



Title	層状遷移金属ダイカルコゲナイドにおける電子一格子相互作用と構造相転移
Author(s)	吉田, 幸正
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33229
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	吉 田 幸 正
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 6 8 7 号
学位授与の日付	昭和 57 年 3 月 25 日
学位授与の要件	基礎工学研究科 物理系専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	層状遷移金属ダイカルコゲナイドにおける電子-格子相互作用と構造相転移
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中村 伝 (副査) 教 授 吉森 昭夫 教 授 山田 安定 助教授 望月 和子

論 文 内 容 の 要 旨

層状遷移金属ダイカルコゲナイドは低温で構造の変化を伴う種々の相転移を示し実験的にも理論的にも注目を集めている。本研究ではこれらの物質の中で 1 T 型の結晶構造を持つ物質の構造相転移をバンド型ヤーンテラー機構に基づいて調べた。

第 1 章では 1 T-TiSe₂ の格子の不安定性を調べるため電子・格子相互作用の波数及びモード依存性とフェルミ面のネスティングの効果を取り入れた一般化された電子感受率 $\chi(q\lambda)$ を計算する。この目的のため、最初に電子帯構造を強結合近似のもとで求めた。次に電子-格子相互作用の具体的な表式を transfer 積分, overlap 積分の変化を考慮して求めた。これらを用い格子変形を特徴づけるいくつかのフォノンモードに対し $\chi(q\lambda)$ の計算を行い、実験で観測されている格子変形に対応するブリルアンゾーンの L 点の $L_1^-(1)$ フォノンモードに対して $\chi(q\lambda)$ は最大値をとる事を示した。さらに電子-格子相互作用を通じて生じる温度に依存したイオン間有効相互作用に加えて短距離相互作用を考慮して格子振動を調べた。その結果 $L_1^-(1)$ モードの完全なソフト化が得られ、低温相での超格子構造は $L_1^-(1)$ モードの凍結により生じる事が明らかになった。

第 2 章では過剰 Ti 原子を含む物質 $Ti_{1+\delta}Se_2$, 混晶系 $Ti_{1-x}M_xSe_2$ ($M=V, Ta, Zr$ 及び Hf), $TiSe_{2-y}S_y$, 及び $TiSe_2$ と同じ結晶構造をもつ TiS_2 , VSe_2 及び $CrSe_2$ の格子の不安定性を調べた。過剰原子や原子置換の効果は d-電子数 N_{ex} 及び p/d バンドギャップ E_g の変化として取り扱い, $TiSe_2$ のソフトフォノンモード ($L_1^-(1)$) の振動数の N_{ex} 及び E_g 依存性を求め, 過剰原子や原子置換による転移温度降下の傾向を説明した。

TiS_2 , VSe_2 及び $CrSe_2$ の格子の不安定性を, $TiSe_2$ と TiS_2 に対しては, TiS_2 の p/d バンドギ

ギャップの違いを、 VSe_2 及び CrSe_2 に対しては、TiとV原子、TiとCr原子のd-電子数の違いを考慮して変形した TiSe_2 のエネルギーバンドを用いて調べた。 TiS_2 に対しては、計算された $\chi(q\lambda)$ はわずかな温度依存性しか示さず、構造相転移を起こすのは困難である事がわかった。 VSe_2 に対しては、 $\chi(q\lambda)$ の計算結果から、低温では波数 $q=\frac{1}{2}\Gamma\text{M}$ で特徴づけられる縦波のモードの格子変形が実現するであろうと結論した。 CrSe_2 に対しても格子変形の可能性について議論した。

論文の審査結果の要旨

本論文は1T- TiSe_2 の202Kにおける構造相転移を理論的に解明したものである。Zungerらによる TiSe_2 の精細なバンド計算の結果を巧みに使った本研究では、格子変位に相当する振動モードの波数ベクトルがフェルミ準位の近く、主としてSeによるp-バンドの空孔とTiによるd-バンドの電子をつなぐ波数ベクトルに相当することに注目し、電子-格子相互作用を通して、凍結すべき振動モードの不安定性に関する、くわしい研究が展開されている。

半金属、層状構造物質として知られる TiSe_2 の構造相転移の機構については、いくつかの提案があったが、満足なものでないことが本研究で明らかになった。中性子実験とのよい一致を得た本研究では、更に同じバンドに電子をつけたしたときに起こることを推論し、 VSe_2 、 CrSe_2 における構造転移を予言するなど、band Jahn-Teller 効果という見地から、構造相転移の研究に一新生面を開くもので、学位論文として十分に価値あるものと判断する。