

## 第一原理計算によるセレンの鎖間相互作用の研究

(京大院理) ○松井 正冬

(序)

セレン (Se) は半導体分野での重要物質であり、アモルファスや結晶における温度、圧力に対する半導体金属転移や、低温領域における光学バンドギャップの温度依存性に見られる強い電子格子相互作用など、様々な興味深い物性を示す。そのため長年にわたり理論・実験の両面から多くの研究がなされており、その中でこのような現象を理解する上で電荷移動を含む鎖間相互作用が重要な役割を果たすことが指摘されてきた。trigonal-Se (t-Se) は、多くの形態をとる Se の、常温常圧における最も安定な構造である。これは無限三回螺旋鎖が六法晶系に並んだ構造で、2 配位の鎖内結合と 4 配位の鎖間を持っている (FIG. 1)。この t-Se は圧力による鎖間相互作用の増大により、格子定数や、電気抵抗、格子振動などが特異的、異方的な挙動を示すことを知られている。一方で鎖間相互作用を持たない孤立鎖 Se (IC-Se) の研究が Zeolite 中などの実験により行われているが、これは t-Se と多くの異なる性質を示すことがわかっている。よって本研究では、Se の物性において重要な鎖間相互作用の効果を明らかにすることを目的として、t-Se と IC-Se に対して第一原理計算を行い、両者を比較することで研究を行った。

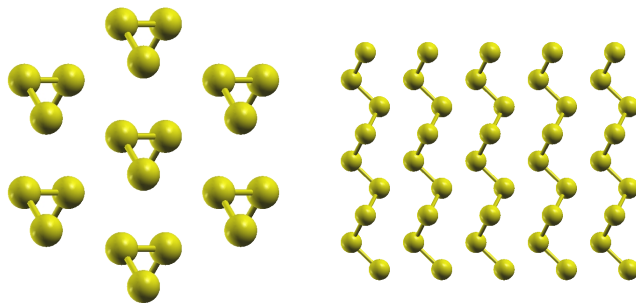


FIG 1. t-Se の構造

(左) c 軸方向から見た像

(右) c 軸と直行方向から見た像

(手法・計算条件)

計算には密度汎関数法 (Density Functional Theory ; DFT) を用いた。平面波基底、擬ポテンシャルを用い、交換相関汎関数には局所密度近似を採用した。またフォノンの計算には密度汎関数摂動法 (Density Functional Perturbation Theory) を用いた。これは、Force constant を求めるのに電荷の線型応答までを用い、これを求めるのに摂動論を利用する方法である。孤立鎖については、周期的境界条件のもとで鎖間距離を十分に広げることによって計算を行った。

(結果と考察)

計算された t-Se のフォノン分散曲線を、過去の実験値とともに FIG. 2 に示す。この他、振動状態密度や音速も得られたが、結果はいずれも実験と良く一致した。t-Se, IC-Se の鎖軸方向に対応するフォノン分散を円柱座標系で示したのが FIG. 3 である。この解析によって、t-Se と IC-Se の3つの分枝におけるフォノンモードと位相の関係を明確にすることができた。t-Se と IC-Se との間の特に大きな違いは、鎖間相互作用の有無により、 $\Gamma$  点での鎖回転モー

ドの固有値が0になること、また隣り合う原子間で位相の差が  $\pi$  となる A 点において変角モードとねじれモードの振動数が逆転することにあることがわかった。同様の解析を各鎖でフォノンの位相を異にするような Brillouin zone 内の点に対しても行った。さらに  $\sigma$ , Lone Pair,  $\sigma^*$  に分類される電子バンドについても併せて行い、電荷移動による鎖間相互作用がそれらに対して与える影響について議論した。また三回螺旋の拘束をはずした孤立鎖 Se についても計算を行い、その結果との比較から、t-Se と IC-Se における以上のような違いが、構造変化の効果よりも鎖間相互作用の有無により主にもたらされることを示すことができた。

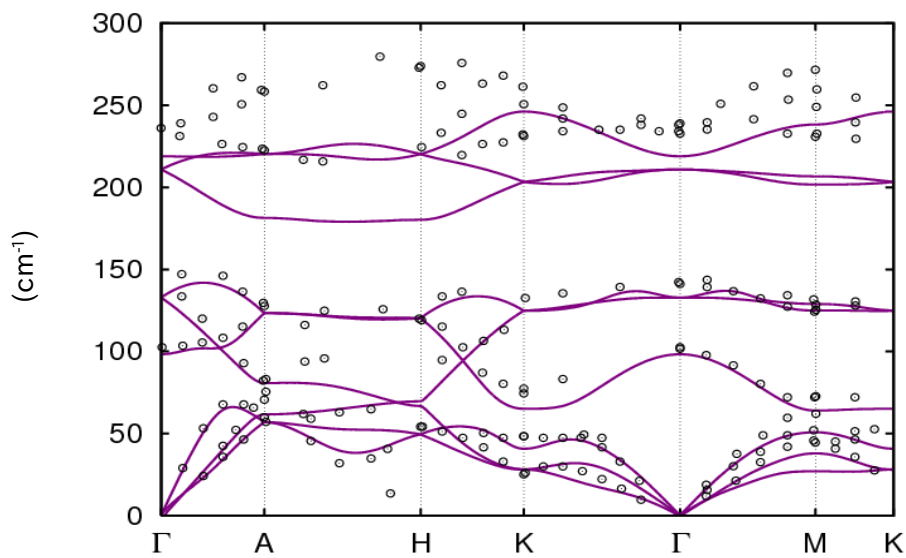


FIG. 2. t-Se のフォノン分散曲線。実線が計算値、○が実験値

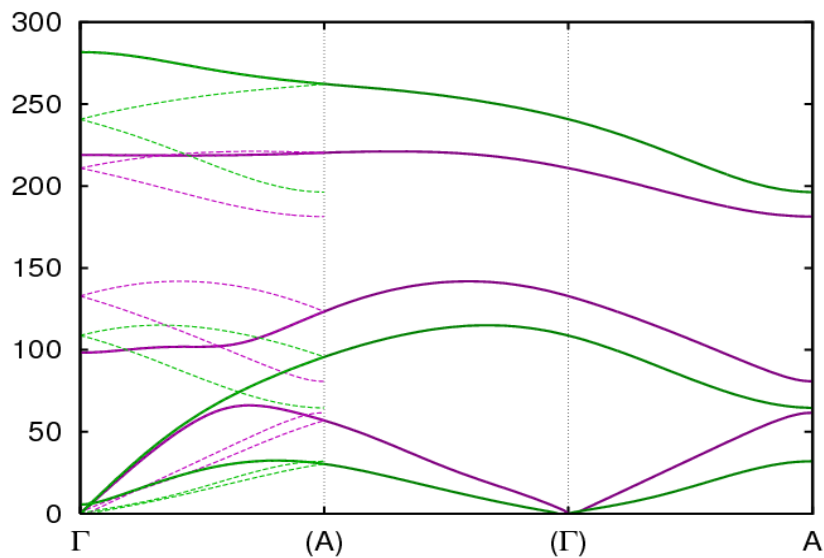


FIG. 3. 円柱座標系での t-Se (紫) と IC-Se (緑) のフォノン分散曲線 (実線) 点線は FIG. 2 で示した対応するデカルト座標系のもの