

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ありやすいかを理論的に示すことが可能であろう。構造変化を起こす物質では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⁾ Bilgic 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、我々は層状物質である遷移金属ニ塩化物Ta, V, Cr-Cl₂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⁾ Inglesfield⁷⁾ 著者達⁸⁾は層状遷移金属ダイカルコゲナイド(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d¹の場合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バンド間の反接も重要である。電子系のエネルギーの下りが歪みによる弾性エネルギーの増加

に打ち勝てば至んだ状態が安定で、もとの状態は不安定となる。至んだ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)が生じている。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しがよい。

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

エネルギーバンドは

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

を解いて求められる。 $T(k)$ は transfer matrix, $S(k)$ は overlap matrix で、Bloch 角表 $\psi_{\mu a}(r, k)$ と $\psi_{\nu b}(r, k)$ (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 $t(\text{ddo})$ などを用いて表わす。 $t(\text{ddo})$ などを原子軌道のエネルギー (ϵ_d, ϵ_p) と共に fitting パラメータとし、APW 法などで求められていたバンドをよく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。

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

$$T_{\mu a, \nu b}^{(1)}(k, k+q) = Q_{q, \lambda} \sum_{\mu', \alpha} \epsilon^{\alpha}(q, \lambda, \mu') \hat{T}_{\mu a, \nu b}^{\mu' \alpha}(k, k+q) \quad (2)$$

$$S_{\mu a, \nu b}^{(1)}(k, k+q) = Q_{q, \lambda} \sum_{\mu', \alpha} \epsilon^{\alpha}(q, \lambda, \mu') \hat{S}_{\mu a, \nu b}^{\mu' \alpha}(k, k+q) \quad (3)$$

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

$$\hat{T}_{\mu a, \nu b}^{\mu' \alpha}(k, k+q) = (1/\sqrt{NM}) \sum_{\mu''} \{ \delta_{\mu' \mu''} e^{-i(k+q) \cdot R_{\mu''}} - \delta_{\mu' \nu} e^{-i k \cdot R_{\mu''}} \} \nabla^{\mu' \alpha} T_{\mu a, \nu b}(R_0) \quad (4)$$

$\hat{S}_{\mu a, \nu b}^{\mu' \alpha}$ は (4) 式で $\nabla^{\mu' \alpha} T_{\mu a, \nu b}(R_0)$ を $\nabla^{\mu' \alpha} S_{\mu a, \nu b}(R_0)$ にあてはめればよい。 $\nabla^{\mu' \alpha}$ は μ' 原子の α 方向の変位に関する微分をあらわす。 $\nabla^{\mu' \alpha} T_{\mu a, \nu b}(R_0)$, $\nabla^{\mu' \alpha} S_{\mu a, \nu b}(R_0)$ は歪みによるベクトル R_0 の方向余弦の変化と、2 中心積分 $t(\text{ddo})$ などの距離変化に関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、 (q, 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:

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

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

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

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

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

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

(8) 式の $g^{\mu \alpha}(n, k, n'k+q, E_{nk}^0)$ は、 μ 原子の α 方向の変位によって電子状態 (n, k) と $(n', k+q)$ 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。 $\chi(q, \lambda)$ は generalized electronic susceptibility と

5.3. (5)式より明らかのように、 $\chi(q, \lambda)$ が最大となるような変形に対して電子系のエネルギ-の下りは最も大きい。 $\chi(q, \lambda)$ はフェルミ分布関数 $f(E_{nk})$ によって温度変化する。 q を一定値とすれば、 $\chi(q, \lambda)$ は通常よく知られているbare electronic susceptibility $\chi^0(q)$ を与える。 $\chi^0(q)$ は、フェルミ面の「ネストリング」が最もよい q のところで最大となり、 $\chi^0(q)$ の q 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：

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

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 $F_{\mu, \nu}^{\alpha\beta}$ にあたっている。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ックス $D^{\alpha\beta}(\mu, \nu, \mathbf{q})$ を対角化することにより求められる。 $\chi^{\alpha\beta}(\mu, \nu, \mathbf{q})$ は有効力 $F_{\mu, \nu}^{\alpha\beta}$ のフーリエ成分にあたっている。短距離力からの D への寄与を $R^{\alpha\beta}(\mu, \nu, \mathbf{q})$ であらわせば、 $D^{\alpha\beta}(\mu, \nu, \mathbf{q}) = \chi^{\alpha\beta}(\mu, \nu, \mathbf{q}) + R^{\alpha\beta}(\mu, \nu, \mathbf{q})$ 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 $\chi^{\alpha\beta}(\mu, \nu, \mathbf{q})$ が著しい温度変化を示せば、そのモードのフォノン振動がソフト化が期待される。

§3. 1T型遷移金属タリカルコゲナイト

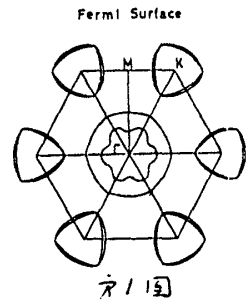
1T- TiSe_2 はbondingバンド(主としてSeの4p)とantibondingバンド(主としてTiの3d)が僅かな重なりをもつ半金属で、フェルミ面はpバンドが作る円筒の周りのホール面とdバンドが作るL型の周りの電子面からできている。 TiSe_2 は狭いギャップをもつ半導体である。 TiSe_2 は202 Kで2次転移をもち、中性子回折で観測された $2a \times 2a \times 2c$ の超格子は3つのL型に対応するLiフォノンモードの重ね合わせで作られる。 TiSe_2 は $2a \times 2a \times 2c$ の超格子に対応するdiffuse lineが観測されているが、低温で転移はあらない。金属的な性質を示す VSe_2 , CrSe_2 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。 VSe_2 は110 Kで波長 $[\frac{1}{2}a^*, 0, 0.3c^*]$ 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。 CrSe_2 は100 Kと160 Kの間で転移を布に示すという報告があるが、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た。 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。 $\chi(q, \lambda)$ の計算には、 TiSe_2 では $q = \Gamma L$ のtransverseモード(Li(ii))の変形に対して電子系のエネルギ-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、Li(ii)モードの振動がソフト化を見し、超格子の形成はLi(ii)モードの凍結によるものであることを明らかにした。 TiSe_2 では $\chi(q, \lambda)$ 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 VSe_2 に対しては、 $q = \frac{1}{2}\Gamma M$ のlongitudinalモードの凍結に対応する変形の可能性を、 CrSe_2 に対しては $q = \Gamma K$ の K_2 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

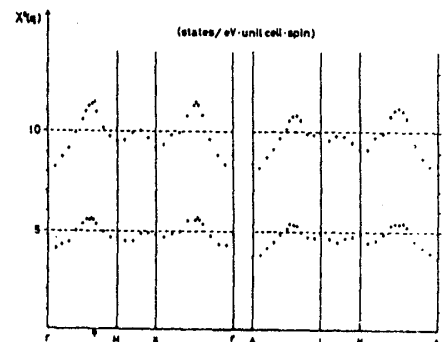
TaSe₂は $T_0 = 122.3 \text{ K}$ で、NbSe₂は $T_0 = 33.5 \text{ K}$ で2次の構造転移を有し、 T_0 以下では従来の $\frac{1}{3}(1-\delta)a^*$ ($\delta=0.02$) の超格子を作る。さらにTaSe₂は 90 K で $\delta=0$ の commensurate 構造に1次転移し、 0.15 K で超伝導になる。NbSe₂は低温で incommensurate 構造を保ち、 7 K で超伝導になる。中性子非弾性散乱によれば 300 K で Σ_1 フォノン分散曲線に $\frac{2}{3}\text{PM}$ 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Mattheiss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 ($t(\text{ddo})$ など) のみを用いて Mattheiss のバンドを再現することができたので overlap の項は除いて考える。d バンドを高エネルギー側から $n=1, 2, 10$ 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、切面は第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。Mattheiss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Mattheiss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。 $q=\frac{2}{3}\text{PM}$ と $q=\frac{1}{2}\text{PK}$ に顕著なピークがみられ、これはフェルミ面のネステッド効果から期待されるものである。

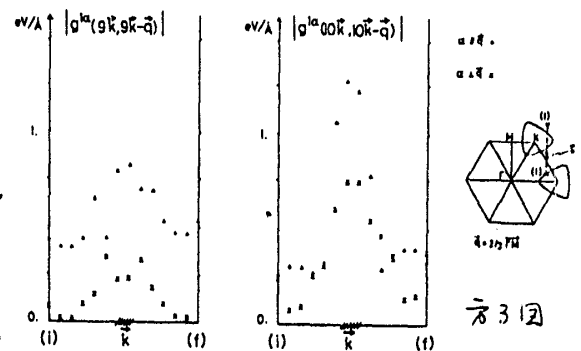


電子格子結合係数 $g^{\mu\nu}(n\mathbf{k}, n'\mathbf{k} \pm \mathbf{q})$ を $q=\frac{2}{3}\text{PM}$, $q=\text{PM}$, $q=\frac{1}{2}\text{PK}$

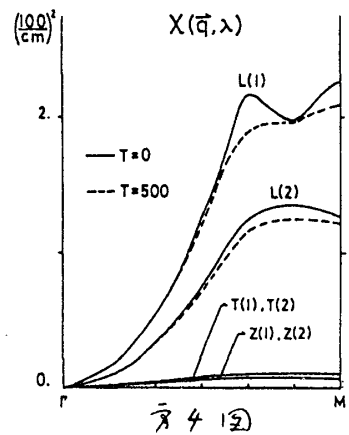
の場合について計算した。 g は著しい $(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ 依存性を示す。一例を第3図に示す。いずれの場合にも金属原子の変位による結合係数 $g^{\mu\nu}(\text{or } g^{\mu\nu})$ は Se 原子の変位による結合係数 $g^{\mu\nu}(\text{or } g^{\mu\nu})$ に比べて遙かに大きい。このことは $n=9, 10$ の d バンドに Se の p 軌道の混りが少ないことによる。また q 方向 (PM に平行) に変位を有しているモード ($\frac{2}{3}\text{PM}$ と $\frac{1}{2}\text{PK}$ の longitudinal モード) に対する結合係数は、他の q 方向 (C 面内で PM 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 $\mathbf{k}$ の関数として g を調べると、第3図の斜線をつけた $\mathbf{k}$ の領域で g は大きく、即ち $\mathbf{k}$ と $(\mathbf{k}-\mathbf{q})$ 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、 $q=\frac{1}{2}\text{PK}$ 変形は $q=\frac{2}{3}\text{PM}$, $q=\text{PM}$ 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 $\chi(q, \lambda)$ を与える q とモードを調べる。第4図の場合の結果を第4図に示す。L, T, Z は longitudinal, transverse, Zett 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 $q=\frac{2}{3}\text{PM}$ あるいは

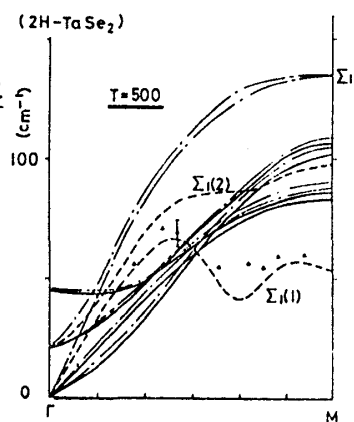


$q = \Gamma M$ の longitudinal (1) モードの変形に対して電子系のエネルギーの下りが最も大きいといえる。ただし、どちらの q の変形が優勢かは、この段階では定まらない。温度変化を調べると、フェルミ面の「ネスティング」のよさを反映して $q = \frac{2}{3}\Gamma M$ の χ の変化の方が $q = \Gamma M$ のそれと比べてはげしい。なお図 4 の矢線は $T = 500\text{K}$ に對する計算結果をあらわす。



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 点に於ける種々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 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い一致を示している。 $\chi(q, \lambda)$ を取り入れることにより、 0K では $\frac{2}{3}\Gamma M$ 近傍の Σ 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図 5 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 モードの分散曲線の異常を我々の求めた $\chi(q, \lambda)$ の q 依存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 $1/2$ のみと仮定して含まれている。ここでは、 $t'(dd\sigma) = -t'(dd\pi) = 1.0\text{ eV/A}$, $t'(pd\sigma) = 2.0\text{ eV/A}$, $t'(pp\sigma) = 1.0\text{ eV/A}$ と仮定した。これらの t' の中で、結合係数 g の (k, q) 依存性をきめていいるものは、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 の値にもいくらかあいまいさがある。



この振動数は 0K のみでなく 500K でも虚数になっている。このことは「歪んだ相」が 500K の高温でも安定ということであり、このような場合には高温の Normal 相にうつるためには、 $\chi(q, \lambda)$ の温度変化だけでなく、電子の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に重要な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-TaS_2 , 2H-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。これらのことは 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メン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、を計画中である。

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. C 11 (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. C 13 (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.