

$-1/4, 0, 1/2$ )である。転移  $Pmmn \rightarrow B2_1/a$  は上記ソフトモードの振幅の変動に対する不安定性に基因する。相転移後は、 $Q_s$  (脚符  $s$  は “spontaneous” の頭字) は  $\theta + M\pi/4$  なる位相をもつ。ただし  $\theta$  はある定数 (未定位相部分),  $M$  は任意の整数である;  $M$  が偶か奇かは2個の異なる配向状態の各々に対応する。転移  $B2_1/a \rightarrow Ba$  は上記ソフトモードの位相の変動に対する不安定性に基因する。相転移後は、 $Q_s$  の位相はもはや  $\theta + M\pi/4$  に留まらないで  $\pm\zeta_c/8$  ( $0 < \zeta_c < \pi$ ) だけズレを起こす。 $\zeta_c$  は温度の下降につれて増大する。T 対  $\epsilon_c$  曲線が  $B2_1/a - Ba$  転移点附近でキュリー・バイス則に従うという観測事実は上記位相不安定性から理論的に自然に出てくる。最後に、 $Bi$  相は  $Ba$  相,  $B2_1/a$  相と homophone でない (すなわち  $Ba$  相,  $B2_1/a$  相と同じソフトモードのどんな凝縮からも生じない) ことが理論的に結論される。この homophone でないことが、なぜ転移  $Ba \rightarrow Bi$  は転移  $B2_1/a \rightarrow Ba$  に比べて遙かに断絶的と観測されたかを理解させるであろう。

なお、以上の詳細は論文 K.Aizu: J. Phys. Soc. Japan 36 (1974) 937 にまとめられた。

## ソフト・フォノンと伝導電子

京大理 松原武生

特定研究「物性の制限」の一環として開かれた研究会「電気分極と電気伝導」で、Ge-Te 系強誘電体のレビューをした際いくつかの問題点が浮び上って来た。それらを要約すると、

(1) Ge-Te, SmTe, PbTe 等は狭いギャップをもつ半導体に属するが、資料の作り方に依存して多量の伝導電子又は正孔を含み縮退した半導体でもある。中性子非弾性散乱によるフォノンの分散曲線は  $LO$  モードと  $TO$  モードの長波長極限值が著しく接近していて、Lyddane-Sachs-Teller の法則が破れているが、これは  $LO$ ,  $TO$  プラズモンの相互作用によると見られる。 $TO$  をソフト化するとき  $LO$ ,  $TO$ , プラズモンの

間の関係は一般にどうなるだろうか。

(2) GeTe は 670°K で NaI 型  $\leftrightarrow$  砒素型の構造変化を示し低温側で強誘電的になると信じられている。一方 SmTe にはそのような転移は起らないと言われているが最近 97°K で転移する SmTe のある資料の存在が報告されている。相転移がおこるかどうかは含まれる伝導電子の数にも依存するのではないか。

(3) GeTe, SmTe は何れも超伝導体になるが、それにはソフト・フォノンの存在が何かの役割を果しているか。

以上のような宿題に部分的に答えるために、表題のような話題の提供がなされたのであるが、問題は最終的に解決されたわけではなくて、多くは今後の研究に残された。まず問題(1)については、調和近似の範囲内では古く Varga によって問題は解かれている。

(Phys. Rev. 137 (1965) 1876)。2原子からなる等軸イオン結晶については周波数  $\omega$  に依存する誘電定数  $\epsilon(\omega)$  は一般に

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2} \equiv \epsilon_{\infty} \frac{\omega_l^2 - \omega^2}{\omega_t^2 - \omega^2} \quad (1)$$

で与えられ、 $\omega \rightarrow 0$  で L-S-T の法則

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon_{\infty}} = \left( \frac{\omega_v}{\omega_t} \right)^2 \quad (2)$$

が成立するが、伝導電子が存在するとプラズモンの自由度が現われ、電子ガスからの誘電関数への寄与を無視できない。この結果(1)に相当して

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2} \equiv \epsilon_{\infty} \frac{(\omega^2 - \omega_+^2)(\omega^2 - \omega_-^2)}{\omega^2 (\omega_t^2 - \omega^2)} \quad (3)$$

となり、プラズマ振動 ( $\omega_p^2 = \frac{4\pi ne^2}{m^*}$ ) は LO と速成波をつくり、 $\omega_p^2$  が大きいときは速成波の一つ ( $\omega_-^2$ ) は  $\omega_t$  と殆んど同じ振動数をもつに至る。 $\omega_t$  がソフト化するとき、 $\omega_-$  も共にソフト化することになる。勿論この結論は非調和相互作用があると

きどうなるかまだよくわからない。

問題(2)に関連して Kristoffel-Konsin のモデル (Phys. Stat. Soli. 21 (1967) K39) が紹介された。狭いギャップ  $\epsilon$  をもつ半導体において、特別の TO モード (振動数  $\omega$ , 座標  $y$ ) が電子と強く結合して、充満帯の電子状態と、伝導帯の電子状態を混合させるものと仮定すると、系のエネルギーとして、

$$F = \frac{1}{2} M_1 y + \left(\frac{3}{2} - W\right) \frac{N}{e^{-W/kT} + 1} + \left(\frac{\epsilon}{2} + W\right) \frac{N}{e^{W/kT} + 1}$$

$$W \equiv \sqrt{\frac{\epsilon^2}{4} + \frac{V^2 y^2}{N}}$$

の形が考えられる。ただし  $V$  は電子、TO フォノン結合の定数、 $N$  単位格子胞の数で、バンド幅は狭いとして単純化してある。F を  $y$  につき極小にすることによって、もし

ギャップ  $\epsilon$  が臨界値  $\epsilon_c \equiv \frac{2V^2}{M\omega^2}$  より小さければ

$$T < T_c = (\epsilon/k) \left[ \log \frac{\epsilon_c - \epsilon}{\epsilon_c + \epsilon} \right]^{-1}$$

で、 $y_0 \neq 0$  でない TO モードに相当する自発歪が発生することが示される。また、電子と結合の結果 TO モード内の振動数  $\Omega$  は  $T = T_v$  でソフト化し、

$$(\Omega/\omega)^2 = \begin{cases} 1 & T \rightarrow \infty \\ 0 & T \rightarrow T_c \\ 1 - \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_c}\right)^2 & T \rightarrow 0 \end{cases}$$

となる。このモデルで興味があるのは、もし縮退していて  $T = 0$  で伝導電子又は正孔が残る場合、ギャップの臨界値は更に小さくなって相転移をさらに起し難くする点である。定性的に  $\text{GeTe}$  あるいは  $\text{SmTe}$  のある資料は  $\epsilon < \epsilon_c$  をみたくて砒素型構造に、 $\text{Pb}$  化合物は  $\epsilon$  が  $\epsilon_c$  より大きくて相転移をおこさないと説明できるかも知れ

ない。

問題(3)についてはT-Oモードのフォノンと伝導電子の相互作用はなく、またソフト・フォノンの全フォノンに対する密度比の小さいことから、直接超伝導性に関係しそうにないが、高い誘電率とクーロン斥力の遮蔽効果にTOモードのソフト化が間接大きな役割を果しそうだという事実の指摘がされた。これはCohen等の半導体の超伝導性の理論の枠内で議論されることであるが、CohenらがGeTe, SnTeについて行った計算をPb化合物に応用したとき、超伝導がおこらないことになるのかどうか興味がある。

## 中性子散乱による相転移の研究

東大物性研 白根 元

構造相転移の色々な研究手段の中で、中性子非弾性散乱は非常に特殊な位置を占める。殊に $T_c$ の上でのソフトモードは、ラマン不活性の場合が多く、この場合は中性子が殆んど唯一の研究手段となる。

先づ第一に、Order Parameterを間違いなく決定出来る。これには逆格子空間で $T_c$ に向かって発散する $1/\omega_0^2$ 又は $T/I$ を見つければよい。これが $X_{\Delta}^{-1}$ に相当し、これは $BaTiO_3$ や $KD_2PO_4$ の様に $q=0$ の場合もあるし、又 $SrTiO_3$ (110°K)の様にZBで起こる事もある。最近問題にされている一次元金属のPeierls Instabilityの場合は、その中間に現われる。現在間接型と言われている $Tb_2(MO_4)_3$ の場合は強誘電体であるにもかかわらず、ソフトモードはZBである事が確立された。つまりOrder ParameterはZBのモードに関連した原子の動き $Q_0$ で、 $P_s$ は歪を通しての2次的な現象である事がわかる。

$Q_0$ を構成する各原子の動き $\xi_i$ は、中性子散乱強度の逆格子空間に於ける分布から直接決定出来る。特に $KD_2PO_4$ の場合は、プロトンとK-Pの格子振動が結合したKobayashiモードだと言う点が直接証明された。この見地からは $KO_2PO_4$ を一部間