高圧下におけるカルコゲンの電子状態と構造相転移

氏　　　名	下 司 雅 章
生 年 月 日	
本　　　籍	石川県
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第342号
学位授与の日付	平成12年3月22日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	高圧下におけるカルコゲンの電子状態と構造相転移
論文審査委員(主査)	樋渡　保秋(理学部・教授)
論文審査委員(副査)	田子　精男(理学部・教授) 西川　清(理学部・教授) 高須　昌子(理学部・助教授) 小田　竜樹(理学部・講師)

学位論文要旨

Trigonal selenium(Se), which is stable at an ambient pressure, is transformed with increasing pressure into a monoclinic (M-I structure), and from M-I structure into another monoclinic (M-II structure), from M-II structure into an orthorhombic, from the orthorhombic into a β-Po type rhombohedral, from the β-Po type rhombohedral into a bcc. Trigonal tellurium(Te) also has the same phases under high pressure except for M-I structure. To understand their properties and structural phase transitions it is very important to investigate their electronic states.

In this thesis first-principles electronic structure calculations have been performed and electronic states and structural phase transitions has been investigated for all high-pressured phases of Se, the β-Po type rhombohedral and bcc phases of Te, and Te_{1-x}-Se_x mixtures of M-I structure. A full-potential linearized augmented plane wave (FLAPW) method, based on the density functional theory, has been used.

It is clarified that a trigonal chain is folded on a plane and part of lone-pair (LP) orbitals which exist on all atoms in the trigonal phase vanish in M-I structure. The rest of LP orbitals vanish when M-I structure is transformed into M-II structure. It is for the first time that the process of the successive phase transitions, Se-I → Se-II → Se-III has been explained in the point of a vanishment of LP orbitals.

M-II structure optimized in the present calculation do not have two kinds of distance for the nearest neighbors which is observed in the phase of M-II structure of Te. This result leads to a conclusion that Peierls distortion do not occur in the phase of M-II structure of Se.

For the β-Po type rhombohedral and bcc structures of Se and Te, effects of the LDA and GGA have been verified and discussed in detail.

For Te_{1-x}-Se_x mixtures, a trimer, the apex of which is Te and two neighboring atoms are Se, is the most stable structure in the calculations. This results well corresponds to experiments.

はじめに

セレンは常圧で trigonal 構造がもっとも安定であるが、それを加圧していくと trigonal → 中間相 → monoclinic → orthorhombic → β-Po type rhombohedral → bcc と 5 回の構造相転移を起こす。テルルについても、加圧していくと中間相がないもののほぼ同様の構造相転移を起こす。中間相は実験から monoclinic 構造 (M-I 構造と呼ぶ。) であると報告されているが、どのように trigonal から M-I 構造に転移するのかなどの詳細は明らかにされていない。セレンやテルルの圧力に対する一

連の構造相転移を電子状態に基づいて明らかにすることはたいへん興味深い。またセレン-テルル混合系では、M-I構造と非常に類似した原子構造が実験から見つかっており、M-I構造やその電子状態に興味が持たれる。本研究ではセレンの構造相転移に電子状態がどのように関わっているか、また構造的にどのように転移するのかを理論計算の立場から明らかにすることを目的として研究を行った。特にM-I構造については詳しく調べ、構造相転移に伴うLone Pair(LP)電子の挙動を明らかにした。セレン-テルル混合系での基礎的な電子状態や原子構造の情報を取り出すために、M-I構造を持つセレン-テルル混合系の電子状態を研究した。

計算方法

本質的な自由パラメーターを使わない第1原理電子状態計算を用いて、トータルエネルギー、電子状態密度、バンド分散曲線を計算した。計算方法は、現在最も精度の高い計算方法として知られている、Full - potential linearized augmented plane wave (FLAPW) 法を用いて行った。この方法は、密度汎関数理論に基づいた方法で、電子の波動関数と固有値をKohn-Sham方程式を解いて求める。また本研究では交換相関エネルギーの部分に対して、局所密度近似(LDA)だけでなく一般化された密度勾配近似(GGA)でも計算し、この効果も調べた。各原子に働く力も計算し、原子構造の最適化に用いた。

結果と議論

[1] セレンの高圧相

Trigonal構造からM-I構造への構造相転移(Figure 1)で最も重要な点は、原子Aにはa_{M-I}-c_{M-I}面内のボンドと垂直な方向にLP軌道のエネルギー領域に鋭いピークを持つが(Figure 2)、原子Bにはそれがない(Figure 3)ことである。Trigonalでは全ての原子にあって構造形成に大きく関わっていたLP軌道は転移すると同時にa_{M-I}-c_{M-I}面内に押し込まれるか、消滅することが分かった。Trigonal構造とM-I構造の原子の対応をつけることにより、trigonalの3回螺旋鎖がある平面内に畳み込まれるというモデル(Figure 1中央)を考えることができる。そうすると、実験で転移後高圧状態になっているにも関わらず、unit cellがc-軸方向に1.0 Å程度大きくなっていることも説明できる。さらに次の相(M-II構造と呼ぶ)への転移後は、残りの原子AのLP軌道も消滅し、完全な金属的な電子

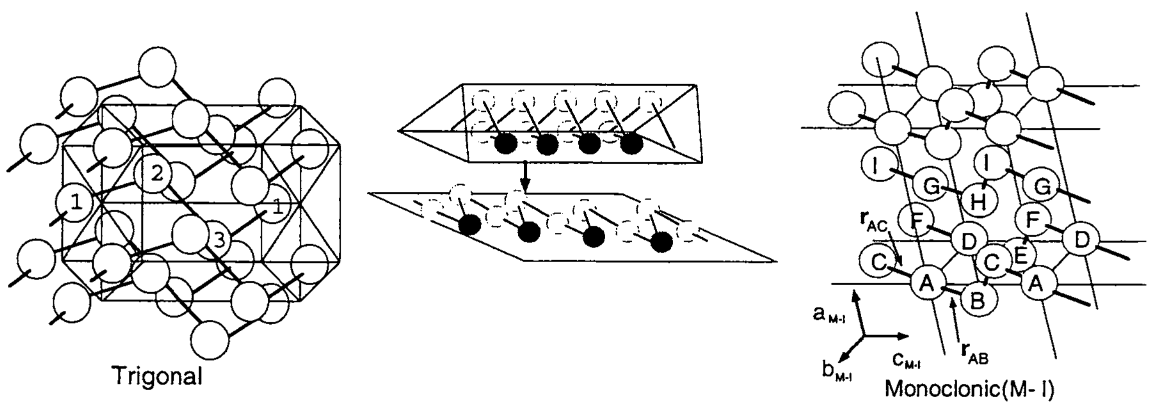

Figure 1: TrgonalからM-I構造への転移のイメージ図。

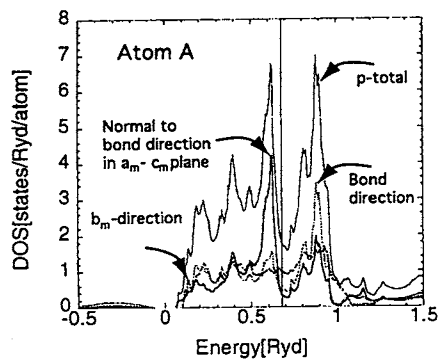

Figure 2: M-I 構造の原子 A の partial DOS。

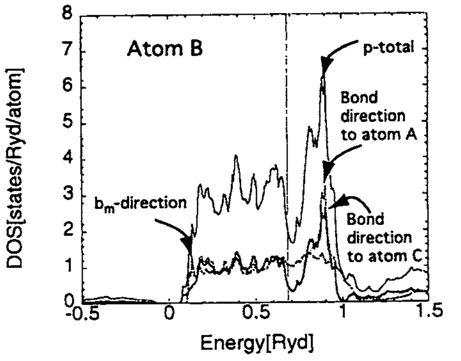

Figure 3: M-I 構造の原子 B の partial DOS。

状態になる。こうして、Se-I → Se-II → Se-III の一連の相転移において、LP 軌道の変化、消滅が非常に重要であることが明らかになった。これらの転移を、LP 軌道の変化、消滅という点から説明したのは本研究が初めてである。

Trigonal から M-I 構造への転移のエネルギーバリヤーの大きさを見積もると、トータルエネルギーで見た時は 0.6 eV/atom くらいになったが、Gibbs の自由エネルギーで見ると、もっと小さくなり、M-I 構造の方が低くなった。圧力を 17GPa で一定にしてプロットしてみると、グラフの形が大きく変わり、この転移付近は圧力に対して自由エネルギーが非常に敏感な振舞をすることが分かった。

M-II 構造については、テルルの実験から原子歪みのある場合と、計算で構造最適化を行った場合とを比較した。トータルエネルギーを比較し、それぞれの場合のバンド分散曲線を調べた結果、パイエルス転移のような現象は起こらないと考えられ、本研究では M-II 構造は格子歪みのない構造であることが結論され、実験に対してさらに詳しい研究を望むものである。

Orthorhombic 構造については、対称性を考慮した場合と、対称性を考慮しない場合を比較した。前者では得られた電子状態密度にピーク構造が見られ、後者では、トータルエネルギーで約 23 mRyd 低くなり、電子状態密度においてもピークは緩やかになった。そして後者の電子状態密度の様子が、高圧側の β-Po type rhombohedral 構造のものと非常に良く似たものになり、β-Po type rhombohedral 構造への転移が 2 次転移であるとしている実験結果とよく対応するものである。

β-Po type rhombohedral 構造の次の高圧相として、bcc 構造が適当かどうかを菱面体角の変化に対するトータルエネルギーの変化で調べてみると、bcc 構造になるべき体積の辺りでは bcc 構造に対応する菱面体角のときがエネルギーが低いことが分かった。圧力に対する体積の変化を調べると、大体 100 GPa 以下では計算と実験とで良い一致を示しているが、100 GPa 付近から実験と計算での不一致が見られるようになった。この不一致は実験の圧力の見積もりが良くなかったことが原因であったことが、本研究からの指摘により明らかになった。転移圧力を見積もったところ、95 GPa となり、実験の 140 GPa よりもかなり小さくなった。圧力変化に対する c_h/a_h の変化を見ると、実験よりも計算のほうが小さくなった。この原因は LDA を用いた計算では、weak bond が正確に表現できないことにあって、ここでは weak bond にあたる第 2 近接距離が正確に表現されないことが原因であった。これは GGA などの密度勾配近似を用いることにより改善された。β-Po type rhombohedral 構造から bcc 構造への転移で、電荷密度分布の転移の前後での変化を調べ、その様子から 1 次転移であることが分かった。そのときのエネルギーバリヤーを見積もってみると温度で数 10 K であり、電子状態としては大きく変わるが、決して drastic な転移ではないことが示唆され、実験と一致する結果であった。

[2]LDA と GGA の比較

[1] では全て GGA を用いた結果を議論しているが、β-Po type 構造と bcc 構造を用いて、LDA と GGA との比較を詳細に行った。GGA を用いて計算を行ってみた結果は、100 GPa 以下の β-Po type 構造については、第 2 近接距離が実験のほうに近づく方向に改善されることが分かった (Figure 4)。その結果として、転移圧力も 133 GPa となり、かなり実験に近い値が得られた (Figure 5)。しかし、

100 GPa 以上の β-Po type 構造や bcc 構造については、GGA を用いることによりえって実験から遠ざかるほうになり、悪い結果になった。またテルルの β-Po type 構造と bcc 構造に対して計算を行ってみると、本研究の LDA での計算で転移圧力が 26 GPa であったのが、GGA を用いると 35 GPa となり、実験の 27 GPa から大きく離れる結果となった。このように二つの場合から考えられることは、GGA は LDA の結果と比べて、格子定数を大きくする方向に、または体積を大きくする方向に改善するが、その改善が必ずしも実験と一致する方向かどうかは分からないということであり、物質によっても、さらには同じ物質でも系によってそのことは一概には言えないと言うことが分かった。

[3] セレン-テルル混合系

セレン-テルル混合系の計算では、$Te_{0.33}$-$Se_{0.67}$ の場合の電子状態を M-I 構造で調べることを行っ

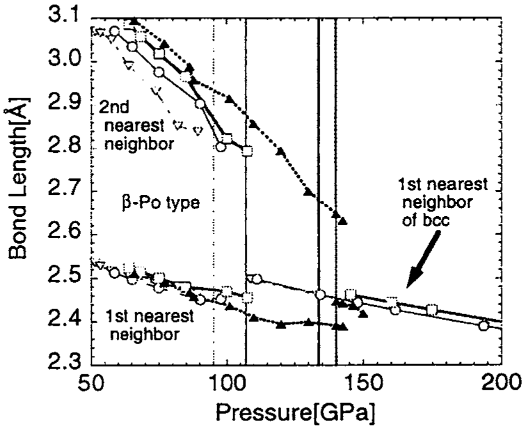

Figure 4: 圧力変化に対する第 1 近接距離と第 2 近接距離の変化。下側が第 1 近接距離で、上側が第 2 近接距離。白抜きの逆三角が LDA (パラメーター 1)、白抜きのダイヤモンドが LDA (パラメーター 2)、白抜きの四角が GGA で、黒塗りの三角は実験。縦線は相境界。

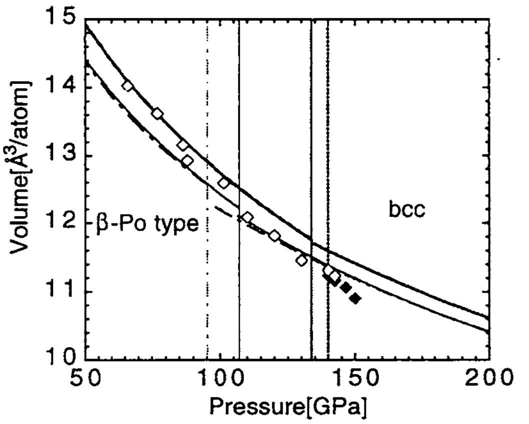

Figure 5: 圧力変化に対する体積の変化。1 点鎖線は LDA(パラメーター 1)、細い実線は LDA(パラメーター 2)、太い実線は GGA、ダイヤモンドは実験。縦線は相境界。

た。テルルが原子 A(記号は Figure 1 と同じ) に来るよりも原子 B に来たほうがエネルギーが低くなり、そのときの原子間距離 r_{AB} と r_{BC} は 2.58 Å くらいが最もエネルギーが低くなることが分かった。バンド分散曲線から、原子 A にテルルが来るときは、フェルミレベルを横切るバンドが、原子 B のテルルを頂点としてセレンが原子 A と原子 C に大体等距離に来て約 2.52 Å よりも短い距離に来ると、b_{M-I} 軸以外の方向のバンドにギャップが開くことが分かった。これらから原子 B にテルルが来て、それを頂点として両隣の原子 A と原子 C にセレンが来てある種の trimer のような形になって格子が歪んだほうがエネルギーが低くなることから、パイエルス転移のような現象が起こっていることが考えられる。この結果は実験と良く対応するものであり、混合系の液体やアモルファスでの構造を調べる上でも重要な情報である。

結論

本研究により、セレンの高圧相の構造相転移を電子状態に基づいて明らかにしてきた。特に M-I 構造での LP 軌道の挙動に関する議論は、セレンの他の同素体の構造を議論する場合にも重要な手がかりとなり、さらに同じカルコゲン元素 (硫黄、テルル) の構造を考える場合にも重要な指針を与える。セレン-テルル混合系の計算では実験事実を示唆する計算結果を得たが、これは今後の研究に有益な情報を与えると考えられる。

学位論文審査結果の要旨

２月３日に口頭発表会を行い，その後開催された審査会に於て，下記の結論を得た。

セレンは常圧でtrigonal構造がもっとも安定であるが，それを加圧していくとtrigonal→単斜晶(M-Ⅰ構造)→単斜晶(M-Ⅱ構造)→斜方晶→β－Po型菱面体晶→bccと５回の構造相転移を起こす。テルルについても，中間相がないもののほぼ同様の構造相転移を起こす。本論文ではセレンやテルル及びこれらの混合系の構造相転移に電子状態がどのように関わっているか，また構造的にどのように転移するのかを理論計算の立場から明らかにすることを目的として研究を行った。

本論文では自由パラメーターを用いない第１原理電子状態計算を行い，全エネルギー，電子状態密度，バンド分散曲線を計算した。計算方法は，現在最も精度の高い計算方法として知られている，Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave法を用いて行った。

以下の結果を得ている。

(1) trigonal→M-Ⅰ→M-Ⅱの一連の相転移において，LP軌道の変化，消滅が非常に重要であること。

(2) M-Ⅱ構造については，パイエルス転移のような現象は起こらない格子歪みのない構造であること。

(3) Orthorhombic構造については，電子状態密度が高圧側のβ－Po type rhombohedral構造のものと非常に良く似たものになり，β－Po type rhombohedral構造への転移が２次転移であること。また転移圧力は，実験よりも計算のほうが小さくなるが(局所密度近似(LDA))，一般化された密度勾配近似(GGA)を用いることにより顕著に改善されること。

(4)セレン－テルル混合系では，$Te_{0.33}$-$Se_{0.67}$(M-Ⅰ構造)の計算の結果は，パイエルス転移が起こっていることの示唆が得られたこと。

以上の結果はいずれも実験と良く対応するものであるばかりか，液体やアモルファスでの構造を調べる上でも重要な情報を提供するものである。

よって，本論文は博士(理学)論文として合格であると判断する。