

遷移金属化合物における電子格子相互作用と構造相転移

大阪大学基礎工学部

望月和子

§1 はじめに

遷移金属およびその化合物における構造相転移の機構、フォノン異常の起源を電子状態に基づいて微視的に解明しようとする試みが近年盛んになってきた。これらの物質の特性をなす主役はd電子であり、その波動関数が比較的局在しているために、transfer積分の原子間距離依存性が大きい。このことは電子格子相互作用が強いことを意味している強い電子格子相互作用によって生じるバンドの変形が構造変化を引き起こすのに重要な役割を担っている。電子格子相互作用の波数モード依存性を詳細に調べれば、どのような変形が最もおこりやすいかを理論的に示すことが可能であろう。構造変化を起す物質ではNormal相での格子振動の分散曲線に異常があらわれ、転移後の超格子構造は、このような異常フォノンが凍結したものと考えられる。フォノンの異常は原子間に働く力が複雑な距離依存性と方向依存性をもつことを示唆している。即ち電子格子相互作用を媒介として生じる原子間の有効力(長距離力でも異方的)がフォノン異常を引き起こすのに重要な働きをしている。

Varma, Weber et al.¹⁾はNbとその合金を、Weber,²⁾ Temkura,³⁾ Bilby et al.⁴⁾はNaCl型構造をもつNbC, TaCなどの炭素化合物を研究の対象にとり上げた。彼等はフォノン異常の微視的起源をくわしく論じ、異常を示すフォノン分散曲線の測定結果の再現に成功を収めた。これらの研究と同じ頃、我々⁵⁾は層状物質である遷移金属三塩化物Ta, V, Cr-Cl₃について電子状態を調べると共に、バンド型Jahn-Teller機構に基づく構造転移の理論を展開し、さらに格子振動フォノンのソフト化に関する研究を行った。またSinha et al.⁶⁾ "Inglefield"⁷⁾ 著者達⁸⁾は層状遷移金属"イカルコゲナイド"(MX₂)で観測されている構造相転移、フォノン異常に注目した。MX₂には1T型と2H型があり、我々はすでに1T型d_{xy}型について詳細な研究を行った。ここでは、2H型TaSe₂, NbSe₂の格子不安定性と格子振動に関する最近の我々の計算結果を主として報告する。

§2 電子格子相互作用と格子の不安定性

格子に周期的な歪みを与えると、もとの状態での一電子バンド構造は電子格子相互作用によって変形を受け、電子系のエネルギーに変化が生じる。遷移金属化合物では、バンドの変形として新しいギャップを伴うフェルミ面近傍の変形のみでなく、主として金属原子のd軌道からなるantibondingバンドと主として非金属原子のp軌道からなるbondingバンド間の反撥も重要である。電子系のエネルギーの下りか歪みによる弾性エネルギーの増加

に打ち勝つは至ん状態が安定で、もとの状態は不安定となる。至ん状態では電荷分布は一樣でなく、格子の歪みを特徴づける波長の電荷密度波(CDW)ができてくる。この問題を具体的に扱うためには電子状態をtight-binding法で求めておくと便利で、見通(か)い。

1) tight-binding 近似に基づく電子格子相互作用と $\chi(\varrho, \lambda)$

エネルギーバンドは

$$\det |T(k) - ES(k)| = 0 \quad (1)$$

を解いて求められる。T(k)はtransfer matrix, S(k)はoverlap matrixで、Bloch角表 $T_{\mu a, \nu b}(k, k)$ と $S_{\mu a, \nu b}(k, k)$ (μ, ν は単位胞内の原子を区別し、a, bは原子軌道をあらわす)の間の行列要素 $T_{\mu a, \nu b}(k, k)$, $S_{\mu a, \nu b}(k, k)$ はtransfer積分 $T_{\mu a, \nu b}(R_0)$, overlap積分 $S_{\mu a, \nu b}(R_0)$ を用いてあらわされる。overlap積分は2中心積分でSlater-Koster積分(ddo)など(原子間距離のみの関数)と、2個の原子を結ぶベクトル \vec{R} の方向余弦を用いて書ける。transfer積分に対しては2中心積分と仮定し、方向余弦とSlater-Koster積分t(ddo)などを用いて表わす。t(ddo)などを原子軌道のエネルギー $(\varepsilon_a, \varepsilon_b)$ と共にfittingパラメータとし、APW法などで求められて"バンド"をより再現するように定める。このようにして歪みの生じていないもとの格子のバンドを求めておく。

次に波長 ϱ , モード λ で特徴づけられる格子変形が生じた場合を考へる。各原子変位を微小として、変位について1次近似を考へる。 $T_{\mu a, \nu b}(k, k')$, $S_{\mu a, \nu b}(k, k')$ は k と $k' = k + \varrho$ の間にも行列要素を持ち、これらは次式で与えられる:

$$T_{\mu a, \nu b}(k, k + \varrho) = Q_{\pm \varrho, \lambda} \sum_{\mu', \alpha} \varepsilon^{\alpha}(\pm \varrho, \lambda, \mu') \dot{T}_{\mu a, \nu b}^{\mu' \alpha}(k, k + \varrho) \quad (2)$$

$$S_{\mu a, \nu b}(k, k + \varrho) = Q_{\pm \varrho, \lambda} \sum_{\mu', \alpha} \varepsilon^{\alpha}(\pm \varrho, \lambda, \mu') \dot{S}_{\mu a, \nu b}^{\mu' \alpha}(k, k + \varrho) \quad (3)$$

$Q_{\pm \varrho, \lambda}$ は (ϱ, λ) フォノンの振幅, $\varepsilon^{\alpha}(\pm \varrho, \lambda, \mu')$ は μ' 原子の右極ベクトル α ($\alpha = x, y, z$) 成分, \dot{T}, \dot{S} は

$$\dot{T}_{\mu a, \nu b}^{\mu' \alpha}(k, k + \varrho) = \left(\frac{1}{\sqrt{NM_{\mu'}}} \right) \sum_{\nu} \left\{ \delta_{\mu' \nu} e^{-i(k + \varrho) \cdot R_{\nu}} - \delta_{\mu' \nu} e^{-i k \cdot R_{\nu}} \right\} \nabla^{\mu' \alpha} T_{\mu a, \nu b}(R_{\nu}) \quad (4)$$

$\dot{S}_{\mu a, \nu b}^{\mu' \alpha}$ は(4)式で $\nabla^{\mu' \alpha} T_{\mu a, \nu b}(R_{\nu})$ と $\nabla^{\mu' \alpha} S_{\mu a, \nu b}(R_{\nu})$ にあつかはれる。 $\nabla^{\mu' \alpha}$ は μ' 原子の α 方向の変位に属する微分をあらわす。 $\nabla^{\mu' \alpha} T_{\mu a, \nu b}(R_{\nu})$, $\nabla^{\mu' \alpha} S_{\mu a, \nu b}(R_{\nu})$ は歪みに基づくベクトル R_{ν} の方向余弦の変化と、2中心積分t(ddo)などの距離変化に属する微係数とで表わされる。電子状態 (n, k) (n は"バンド"を区別)のエネルギー変化を2次摂動で求めれば、 (ϱ, λ) で特徴づけられた変形による電子系の自由エネルギーの変化 ΔF は次式の形で書ける:

$$\Delta F = - \chi(\varrho, \lambda) |Q_{\pm \varrho, \lambda}|^2 \quad (5)$$

$$\chi(\varrho, \lambda) = - \sum_{\mu, \nu} \sum_{\beta} \chi^{\alpha \beta}(\mu, \nu, \varrho) \varepsilon^{\alpha}(\varrho, \lambda, \mu) [\varepsilon^{\beta}(\varrho, \lambda, \nu)]^* \quad (6)$$

$$\chi^{\alpha \beta}(\mu, \nu, \varrho) = \sum_{n, n'} \sum_k \left\{ \frac{1}{E_{nk}^0 - E_{n'k+\varrho}^0} g^{\mu \alpha}(nk, n'k+\varrho, E_{nk}^0) [g^{\nu \beta}(n'k, nk-\varrho, E_{n'k+\varrho}^0)]^* \right. \\ \left. + \frac{1}{E_{nk}^0 - E_{n'k-\varrho}^0} [g^{\mu \alpha}(nk, n'k-\varrho, E_{nk}^0)]^* g^{\nu \beta}(n'k, nk+\varrho, E_{n'k-\varrho}^0) \right\} f(E_{nk}^0) \quad (7)$$

(7)式の $g^{\mu \alpha}$ は \dot{T}, \dot{S} を用いて

$$g^{\mu \alpha}(nk, n'k+\varrho, E_{nk}^0) = \sum_{\mu a} \sum_{\nu b} A_{n, \mu a, \nu b}^{\dagger} \left[\dot{T}_{\mu a, \nu b}^{\mu' \alpha}(nk+\varrho) - E_{nk}^0 \dot{S}_{\mu a, \nu b}^{\mu' \alpha}(nk+\varrho) \right] A_{\nu b, n'}(k+\varrho) \quad (8)$$

で与えられる。行列Aはもとの格子に対して $T(k) - ES(k)$ を対角化するのに用いた変換行列。

(8)式の $g^{\mu \alpha}(nk, n'k+\varrho, E_{nk}^0)$ は、 μ 原子の α 方向の変位による電子状態 (n, k) と $(n', k+\varrho)$ の間に生じる結合の強さを表わし、電子格子結合係数とよぶ。 $\chi(\varrho, \lambda)$ を generalized electronic susceptibilityと

よす。(5)式より明らかになるように、 $\chi(\lambda)$ が最大となるような変形に対して電子系のエネルギーの下りは最も大きい。 $\chi(\lambda)$ はフェルミ分布関数 $f(E_{nk})$ によって温度変化する。 ρ を一定値とすれば、 $\chi(\lambda)$ は通常よく知られているbare electronic susceptibility $\chi^0(\lambda)$ と等しい。 $\chi^0(\lambda)$ はフェルミ面の「スライス」が最もよい ρ のところで最大となり、 $\chi^0(\lambda)$ の ρ 依存性にはフェルミ面の形状が反映されている。

2) 電子格子相互作用を媒介とする原子間の有効相互作用とフォノンのソフト化
 任意の格子変形に対する電子系の自由エネルギーの変化は次の形に書ける：

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\rho} \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sqrt{M_{\mu} M_{\nu}} \chi^{\alpha\beta}(\mu, \nu, \rho) e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\mu} - \vec{R}_{\nu})} \delta R_{\mu}^{\alpha} \delta R_{\nu}^{\beta} \quad (9)$$

これは電子格子相互作用を媒介として原子変位間には生じる相互作用をあらわし、 $\delta R_{\mu}^{\alpha} \delta R_{\nu}^{\beta}$ の係数は有効力 $F_{\mu, \nu}^{\alpha\beta}$ にあてられている。この力は長距離力で、中心力ではなく、温度変化する。

格子振動はダイナミカルマトリクス $D^{\alpha\beta}(\mu, \nu, \rho)$ を対角化するこゝにより求められ、 $\chi^{\alpha\beta}(\mu, \nu, \rho)$ は有効力 $F_{\mu, \nu}^{\alpha\beta}$ のフーリエ成分にあてられている。短距離力からのDへの寄与を $R^{\alpha\beta}(\mu, \nu, \rho)$ であらわせば、 $D^{\alpha\beta}(\mu, \nu, \rho) = \chi^{\alpha\beta}(\mu, \nu, \rho) + R^{\alpha\beta}(\mu, \nu, \rho)$ となる。原子変位の2次に比例した電子格子相互作用の1次摂動からの寄与はRに含めて考えることができる。ある特定のフォノンモードに対して $\chi^{\alpha\beta}(\mu, \nu, \rho)$ が著しい温度変化を示せば、そのモードのフォノン振動数のソフト化が期待される。

§3. 1T型遷移金属チalcogenide

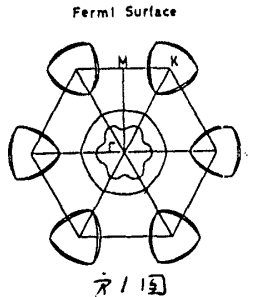
1T-TiSe₂はbondingバンド(主としてSeの4p)とantibondingバンド(主としてTiの3d)が僅かに重なりをもつ半金属で、フェルミ面はpバンドが作る1層の筒の面とdバンドが作るL型の筒の電子面からできている。TiSe₂は狭いギャップをもつ半導体である。TiSe₂は202Kで2次転移をもち、中性子回折で観測された2ax2ax2cの超格子は3つのL型に対応するL1フォノンモードの重ね合わせで作られる。TiSe₂は2ax2ax2cの超格子に対応するdiffuse lineが観測されてはいるが、低温で転移はあきらまらず、金属的な性質を示すVSe₂, CrSe₂では、VがTiに比べて1個、Crが2個余分にd電子をもつので、これらの物質のフェルミ面はdバンドから形成されている。VSe₂は110Kで波数 $[\frac{1}{2}\pi^*, 0, 0.3\pi^*]$ の構造に転移するが変形のパートナーは調べられていない。CrSe₂は100Kと160Kの間で転移を布に示す...との報告があるが、超格子はまだ観測されていない。

我々は§2に従って格子の不安定性を調べ、Ti化合物では電子格子相互作用によるpバンドとdバンドの結合が、V, Cr化合物ではdバンド内の結合が重要である。 $\chi(\lambda)$ の計算には、TiSe₂では $q=PL$ のtransverseモード(L1(i))の変形に対して電子系のエネルギーの下りは最大である。さらに電子格子相互作用を媒介とするイオン間相互作用をとり入れて格子振動を調べ、L1(i)モードの振動数のソフト化を見、超格子の形成はL1(i)モードの凍結によるものであることを明らかにした。TiSe₂では $\chi(\lambda)$ はほとんど温度変化を示さず、構造変化はあまりに小さいと考えられる。またVSe₂に対しては、 $q=\frac{1}{2}PM$ のlongitudinalモードの凍結に対応する変形の可能性を、CrSe₂に対しては $q=PK$ のK₃モードの凍結に対応する変形の可能性を理論的に予言した。

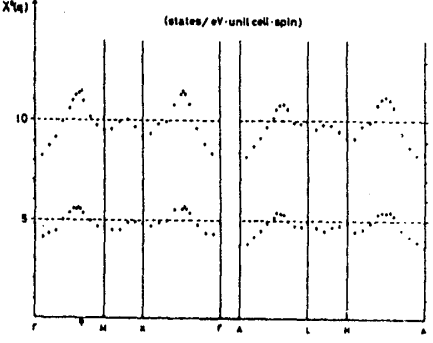
§4 2H型TaSe₂, NbSe₂における格子の不安定性とフォノン異常

TaSe₂は $T_0 = 122.3 \text{ K}$ で、NbSe₂は $T_0 = 33.5 \text{ K}$ で2次の構造転移を有し、 T_0 以下では前者の $\frac{1}{3}(1-\delta)a^*$ ($\delta=0.02$) の超格子を作す。さらにTaSe₂は 90 K で $\delta=0$ の commensurate 構造に1次転移し、 0.15 K で超伝導になる。NbSe₂は低温で δ の incommensurate 構造を経て 7 K で超伝導になる。中性子非弾性散乱によれば 300 K で Σ_1 フォノン分散曲線に $\frac{2}{3}\Gamma M$ 近傍で異常がみられ、これらのフォノンの振動数は T_0 に近づくにつれてソフト化の傾向を示している。

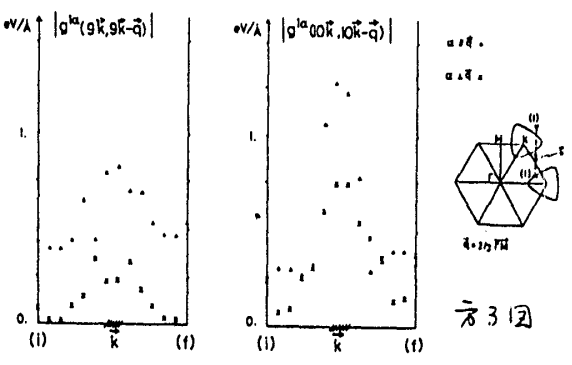
2H型では単位胞に2個の金属原子(1,2)と4個のSe原子(3,4,5,6)が含まれる。Normal相のバンドをMatthiasのAPW法で求めたバンドに付加するtight-binding法で求めた。以下の議論で重要となるantibonding dバンドはtransfer積分(t (ddo)など)のみを用いてMatthiasのバンドを再現することができ、このoverlapの項は除いて参考とする。dバンドを高エネルギー側から $n=12, 10$ とあらわす。フェルミレベルは $n=9$ と 10 のバンドを横切るため以下の計算ではこれら2つのバンドに注目する。フェルミ面はC軸を軸とする筒状で、切口は第1図のように K 点の周りの2つのホール面と Γ 点の周りの2つのホール面からできている。Matthiasの計算では Γ 点の周りの小さなホール面は存在していないが、この点を除けばMatthiasの結果をかなりよく再現している。 $\chi^0(q)$ の計算結果を第2図に示す。 $q = \frac{2}{3}\Gamma M$ と $q = \frac{1}{2}\Gamma K$ に顕著なピークがみられ、これはフェルミ面のnesting効果から期待されるものである。



電子格子結合係数 $g^{nk}(n'k \pm \beta)$ を $q = \frac{2}{3}\Gamma M$, $q = \Gamma M$, $q = \frac{1}{2}\Gamma K$ の場合について計算した。 g は著しい (k, q) 依存性を示す。一例を示す図に示す。いずれの場合にも金属原子の変位による結合係数 $g^{nk}(n'q \pm \beta)$ はSe原子の変位による結合係数 g^{nk} に比べて遙かに大きい。このことは $n=9, 10$ のdバンドにSeのp軌道の混りが少ないことによる。また q 方向 (ΓM に平行) に変位を有するモード ($\frac{2}{3}\Gamma M$ と ΓM の longitudinal モード) に対する結合係数は、他の q 方向 (C面内で ΓM に垂直) と q 方向 (C軸) に変位を有するモードに対する結合係数に比べて大きく、これらの物質では q 方向の変位がみられやすい。

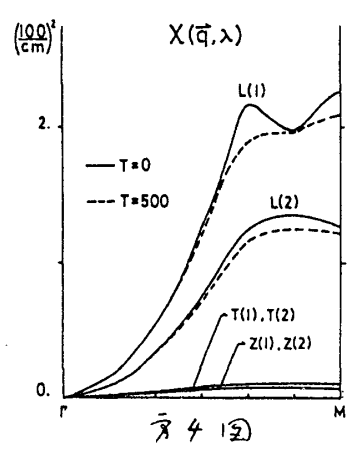


q を固定して k の関数として g を調べると、第3図の斜線をつけた k の領域で g は大きく、即ち k と $(k-q)$ の両方が共にフェルミ面近傍にあるとき、 g は最大値をとる。 $\chi^0(q)$ を q の関数として計算した結果、 $q = \frac{1}{2}\Gamma K$ 変形は $q = \frac{2}{3}\Gamma M$, $q = \Gamma M$ の変形に比べて起りにくいといえる。



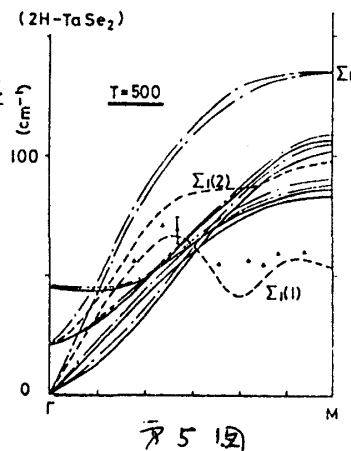
各モードに対して $\chi(q, \lambda)$ を q の関数として調べ、最大の $\chi(q, \lambda)$ を q とモード λ とで表す。 $\frac{2}{3}\Gamma M$ の場合の結果を第4図に示す。L, T, Z は longitudinal, 面内 transverse, Zet をあらわし、(1),(2)は単位胞内の金属原子1,2の変位が同位相、逆位相のものをあらわす。これらの計算から、 $T=0 \text{ K}$ では $q = \frac{2}{3}\Gamma M$ あるいは

$q = \Gamma M$ の longitudinal (1) モードの変形に対して電子系のエネルギーの下りが最も大きいといえる。ただし、どちらのモードの変形が優勢かは、この段階では定まらな。温度変化を調べると、フェルミ面の歪みとのよさを反映して $q = \frac{2}{3}\Gamma M$ の χ の変化の方が $q = \Gamma M$ のそれと比べてはげしい。その図の矢線は $T = 500\text{K}$ に於ける計算結果をあらわす。



次に Rigid ion model に電子格子相互作用の効果を取り入れて格子振動を調べた。Short range の force constant は Γ 点に於ける種類のフォノン振動数が光の測定で得られたものを再現するように定めた。 ΓM 方向の Σ_1 フォノンモードを除いて、Rigid ion model で求めた分散曲線は測定結果とよく一致を示している。 $\chi(q, \lambda)$ を取り入れることにより、OK では $\frac{2}{3}\Gamma M$ 近傍の Σ_1 モードの振動数は虚数となり、従って低温相での超格子構造はこのようなフォノンモードの凍結であるといえる。また 500K で計算した分散曲線がその図の矢線に示すように 300K に於ける観測結果をかなりよく再現している。即ち ΓM 方向の Σ_1 モードの分散曲線の異常を我々の求めた $\chi(q, \lambda)$ の存在性によって説明することができた。

以上の計算には transfer 積分の距離微分 t' が $110 \times \Gamma - \Gamma$ として含まれている。ここで $t'(dd\sigma) = -t'(dd\pi) = 1.0 \text{ eV}/\text{\AA}$, $t'(pd\sigma) = 2.0 \text{ eV}/\text{\AA}$, $t'(pp\sigma) = 1.0 \text{ eV}/\text{\AA}$ と仮定した。これらの t' の中で、結合係数 g の (k, q) 依存性をきめておいたものは、主として $t'(dd\sigma)$, $t'(dd\pi)$ である。 g は t' に比例し、 $\chi(q, \lambda)$ は g^2 に比例している。ここで用いた t' の値は確定的なものではないので、従って χ の値にもいくらかのあいまいさがある。 $q = \frac{2}{3}\Gamma M$ 近傍の Σ_1 モードの振動数は χ の値に敏感で、試みに χ と $1/2$ に用いたものより一割程度大きい値を用いると、この振動数は OK の q より 500K でも虚数に落ちてくる。



このことは、歪んだ相が 500K の高温でも安定という点で、このような場合には高温の Normal 相にうつるためには、 $\chi(q, \lambda)$ の温度変化だけでは不十分で、その自由エネルギーを変位で展開したときの高次の展開項にあたる非調和項の働きが重要である。 $\chi(q, \lambda)$ の温度変化が相転位結果役割をはたきさせるためには、 t' をより正しく見積ることが必要で、これは残された問題である。 Inglefield⁷⁾ は $1T\text{-TaS}_2$, $2H\text{-TaS}_2$ の格子の不安定性を議論しているが、彼も非調和項の重要性を指摘した。このことは McMillan⁸⁾ が強調した short coherence length の場合に於ける格子エレクトロニクス効果の重要性の問題とも関連している。

今後の問題のひとつとして、歪んだ相での電子状態を求めて CDW ギャップを調べること、 Barker 等によって観測された低温相での光吸収曲線を遷移のストリックスエフェクトを考慮して解析することにより、光吸収のピーク位置と CDW ギャップの大きさとの対応を明らかにすること、を計画している。

References

- 1) C.M.Varma, E.I.Blount, P.Vashishta, and W.Weber: Phys. Rev. 19 (1979) 6130;
C.M.Varma and W.Weber: Phys. Rev. 19 (1979) 6142.
- 2) W.Weber: Phys. Rev. B8 (1973) 5082.
- 3) K.Terakura: J. Phys. C11 (1978) 469.
- 4) W.Hanke, J.Hafner and H.Biltz: Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 1560.
- 5) K.Motizuki, S.Miyata and N.Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. 45 (1978) 1613;
N.Suzuki and K.Motizuki: Physica 99B (1980) 375.
- 6) S.G.Das, S.K.Sinha and N.Wakabayashi: Proc. Intern. Conf. on Lattice Dynamics,
Paris (1977) 596.
- 7) J.E.Inglesfield: J. Phys. C13 (1980) 17.
- 8) Y.Yoshida and K.Motizuki: J. Phys. Soc. Jpn. 49 (1980) 898; K.Motizuki, N.Suzuki,
Y.Yoshida and Y.Takaoka: Solid State Commun. 40 (1981) 995; Y.Yoshida and
K.Motizuki: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 2107. 望月和子: 固体物理 17 (1982) 419.
- 9) W.L.McMillan: Phys. Rev. B16 (1977) 643.