

Title	2次元遷移金属カルコゲナイドにおける電荷密度波相転移と格子振動
Author(s)	水貝, 俊治
Citation	大阪大学低温センターだより. 1982, 39, p. 1-3
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4999
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

2次元遷移金属カルコゲナイドにおける 電荷密度波相転移と格子振動

理学部 水 貝 俊 治 (豊 中 4 1 6 3)

低次元物質の研究は、今までにない性質を持った新物質を捜そうという知的探求の1つの流れであったが、通常の3次元物質の物性がかなりわかってきた現在、1次元、2次元物質の研究が基礎及び応用両面で非常に精力的に行なわれている。最近の活発な低次元物質研究の引き金になったのは、当初超伝導に関係付けられた(現在では否定されている)1次元物質 $TTF-TCNQ$ の低温での電気抵抗の減少である。低次元物質は通常の3次元物質にないいくつかの興味ある物性を示すが、その1つに電荷密度波相転移と呼ばれる低次元電子帯構造に起因する相転移がある。低次元物質では電子帯の端の状態密度が大きいのでフェルミエネルギーのところにギャップを作るような周期ポテンシャルの変調に対して不安定になりうる。波数 $2\vec{k}_F$ (\vec{k}_F はフェルミ波数)のフォノンと電子の相互作用により格子が $2\vec{k}_F$ の変調を受け不安定になるパイエルス不安定性は、フェルミ面にできるギャップによる電子エネルギーの減少が変調による格子歪のエネルギーより大きいとき実現する。このとき格子と共に電荷密度も $2\vec{k}_F$ の変調を受け電荷密度波が生じる。一般に k_F は逆格子ベクトルと簡単な整数比をなさないので単位胞は無限大になる。この状態を不整合(Incommensurate)状態と呼ぶ。一般に高温ではエントロピー利得の大きい元の周期格子が安定で温度を下げるにしたがって不整合相をとり、より低温では電荷密度波が格子ポテンシャルに捕捉された整合(Commensurate)状態をとる。1次元系ではフェルミ面は1対の平面であるから電荷密度波は非常に単純であるが、2次元系ではフェルミ面の形状及びフェルミ面近くの電子帯の構造によってさまざまな電荷密度波が発生する。

電荷密度波相転移をおこす2次元遷移金属カルコゲナイドとしてV族元素のS及びSe化合物 VSe_2 , $NbSe_2$, TaS_2 及び $TaSe_2$ が

知られている。これらは高温相で金属の性質を示すが、他に半金属的なV族化合物 $TiSe_2$ も関係ある相転移を起こす。これらの化合物は多形構造をとるが基本的なものでは1Tと2H構造である。1T構造は遷移金属原子が6つのカルコゲン原子に囲まれていて1層で1周期をなすが、2H構造では金属原子は6つのカルコゲン原子が

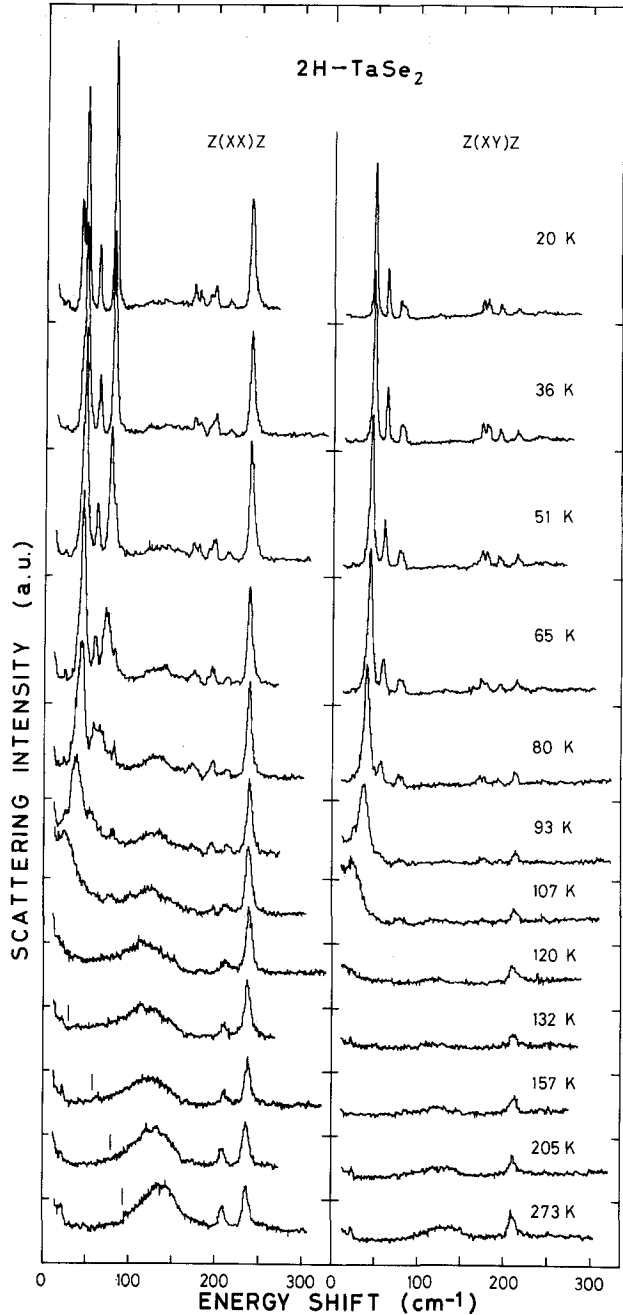
第1表

	Phase transition	Super lattice
1T-TiSe ₂	C 202 N	2 × 2 × 2
1T-VSe ₂	IC 80 112 N	4 × 4 × IC
1T-TaS ₂	C 200 NC 340 IC	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 13$
1T-TaSe ₂	C 473 IC	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 13$
2H-NbSe ₂	IC 33.5 N	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 1$
2H-TaS ₂	IC 75 N	$\sqrt{3} \times \sqrt{3} \times 1$
2H-TaSe ₂	C 90 112 122 N	3 × 3 $\sqrt{3}$ × 1

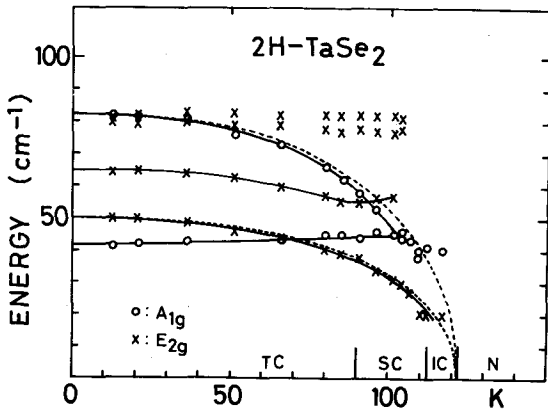
N : Normal, C : Commensurate, IC : Incommensurate
NC : Nearly commensurate, SD : Stripe domain structure

作る三角柱の中心に位置しており2層で1周期をなす。これらの化合物の相転移のようすをまとめたのが第1表である。我々のところでは1T-TaSe₂, 1T-VSe₂, 1T及び2H-TaSe₂, 1T及び2H-TaSe₂のラマン散乱の実験を行ったが、ここではスペースの関係で2H-TaSe₂について紹介する。

2H-TaSe₂は最もよく研究されている化合物である。第1表に示したように相転移は複雑で、SD相は昇温時にのみ観測される相で降温時は90Kまで不整合相である。正常相は六方晶系に属し基本胞に2個のTa原子と4個のSe原子を含み4つのラマン活性モード(A_{1g} , E_{2g} , $2E_{2g}$)が存在する。整合相は斜方晶で基本胞に36のTa原子と72のSe原子を含む。第1図にArレーザーを使って後方散乱配置でとったラマン散乱スペクトルを示す。電荷密度波相でも六方晶系からのずれが小さいとすると、入射光と散乱光の偏光方向がX軸方向($Z(X\bar{X})\bar{Z}$)のときは A_{1g} と E_{2g} モードが、入射光がX、散乱光がY方向の偏光($Z(XY)\bar{Z}$)のとき E_{2g} モードだけが観測される。ラマン散乱は波数ベクトルの小さいモードしか観測できないのでこの実験条件では正常相で3本しか観測できないが、電荷密度波状態では単位胞が大きくなり正常相の大きな波数ベクトルの点が波数零の点に折返されてくるのでラマン散乱で観測できるようになりピークの数が增加する。電荷密度波相でエネルギーの温度変化のはげしいピークはフェルミ面近くの電子と相互作用してエネルギーの下ったKohn異常モード($2k_F$ 点の Σ_1 縦光学フォノンモード)に由来するものと思われる。そのエネルギーの温度変化を示したものが第2図である。電荷密度波は振幅モードと位相モードに



第1図 2H-TaSe₂の偏光ラマンスペクトル



第2図 電荷密度波相における低エネルギーモードの温度変化

分離するが相転移点に向ってソフト化していくモードが振幅モードであると考えられる。また第1図で 140 cm^{-1} 付近の幅の広いピークは Kohn 異常モードの 2-フォノン過程による散乱である。この異常に大きな 2-フォノン過程の散乱確率 I はこの相転移を特徴付ける $2\vec{k}_F$ の一般化電気感受率 $\chi_{2\vec{k}_F}$ に強く依存していて近似的に、

$$I \propto \chi_{2\vec{k}_F}^2 (n+1)^2$$

と書ける。ただし n は Kohn 異常モードのエネルギーに対する Bose 因子である。次にこの感受率を使って Kohn 異常モードのエネルギーは、

$$\omega_{2\vec{k}_F}^2 = \omega_{2\vec{k}_F}^2 - \alpha \chi_{2\vec{k}_F}$$

と近似される。

各温度に対する 2 フォノン散乱ピークの強度に対する 2 フォノン散乱ピークの強度から一般化感受率を求め、上式により電荷密度波相のソフトモードのエネルギーの温度変化を計算したものが第2図の点線で示した曲線である。実験との一致は非常に良い。第2図に示したエネルギーの温度変化にも、散乱強度、半値幅にも整合相から SD 及び不整合相への転移で飛びがなくスムーズに変化する。又 SD 相は昇温時だけにあらわれるがラマン散乱では昇温、降温時で全く同じスペクトルが得られる。これらは最近 Wilson のグループが収束電子線回析の暗視野法により直接観測したように不整合相や SD 相でも電荷密度波はなるべく格子に対して整合状態をとり整合した領域間の境で位相が急激に変化するという Discommensurate 構造から期待されるところである。

多くの構造相転移があまり良くわかっていない格子間力の非線型項によるのに対し、電荷密度波相転移は比較的良くわかった電子-格子相互作用によるのでマイクロなアプローチを行う上で良いモデルであると思われる。