

1. はじめに

遷移金属ダイカルコゲナイド(以下 MX_2 と略称する)は、その層状構造から二次元的な物性を示すことが知られているが、その中でいくつかの金属($1T-TaS_2$, $TaSe_2$, VSe_2 , $2H-TaSe_2$, $NbSe_2$ など)及び半金属($1T-TiSe_2$)は低次元金属に特有な電荷密度波(CDW)構造相転移を示す。このCDW構造相転移は、電子輸送現象、帯磁率測定、核磁気共鳴、中性子線回折などいろいろな手段で研究されているが、中でも赤外分光学的研究(ラマン散乱, 赤外吸収)は、CDW状態下での集団励起モード、フォノンの情報を直接提供するため、多くの実験的研究がなされている。基本的にスペクトルの変化は、第1ブリュアンゾーンの縮小にともなうフォノンモードの折りたたみとして解釈されるが、CDW状態下での光学過程の微視的な理論がないために、スペクトルのモードアサインメントすらあやふやなのが現状である。そこで、CDW状態下での赤外吸収、ラマン散乱の微視的な理論を作り、実験結果を解析することによって、電子格子結合系のダイナミクスに対する理解を深めようというのが、我々の目的である。

2. 基本的アイデア

CDW相での光学過程は、格子変形に対応する凝縮フォノンによる電子の散乱をとり込むことにより記述できる。換言すると、CDW相における光学過程は、Normal相における多フォノン過程で、凝縮フォノンが関与する過程として表現することができる。式で書くと、誘電率と双極子モーメントをフォノンの座標で展開した

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0(\omega) + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_m} \sum_{q_1 \dots q_m} \alpha_{\lambda_1 \dots \lambda_m}(\omega) Q_{\lambda_1 q_1} \dots Q_{\lambda_m q_m} \quad (1) \quad P_2 = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{\lambda_1 \dots \lambda_m} \sum_{q_1 \dots q_m} D_{\lambda_1 \dots \lambda_m} Q_{\lambda_1 q_1} \dots Q_{\lambda_m q_m} \quad (2)$$

ただし(1), (2)で運動量保存則により $q_1 + q_2 + \dots + q_m = \vec{G}$ (逆格子ベクトル)

において、一つを除いて他を凝縮フォノンで置き換えると、CDW相での一次のラマンテンソルが求まる。ただ注意せねばならぬことは、(1),(2)の表式でフォノンの周波数は含まれておらずその意味でこれはstaticな近似であるが、ラマン散乱に対する(1)の場合はいつでもこの近似がいいが、赤外吸収に対する(2)については、振動子強度の源が帯内遷移の場合はこの式は使えないことである。一方この帯内遷移による振動子強度は、運動方程式をRPAで切断すると電子の運動量 k と $-k$ の対称性から、Phasonのみに与えられることがわかる。

3. $2H-TaSe_2$ のラマンスペクトル^{2),3),4)}

$2H-TaSe_2$ はCDW相でも金属だから、ラマンスペクトルのみにフォノンの構造が出ている。 $2H-TaSe_2$ は122Kで $\vec{Q} \approx \frac{1}{3}\vec{\Gamma M}_i$ ($i=1,2,3$)の波数ベクトルを持つ Σ_1 -LA及び Σ_1 -RL(Rigid Layer) modeが凝縮し、90Kで $\vec{Q}$ が $\frac{1}{3}\vec{\Gamma M}_i$ にlock-inしてCommensurate構造となる。この時、(1)に対応する電子散乱のプロセスとしてはフォノンの座標について三次まで考えると、Fig.1の(a),(b),(c)の3つが考えられる。矢印はフォノンの波数を示し、矢印の両端点は散乱前と後の電子の運動量を示

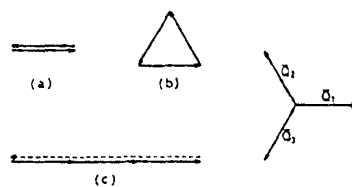


Figure 1

す。(a)で点線は結晶の逆格子ベクトルを表わしている。(a),(b),(c)からはそれぞれ、 Q_1, Q_2, Q_3 の形のラマンテンソルが発生するが、このうち各項において、 Q のうちの1つだけを残して残りを凝縮フォノンに置き換えると、 $Q_1 Q_2 Q_3 \rightarrow Q_1^{(1)} Q_2^{(2)} Q_3^{(3)} \left(\frac{Q_1}{Q_c^{(1)}} + \frac{Q_2}{Q_c^{(2)}} + \frac{Q_3}{Q_c^{(3)}} \right)$, $Q_1 Q_2 Q_3 \rightarrow Q_1^{(1)} Q_2^{(2)} Q_3^{(3)} \left(\frac{Q_1}{Q_c^{(1)}} + \frac{Q_2}{Q_c^{(2)}} + \frac{Q_3}{Q_c^{(3)}} \right)$, $Q_1^3 \rightarrow 3Q_1^{(1)} \frac{Q_1}{Q_c^{(1)}}$ となる。ここで $\langle Q_1 \rangle = Q_c^{(1)}$, $\langle Q_2 \rangle = Q_c^{(2)}$ であり、 $Q_c^{(i)}$ の振巾と位相のゆらぎがそれぞれ Amplitude mode, Phason に対応していること、 $i=1,2,3$ に対応する3つの Collective mode の全対称及びそれに直交した線型結合がそれぞれ A-mode, E-mode になることを考えると、(a)の process からは A, E-Amplitude mode のみが、(b)の process からは A-Amplitude mode, A-Phason のみが、(c)の process からは A, E-Amplitude mode 及び Phason がラマン活性となることがわかる。したがって Phason のラマン散乱は Q_c に関して二次以上の process で、これが一次の process に匹敵するほど効くということは、2H-TaSe₂ のフェルミ面を構成するのが中の狭い d_{xy} バンドであることと、CDW が比較的強いことに起因するわけである。さて、Fig. 2 はラマンスペクトルの温度変化、Fig. 3 は規格化された散乱強度の温度変化を示している。 Q_c^2 か Q_c^4 かの依存性などのモードが Amplitude mode どのモードが Phason かとすることが一目瞭然であろう。散乱強度の絶対値も Amplitude mode の方が大きく、これも予想通りである。次に Fig. 4 は、各モードの周波数の平方の温度依存性を示している。(a),(b),(c) 各プロセスの、フォノン系に対する影響がそれぞれ、Kohn Anomaly, A-E 分裂, E-Phason の Commensurability pinning として現われることを考えると、 Q_c に関して高次の (b),(c) process も、(a) process に劣らず効いていることが、Fig. 4 の周波数からわかる。さらに A-E 分裂 $\omega_{A-mode}^2 - \omega_{E-mode}^2$ は Amplitude mode と Phason に対して大きさは同じで符号が反対で Q_c に比例すること、Commensurability pinning も Q_c に比例することが運動方程式より出てくるが、これらの傾向は明らかに Fig. 4 において認められる。又、各ラマン線巾の差異は、Amplitude mode のみが CDW により破壊されなかったフェルミ面の電子と相互作用できることを考えると、Amplitude mode の方が線巾が広いことを理解できる。さて以上、Collective mode によるラマン散乱を考えてきたが、もともと Normal 相からラマン活性な Γ 点モードの散乱強度が、転移温度以下で、 A_{1g} モードの方のみ増大することが観測されている。これは、Metal におけるラマンテンソルには、絶縁体に対しても存在する Paramagnetic part の外に、電子密度の空間的変化から生じる Diamagnetic Part が寄与し、CDW の形成により両者の干渉の様子が変わるための効果と考えると、両 part の符号、オーダー、 A_{1g} モードのみに存在することなどのフジツマが合うことが判った。

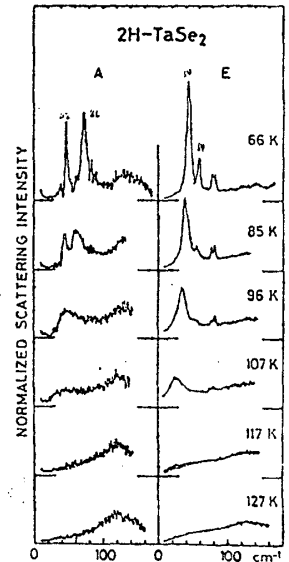


Figure 2

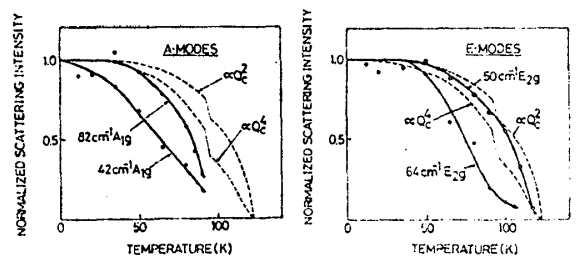


Figure 3

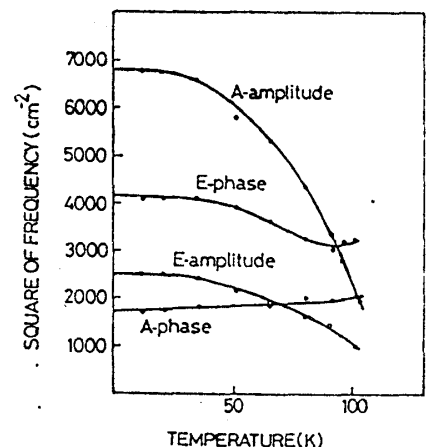


Figure 4

4. 1T-TiSe₂ の赤外スペクトル⁵⁾

1T-TiSe₂ は 202K で L 点の Au モードが凝縮して $2a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ の超格子構造を形成する。この時、ラマン散乱では、L 点 Au mode が折り返った A_g, E_g の Amplitude mode が顕著に現れる。このことは、前節で議論した (a) の process から理解できることである。1T-TiSe₂ で面白いのはむしろ赤外吸収の方である。まず、二倍周期で Phason が存在せず (b) 式の展開が使え。二次元性が高いと考えると、M 点の Au mode が折り返したものが、odd な Amplitude mode に対応するが、M 点だから Q_c に関し二次の process から始まることになる。ところが、 Q_c に関し二次の process は Fig. 1 の (b) の process だけだから、A-mode のみを活性にする。ところが E_{2c} の電場で関与するのは、E-mode だから結局 Amplitude mode の赤外吸収は Q_c の四次からはじまり、この process はほとんど negligible である。これは Fig. 5 の実験結果と一致しており、赤外吸収ではもともと赤外活性だった Γ 点 E_u mode と L 点、M 点の普通のフォノンが主役を演じる。赤外吸収の多フォノン過程としては、Fig. 6(a) の process から派生した (b) のような process が支配的であり、p-d バ

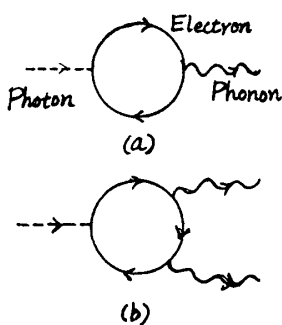
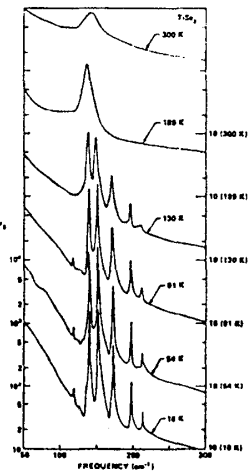


Figure 6

ンドギャップを G , CDW ギャップを 2Δ とすると、(b) の process は (a) の process よりも $4/G$ のオーダーだけ小さくなる。さらにもう一次上がると $4/G$ がもう一つかかるわけである。以上の議論から振動子強度の大きさそのもの、及びその温度変化が L 点の mode, M 点の mode で異なることがわかる。Wakabayashi らによる常温でのフォノンの分散曲線と合わせて、Fig. 5 の各ピークは、きっちりとモードアサインすることができる。即ち $151\text{cm}^{-1}, 172\text{cm}^{-1}$ の mode は L 点の横波及び縦波に対応し、 $118\text{cm}^{-1}, 196\text{cm}^{-1}, 213\text{cm}^{-1}$ の mode は M 点の mode に対応する。ただし 151cm^{-1} の振動子強度がひじょうに大きいのは、以前に我々が議論した⁶⁾ Γ 点 E_u mode との hybridization 効果によるもので、周波数が互いに近いことから納得できる。しかし他の mode に関してはやはり、上述の電子的な振動子強度が分け与えられるという効果が効いているようである。



5. まとめと今後の問題

以上、凝縮フォノンを含んだ多フォノン過程という見地から、展開 (a) (b) により実際の物質のスペクトルを解析してきたが、この方法は CDW が強すぎると展開の高次の項が効いてきて、あまり有効ではない。1T-TaS₂, TaSe₂ はこのような物質として位置づけられる。一方 2H-NbSe₂ は、2H-TaSe₂ よりも弱い CDW を示し、Fig. 1 の (a) process のみが効くので Phason がラマンスペクトルに現れない。このように CDW の強さによりスペクトルの様相もかわってくるわけである。今後の問題としては、2H-NbSe₂ の超伝導相のラマンスペクトル⁷⁾を挙げる事ができる。超伝導相において新たに生長するピークの起源も興味深い。E-mode の存在は超伝導の面内の異方性を示しており、この点で今後の研究が期待される。

1) J.A. Wilson et al.; Adv. Phys. **24** (1975) 117

2) J.A. Holy et al.; Phys. Rev. Lett. **37** (1976) 1145

3) S. Sugai; in Proceedings of the International Conference on Phonon Physics (1981) Indiana Univ.

4) N. Nagaosa and E. Hanamura; to be published in Solid State Comm.

5) W.Y. Liang et al.; Phil. Mag. B **39** (1979) 133

6) E. Hanamura and N. Nagaosa; Physica **105B** (1981) 400

7) R. Sooryakumar et al.; Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 660

8) P.B. Littlewood et al.; Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 811