

A-15 化合物のマルテンサイト変態と超伝導転移

京大・理 松下 栄子

(1979年2月16日受理)

§ 1. 序 論

A-15 結晶構造の金属間化合物は、現在知られた中で一番高い超伝導転移温度 T_c を示す。これらのうち多くは、 V_3Si ($T_c \sim 17$ K, $T_m \sim 21$ K) や Nb_3Sn ($T_c \sim 18$ K, $T_m \sim 45$ K) のように、 T_c より少し高温 T_m でマルテンサイト変態を起こす。つまり、面心にある遷移金属原子から成る 3 方向の直交した 1 次元鎖のうち、2 つの鎖上の原子が各組を作って反対方向に動くことにより、元の立方晶系の単位胞が歪んで正方晶系になる。A-15 化合物は、 T_c の高い物質に特有の格子不安定性を示し、弾性定数 $c_{11} - c_{12}$ のソフト化を出発点として構造相転移するのであるが、その他、横波フォノンのソフト化や、帯磁率, knight shift, 低温での電子比熱の異常な温度変化等、多くの特異性を示す。特異性と T_c との間には強い相関があり、一般に特異性が大きいほど T_c も高い。そこで、このミクロな原因を解明すべく多くの研究がなされてきたが、フェルミ準位での異常に大きい状態密度のピークの存在が鍵を握っている。 T_c を決める電子-フォノン相互作用の強さを表わす λ は McMillan¹⁾ に従って、

$$\lambda = \frac{N(0) \langle I^2 \rangle}{M \bar{\omega}^2} \quad (1-1)$$

で与えられるが、Terakura²⁾ によると、フォノンのソフト化による $\bar{\omega}^2$ の減少は約 30% で、効果としては小さいということなので、フォノン異常をもたらす T_c を高くしているのは d 電子によるフェルミ準位での状態密度 $N(0)$ の鋭いピークだという観点から研究を進める。

マルテンサイト変態の機構については、band Jahn-Teller 効果で説明する Labbé-Friedel モデル³⁾ と Peierls CDW 効果で説明する Gorkov モデル⁴⁾ の 2 説があって今のところ統一見解がないので、Bhatt⁵⁾ 流に両方の効果の混合と考える。一応 Bhatt を支持する理由は Mattheiss⁶⁾ の APW-LCAO バンド計算の結果に基づく次の事実による。まず、どちらのモデルでも Mattheiss の計算を満足するバンドは描けない。A-15 化合物

松下栄子

共通に見られる $N(0)$ の鋭いピークを分析して原因の約 50 % を占める $\delta_1(x^2 - y^2)$ 軌道を用いると, tight binding 近似によるバンド計算で大まかなバンドの様子が見えてくる。これによると, 鋭いピークはフェルミ準位付近の 2 つのバンドが作る 2 つの鞍部点 (Γ -X 線上と M 点) の結合によると考えられ, フェルミ準位の位置を Γ 点とも X 点とも置きがたい。また X 点での縮退は A-15 化合物の構造の対称性によるものであるから Gor'kov モデルも捨てがたく, 状態密度の極めて大きな変化を理論づける Labbe-Friedel モデルとの複合モデルの立場をとる。この 3 次元モデルの利点は, $[1\bar{1}0]$ 方向の振動をもつフォノンのソフト化が k 空間でブリルアン・ゾーンの境界の約半分までに広がっているという実験事実⁷⁾ から導かれる, 低温での相関距離の短かさを説明できるモデルだ⁸⁾ ということである。以前, Gor'kov モデルの立場で Peierls 的ギャップと BCS 超伝導ギャップとの競合を弱結合近似で論じたものに Bilbro と McMillan の研究⁹⁾ があり, Gor'kov モデルを支持するものと考えられていた。本論文では, Bhatt のような複合モデルの立場でも マルテンサイト変態と超伝導転移との競合が同様に起こることを示す。以下 $T = 0$ に限って議論を進めることにする。§ 2 で弱結合近似の範囲内で定性的議論を行い, § 3 で強結合近似に補正する一手段として状態密度のエネルギー変化を入れ, band Jahn-Teller 効果の重要性を示す。§ 4 で, § 3 のモデルを用いた数値計算を示し予想できる結論を述べる。

§ 2. 一般論

複合モデルの扱い方としては, フェルミ面自体が幾つもの性質を持つ部分から成ると仮定し, $N(0)$ を, Jahn-Teller 効果に寄与する部分 $N_2(0)$, Peierls 効果に寄与する部分 $N_1(0)$ といずれにも寄与しない部分 $N_0(0)$ に分ける。格子歪み及び電子エネルギーの歪みを W , BCS ギャップを Δ , 化学ポテンシャル μ から測ったエネルギーを ξ とすると, $T = 0$ における系のエネルギーは次のように書ける。

$$F(\Delta, W) = \frac{W^2}{V_P} + \int d\xi [D_1(\xi) \left\{ \xi - \frac{\xi^2 + W^2}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2 + W^2}} \right\} + D_2(\xi) \left\{ \xi - \frac{\xi^2}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \right\}] - \frac{V_{\text{BCS}}}{4} \left[\int d\xi \left\{ D_1(\xi) \frac{\Delta}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2 + W^2}} + D_2(\xi) \frac{\Delta}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \right\} \right]^2 \quad (2-1)$$

第 1 項は格子変形に伴う弾性エネルギー，第 2 項は電子の運動エネルギー，第 3 項はフォノンを媒介とする電子間引力を表わす。ただし，

$$D_1(\xi) = N_1(\xi) \quad (2-2)$$

$$D_2(\xi) = N_0(\xi) + N_2(\xi, W) \quad (2-3)$$

である。弱結合近似の範囲内で定性的傾向を見る。BCS 相互作用は V_{BCS} (一定) と置

く。状態密度は具体形に固定せず， $\pm E_B$ をバンドの端のエネルギーとし，鋭いピークをもつ微分可能ななめらかで対称的な関数と仮定する (図 1)。

相互作用は鎖内でのみ働くを考える。バンドは W だけずれた 2 重縮退と $-2W$ ずれたものとの分裂する。

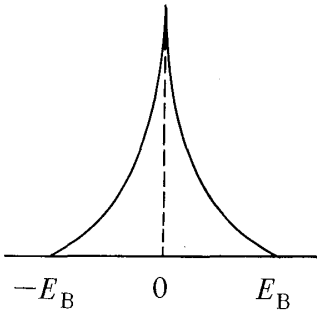


図 1

$$\begin{aligned} D_2(\xi) &= N_0(\xi) + \frac{2}{3} N_2(\xi + \mu - W) + \frac{1}{3} N_2(\xi + \mu + 2W) \\ &\approx N_0(\xi) + N_2(0) + N_2''(0)W^2 + \frac{1}{4} N_2^{IV}(0)W^4 + \dots \end{aligned} \quad (2-4)$$

Debye 振動数を ω_0 とすると，(2-1) 式を極小にする条件から Δ に関するギャップ方程式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta}{V_{\text{BCS}}} &= \Delta \left[N_1(0) \ln \frac{2\omega_0}{\sqrt{\Delta^2 + W^2}} + \left\{ N_0(0) + N_2(0) + N_2''(0)W^2 + \frac{1}{4} N_2^{IV}(0)W^4 \right\} \right. \\ &\quad \left. \ln \frac{2\omega_0}{\Delta} \right] \end{aligned} \quad (2-5)$$

高温相での全状態密度を $N_t(0)$ ，BCS ギャップを Δ_0 とすると，低温相での Δ は歪み W に依存して Δ_0 からずれるはずであり (2-6) 式を仮定する。

$$\frac{\Delta}{\Delta_0} = 1 - b_1 \left(\frac{W}{\Delta_0} \right)^2 + b_2 \left(\frac{W}{\Delta_0} \right)^4 + \dots \quad (2-6)$$

係数は (2-5) 式から得られる。

松下栄子

$$b_1 = \frac{N_1(0)}{2N_t(0)} - \frac{N_2''(0) D_0^2}{N(0)^2 V_{\text{BCS}}} \quad (2-7)$$

高温相で $\mu = 0$ ，つまりバンドの半分だけ電子が詰まっている場合を考えると，電子数一定の条件から低温相では W の 3 次から始まる形となる。

$$\mu = - \frac{N_2''(0)}{3N_2(0)} W^3 + \dots \quad (2-8)$$

以上を使ってエネルギーを書き直す。

$$F = \int_0^\infty 2N(\xi) \xi d\xi - \frac{N_t(0)}{2} D_0^2 + W^2 \left[\frac{1}{V_p} - 2N_2(0) - N_2''(0) D_0^2 \right. \\ \left. \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{N_t(0) V_{\text{BCS}}} \right) - N_1(0) \left(\frac{1}{N_t(0) V_{\text{BCS}}} + \ln \frac{E_B}{\hbar \omega_0} \right) \right] + O(W^3) \quad (2-9)$$

$T = 0$ でマルテンサイト変態を起こしているか否かは W^2 の係数を見ればよく，判定式は次のようになる。

$$\frac{1}{V_p} \leq 2N_2(0) + \frac{N_2''(0) D_0^2}{2} \left(1 + \frac{2}{N_t(0) V_{\text{BCS}}} \right) + N_1(0) \left(\frac{1}{N_t(0) V_{\text{BCS}}} + \ln \frac{E_B}{\hbar \omega_0} \right) \quad (2-10)$$

右辺第 1 項と第 2 項が Jahn - Teller 効果から生じた項で，電子が低い方のバンドに再配列したことによる電子エネルギーの得を表わす。右辺第 3 項が Peierls 効果から生じた項で，X 点で CDW のギャップができて同じく電子エネルギーの低下を示す。これらはバンドの分裂あるいはギャップの存在により生じた弾性エネルギーというエネルギーの損を表わす左辺と競争して相転移（この場合 1 次）を起こすか否かを決める。この判定式は Gorkov モデルを使った Bilbro - McMillan の結果を特別の場合として含んでいる。ピークの高さが高いほど分裂の効果は大きく，マルテンサイト変態は起こりやすい。一方，分裂によるフェルミ面での状態密度の減少は超伝導にとって不利な条件であるが，常伝導状態よりエネルギー的に得をする分（右辺第 2 項）だけ弾性エネルギーへの加担

がある。($N_2''(0) < 0$) この様子は Bilbro - McMillan に習って図 2 に示されている。

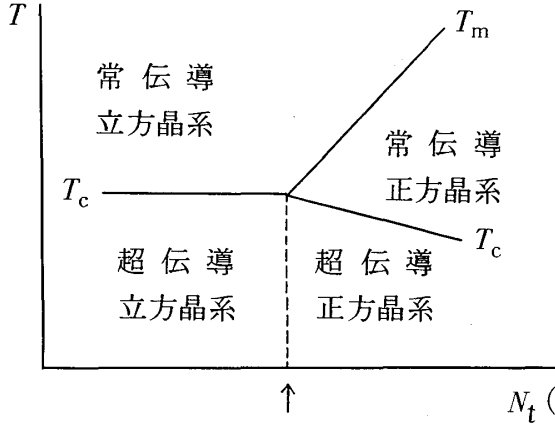


図 2

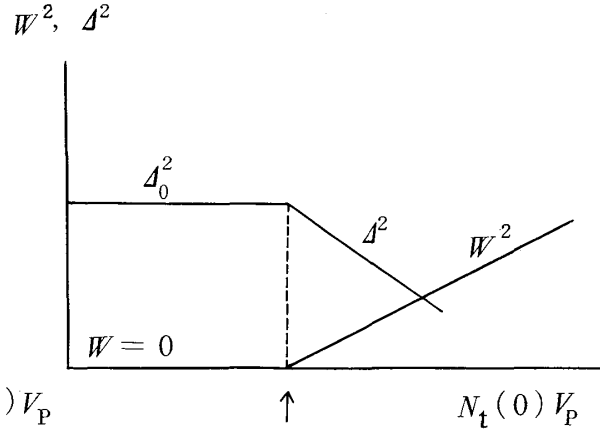


図 3

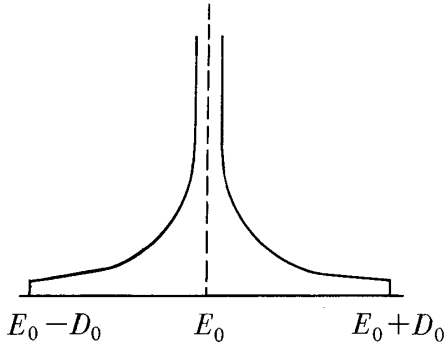
W や D と T との関係は Bilbro - McMillan によって示されているが、 $T = 0$ に注目すると、図 3 のように W^2 は V_P と共に増加し、逆に D^2 は D_0^2 から減少することが予想される。ただし、図 2, 3 において相転移の起こる V_P の臨界値は、

$$\left(\frac{1}{N_t(0)V_P} \right)_c = \left\{ 2 \frac{N_2(0)}{N_t(0)} + \frac{N_2''(0)}{2N_t(0)} D_0^2 \left(1 + \frac{2}{N_t(0)V_{BCS}} \right) \right\} + \frac{N_1(0)}{N_t(0)} \left(\frac{1}{N_t(0)V_{BCS}} + \ln \frac{E_B}{\hbar\omega_0} \right) \quad (2-11)$$

で与えられる。

§ 3. 具体的なモデル

§ 2 での一般論では超伝導の効く部分の状態密度を一定値と仮定したが、ピークが鋭い場合この近似は悪いので、エネルギー依存性を入れるため具体的なモデルを採用する。フォノンのソフト化はここでは扱わず、 V_{BCS} は一定値のままにしておく。状態密度としては、Labbe - Friedel モデルを対称形にして鋭いピークによる band Jahn - Teller 効果を強調し、Bhatt のモデルに類似したものをつくる。(図 4)



$$n(E) = \begin{cases} B(E - E_0)^{-\frac{1}{2}} & (E > E_0) \\ B(E_0 - E)^{-\frac{1}{2}} & (E < E_0) \end{cases} \quad (3-1)$$

図 4

B は規格化定数, E_0 , $E_0 \pm D_0$ はそれぞれバンドの中心, 端のエネルギーとする。電子-フォノン相互作用の強さから考えて μ は E_0 のすぐ近くにあるので, $\hbar\omega_0$ は十分大きい値と考えられ, Labbé - Barišić - Friedel¹⁰⁾に習って積分の上限を ∞ まで延長する。次の(3-2)式で無次元量 η を定義すると, η の関数として(3-3)~(3-5)が定義できる。

$$\eta \equiv - \frac{\mu - E_0}{\Delta} \quad (3-2)$$

$$H(\eta) \equiv \int_0^\infty (x^2 + \eta) \left[1 - \frac{x^2 + \eta}{\sqrt{(x^2 + \eta)^2 + 1}} \right] dx \quad (3-3)$$

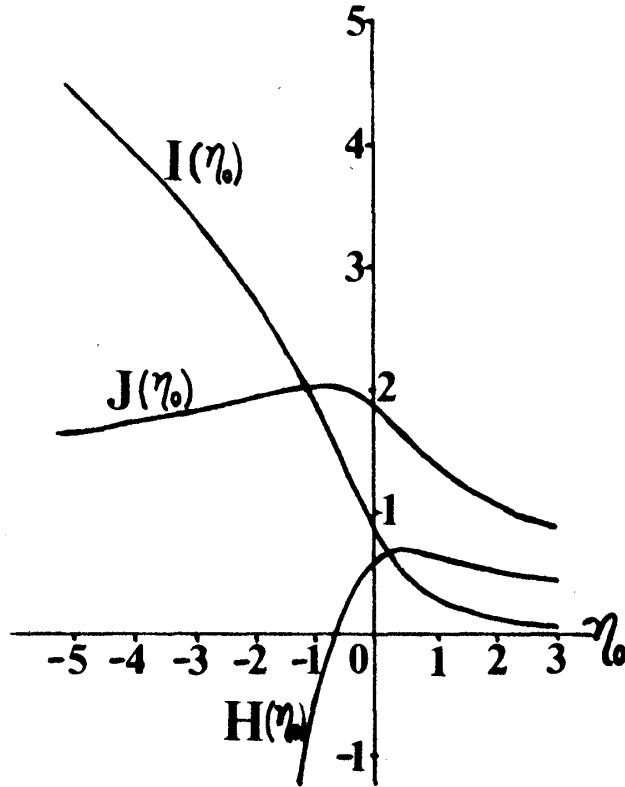
$$I(\eta) \equiv \int_0^\infty \left[1 - \frac{x^2 + \eta}{\sqrt{(x^2 + \eta)^2 + 1}} \right] dx \quad (3-4)$$

$$J(\eta) \equiv \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{(x^2 + \eta)^2 + 1}} dx \quad (3-5)$$

$H(\eta)$, $I(\eta)$, $J(\eta)$ の η 依存性を図5に示す。これらを使って, エネルギー, 電子数 Q , ギャップ方程式を表わす。

$$F(W, \Delta) = \frac{W^2}{V_P} + 4B[(E_0 - \mu)\sqrt{D_0} - \frac{1}{3}D_0^{\frac{3}{2}}] + 4B\Delta^2 H_e^*(\eta) - \frac{\Delta^2}{V_{BCS}} \quad (3-6)$$

図 5



$$Q = 4B \sqrt{D_0} + 4B \sqrt{A} \cdot I_0^*(\eta) \quad (3-7)$$

$$\sqrt{A} = 2BV_{\text{BCS}} \cdot J_e^*(\eta) \quad (3-8)$$

ここで $H^*(\eta)$, $I^*(\eta)$, $J^*(\eta)$ は正方晶系での関数を表わし, 一般に $G^*(\eta)$ と書く
と立方晶系での $G(\eta)$ とは次式で関係づけられる。

$$G^*(\eta) = \frac{2}{3}G\left(\eta + \frac{W}{A}\right) + \frac{1}{3}G\left(\eta - 2\frac{W}{A}\right) \quad (3-9)$$

また, 偶関数 $G_e(\eta)$ と奇関数 $G_o(\eta)$ はそれぞれ次のように定義してある。

$$G_e(\eta) \equiv \frac{1}{2} [G(\eta) + G(-\eta)] \quad (3-10)$$

$$G_o(\eta) \equiv \frac{1}{2} [G(\eta) - G(-\eta)] \quad (3-11)$$

今, $\mu = E_0$ の特別の場合を考えるなら, $I_0^*(\eta)$ の η に関する Taylor 展開と Q 一定の
条件から η の W 依存性がわかる。

松下栄子

$$\eta = \frac{1}{3} \cdot \frac{I'''(0)}{I'(0)} \left(\frac{W}{A} \right)^3 + \dots \quad (3-12)$$

また同様に, $J_e^*(\eta)$ と (3-8) 式から

$$\frac{\sqrt{A}}{\sqrt{A_0}} = 1 + \frac{J''(0)}{J(0)} \left(\frac{W}{A} \right)^2 + \frac{1}{4} \frac{J'''(0)}{J(0)} \left(\frac{W}{A} \right)^4 + \dots \quad (3-13)$$

を得る。以上から最終的に系のエネルギーが得られる。

$$F = -\frac{4}{3} B D_0^{\frac{3}{2}} + 4 B A_0^{\frac{3}{2}} H(0) - \frac{A_0^2}{V_{\text{BCS}}} + W^2 \left[\frac{1}{V_P} + \frac{4 B H(0)}{\sqrt{A_0}} \right. \\ \left. \left\{ \frac{3 J''(0)}{J(0)} + \frac{H''(0)}{H(0)} \right\} - \frac{4}{V_{\text{BCS}}} \frac{J''(0)}{J(0)} \right] + O(W^4) \quad (3-14)$$

相転移は 2 次である。判定式について, (2-10) 式で Peierls 効果の部分を除いた場合と比較すると § 2 での結論が正当化され, モデルの形は如実に影響してこない。 A_0 が大きくなると超伝導転移の方が起こりやすくなる。が, 同時に変形によるギャップの変化が入ってきて超伝導転移を押さえる働きをするし, 状態密度の低下が大きいほどマルチサイト変態は起こりやすい。このように band Jahn - Teller 効果は必ず存在し, Peierls 効果とは全然違う機構であるが協力的に W を作り, かつフェルミ面の電子をめぐって超伝導と排他的に働くことがわかったが, この理論の範疇では果たして Peierls 効果がどの程度貢献しているのか区別することは難しい。

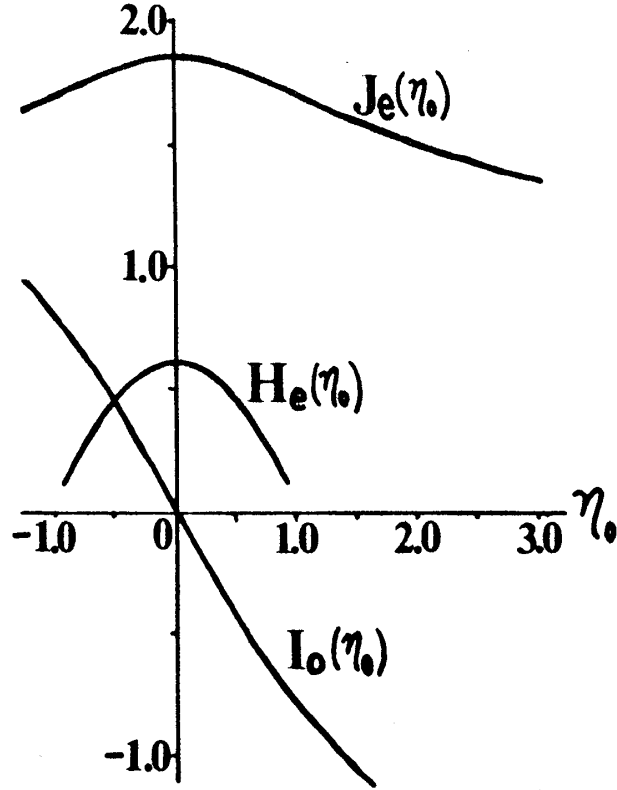
§ 4. 数値計算

$W=0$ のとき $H_e(\eta_0)$, $I_o(\eta_0)$, $J_e(\eta_0)$ と η_0 との関係を図 6 に示す。 $T_m > T_c$ や電子数一定の条件を満足するためには, (3-7), (3-8) 式から

$$J_e''(\eta) < 0, \quad I_o''(\eta) > 0 \quad (4-1)$$

が要求される。つまり, 歪み W に正負 2 通りの分裂があることを考えると, η_0 の存在領域を

図 6



$$-1.0 < \eta_0 < 1.0 \quad (4-2)$$

としておけば § 3 のモデルでも実験事実と矛盾しない結果が得られる。

$$\begin{aligned} Q_0 &= Q - 4B \sqrt{D_0} \\ &= 8B^2 V_{\text{BCS}} I_o^*(\eta) J_e^*(\eta) \end{aligned} \quad (4-3)$$

とおくと、 Q_0 はバンドの半分まで詰まった状態からの電子数の過不足分を表わす。無次元化して、

$$q_0 \equiv \frac{Q_0}{B^2 V_{\text{BCS}}} \quad (4-4)$$

とすると、 η と q_0 の関係は表 I で示される。 $\eta \geq 0$ は $W \geq 0$ に対応し、 μ の位置によって分裂の仕方が決まることになる。無次元量のパラメーターとして

$$z \equiv \frac{W}{\Delta} \quad (4-5)$$

を導入し、 Δ 、 W も無次元量で置きかえる。

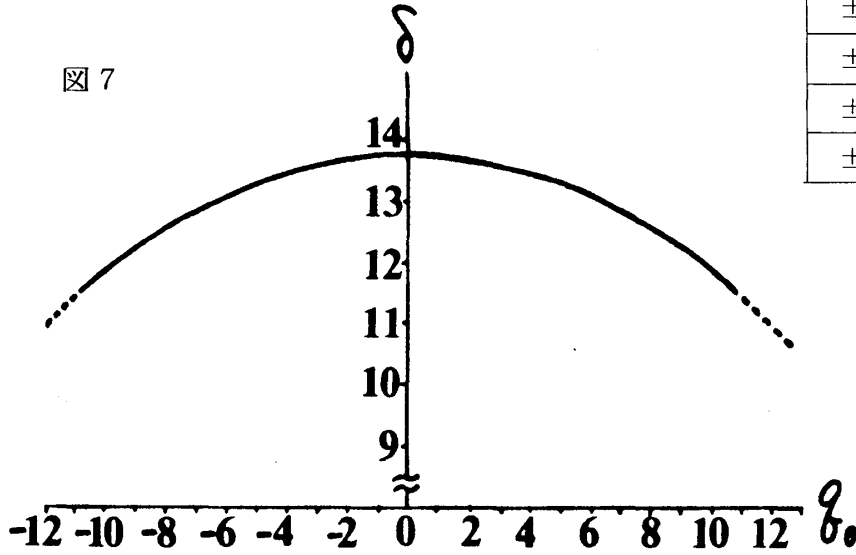
表 I

η	q_0
0.0	0.0
± 0.1	∓ 1.3703
± 0.2	∓ 2.7142
± 0.3	∓ 4.0069
± 0.4	∓ 5.2335
± 0.5	∓ 6.3780
± 0.6	∓ 7.4367
± 0.7	∓ 8.4088
± 0.8	∓ 9.2962
± 0.9	∓ 10.1064
± 1.0	∓ 10.8429

$$\delta \equiv \frac{A}{B^2 V_{\text{BCS}}^2} = 4 J_e^{*2}(\eta) \quad (4-6)$$

$$w \equiv \frac{W}{B^2 V_{\text{BCS}}^2} = 4 z J_e^{*2}(\eta) \quad (4-7)$$

δ と q_0 の関係を図 7 に示す。エネルギーの式(3-6)は次のようになる。



$$\begin{aligned} \mathcal{F}(w) &\equiv \frac{F(W, A)}{B^4 V_{\text{BCS}}^3} \\ &= -\frac{4}{3} \left(\frac{\bar{N}}{8 B^2 V_{\text{BCS}}} \right)^3 + \frac{V_{\text{BCS}}}{V_P} w^2 + F_1 + \frac{2\bar{N}}{B^2 V_{\text{BCS}}} \cdot F_2 \quad (4-8) \end{aligned}$$

ただし、 d -バンドのつくる状態数を $\bar{N}$ とし、 F_1 、 F_2 はそれぞれ次のとおりである。

$$\begin{aligned} F_1 &= -\delta^2 + 4 \delta^{\frac{3}{2}} H_e^*(\eta) \\ &= 16 \cdot J_e^{*3}(\eta, z) \{ 2 H_e^*(\eta, z) - J_e^*(\eta, z) \} \quad (4-9) \end{aligned}$$

$$F_2 = \frac{1}{4} \delta \cdot \eta$$

$$= \eta \cdot J_e^{*2}(\eta, z) \quad (4-10)$$

(4-8) 式の第1項は定数項である。 F_2 の値は非常に小さく (図8右下), 最後の項が効くのは V_{BCS} が非常に弱い, あるいは弾性定数が非常に小さい場合に限られ, 歪むほどエネルギー的に得をする。この状態では超伝導が起こらずにマルテンサイト変態のみ起こっており, Jahn - Teller 効果だけ作用している。これは有限温度でないと実現しない状態であり, $T = 0$ を扱っている本論文の範疇では F_2 の項を無視して考える。代表的な例として $q_0 = 0, 10.0$ の各場合について

$$\mathcal{F}_{\text{imp}} = \frac{V_{\text{BCS}}}{V_{\text{P}}} w^2 + F_1 \quad (4-11)$$

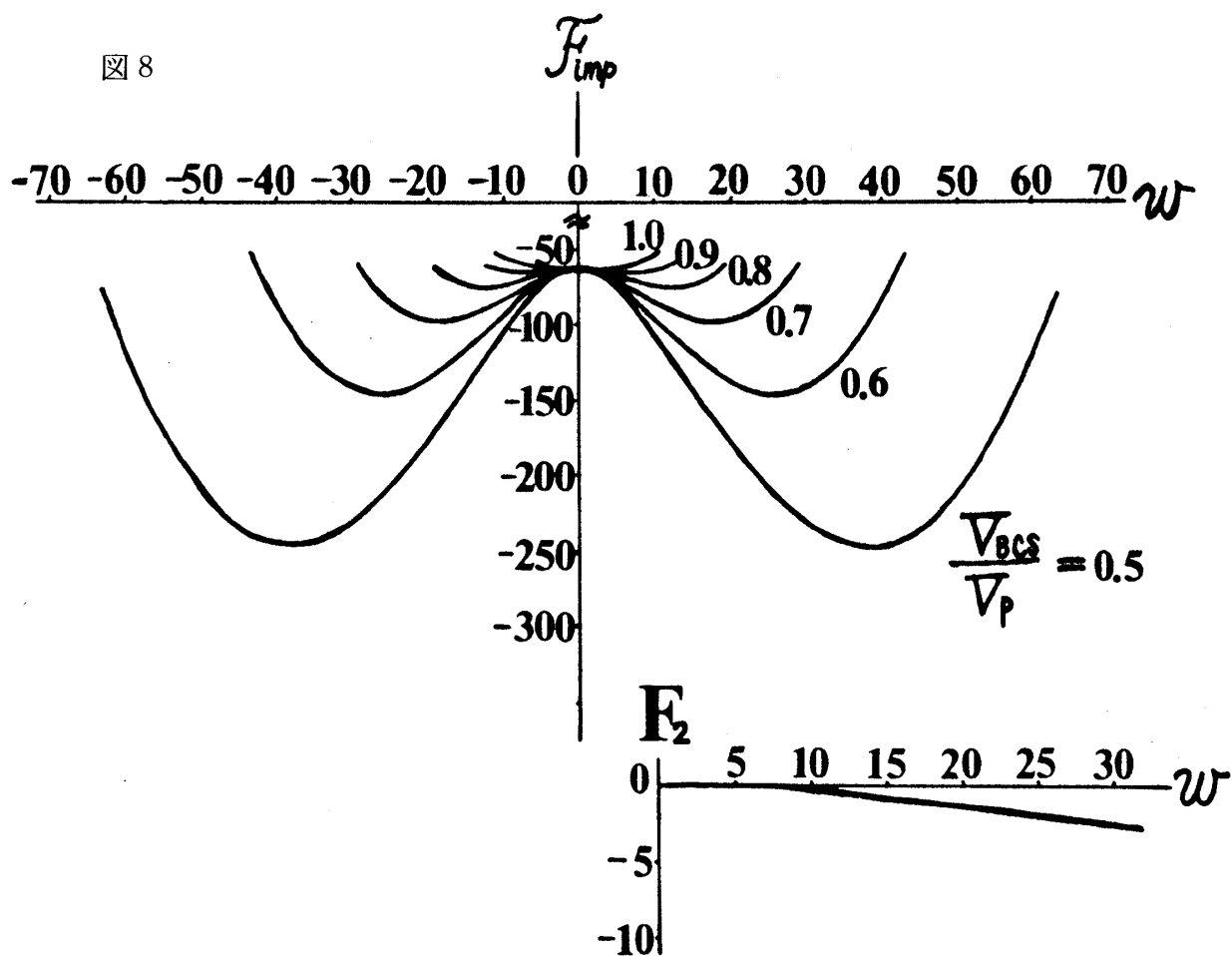
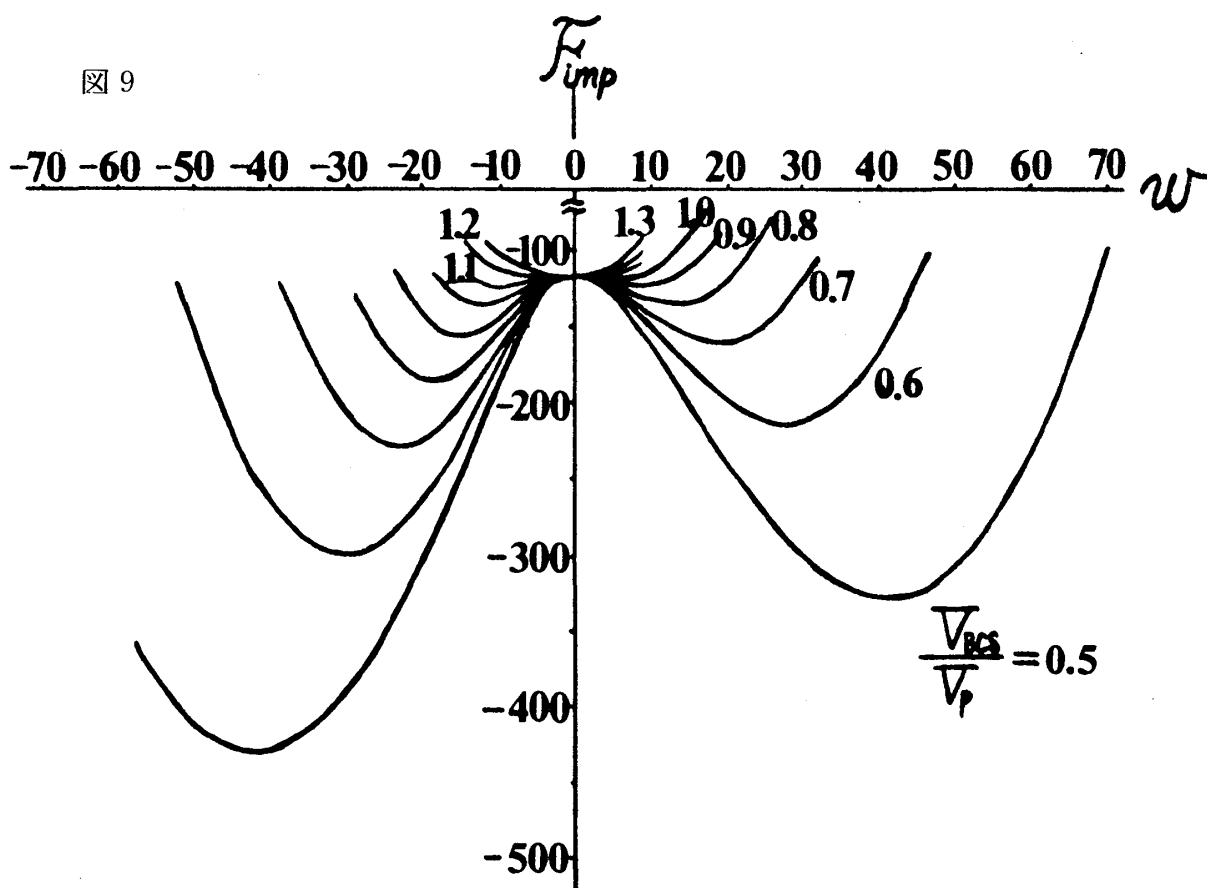


図 9



を w の関数で描いてある。(図 8, 9) 相転移は $q_0 = 0$ の場合のみ 2 次で, その他の場合は 1 次である。マルテンサイト変態を起こす臨界値としての V_{BCS}/V_P の値を α_c とすると, $V_{\text{BCS}}/V_P > \alpha_c$ のときは, BCS 相互作用が強い, あるいは弾性定数が大きい場合で, 歪むとエネルギー的に損であるからマルテンサイト変態を起こさず超伝導転移のみ起こす。つまり図 2 の左半分に相当する。 $V_{\text{BCS}}/V_P < \alpha_c$ のときは図 2 の右半分に相当し, ある歪み w の所でエネルギーの極小値をもちマルテンサイト変態を起こす。温度を下げるとやがて超伝導転移をする。 $T = 0$ では当然超伝導状態であるが, 電子の取り合いにより $V_{\text{BCS}}/V_P > \alpha_c$ の場合より Δ の値は小さくなる。図 10 に, w^2, δ^2 の V_P 依存性を示したが, § 2 の予想と異なり linear でないのは w の高次項が効いているためである。 α_c の値は q_0 と共に変化し, その様子が表 II にあげてある。 μ がバンドの中央に近いほどマルテンサイト変態を押さえやすく, 従って図 2 から T_c がより高いことが予想される。A-15 化合物の T_c を上げるにはマルテンサイト変態を起こさないようにすればよいわけであるが, それ以上の議論は今のところできない。この拙論が何かの参

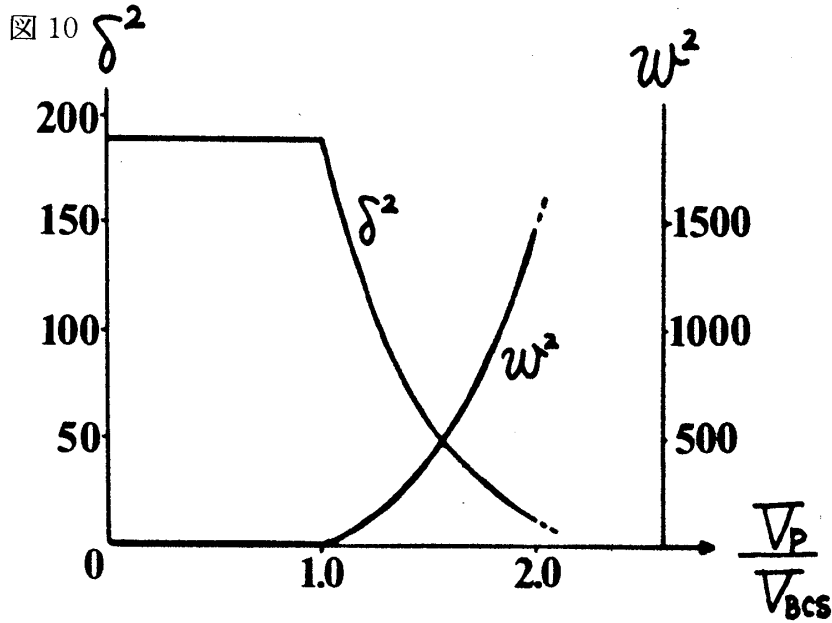


表 II

q_0	α_c
- 10	1.2
$\vdots$	$\vdots$
- 6	1.1
$\vdots$	$\vdots$
0	1.0
$\vdots$	$\vdots$
6	1.1
$\vdots$	$\vdots$
10	1.3

考になれば幸いである。

最後に、有益な議論、助言を賜った松原武生先生に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) W. L. McMillan, Phys. Rev. 167 ('68), 331.
- 2) 寺倉清之, 日本物理学会誌 33 ('78) No. 9, 751.
- 3) J. Labbé and J. Friedel, J. Phys. Radium 27 ('66), 708.
- 4) L. P. Gor'kov, JETP Lett. 17 ('73), 379; Sov. Phys. JETP 38 ('74), 830.
- 5) R. N. Bhatt, Phys. Rev., B16 ('77), 1915.
- 6) L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B12 ('75), 2161.
- 7) J. D. Axe and G. Shirane, Phys. Rev. B8 ('73), 1965.
- 8) R. N. Bhatt and P. A. Lee, Phys. Rev. B16 ('77), 4288.
- 9) G. Bilbro and W. L. McMillan, Phys. Rev. B14 ('76), 1887.
- 10) J. Labbé, S. Barišić, and J. Friedel, Phys. Rev. Lett. 19 ('67), 1039.