「 V_3Al-V_3Si , V_3Al-V_3Ga , V_3Al-V_3Ge , V_3Al-V_3Sn , V_3Al-V_3Sb 系の超伝導遷移温度」

内 田 満 夫・堀 内 健 文

神戸製鋼所, 浅田基礎研究所 神戸市灘区五毛字丸山

(1971年1月18日受理)

“Superconducting Transition Temperature in the Pseudo-Binaries V_3Al-V_3Si , V_3Al-V_3Ga , V_3Al-V_3Ge , V_3Al-V_3Sn and V_3Al-V_3Sb ”

Mitsuo UCHIDA and Takefumi HORIUCHI

Asada Fundamental Research Laboratory, Kobe Steel
Aza-Maruyama, Gomo, Nada-ku, Kobe-shi

(Received Jan. 18, 1971)

The superconducting transition temperatures and lattice parameters are measured for the pseudo-binaries between V_3Al with bcc structure and V_3Si , V_3Ga , V_3Ge , V_3Sn , V_3Sb with β -W structure. By evaluation of the results, $4.84 \pm 0.02 \text{ \AA}$ is obtained as the presumed lattice parameter of V_3Al with β -W structure. But the superconducting transition temperature of that is not certainly determined.

1. 緒 言

Vと非遷移元素との化合物には β -W (A 15) 型構造をとるものが多く、超伝導遷移温度 T_c の高いものが少なくない^{1)~4)}。しかし V と Al の合金 V_3Al は bcc 型構造の固溶体で β -W 型化合物をつくらない。これを β -W 型構造に結晶化させることができれば高い T_c を持つであろうことが、最近 Matthias によって指摘された⁵⁾。これは Matheiss による β -W 型構造を仮定した V_3Al のエネルギーバンドの計算から⁶⁾、それが同じ β -W 型構造をもち T_c の高い V_3Ga のエネルギーバンドと、形が類似していることから十分考えられることである。

V_3Al を β -W 型構造に結晶化させて、 T_c を測定しようとの試みもなされており⁷⁾¹⁰⁾、実際に β -W 型構造を同定したとの報告もあるが⁹⁾、試料作製の方法に疑問が残っているようである。ここでは V_3Al と β -W 型の V_3Si , V_3Ga , V_3Ge , V_3Sn , V_3Sb との擬二

元系合金について、 T_c と格子定数の変化を調べ、それから V_3Al が β -W 型構造をとった場合にどれくらいの T_c をもつかを検討した。

2. 実験方法

原料元素の粉末あるいは細粒の所要量を配合、秤量し、数分間混合操作を行なったのち圧縮成型した。試料の全量はそれぞれ約 2g で、圧縮後の形状はだいたい $6\text{mm}\phi \times 10\text{mm}l$ である。これを Ar ガス雰囲気の中でアーク溶解した。 Ar ガスは Zr 合金のゲッターで精製したものを使用し (露点 -70°C)、封入圧力は 50 cmHg である。溶解電流は 200 A、時間は約 10sec、これを表裏計 2 回行なった。溶解中の蒸発による試料の損失はほとんどなかった。

アーク溶解した試料は、バイコール管中に精製 Ar と共に封入し、 $1,000^\circ\text{C}$ で 48 hr. 以上、均質化のための熱処理を行なったのち空冷した。試料の組成分析は行わず、結果はすべて始めの配合量によって示す。

超伝導遷移温度 T_c の測定はインダクタンス法によった。温度計は Allen-Bradley 社製のカーボン抵抗を液体 He, Pb の T_c , 液体 H_2 の三定점에서較正したものを使用した。

格子定数の測定は、東芝X線回折装置のディフラクトメーターにより行なった。各回折線から得られる格子定数 a を回折角 θ に対してプロットし、各点を結んだなめらかな曲線を $\theta=90^\circ$ に補外して得られる値を格子定数の最確値とした。

3. 実験結果および考察

調べた5つの系について a と T_c の変化をまとめたのが Fig. 1, Fig. 2 である。これらの擬二元系はすべて共晶型の相図をつくっていると思われる、bcc 相 (V_3Al 側), β -W 相 (V_3X 側) の各単相域と、それらが共存する二相域をもっている。各単相域ではそれぞれ Al が X と、 X が Al と置換することによって a は連続的に変化するが、二相域では両相の a はほぼ一定値を保つ。測定された T_c は β -W 相のもので、bcc 相は 4.2K 以上では超伝導性を示さなかった。 β -W 相内では T_c は a と共に連続的に変化するが、二相域内では T_c は a と同じように一定値を保つ。 β -W 単相域と二相域の相境界部分で、 a と T_c 変化に明確な不連続性を欠くのは、熱処理温度、時間などの条件が不十分なため、試料が完全な平衡状態に至っていないためと思われる。超伝導遷移は巾をもっているが、遷移の開始点と遷移の中点とはほとんど差がないので、前者を T_c として曲線で結んでいる。

3.1 β -W 型 V_3Al の格子定数 a

β -W 相への Al の固溶限はかなり大きく β -W 相の a は Al の固溶により Fig. 1 に示すように大きく変化する。各系の β -W 単相域内の a を $x=0$ に補外するとだいたい $4.84\text{\AA}$ に収束する。これは Müller¹¹⁾ が第三元素として Si, Ga, Ge, Sb の4種類をとりあげ、著者らと同じ手法で推定した β -W 型 V_3Al の a $4.85\text{\AA}$ と、また Luo ら⁹⁾ が As, Ge, Au をとりあげて予想した値 $4.84\text{\AA}$ などと非常によく一致している。

Geller¹²⁾ と Pauling¹³⁾ は32種類の β -W 型金属間化合物の格子定数のデータから、 β -W 型結晶内で各原子が有する見かけの原子半径を考え、20種類の元素についてその値を求めている。これによれば、 $\pm 0.03\text{\AA}$ の確度で実際の β -W 型化合物の a を計算することができる。これによって V_3Al の a を計算すると、

Fig. 1 Lattice parameters in the pseudo-binaries V_3Al-V_3X .

Fig. 2 Superconducting transition temperatures in the pseudo-binaries V_3Al-V_3X .

Table 1 Comparison of lattice parameter and mean atomic volume for bcc and β -W phase of some compounds.

Compounds	bcc phase		β -W phase		References
	a (Å)	Volume/atom	a (Å)	Volume/atom	
Nb ₃ In	3.326	18.40	5.303	18.64 (+0.24)	14, 15
Nb ₃ Bi	3.327	18.41	5.320	18.82 (+0.41)	15
Mo ₃ Sn	3.165	15.85	5.094	16.52 (+0.67)	16
W	3.15	15.63	5.03	15.91 (+0.28)	17
V ₃ Al	3.054	14.24	4.926	14.94 (+0.70)	8
V ₃ Al	3.055	14.26	4.84 *	14.17 (-0.09)	the present work

* The predicted value in the present work.
The changes in mean atomic volume during transformation are given in parentheses.

Geller 方式で 4.804Å, Pauling 方式では 4.808Å の値を得た*。これは実験による推定値とほぼ計算の精度内で一致している。

Holleck⁸⁾ らは加圧焼結法によって V₃Al を製作し、これが β -W 型構造の相を含みその a が 4.926Å であることを報告している。また V₃Al と Nb₃Sn, V₃Sb, V₃Ge, V₃Si との擬二元系の a 変化も測定しており、V₃Al におけるそれらの補外値は 4.90Å であった。Holleck らの報告は試料製作上に問題点があり、実際に bcc 型の V₃Al が β -W 型構造に変態したのかどうかは疑問である^{11), 10)}。また試料への C, N, O などの混入の可能性もあることから、たとえ β -W 型への変態があるとしても、その a は純粋な V₃Al のものとはいくぶん違っていよう。

Table 1 に現在までに bcc 型から β -W 型への同素変態が確認されている Nb₃In^{14), 15)}, Nb₃Bi¹⁵⁾, Mo₃Sn¹⁶⁾, W¹⁷⁾ について、両相の格子定数と 1 原子あたりの平均体積を示した。Nb₃In, Nb₃Bi, Mo₃Sn は加圧焼結法によって、W は適当な酸素分圧中での蒸着によって β -W 相がつくられた。bcc 相, β -W 相のそれぞれの a 値より平均原子体積を計算すると、Holleck⁸⁾ らのデータも含めて bcc 相よりも β -W 相のほうがいづれも大きいことがわかる。すなわち bcc 相から β -W 相への変態がみられるものについて両相を

比較すると、bcc 相のほうが β -W 相にくらべてわずかではあるが密であるのが普通である。一方この実験で得られた補外値 4.84Å を使って β -W 型 V₃Al の平均原子体積を計算し bcc 相のそれと比較すると、他の化合物と違い両相の平均原子体積にはほとんど差が認められない。これは V₃Al の β -W 結晶化の困難性を何らかの形で示しているものと思われる。ちなみに筆者らは高温加圧による V₃Al の β -W 化を試みたが、40~80 Kbar, 1,000~1,500°C, 5 min~3 hr の条件下では変態は見られなかった。

以上 β -W 型 V₃Al の a の推定について種々の問題点をのべた。 β -W 単相域の a の実測値を補外して β -W 型 V₃Al の a を推定する方法に疑問がないとはいえないが、Müller や Luo らの結果との一致がよいことから、この方法によってほぼ妥当な値が推定できるものと思われる。その場合、補外曲線のひき方の任意性を考慮して 4.84±0.02Å を β -W 型 V₃Al の a の推定値とすることができよう。

3.2 β -W 型 V₃Al の T_c

Fig. 2 から、 β -W 単相域の T_c を単純に補外することによって β -W 型 V₃Al の T_c を推定することができないのは明らかである。T_c は物質の本質的な性質でその電子構造と深い関連をもっているものであるが、ここでは得られた結晶学的なデータをもとにして、経験則などを中心に種々の方法で T_c 予測の可能性を検討することにする。

Matthias¹⁸⁾ によれば T_c は経験的に

$$T_c \propto \frac{V_x}{M} f(n)$$

元素

合金, 化合物

$4 < x < 5$

$5 < x < 10$

で表わすことができ、元素、合金、金属間化合物を通じて、T_c の動きの目やすとすることができる。ここで V, M はそれぞれ平均原子体積、平均原子質量である。C は結晶構造に関係した係数である。f(n) は穀外価電子数 n によって変わる函数で、n=4.7, 6.5 付近に極大値をもっている²⁾。

ここでは β -W 単相域の T_c だけを考えることにすると、その場合 C は一定としてさしつかえない。また n は、とり扱った系については 4.5 から 5.0 であり、これは T_c のピーク近辺のごく狭い範囲内に限られて

* Geller および Pauling は Al の原子半径は計算していない。著者らはその後見つけられた β -W 型化合物の a を使って、Al をはじめ 13 種類の元素の有効原子半径をあらたに求めた。計算式については 26 頁の脚注を見よ。

いるので $f(n)$ の変化はそれほど大きくはないと考えられる。したがってここでは V と M だけに着目して T_c の動きを調べてみよう。

いま V の指数 x を 7, M としては単純な平均原子質量をとって, T_c と V^7/M との関係プロットしたのが Fig. 3 である。プロットした点は各系の β -W 単相域のもので, 曲線の端点が各系の $x=1$ の組成のものを示し, Al の content が増す方向に矢印をつけている。点のバラツキは大きく, 矢印もグラフ上のある特定の位置に集まるようすは見られない。また点の分布は負の勾配を示しており M あるいは V の T_c への寄与が V^x/M の形であるとする考え方に疑問が残る。

Matthias の表式における M , V の指数を, 単相域のデータを使って最小自乗法により求めると, T_c と M , V とは

$$T_c - \frac{1}{3.5} \propto MV^2$$

の形に書くことができる。すなわち V の増大は T_c を低くするようにはたらき, 格子の膨張が T_c の上昇に寄与するとする Matthias の考え方は V 系の β -W 化

Fig. 3 Superconducting transition temperatures in the pseudo-binaries V_3Al-V_3X as a function of V^7/M .

合物に関するかぎりあてはまらないことがわかる。 T_c と MV^2 との関係プロットしたものを Fig. 4 に示すが, 点のバラツキが Fig. 3 にくらべてそれほど小さくなったとは思われない。また各系の曲線の方がバラバラであることから, 多数の異なる系に対して最小自乗法を機械的に適用することが適当でないのかもしれない。

Matthias の経験則によってこれらの系を律することはできず T_c の推定は困難である。強い値を示すならば, Fig. 3, Fig. 4 のプロットから β -W 型 V_3Al の T_c はそれぞれ 6K, 13K とすることができよう。

Roberts²⁾ は平均原子体積, 1 原子あたりの平均価電子数 (n), 単位体積あたりの価電子数 (n') によって, 多くの β -W 型化合物の T_c をプロットしその分布にかなりの傾向のあることを示した。平均原子体積によるプロットは格子定数 (a) によるプロットと実質的に同じものであるから, ここでは a , n , n' によって T_c をプロットした。それを Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7 に示す。この中では Fig. 5 のプロットがもっとも点のバラツキが小さく 10K あたりが β -W 型 V_3Al の T_c にあたる²⁴⁾。Fig. 6, Fig. 7 とともに点の

Fig. 4 Superconducting transition temperatures in the pseudo-binaries V_3Al-V_3X as a function of MV^2 .

バラツキがかなり大きい。

Pesall¹⁹⁾らは NaCl 型の擬二元系の超伝導合金について、 a の計算値を測定値で割った商と T_c との間に相関関係のあることを見出した。Müller¹¹⁾は β -W 型 $V_3Al_{1-x}X_x$ の a_{calc} を

$$a_{calc} = \frac{4}{\sqrt{5}} \{R_0 + (1-x) \cdot R_{Al} + x \cdot R_x\}$$

によって計算し、これを実測値 a_{meas} で割った商 R と T_c とをプロットした結果かなりバラツキが小さく、ある曲線によく乗ることを示した。ここで R_V , R_{Al} , R_x はそれぞれ V, Al, X の原子半径である。 $x=1$ とおけば Geller¹²⁾の提出した β -W 型化合物の a の計算式と一致する*。Müller は R を, Pauling²⁰⁾の CN 12 半径 (coordination number 12 radii) を使って計算しており、これによって β -W 型の V_3Al が 17K 以上の T_c をもつ可能性がある結論している。

Müller と同じ方法でデータをプロットしたのが Fig. 8 である。今までに述べたどのプロットよりも点のバラツキが小さいことがわかる。CN 12 半径は多くの金属結晶の原子間距離のデータをもとにして計算された各元素の平均的な原子半径の値であり、これによる a の計算値を実測値で割った値 R は平均的な金属結晶からの β -W 型結晶の偏奇の度合、格子の圧縮の程度を示す目安とすることができよう。Fig. 8 の結果は T_c が格子の圧縮により下降し膨張により上昇する傾向を示している。格子体積の変化による T_c の変化の割合 $d \ln T_c / d \ln V$ を調べてみると¹⁶⁾で、これは高圧圧縮による β -W 型 Nb_3Sn , V_3Ga , V_3Si の T_c 変化から求めた値^{13¹⁾}と、あるいは Nb_3Sn に水素を侵入型に固溶させて格子を膨張させたときの T_c 変化から求めた値^{16²⁾}などとも定量的によく一

* β -W 型化合物 A_3B の最近接原子間距離は A-B 原子間のもので格子定数 a と $R_{A-B} = (\sqrt{5}/4) \cdot a$ の関係にある。Geller はこの最近接原子間距離が A, B 両原子の原子半径 R_A , R_B の和によって決まるとし

$$a = \frac{4}{\sqrt{5}} (R_A + R_B)$$

により β -W 型結晶中での原子半径を計算した。これに対し Pauling は、両原子の原子半径はその組成比に応じて a に寄与するとして

$$a = \frac{4}{\sqrt{5}} \left(\frac{3}{2} R_A + \frac{1}{2} R_B \right)$$

をつかった。

Fig. 5 Superconducting transition temperatures in the pseudo-binaries V_3Al - V_3X as a function of lattice parameter.

Fig. 6 Superconducting transition temperatures in the pseudo-binaries V_3Al - V_3X as a function of the average number of valence electrons per atom.

Fig. 7 Superconducting transition temperatures in the pseudo-binaries V_3Al-V_3X as a function of the average number of valence electrons per unit volume.

Fig. 8 Superconducting transition temperatures in the pseudo-binaries V_3Al-V_3X as a function of R .

致している。Fig. 8 のプロットからは β -W 型 V_3Al の T_c は 17K あたりになる。

種々の方法によって推定した β -W 型 V_3Al の T_c を Table 2 にまとめた。どれによっても T_c の確実な推定はできず、その値は 7K から 17K にわたっている。いずれのプロット方法によっても点のバラツキは小さくなく、しかも各系の曲線の方向が一定でない。もしプロットの方法が適当であれば、 T_c はかなり一義的にある何らかの曲線にのるはずであるが、そうでないことからこれらの T_c の推定の仕方には問題が残る。

Table 2 Presumption of the superconducting transition temperature of V_3Al with the β -W structure.

Correlation	T_c
$T_c \propto \frac{V}{M}$	about 6K
$T_c - 3\frac{1}{2} \propto MV^2$	about 13K
T_c vs a (lattice parameter)	about 10K
T_c vs n (average number of valence electrons per atom)	above 6K
T_c vs n' (average number of valence electrons per unit volume)	below 11K
T_c vs R (a_{calc}/a_{meas})	about 15K

T_c と a や原子間距離や結晶構造などの巨視的な物理量との関連が明らかになれば、高 T_c 物質の発見のための大きな手がかりとなる。しかし実際は超伝導現象は本質的に電子構造や電子と結晶格子との相互作用に起因しており、 T_c の高低はエネルギーバンドの形状のみならず格子のフォノンスペクトラムに強く依存する²³⁾。したがってそれらの量をより忠実に反映する巨視的物理量と T_c とを関連づけることが今後の課題である。それによって確実な T_c の推定と高 T_c 物質発見の可能性が生まれよう。

4. 結 言

bcc 型の V_3Al と β -W 型の V_3Si , V_3Ga , V_3Ge , V_3Sn , V_3Sb との擬二元系合金について T_c と a の変化を検討した結果、 V_3Al を β -W 型構造に結晶化させた場合の格子定数 a の推定値として

$$a = 4.84 \pm 0.02 \text{ \AA}$$

の値を得た。 T_c については確実な推定法がない。 T_c を正確に推定するには、電子構造とフォノンスペクトラムをより忠実に反映する物理量を見出し、それを T_c と関連づけることが必要である。

参 考 文 献

- 1) B.T.Matthias, T.H.Geballe and V.B.Compton : Rev. Modern Phys. **35** (1963), 1.
- 2) W.B.Roberts : *Progress in Cryogenics* (Academic press, New york, 1964), Vol. 4, P. 159.
- 3) M.V.Nevitt : *Intermetallic Compounds* (John Wiley & Sons, New York. London. Sydney, 1967) P. 217; B.W.Roberts : *ibid.* P. 581.
- 4) 土井, 工藤, 三谷 : 日本金属学会会報 **6** (1967), 123.
- 5) B.T.Matthias, T.H.Geballe, L.D.Longinotti, E.Corenzwit, G.W.Hull, R.H.Willens and J.P.Maita : Science **156** (1967), 645.
- 6) L.F.Mattheiss : Phys. Rev. **138** (1965), A 112.
- 7) N.E.Alekseevskii, N.Mihailov : Jetf Pisima Redaktsiyu **6** (1967), 584.
- 8) H.Holleck, F.Benesovsky und H.Nowotny : Monatsh. Chem. **94** (1963), 477.
- 9) H.L.Luo, E.Vielhaber and E.Corenzwit : Z.Phys. **230** (1970), 443.
- 10) I.I.Kornilov and N.M.Matvejeva : Dokl. Akad. Nauk SSSR **179** (1968), 870.
- 11) A.Muller : Z.Naturforsch. 24 a (1969), 1134.
- 12) S.Geller : Acta Cryst. **9** (1956), 885.
- 13) L.Pauling : Acta Cryst. **10** (1957), 374.
- 14) M.D.Banus, T.B.Reed, H.C.Gatos, M.C.Lavine and J.A.Kafalas : J.Phys. Chem. Solids **23** (1962), 971.
- 15) D.H.Killpatrick : J.Phys. Chem. Solids **25** (1964), 1213.
- 16) D.H.Killpatrick : J.Phys. Chem. Solids **25** (1964), 1499.
- 17) S.Basavaiah and S.R.Pollack : J.Appl. Phys. **39** (1968), 548.
- 18) B.T.Matthias : *Progress in Low Temperature Physics* (North-Holland, Amsterdam, 1957) Vol. 2, P. 138.
- 19) N.Pessall and J.K.Hulm : Physics **2** (1966), 311.
- 20) L.Pauling : *Die Nature des chemischen Bindung* (Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1958), 3. Aufl, P. 379.; L.Pauling : *The Nature of the Chemical Bond* (Cornell University Press, New York. 1960) 3rd ed., P. 403.
- 21) C.B.Müller and E.J.Saur : Rev. Mod. Phys. **36** (1967), 103.
- 22) P.R.Sahm : Phys. Letters 26A (1968), 459.
- 23) W.L.McMillan : Phys. Rev. **167** (1968), 331.
- 24) T.Asada, T.Horiuchi and M.Uchida : Japan. J. Appl. Phys. **8** (1969), 958.