバンド間の寄与 σ_{xy}^{inter} , (d) ホール係数の化学ポテンシャル依存性. 挿入図は軌道磁化率 χ .

てすべてを含んだ結果を σ_{xy} , バンド間の寄与を $\sigma_{xy}^{\text{inter}}$, バンド内の寄与を $\sigma_{xy}^{\text{intra}}$ で表せば,

$$\sigma_{xy}^{\text{inter}} = \sigma_{xy} - \sigma_{xy}^{\text{intra}} \quad (7.15)$$

で定義される. ブロツホ近似によって得られる $\sigma_{xy}^{\text{intra}}$ は今の場合,

$$\sigma_{xy}^{\text{intra}} = -\frac{e^3 v H}{6\pi^3 c} \sum_{n=\pm} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f'(\varepsilon - \mu) \int_0^{\infty} dX \frac{X^4}{[E_n(X)]^3} \frac{4\Gamma^3}{3[(\varepsilon - E_n(X))^2 + \Gamma^2]^3}, \quad (7.16)$$

($E_{\pm}(X) = \pm\sqrt{X^2 + \Delta^2}$) である. 式(7.16)と式(7.9)の見かけ上の違いにもかかわらず, $\sigma_{xy}^{\text{intra}}$ のふるまいはほとんどすべての部分において σ_{xy} と一致する. つまりバンド端よりはなれたところで $\sigma_{xy}^{\text{intra}} \sim -\mu$ となり, 絶縁体領域で消失する. これによって求められた $\sigma_{xy}^{\text{inter}}$ を図 22 (c) に示す. すぐに分かることは, $\sigma_{xy}^{\text{inter}}$ はバンド内の寄与と全く異なったふるまいを示すということである. バンド間の寄与はバンド端で最大値を取り, バンド端から離れるにつれ徐々に小さくなっていく. これはキャリアが増えればその値も増大するバンド内の寄与とまったく反対のふるまいである. 更に $\sigma_{xy}^{\text{inter}}$ はあまり Γ に依存しない. (図 22(c) の縦軸は Γ を含んでいない.) これらの特殊性はバンド間の寄与 $\sigma_{xy}^{\text{inter}}$ が従来知られているバンド内の寄与 $\sigma_{xy}^{\text{intra}}$ とその起源を全く別にしてしていることを物語っている. バンド端で最大値を取り, Γ に強く依存しないという性質は, まさに軌道磁性の性質に等しい.

軌道磁化率はホール伝導度と同じ理論展開で, 軌道磁化率の厳密な表式である Fukuyama 公式⁹³⁾

$$\chi = \frac{e^2}{c^2} T \sum_{n,k} \text{Tr} \mathcal{G} \gamma_x \mathcal{G} \gamma_y \mathcal{G} \gamma_x \mathcal{G} \gamma_y, \quad (7.17)$$

から,

$$\begin{aligned} \chi &= -\frac{4e^2 v^4}{c^2} T \sum_n \left[\frac{1}{\{(i\varepsilon_n)^2 - v^2 k^2 - \Delta^2\}^2} - \frac{8v^4 k_x^2 k_y^2}{\{(i\varepsilon_n)^2 - v^2 k^2 - \Delta^2\}^4} \right] \\ &= \frac{e^2 v}{c^2 \pi^2} \frac{4}{15} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) \left[\frac{1}{\sqrt{(\varepsilon + i\Gamma)^2 - \Delta^2}} + \text{c.c.} \right] \text{sgn}(\varepsilon), \end{aligned} \quad (7.18)$$

が導かれる. 結果は図 22 の挿入図のようになり, そのふるまいは $\sigma_{xy}^{\text{inter}}$ と (絶縁体領域を除いて) 酷似していることが分かる. χ は Δ が小さくなるにつれ対数発散的に大きな値をとる. この点も $\sigma_{xy}^{\text{inter}}$ に類似している. 全体のホール伝導度 σ_{xy} における $\sigma_{xy}^{\text{inter}}$ の占める割合は $\Delta \gg \Gamma$ の場合は小さいが, $\Delta \ll \Gamma$ となった場合, その割合は増大するのである.

両者の不思議な関係は, 次のように考えれば自然に理解される. 絶縁体領域では, 電子は局所的に軌道運動し, 散逸を伴わない反磁性電流を生む. このとき, 結晶中を渡り歩いて伝導に寄与するような電子はいない. 一方バンド端領域では, 局所的に軌道運動していた電子が近くの軌道へと渡り歩くことが起こる. この局所軌道間の伝導が最終的には結晶中を渡り歩き, ホール伝導に寄与する. これが $\sigma_{xy}^{\text{inter}}$ の正体である. 反磁性電流はバンド端で最大値を取り, バンド端から離れば小さくなる (軌道磁性も). これに伴い $\sigma_{xy}^{\text{inter}}$ も小さくなる.

7.6 ホール係数

ホール係数は $\sigma_{xy}/\sigma_{xx}^2 H$ から求められる。規格化因子を $R_{H0} = \sigma_{xy0}/\sigma_{xx0}^2 H$ としたときの R_H のふるまいを図 22 (d) に示した。バンド端から離れたところでは、 σ_{xx}, σ_{xy} の結果から容易に予測されるように、 $R_H \propto -\mu^3$ となる。一方 $|\mu| \leq \Delta$ では、 R_H は予期せぬふるまいを示す。バンド端で発散するようなふるまいを見せるが、その後発散し続けることはなく、急激に減少し、その結果鋭いピークを $\mu = \pm\Delta$ に作る。バンドギャップのちょうど中央 $\mu = 0$ で符号を変え、反対側のバンド端に連続的につながる。この結果は、確かに上下のバンド端における逆向きの発散を矛盾なく解決している。ただし絶縁体領域で R_H は有限の値を持ち、あたかも有限のキャリアが存在していることを示唆しているように見える。今は $T = 0$ を考えているので、これは熱的に励起されたキャリアの仕業ではない。結局のところ、Sommerfeld の公式 R_H^{free} は絶縁体領域では適用できないことを物語っているのであるが、あえて R_H^{free} からキャリア数を求めるとすれば、あたかも虚キャリアが絶縁体領域で現れたということもできる。この虚キャリアは、実際は Γ によって染み出したわずかな状態密度が生み出したものである。状態密度の染み出しによる $\sigma_{\mu\nu}$ の値は非常に小さいが、小さい数同士の割り算で、目に見える大きさの結果が現れる。従って、上記結果はディラック電子系に限らず、絶縁体領域一般のふるまいといえる。

7.7 ビスマスへの適用

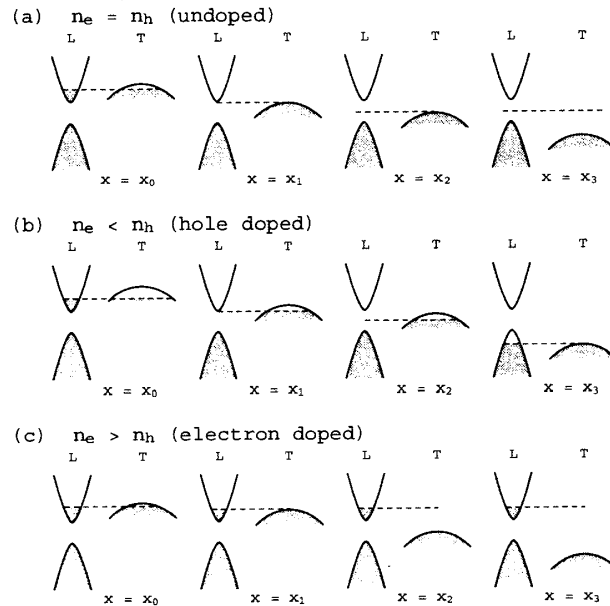


図 23: Bi 合金における L 点と T 点近傍のバンド構造の模式図。 x はバンド構造の変化度を表す変数で、他元素の混入率や圧力に対応する。点線は化学ポテンシャルの位置を表す。 n_e, n_h はそれぞれ電子とホールのキャリア数。

最後に、ここで得られた結果を実際の Bi 合金に適用した場合、如何なる結果が期待されるかを議論する。バンド端における R_H の鋭いピークは、その鋭さゆえバンド構造をわずかに変化させないと捕らえられない可能性がある。特に Bi は試料依存性が大きいので、別の試料で現れた位置と同じところにバンド端が現れるとは限らない。そこで我々は、軌道磁化率の測定と合わせることでより正確にバンド端を観測する方法を提案する。軌道磁化率では、バンド端構造はキンクとなって現れる。バンド端に近づくとつれ、徐々に χ が上昇し、バンド端ちょうどで傾きを変える (図 22 挿入部)。キンク構造の位置はピークとは違い、ある程度離散的にバンド構造を変化させても発見しやすい。実際、理論で予測されるようなきれいなキンク構造がすでに観測されている (図 14)。このように磁化率の測定でバンド端を確かめておき、同条件でホール係数を測定すると、より確実にピーク構造が捉えられる。

Bi との対応を考える上で、 T 点のホールの影響を忘れてはならない。一般には L 点のキャリアの移動度が十分大きいので、 T 点の影響はあまり考えなくてもよい。しかし L 点のキャリア数がほとんどなくなったときには、 T 点キャリアの寄与が大きくなる。特に単結晶では、磁場の方向を三回対称軸に平行にした場合にホールの寄与が大きくなる。

L 点と T 点近傍のバンド構造を図 23 に描いた。 x はバンド構造を制御する変数で、例えば他元素の混入率や圧力に対応している。バンド端におけるふるまい — R_H のピークと χ のキンク — は、電子とホールのキャリア数が等しい場合 ($n_c = n_h$) に特に顕著になる。というのも、電子のキャリアがなくなるときにホールもなくなるからである。しかしこの場合、 μ は常に正で、そのため R_H の符号反転は期待されない。ホールが注入された場合 ($n_c < n_h$)、 μ は負にもなりえるので、符号反転が観測される。ただしこの場合は、 L 点のキャリアがなくなっても T 点の寄与が残っているので、 R_H における鋭いピークは期待されない。電子を注入した場合 ($n_c > n_h$) は、鋭いピークも符号反転も期待できない。

7.8 結論

我々は Bi を念頭に、ディラック電子系のホール効果を久保理論に基づいて解析した。バンド間磁場効果が σ_{xy} に知られざる新たな寄与 $\sigma_{xy}^{\text{inter}}$ をもたらすことを見出した。 $\sigma_{xy}^{\text{inter}}$ はバンド端で特に顕著になり、バンドギャップが小さくなるほどその占める割合が大きくなる。こういったふるまいは従来から知られているバンド内の寄与がもたらすホール伝導度とは全く異なる。 $\sigma_{xy}^{\text{inter}}$ の起源は、局所的な反磁性電流を渡り歩く電子によってもたらされる。

ホール係数は、二種の特徴的なふるまいを示す； $\mu = \pm\Delta$ における鋭いピークと、 $\mu = 0$ での急激な符号反転である。 R_H は絶縁体領域でも発散せず、バンドギャップ中央ではむしろ小さな値をとることが示された。この絶縁体領域でのホール効果は $T = 0$ でも現れ

る現象で、熱的に励起されたキャリアによるものではない。バンド端のふるまいを確実に観測するため、我々は R_H の観測を χ とあわせて行うことを提案した。ホール係数のバンド端におけるふるまいは $n_c = n_h$ のときに顕著になり、符号反転はホール注入 ($n_c < n_h$) した場合に観測される。

謝辞

ここで紹介した内容は、福山秀敏氏、小形正男氏との Bi における共同研究を基にしています。研究中、多くの重要かつ有意義な議論をしてくださった両先生に感謝申し上げます。M. S. Dresselhouse 氏にも有益なご助言をいただきましたこととお礼申し上げます。また、小林晃人氏との有益な議論に対しても感謝いたします。本稿を執筆するきっかけを下されたのは柳瀬陽一氏で、氏の言葉がなければここで紹介した Bi にまつわるあれこれは目の目を見ることがなかったと思います。ありがとうございました。最後に、文献調査において多くのご迷惑をおかけした東京大学物理学図書室と日本学士院の皆様にお詫びとお礼を申し上げます。

参考文献

- [1] L. A. Falkovskii, *Sov. Phys. Usp.* **11**, 1 (1968).
- [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mat.* **6**, 183 (2007).
- [3] S. Katayama, A. Kobayashi and Y. Suzumuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 054705 (2006).
- [4] H. Kamerlingh Onnes and B. Beckman, *Comm. Phys. Lab. Leiden*, **129a**, 3 (1912).
- [5] A. V. Ettingshausen and W. Nernst, *Annalen der Physik und Chemie* **265**, 343 (1886). (雑誌名に *Neue Floge* が加わり, 巻数が異なる場合あり)
- [6] L. Lownds, *Ann. d. Physik* **9**, 677 (1902).
- [7] P. Kapitza, *Proc. Roy. Soc., A*, **119**, 369 (1928); *ibid* **119**, 387 (1928); *ibid* **119**, 401 (1928).
- [8] パイエルス著, 松田文夫訳「渡り鳥」(吉岡書店, 2004)
- [9] L. Schubnikov and W. J. de Haas, *Comm. Phys. Lab. Leiden*, **207d** 35 (1930).
- [10] W. J. de Haas and P. M. van Alphen, *Comm. Phys. Lab. Leiden*, **212a**, 3 (1930).
- [11] R. Peierls, *Z. Phys.* **80**, 763 (1933).
- [12] B. Pippard, *Biogr. Mem. Fell. R. Soc.* **51**, 379 (2005).
- [13] D. Shoenberg and M. Z. Uddin, *Proc. Roy. Soc.* **A156**, 687 (1936);” *ibid.* **A156** 701 (1936).
- [14] H. Jones, *Proc. Roy. Soc. A*, **147**, 396 (1934).
- [15] H. Jones, *Proc. Roy. Soc. A*, **144**, 225 (1934).
- [16] H. Jones, *Proc. Roy. Soc. A*, **155**, 653 (1936).
- [17] R. E. Peierls, ”*Quantum Theory of Solids*”, (Oxford University Press, New York, 1955)
- [18] C. W. Ufford, *Proc. Amer. Acad. Sci.*, **63**, 309 (1928).
- [19] W. R. Thomas and E. J. Evans, *Phil. Mag.*, **16**, 329 (1933).
- [20] A. Goetz and A. B. Focke, *Phys. Rev.* **45**, 170 (1934).
- [21] H. Fukuyama and R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**, 570 (1970).
- [22] M. S. Dresselhaus, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, Suppl. 1, 3 (1971).
- [23] V. S. Édel'man, *Adv. Phys.* **25**, 555 (1976).
- [24] 田沼静一, 日本物理学会誌 **18**, 487 (1963); 科学 **36**, No. 1, 7 (1966); 固体物理 **1**, No. 11, 11 (1966)
- [25] 江崎玲央奈, 固体物理 **1**, No. 1, 3 (1966).
- [26] 福山秀敏, 日本物理学会誌 **24**, 382 (1969).
- [27] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, (John Wiley & Sons, Newyork, 1963)
- [28] T. N. Bierly, L. Muldawer and O. Beckman, *Acta Met.*, **11**, 447 (1963).

- [29] M. H. Cohen, L. M. Falicov and S. Golin, *IBM J. Res. Develop.* **8**, 215 (1964).
- [30] Y. Liu and R. E. Allen, **52**, 1566 (1995).
- [31] S. Mase, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **13**, 434 (1958).
- [32] L. G. Ferreira, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 1891 (1967); *ibid.* **29**, 357 (1968).
- [33] S. Golin, *Phys. Rev.* **166**, 643 (1968); *ibid.* **176**, 830 (1968).
- [34] W. A. Harrison and M. B. Webb, Editors, *The Fermi Surface* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960).
- [35] G. E. Smith, *Phys. Rev.* **115**, 1561 (1959).
- [36] D. Weiner, *Phys. Rev.* **125**, 1226 (1962).
- [37] J. E. Aubrey, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 321 (1961)
- [38] A. L. Jain and S. H. Koenig, *Phys. Rev.* **127**, 442 (1962).
- [39] J. K. Galt, W. A. Yager, F. R. Merritt, B. B. Cetlin and A. D. Brailsford, *Phys. Rev.* **114**, 1396 (1959).
- [40] B. Abeles and S. Meiboom, *Phys. Rev.* **101**, 544 (1956).
- [41] A. N. Friedman and S. H. Koenig, *IBM J. Research Develop.* **4**,
- [42] W. S. Boyle, A. D. Brailsford, and J. K. Galt, *Phys. Rev.* **109**, 1396 (1958).158 (1960).
- [43] D. Shoenberg, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A170**, 341 (1939).
- [44] J. S. Dhillon and D. Shoenberg, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **A248**, 1 (1955). この論文は⁴³⁾のデータを補正したものである。
- [45] J. E. Kunzler and F. S. L. Hsu, *Proceedings of the Fermi Surface Conference, 1960* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960), p. 88; J. E. Kunzler and W. S. Boyle, *Bull. Am. Phys. Soc.* **4**, 168 (1959).
- [46] R. A. Connell and S. A. Marcus, *Phys. Rev.* **107**, 940 (1957).
- [47] J. Babiskin, *Phys. Rev.* **107**, 981 (1957).
- [48] J. L. Yarnell, J. L. Warren, R. G. Wenzel, and S. H. Koenig, *IBM J. Res. Develop.* **8**, 234 (1964).
- [49] A. A. Lopez and S. H. Koenig, *Solid State Commun.* **4**, 513 (1966).
- [50] V. S. Edelman and M. S. Khaikin, *Soviet Phys. JETP* **22**, 77 (1966).
- [51] R. N. Bhargava, *Phys. Rev.* **149**, 785 (1967).
- [52] R. D. Brown, R. L. Hartman, and S. H. Koenig, *Phys. Rev.* **172**, 598 (1968).
- [53] W. E. Engeler, *Phys. Rev.* **129**, 1509 (1963).
- [54] R. N. Brown, J. G. Mavroides, and B. Lax, *Phys. Rev.* **129**, 2055 (1963).

- [55] M. Maltz and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **2**, 2877 (1970).
- [56] R. T. Isaacson and G. A. Williams, *Phys. Rev.* **185**, 682 (1969).
- [57] R. D. Brown III, *Phys. Rev. B* **2**, 928 (1970).
- [58] L. S. Lerner, K. F. Cuff, and L. R. Williams, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 770 (1968).
- [59] B. Lenoir, M. Cassart, J.-P. Michenaud, H. Scherrer, and S. Scherrer, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 89 (1996).
- [60] F. A. Buot, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, Suppl. 1, 99 (1971).
- [61] N. B. Brandt, M. V. Semenov, and L. A. Falkovsky, *J. Low Temp. Phys.* **27**, 75 (1977).
- [62] E. E. Mendez, A. Misu, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **24**, 639 (1981).
- [63] N. B. Brandt, Y. G. Ponomarev, and S. M. Chudinov, *J. Low. Temp. Phys.* **8**, 369 (1972).
- [64] J. M. Luttinger and W. Kohn, *Phys. Rev.* **97**, 869 (1955).
- [65] 例えば, キッテル「固体の量子論」, (丸善, 1972) .
- [66] B. Lax, J. G. Mavroides, H. J. Zeigler, and R. J. Keyes, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 241 (1960).
- [67] R. J. Keyes, S. Zwerdling, S. Foner, H. H. Kolm, and B. Lax, *Phys. Rev.* **104**, 1804 (1956).
- [68] M. H. Cohen and E. I. Blount, *Phil. Mag.* **5**, 115 (1960).
- [69] M. H. Cohen, *Phys. Rev.* **121**, 387 (1961).
- [70] P. A. Wolff, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 1057 (1964).
- [71] J. E. Aubrey and R. G. Chambers, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 128 (1957).
- [72] N. Bohr, コペンハーゲン大学学位論文 (1911); 西尾成子訳「金属電子論の研究」, 物理学古典論文叢書 **11** 「金属電子論」(東海大学出版会) .
- [73] H. J. van Leeuwen, *J. de Phys.*, **2**, 361 (1921).
- [74] L. Landau, *Z. Phys.* **64**, 629 (1930).
- [75] 芳田圭, 「磁性」(岩波書店)
- [76] 安達健吾, 「化合物磁性—遍歴電子系」(裳華房, 1996)
- [77] N. F. Mott and H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys*, (The Oxford University Press, 1936).
- [78] R. Peierls, *Surprises in Theoretical Physics* (Princeton University Press, 1979).
- [79] A. H. Wilson, *The theory of metals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1936) (Second edition は 1953).
- [80] A. H. Wilson, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **49**, 292 (1953).
- [81] E. N. Adams II, *Phys. Rev.* **89**, 633 (1953).

- [82] J. E. Hebborn and E. H. Sondheimer, *Phys. Rev. Lett.*, **2**, 150 (1959); *J. Phys. Chem. Solids*, **13**, 105 (1960).
- [83] E. I. Blount, *Phys. Rev.* **126**, 1636 (1962).
- [84] L. M. Roth, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 443 (1962); *Phys. Rev.* **145**, 434 (1966).
- [85] G. H. Wannier and U. N. Upadaya, *Phys. Rev.* **136**, A803 (1964).
- [86] S. Ichimaru, *J. Phys. Soc. Jpn.* **20**, 520 (1965).
- [87] H. Fukuyama and R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **27**, 604, (1969).
- [88] N. B. Brandt and M. V. Razumenko, *Sov. Phys.-JETP* **12**, 198 (1960); Doctoral thesis, Moscow State University, 1963.
- [89] L. Wehrli, *Phys. Kondens. Materie* **8**, 87 (1968).
- [90] B. I. Verkin, L. B. Kuz'micheva, and I. V. Svechkarev, *JETP Letters* **6**, 225 (1967).
- [91] A. Marchand, E. Dupart, and J. W. McClure, *Mat. Res. Bull.* **3**, 971 (1968); E. Dupart, Ph. D. Thesis, Université de Bordeaux (1968).
- [92] N. B. Brandt, M. V. Semenov, and L. A. Falkovsky, *J. Low. Temp. Phys.* **27**, 75 (1977).
- [93] H. Fukuyama, *Prog. Theor. Phys.* **45**, 704 (1971).
- [94] H. Fukuyama, *Prog. Theor. Phys.* **42**, 1284 (1969).
- [95] J. E. Hebborn, J. M. Luttinger, E. H. Sondheimer, and P. L. Stiles, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 433 (1962).
- [96] N. F. Mott, *Phil. Mag.* **6**, 287 (1961).
- [97] B. I. Halperin and T. M. Rice, *Solid State Phys.* **21**, 115 (1968); *Rev. Mod. Phys.* **40**, 755 (1968).
- [98] 福山秀敏, 長井達三, *固体物理*, **6**, 460 (1971).
- [99] 間瀬正一, *日本物理学会誌*, **28**, 596 (1973); *固体物理*, **9**, 59 (1974).
- [100] 鈴木正継, 田沼静一, *固体物理*, **14**, 247 (1979).
- [101] V. G. Peschanskii and M. Ya. Azbel', *Sov. Phys. JETP*, **28**, 1045 (1969).
- [102] E. S. Borovik and B. G. Lazarev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **21**, 858 (1951).
- [103] T. Hattori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **23**, 19 (1967).
- [104] S. Tanuma and R. Inada, *Phys. Cond. Matter.* **19**, 95 (1975).
- [105] M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A. G. Souza Filho, M. A. Pimenta, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, and G. Dresselhaus, *Mat. Sci. Eng. C* **23**, 129 (2003).
- [106] J. Heremans, C. M. Thrush, Z. Zhang, X. Sun, M. S. Dresselhaus, J. Y. Ying, and D. T. Morelli, *Phys. Rev. B* **58**, R10091 (1998).
- [107] O. Rabin, Y.-M. Lin, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 81 (2001).

- [108] 四橋聡史氏, 私信.
- [109] S. Murakami, Phys. Rev. Lett. **97**, 236805 (2006).
- [110] T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E.V. Chulkov, Yu.M. Koroteev, P. M. Echenique, M. Saito, and S. Hasegawa, Phys. Rev. Lett. **97**, 146803 (2006).
- [111] K. Behnia, L. Balicas, Y. Kopelevich, Science **317**, 1729 (2007).
- [112] Y. Fuseya, M. Ogata, and H. Fukuyama, submitted.
- [113] R. Kubo and H. Fukuyama, Proc. of 10th Intern. Conf. on Physics on Semiconductors, Cambridge, Massachusetts, 1969 (published by the United States Atomic Energy Commission, 1970).
- [114] H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 043711 (2007).
- [115] 小林晃人, パリティ, **22**, 46 (2007).
- [116] A. Kobayashi, Y. Suzumura, and H. Fukuyama, submitted to J. Phys. Soc. Jpn.
- [117] M. Nakamura, Phys. Rev. B **76**, 113301 (2007).
- [118] A. L. Jain, Phys. Rev. **114**, 1518 (1959).
- [119] N. B. Brandt, Y. G. Ponomarev, Sov. Phys. JETP **28**, 635 (1969).
- [120] A. Sommerfeld, Zeits. f. Physik **47**, 43 (1928).
- [121] N. H. Shon and T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2421 (1998).