

TaS₃のラマン散乱

大阪大学理学部物理学科

水貝俊治

§ 1. はじめに

遷移金属3カルコゲナイトはMX₃の1次元鎖からなる1次元化合物で、金属的なTaS₃, NbSe₃は電荷密度波(CDW)相転移を起こす。TaS₃は室温で斜方晶と単斜晶の2つの結晶構造が知られている。斜方晶TaS₃は高温相で単位胞に24本の鎖を含み218 Kで相転移して2a×8b×4c(c:鎖軸方向)の超格子を形成する。これらの相転移に関して電子線、X線回折、電気輸送現象、ラマン散乱¹⁾の研究がなされている。結晶構造が複雑なため原子位置はまだ知られていない。ここではラマン散乱により測定した格子振動スペクトルの相転移による散乱強度の変化をCDWギャップ形成にともなうバンド内ラマン過程からの散乱断面積の減少として解析する。

§ 2. 実験結果

実験は5145 ÅのArイオンレーザー光で毛髪状の単結晶を用いてなされた。Fig. 1にa(b,b)a配置のラマンスペクトルを示す。a(b,b)aは左から入射光の波数ベクトルの方向、偏光方向、散乱光の偏光方向、波数ベクトルの方向を示す。温度を下げるに従って高温相で大きな散乱強度を持っていた284, 374, 498 cm⁻¹の幅の広いピークの低エネルギー側に衛星ピークが表われ

て強くなり数本のピークに分離する。Fig. 2に本来のピークと衛星ピークの各グループ内での強度比の温度変化を示す。これらの衛星ピークは高温相の1本のピークから分離したものでなく、高温相ですでにあったピークの半値幅が狭くなったと共に強度が大きくなって出現したように見える。従って衛星ピークはT_c以下で超格子の形成にともなって大きな波数ベクトルのモードがΓ点に折返されてラマン活性になったのではなく、単位胞の24本

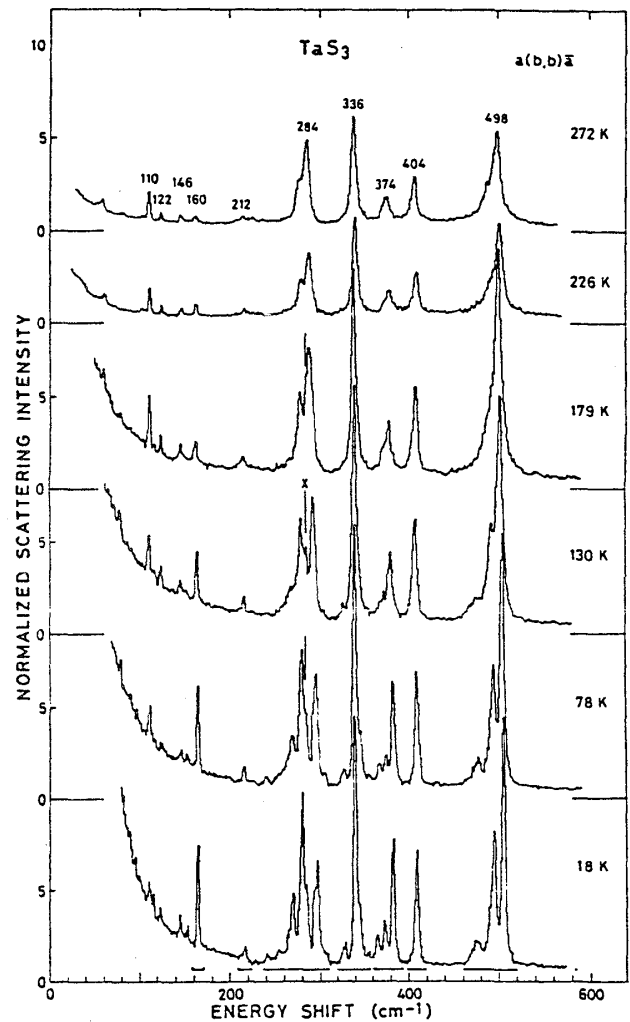


Fig. 1. a(b,b)a配置のラマンスペクトル。

のTaS₃鎖が近似的に数種類のよく似た構造の鎖に分類でき、それらの1本/本からのほとんど同じ基準振動モードが衛星ピークを与えていると考えられる。単斜晶TaS₃及びその他のMX₃化合物からの類推でTaS₃鎖は近似的に2等辺3角柱でa(b,b) $\bar{a}$ 配置ではA₁とB₁モードが活性、a(c,c) $\bar{a}$ ではA₁モードが活性である。a(c,c) $\bar{a}$ では336 cm⁻¹のピークは観測されない。

Tsangら¹⁾は283, 405と496 cm⁻¹のピークの半値幅にそれぞれ200, 150, 60 Kで異常が起こり、CDWギャップとフォノンの共鳴的相互作用によると報告していたがこの単結晶を用いた偏光ラマン分光では異常は観測されなかった。

§3. CDWギャップを持った物質からのラマン散乱

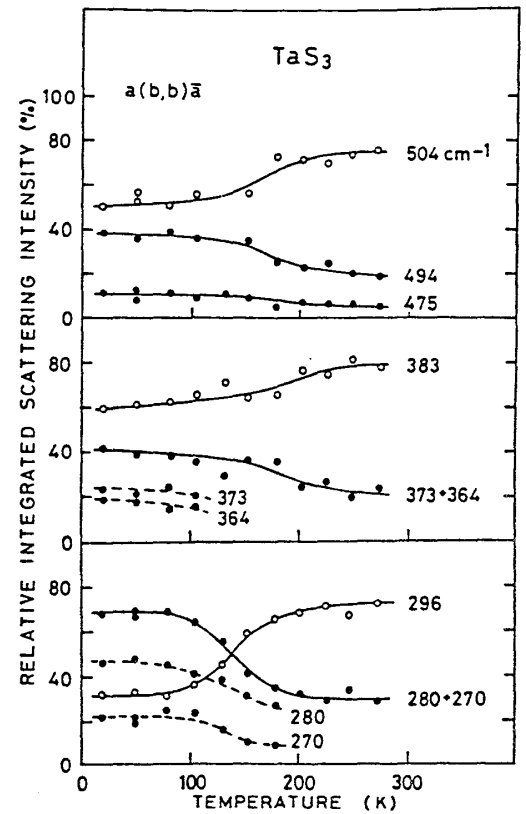
金属からのラマン散乱には通常の誘電体のラマン散乱でよく知られているもの3図(b)に示すバンド間遷移過程以外に3図(a)に示すバンド内過程が重要になる。この過程は電子-フォトン相互作用のA²項により電子が半分満たされた同じバンド内に遷移することによって起こる。この過程では入射光と散乱光の偏光方向が平行のとき全対称なフォノンモードが活性となる。3図で低温で衛星ピークを持つモードはTaS₃の2等辺3角柱のA₁モードである。バンド内ラマン過程による微分散乱断面積は $[\sum_{\vec{k}} \chi_o(\vec{k}, \omega_o)]^2$ に比例する。ただし χ_o は変形ポテンシャルで感度率 χ_o は

$$\chi_o(\vec{k}, \omega_o) = \sum_{\vec{k}} \frac{f(E_{\vec{k}-\vec{k}}^c) - f(E_{\vec{k}}^c)}{E_{\vec{k}-\vec{k}}^c - E_{\vec{k}}^c - \omega_o - i\delta}$$

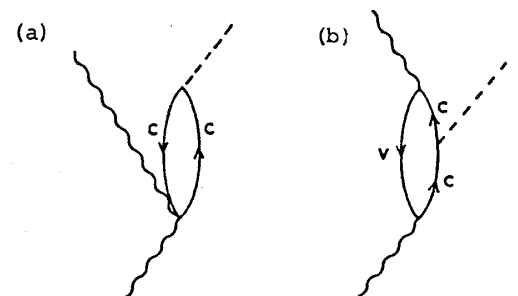
で与えられフェルミエネルギー(E_F)近くのバンド構造に強く依存し、 $\omega_o \ll E_{\vec{k}_F} - E_{\vec{k}_F - \vec{k}}$ ではE_Fにおける状態密度に比例する。このためCDWギャップの形成にともないこの過程からの散乱強度への寄与は小さくなる。TaS₃もNbSe₃と同様に鎖間相互作用が弱く218 Kの相転移に関係するのはフェルミ面のネスティング条件を良く満足する1部の鎖であると考えられる。相転移を引き起こす鎖は高温相で強いラマンピークを与えているがT_c以下でギャップの形成により相対強度が減少する。しかしこの相転移に直接関係のない鎖はT_c以下で大きな散乱強度を示すために3図2に示すような散乱強度の温度依存性が表われると考えられる。

この研究にあたり試料をいただいた三本木教授と中原助教授及び邑瀬教授に感謝します。

1) J.C.Tsang, C.Hermann, M.W.Shafer, Phys. Rev. Lett. 40, 1528 (1978).



3図2. 各グループにおける相対的積分散乱強度の温度変化。



3図3. (a)バンド内及び(b)バンド間ラマン散乱過程。