

高温高压下における液体Te合金の電気伝導度

京大・理・物理 辻 和彦

八 尾 誠

遠 藤 裕 久

§ 1. 序論

液体 Te は電気伝導度 σ が通常の液体金属に比べて低く (融点 450°C で $\sigma = 1500 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 又, その温度係数 $\partial \ln \sigma / \partial T$ が正である。温度の上昇につれて $\partial \ln \sigma / \partial T$ は次第に減少し, 850°C で σ は極大をもつ。このような σ の異常な温度変化の他に, 熱起電力, ホール係数, ナイトシフト, 帯磁率, 密度, 中性子回折, 音速, 粘性等の温度変化にも異常な振舞がみられる^{1, 2)}。これらの異常は液体 Te イオン構造が温度変化することによってひき起こされると考えられている。

Tourand ら^{3, 4)} の中性子回折実験の結果によると, 液体 Te の回折曲線が融点から 1700°C の高温まで通常の単純液体的なものとは異って, 異方性のある共有結合的な複雑な構造をもち, 又, 配位数が温度の上昇とともに 3 以下から 6 近くまで増加する。

Cabane and Friedel¹⁾ はこれらの結果を踏まえて, 液体 Te の構造として次のようなモデルを考えた。共有結合でつながった network を考え, 融点近傍の低温領域では固体と同じ 2 配位構造の site がまだかなり残っており, 温度の上昇とともに 3 配位あるいはより多配位の site に変わっていく。2 配位構造が多いときは半導体的性質を示すが, 多配位構造が増えるに従って伝導電子数が増加し状態密度のフェルミ準位での値 $N(E_F)$ が増えてくる。このモデルはホール係数やナイトシフトの結果も一応説明できるので, 彼らは液体 Te の種々の物性の異常な温度変化は主としてこのイオン構造の温度変化に起因すると考えた。しかし, 液体 Te の回折像については Hawker ら⁵⁾ や Waseda ら⁶⁾ が融点に近い温度領域で Tourand らと少し異った結果を報告しており, 最近の Tourand⁷⁾ の液体 Te の過冷却の状態 (400°C) での測定によれば配位数が 2.9 であり, 融点附近では配位数が 3 に近い構造であることが報告されている。したがって, Cabane and Friedel のモデルはそのままでは成立しないが, 液体 Te の構造として半導体性質の「低温 Te

構造」部分と、金属的な「高温 Te 構造」部分との混合物を考え、温度の上昇とともに次第に「低温 Te 構造」部分がより配位数の多い「高温 Te 構造」へと変化し、伝導電子数が増加すると考えれば一応説明できる。

液体 Te の電気伝導度の高温での測定は蒸気圧が高いこと（沸点 = 990°C ）、反応性が強いことから少ししかなく^{8,9)}、又、その測定の間には大きな違いがあった。我々は高压容器を用いて、Ar ガスにより加圧することにより蒸発を押え、高純度アルミナ製の測定セルを使うことにより、液体 Te の σ の 1500°C までの広い温度範囲での温度変化、及び、1100 bar までの圧力変化を測定することができた。

液体 Te に、フェルミ準位近傍に d-電子準位をもつ遷移金属や貴金属を添加すると、電気伝導度や帯磁率が著しく変化すること、又、その変化の度合は d-電子準位とフェルミ準位との相対位置と強い相関があることが融点に近い温度領域での測定から指摘されている¹⁰⁻¹³⁾。

我々はこれら d-電子をもつ他元素の添加による液体 Te の σ の変化を 1500°C までの高温まで測定することにより、d-電子が液体 Te の各温度領域での電子状態や輸送現象にどう影響するかを調べようとした。

実験方法の詳細については別に発表するが、図 1 に装置の概略図、図 2 に測定セルの略図を示す。

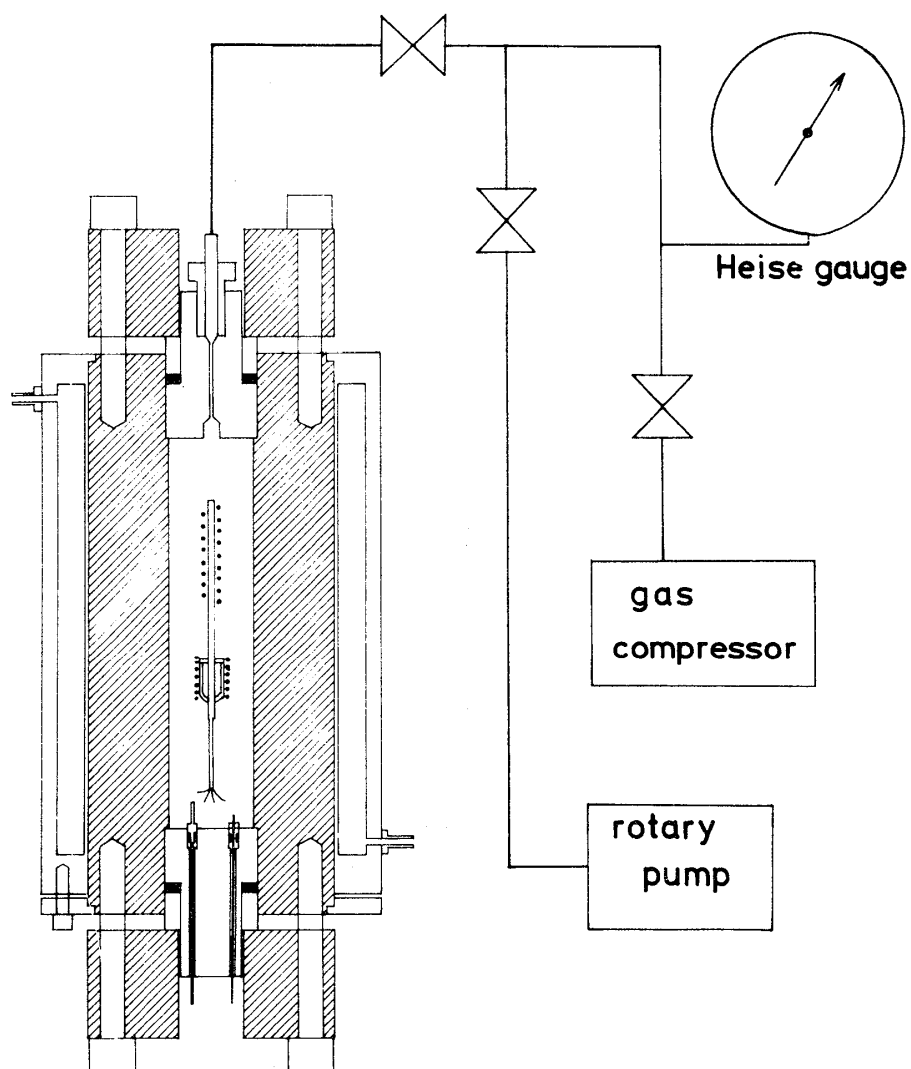


図 1. 装置の概略図

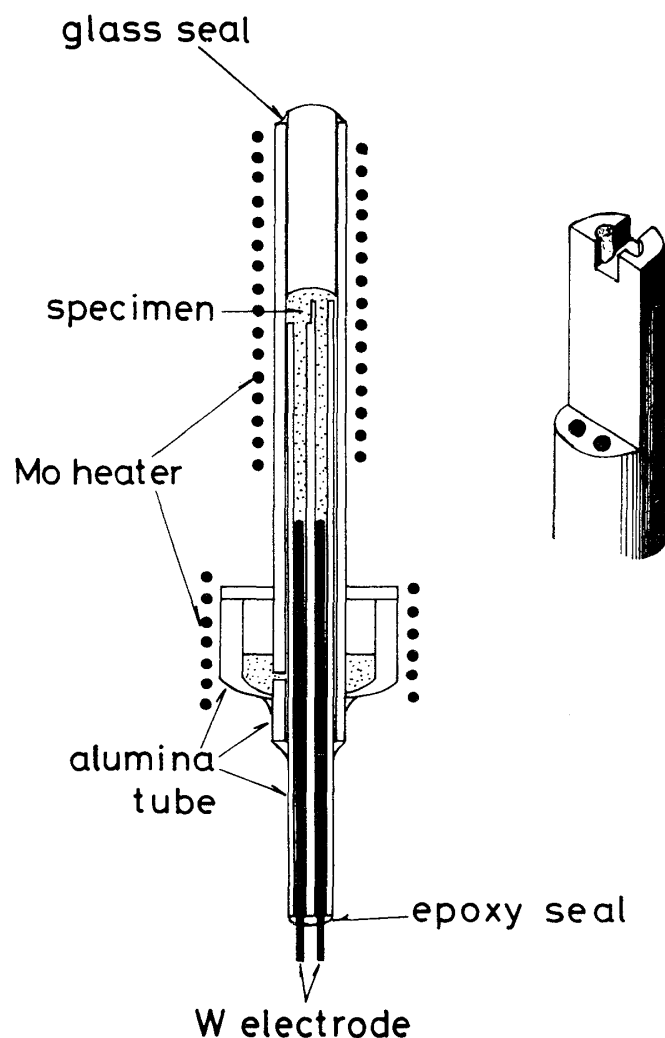


図 2. 測定セルの略図

§ 2. 液体 Te の σ

図 3 に液体 Te の σ の温度変化を示す。図中矢印は 1 気圧での沸点を示す。圧力により σ は増加するが、10 bar, 500 bar, 1000 bar の各圧力で温度変化はほぼ同じような挙動を示す。すなわち、低温での大きな温度変化、850 °C での極大、より高温での負の温度係数などがみられる。各曲線はほぼ平行移動であって、極大の温度は圧力によってほとんど変化しない。この温度変化は Alekseev ら⁸⁾の結果とは少し異なるが、Endo ら⁹⁾の結果とほぼ同じである。図 4 には液体 Te の σ の圧力微分 $\partial \ln \sigma / \partial p$ の温度変化を示した。融点附近では圧力変化が非常に大きく、温度の上昇とともに次第に小さくなり、800 °C 以上ではほぼ一定となる。この結果は Alekseev ら⁸⁾の値よりもかなり小さく、

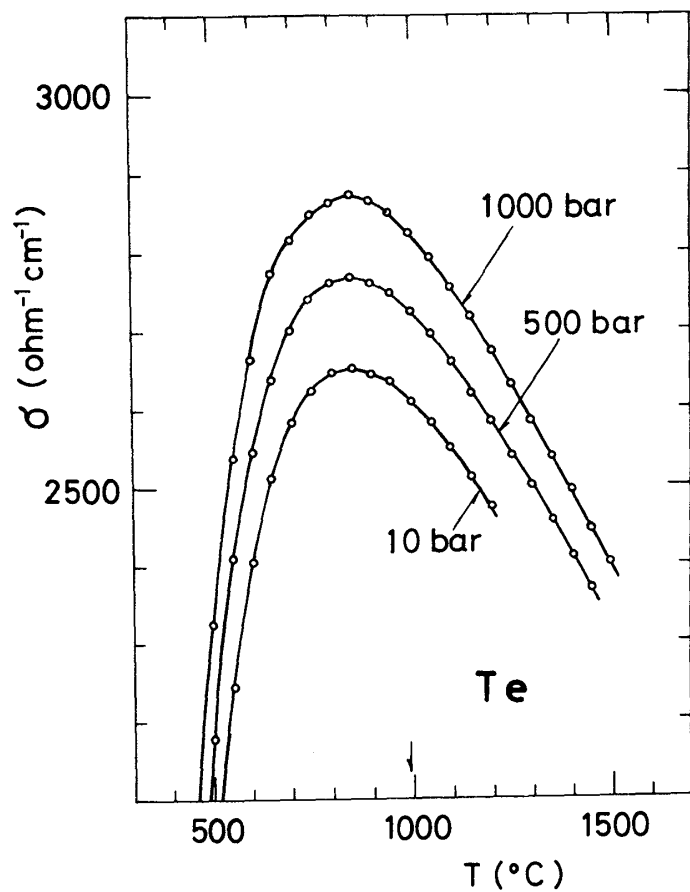


図 3. 液体 Te の 10 bar, 500 bar, 1000 bar における電気伝導度 σ の温度変化。

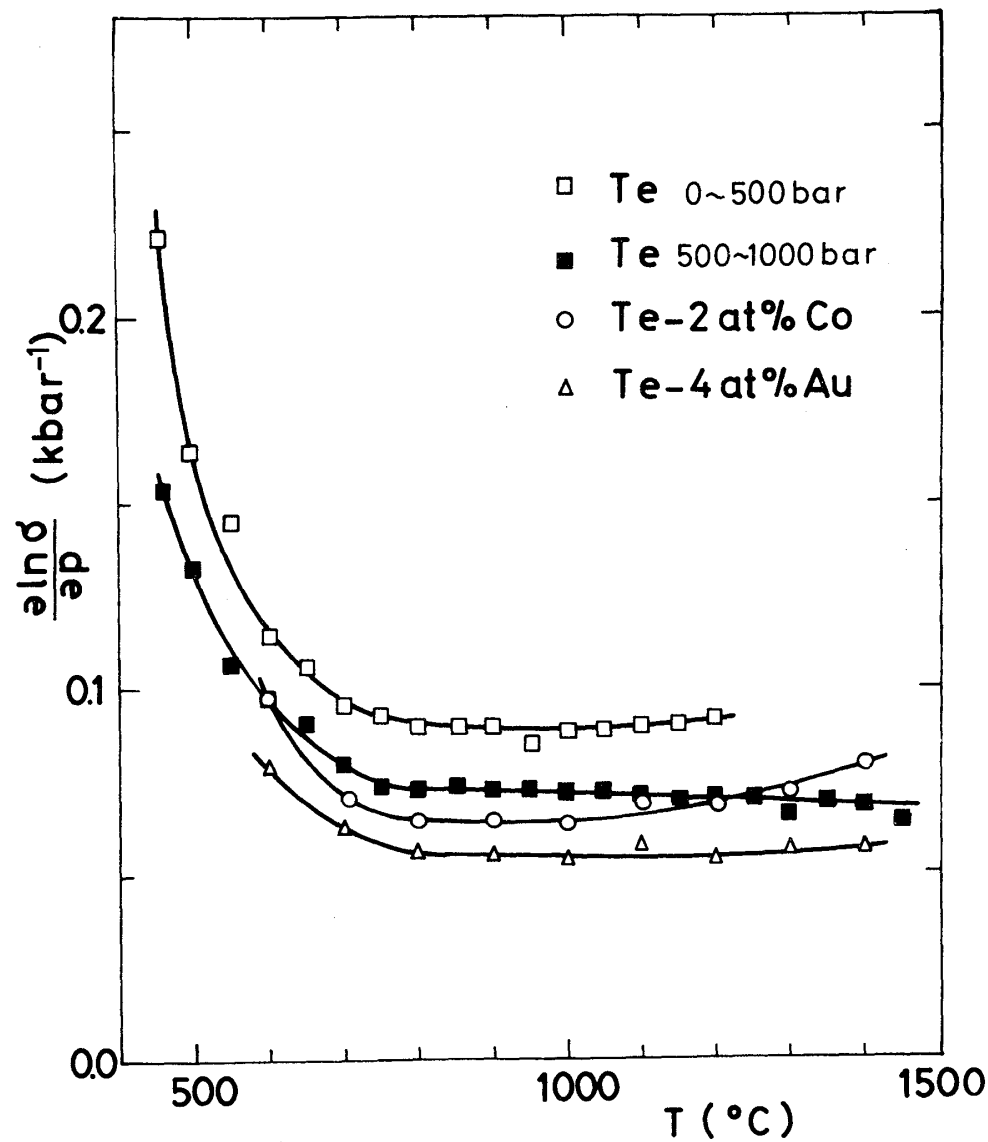


図 4. 液体 Te の電気伝導度の圧力微分 $\frac{\partial \ln \sigma}{\partial p}$ の温度変化

Endoら⁹⁾の値とは高度領域で異り少し小さい。又、圧力が高くなると微分は小さくなる。より高圧下での測定は Tamura, Misonou and Endo により 30 kbar, 700°C までの測定がある。

σ の温度変化には熱膨張による体積の増加による効果と、一定体積での温度の効果とが含まれる。熱膨張による効果を消去するために、図5には σ の定積の温度係数 $(\partial \ln \sigma / \partial T)_V$ を示した。比較のために定圧の温度係数もあわせて示した。ここで、定積温度係数については Thurn ら¹⁴⁾による密度 d , 熱膨張係数 α , Gitis ら¹⁵⁾による音速 c の

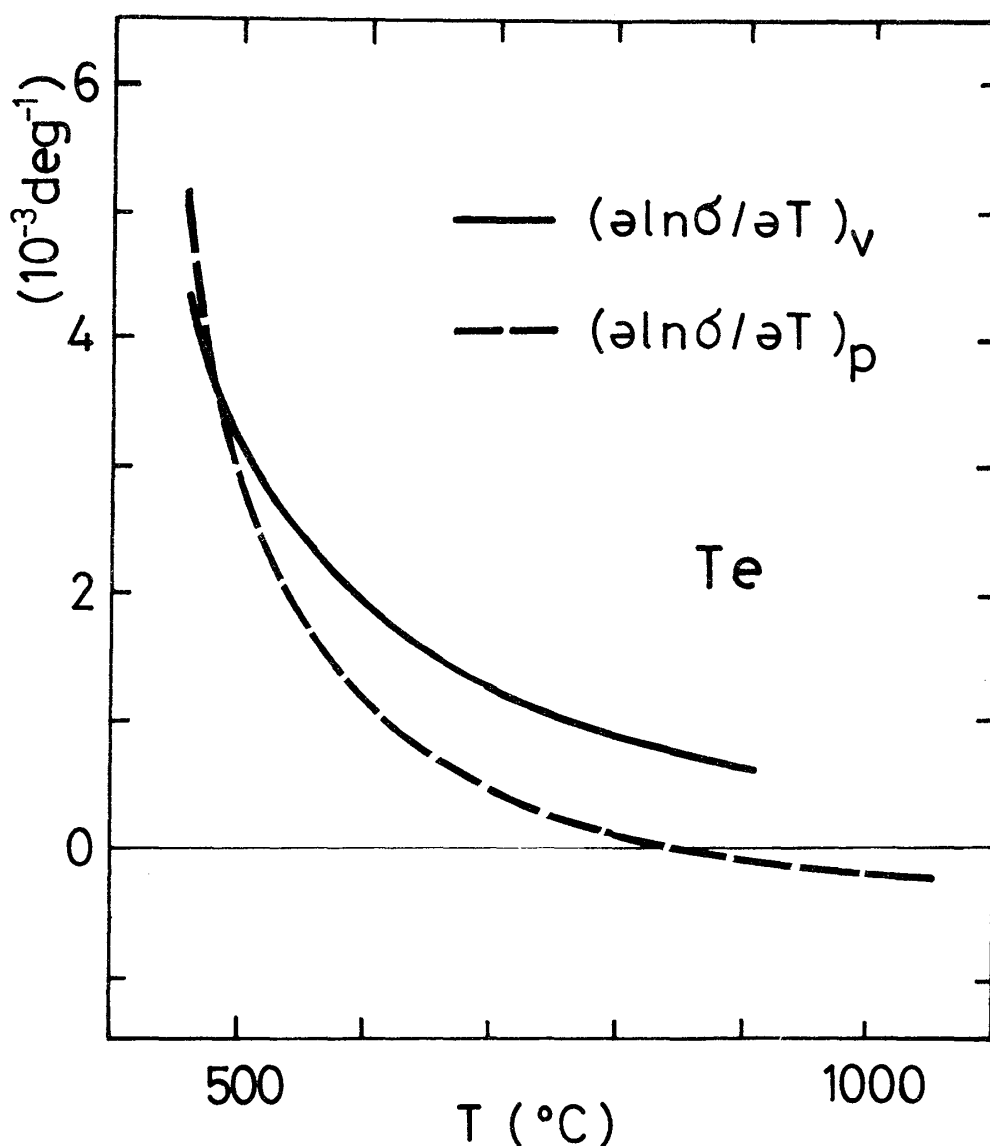


図5. 液体 Te の電気伝導度の定積温度係数 $(\partial \ln \sigma / \partial T)_V$ と定圧温度係数 $(\partial \ln \sigma / \partial T)_P$

値を用い次式で求めた。

$$\begin{aligned} (\partial \ln \sigma / \partial T)_V &= (\partial \ln \sigma / \partial T)_P \\ &+ \alpha / \beta_T \cdot (\partial \ln \sigma / \partial P)_T, \\ \beta_T &= r \beta_s, \quad \beta_s = 1 / d c^2. \end{aligned}$$

ここで r は液体金属の代表的な値 1.15 と仮定した¹⁶⁾。定積の温度係数は低温では値は著しく大きく、高温では小さくなる。定圧の温度係数は 850 °C で符号の反転が見られるが、定積の温度係数は正のままである。このことは、液体 Te の σ の高温での減少は主として熱膨張による効果であって、温度によるイオン構造の変化は依然として残っていることを示す。又、低温で定積の温度係数が大きいことは、イオン構造の変化が低温で著しく、 σ に大きく影響することを示す。

定積の温度係数は通常の液体金属に比べて著しく大きい、図 6 に値の良く知られている Hg と Cs の定積温度係数¹⁷⁾とあわせて図示した。横軸としては σ をとった。高温での液体 Te の値は Hg の金属領域での値と同じ程度であるが、融点近傍での液体 Te の値は Hg や Cs の金属—非金属転移後の半導体領域の値に匹敵するほど大きい。

σ の圧力変化と、先に求めた等温圧縮率 β_T とから計算される σ の体積変化率 $(\partial \ln \sigma / \partial \ln V)_T$ は 460 °C で -10, 700 °C で -5.6, 900 °C で -5.3 であり、融点近傍の低温領域では著しく大きい。このことは、低温での大きな圧力微分は、単に密度の変化だけによるものではなく、圧力によって Te 原子間の結合のうち van der Waals 的な弱い結合の部分の距離が近づき、より

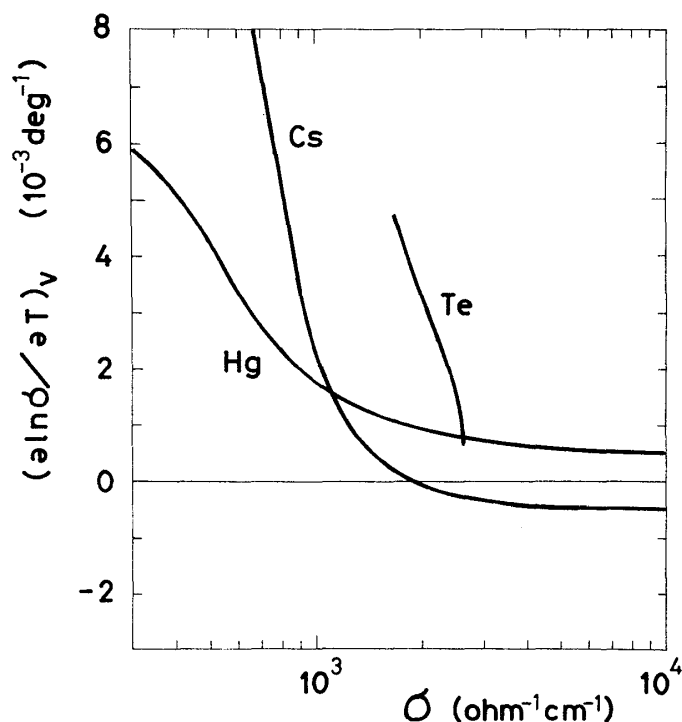


図 6. 液体 Te, Hg, Cs の電気伝導度の定積温度係数 $(\partial \ln \sigma / \partial T)_V$

多配位な「高温 Te 構造」へ変化することを示すと考えられる。

§ 3. 液体 Te 希薄合金

液体 Te に d- 電子をもつ遷移金属，貴金属を添加したときの σ の変化を考える。図 7 に液体 Te - Co, Cr 合金の 500 bar における σ の温度変化を示す。2% の Co の添加により σ は増加し，2% の Cr の添加により σ は減少する。温度変化の様相は液体 Te とほぼ同じで，ほとんど平行移動になっている。

図 8 に液体 Te - Au, Ag 合金の 20 bar における温度変化を示す。4% の Au の添加により σ は増加し，4% の Ag の添加で σ は減少するが，この場合もほぼ平行移動の変化になっている。

先に述べたように，液体 Te の σ の温度変化が主としてイオン構造の温度変化に起因するのであれ

ば，各温度領域によって d- 電子の添加による効果が異なること，さらに，d- 電子の添加によりイオン構造の変化が引き起こされ，温度による構造変化の仕方が変わることもなどが考え得る。このことを見やすくするために，図 9 に $\partial \ln \sigma / \partial c$ を温度の関数として液体 Te - Co, Cr, Au, Ag 合金について示した。ここで c は添加元素の濃度を表わす。 σ を減少させる液体 Te - Cr, Ag 合金の場合には， $\partial \ln \sigma / \partial c$ はほとんど温度変化せず一定であるのに対し， σ を増加させる液体 Te - Co, Au 合金の場合には，高温部はほぼ温度によらず一定であるが，低温部で温度変化がみられ，低温ほどその絶対値が大き

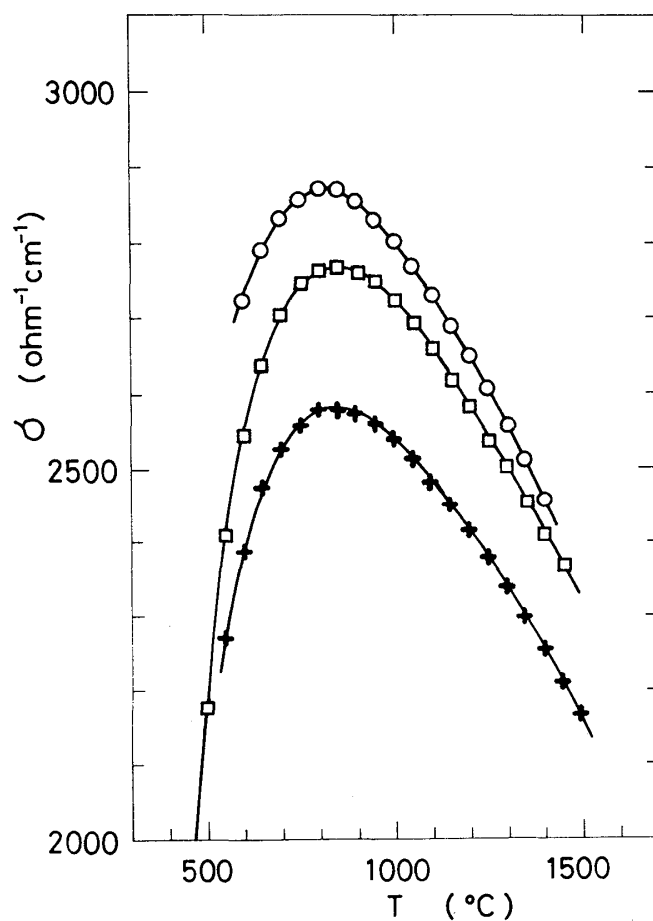


図 7. 液体 Te (□)，液体 Te - 2at.% Co (○)，液体 Te - 2at.% Cr (+) の電気伝導度の 500 bar における温度変化

くなっている。

単純金属に d-電子をもつ遷移金属を添加すると、d-電子による散乱によって σ が著しく減少することはよく知られており、いわゆる virtual bound state の考え方で説明されている。液体 Te-Cr, Ag 合金において $\partial \ln \sigma / \partial c$ が温度によってあまり変化しないことは、低温でも高温でも d-電子をもつ元素添加の効果が同じであることを示す。液体 Te の σ に主として寄与するのは「高温 Te 構造」部分であるとすれば、Ag や Cr の添加によっても液体 Te のイオン構造の「低温 Te 構造」部分と「高温 Te 構造」部分の割合がほとんど変化しないことによって、 $\partial \ln \sigma / \partial c$ の温度変化が小さいことが説明できる。

virtual bound state の考え方によれば、d-電子による散乱は σ を減少させる方向に働くので、Au や Co の添加が液体 Te の σ を増加させる原因としては、他のもの考える必要がある。遷移金属の場合、d-電子の数と σ の増減との間に系統性があること、貴金属の場合にフェルミ準位と d-電子準位とのエネルギー差と σ の増減との間に強い相関があること、低温領域で $\partial \ln \sigma / \partial c$ に温度変化が少しあることなどから、 σ を増加させる原因として d-電子による Te 原子間の結合状態の変化が考えられないか検討してみる。

共有結合物質中での d-電子の効果の一つの例として非晶質 Ge-Ni, Fe, Au, Ag 合金の場合を考えてみる。Tamura^{18,19)} の X 線光電子分光の測定によれば、Ge の s-p-電子と d-電子との混成が起こり、Ge の結合状態に変化のあること、又、これは

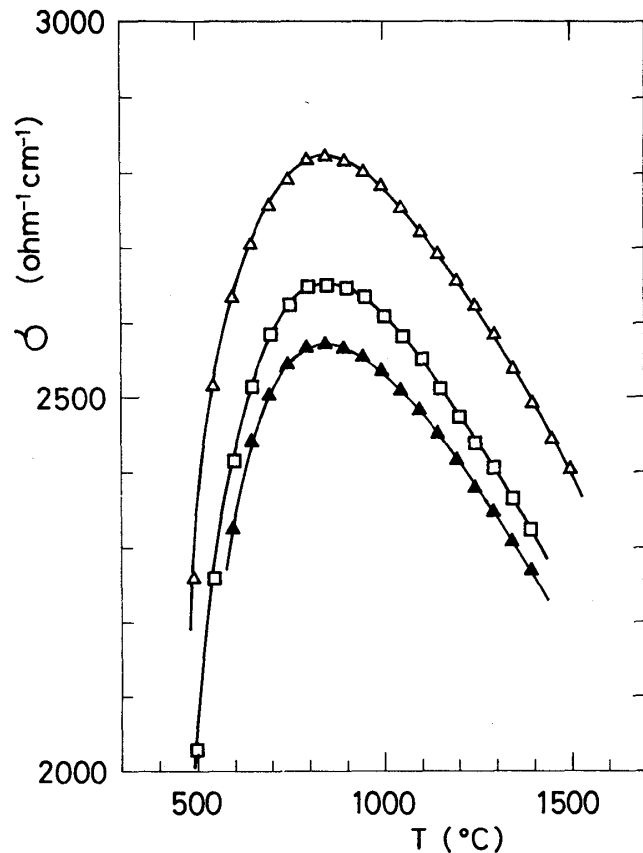


図 8. 液体 Te (□), 液体 Te-4at.% Au (△), 液体 Te-4at.% Ag (▲) の電気伝導度の 20 bar における温度変化

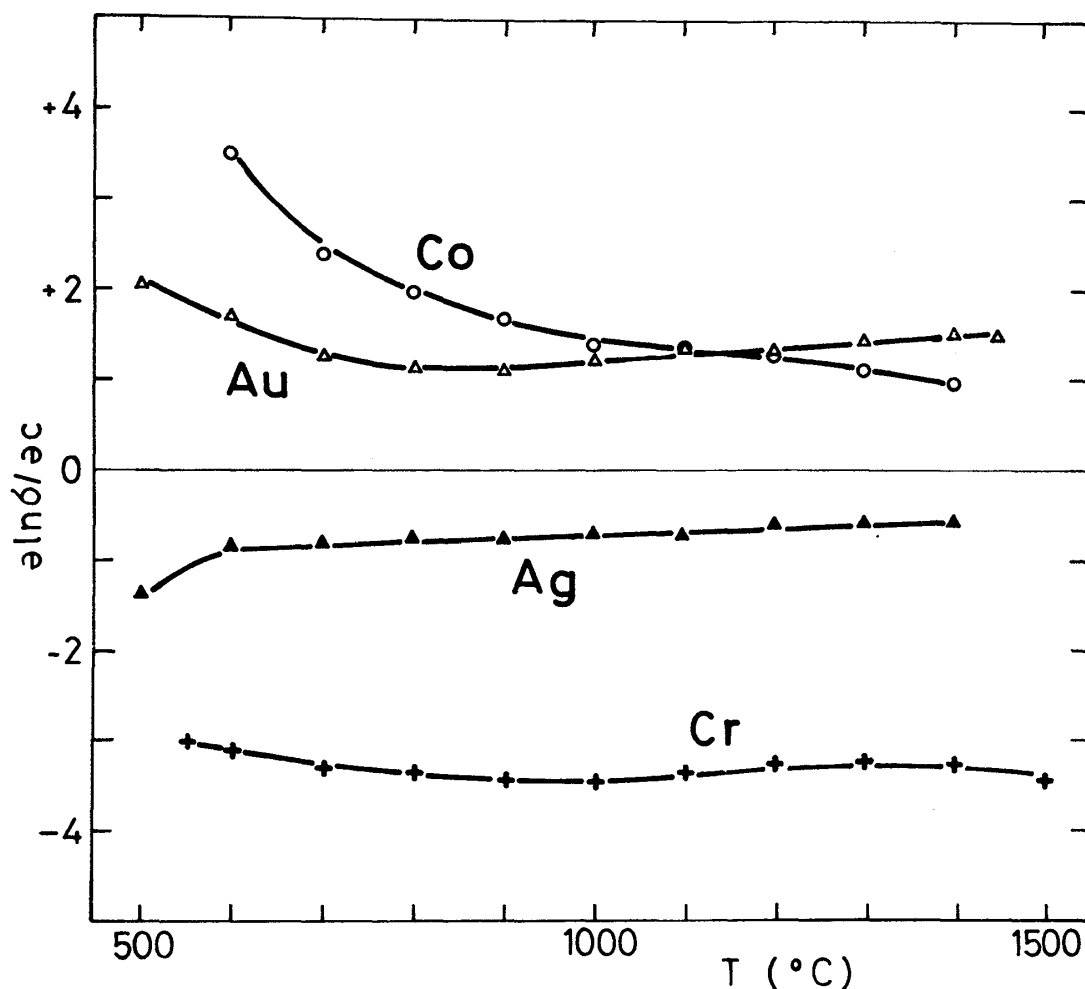


図 9. 液体 Te- Cr, Co, Ag, Au 合金の電気伝導度の濃度係数の温度変化

d- 電子準位の位置と強い相関があることが指摘されている。即ち、Ge- Au合金では、フェルミ準位から 3.2 eV の位置に見える Au の d- 電子のピークは Ge 濃度の増加とともにフェルミ準位から遠ざかっており、これとは逆にフェルミ準位から 2.5 eV の位置に見える Ge の p- 電子のピークの位置は Au 濃度の増加とともにフェルミ準位に近づく。Ge- Ag合金では Ag の d- 電子のピークは - 5 eV 附近にあり、Ge 濃度によってもその位置はほとんど変化せず、又、Ge の p- 電子のピークの位置の変化も小さい。又、Ge- Ni, Fe 合金では Ni や Fe の d- 電子のピークは 2 eV 附近にあって、その巾・位置は Ge の濃度とともに変化し、内殻電子準位のシフトも見られる。

このような s- , p- 電子と d- 電子との混成はそのエネルギー準位が重なったときに起こりやすいとすれば、d- 電子の共有結合状態への影響はそのエネルギー準位と強

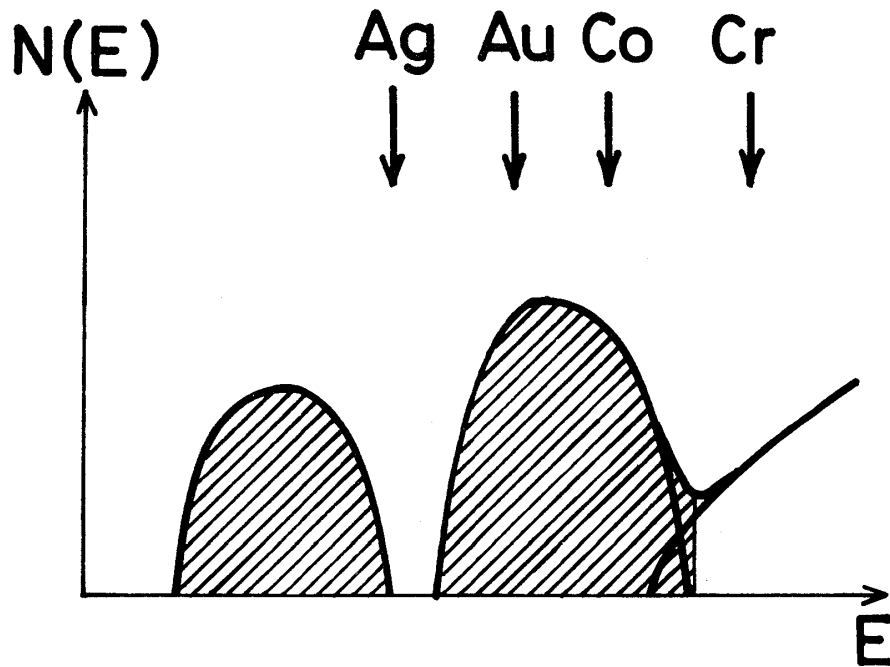


図 10. 液体 Te の電子状態密度の模式図と Co, Cr, Au, Ag の d-バンドの位置

い相関をもつことが考えられる。

図 10 に液体 Te の電子状態の模式的な図¹⁾と Co, Cr, Au, Ag の d-バンドの大体の位置を示す。液体 Te に d-電子をもつ元素を添加したときに σ の増加がみられるのは、3d-遷移金属では d-電子数が多くてピーク位置がフェルミ準位から数 eV にくるもの、さらに、3eV の Au, 1.5eV の Pd, Pt 等²⁰⁾である。これらのフェルミ準位から数 eV の位置に d-電子準位をもつ元素を添加したとき、液体 Te の共有結合状態が、sp-d 混成によって変化し、エネルギーの高い方へ押し上げられて $N(E_F)$ を増加させ σ の増加をもたらすことが考えられる。これらの合金では融点近くで帯磁率の測定から $N(E_F)$ の増加がわかっている¹⁰⁾。

一方、3d-遷移金属で d-電子数が少くピーク位置がフェルミ準位より上にくるもの、さらに、フェルミ準位よりかなり遠い 5eV の位置にピークをもつ Ag 等では sp-d 混成の影響は $N(E_F)$ をあまり変化させず、d-電子による散乱が σ の減少をもたらすと考えられる。又、Te-Ag 合金では Ag_2Te の組成比でイオン性の強い金属間化合物が存在し、150℃以上では Ag^+ イオンによる伝導が大きい、いわゆる super ionic conductor になることなどが知られているので、イオン性の考慮も必要であろう。液体 Te

合金での熱起電力やX線光電子分光等の測定が望まれる。

参 考 文 献

- 1) B. Cabane and J. Friedel: J. Phys. 32 (1971) 73.
- 2) M. Cutler: Liquid semiconductors (Academic, New York, 1977).
- 3) G. Tourand and M. Breuil: C. R. Acad. Sci. Paris B270 (1970) 109.
- 4) G. Tourand, B. Cabane and M. Breuil: J. Non-Cryst. Solids 8 (1972) 676.
- 5) I. Hawker, R. A. Howe and J. E. Enderby: Amorphous and Liquid Semiconductors, ed. J. Tauc (Plenum, London, 1974) p. 367.
- 6) Y. Waseda and S. Tamaki: Z Naturforsch 30a (1975) 1655.
- 7) G. Tourand: Phys. Letters A54 (1975) 209.
- 8) V. A. Alekseev, A. A. Andreev, B. T. Melekh, V. G. Ovcharenko, Yu. F. Ryzhkov, T. Turgunov and E. A. Shmuratov: Sov. Phys. Semicond. 9 (1975) 91.
- 9) H. Endo, H. Hoshino, R. W. Schmutzler and F. Hensel: Proc. 3rd. Int. Conf. Liquid Metals, Bristol, 1976 (Inst. Phys. Conf. Ser. 30 (1977) 412).
- 10) 中西俊介, 御園生雅郎, 八尾誠, 田村剛三郎, 遠藤裕久: 日本物理学会年会 (1975, 京都) .
- 11) S. Ohno: J. Phys. Soc. Japan 42 (1977) 194.
- 12) S. Ohno, T. Nomoto and S. Tamaki: J. Phys. Soc. Japan 40 (1976) 72.
- 13) S. Takeda, S. Ohno and S. Tamaki: J. Phys. Soc. Japan 40 (1976) 113.
- 14) H. Thurn and J. Ruska: J. Non-Crystalline Solids 22 (1976) 331.
- 15) M. B. Gitis and I. G. Mikhailov: Sov. Phys. Acoustics 12 (1966) 14.
- 16) T. E. Faber: Introduction to the theory of liquid metals (Cambridge, 1972) P. 85.
- 17) F. Hensel: Proc. 3rd Int. Conf. Liquid Metals, Bristol, 1976 (Inst. Phys. Conf. Ser. 30 (1977) 372).
- 18) K. Tamura, J. Fukushima, H. Endo, K. Kishi, S. Ikeda and S. Minomura: J. Phys. Soc. Japan 36 (1974) 565.
- 19) J. Fukushima, K. Tamura, H. Endo, K. Kishi, S. Ikeda and S. Minomura: J. Phys. 35 (1974) C4-261.
- 20) Y. Baer, P. F. Hedén, J. Hedman, M. Klasson, C. Nordling and K. Siegbahn: Physica Scripta 1 (1970) 55.