

高圧相としての β -Sn 型構造

秋田大・鉱山学部 相馬俊信・加賀屋弘子^{*)}

(1987年2月9日受理)

要 旨

金属的結晶構造の凝集に重要な役割を果たす静電マードルンゲエネルギーを定量的に評価することにより、高圧相としての正方 β -Sn 型構造の存在を調べる。高圧相としての β -Sn 型構造には、大気圧下で白色錫として存在する β -Sn (I) 型に加えて β -Sn (II) 型の可能性も考えられる。正四面体的配置をとる共有結合性結晶の高圧相としては、IV 族材料、III-V 族化合物では β -Sn (I) 型が、II-VI, I-VII 族化合物では β -Sn 型より NaCl 型構造の存在が定性的に予期される。単体材料の高圧相としては、 β -Sn (I) 型に加えて β -Sn (II) 型の出現の可能性があり、電子系エネルギーの寄与も考慮に入れることにより、高圧相転移の定量的評価が固体電子論の立場から成される。

アルカリ金属の高圧 Cs IV 相は、我々が予測した β -Sn (II) 相に相当する。より高圧で、 β -Sn (II) 相は、 β -Sn (I) 相と比較して安定化する傾向がある。ダイヤモンド型又はジंकブレンド型と β -Sn (I) 相及び β -Sn (II) 相間の相対的安定性に関する数値計算が、Si と GaSb について実行され、又、bcc, fcc, β -Sn (I) 相及び β -Sn (II) 相間に対しては、Rb と Cs について、擬ポテンシャル法に基づいた我々の摂動論的取扱いを用いて実行された。更に、相転移圧力、相対体積、体積の飛び及び遷移熱が実験値と共に議論される。

§ 1 序 論

圧縮下での物理的特性に関する実験的研究は、測定法の技術的な発展により広く研究されてきた。正四面体的配置をとる共有結合性材料の共有結合-金属結合又は共有結合-イオン結合相転移は、「金属」の再発見として興味ある対象であった。すなわち、IV 族、III-V, II-VI 族半導体化合物は、圧縮下で、ダイヤモンド又はジंकブレンド型構造から β -Sn 又は NaCl 型構造へと相転移する（例えば [1] 参照）。更に、これらの高圧相に関する電気抵

^{*)} Toshinobu SOMA and Hiroko KAGAYA

相馬俊信・加賀屋弘子

抗の温度係数は、金属的であることを示す（例えば，〔2〕参照）。この事実は，以前にそれらは明白に区別されてきたが，各々の材料の絶縁相及び金属相の両方を同時に研究するべきであることを示す。

理論的に圧縮下での結晶構造の安定性と相転移を議論する場合，イオンと電子から成る結晶の全エネルギーを計算する必要がある。電子系からの結晶の全エネルギーへの寄与は，問題とする結晶の凝集機構と原子間の結合性と密接に関連するので，その取扱いは一義的ではない。しかしながら，金属的構造の安定性を論議するときは，イオン間の静電力からの寄与は重要で，結晶エネルギーの主要な部分を与える。結晶系全体において電荷を中性に保ちながら，一様な負の電荷の背景中の正電荷イオンの全クーロンエネルギーはマーデルングエネルギーと呼ばれ，格子定数と平均の電荷数を固定するならば，マーデルングエネルギーは結晶構造のみに依存する。

最近，Takemura 達〔3〕は，Cs の高压相として正方対称性を持つ Cs IV 相を発見した。更に，Olijnyk と Holzapfel〔4〕は，Rb の圧縮下での Cs IV 相への相転移を見出した。最近，Ebina と Nakamura〔5〕は，マーデルング定数の得られた曲線を用いて，この Cs IV 相と β -Sn 型構造の間の準相反関係を指摘した。以前に，我々〔6-8〕は，理論的に正四面体的配置をとる半導体材料の圧力誘起相転移を研究し，より高压下での β -Sn (II) 相の存在を予測した。高压 Cs IV 相は，以前に我々が予言した β -Sn (II) 構造と同等である。又，我々〔6〕は，IV-族結晶の高压相として正方晶系のマーデルング定数を計算し，更に，マーデルング定数に関する情報が，金属相の安定性と可能性を議論する上で非常に有効であることを見出した。本研究では，第一に我々は，IV-IV，III-V，II-VI 及び I-VII 族半導体化合物から成る正四面体的配置をとるジंकブレンド型構造の高压相として β -Sn 型及び NaCl 型構造を考慮する。更に，我々はこれら相転移に関するマーデルング定数を計算し，これら化合物の圧縮下での共有結合-金属結合又は共有結合-イオン結合相転移への定性的傾向を研究する。次に，我々は，固体電子論の第一原理から体積依存性を持つエネルギー相図の計算をすることによって，圧力誘起相転移を論議し，高压相としての正方晶 β -Sn 型構造を研究する。

§2 マーデルング定数と高压安定相に対する定性的傾向

マーデルングエネルギー E_i は，系全体として電荷中性を保つ条件下で一様な負電荷背景中の正電荷イオンの静電クーロンエネルギーの総和を意味する。クーロン力の収束の悪さを改良するエバルトの方法を用いて，単位構造内に電荷 z_1, z_2 の2つの原子を含む系に対して E_i は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}
E_i = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi e^2}{\Omega_0 G^2} \cdot \frac{z_1^2 + z_2^2 + 2z_1 z_2 \cos \mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}}{4} \cdot e^{-G^2/4\eta} \\
& - \frac{\pi e^2}{\Omega_0 \eta} \frac{z_1^2 + z_2^2 + 2z_1 z_2}{4} + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{(z_1^2 + z_2^2) e^2}{2R} F(\eta^{1/2} R) \\
& + \sum_{\mathbf{R}} \frac{z_1 z_2 e^2}{|\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}|} F(\eta^{1/2} |\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}|) - (z_1^2 + z_2^2) e^2 \left(\frac{n}{\pi}\right)^{1/2}
\end{aligned} \quad (1)$$

単位構造が同種の原子から成る場合には, $z_1 = z_2 = z$ とおくことにより, E_i は次の様に変形される。

$$\begin{aligned}
E_i = & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi z^2 e^2}{\Omega_0 G^2} \cdot \cos^2 \frac{\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}}{2} e^{-G^2/4\eta} - \frac{\pi z^2 e^2}{\Omega_0 \eta} + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{z^2 e^2}{R} F(\eta^{1/2} R) \\
& + \sum_{\mathbf{R}} \frac{z^2 e^2}{|\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}|} F(\eta^{1/2} |\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}|) - 2z^2 e^2 \left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{1/2}
\end{aligned} \quad (2)$$

正方格子に対して格子定数 a, c は, 立方格子の格子定数 a_0 を用いて次の様に表わされる。

$$a = a_0 (1 + \delta), \quad c = a_0 (1 + \delta)^{-2} \quad (3)$$

すなわち, $\delta = 0$ の場合が立方格子に対応し, パラメータ δ は正方格子の軸比に関する。格子ベクトル $\mathbf{R}$ 及び逆格子ベクトル $\mathbf{G}$ は, (3) 式の a, c を用いて次の様に表わされる。

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{R} &= (l_1 a, l_2 a, l_3 c)/2 \\ \mathbf{G} &= 2\pi(n_1/a, n_2/a, n_3/c) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

整数 $l_1, l_2, l_3, n_1, n_2, n_3$ はジंकブレンド型構造の基本格子が面心格子であることに対応して, $l_1 + l_2, l_2 + l_3, n_1 + n_2 + n_3$ の全てが偶数の選択則を取る。又, $\boldsymbol{\tau}$ は2つの交差する面心格子を分離する対角方向のベクトルであり, 次の様に表わされる。

$$\boldsymbol{\tau} = (a, a, c)/4 \quad (5)$$

結局, この正方格子に対してマードルングエネルギー $E_i(\delta)$ は, マードルング定数 $\alpha(\delta)$ を用いて次の様に与えられる(以下, エネルギーは Rydberg 単位で示す)。

$$E_i(\delta) = -\frac{\alpha(\delta) z^{5/3}}{r_s} \quad (6)$$

ここで、平均電子間距離 r_s は原子当りの体積 Ω_0 に対する $\Omega_0 = a^2 c / 8 = a_0^3 / 8 = z \cdot 4\pi r_s^3 / 3$ なる関係を用いて、格子定数と次の様に関係づけられる。

$$r_s = \left(\frac{3}{32\pi z} \right)^{1/3} a_0 \quad (7)$$

ここで、電荷 z は原子当りの平均電荷を表わし、 $z = (z_1 + z_2) / 2$ で与えられる。単位構造が同種の原子から成る場合には、 $z_1 = z_2 = z$ とおくことにより、(6)式は次の様に變形されマードルグ定数 $\alpha(\delta)$ は電荷数 z に依存しない。

$$E_i(\delta) = -\alpha(\delta) \left(\frac{32\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{z^2}{a_0} \quad (8)$$

NaCl 型構造は、基本格子は面心立方格子を維持し（すなわち、 $c = a$ ），(5)式の τ に対して次の様なパラメータ s を導入することによって得られる。

$$\tau = (1, 1, 1)sa/4 \quad (9)$$

ここで、 $s = 1$ の場合がジंकブレンド型構造に、 $s = 2$ が NaCl 型に対応する。(3)，(4)式での格子定数に対して、 $c = a$ すなわち $\delta = 0$ を代入し、 τ に対して(9)式を用いることにより、マードルグ定数 $E_i(s)$ を(6)式と同様に得る。

$$E_i(s) = -\frac{\alpha(s) z^{5/3}}{r_s} \quad (10)$$

同様に単位構造が同種の原子から成る場合には $z_1 = z_2 = z$ とおくことにより(10)式は次の様に變形され、マードルグ定数 $\alpha(s)$ は電荷数 z に依存しない。

$$E_i(s) = -\alpha(s) \left(\frac{32\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{z^2}{a} \quad (11)$$

尚、この場合、 $s = 2$ は単純立方格子に対応する。

NaCl 型構造は、大気圧下でのイオン結合性結晶に特徴的構造であることが知られている。ジंकブレンド型構造の高圧相は金属的であることが報告されているが〔2〕，イオン結合的であることを想定する。この場合、マードルグエネルギーは(1)式で $z_1 = z$ ， $z_2 = -z$ を

代入することにより、次式で与えられる。

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{4\pi z^2 e^2}{\Omega_0 G^2} \sin^2 \frac{\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}}{2} e^{-G^2/4\eta} + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{z^2 e^2}{R} F(\eta^{1/2} R) \\ - \sum_{\mathbf{R}} \frac{z^2 e^2}{|\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}|} F(\eta^{1/2} |\mathbf{R} + \boldsymbol{\tau}|) - 2z^2 e^2 \left(\frac{\eta}{\pi}\right)^{1/2} \quad (12)$$

このイオン結合性の場合には、正方格子及び NaCl 型構造への変換の両方に対して、(8)式及び(11)式と同様にマーデルング定数 $\alpha'(\delta)$ 及び $\alpha'(s)$ は電荷数 z に依存しない。

$$E_i(\delta) = -\alpha'(\delta) \left(\frac{32\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{z^2}{a_0} \quad (13)$$

$$E_i(s) = -\alpha'(s) \left(\frac{32\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{z^2}{a} \quad (14)$$

等式(6)から、Ⅳ-Ⅳ，Ⅲ-Ⅴ，Ⅱ-Ⅵ 及び Ⅰ-Ⅶ 族化合物から成る正方格子に関するマーデルング定数 $-\alpha(\delta)$ の得られた曲線は、Figs. 1-4 に示される。全ての場合で、我々はマーデルング定数のみを考慮すると、 $\delta = 0$ でダイヤモンド又はジंकブレンド型構造がエネルギー的に不安定な鞍部点に位置することがわかる。実際に、単純金属と異なり、共有結合性

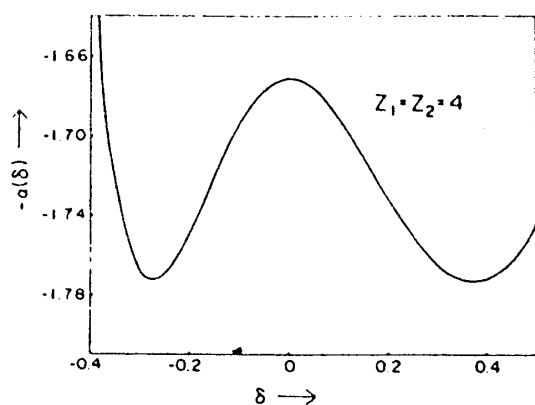


Fig. 1

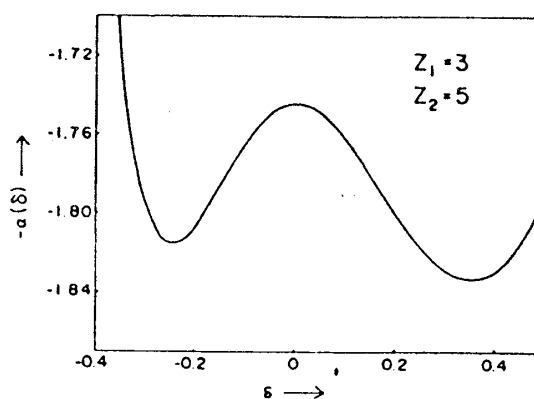


Fig. 2

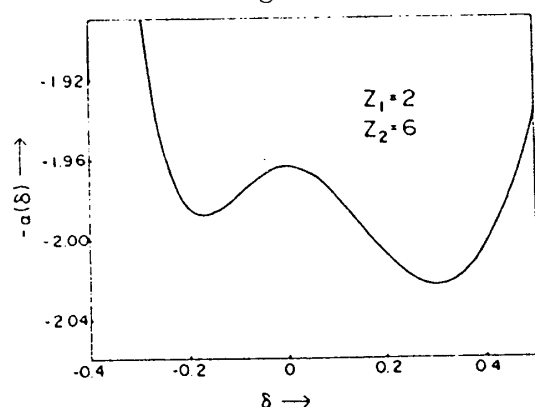


Fig. 3

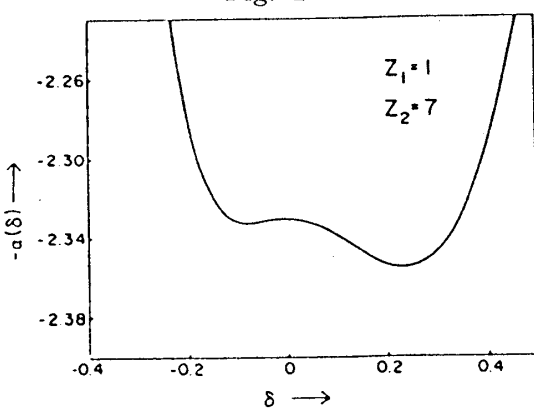


Fig. 4

相馬俊信・加賀屋弘子

半導体の構造安定性は、共有結合として良く知られる価電子の再配列のために大きなエネルギーを必要とすることで保たれる〔6-8〕。2つの金属的極小値における δ の正の側の相、すなわち、 β -Sn(I)型は、 δ の負の側の相、すなわち、 β -Sn(II)型よりも相対的により安定であり〔6,7〕、観測された高压相の β -Sn型構造〔9〕と一致する。

立体対角方向における拡散型相転移に関して、等式(10)からマーデルング定数 $-\alpha(s)$ の得られた曲線は、Figs. 5-8に示される。全ての場合で、我々は、 $s=1$ でのダイヤモンド又はジクブレンド型構造、又は、 $s=2$ でのNaCl型構造の両方がエネルギー的に安定な

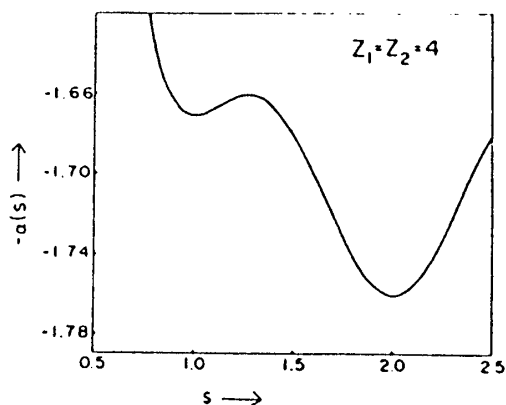


Fig. 5

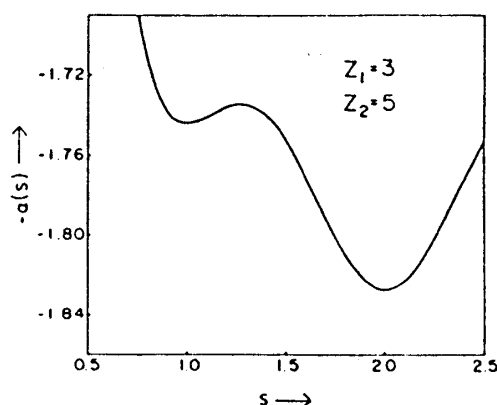


Fig. 6

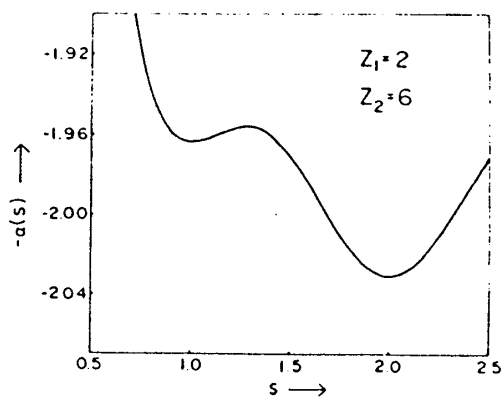


Fig. 7

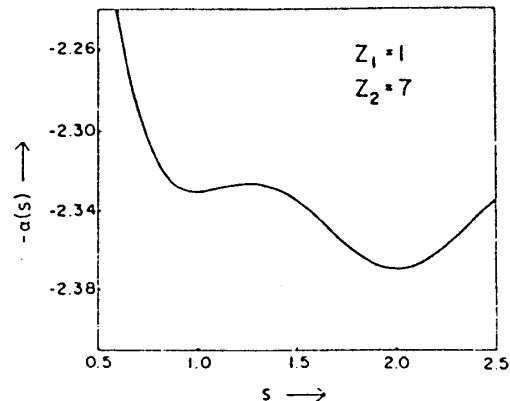


Fig. 8

点にあることがわかる。更に、金属的NaCl型構造での $-\alpha(s=2)$ は、 β -Sn型構造の $-\alpha(\delta)$ と比較される。我々は、Table 1中にこれらの極小値をまとめて示す。Table 1から我々は、正四面体的配置をとる共有結合性材料の圧縮下での共有結合-金属結合又は共有結合-イオン結合相転移への次の様な定性的傾向がわかる。

(i) IV族結晶は、共有結合-金属結合相転移、すなわち、ダイヤモンド型構造から β -Sn(I)型構造へと相転移し、そして、I-VII族化合物(例えば、AgI, CuBr)は、共有結合-イオ

ン結合相転移, すなわち, ジンクブレンド型構造から NaCl 型構造へと相転移する。

Table 1

	$\alpha(\delta=0)$ $=\alpha(s=1)$	$\alpha(\delta>0) (\delta)$	$\alpha(\delta<0) (\delta)$	$\alpha(s=2)$
compound	diamond or zinc-blende	β -Sn(I)	β -Sn(II)	s.c. or NaCl
IV-IV (obs.[9])	1.67085	1.77313(0.375) (0.369) ~ 0.374	1.77292(-0.274)	1.76012
III-V (obs.[9])	1.74419	1.83392(0.354) (0.371) ~ 0.382	1.81632(-0.243)	1.82788
II-VI	1.96419	2.02361(0.302)	1.98845(-0.171)	2.03115
I-VII	2.33087	2.35615(0.233)	2.33290(-0.078)	2.36993

(ii) 荒ぽく言うと, III-V 族化合物は共有結合-金属結合相転移を受けやすく, II-VI 族化合物は共有結合-イオン結合相転移を受けやすい。しかしながら, 電子系からのエネルギーの寄与は, それぞれの III-V 及び II-VI 族化合物に関する相対的な安定性を論ずるために含まなければならない。

この節の最後に, ジンクブレンド型構造から正方格子及び NaCl 型構造への変換に際して, イオン結合性を想定して得られる (13) 及び (14) 式による $-\alpha'(\delta)$ 及び $-\alpha'(s)$ の計算結果を Fig. 9 及び 10 に示す。この $\alpha'(\delta)$ 及び $\alpha'(s)$ は電荷数 z に依存せず, $-\alpha'(\delta)$ は β -Sn(I) 及び (II) 付近で極小を示さず, 又, $-\alpha'(s)$ は $s=1$ と $s=2$ で鞍部点になる。

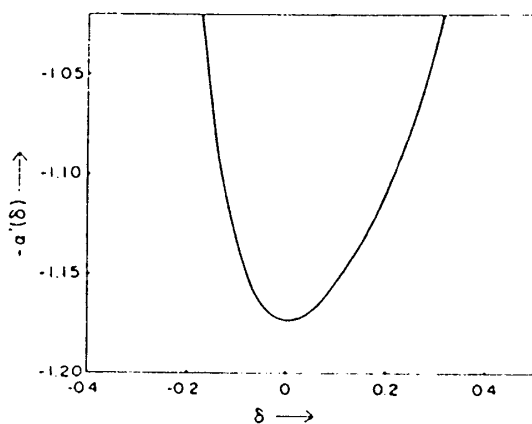


Fig. 9

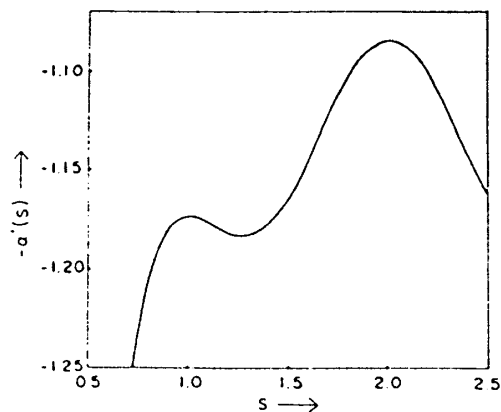


Fig. 10

相馬俊信・加賀屋弘子

このことはジंकブレンド型構造の高圧相の安定性にイオン結合性は本質的ではなく、Fig. 1-8に見られる様に金属的結合力が重要な役割を果たすことを裏づける。

§ 3 圧力誘起相転移の定量的評価

Heine と Jones [10] の取扱いによる高次の摂動論から、我々は、正四面体的配置をとる半導体化合物の一原子当りの全エネルギーを次の様に得た。

$$E = E_i + E_0 + E_1 + E_2 + E_{\text{COV}} \quad (15)$$

Si と Ga Sb に関する計算で、我々は、モデルポテンシャルとして局所的 Heine-Abarenkov 型モデルポテンシャル [12, 13] を採用する。更に、Lloyd と Sholl [14] による3次の摂動論の定式化から、我々は、Rb と Cs の様なアルカリ金属の一原子当りの全エネルギーを次の様に得る。

$$E = E_i + E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} + E_{\text{sr}} \quad (16)$$

ここで、我々は、高圧縮領域での穀重なり力から生じる、Yeremenko と Zarochentsev [16] による短距離的斥力エネルギーを導入する。(15) 及び (16) 式における他の個々の寄与についての詳細は原論文 [11-15] を参照されたい。

我々は、Si と Ga Sb に関してダイヤモンド又はジंकブレンド型、 β -Sn (I) 相及び β -Sn (II) 相間の相対的安定性、Rb と Cs に関して bcc, fcc, β -Sn (I) 相及び β -Sn (II) 相間の相対的安定性を取扱う。Fig. 11 と 12 で、我々は、Vashishta-Singwi 型遮蔽関数 [17] を用いて圧縮体積 Ω/Ω_0 に対する Si と Cs の圧力誘起相転移に関して得られたエネルギー相図を示す。他の遮蔽近似を用いて、Fig. 11 と 12 の様な同様の結果を得る。これらの図中で、エネルギーの原点は、大気圧下での Si に関してダイヤモンド型構造に、又 Cs に関しては bcc 相にとり、fcc 相から β -Sn (II) 相への相転移近傍での拡大図も又 Fig. 12 に示される。以前に、ダイヤモンド型から β -Sn (I) 相へ、そして、六方構造への圧力誘起相転移についてのいくつかの理論的な研究 [18-21] は、擬ポテンシャル法、密度関数法及び格子力学的取扱いによって報告されている。更に、ジंकブレンド型から β -Sn (I) 相又は NaCl 相への AIP, AlAs, GaP, GaAs, InAs, ZnSe, ZnTe 及び CdTe の様な共有結合性化合物の圧力誘起相転移に関する理論的研究 [22-25] は、擬ポテンシャル法及び密度関数法によって報告されている。Si と Ga Sb のダイヤモンド型又はジंकブレンド型から β -Sn (I) 相への圧力誘起相転移に関する相転移移圧力 P_t , 相対体積 Ω_t/Ω_0 , 体積の飛

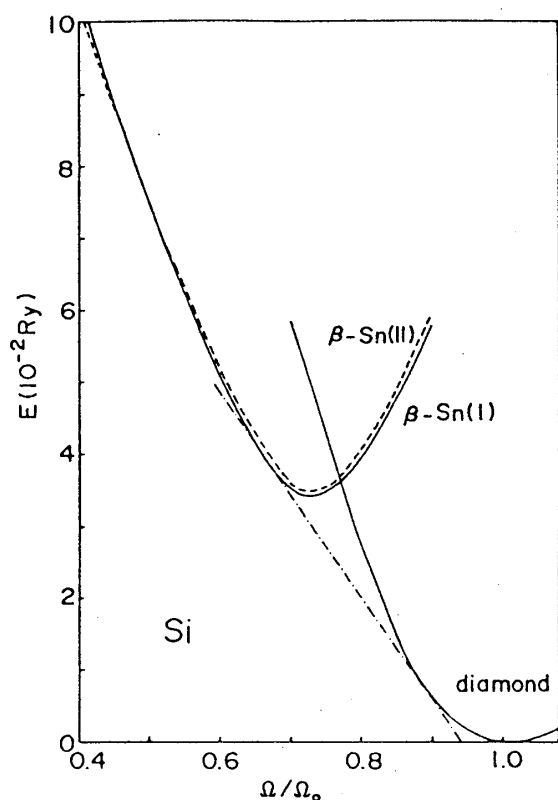


Fig. 11

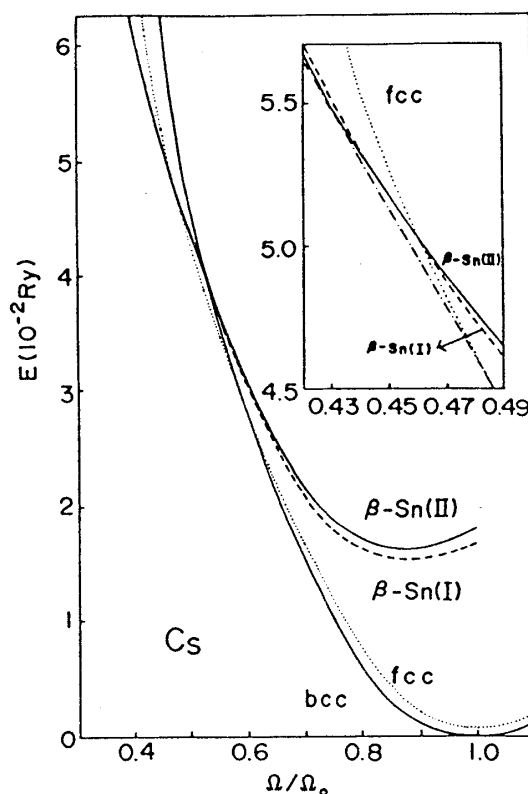


Fig. 12

び $\Delta\Omega_t$ 及び遷移熱 $\Delta H \equiv P_t \Delta\Omega_t$ の数値計算結果は、Table 2 に実験値 [9, 26, 27] と共に示される。Table 2 中の得られたデータのばらつきの幅は、以下の Table 3 や Fig. 13-16 の斜線部と同様で、電子遮蔽関数の交換補正による種々の近似のための変動幅に対応する。Table 2 の得られた結果は、Si, GaSb に関する実験値と Si に関するダイヤモンド型から β -Sn(I) 型への理論と一致している。実験的に、Cs は 2.3 GPa [28] で bcc から fcc に相転移し、Rb は 7.0 GPa [29] で相転移する。この Cs の bcc-fcc 相転移は、APW 法 [30] で研究され、Rb と K の高圧 fcc 相の可能性は、Yeremenko と Zarochentsev [16]

Table 2

	Si		GaSb	
	cal.	obs.	cal.	obs.
P_t (GPa)	12.4 ~ 13.2	16.0 ~ 16.5 [26] 12.0 ~ 13.0 [27]	8.5 ~ 9.5	9.0 [9]
Ω_t/Ω_0	0.883 ~ 0.889	0.918 [9]	0.896 ~ 0.904	0.903 [9]
$\Delta\Omega_t$ (cm ³ /mol)	2.72 ~ 2.79	2.73 [9]	5.05 ~ 5.25	5.19 [9]
ΔH (eV/atom)	0.359 ~ 0.429	0.56 [9]	0.223 ~ 0.278	0.22 [9]

相馬俊信・加賀屋弘子

によって、擬ポテンシャル法を用いて定量的に予測されている。更に、 $s-d$ 電子相転移に関する研究 [31, 32] が、4.2 GPa [28] での Cs の一次の等構造相転移に関して報告された。Table 3 の Rb と Cs の bcc から fcc の圧力誘起相転移に関する物理的特性の数値計算結果は、実験値と一致する。

より高圧力下で、 β -Sn(II) 相は β -Sn(I) 相と比較して安定化する傾向がある。具体的に、我々は、Fig. 13 と 14 に Ω/Ω_0 に対応して、Si, GaSb, Rb 及び Cs に関する β -Sn(I) 相に相対的な β -Sn(II) 相のエネルギー差 $\Delta E = E^{\beta\text{-Sn(II)}} - E^{\beta\text{-Sn(I)}}$ を与え、こ

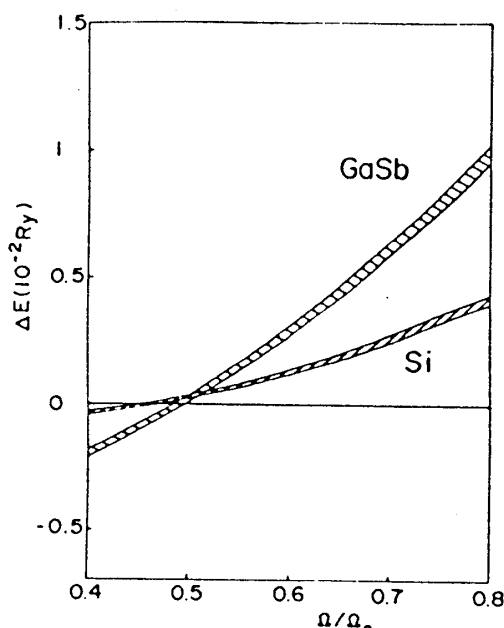


Fig. 13

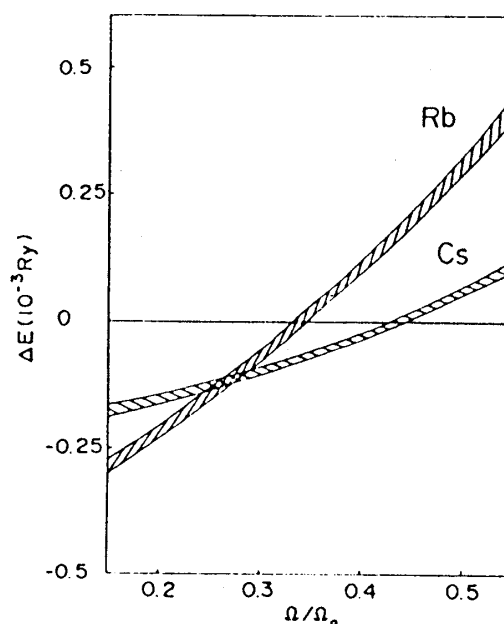


Fig. 14

こで、斜線部分は計算値の変動幅に対応する。 β -Sn(II) 相の β -Sn(I) 相からの相対的安定性は、圧縮された領域すなわち $\Omega/\Omega_0 < 0.5$ の高圧縮下で、Si と GaSb に関して見出される。Fig.13 から 50 GPa を超える高圧力下で、 β -Sn(I) 相から β -Sn(II) 相への相転移は、Si と GaSb に関して予想されるが、このような高圧縮下での実験値は存在しない。Fig. 14 から、fcc から β -Sn(II) 相への圧力誘起相転移は、Cs と Rb に関して得られ、fcc から β -Sn(I) へのそれは、低圧力領域での β -Sn(I) 相の β -Sn(II) 相に対する相対的安定性のために予期されない。Rb と Cs に関する fcc から β -Sn(II) 相への相転移についての物理的特性の数値計算結果は、Table 3 に実験値 [3, 4] と共にまとめて与えられる。Table 3 から我々は、Rb と Cs に関する相転移圧力を P_t の計算値と実験値の間の一致が良好で、体積の飛び $\Delta\Omega_t/\Omega_t$ 、遷移熱 ΔH に関する計算値と実験値の間の相違が、Cs に関しては認められることがわかる。実験的に Cs は、4.2 GPa [28] で fcc から他の fcc 相へ、そして、4.3

Table 3

from bcc to fcc	Rb		Cs	
	cal.	obs.	cal.	obs.
P_t (GPa)	7.52 ~ 8.03	7.0[29]	2.45 ~ 2.72	2.3[28]
Ω_t/Ω_0	0.481 ~ 0.490		0.615 ~ 0.621	0.601[28]
$\Delta\Omega_t/\Omega_t$	0.014 ~ 0.017		0.012 ~ 0.014	0.010[28]
ΔH (eV/atom)	0.029 ~ 0.034		0.013 ~ 0.015	0.010[28]
from fcc to β -Sn(II)				
	cal.	obs.	cal.	obs.
P_t (GPa)	18.2 ~ 19.7	20.0[4]	4.11 ~ 4.33	4.3[3]
Ω_t/Ω_0	0.362 ~ 0.367		0.476 ~ 0.482	0.418[3]
$\Delta\Omega_t/\Omega_t$	0.053 ~ 0.058		0.098 ~ 0.105	0.043[3]
ΔH (eV/atom)	0.199 ~ 0.218		0.141 ~ 0.161	0.057[3]

GPa [3] で β -Sn(II) 型構造の Cs-IV 相へと相転移する。他方, Rb [4] は, 13.5 GPa で Rb III へ, 17 GPa で Rb IV へ, 20 GPa で β -Sn(II) 型構造の Rb V 相へ相転移し, Rb III と IV の結晶構造は実験的に確立されていない。それゆえ, 本研究で, 我々は, fcc から β -Sn(II) 相への直接的相転移を研究し, Cs に関して, fcc から β -Sn(II) 相への実験的な体積の飛び $\Delta\Omega_t/\Omega_t$ と遷移熱 ΔH の対応する値が近似的に 0.143 と 0.198 eV/atom となることを得, これらの値は Table 3 において我々が得たデータと匹敵しうる。最後に, Si と GaSb に関する高圧 β -Sn(I) 相のエネルギー最小値を与える軸比 c/a は, 圧縮体積 Ω/Ω_0 に対して Fig. 15 に与えられる。又, Rb と Cs の高圧 β -Sn(II) 相の c/a は Fig. 16 に示される。Fig. 15 中の Si に関する点○ [9], GaSb に関する点● [9] 及び Fig. 16 中の Rb に関する点○ [4], Cs に関する点● [3] は実験値である。軸比の体積依存性は, β -Sn(I) と β -Sn(II) 相の両方に関して感知される。実験的に, 軸比は, Rb に関して大きく変化し [4], Cs に関しては, ほぼ一定である [3]。理論的には, Rb と Cs に関する軸比の体積依存性についてはこの様な明白な傾向は得られない。

終わりにあたって, 我々は, 正四面体的配置をとる共有結合性材料とアルカリ金属の両方に

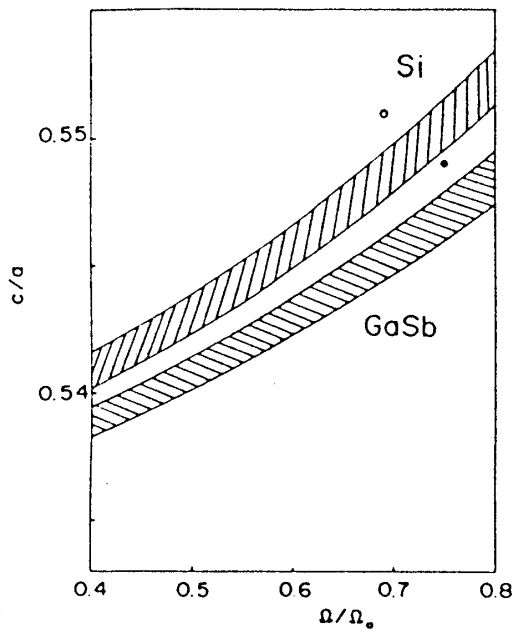


Fig. 15

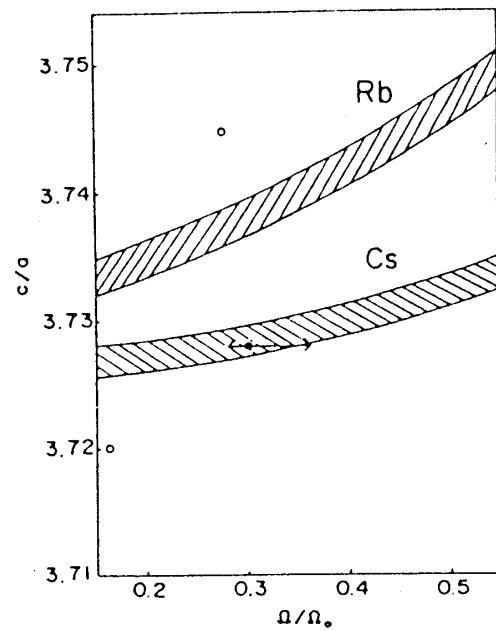


Fig. 16

関する高压相としての正方 β -Sn 型構造を包括的に論議し, Si と GaSb に関する高压相としての β -Sn (I) 構造と Rb と Cs の高压相としての β -Sn (II) 構造の出現を定量的に得た。本報告の予備的計算に助力下さった本研究室卒業生伊藤聡 (現: NEC K.K.), 鈴木隆夫 (現: シャープ K.K.) の両君に感謝します。この数値計算は, 東北大学大型計算機センター AC OS 6 S1000 システムによって実行された。

参 考 文 献

- 1) J. C. Phillips, Phys. Rev. Lett. **27** (1971) 1197.
- 2) S. Minomura and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids **23** (1962) 451.
- 3) K. Takemura, S. Minomura and O. Shimomura, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 1772.
- 4) H. Olijnyk and W. B. Holzapfel, Phys. Lett. **99A** (1983) 381.
- 5) K. Ebina and T. Nakamura, Phys. Rev. **B32** (1985) 2614.
- 6) T. Soma and T. Umenai, Phys. Stat. Sol. (b) **78** (1976) 229.
- 7) T. Soma, J. Phys. **C11** (1978) 2681.
- 8) 相馬俊信・加賀屋弘子, 物性研究 **42** (1984)9.
- 9) J. C. Jamieson, Science **139** (1963) 762 and 845.
- 10) V. Heine and R. O. Jones, J. Phys. **C2** (1969) 719.
- 11) T. Soma, J. Phys. **C11** (1978) 2669.

- 12) T. Soma, Phys. Stat. Sol. (b) **86** (1978) 263.
- 13) T. Soma and H. Matsuo Kagaya, Phys. Stat. Sol. (b) **119** (1983) 547.
- 14) P. Lloyd and C. A. Sholl, J. Phys. C2 (1968) 1620.
- 15) T. Soma, Physica **97B** (1979) 76.
- 16) T. M. Yeremenko and Ye. V. Zarochentsev, Phys. Met. Metall. **52** (1981) 1.
- 17) P. Vashishta and K. S. Singwi, Phys. Rev. **B6** (1972) 875.
- 18) A. K. McMahan and J. A. Moriarty, Phys. Rev. **B27** (1983) 3235.
- 19) R. J. Needs and R. M. Martin, Phys. Rev. **B30** (1984) 5390.
- 20) K. J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. **B31** (1985) 7819.
- 21) S. M. Sharma and S. K. Sikka, J. Phys. Chem. Solids **46** (1985) 477.
- 22) W. Andreoni and K. Maschke, Phys. Rev. **B22** (1980) 4816.
- 23) S. Froyen and M. L. Cohen, Phys. Rev. **B28** (1983) 3258.
- 24) N. E. Christensen, Phys. Rev. **B33** (1986) 5096.
- 25) N. E. Christensen and O. B. Christensen, Phys. Rev. **B33** (1986) 4739.
- 26) H. G. Drickamer, Rev. Sci. Instrum. **41** (1970) 1667.
- 27) G. J. Piermarini and S. Block, Rev. Sci. Instrum. **46** (1975) 973.
- 28) H. T. Hall, L. Herril and J. D. Barnett, Science **146** (1964) 1297.
- 29) K. Takemura and K. Syassen, Solid State Commun. **44** (1982) 1161.
- 30) F. W. Averill, Phys. Rev. **B4** (1971) 3315.
- 31) D. W. McWhan, G. Parisot and D. Bloch, J. Phys. **F4** (1974) L69.
- 32) A. K. McMahan, Phys. Rev. **B17** (1978) 1521.