

Ⅱ 高圧下の固体の電子構造

山下 次郎 (物性研)

§ 1. はじめに

固体の電子構造の研究は実験，理論の両面において，最近かなりの進歩を示した。いろいろの測定技術の進歩によつて，フェルミ面の形態が次第に明かにされてきたことに対して，計算機の発達によつてそのフェルミ面を近似的に再現し得るような精度の高い計算が可能になつて来たからである。しかし，大多数の研究は常圧におけるものであつて，理論的な研究と高圧物理への応用の間にはまだかなりの距離がある。固体の電子構造の研究→固体の相転移の研究→高圧物理への応用。このような進展はまだあまり進んではいないと云うべきであろうか，あるいは今始まつたばかりと云うべきであろうか。

§ 2. 金属のバンド構造の圧力効果。

結晶型を与えて，格子常数 a をパラメーターとして，エネルギー・バンドの $E(\vec{k}, a)$ を計算すれば，高圧下における固体の電子構造の一面が明らかにされるわけである。この計算から圧縮率や弾性常数の圧力効果が計算されて，実験値と比較される。しかし，このような地味な研究は意外にもあまり行われていない。古く Bardeen が Na と Li について圧縮率の圧力効果を計算して，Bridgeman の実験値と比較している。Na に対してはよい一致を示したが，Li に対してはよく合わなかつた。その後，アルカリ金属の $E(\vec{k}, a)$ の研究は Ham によつて詳しく行われたが，圧縮率の計算は行われていない。また，アルカリ金属の Knight Shift の圧力効果が測定され，Brooks 達の計算値と比較された。Na, K ではよい一致が得られている。Li については比較が行われていない。

このような研究の行われているのは金属ではアルカリ金属だけであつて，

より複雑な金属については研究は行われていない。また，ここでの高圧は相転移を引き起すような高圧ではなく， α というパラメーターを変化させてみるという点に重点がある。つまり本来の高圧物理という関心はうすいのである。非金属ではアルカリ・ハライドについて $E_{tot}(\alpha)$ の計算から，圧縮率，弾性常数の圧力効果の研究がされているが，これも相転移を問題にするというところまで意欲的ではない。

§ 3. 強誘電体，強磁性体に対して

結晶に圧力を加えると，強磁性体のキュリー温度は低下する。強誘電体のあるもの (BaTiO_3 など) では，同様に遷移温度が下るが，逆に上昇する物質もある。このようなことは強誘電性なり，強磁性なりの本性を理解するための手がかりになるので，その観点から研究が進められている。

§ 4. 電気伝導の圧力効果

実験は豊富であるが，理論的研究は進んでいない。アルカリ金属についていうと，Li 以外では，圧力が増加すると抵抗は減少する。

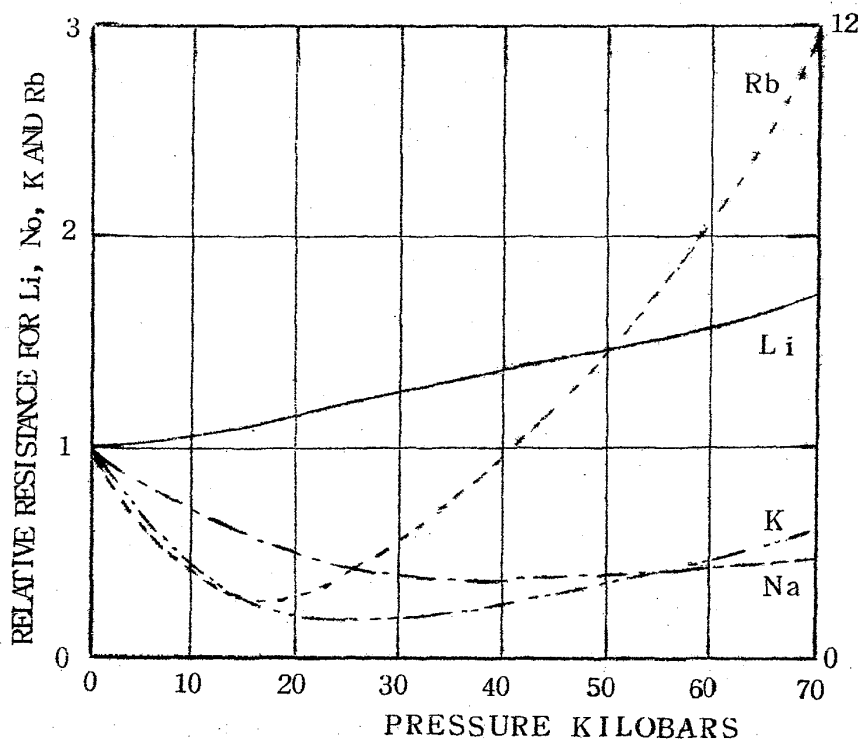


図2-1. Bridgman's resistance data for the alkali metals (anvil apparatus)

Li においては逆に増加する。さらに圧力を増すと、抵抗値は極小点に達して、次には逆に増加するようになる。アルカリ金属以外の物質でも、圧力を加えると抵抗の減少するものが多い。Mott はこの現象を次のように考えて説明した。すなわち抵抗は電子と格子振動との相互作用によつて起るのだが、それは格子振動の振巾に比例する。格子振動の振巾は格子常数が減少すると共に減少するから、抵抗は圧力が増加すると共に減少するのであると。

この効果はたしかに重要であるが、その他にも無視出来ない因子がある。長谷川はアルカリ金属の電気抵抗の圧力効果を計算して、実験とかなりよく一致する結果を得ている。いま、 P_F をフェルミ・モーメントム、 l_F をフェルミ面の電子の平均自由行程、 τ を緩和時間とすると、

$$\sigma = e^2 \tau / m^* = e l_F / P_F$$

である。

フェルミ面が球である時には l_F は圧力によつてゆつくりしか変化しない。 P_F は a が小さくなると増加する。増加すれば運動エネルギーが増加して散乱されにくくなる。この作用も σ を圧力とともに増加させる働きをする。

Li においてはフェルミ面が球からはずれている。そして、圧力が加わつて a が減少すると、そのはずれはひどくなつて行く。そのために Umklapp Process が増し加わり、抵抗は増大するのである。ただし、このような説明は圧力が小さい時にのみあてはまることで、圧力が非常に大きくなつて、格子が相当におしつぶされた時にどういうことが起つているのかは現在のところよく解らない。

§ 4. 絶縁体→導体の相転移。

この現象は高圧物理特有の問題である。Ge, Si などの半導体はこれに大きな圧力を加えると、電気伝導度が大巾に増し金属的な伝導を示す。(I 参照) その他の多くの半導体においても同様の現象が見られる。NaCl とか

MgOのようなバンド・ギャップの大きいものをつぶすことは現在の高圧では出来ないが，要するに程度の差であろう。この現象の説明として，人は圧力が加わつて α が減少すると，エネルギー・ギャップも減少し，やがてある圧力の下でギャップが零となり，絶縁体が導体となるのだと考えた。二，三の人々はこの考えに従つて計算を実行したが，うまい結果は得られなかつた。これは計算が充分注意して行なわれていない為もあるろうし，またこのような仮説が必ずしも正しくない為かも知れない。

Ge に関する光学的実験の結果によれば，二つのバンドがタッチしてギャップが消滅するより以前に，抵抗が急減して，導体の相に転移している。またX線の研究によれば，導体の相は白錫と同じ結晶型である。またSe, I などでは，ほぼギャップが零となる圧力で導体となつている。一般的にいえば，結晶型がClosed Packedに近いものでは，ギャップが零となる圧力と相転移の起る圧力がほぼ一致しているらしいが，他の物質では必ずしもそうではないらしい。このことから見ると，例えばGe の場合には，電子は共有結合をつくつて，狭い空間にあつまっている。圧力が加わつて結晶が小さくなると，電子はますますせまい空間におしつめられる。しかしパウリの排他律のために，そんなに何時までも縮むことは出来ない。ある圧力に達すると，電子が結晶全体にひろがつている相の方が安定となるだろう。それで相転移が起る。ところで，共有結合している相と，電子がひろがつた相とでは圧縮率がことなり，後者が大きい。それである一定の圧力の下では電子のひろがつた相は，共有結合の相より縮んでしまう。それであるから，相転移に伴つて格子常数は不連続的に変化する。（ある場合には，結晶型も変る）。したがつて，電気抵抗も急激に，あるいは不連続変化をするものと考えられる。相転移のなかには，電子分布の変化をそんなに気にしなくてもよい型のものと，電子分布の変化が本質的なものがある。超電導のさいの相転移は後者の代表的な例であるが，絶縁体→導体の相転移もそのような型のものなのである。

Discussions

△観測されるものは energy ではなくそれを微分したものだから，計算と実験と比べると accuracy はおちるだろう。

△高圧下で lattice const が変ったとき，比熱に対する electron の寄与はどうなるか？ 地球内部の問題で estimate するとき Debye model がよくつかわれるが，それではいけなくなる可能性があると思う。