

I 高圧実験・高圧下の相転移

箕 村 茂 (物性研)

Part 1. High Pressure Experiments

高圧実験には，大別して，Staticな実験と shock wave による実験がある。

§ 1. Staticな実験

三つの型がある。

(a) Piston-cylinder 型。得られる最大圧力は 1300 K で 80kb，4.2 K で 44kb まで得られている。

(b) Anvil 型。この変型には belt 型がある。77~500 K で 600kb まで得られている。diamond の直接 (無触媒) 合成を行つたのがこの型で，そのときは 4000 K，180kb であつた。

(c) Multi-anvil 型。 anvil を正 4~8 面体に配置する。物性研の装置もこの型。3000 K で 100~130kb まで得られている。

[装置の詳細については reference 1), ~3) を参照。]

static な高圧実験で，試料にかかる圧力を知ることは，単純な問題ではない。普通

Ba 59kb, Bi 88kb, Fe 131kb, Pb 161kb

の相転移圧力を基準として圧力 calibration を行う。これらの物質では，上記圧力で相転移がおこり，電気抵抗・体積にとびがみられる。これ以上の圧力では，Pt, In の抵抗が圧力に linear に減少するとして決める。

§ 2. Shock waveによる実験^{3), 4)}

方法に

(a) Single shock, (b) flying plate technique, (c) multi shockがある。shockの速度 u_s は(compressibility)⁻¹に比例するから、かたいものほど高圧が得られ、(a)ではWを用いて1 Mbar程度まで可能である。(b)ではFeで5 Mbarまで得られている。

shockの実験では u_s と自由表面の速度(これから粒子速度 u_p がでる)がよい精度で測定される。そこで、

(I) 熱平衡が成り立っている、

(II) 圧力はhydrostaticとみなせる、

を仮定すれば、 u_s 、 u_p から保存則を用いてshockにともなう圧力と密度変化を求めることができる。

高圧の持続時間は μ secの程度で、その他の物理量の測定には困難がともなう。現在は電気抵抗が測定されている。帯磁率、ホール係数の測定も可能と思われる。shockにより高温となるが、温度の測定が困難で、これがこの実験の欠点の一つになっている。

最大圧力は核爆発を利用すれば数100 Mbarまでも期待される。限界はむしろ試料が高温のために蒸発してしまうことで決るのであろう。

shockの実験では、上にあげた仮定が正しいかどうか大きな問題である。熱平衡であるためには、緩和時間が μ secより短くなくてはならないが、高温となることを考えるとこれは十分期待される。Mbarという高圧下では団体もほとんど流体的にふるまうのでhydrostaticの仮定も許されよう。低圧でstaticな実験とshockによる実験の結果を比べてみると；

Ge, diamond \rightarrow tetragonal の転移圧力は、

static で 120~125 kb (室温)

shock で 125~130 kb

Fe, $\alpha \rightarrow \gamma$ の転移圧力は,

static で 131kb

shock で 133kb

と両者はよく一致し, 仮定の正しさを裏がきしている。LiAlH₄ は shock, 236 kb で metallic になるが, static ではならない。このくいちがいの原因は, おそらく温度の差であろう。

実験によると, u_s と u_p は広い範囲で linear な関係

$$u_s = a + bu_p \quad (1-1)$$

をみたす。(相転移がおこると a , b の値が変わる。) この関係は $u_p \rightarrow 0$ でも成り立つから, a は音速に等しく, b は

$$b = -\frac{1}{4} \frac{V^2 (\partial^2 P / \partial V^2)_s}{V (\partial P / \partial V)_s} \quad (1-2)$$

で与えられる。(1-1) より断熱 $P-V$ 曲線 (Hugoniot) は

$$P = \frac{-a^2 (V/V_0 - 1)}{V_0 (b - 1 - bV/V_0)^2} \quad (1-3)$$

と与えられる。この関係が $P \rightarrow \infty$ まで成り立つとすれば, $P \rightarrow \infty$ で $V/V_0 = (b-1)/b$ となる。多くの物質で $b \sim 3/2$ だから, shock によつて $V/V_0 \sim 1/3$ まで最大の圧縮ができることになる。

Part 2. Phase Transition under High Pressure

§ 5. Pressure dependence of melting point

融解については, まだ満足な理論はない。

Lindemann は格子振動の振幅が格子常数の程度となつたとき結晶が融解すると考えた。 M をイオンの質量, a を格子常数, ν を格子振動の振動数, T_m を melting point として

$$kT_m \sim \frac{1}{2} M \nu^2 a^2$$

より,

$$\nu = CM^{-1/2} V^{-1/3} T_m^{1/2} \quad C : \text{parameter} \quad (1-4)$$

の関係が得られる。(1-4)とGrüneisenの状態方程式

$$P = - \left(\frac{\partial U_0}{\partial V} \right) + \frac{r}{V} (U - U_0) \quad (1-5)$$

(但し, U は内部エネルギー, $U_0 = U(T \rightarrow 0)$)

より, P と T_m の関係として

$$P - P_0 = \frac{\alpha}{c} \left[\left(\frac{T_m}{T_{m0}} \right)^c - 1 \right], \quad (1-6)$$

$$C = \frac{6r+1}{6r-1}, \quad \alpha = \frac{L_0}{\Delta V_0} \quad (1-7)$$

が得られる。これはSimonの半実験式

$$\left(\frac{T_m}{T_{m0}} \right)^c = \frac{P}{P_0} + 1 \quad (1-8)$$

と同じ形である。

高圧下の T_m を知りたいとき, 普通, 低圧の実験から parameter c を決め, (1-8) を高圧まで extrapolate する。多くの物質でほぼ $c \sim 2$ であるが, Fe について $P_0 = 80 \text{ kb}$, $c = 8$ という実験も報告されている。これが正しいければ地球内部温度の推定に影響するので重大である。(Ⅷ参照)

§ 6. Insulator \rightarrow Metal の相転移

絶縁体に圧力をかけると, band がひろがってついに金属になることが予想される。実際いくつかの物質について, 赤外吸収の吸収端, 電気抵抗の測定から, このような相転移が見出されている。

Ge, Si, III-V 属, II-VI 属化合物

抵抗の圧力依存性を測定すると、室温下、一定の限界圧力で金属相への sharp な相転移をおこす。この相は poor metal と考えられるが、抵抗の温度依存性は明らかに金属の特徴をもつ。X線回折で結晶構造が diamond → tetragonal に変化していることがわかった。これは Sn の gray → white の転移に類似している。

X線データから Gibbs free energy の変化 $\Delta G = -p \Delta V$ を求めると、Ge, Si, InSb, GaAs では ΔG が gap energy ΔE の半分 $\Delta G =$

表 1-1 Ge, Si, III-V 属,
II-VI 属化合物金属化の限界
圧力

Element	P(kb)
Si	195
Ge	120
GaSb	245(280)
InP	80
InAs	100
ZnS	245
CdSe	34

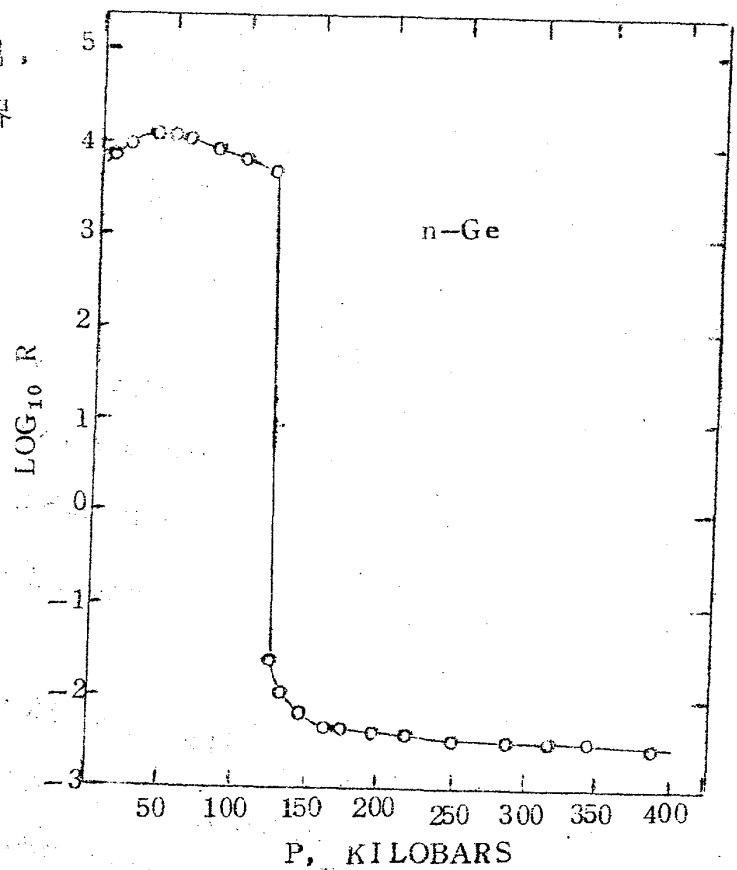


図 1-1 . n-Ge の抵抗と圧力の関係

$\Delta E/2$, その他の結晶では $\Delta G \lesssim \Delta E/2$ で相転移がおこっていることがわかる。(図 1-2)

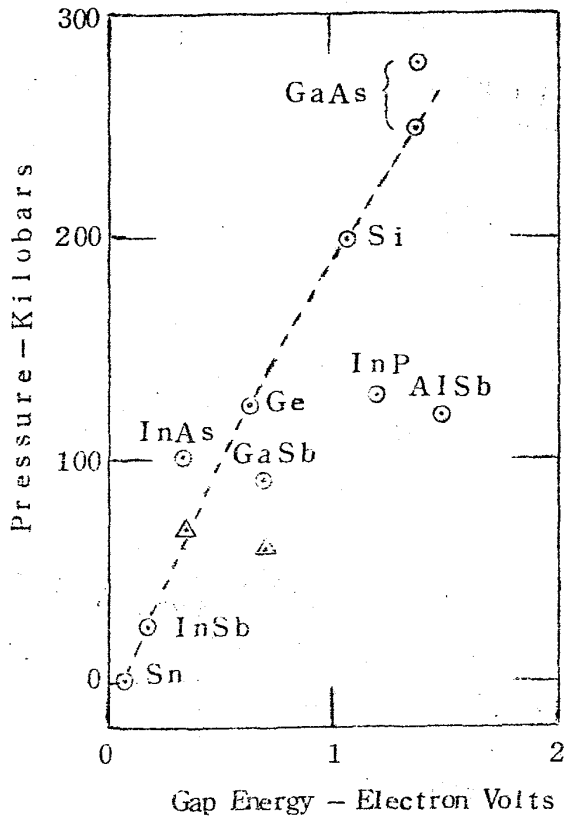


図 1-2 . IV 属元素と III-V 化合物の Gap energy (室温) と transition pressure の関係 .
 は $p\Delta V = \Delta E / 2$ を示す。

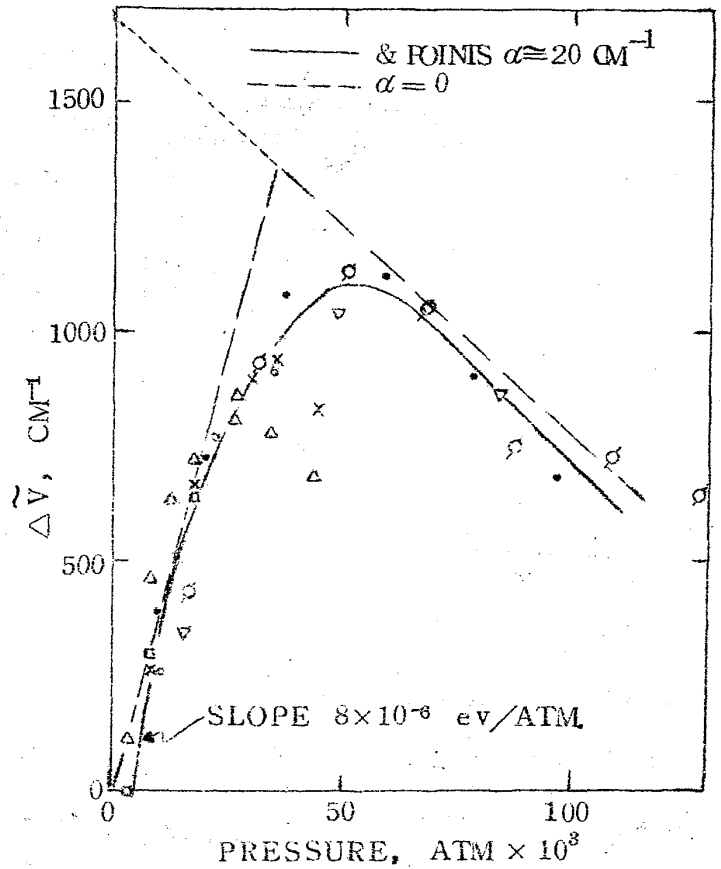


図 1-3 . Ge の吸収端の圧力 shift.

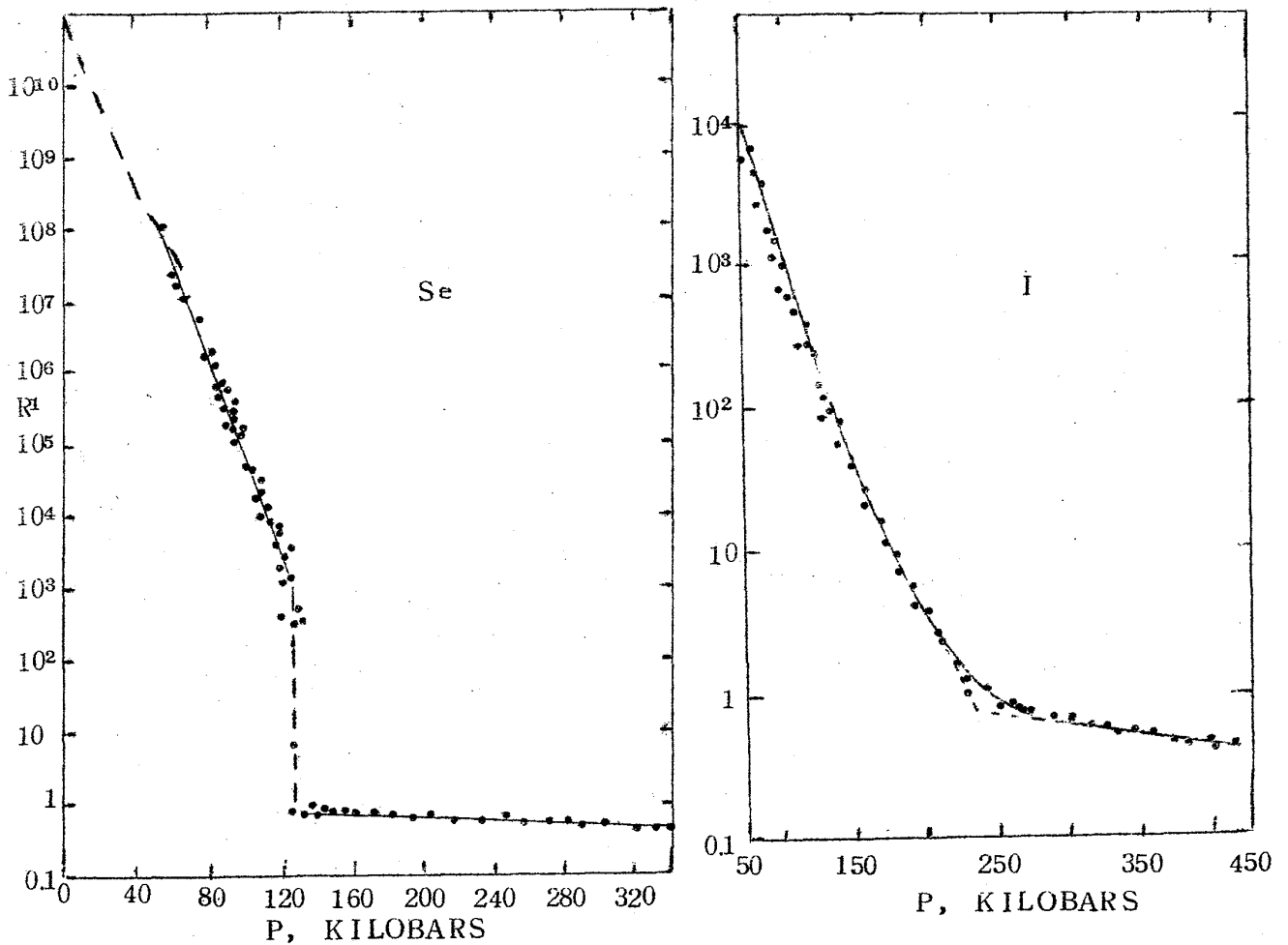
一方，吸収端の圧力依存性は図 1-3 のようで，高圧で圧力とともに減少している。これを extrapolate して $\Delta E = 0$ となる圧力を推定すると，表 1-2 のようになる。実際の金属化はこの圧力よりも低いところで， ΔE がもとの値の $\frac{1}{2}$ になった時，あるいはそれ以前におこっている。

表 1-2 光学的 Energy gap が 0 となる
限界圧力

Element	P (kb)
Si	650
Ge	425
I	240
Se	130
As	160

Se, I など

Se, I の抵抗の圧力変化を図 1-4 に示す。Se では 128kb, I では 235kb 以上では金属相とみなされる。この値は, 赤外吸収から得られる



band gap が 0 となる圧力 (表 1-2) とよく一致している。TI のハロゲン化物についても同様の結果が得られている。

§ 7. Electronic Transition

アルカリ金属およびアルカリ土類の抵抗の圧力依存性が 296 K と 77 K で 600 kb まで測定されているが、ある圧力下で抵抗の急激な増加がみられる。(K: 360 kb, Rb: 210 kb, Ba: 144 kb etc.) これは本質的には電子遷移によるものと解されている。⁶⁾

Discussions

△ Lindemann の考えの基礎にたつた (1-6) or (1-8) がどれだけ信頼できるか? 相転移なのだから、固相と液相の Free energy を比べるべきで、固相そのものが不安定になる温度を融解点とするのとはちがうだろう。

△ Static で低温の実験をすることは困難か。He 温度で 200 kb の実験ができれば、いろいろ面白いことがあると思う。材質が問題である。現在の実験では austenitic stainless steel (AISI type 304) の材料で、4.2 K で最高 7 トンプレスが使用され、44 kb の圧力が発生されているに過ぎない。

△ Ge, Si など $\Delta G = \Delta E / 2$ で相転移がおこるのには何か物理的な意味があるか? たとえば Fermi energy が $\Delta E / 2$ のところにあることと関係あることか?

diamond 型 → tetragonal 型の相転移における $\Delta G = p \Delta V$ は実験的 (X線解析と圧縮率) に大気圧常温における禁制の巾の半分に等しい。エネ

ルギーギャップが圧力によつて半分に縮まつたとき，何故絶縁体→金属の転移が起るかはわからない。もし電子とホール⁺の質量が等しいとすれば，禁制帯の丁度半分のところにフェルミ準位がある。これが金属化の限界と考えられるならば， $\Delta G = \Delta E / 2$ になるとき，転移することは正しい。

references

- 1) F.P. Bundy and H.M. Strong : Solid State Physics 13 p. 81.
- 2) 箕村 茂 : 科学 32(1962), 542, 金属物理 9(1963), 235 物性 (1963), 639.
- 3) R.H. Wentorf, Jr. ed. Modern Very High Pressure Technique, Butterworth(1962).
- 4) B.J. Adler, Solids under Pressure, ed. by W. Paul and D.M. Warshauer, McGraw-Hill(1963) p. 385-420.
- 5) H.M. Strong and F.P. Bundy, Phys. Rev. 115(1959), 278.
H.M. Strong, J. Geophys. Research, 64(1959), 653.
- 6) R.A. Stage and H.G. Drickmer, Phys. Rev. 132(1963), 124-127 ; 2524-2527.