

酸素族元素のセレン(Se)、テルル(Te)は特異な性質の半導体ガラスになる。Se、Te ガラスの特異な性質の多くは、原子価交代対(VAP)と呼ばれる欠陥に由来していると考えられている。VAPには、対イオン性と対ラジカル性の2種類のものが存在し、対イオン性のVAPの方が低エネルギーで、基底状態ではそれだけが存在し、対ラジカル性のVAPは励起状態においてのみ存在すると考えられている。VAPモデルは多くの実験を説明できるが、その微視的な理論的裏付けはまだ十分に行われていない。ここでは、電子相関と電子-格子結合の両方を取り入れた新しい微視的モデルについて述べる。このモデルは、電子相関を取り入れたポリアセチレンのソリトンモデルと密接な類似がある。

Se、Te は同一原子軌道に2つの電子の入った lone pair (LP) を持っているので電子間クーロン相互作用が重要であると考えられる。まず、電子相関の効果を valence bond (VB) 描像で考える。Se、Te では原子価s軌道とp軌道のエネルギー差が大きいので、ここではp軌道のみを考える。三方(す) 結晶 Se、Te は正方(c) 格子から少ししか変形していない。そこで正方格子を、Se、Te の格子構造の prototype と考える。す結晶では、Se、Te は3回ラセン鎖をなしており、c 格子で見ると、ラセン鎖は図1aのように走っている。1つのラセン鎖内でのVB電子構造は、図1bに示すようにLPが周期3で p_x, p_y, p_z (右巻きラセンの場合) の順に回っている。この鎖を図1aのようにつめた場合、結晶でのp電子密度は周期3で $211, 211$ と変調する。 p_x と p_y 電子の xy 面内での変調の様子を図1cに示す。鎖が $(1, 1, 1)$ 方向に走っている場合この周期3の変調の波面は $(1, 1, 1)$ 方向を向いている。そして変調の位相は p_x, p_y, p_z でそれぞれ1づつずれており、そのため、各原子はLPを1つだけ持ち、中性になっている。すなわち、電子相関により(VB描像は強電子相関領域で正しい)ベクト

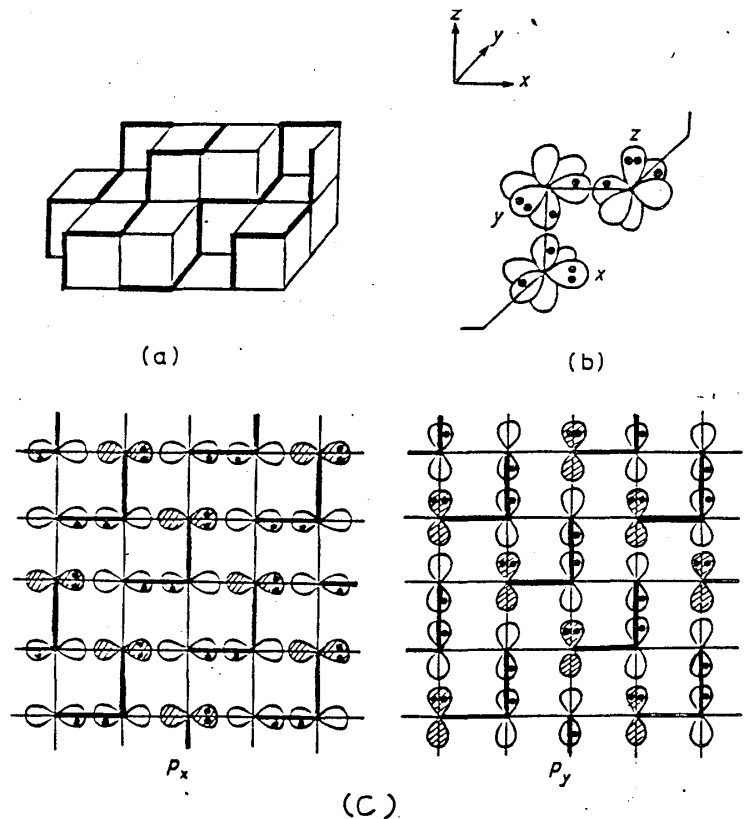


図 1

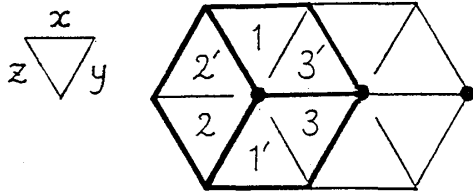


図 2

ル性の p 軌道上に、周期 3 のラセン銀軸方向の波面を持ち、各成分の位相が 1 ずつずれた電荷密度波が生ずる。これをベクトル電荷密度波 (VCDW) と呼ぶ。VCDW が生ずると、図 1 c に太線で示した σ 結合性のボンドが縮み c 格子は $\sqrt{3}$ 格子に自発的に変形する。

c 格子を対角線方向から見た図 2 でわかるように、c 格子上に 3 回ラセンを作るには 6 つ

のことがある場合が可能である。図 2 の 1, 2, 3 の場所では右巻ラセン、1', 2', 3' では左巻ラセンが出来る。VCDW の成分の位相関係のことがある組み合わせに対し、この 6 つのことがあるラセン位置が実現される。また、ラセンの方向として 4 つの対角線方向が可能だから、c 格子から $\sqrt{3}$ 格子への変形には 24 のことがある仕方がある。したがって VCDW を持つ Te-Se , Te-Te の電子-格子基底状態には 24 重の縮退が存在する。この縮退から、ホリアセケレンのソリトンのように、局在した電子-格子励起が生ずることが期待される。このモデルでは、VAP は VCDW の局在位相欠陥として生成され得る。図 3 に示すように、VCDW の、例えば、 p_x 成分の x 方向の 1 線上での 1 周期長を $2/1$ から $1/1$ に変えることにより、対イオン型の VAP, $C_3^+ + C_1^-$, が得られる (図 3 a)、 $1/2/1$ に変えることにより、対ラジカル型の VAP, $C_3^0 + C_1^0$, が得られる (図 3 b)。

VCDW とその局在励起を VB 法により定式化するのは困難なので、非制限ハートリー-フォック (UHF) 近似による定式化を行った。この定式化では、i) 原子価 p 電子のみを考え、原子価 s 電子は調和的及び格ポテンシャルのコアとして考える。ii) c 格子からの格子変形は小さく、種々の相互作用の変形依存性は線形近似、又は無視できる。又 p 軌道間の混成も無視できる。iii) 半経験的な INDO あるいは CNDO ハミルトニアンを用いる。このハミルトニアンには隣接軌道間 transfer 、原子内クーロンおよび交換 (CNDO では無視) 相互作用、隣接軌道間交換および異原子間クーロン相互作用が含まれている。

p 電子に対する UHF 方程式と、 p 電子の凝集力と s コアの反撥力の釣り合いから、 p 電子状態と格子変形が self-consistent に決められる。格子変形の効果は異方的な隣接軌道間有効交換相互作用の形で UHF 方程式に繰り込める。

Se, Te の基底状

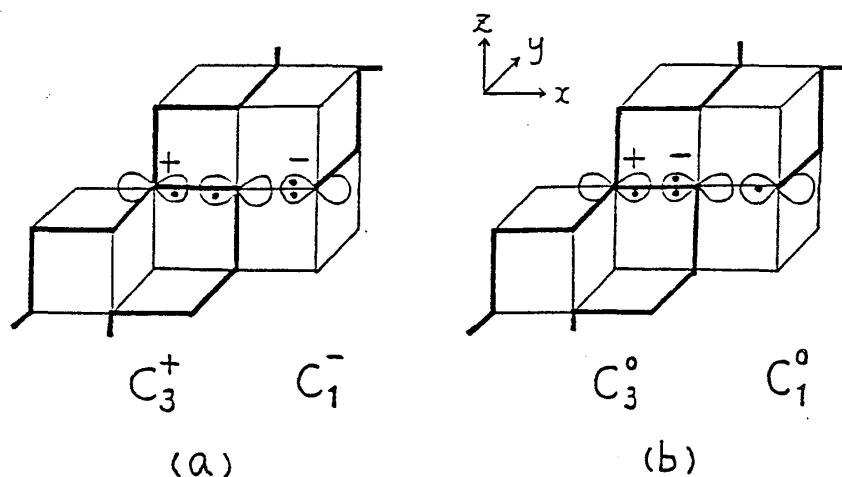


図 3

態は非磁性的なので closed shell の場合を考える。この closed shell UHF 方程式の著しい特徴は、中性原子における同一軌道内の有効クーロン相互作用が負の符号を持っていることである。この負の有効クーロン相互作用は、4つの p 電子を3つの p 軌道に同確率で入れるよりは、2つの p 電子を同一軌道に入れ LP を作った方がエネルギーが低いという、原子内電子相関効果に起因している。こうして、電子相関により "negative U" 的效果が現れる。この効果で LP が安定化され、VCDW が生成される。

VCDW が実際に生成されるためには、c 格子での p bands の Fermi 面が "nesting" を起していなければならない。px band の (x, y-z) 面における Fermi 面と x 方向から見た等エネルギー線を、それぞれ図 4a と b に示す。図 4a の Fermi 面の右上の部分と左下の部分は、図 4b からわかるように、平面的でかつ互いにほぼ平行であり、nesting 条件を満たしている。又、左上の部分と右下の部分についても同様である。p band の Fermi 面はこのように、平面的で互いに平行な4つの面対から成っている。興味深いことに、これらの各面対の nesting momentum は、ほぼ立方体の対角線の方角を向いているが、それからは少しずれており、又その大きさも周期3のそのから少しずれている。すなわち、p band Fermi 面の nesting momenta は方向、大きさ共に incommensurate である。Doped ホリアセチレンにおいては、電子数からいえば "incommensurate Peierls 変形" を起すはずのものが、実際には周期2の格子にソリトンが doping 密度だけ生成された状態を取る。Se, Te においても incommensurate VCDW を作ると、全ての原子を中性にしておくことはできない。そのため、周期3の対角線方向の鎖から成る commensurate VCDW のあちらこちらに VAP を作る方が、より自由エネルギーが低くなるのかも知れない。これが本当ならば、Se, Te のおしれた構造は、他のガラスとは異なり、電子相関と電子-格子結合より生ずる非線型力学的起源を有することになる。

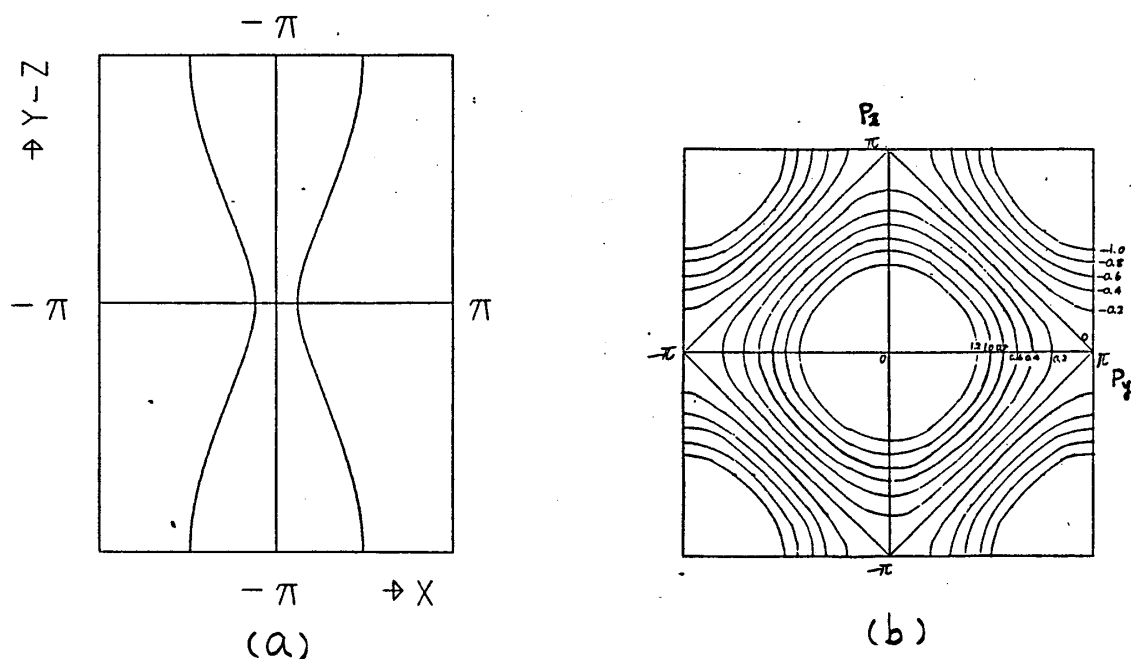


図 4

VCDWモデルでは、格子変形の効果を導入しUHF方程式から、力学的平衡条件を満たす格子構造とp電子状態をself-consistentに求めることができる。このUHF方程式の、周期3で変調する一様な解を求めることにより、規則的な七格子でのVCDWのエネルギーband構造と、平衡格子定数を計算した。CNDOハミルトニアンのパラメータを適当にえらぶことにより、XPS、光学gap、格子構造の異相を統一的に説明する結果を得ることが出来る。このUHF方程式はprototypeの七格子上の方程式なので、七格子上の通常のband計算と比較するためには面格子のBrillouin zonesの関係を知らなくては必要がある。図5に、正七格子と、それに(1,1,1)方向の軸をもつ七格子と見た時の、面格子のBrillouin zonesの関係を示す。VCDWのband計算は、図5の太線で書いた経路上で行なった。

規則七格子上のVCDWは7つのorder parametersで規定される。p軌道上の電子密度の変調の大きさ、p軌道間結合のbond ordersの平均値と変調の大きさである。p軌道間結合のbond ordersは、1つの σ 結合と、それに直交する2つの π 結合の3成分から成る。このように、VCDWは電子密度の変調とbond ordersの変調を伴っている。後者がc格子から七格子への変形に寄与する。この変形の大きさはbond ordersの一次結合の形で与えられる。

格子変形(bond orders変調)と電子密度変調のband構造におよぼす効果を見るため、p電子状態と格子構造をself-consistentに計算した結果を図6に示す。この計算は異原子間クーロン相互作用を無視し単純化したモデルで行なった。この単純化したモデルでは、bond ordersはすべてc格子から七格子への格子変形量の形にまとめられ、それらを陽に計算する必要がない。図6の左側にband構造、右側に状態密度を示す。この図はSeに対するものである。図6aにc格子でのband構造を示す。図6bに見るように、七格子への変形だけを起こすと、c格子でいくつかのband分枝が交わっていた所でgapが形成され、bandsは3つの交わらないband群、下から σ 、LP、 σ^* に分れる。Gapが形成された場所の付近以外では、これらのbandsの分散は、c格子での分散とほぼ同じである。又、2つのgapsの中はほぼ等しい。図6cに、格子構造はbと同じで、電子密度変調が最大の場合のband構造を示す。電子密度変調により、3つのband群の分散は殆んど変らず、gapsのみが影響を受ける。変調振幅を大きくして行くと、まずLP bandが下に、

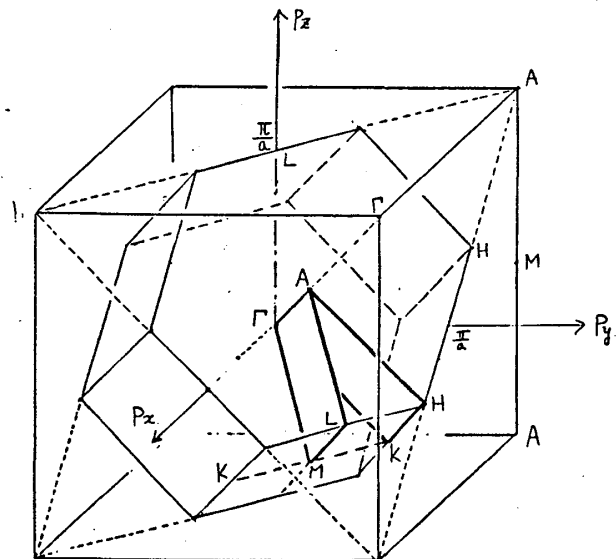
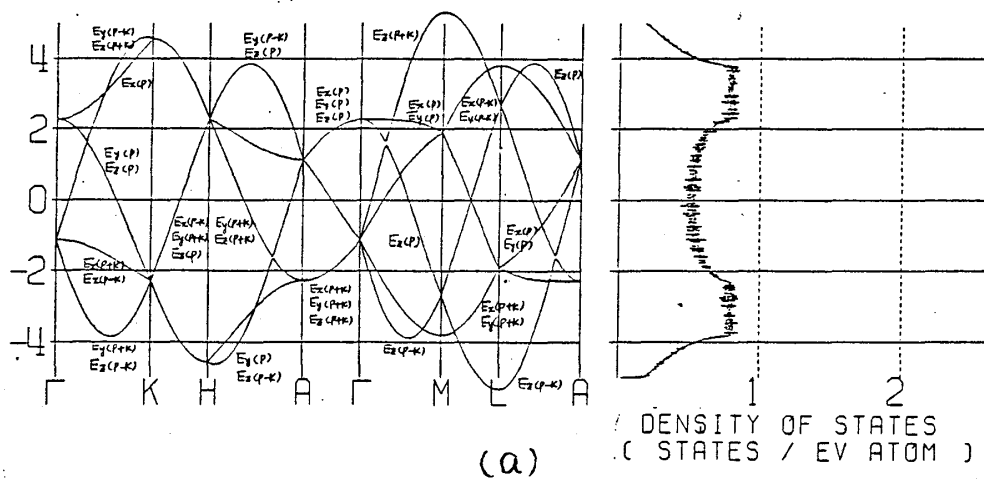
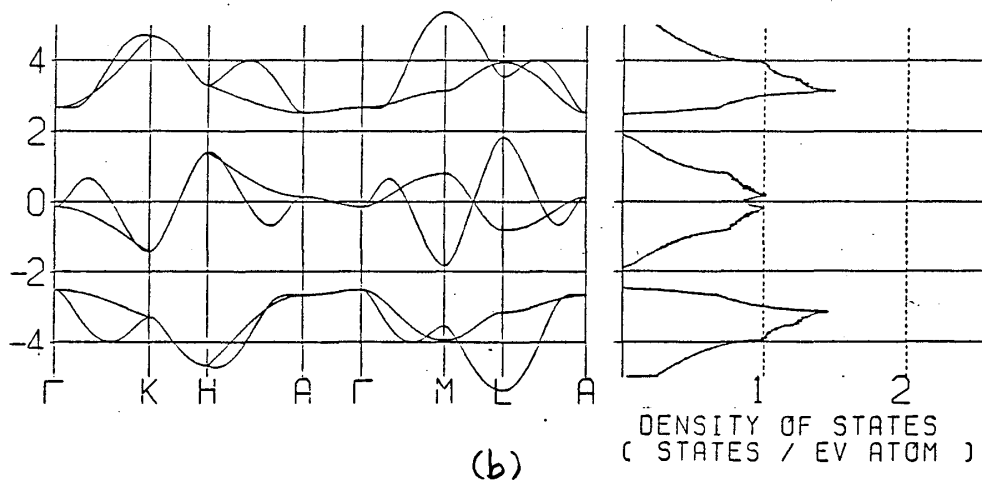


図 5

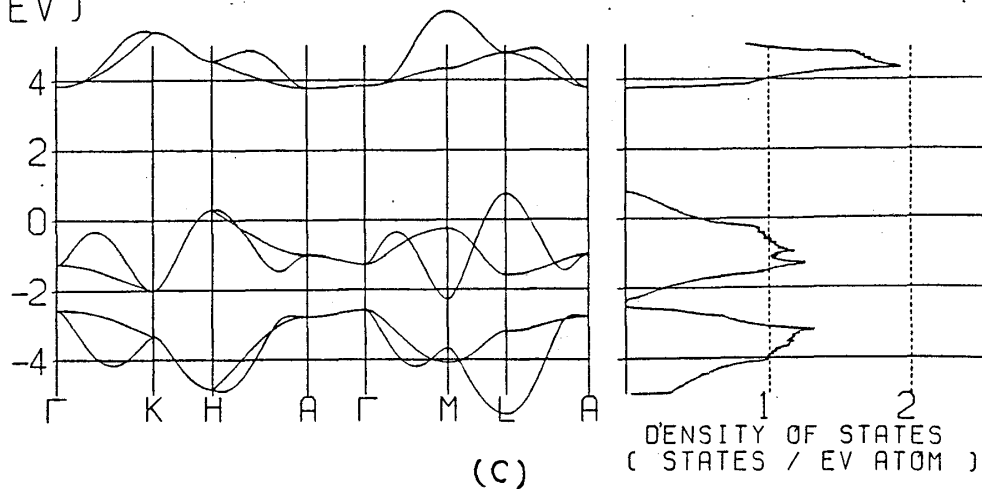
(EV)



(EV)



(EV)



6

(EV)

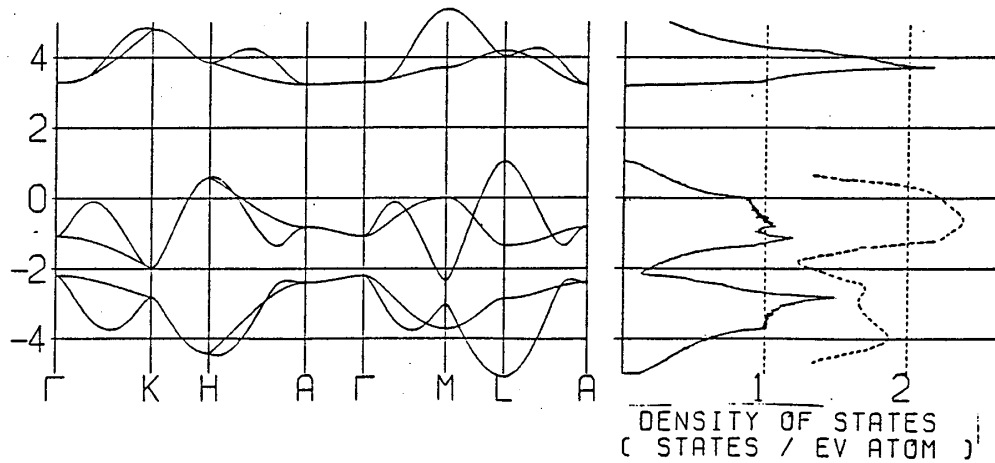


図 7

σ^* band が上に動き、 σ band はあまり動かない。そして、LP band が σ band に衝突するようになると、LP band の動きが止り、 σ band が下に動くようになる。この間 σ^* band は上に動きつづける。こうして、電子密度変調により、充滿した LP と σ bands が下り、系は安定化される。

図7にCND0相互作用を全部入れた場合の、Seのself-consistent VCDW band 構造を示す。VCDWによる格子変形とband gapは隣接軌道間交換相互作用により強く促進される。このことはポリアセチレンの場合と似ている。実験に合う格子構造とband 構造を得るためには、クーロン相互作用は通常のCND0値よりSeで50%、Teで33%の大きさにscreenされていなければならぬ。このこともポリアセチレンの場合と似ている。図7の計算では、格子構造が実験にぴたり合うようパラメーターがえらんだ。又、計算された状態密度は、点線で示したXPSの実験の特徴を良く再現しているし、光学gapの大きさも実験値と良く合っている。Teについても同程度に実験と合う結果が得られている。Self-consistent VCDW band 構造でも、分散の極子の大きさは格子での分散により規定されている。

VCDWモデルでのVAPの計算はまだできていない。非線型力学系での局在励起に対する従来の研究は、殆んどが1次元、2次元の系に対するものである。VCDWは3次元でかつベクトル性のCDWであり、そこで3次元的に局在した電子-格子励起については、新しい原理的、計算技術的な問題が多くあり、それらを解決して行くことが必要である。もし正しい性質のVAPの導出に成功するなら、VCDWモデルはamorphous LP半導体の新しい描像を与えることになる。

文献

H. Fukutome, Prog. Theor. Phys. 71 (1984) 1 and references therein.