

JAERI - M
84-059

Cu_4SnS_4 と Cu_8GeS_6 における 1 次相転移
の圧力効果

1984年3月

安西修一郎*・小沢 国夫

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1984

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷機

Cu₄SnS₄とCu₈GeS₆における1次相転移の圧力効果

日本原子力研究所東海研究所物理部

安西修一郎*・小沢 国夫

(1984年2月6日受理)

Cu₄SnS₄とCu₈GeS₆の相転移温度(それぞれ, $T_S = 232\text{ K}$ と $T_G = 334\text{ K}$)近傍の温度領域での電気抵抗率 ρ と磁化率 χ , ならびに転移の潜熱の測定を行なった。Cu₄SnS₄の転移(低温の高抵抗相から高温の低抵抗相への転移)は1次であり, その潜熱は 1.3 kJ/mol である。Cu₈GeS₆の ρ は, 昇温時に, 1次転移温度 T_G で急増する。また, これらの物質の磁化率は, 温度に依存しない反磁性を示す。静水圧 $P = 8\text{ kbar}$ までの T_S と T_G を, それぞれ ρ とDTA測定によって調べた。圧力係数は, $dT_S/dP = -9.5\text{ K/kbar}$ と $dT_G/dP = +2.9\text{ K/kbar}$ である。また, フォノン・ソフト・モードによる格子骨格上での原子の変位 Q と, 電荷担体イオンの格子骨格上の占有率 σ をパラメーターとし, 両者の結合項を含むLandau型の自由エネルギー表式を提案した。このモデルによる計算機シミュレーションは, 上記の転移現象と良い一致を示した。

* 慶應義塾大学, 理工学部, 横浜市日吉

Effects of Pressure on the First-Order Phase Transition of
 Cu_4SnS_4 and Cu_8GeS_6

Shuichiro ANZAI* and Kunio OZAWA

Department of Physics, Tokai Research Establishment, JAERI

(Received February 6, 1984)

Cu_4SnS_4 and Cu_8GeS_6 undergo the first-order transitions at T_S and T_G , respectively. The transitions have the characteristics of the less conductive (below T_S and above T_G) to well conductive (above T_S and below T_G) states. These transition temperatures, measured at hydrostatic pressures P up to 8 kbar, are expressed as follows: $T_S(P) = (232.5 \pm 0.5) - (9.5 \pm 0.1) \times P$ K and $T_G(P) = (334.6 \pm 0.2) + (2.91 \pm 0.05) \times P$ K. The latent heats of the transitions at $P = 0$ are 1.3 kJ/mol for Cu_8SnS_6 and 6.9 kJ/mol for Cu_8GeS_6 . The magnetic susceptibilities at $P = 0$ show no anomalous changes at T_S and T_G and their diamagnetic values are in agreement with the sums of the ion-core susceptibilities of Cu^+ , S^{2-} and Sn^{4+} or Ge^{4+} .

A Gibbs free energy is proposed on the system in which the distortion of the lattice frame and the thermal dissociation of current-carrier ions from the lattice frame are coupled. A simulation, based on the free energy expression, indicates a possibility that the lattice distortion is cooperative with the carrier ions in the interstitial sites in Cu_8GeS_6 , while it is repulsive in Cu_4SnS_4 .

Keywords: Cu_4SnS_4 , Cu_8GeS_6 , Phase Transition, Pressure Dependence, Simulation

* Faculty of Science and Technology, Keio University, Hiyoshi, Yokohama, 223.

目 次

1. 序 論	1
2. 実験方法	1
2.1 試料の調製	1
2.2 測定方法	2
3. 実験結果	2
3.1 転移温度と転移熱	2
3.2 磁化率	4
3.3 電気抵抗率	5
3.4 転移温度に対する圧力効果	6
4. 転移に対する現象論的モデル	7
4.1 モデルの設定	7
4.2 自由エネルギーの表式	9
4.3 シミュレーションの方法	11
4.3.1 実効2粒子エネルギー0の場合	11
4.3.2 実効2粒子エネルギーが0でない場合	13
4.4 シミュレーションの結果	14
4.4.1 結合定数が正の場合 (Cu_4SnS_4)	14
4.4.2 結合定数が負の場合 (Cu_8GeS_6)	17
5. 検 討	18
6. 結 言	20
謝 辞	20
参考文献	21
附 録	
I. 2粒子相互作用エネルギー, E_2	23
II. 配置エントロピー, S_σ	23
III. 体積歪, JV	24
IV. ギブスの自由エネルギー, $G(P)$	24
V. 実効2粒子相互作用 ε_2 が0の場合の平衡占有パラメーター σ_e の表式	24
VI. 全エントロピー, S_T	25
VII. シミュレーション用プログラム	26
VIII. E (結合パラメーター) < 0 の場合の極端な例	27

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental methods	1
2.1 Sample preparation	1
2.2 Method of measurements	2
3. Experimental results	2
3.1 Transition temperature and heat of transition	2
3.2 Magnetic susceptibility	4
3.3 Relative electric resistivity	5
3.4 Pressure effects on transition temperatures	6
4. Phenomenological model for the transitions	7
4.1 Basis of the model	7
4.2 Expression of Gibbs free energy	9
4.3 Method of simulation for transitions	11
4.3.1 Case study for $\epsilon_2 = 0$	11
4.3.2 Case study for $\epsilon_2 \neq 0$	13
4.4 Comparison between simulation and experiments	14
4.4.1 Case study for positive coupling constant (Cu_4SnS_4)	14
4.4.2 Case study for negative coupling constant (Cu_8GeS_6)	17
5. Discussion	18
6. Conclusive remarks	20
Acknowledgement	20
References	21
Appendix	23
I. Two particles interaction energy per particle, E_2	23
II. Configuration entropy, S_σ	23
III. Volume striction, ΔV	24
IV. Gibbs free energy, $G(P)$	24
V. Equilibrium occupation parameter σ_e for the effective two particles interaction energy $\epsilon_2 = 0$	24
VI. Total entropy, S_T	25
VII. Programs for simulation	26
VIII. Extreme example in the case of E (coupling parameter) < 0	27

1. 序 論

Cu_4SnS_4 と Cu_8GeS_6 は半導体的物質 (電気抵抗率 ρ は室温で $10^{-1\sim 0} \Omega \cdot \text{cm}$; $d\rho/dT < 0$)¹⁾ である。DTA測定によると、これらの物質は、それぞれ、転移温度 $T_S \simeq 230 \text{ K}$ ²⁾ と $T_G \simeq 330 \text{ K}$ ^{3,4)} で相転移する。 Cu_4SnS_4 単結晶の ρ とホール効果の測定により次のことがわかっている¹⁾。(a) ρ は、温度(T)降下とともに徐々に増大し、 T_S において急激に増加する。それ以下の温度でも、 $d\rho/dT < 0$ である。(b) 低温相 ($T < T_S$) での伝導の活性化エネルギーは、高温相 ($T > T_S$) のそれより大きい。(c) 多数キャリアーは正に帯電している。 Cu_4SnS_4 に対する室温でのパターン解析により次のことが判明している⁵⁾。(d) 室温での結晶構造は、 $\text{Pnma}-D_{12}^6$ である。(e) Cu原子の熱擾乱因子は、SやSnのものより著しく大きい。また、 213 K ($< T_S$) での粉末X線回折図形について、次のような報告がある^{1,2)}。(f) 室温での図形と比較して、この図形には新しい回折線は観測されない。しかし、それぞれの図形上の回折強度の h , k , l 依存性は異なっている。(c)と(e)は、この転移で、格子骨格からCu陽イオンが離脱し、これが電荷担体となって伝導に寄与している可能性を示唆している。また、(f)は、この転移が再編型ではないが、変位型構造転移あるいは何らかの秩序パラメーターの変化による構造転移を伴っていることを示している。

一方、 Cu_8GeS_6 は、 T_G において可逆的な⁴⁾ 1次転移をし、その転移の潜熱 ΔH_G は 7.1 kJ/mol である³⁾。室温 ($< T_G$) では、この物質は菱面体的歪をともなった $\text{O}^2-\text{P}4_232$ 構造をとる⁴⁾。 391 K ($> T_G$) で測定した粉末X線回折図形では、室温で観測された何本かの回折線と菱面体的歪が消失している⁴⁾。しかしこの転移にともなう ρ の詳細な温度変化についてはまだ明らかにされていない。

格子間イオンの量と格子骨格上の原子の変位の相関性を調べることは、相転移現象のみでなく、格子欠陥の研究の上からも興味深いものである。そこで、本報では、上記の転移に関して、次のような実験とシミュレーションを行った。第3節では、両物質についての常圧における ρ , 磁化率 χ , 転移の潜熱、ならびに、静水圧下の T_S や T_G の圧力依存性の測定結果を報告する。第4節では、格子骨格に固定された原子の変位と、格子間位置へ熱解離したイオン量との結合項を取り入れた自由エネルギー表式を設定し、これに基づいて、 Cu_4SnS_4 や Cu_8GeS_6 の $\rho(P)$ の温度変化のシミュレーションを行う。第5節では、これらについての検討を行う。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

Cu, S, Sn (純度 4N 以上) と Ge (9N) を所定比に混合した。これらの混合物を、石英封管中で 400°C まで徐々に加熱し、黒色のスポンジ様の生成物とした。 Cu_4SnS_4 の場合には

1. 序 論

Cu_4SnS_4 と Cu_8GeS_6 は半導体的物質 (電気抵抗率 ρ は室温で $10^{-1\sim 0} \Omega \cdot \text{cm}$; $d\rho/dT < 0$)¹⁾ である。DTA測定によると、これらの物質は、それぞれ、転移温度 $T_S \simeq 230 \text{ K}$ ²⁾ と $T_G \simeq 330 \text{ K}$ ^{3,4)} で相転移する。 Cu_4SnS_4 単結晶の ρ とホール効果の測定により次のことがわかっている¹⁾。(a) ρ は、温度(T)降下とともに徐々に増大し、 T_S において急激に増加する。それ以下の温度でも、 $d\rho/dT < 0$ である。(b) 低温相 ($T < T_S$) での伝導の活性化エネルギーは、高温相 ($T > T_S$) のそれより大きい。(c) 多数キャリアーは正に帯電している。 Cu_4SnS_4 に対する室温でのパターン解析により次のことが判明している⁵⁾。(d) 室温での結晶構造は、 $\text{Pnma} - D_{12}^6$ である。(e) Cu原子の熱擾乱因子は、SやSnのものより著しく大きい。また、 213 K ($< T_S$) での粉末X線回折図形について、次のような報告がある^{1,2)}。(f) 室温での図形と比較して、この図形には新しい回折線は観測されない。しかし、それぞれの図形上の回折強度の h, k, l 依存性は異なっている。(c)と(e)は、この転移で、格子骨格からCu陽イオンが離脱し、これが電荷担体となって伝導に寄与している可能性を示唆している。また、(f)は、この転移が再編型ではないが、変位型構造転移あるいは何らかの秩序パラメーターの変化による構造転移を伴っていることを示している。

一方、 Cu_8GeS_6 は、 T_G において可逆的な⁴⁾ 1次転移をし、その転移の潜熱 ΔH_G は 7.1 kJ/mol である³⁾。室温 ($< T_G$) では、この物質は菱面体的歪をともなった $\text{O}^2 - \text{P}_4\text{S}_{32}$ 構造をとる⁴⁾。 391 K ($> T_G$) で測定した粉末X線回折図形では、室温で観測された何本かの回折線と菱面体的歪が消失している⁴⁾。しかしこの転移にともなう ρ の詳細な温度変化についてはまだ明らかにされていない。

格子間イオンの量と格子骨格上の原子の変位の相関性を調べることは、相転移現象のみでなく、格子欠陥の研究の上からも興味深いものである。そこで、本報では、上記の転移に関して、次のような実験とシミュレーションを行った。第3節では、両物質についての常圧における ρ 、磁化率 χ 、転移の潜熱、ならびに、静水圧下の T_S や T_G の圧力依存性の測定結果を報告する。第4節では、格子骨格に固定された原子の変位と、格子間位置へ熱解離したイオン量との結合項をとり入れた自由エネルギー表式を設定し、これに基づいて、 Cu_4SnS_4 や Cu_8GeS_6 の $\rho(P)$ の温度変化のシミュレーションを行う。第5節では、これらについての検討を行う。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

Cu, S, Sn (純度 4N 以上) と Ge (9N) を所定比に混合した。これらの混合物を、石英封管中で 400°C まで徐々に加熱し、黒色のスポンジ様の生成物とした。 Cu_4SnS_4 の場合には

1000°Cまで、 Cu_8GeS_6 では1040°Cまで昇温し、上記の物質を溶融した。これらの試料を、均一化のために700°Cで1週間焼鈍してから、徐冷した。得られた多結晶試料は黒灰色の金属光沢を呈していた。試料の粉末X線回折図形は、 Cu_4SnS_4 ^{2,6)}あるいは、 Cu_8GeS_6 ⁴⁾の室温での回折線によって説明できた。また、それぞれの試料の格子定数の測定値は次の通りであった。 Cu_4SnS_4 : $a = 13.53 \text{ \AA}$, $b = 7.67 \text{ \AA}$, $c = 6.40 \text{ \AA}$; Cu_8GeS_6 : $a = 9.89 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.7^\circ$ 。これらの値は、報告されている値^{*})と良く一致する。

2.2 測定方法

転移温度 T_S と T_G 、ならびに転移の潜熱 ΔH_S (Cu_4SnS_4 の場合)と ΔH_G (Cu_8GeS_6)の変温率(R)依存性をDSCによって測定した。 T_S や T_G につけた接頭語hとcは、それぞれ、昇温過程と降温過程を示す。接頭語のない場合は、両者の平均値または、抽象的な意味での転移温度を示す。DSCの校正には、4塩化炭素の融解温度(250.3 K)と融解潜熱(2.47 kJ/mol)ならびに、ステアリン酸の融解温度(342.0 K)とその融解潜熱(56.5 kJ/mol)を用いた。

Cu_4SnS_4 と Cu_8GeS_6 の粉末試料の磁化率 χ を、昇温時に T_S や T_G の附近の温度領域で測定した。磁場は7.4 kOeであり、Rは2 K/minであった。

多結晶試料の ρ を4端子法によって測定した。 Cu_4SnS_4 の場合には、試料の端子接続部分をNiメッキし、これにCu端子をハンダ付けした。 Cu_8GeS_6 の場合には、試料の端子部分にGaをぬり、これにIn-Ga合金によってCu端子を附着させた。試料と端子の接続部分を保護するために、 Cu_4SnS_4 の場合には、アセチル・セルローズを、 Cu_8GeS_6 では、エポキシ樹脂で試料全体を被覆した。Rは2 K/minであった。

静水圧下の T_S と T_G の測定には、それぞれ、 ρ の温度変化とDTA測定を利用した。圧力系、圧力容器については、文献7と8に記載しておいた。 T_S 測定にあたっては、n-ペンタンを圧力媒体とし、 T_G 測定には、3cStのシリコン油を用いた。DTA測定においては、 Al_2O_3 を対照物質として用い、R \approx 8 K/minであった。

3. 実験結果

3.1 転移温度と転移熱

Fig. 1は、2.5 ~ 20 K/minのRで求めた転移温度と転移熱を示している。ここで、DSC図形上でピークの極大温度を転移温度の尺度とした。両物質とも転移温度はRに依存するが、 ΔH_S や ΔH_G はあまり依存しない。R = 0に外挿した ΔH_G は6.9 kJ/molであり、これ

*) Cu_4SnS_4 : $a = 13.558 \text{ \AA}$, $b = 7.681 \text{ \AA}$, $c = 6.412 \text{ \AA}$ (文献5)

$a = 13.51 \text{ \AA}$, $b = 7.68 \text{ \AA}$, $c = 6.41 \text{ \AA}$ (文献6)

Cu_8GeS_6 : $a = 9.89 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.7^\circ$ (文献4)

1000°Cまで、 Cu_8GeS_6 では1040°Cまで昇温し、上記の物質を熔融した。これらの試料を、均一化のために700°Cで1週間焼鈍してから、徐冷した。得られた多結晶試料は黒灰色の金属光沢を呈していた。試料の粉末X線回折図形は、 Cu_4SnS_4 ^{2,6)}あるいは、 Cu_8GeS_6 ⁴⁾の室温での回折線によって説明できた。また、それぞれの試料の格子定数の測定値は次の通りであった。 Cu_4SnS_4 : $a = 13.53 \text{ \AA}$, $b = 7.67 \text{ \AA}$, $c = 6.40 \text{ \AA}$; Cu_8GeS_6 : $a = 9.89 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.7^\circ$ 。これらの値は、報告されている値^{*})と良く一致する。

2.2 測定方法

転移温度 T_S と T_G 、ならびに転移の潜熱 ΔH_S (Cu_4SnS_4 の場合)と ΔH_G (Cu_8GeS_6)の変温率(R)依存性をDSCによって測定した。 T_S や T_G につけた接頭語hとcは、それぞれ、昇温過程と降温過程を示す。接頭語のない場合は、両者の平均値または、抽象的な意味での転移温度を示す。DSCの校正には、4塩化炭素の融解温度(250.3 K)と融解潜熱(2.47 kJ/mol)ならびに、ステアリン酸の融解温度(342.0 K)とその融解潜熱(56.5 kJ/mol)を用いた。

Cu_4SnS_4 と Cu_8GeS_6 の粉末試料の磁化率 χ を、昇温時に T_S や T_G の附近の温度領域で測定した。磁場は7.4 kOeであり、Rは2 K/minであった。

多結晶試料の ρ を4端子法によって測定した。 Cu_4SnS_4 の場合には、試料の端子接続部分をNiメッキし、これにCu端子をハンダ付けした。 Cu_8GeS_6 の場合には、試料の端子部分にGaをぬり、これにIn-Ga合金によってCu端子を附着させた。試料と端子の接続部分を保護するために、 Cu_4SnS_4 の場合には、アセチル・セルローズを、 Cu_8GeS_6 では、エポキシ樹脂で試料全体を被覆した。Rは2 K/minであった。

静水圧下の T_S と T_G の測定には、それぞれ、 ρ の温度変化とDTA測定を利用した。圧力系、圧力容器については、文献7と8に記載しておいた。 T_S 測定にあたっては、n-ペンタンを圧力媒体とし、 T_G 測定には、3cStのシリコン油を用いた。DTA測定においては、 Al_2O_3 を対照物質として用い、 $R \approx 8 \text{ K/min}$ であった。

3. 実験結果

3.1 転移温度と転移熱

Fig. 1は、2.5 ~ 20 K/minのRで求めた転移温度と転移熱を示している。ここで、DSC図形上でピークの極大温度を転移温度の尺度とした。両物質とも転移温度はRに依存するが、 ΔH_S や ΔH_G はあまり依存しない。R = 0に外挿した ΔH_G は6.9 kJ/molであり、これ

*) Cu_4SnS_4 : $a = 13.558 \text{ \AA}$, $b = 7.681 \text{ \AA}$, $c = 6.412 \text{ \AA}$ (文献5)

$a = 13.51 \text{ \AA}$, $b = 7.68 \text{ \AA}$, $c = 6.41 \text{ \AA}$ (文献6)

Cu_8GeS_6 : $a = 9.89 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.7^\circ$ (文献4)

は文献値³⁾と良く一致する。 ΔH_S は1.3 kJ/molである。これから転移エントロピーとして $\Delta S_S = 5.6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ を得る。 Cu_8GeS_6 についての転移エントロピー ΔS_G は $21 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ である。

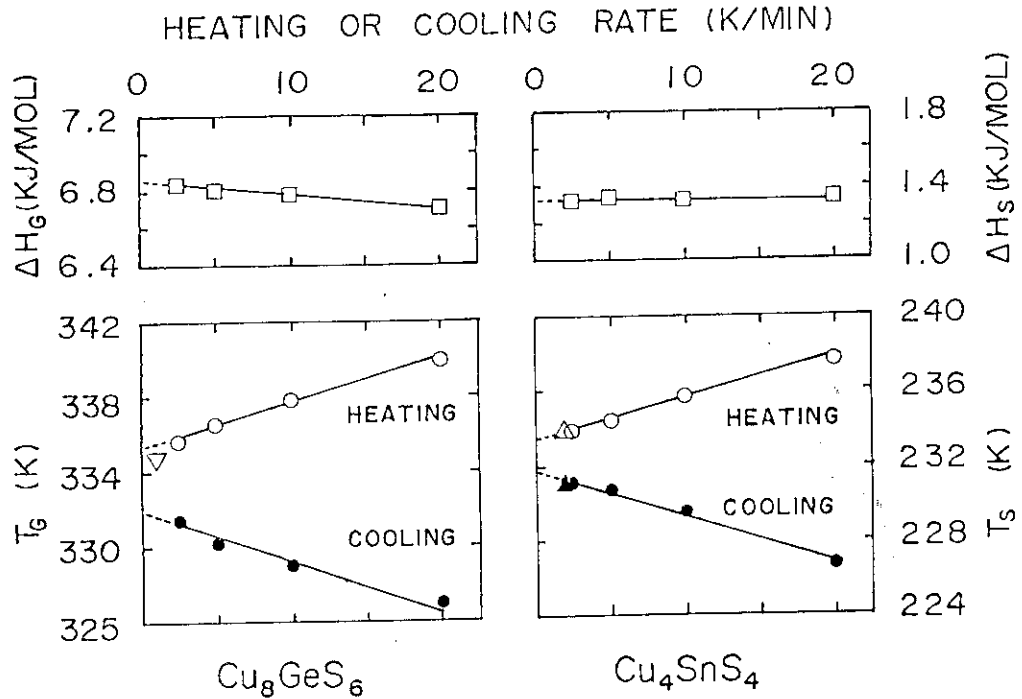


Fig. 1 DSCの変温率 R の関数としての Cu_8GeS_6 と Cu_4SnS_4 の転移熱(ΔH_G と ΔH_S)ならびに、転移温度(T_G と T_S)。三角印は、 ρ の温度変化が急変する温度として求めたものである。

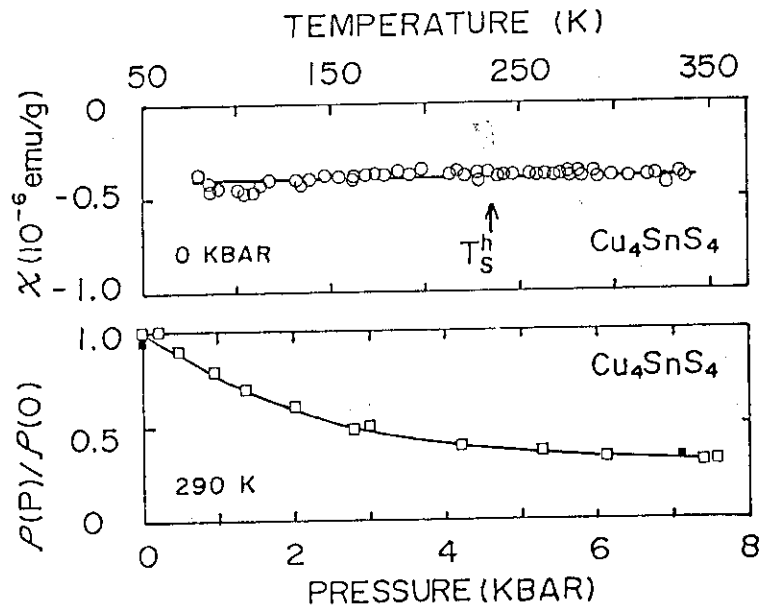


Fig. 2 (a)温度 T の関数としての、常圧における Cu_4SnS_4 の磁化率 χ 。(b)静水圧 P の関数としての、290 Kにおける Cu_4SnS_4 の相対電気抵抗率 $\rho(P)/\rho(0)$ 。■印は、圧力をぬいてから測定したものである。

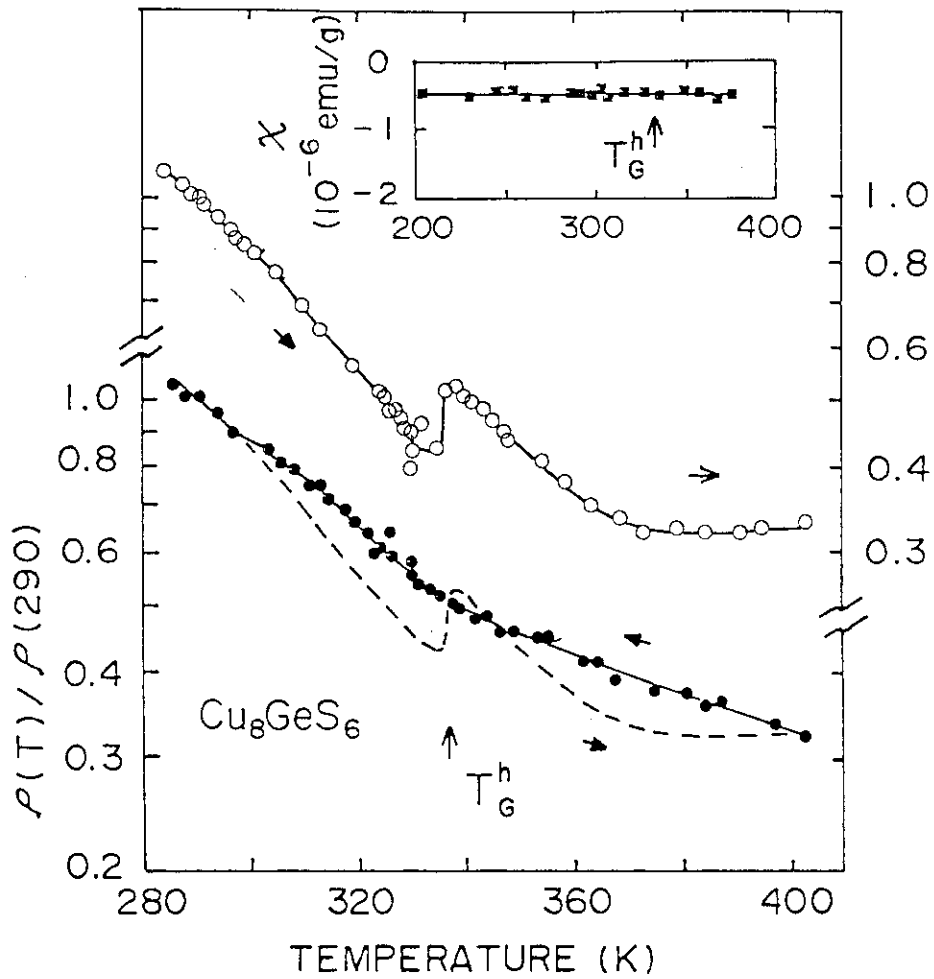


Fig. 3 温度 T の関数としての、常圧における Cu_8GeS_6 の相対電気抵抗率 $\rho(T)/\rho(290)$ 。○と●印は、それぞれ、昇温時と降温時の値を示す。鎖線は、○印による曲線を、比較のため略記したものである。挿入図は、常圧における、 Cu_4SnS_4 の所 $\chi^{(9)}$ を示す。

3.2 磁化率

Cu_4SnS_4 と Cu_8GeS_6 の χ は、 T_S^h や T_G^h においても変化を示さず、温度に依存しない。〔Fig. 2(a); Fig. 3の挿入図⁹⁾〕。 Cu_4SnS_4 と Cu_8GeS_6 の χ は、図に示した温度領域では、それぞれ、 $-(0.40 \pm 0.05) \times 10^{-6} \text{ emu/g}$ と $-(0.5 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ emu/g}$ である。

3.3 電気抵抗率

静水圧P (kbar) における Cu_4SnS_4 の代表的な $\ln[\rho(P, T)/\rho^*(0, 290)]$ 対Tの曲線を Fig. 4 に示す。 $\rho^*(0, 290)$ は、熱や圧力サイクルを施す前の試料の $P=0, T=290$ K における ρ の値 ($3 \Omega \cdot \text{cm}$) である。 $P=0$ では、 ρ はTの降下とともに徐々に増大し、 T_S^c において急上昇する。その後、再び、上昇率は緩やかになるが、 T_S^c 以上よりはかなり急である。この挙動は、文献1に報告されたものと一致する。昇温時には、 $T_S^h > T_S^c$ であるが、 ρ は同じような温度変化を示す。Pを増加すると、 T_S^h と T_S^c は低下し、 T_S における ρ のとびの幅が幾分増大する。また、等温時には、 $d\rho/dT < 0$ である。 $\rho(P, 290)/\rho(0, 290)$ はPの増加とともに減少し、圧力を抜くと最初の値の0.9倍まで回復する (Fig. 2(b))。したがって熱サイクル後にみられる ρ の履歴は相転移以外の理由によるものと考えられる。

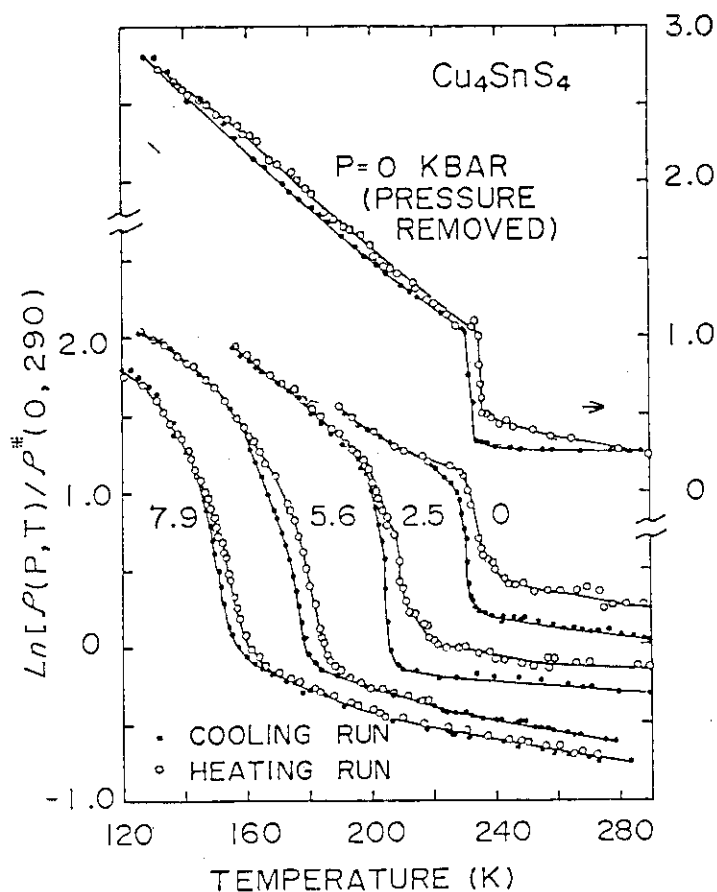


Fig. 4 静水圧Pのもとにおける、 Cu_4SnS_4 の相対電気抵抗率 $\ln[\rho(P, T)/\rho^*(0, 290)]$ の温度変化。 $\rho^*(0, 290)$ の*は、温度または圧力サイクルを加える前の値を示す。

Cu_8GeS_6 の $\rho^*(0, 290)$ は、 $0.7 \Omega \cdot \text{cm}$ であって、 Cu_4SnS_4 のそれよりいくらか小さい。Fig. 3は、常圧での、 T_G 附近の $\rho(T)/\rho^*(290)$ の温度変化を示す。ただし、 $R = 1\text{K}/\text{min}$ であった。昇温時に、 $T_G^h = 335\text{K}$ で $\rho(T)$ の急上昇が観測される。降温時の曲線ではぼやけてしまっているが、 T_G^h では低温の低抵抗相から高温の高抵抗相への転移の様相が現われている。

3.4 転移温度に対する圧力効果

圧力が上昇すると、 T_S^h と T_S^c は降下する (Fig. 4)。また、圧力を完全に抜いた時の T_S^c と T_S^h は加圧前の値に復帰する。Fig. 5は、 T_S^c と T_S^h を圧力の関数として示したものである。この図から、 T_S の圧力依存性として、

$$T_S(P) = (232.5 \pm 0.5) - (9.5 \pm 0.1) \times P \text{ K}$$

を得る*)。

Cu_8GeS_6 の $\rho-T$ 曲線では、 T_G^c での変化が明確ではない (Fig. 3)。そこで、DTA によって、 T_G の圧力依存性を調べた。Fig. 6は、圧力下で測定した Cu_8GeS_6 の代表的な DTA 図形である。常圧で得られた図形上のピーク温度は、Fig. 1 での T_G^h が T_G^c と良く対応する。そこで、この温度を T_G^h と T_G^c の尺度とした。 T_G^h と T_G^c はともに P の増加とともに上昇すること

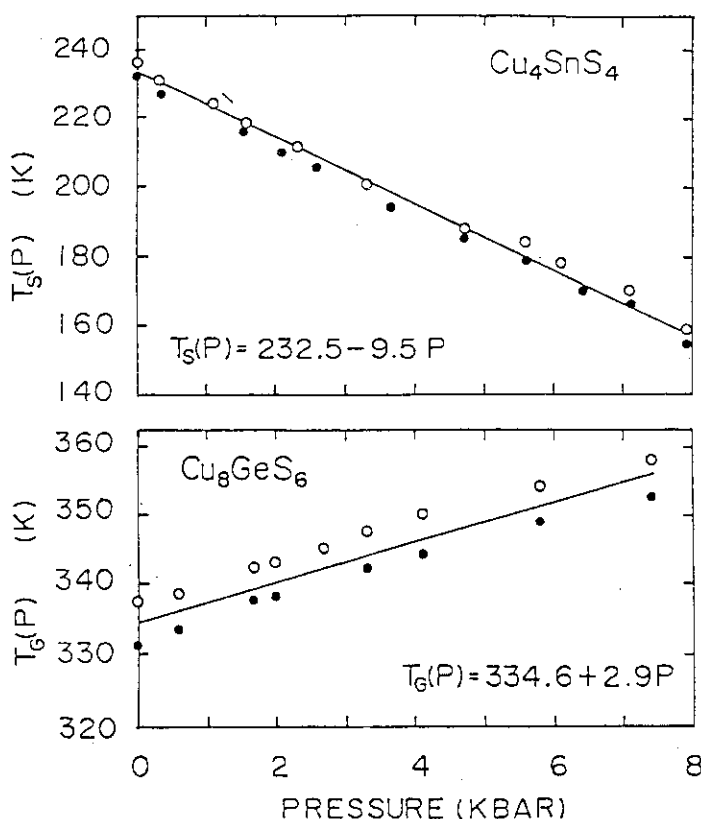


Fig. 5 Cu_4SnS_4 の転移温度 T_S と、 Cu_8GeS_6 の転移温度 T_G の静水圧 P 依存性。○と●印は各々昇温過程と降温過程において得られた値を示す。

*) T_S^h と T_S^c が後述の (4.4 参照) 1次転移の障壁温度幅に対応するか否かは不明である。そこで T_S^h と T_S^c を区別しないで、 T_S の圧力依存性として示した。 T_G についても同様である。

がわかる。また、圧力を完全に抜いた時の値は、加圧前の値と良く一致する。Fig. 5(b)は、 T_G^h と T_G^c の圧力変化を示すものである。これから、転移温度の圧力依存性として、

$$T_G(T) = (334.6 \pm 0.2) + (2.91 \pm 0.05) \times P \text{ K}$$

が得られる。

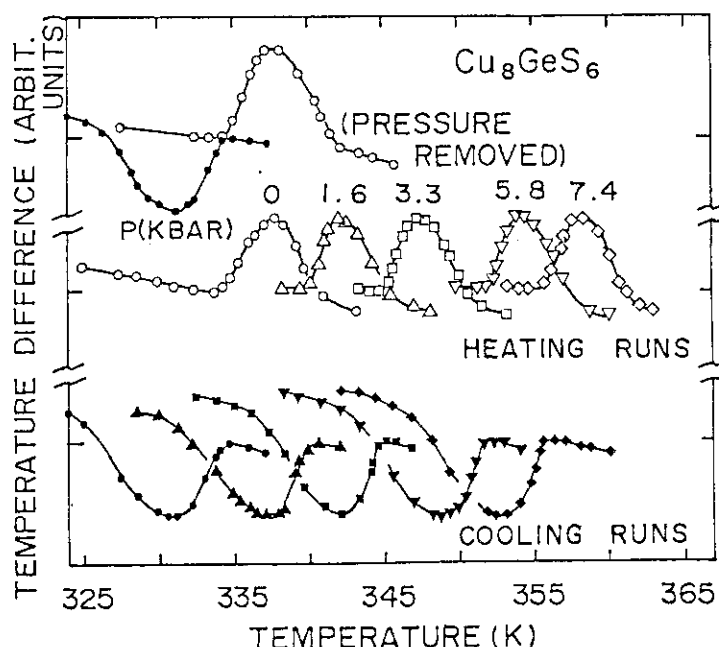


Fig. 6 Cu_8GeS_6 の静水圧Pの下におけるDTA図形。中段と下段は、それぞれ、昇温と降温過程を示す。上段は、 $P = 0$ にもどした後での図形である。白印と黒印は、それぞれ昇温と降温過程を示す。

4. 転移に対する現象論的モデル

4.1 モデルの設定

Cu_4SnS_4 の相転移にともなう ρ の変化については、p 1 に紹介した(a)(b)(c)(f)に立脚して、(i)弱いイオン伝導の消失、ならびに、(ii)バンドのエネルギー的変位の2つの可能性が指摘されている¹⁾。 Cu_4SnS_4 の χ の実測値(3.2参照)は Cu^+ 、 Sn^{4+} 、 S^{2-} のイオン反磁性磁化率^{*)}の和($-0.431 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$)とよく一致し、常磁性イオン Cu^{2+} によるキュリー・ワイス成分が観測されない。このことは、この転移の主要因が原子価変化 $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$ によるものであることを示している。Fig. 7は、(d)の情報をもとに画いた室温での Cu_4SnS_4 の結晶構造であ

*) Cu^+ : -12, Sn^{4+} : -16, Ge^{4+} : -7, S^{2-} : -38 (いずれも $10^{-6} \text{ emu/g} \cdot \text{atom}$)¹⁰⁾

がわかる。また、圧力を完全に抜いた時の値は、加圧前の値と良く一致する。Fig. 5(b)は、 T_G^h と T_G^c の圧力変化を示すものである。これから、転移温度の圧力依存性として、

$$T_G(T) = (334.6 \pm 0.2) + (2.91 \pm 0.05) \times P \text{ K}$$

が得られる。

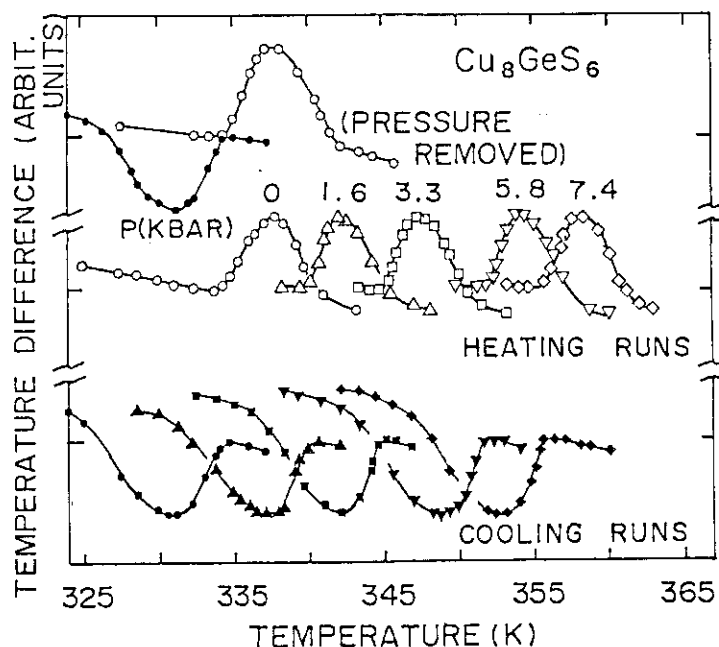


Fig. 6 Cu_8GeS_6 の静水圧Pの下におけるDTA図形。中段と下段は、それぞれ、昇温と降温過程を示す。上段は、 $P = 0$ にもどした後の図形である。白印と黒印は、それぞれ昇温と降温過程を示す。

4. 転移に対する現象論的モデル

4.1 モデルの設定

Cu_4SnS_4 の相転移にともなう ρ の変化については、p 1 に紹介した(a)(b)(c)(f)に立脚して、(i)弱いイオン伝導の消失、ならびに、(ii)バンドのエネルギー的変位の2つの可能性が指摘されている¹⁾。 Cu_4SnS_4 の χ の実測値(3.2参照)は Cu^+ 、 Sn^{4+} 、 S^{2-} のイオン反磁性磁化率*)の和($-0.431 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$)とよく一致し、常磁性イオン Cu^{2+} によるキュリー・ワイス成分が観測されない。このことは、この転移の主要因が原子価変化 $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+$ によるものであることを示している。Fig. 7は、(d)の情報をもとに画いた室温での Cu_4SnS_4 の結晶構造であ

*) Cu^+ : -12 , Sn^{4+} : -16 , Ge^{4+} : -7 , S^{2-} : -38 (いずれも $10^{-6} \text{ emu/g} \cdot \text{atom}$)¹⁰⁾

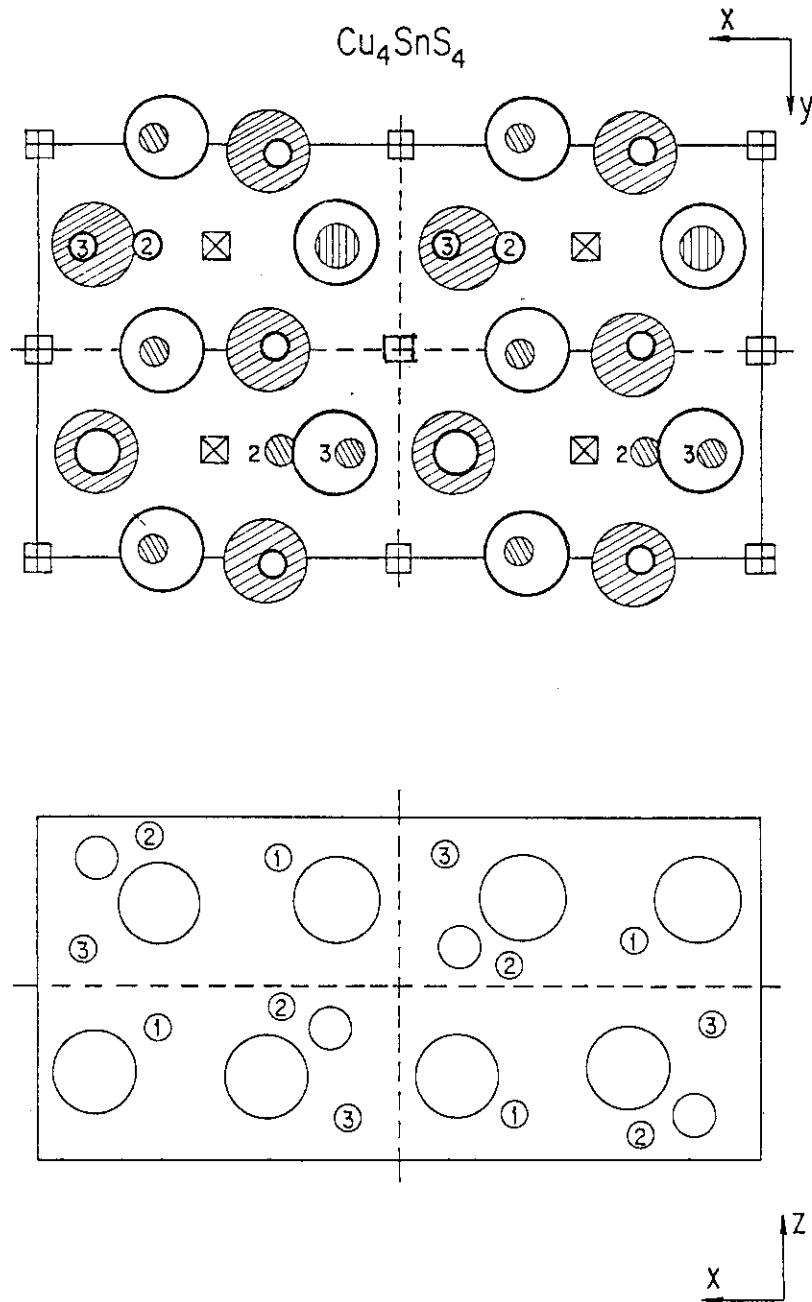


Fig. 7 Cu_4SnS_4 の結晶構造 (文献5のパラメーターによる)。大中小の○印は、それぞれ、S, Sn, そしてCu 原子を示す。Cu 原子に付した2と3の数字は、それぞれsite 2と3のCuを示す; site 1のCuには数字を記入なかった。Z = 1/2より下方に存在する原子には斜線をつけてある。2つの原子が重なって投影される場合には、手前のものを太線で、それより遠いものを細線の円で示してある。□は、格子間位置を意味する。(a): x-y 投影図, (b): z-x 面投影図。

る。この図からわかるようにいくつかの格子間位置があり、ここに Cu^+ イオンが入り得る。これらのことを(f)と考えあわせると、超イオン性 Cu 化合物にみられるように Cu^+ を電荷担体とする(i)の機構に基づいて議論をすすめるのも意義があるようにおもわれる。かなり低温 ($\ll T_S$) においては観測されない ρ の履歴現象が、 T_S 付近において現われる。また、転移の潜熱 ΔH_S が観測される。これらのことは、この転移も 1 次転移であることを示している。

0 K での理想結晶において、すべての原子がそこに存在し、これによってその結晶が構成される部分を格子骨格と呼ぶ、また、0 K においては、原子が存在しないが、熱解離によって、そこへ格子骨格を離脱した原子の入りうる位置を格子間位置とする*)。格子骨格を離脱した原子がイオンとしてここに入り電荷の担体として動けるような物質を固体電解質という。電子偏極の小さいイオン (たとえば Cu^+) と偏極の大きいイオン (S^{2-} など) より構成されるある種の結晶では、このような電荷担体イオンの数とその移動度が大きく、電荷担体イオンは液体に近い状態にあることが知られている。この状態は、超イオン状態といわれている。この状態への移行の過程は、格子骨格からの原子の熱解離の様式によって、次の 3 つに分類されている¹¹⁾。(I)電荷担体イオン量は、温度上昇とともに徐々に増加し、1 次転移温度で急増する。そのため、電気伝導度がここで 1~3 桁増大する。(II)2 次の転移の過程をたどるもの。(III)電荷担体イオン増加による伝導度の変化は温度に対してなめらかな過程 (たとえば exp 型) をたどるもの。また、様式(I)の場合には、超イオンとなりうる原子 1 モルあたりの転移の潜熱は $10 \sim 12 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ である¹²⁾(I)型の超イオン転移を假定すると、 Cu_4SnS_4 の 4 原子の Cu のうち 1 つのみが超イオン化すとしても、転移のエントロピーの値 (3.1 参照) は、上記の値の半分にはかならない。さらに、 $\rho (0, 290 > T_S)$ の値は、(I)や(II)の代表例である AgI や PbF_2 の転移温度より上の温度での $\rho (\sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm})$ ¹¹⁾ より 1 桁ほど大きい。転移温度以上での ρ が他の例より大きい場合としては、 LuF_3 や Bi_2O_3 ¹¹⁾ があるが、それらでの 1 次転移温度での ρ のとびは 2 桁程度の大きさを示している。しかし、実測される T_S における ρ のとびは 2~3 倍しかない (3.3 参照) したがって、モデル(a)の範囲では Cu_4SnS_4 は、イオン伝導に関しては様式(III)**)に属するが、これと変位型構造転移 (p 1 参照) が重なったため、(I)の見かけをとるものと考えて話を進めよう。

Cu_8GeS_6 の構造転移にとまなう、 ρ の変化 (Fig. 3) が移動度の変化によるものか、あるいは、電荷担体量の変化によるものかは現在のところ不明である。しかし、この現象が、上記のモデルで説明可能かどうかとも検討することにした。

4.2 自由エネルギーの表式

格子骨格上の原子の骨格上での変位による変位型構造転移に対するフォノン・ソフト・モードの有効振動数 ω_S と T の関係は、

*) これは理想結晶の場合であって、高温から急冷したり、放射線損傷を受けた結晶では、低温でも格子間位置にも原子が存在する。

***) 文献 11 は様式(III)の例として $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{Na})$ や LaF_3 をあげている。

$$\omega_S^2 = \omega_0^2 + \alpha T \quad (1)$$

によって与えられる^{13),14)}。ただし、 ω_0 は調和振動子の振動数であり、 αT は非調和項による補正項である。格子骨格上の原子の変位パラメーターを Q とする。 $Q = Q$ と $Q = 0$ の状態の間の自由エネルギー差は、Landau の表式^{13),15)}において非調和項ポテンシャルに関する項を Q の 6 次にとどめると、

$$G_L = (1/2) a (T - T_c) Q^2 + u Q^4 + h Q^6 \quad (2)$$

と書ける。ここで、 ω_S^2 は $a(T - T_c)$ に比例し、 $a > 0$ としてある。

熱振動は、また、原子間の結合を破って、格子骨格を構成している原子のうち、超イオンとなりうるもの (M 原子と称する) の一部を格子間位置へ離脱させるであろう。凝集に関する M 原子あたりの 1 粒子エネルギー成分を、離脱時を 0 として E_1 とおく。同様に、M 原子間の 2 粒子相互作用エネルギー成分を E_2 とする (附録 1 参照)。試料 1 cc あたりに、 N 個の M 原子があり、このうち、 $N\sigma$ 個が格子骨格上に固定され、 $N(1-\sigma)$ 個が格子間位置に存在する場合を想定する。単純化のために、格子骨格上と格子間位置に M 原子のために用意されている席は、それぞれ N 個とする。このとき、 σ と $(1-\sigma)$ は、それぞれ、格子骨格と格子間位置での M 原子の占有率となる。 $\sigma = \sigma$ と $\sigma = 0$ の状態の自由エネルギー差は、

$$G_I = -N(E_1 \sigma + E_2 \sigma^2) - T S_\sigma \quad (3)$$

と書ける¹⁶⁾。上記の場合のエントロピー項は

$$S_\sigma = -2 k_B N [\sigma \ln \sigma + (1-\sigma) \ln (1-\sigma)] \quad (4)$$

である (附録 II 参照)¹⁷⁾。ただし、格子の振動数変化への σ 変化による影響は、次の (5) 式に含めることとし、 S_σ としては配置のエントロピーのみとした。 k_B はボルツマン定数である。

酸化物誘電体のような場合には、格子骨格からのイオンの熱解離は少なく、 G_I が全自由エネルギーに占める役割は、 G_L に比較して非常に小さいであろう。しかし、 E_1 の小さい物質では、格子間位置に存在する M 原子量がかなり温度変化し、これによる ω_S^2 への影響が無視できないと考えられる。そこで、本報では、この効果を ω_S^2 に対する体積効果 $B \equiv \partial T_c / \partial \Delta V$ とともに、

$$T_c = T_{c0} + B \Delta V + \zeta \sigma \quad (5)$$

の形で取り入れる。ただし、 $\zeta \equiv \partial T_c / \partial \sigma$ である。ここで、 $T = 0$ 、 $P = 0$ 、 $\sigma = 0$ 、 $Q = 0$ での基準体積を V_0 とし、状態 $[0, P, \sigma(T, P), Q(T, P)]$ での体積を V として $\Delta V \equiv (V - V_0) / V_0$ を定義した。簡素化のため、熱膨張の効果は考慮しなかった。また、圧縮率 κ は次式で定義される。

$$\kappa = -(1/V_0)(\partial V / \partial P)$$

E_1 の体積変化を $A \equiv \partial E_1 / \partial \Delta V$

と書き、 $E_1 = E_{10} + A \Delta V$ とおく。 ΔV 変化によるエネルギー¹⁸⁾ を考慮すると、体系の全自

由エネルギーは,

$$G(P) = G_L + G_I + (1/2 \kappa) (\Delta V)^2 + P \Delta V \quad (6)$$

と書ける。極値条件 $\partial G(P)/\partial \Delta V = 0$ によって,

$$\Delta V = \kappa [N A \sigma + (1/2) a B Q^2 - P] \quad (7)$$

が得られる (附録 III 参照)。 (6) に (7) を代入すると,

$$G(P) = -\varepsilon_1 \sigma - \varepsilon_2 \sigma^2 + (1/2) a [T - T_{co} + B \kappa P - \Xi \sigma] Q^2 + \Omega Q^4 + h Q^6 - (1/2) \kappa P^2 - T S_\sigma \quad (8)$$

となる (附録 IV 参照)。ここで、次のような略号を用いた。

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= (E_{10} - A \kappa P) N \\ \varepsilon_2 &= (E_2 + (1/2) \kappa A^2 N) N \\ \Xi &= \zeta + A B \kappa N \\ \Omega &= u - (1/8) a^2 B^2 \kappa \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

転移温度 T_R^* における全エントロピー変化は、 $-\partial G(P)/\partial T$ によって,

$$\Delta S_R = (1/2) a [Q_{eL}^2 - Q_{eU}^2] + S_{\sigma eU} - S_{\sigma eL} \quad (10)$$

となる (附録 V 参照)。接尾語 e は、平衡における量を示し、U と L は、それぞれ T_R における高温相と低温相の状態をあらわしている。 $G(P)$ の計算においては、(8) 式中の $-(1/2) \kappa P^2$ を省略した。

4.3 シミュレーションの方法

4.3.1 実効 2 粒子エネルギー 0 の場合

実効 2 粒子エネルギー $\varepsilon_2 = 0$ のときには、(8) 式に対する極値条件 $\partial G(P)/\partial \sigma = 0$ により、与えられた Q の値の下での σ の準平衡値は,

$$\sigma_e = 1 / (1 + \exp J) \quad (11)$$

となる。ただし,

$$J = - [\varepsilon_1 + (1/2) a \Xi Q^2] / 2 k_B T N \quad (12)$$

である (附録 VI 参照)。この σ_e を (8) 式の σ に代入すると、与えられた T と P の下での $G(P)$ を Q の関数として画くことができる。その例を Fig. 8 に示す。この曲線上の最小値を探すことにより、 Q_e を知ることができる。また $Q = Q_e$ として (11), (12) 式を用いることにより σ_e を得

*) Cu_4SnS_4 と Cu_8GeS_6 ではそれぞれ T_S と T_G にあたる。

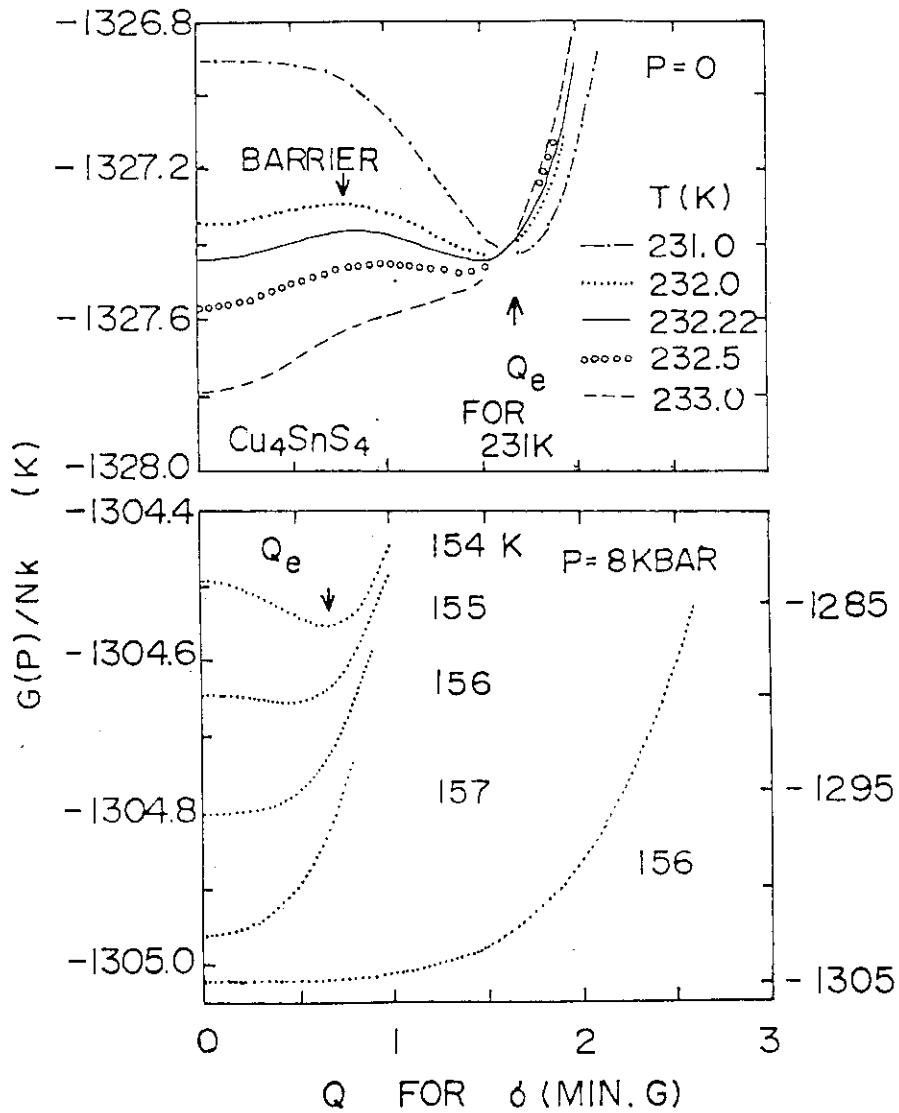


Fig. 8 T_S における規格化自由エネルギー ($G(P)/Nk_B$) の原子変位パラメーター(Q)に対する変化 (結合定数 $E > 0$)。上図と下図は、それぞれ Table I のパラメーター群 SN 1 ($P=0$) と SN 2 ($P=8 \text{ kbar}$) を用いてある。

る。 Q_e や σ_e を T に対して画けば、その P の下での転移曲線が得られる。実験曲線と比較するために、電荷担体数変化に基づく ρ の変化を

$$R_I = 1 / (1 - \sigma_e)$$

によってあらわすことにする。なお、設定するパラメーターは、 E_{10}/k_B , $(a/2Nk_B)$, Ω/Nk_B , h/Nk_B , T_{c0} , E , $A\kappa/k_B$, そして $B\kappa$ である。次の 4.3.2 では ε_2/Nk_B も与える。

4.3.2 実効2粒子エネルギーが0でない場合

1組のパラメーターを与えて、その T と P の下における $\sigma-Q$ 平面上に $G(P)$ の等高線を描きその極小を与える点の σ と Q を各々その T と P での σ_e と Q_e とする。その例をFig. 9に示す。ただし、 σ_e と Q_e のみを探すときには、次のような手順を用いた。

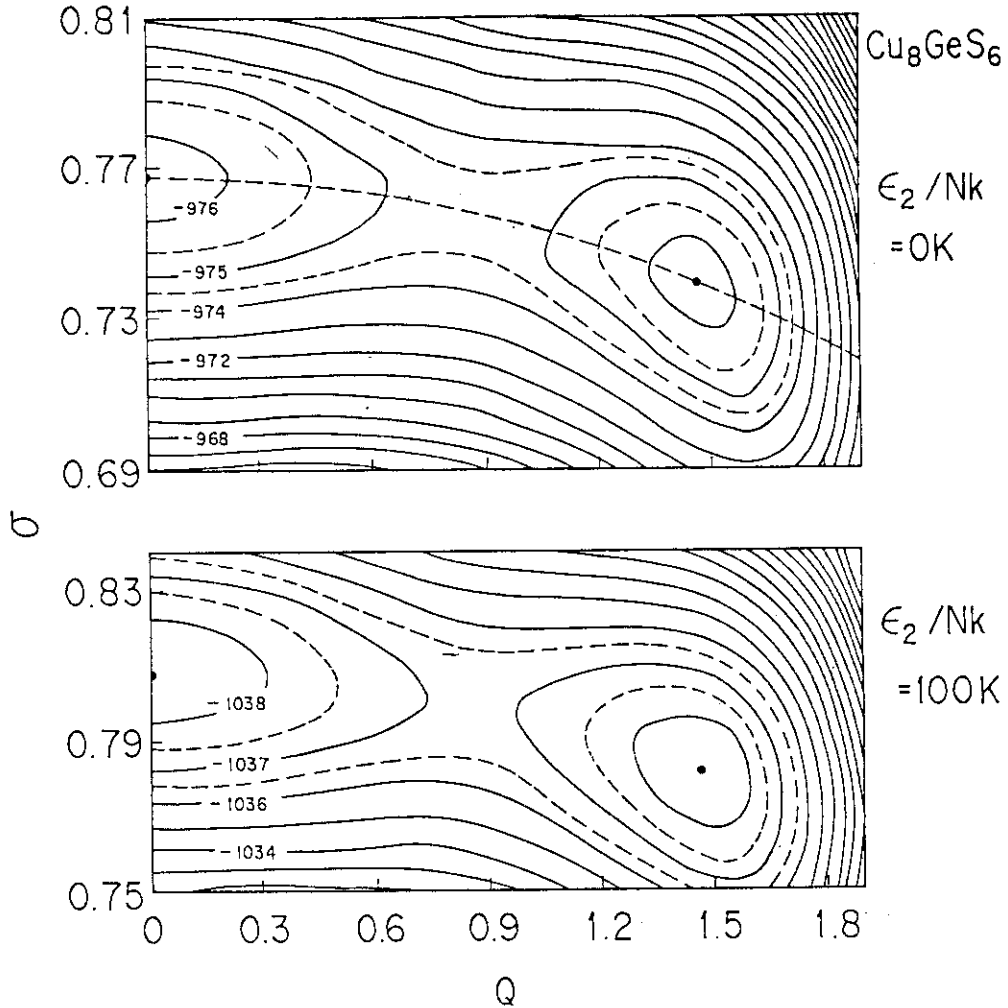


Fig. 9 T_G における規化自由エネルギー ($G(P)/Nk_B$) の $\sigma-Q$ 面上の等高線 ($E < 0$)。上図は2粒子相互作用エネルギー (ϵ_2/Nk_B) = 0 K; 下図は $\epsilon_2/Nk_B = 100$ K。

(8)式に対して、極値条件 $\partial [G(P)/Nk_B] / \partial Q = 0$ を用いて、

$$\begin{aligned}
 & (a/2Nk_B) \{ T - T_{co} + P\kappa B - E\sigma \} + 2(Q/Nk_B)Q^2 \\
 & + 3(h/Nk_B)Q^4 = 0
 \end{aligned} \tag{13}$$

ならびに

$$2Q = 0 \tag{14}$$

が得られる。(8)式に(14)式を代入して、 $G(P)$ 対 σ の曲線が1本画ける。ある σ の値を(13)式に入れ Q^2 を求める。 σ と Q^2 を(8)式に代入することにより、もう1本の $G(P)$ 対 σ の曲線が画ける。両曲線上で $G(P)$ の極小値を与える σ をもって σ_e とする。この時、 $G(P)$ の極小値が後者の曲線上にあれば、この σ_e を(13)式に入れて Q を求める。これから得られた Q を Q_e とする。

4.4 シミュレーションの結果

4.4.1 結合定数が正の場合 (Cu_4SnS_4)

Fig. 8 上図に、 $P=0$, $T_R=T_S=232.22\text{K}$ に対して1組のパラメーターSN1 (Table I) *)を設定して画いた $G(P)/Nk_B$ 対 Q の曲線を示す。 $G(P)/Nk_B$ は、 $Q_e=0$ と1.48の2個所に極小値を持ち、この2点の間にはエネルギー障壁が存在する。この図からわかるように、1次転移特有のエネルギー障壁は、 T が T_S からはなれるにつれ小さくなる。 T_S に対する圧力効果が、 T_c に対する体積効果のみによって生ずると仮定して(SN2)画いた $G(P)/Nk_B$ 対 Q の曲線をFig. 8 下図に示す。 T_S ($P=8\text{kbar}$) では、エネルギー障壁は消失し、Fig. 10 右図の $\ln R_I$ 対 T の曲線からもわかるように2次転移となっている。また、SN1によって画いた $P=$

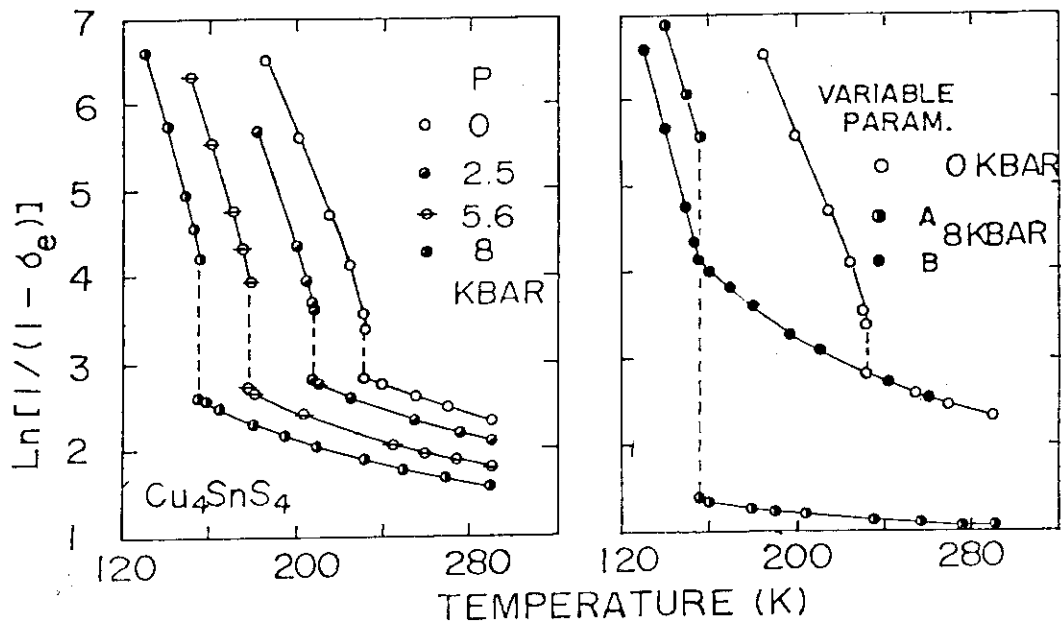


Fig. 10 Cu_4SnS_4 に対するシミュレーションによって得られた $\ln[1/(1-\sigma_e)]$ の温度変化 (結合定数 $E > 0$)。左図は、SN 1, 4, 5, 6 ($P=0, 2.5, 5.6, 8\text{kbar}$) を用いてある。右図の曲線は、Table I のSN1 ($P=0$) ならびに、 $P=8\text{kbar}$ に対しては●のSN2と●のSN3によって画いてある。鎖線は、1次転移でのとびを示す (Fig. 11, 12 参照)。

*) Table Iで、SNは Cu_4SnS_4 , GEは $\text{Cu}_8\text{Ge}_6\text{S}_6$ を意味する。

Table I シミュレーションに用いたパラメーター

名称	P	ϵ_1/Nk_B	$T_{co} - B\kappa P$	\mathcal{E}	ϵ_2/Nk_B	$a/2Nk_B$	Q/Nk_B	h/Nk_B
SN 1	0	1300	- 901.4	1200	0	0.1	0.6	0
SN 2	8	1300	-1026					
SN 3	8	35881	- 901.4					
SN 4	2.5	114375	- 924.397					
SN 5	5.6	950	- 952.913					
SN 6	8	800	- 974.99					
GE 1	0	800	409.53	-120	-100	0.4	-4	1
GE 2	0		414.53		0			
GE 3	0		419.5		100			
GE 4	8		440.92		100			
UN 1	0	800	678.4	-600	0	0.4	-4	1
UN 2	0	150	388.45	-120				

SN : Cu_4SnS_4 , GE : Cu_8GeS_6 , UN : 例の知られてないもの。Pはkbar単位, ($a/2Nk_B$) Q^2 は無次元, (Q^2/Nk_B) そして (hQ^6/Nk_B) はKの次元を有している。SN 2 に対しては, $A\kappa/k_B = 0$; $B\kappa = 15.58K/kbar$, SN 3 については, $A\kappa/k_B = 117.7K/kbar$; $B\kappa = 0$, SN 4~6 では, $A\kappa/k_B = 62.5K/kbar$; $B\kappa = 9.20K/kbar$ と設定した。GE 4 では, $A\kappa/k_B = 0$; $B\kappa = 2.68K/kbar$ とおいた。UN 1~2 については附録 VIII 参照のこと。

0 の場合と比較してみるとわかるように, $d\rho(T=290K)/dP < 0$ の挙動もあらわれていない。 T_S に対する圧力効果を, ϵ_1/k_B に対する体積効果のみによる (SN 3) と仮定して画いた曲線では, $d\rho(290)/dP < 0$ ではあるが, $T_S(P=8kbar)$ における R_I のとびが大きくなり過ぎる (Fig. 4 参照)。 $T_S(P)$ や $\rho(P)$ に対する圧力効果は, T_c と ϵ_1/k_B の両方に関する体積効果に起因するとして画いたものが Fig. 10 左図の各曲線 (SN 1, 4~6) である。この図と Fig. 4 とは半定量的に一致することがわかる。また, これらのパラメーターについて求めた諸値を Table II に示しておく。P = 0 と 8 kbar における σ_e 対 T と T_c 対 T の曲線を Fig. 11 に示す。

Table II シミュレーションの結果の一部

名称	P	$T_R(K)$	障壁のある温度領域(K)	σ_{eL}	σ_{eU}	Q_{eL}	$\Delta S_R/Nk_B$
SN 1	0	232.22	230.9~232.7	0.9666	0.9426	1.48	0.366
SN 4	2.5	208.28	209.0~205.6	0.9731	0.9397	1.71	0.500
SN 5	2.6	178.76	180.5~173.9	0.9803	0.9345	1.93	0.662
SN 6	8	156	158.7~148.7	0.9855	0.9285	2.08	0.796
GE 3	0	334	未調査	0.7820	0.8085	1.47	0.792
GE 4	8	357.28	未調査	0.7670	0.7930	1.46	0.787

T_R は設定値である。

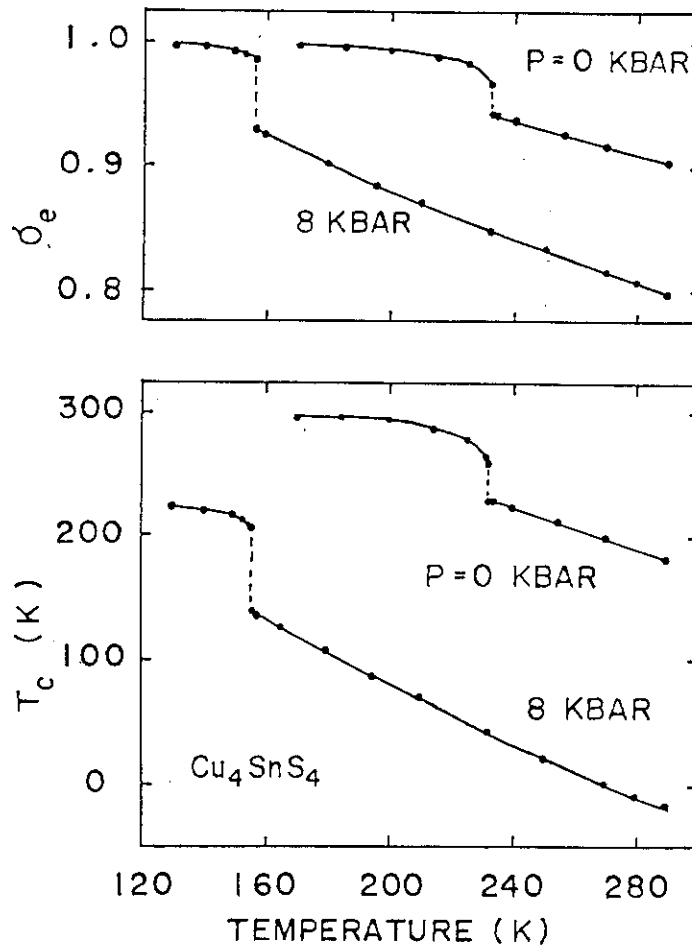


Fig. 11 Cu_4SnS_4 に対するシミュレーションによって得られた σ_e (上図) と T_c (下図) の温度変化。 $P=0$ については SN 1 を, $P=8$ kbar については, SN 6 を用いてある。

σ_e は T 上昇とともに減少するが, 1次転移を生じるのは, M原子がまだかなり格子骨格上にとどまっているうちであり, T_s における σ_e のとびの小さいことも現われている。後者からは, M原子の格子間イオンへの熱解離によって, 非調和項に関する量 T_c が温度変化する様子がわかる。SN 1~6 に対する Q_e 対 T の曲線を Fig. 12 に示す。 T_s ($P=0$) での σ_e と Q_e (Table II) を用いて計算した規格化エントロピー変化 $\Delta S_s / N k_B$ と, 実測の ΔS_s を用いると, Cu_4SnS_4 式中の 2 個の Cu が M 原子となっていることになる。ただし, Cu_4SnS_4 の比重を 5.0^{51} とした。

また, 次のことも附記しておく。 Cu_4SnS_4 のシミュレーションにおいては, $\epsilon_2 = 0$; $h = 0$ と設定してもその 1次転移性を記述できた。 $h = 0$ とおくことは, Landau 型自由エネルギー表式では 2次転移を与える。 $\epsilon_2 = 0$ のもとで, 上記のパラメータは G_1 の表式のみでは $T = T_R$ で 1次や 2次の転移を与えない。 1次転移の出現は, (8) 式中の結合項 σQ^2 によるためである。

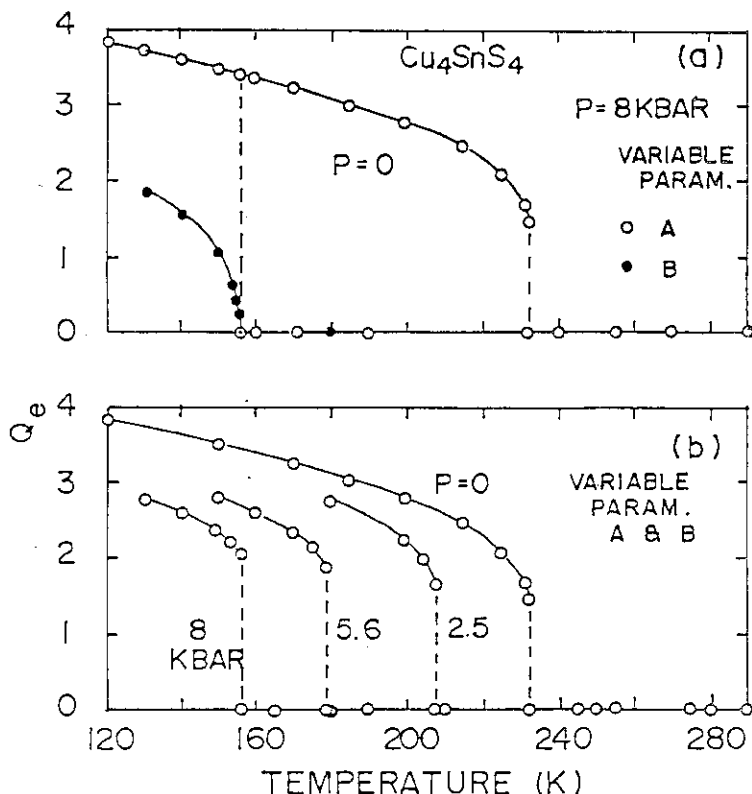


Fig. 12 Cu_4SnS_4 に対するシミュレーションによって得られた平衡変位パラメーター (Q_e) の温度変化。上図と下図は、それぞれ、Fig. 10 の右図と左図に対応する。

4.4.2 結合定数が負の場合 (Cu_8GeS_6)

Fig. 9 上図は $\text{GE } 2$ ($\epsilon_2/Nk_B = 0$) による $T_G = 334 \text{ K}$ での $\sigma-Q$ 面上での $G(P)/Nk_B$ 等高線である。 $Q_e = 1.47$; $\sigma_e = 0.739$ と $Q_e = 0$; $\sigma_e = 0.768$ の 2 点に $G(P)/Nk_B$ の極小があり、転移は 1 次である。また、(11) 式を用いて得られる点 (Q_e, σ_e) の軌跡を一点鎖線で示した。なお、 $h=0$; $\epsilon_2/Nk_B = 0$ としたときには、 $E < 0$ の場合での 1 次転移を生じるパラメーターの組を見つけることはできなかった。 $\text{GE } 2$ に対する $R_I - T$ 曲線を Fig. 13(a) に示す。 R_I は T の上昇とともに徐々に減少し、 $T_G = 334 \text{ K}$ において約 10% だけ急増する。それ以上の温度では、 $dR_I/dT < 0$ である。この様相は、 Fig. 3 の ρ 対 T の昇温曲線と似ている。 ϵ_2/Nk_B を正にとった場合 ($\text{GE } 3$) の $G(P)/Nk_B$ 等高線を Fig. 9 下図に示す。これに対応した $R_I - T$ 曲線 (Fig. 13(a)) では、 T_G よりかなり低い温度での R_I が大きくなり、 dR_I/dT も急であることがわかる。 $\epsilon_2/Nk_B < 0$ では、この傾向は逆になることもこの図からわかる。 $\text{GE } 3$ に対して、 T_G ($P = 8 \text{ kbar}$) を再現するように $T_{co} - BkP$ を変えて ($\text{GE } 4$) 求めた $\sigma_e - T$ 曲線が Fig. 13(b) である。また、 $\text{GE } 3$ と 4 についての $Q_e - T$ 曲線を Fig. 13(c) に示す。 T_G での σ_e と Q_e を用いて、(10) 式から計算した $\Delta S_G/Nk_B$ は、 P 増加によってほとんど変化しない (Table II)。このことは、DTA のピーク下の面積が P にあまり依存していない (Fig. 6) ことと対応している*)。 $\text{GE } 3$ に対する $\Delta S_G/Nk_B$ の計算値に ΔS_G の実測値を用いると、 Cu_8GeS_6 のうち 3 個の Cu が M 原子となっていることになる。

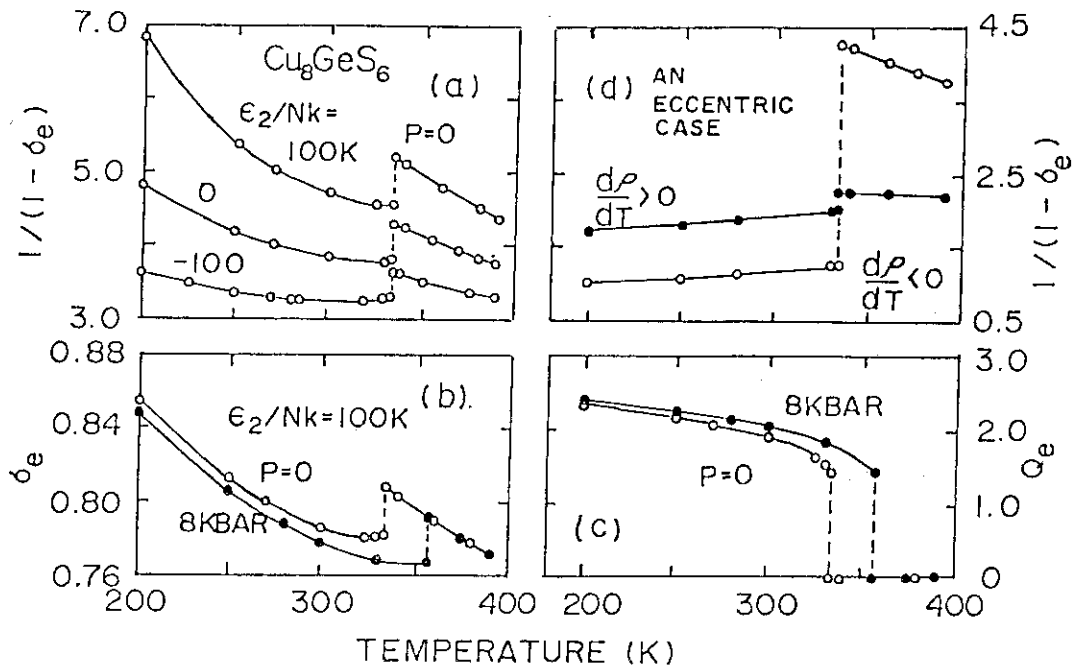


Fig. 13 Cu_8GeS_6 に対するシミュレーションの結果, (a) ϵ_2/Nk_B を変えた場合の $1/(1-\sigma_e)$ 対 T の曲線 ($P=0$) (GE 1~3)。 (b) $\epsilon_2/Nk_B = 100\text{K}$ の場合の, $P=0$ と 8kbar における σ_e 対 T の曲線 (GE 2, 4)。 (c) (b) に対応した Q_e 対 T の曲線。 (d) 見掛の “金属 (低温相) - 非金属 (高温相)” を示すような極端な結合パラメーターを用いた場合 [Table 1 の UN 1 と 2]。

5. 検 討

Cu_4SnS_4 についてこれまでに得られている実験的情報 (p1, (a)~(f)) に加えて, $\rho, \chi, \Delta H_s$ それに $T_s(P)$ の実験結果 (第3節) を用いて, 超イオン現象と構造転移を結合させたモデルに立脚してシミュレーション (第4節) を行った。その結果, 1次転移性は現われるが, ΔS_s や T_s における ρ のとびが (I) 型超イオン転移の場合に比べて小さいことを理解できた, また, $dT_s(P)/dP < 0$ は, r_c と ϵ_1 の両方に対する体積効果として理解できた。

Cu_8GeS_6 の場合にも, (III) 型超イオン過程における構造転移を想定すると, その $\rho-T$ 曲線を理解できることを示した。また, $dT_G(P)/dP > 0$ は, T_c に対する体積効果として理解できることもシミュレーションによりわかった。この例では, T_G 以下でもかなりの超イオンが存在することになる。超イオニックな Cu^+ の存在を実験的に確認したわけではないが, T_G 以下におけるその存在は, Cu_8GeSe_6 ²⁰⁾ と Cu_8SnS_6 ²¹⁾ では, T_G (各々 330K と 365K) の上下のかなりの温度域 (約 200K 以上) にわたって熱伝導度の温度変化に非晶質物質の挙動がみられること

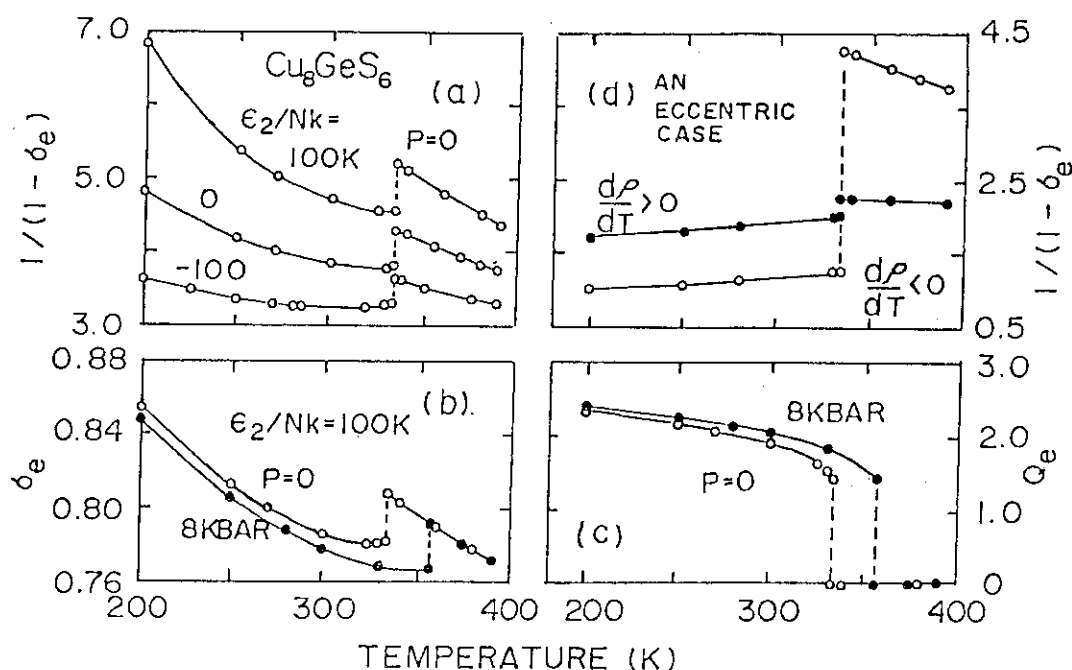


Fig. 13 Cu_8GeS_6 に対するシミュレーションの結果, (a) ϵ_2/Nk_B を変えた場合の $1/(1-\sigma_e)$ 対 T の曲線 ($P=0$) [GE 1~3]。 (b) $\epsilon_2/Nk_B=100\text{K}$ の場合の, $P=0$ と 8kbar における σ_e 対 T の曲線 [GE 2, 4]。 (c) (b) に対応した Q_e 対 T の曲線。 (d) 見掛の“金属 (低温相) - 非金属 (高温相)”を示すような極端な結合パラメーターを用いた場合 [Table I の UN 1 と 2]。

5. 検 討

Cu_4SnS_4 についてこれまでに得られている実験的情報 (p1, (a)~(f)) に加えて, ρ , χ , ΔH_s 、それに $T_s(P)$ の実験結果 (第3節) を用いて, 超イオン現象と構造転移を結合させたモデルに立脚してシミュレーション (第4節) を行った。その結果, 1次転移性は現われるが, ΔS_s や T_s における ρ のとびが (I) 型超イオン転移の場合に比べて小さいことを理解できた, また, $dT_s(P)/dP < 0$ は, r_c と ϵ_1 の両方に対する体積効果として理解できた。

Cu_8GeS_6 の場合にも, (III) 型超イオン過程における構造転移を想定すると, その $\rho-T$ 曲線を理解できることを示した。また, $dT_G(P)/dP > 0$ は, T_c に対する体積効果として理解できることもシミュレーションによりわかった。この例では, T_G 以下でもかなりの超イオンが存在することになる。超イオニックな Cu^+ の存在を実験的に確認したわけではないが, T_G 以下におけるその存在は, Cu_8GeSe_6 ²⁰⁾ と Cu_8SnS_6 ²¹⁾ では, T_G (各々 330K と 365K) の上下のかなりの温度域 (約 200K 以上) にわたって熱伝導度の温度変化に非晶質物質的挙動がみられること

によって類推した。1次の超イオン転移にあたり、 ΔS は10~12 J/K・mol であることが経験的に知られている¹²⁾。Cu₈GeS₆の ΔS_G は21 J/K・mol であって、この値は、Cu₈GeS₆のうち2個のCuがM原子になっていることを示す。しかし、 T_G^h における ρ は1~2桁下降するどころか、上昇している。今回のシミュレーションによれば、3個のCuがM原子となるが、 T_G における σ_e の変化は小さく、その ΔS_e の大部分は Q_e の変化によるものとして理解できた。

本報でのモデルは、このように、Cu₄SnS₄やCu₈GeS₆の1次転移を記述するため有力な機構の一つではあるが、転移温度上下での精密な結晶構造解析や、動力学的量あるいは輸送現象に関する測定が行われていない現在ではあくまで試験的なものである。Cu₄SnS₄の(c)(p1)に関連して、単種の電荷担体モデルによりキャリア濃度を算出すると、その値は10¹⁸個/ccと非常に小さいものになる¹⁾。Cu₄SnS₄の $\rho^*(0, 290)$ は3 $\Omega \cdot \text{cm}$ と、超イオン体にかかなり近いので、今回のモデル設定にあたっては、正負担体の補償がおこっているものと見なした。負の担体として電子を考えるなら、 G_I の設定にあたって正負担体の結合項¹⁹⁾をも考慮するのが好ましいであろう。また、単種の担体にもかかわらずキャリア濃度がこのように小さいなら、 ϵ_1/k_B の値を大幅に調節しなければならないであろう。ここまでの議論は、(i)モデル(p 7)に立脚してきたが、(ii)モデルに沿った次のようなモデルを改良してCu₄SnS₄に適用することも将来試みるべきである。その1つは、フォノン系と、狭いバンドより生じた電荷担体の結合したモデル(SnTeに対するもの)²²⁾である。もう1つは、伝導電子の軌道とドナー準位間のギャップが、ソフト・フォノン・モードの凝縮による結晶歪によって拡大されるときに高温の低抵抗相から低温の高抵抗相への転移が生じる(WO₃)というモデルで²³⁾ある。このように、Cu₄SnS₄やCu₈GeS₆自体につき決定的なことは言えないにしても、これらの物質が再編型構造転移をとまわらない1次の電導度転移を示し、その T_R への圧力勾配が正負という点で、これから各種の実験が集中されなくてはならないものである。なぜならば、これまでその転移温度に対する圧力効果が調べられてきた1次の超イオン転移では、^{24~27)}どれも再編型構造変化をとまわっているからである。

本報で提起した自由エネルギー表式(8)は、次のような特色をもっている。Table IIあるいは、Fig. 11(a)やFig. 13(b)からもわかるように、1次の電導度転移が σ_e の大きいところで起こり、しかも、 T_R での ρ のとびは小さい。1粒子エネルギーと、格子の歪による変化をとり入れて得られた実効2粒子エネルギー(strain field)による超イオン転移モデル^{28,29)}がある。そこでは、 σ_e は、T上昇とともに1から減少し、転移温度では、 $\sigma_e = 1/2$ を横切って $\sigma_e < 1/2$ へと変化している。つまり、今回のモデルでは、任意の σ_e 変化をあつかえることである。もう1つの特色は、次のとうりである。 $\epsilon > 0$ (Cu₄SnS₄)の時には、格上に固定されたM原子の量が増加すると、格子骨格上の原子変位(そして、それによる骨格の変形)も増大する;あるいは、格子骨格が歪むと、M原子が骨格上に固定されやすくなる。 $\epsilon < 0$ (Cu₈GeS₆)の場合はこの逆である。このように、構造転移と、格子間位置イオンの相関を記述することができるので、今回のモデルを、種々の電解質での構造転移や、酸化物誘電体のソフト・フォノン構造転移に対する放射線損傷効果(σ の変化を通じて)などに応用する道もあると考えられる。(8)式に関して、

*) DTAには粉末試料を用いているため、圧力をめくことにより試料容器中でのパッキング状態が変化する可能性がある。そこで減圧後のピーク面積の変化については、この観点からは考慮しなかった。

基本的なことがらを1つ附記しておく。Fig. 13(c)とFig. 12には、 Q_e 対 T の曲線を示した。これは、文献15のFig. I・27のcase cに対応している。 T_R での Q_e のとびは、1より大きく、級数展開を Q の6次の項で切ることが具合悪くなるように見える。しかし、 σ とことなり Q は、 $(aT_R/2Nk_B)Q^2$ 、 $\Omega Q^4/Nk_B$ 、 hQ^6/Nk_B の形で $G(P)/Nk_B$ に効く。この順で項値が小さくなれば、級数を Q の6次で(Cu_4SnS_4 では4次で)切断できることになる。係数 $a/2Nk_B$ 、 Ω/Nk_B や h/Nk_B を大きく設定して、その分だけ Q の値を小さくしても数値的に同じ $G(P)/Nk_B$ が得られる。それにしても、 Cu_4SnS_4 では hQ^6/Nk_B 以上の項を、 Cu_8GeS_6 では Q の6次より上の項を切っているわけで、どこで切断するかはLandauの表式の本質的な問題点である。今後の、より本質的な理論的究明あるいは、より高次の項を無視できるという動力学上の実験的証拠の探索が望まれる。

6. 結 言

Cu_4SnS_4 と Cu_8GeS_6 について、次のような実験結果が得られた。(1) χ は T_S や T_G で変化を示さず、温度に依存しない；その値は、 Cu^+ 、 S^{2-} と Sn^{4+} あるいは Ge^{4+} のイオン反磁性磁化率の値の和と一致する。(2) Cu_4SnS_4 は静水圧下で、高抵抗相(低温)から低抵抗相(高温)への転移を示す； Cu_8GeS_6 の $\rho(P=0)$ はこの逆の様相を示す。(3) $T_S(P) = (232.5 \pm 0.5) - (9.5 \pm 0.1) \times PK$ ； $T_G(P) = (334.6 \pm 0.2) + (2.91 \pm 0.05) \times PK$ である。(4) ΔS_S と T_S における ρ のとびは通常の1次の超イオン転移のものに比べてかなり小さい。また、超イオン・格子歪の結合を想定して、(5)自由エネルギー表式(8)を設定した。これにつきシミュレーションを行い、上記の1次転移を説明するモデルの1つとして、(6)Ⅲ型超イオン過程と結びついた変位型構造転移という描像を得た。

謝 辞

著者の1人(安西)は、 Cu_8GeS_6 の常圧での実験の予備的段階で協力下さった慶応大学工学部の小野昌弘氏に感謝いたします。

基本的なことがらを1つ附記しておく。Fig. 13(c)とFig. 12には、 Q_e 対 T の曲線を示した。これは、文献15のFig. I・27のcase cに対応している。 T_R での Q_e のとびは、1より大きく、級数展開を Q の6次の項で切ることが具合悪くなるように見える。しかし、 σ とことなり Q は、 $(aT_R/2Nk_B)Q^2$ 、 $\Omega Q^4/Nk_B$ 、 hQ^6/Nk_B の形で $G(P)/Nk_B$ に効く。この順で項値が小さくなれば、級数を Q の6次で(Cu_4SnS_4 では4次で)切断できることになる。係数 $a/2Nk_B$ 、 Ω/Nk_B や h/Nk_B を大きく設定して、その分だけ Q の値を小さくしても数値的に同じ $G(P)/Nk_B$ が得られる。それにしても、 Cu_4SnS_4 では hQ^6/Nk_B 以上の項を、 Cu_8GeS_6 では Q の6次より上の項を切っているわけで、どこで切断するかはLandauの表式の本質的な問題点である。今後の、より本質的な理論的究明あるいは、より高次の項を無視できるという動力学上の実験的証拠の探索が望まれる。

6. 結 言

Cu_4SnS_4 と Cu_8GeS_6 について、次のような実験結果が得られた。(1) χ は T_S や T_G で変化を示さず、温度に依存しない；その値は、 Cu^+ 、 S^{2-} と Sn^{4+} あるいは Ge^{4+} のイオン反磁性磁化率の値の和と一致する。(2) Cu_4SnS_4 は静水圧下で、高抵抗相(低温)から低抵抗相(高温)への転移を示す； Cu_8GeS_6 の $\rho(P=0)$ はこの逆の様相を示す。(3) $T_S(P) = (232.5 \pm 0.5) - (9.5 \pm 0.1) \times PK$ ； $T_G(P) = (334.6 \pm 0.2) + (2.91 \pm 0.05) \times PK$ である。(4) ΔS_S と T_S における ρ のとびは通常の1次の超イオン転移のものに比べてかなり小さい。また、超イオン・格子歪の結合を想定して、(5)自由エネルギー表式(8)を設定した。これにつきシミュレーションを行い、上記の1次転移を説明するモデルの1つとして、(6)Ⅲ型超イオン過程と結びついた変位型構造転移という描像を得た。

謝 辞

著者の1人(安西)は、 Cu_8GeS_6 の常圧での実験の予備的段階で協力下さった慶応大学工学部の小野昌弘氏に感謝いたします。

基本的なことがらを1つ附記しておく。Fig. 13(c)とFig. 12には、 Q_e 対 T の曲線を示した。これは、文献15のFig. 1・27のcase cに対応している。 T_R での Q_e のとびは、1より大きく、級数展開を Q の6次の項で切ることが具合悪くなるように見える。しかし、 σ とことなり Q は、 $(aT_R/2Nk_B)Q^2$ 、 $\Omega Q^4/Nk_B$ 、 hQ^6/Nk_B の形で $G(P)/Nk_B$ に効く。この順で項値が小さくなれば、級数を Q の6次で(Cu_4SnS_4 では4次で)切断できることになる。係数 $a/2Nk_B$ 、 Ω/Nk_B や h/Nk_B を大きく設定して、その分だけ Q の値を小さくしても数値的に同じ $G(P)/Nk_B$ が得られる。それにしても、 Cu_4SnS_4 では hQ^6/Nk_B 以上の項を、 Cu_8GeS_6 では Q の6次より上の項を切っているわけで、どこで切断するかはLandauの表式の本質的な問題点である。今後の、より本質的な理論的究明あるいは、より高次の項を無視できるという動力学上の実験的証拠の探索が望まれる。

6. 結 言

Cu_4SnS_4 と Cu_8GeS_6 について、次のような実験結果が得られた。(1) χ は T_S や T_G で変化を示さず、温度に依存しない；その値は、 Cu^+ 、 S^{2-} と Sn^{4+} あるいは Ge^{4+} のイオン反磁性磁化率の値の和と一致する。(2) Cu_4SnS_4 は静水圧下で、高抵抗相(低温)から低抵抗相(高温)への転移を示す； Cu_8GeS_6 の $\rho(P=0)$ はこの逆の様相を示す。(3) $T_S(P) = (232.5 \pm 0.5) - (9.5 \pm 0.1) \times PK$ ； $T_G(P) = (334.6 \pm 0.2) + (2.91 \pm 0.05) \times PK$ である。(4) ΔS_S と T_S における ρ のとびは通常の1次の超イオン転移のものに比べてかなり小さい。また、超イオン・格子歪の結合を想定して、(5)自由エネルギー表式(8)を設定した。これにつきシミュレーションを行い、上記の1次転移を説明するモデルの1つとして、(6)Ⅲ型超イオン過程と結びついた変位型構造転移という描像を得た。

謝 辞

著者の1人(安西)は、 Cu_8GeS_6 の常圧での実験の予備的段階で協力下さった慶応大学工学部の小野昌弘氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) Khanafer, M., Gorochoy, O. and Rivet, J.: *Mat. Res. Bull.*, 9, 1543 (1974).
- 2) Khanafer, M., Rivet, J. and Flahaut, J.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2670 (1974).
- 3) Khanafer, M., Rivet, J. and Flahaut, J.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 859 (1973).
- 4) Wang, N. and Viaene, W.: *N. Jb. Miner. Mh.*, 442 (1974).
- 5) Jaulmes, S., Rivet, J. and Lauelle, P.: *Acta Cryst.*, B33, 540 (1977).
- 6) Wang, N.: *N. Jb. Miner. Mh.*, 424 (1974).
- 7) Anzai, S. and Ozawa, K.: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 24, 271 (1968).
- 8) Anzai, S. and Ozawa, K.: *Phys. Rev.*, B18, 2173 (1978).
- 9) Ono, M. and Anzai, S.: (未発表).
- 10) Selwood, P. W.: "Magnetochemistry", Inter-Science Pub., New York, 78 (1956).
- 11) Boyce, J. B. and Huberman, B. A.: *Phys. Rep.*, 51, 189 (1979).
- 12) O'Keefe, M. and Hyde, B. G.: *Phil. Mag.*, 33, 219 (1976).
- 13) Cochran, W.: "The Dynamics of Atoms in Crystals", Arnold, London, 139 (1973).
- 14) Samara, G. A. and Peercy, P. S.: "Solid State Physics" ed. by Ehrenreich, H., Seitz, F. and Turnbull, D., Academic Press, Vol. 36, 16 (1981).
- 15) Cowley, R. A.: *Adv. Phys.*, 29, 1 (1980).
- 16) Strässler, S. and Kittel, C.: *Phys. Rev.*, 139, 3758 (1965).
- 17) Muto, T. and Takagi, Y.: "Solid State Physics" ed. by Seitz, F. and Turnbull, D., Academic Press, Vol. 1, 193 (1955).
- 18) Bean, C. P. and Rodbell, D. S.: *Phys. Rev.*, 126, 104 (1962).
- 19) Ramasesha, S.: *J. Solid State Chem.*, 41, 333 (1982).
- 20) Aliev, M. I., Arasly, D. G. and Dzhabrailov, T. G.: *Fiz. Tverd. Tela*, 24, 268 (1982); *Sov. Phys. Solid State*, 24, 150 (1982).
- 21) Aliev, M. I., Arasly, D. G. and Dzhabrailov, T. G.: *Fiz. Tverd. Tela*, 24, 3477 (1982); *Sov. Phys. Solid State*, 24, 1978 (1982).
- 22) Hoshino, H. and Shimoji, M.: *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 2303 (1972).
- 23) Allen, P. C. and Lazarus, D.: *Phys. Rev.*, B17, 1913 (1978).
- 24) Samara, G.: *J. Phys. Chem. Solids*, 40, 509 (1979).

- 25) Mellander, B. E.: Phys. Rev., B26, 5886 (1982).
- 26) Natori, A.: J. Phys. Soc. Jpn., 40, 163 (1976).
- 27) Hirose, T.: J. Phys. Soc. Jpn., 49, 562 (1980).
- 28) Riu, M. S., Strässler, S. and Tooms, G. A.: Phys. Rev. Lett.,
32, 596 (1974).
- 29) Huberman, B. A.: Phys. Rev. Lett., 32, 1000 (1974).

附録Ⅰ 2粒子相互作用エネルギー, E_2

格子骨格にM原子があるときの1個のM原子あたりの2粒子エネルギーを $(1/2)A_F$ とおく。また、格子間位置にあるM原子同士の2粒子エネルギーを $(1/2)A_I$ とおくことにする。このとき、両方の位置にあるM原子間の2粒子エネルギーを $(1/2)A_{IF}$ としよう。格子骨格にあるペアの数は σ^2 に比例し、格子間位置にあるペアの数は $(1-\sigma)^2$ に、そして、両方の位置にあるM原子間のペアの数は $\sigma(1-\sigma)$ に比例する。したがって、 σ によって規定される状態における2粒子エネルギーは、1個のM原子あたり、

$$-(1/2) [A_F \sigma^2 + A_{IF} \sigma(1-\sigma) + A_I (1-\sigma)^2]$$

となる。これを分解して、 σ のべき乗の項にまとめると、

$$-(1/2) [(A_F - A_{IF} + A_I) \sigma^2 + (A_{IF} - 2A_I) \sigma + A_I]$$

となる。(3)式の E_2 は、上の表式と次の関係をもつ。

$$E_2 = (1/2)(A_F - A_{IF} + A_I)$$

また E_1 には $(1/2)(A_{IF} - 2A_I)$ の寄与も含まれていることになる。

附録Ⅱ 配置エントロピー, S_σ

格子骨格に N 個の席があり、0Kでは、全M原子がここに固定されている(M原子の総数: N)。また、格子間位置も N 個あるものとする。 σ で規定される状態の下では、格子骨格の σN 個の位置にM原子がある。一方、格子間位置には、 $(1-\sigma)N$ 個のM原子がある。

格子骨格上で、 σN 個のM原子を σN 個の席におき、のこる $N(1-\sigma)$ 個の席をあけておく配列の数は、 $N! / [N(1-\sigma)]! [\sigma N]!$ である。また、格子間位置内で $(1-\sigma)N$ 個の席にM原子をおき、のこる $N\sigma$ 個の席をあけておく配列の数は、 $N! / [N\sigma]! [N(1-\sigma)]!$ である。したがって、 σN 個のM原子を格子骨格におき、 $(1-\sigma)N$ 個のM原子を格子間位置へ配列する仕方の数は、

$$W = \frac{N! N!}{[N(1-\sigma)]! [N(1-\sigma)]! [N\sigma]! [N\sigma]!}$$

である。Stirlingの公式: $\ln A! = A \ln A - A$ を用いると、

$$\begin{aligned} \ln W &= 2 [\ln N! - \ln N(1-\sigma)! - \ln N\sigma] \\ &= 2 [N \ln N - N(1-\sigma) \ln N - N\sigma \ln N - N(1-\sigma) \ln(1-\sigma) \\ &\quad - N\sigma \ln \sigma - N + N(1-\sigma) + N\sigma] \\ &= -2N [(1-\sigma) \ln(1-\sigma) + \sigma \ln \sigma] \end{aligned}$$

となる。ボルツマンの関係 $S_\sigma = k_B \ln W$ を用いると、(4)式が得られる。

附録Ⅲ 体積歪, ΔV

(6)式に対して、極値条件: $\partial G(P)/\partial \Delta V = 0$ を用いると、

$$-(1/2) a Q^2 B - A N \sigma + (1/\kappa) \Delta V + P = 0$$

が得られる。これを整理すると(7)式になる。

附録Ⅳ ギブスの自由エネルギー, $G(P)$

(6)式を書き下すと、次のようになる。

$$G(P) = -N E_{10} \sigma - N E_2 \sigma - T \{ S_\sigma - (1/2) a Q^2 \} - (1/2) a T_{c0} Q^2 - (1/2) a \zeta \sigma Q^2 \\ + u Q^4 + h Q^6 - [N A \sigma + (1/2) a B Q^2 - P] \Delta V + (1/2 \kappa) (\Delta V)^2$$

この式の8項目と9項目の和を ν と書き、これに(7)式を代入すると、

$$\nu = - \frac{1}{2} \kappa \{ N A \sigma + (1/2) a B Q^2 - P \}^2 \\ = - \frac{1}{2} \kappa \{ N^2 A^2 \sigma - 2 N A \sigma P + a B Q^2 \{ N A \sigma - P \} + (1/4) a^2 B^2 Q^4 + P^2 \}$$

を得る。これを $G(P)$ に代入すると、

$$G(P) = (1/2) a \{ T - T_{c0} - N A B \sigma + \zeta \sigma + \kappa B P \} Q^2 \\ + \{ u - (1/8) \kappa a^2 B^2 \} Q^4 - T S_\sigma + h Q^6 \\ + (-N E_{10} + N A \kappa P) \sigma - \{ N E_2 + (1/2) \kappa N^2 A^2 \} \times \sigma^2 - (1/2) \kappa P^2$$

となる。(9)式の関係を用いると、(8)式となる。

附録Ⅴ 実効2粒子相互作用 $\varepsilon_2 = 0$ の場合の平衡占有パラメーター

(8)式に極値条件 $\partial G(P)/\partial \sigma = 0$ を用いて、

$$-\varepsilon_1 - (1/2) a \Xi Q^2 + 2 T k_B N \{ \ln \sigma_{e'} + \sigma_{e'} (1/\sigma_{e'}) \\ + (-1) \ln (1 - \sigma_{e'}) + (1 - \sigma_{e'}) \{ 1/(1 - \sigma_{e'}) \} (-1) \} = 0$$

を得る。これを整理して、

$$-\varepsilon_1 - (1/2) a \Xi Q^2 + 2 T k_B N \{ \ln \{ \sigma_{e'} / (1 - \sigma_{e'}) \} \} = 0$$

となる。第3項を移項して対数をはずすと、

$$(1 - \sigma_{e'}) / \sigma_{e'} = \exp J$$

となる。ただし、

$$J \equiv [\varepsilon_1 + (1/2) a \Xi Q^2] / 2 T k_B N$$

である。これより(11)式を得る。(11)式を(8)式に代入すると、

$$G(P) / N k_B = - (\varepsilon_1 / N k_B) \sigma_{e'} + (a / 2 N k_B) [T - T_{c0} + B \kappa P - \Xi \sigma_{e'}] Q^2 \\ + (\Omega / N k_B) Q^4 + (h / N k_B) Q^6 - 2T [-\sigma_{e'} \ln \sigma_{e'} - (1 - \sigma_{e'}) \ln (1 - \sigma_{e'})]$$

となる。ただし、 $-(1/2) \kappa P^2$ は無視した。

附録Ⅵ 全エントロピー、 S_T

(8)式に $S_T = -\partial G(P) / \partial T$ を用いると、

$$S_T = -(1/2) a Q^2 + S_\sigma$$

を得る。 T_R において低温相のエントロピーを S_{TL} 、高温相のそれを S_{TU} とおく。低温相から高温相へ1次転移することによる全エントロピー変化は、

$$\Delta S_R = -(1/2) a [Q_U^2 - Q_L^2] + S_{\sigma U} - S_{\sigma L}$$

となる。ここで(4)式を用いると、

$$(\Delta S_T / N k_B) = (a / 2 N k_B) [Q_L^2 - Q_U^2] \\ - 2 [\sigma_U \ln \sigma_U - \sigma_L \ln \sigma_L + (1 - \sigma_U) \ln (1 - \sigma_U) + (1 - \sigma_L) \ln (1 - \sigma_L)]$$

となる。

附録Ⅶ シミュレーション用プログラム

BASIC 語を用い、プログラム印字機能付電卓 CASIO FX-802P を使用して計算を行った。以下、原則として、プログラム上の記号を用い、必要な場合には、{ } の中に、本文中で対応する記号を付した。Ⅷ. 1~4 での共通略記号は次の通りである。

$$\begin{array}{ll}
 S \{ Q \} & H \{ a / 2 N k_B \} \\
 Q \{ \sigma \} & D \{ \mathcal{E} \} \\
 G \{ G(P) / N k_B \} & C \{ T_{co} - B \kappa P \} \\
 R = C + D * Q & B \{ Q / N k_B \} \\
 A \{ \varepsilon_1 / N k_B \} & F \{ h / N k_B \}
 \end{array}$$

Ⅷ. 1 プログラム P 2

T を固定し S を与えて、文番号 35, 38 { (12) 式, (11) 式 } によって Q を計算する。この S と Q を用いて、文番号 39~47 によって $G \{ G(P) / N k_B \}$ の値を計算する。次々に、異なった S を与え、これについての G を計算して、グラフから最小の G を与える S の値を調べる。Fig. 8 は P 2 によって計算されている。

Ⅷ. 2 プログラム P 7

ある T の下で、 Q と S を与えて G を計算する。便宜上、 Q を固定して、これに対する G 対 S を計算するようになっている。Fig. 9 はこれによって画いてある。

$$Y = S^2 \{ Q^2 \}, \quad E \{ \varepsilon_3 / N k_B \}$$

Ⅷ. 3 プログラム P 6

$Y > 0$ では、(13) 式の解は、

$$Y = -B \pm [B^2 - 3FH(T-R)]^{1/2} / 3F$$

となる。 $Z = [B^2 - 3FH(T-R)]$ とおく。 $Z < 0$ なら、“NG”； Q とプリントさせる。それ以後は $Y = 0$ として計算を進める。 $Z > 0$ なら、 $W = SQR(Z)$ を計算させ、これを用いて、 Y を文番号 38

$$Y = (-B + W) / 3F$$

から計算する。一方、 $S = SQR(Y)$ により S を求めておくと、 G 対 $Q \{ G(P) / N k_B$ 対 $\sigma \}$ 曲線が得られる。このプログラムでは、 $Y = 0$ での G は計算できないので、 $Y = 0$ での G と上記の G 対 Q 曲線上の G とどちらが小さいかを P 4 を用いて調べる。

VII. 4 プログラムP 4

(14) 式, すなわち, $Y=0 \{ Q^2=0 \}$ のときの $G \{ G(P)/Nk_B \}$ の計算をP 4で行う。
I は, (3) 式の第1項に, Mは第2項に対応する。Xとして, $\partial G / \partial \sigma$ を求めておいた。

VII. 5 プログラムP 0

(10) 式によって, T_R におけるエントロピー変化を求めるが, このプログラムである。(10) 式を書き下すと,

$$\begin{aligned} \Delta S_R / Nk_B = & -(a/2Nk_B)(Q_{eU}^2 - Q_{eL}^2) - 2 \{ \sigma_U \ln \sigma_U \\ & + (1-\sigma_U) \ln (1-\sigma_U) \} + 2 \{ \sigma_L \ln \sigma_L + (1-\sigma_L) \ln (1-\sigma_L) \} \end{aligned}$$

となる。ここで, $C \{ \sigma_U \}$, $D \{ \sigma_L \}$, $I \{ \Delta S_R / Nk_B \}$, $B \{ Q_{eL} \}$, $A \{ Q_{eU} \}$, $E \{ a/2Nk_B \}$ と書くと,

$$\text{文番号19: } I = E F - 2G + 2H$$

となる。ただし, F, G, H は, それぞれ文番号16, 17, 18で定義されている。

附録VIII ε (結合パラメータ) < 0 の場合での極端な例

ε が ε_1 / Nk_B か $(T_{c0} - BK_P)$ に比べて大きい場合には, Fig. 13(d) のように, 低温での“みかけの金属的電導相”から, 高温の半導体相への1次転移がおこる。“みかけの金属的相”での ρ は, T_R 直下附近では, 直下附近の ρ より小さく, かつ, $d\rho(T < T_R) / dT > 0$ である。この例については, まだ知られてないが, いろいろの実験例についてこの見地から吟味してみる必要がある。

