

Fe₇Se₈の反射および磁気光学スペクトル

農工大 佐藤勝昭、貴田弘之、 東北大教養 上村 孝

1. はじめに

Fe₇Se₈はピロタイト (Fe₇S₈) と同様室温でネットの自発磁化をもつ数少ない遷移金属カルコゲナイドの一つである。Fe₇Se₈は六方晶系に属し、基本的にはNiAs構造をとる。すなわち理想的なNiAs型のFeSeではSeの原子は六方最密構造をとりFeはSeの八面体位置を占めるがSe過剰の組成ではFeサイトに空格子点が現われ、その化学式は□_xFe_{1-x}Seとなる。空格子点を含む面と含まない面とが層状にオーダーし、c軸方向に長周期の超構造をとる。x=0.125のときつまりFe₇Se₈においては、Fig. 1に示すような4倍の周期を持つ<4c>構造が室温で安定である。533 K以上の高温相では3倍の長周期を持つ<3c>構造が安定になる。¹⁾

Fe₇Se₈ (4c) の磁性はフェリ磁性であるが、Fe²⁺とFe³⁺の2つの副格子によるイオンのモデルで説明されてきた。²⁾ しかしSerreら³⁾は金属的なモデルで説明すべきだとしている。一方、この物質の電気抵抗は、2-10 Kで一定値をとり10-100 Kでは急激に上昇し金属的な振舞をするが、100 K付近で折れ曲がって350 K付近まではほぼ一定値 (2×10⁻⁴ Ω・cm) を示す。この折れ曲がりの点は磁化の向きの変化する温度に相当する。電気抵抗は350 K以上では減少の傾向に転ずる。また比熱の測定から求めたγ (8 mJ/mole/K²) は狭いdバンドの電子によるものとして合理的に説明され、これよりフェルミ面での状態密度は1.4/eVと計算される。これらの事実はFe₇Se₈を狭いdバンドにおけるStoner型の過渡磁性体として説明すべきことを示唆している。

我々はFe₇Se₈の電子構造と磁性との関係を明らかにするため、この物質の光学的研究を進めている。ここでは反射スペクトルおよび磁気光学スペクトルについて報告する。

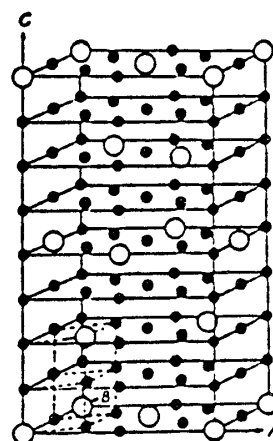


Fig. 1 <4c>Fe₇Se₈の結晶構造

2. 実験

Fe₇Se₈単結晶はブリッジマン法により作成された。光学的測定は鏡面研磨されたc軸を含む面について行った。この結晶の磁気容易軸はc軸を含む面内にあることが知られている。反射スペクトルおよび磁気光学スペクトルの測定は、既に発表した装置^{4,5)}を用いて行った。測定温度は室温のみである。

3. 実験結果

Fig. 2はFe₇Se₈単結晶研磨面の0.5-3.0 eVの範囲の反射スペクトルR(ω)である。反射率の絶対値は水銀灯の546 nmの波長でエリブソメトリから決定したn, kの値を用い、 $R = \{ (n-1)^2 + k^2 \} / \{ (n+1)^2 + k^2 \}$ の式により計算した値で校正した。

反射スペクトルは低エネルギー側に向かって増加する傾向を示すが、はっきりした構造は示さない。次にR(ω)に対してクラマース・クローニヒの式を用いて、光学定数nおよびkを求め、これより伝導率テンソルσの対角成分σ_{xx}(ω)の実数部σ_{xx}'(ω)および虚数部σ_{xx}''(ω)を計算した。クラマース・クローニヒ変換においては、測定範囲外の外挿が必要となるが、低エネルギー側に対しては境界における傾斜をもった直線で外挿し、高エネルギー側に対してはR=R₀(E/E₀)^{-p}の形の外挿を行った。パラメータpについては、エリブソメトリから求めたn, kの値を再現するようカットアンドトライで決めた。この結果得られたσ_{xx}' およびσ_{xx}''のスペクトルをFig. 3に示す。

よく知られているようにσ_{xx}にはバンド内遷移とバンド間遷移の両方の寄与がある。前者は所謂ドルーデの式であらわされる周波数依存性を持つ。即ち

$$\sigma_{xx} = \omega_p^2 / (\omega^2 + 1/\tau^2) \tau + i \omega \omega_p^2 / (\omega^2 + 1/\tau^2)$$

$$\text{ただし } \omega_p^2 = Ne^2/m^*$$

ωτ≫1の極限では実数部σ_{xx}'は1/ω²、虚数部は1/ωの周波数依存性を示すはずである。しかしFig. 3を見る限りこの物質でバンド内遷移が大きい寄与をしているとは認められない。

低エネルギー側のスペクトルが不完全なので断定することはできないが、1 eV以下に強いバンド間遷移のピーク

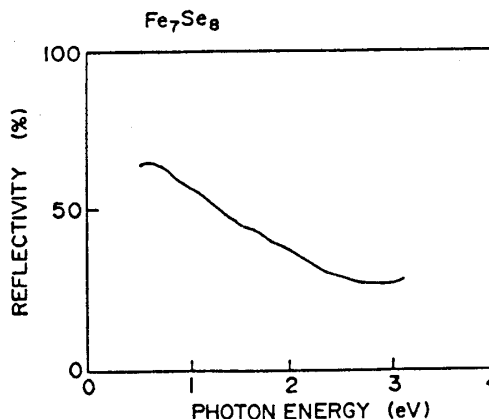


Fig. 2 Fe₇Se₈の反射スペクトル

があるものと考えられる。また2 eV以上でもバンド間遷移の存在が推定される。

次に、Fig. 4には Fe_7Se_8 のローラーカー効果のスペクトルを示す。カー回転は可視域では殆どゼロであり、 Fe_7Se_8 の磁気光学効果に関するデータが今までに報告されていない事情が理解される。しかしカー回転は近赤外域で増加し0.9 eV付近にピークを作る。カー回転の増加の最大のエネルギーにおいてRMCD（反射の磁気円二色性=4×カー楕円率）はピークを持つ。

カー回転 ϕ_K とカー楕円率 η_K のスペクトルから伝導率テンソルの非対角成分 $\sigma_{xy}(\omega)$ を計算することができる。この計算にあたっては $R(\omega)$ から求めた n, k の助けを借りる。

$$\sigma_{xy}' = -\varepsilon_0 \omega \{k(1-3n^2+k^2)\phi_K - n(1-n^2+3k^2)\eta_K\}$$

$$\sigma_{xy}'' = -\varepsilon_0 \omega \{n(1-n^2+3k^2)\phi_K + k(1-3n^2+k^2)\eta_K\}$$

このようにして求めた σ_{xy} のスペクトルをFig. 5に示す。

σ_{xy} もバンド内遷移とバンド間遷移の両方からの寄与を持つが、前者はErskineらによれば σ_{xy} に次のような周波数依存性をもたらす。⁵⁾

$$\sigma_{xy}'(\omega) = -\varepsilon_0 \omega_p^2 \langle \sigma_z \rangle (P_0 / e v_0) / \omega^2 \tau^2$$

$$\sigma_{xy}''(\omega) = \varepsilon_0 \omega_p^2 \langle \sigma_z \rangle (P_0 / e v_0) / \omega \tau$$

ここに $\langle \sigma_z \rangle$ はスピン偏極度、 P_0 は誘起される双極子モーメント、 v_0 はフェルミ速度である。すなわち実数部は $1/\omega^2$ 、虚数部は $1/\omega$ の形となる。Fig. 5はこのことを見やすくするために $\omega \sigma_{xy}$ を ω に対してプロットしてある。もし $\omega \sigma''$ = 一定という振舞があればバンド内遷移の寄与と推論できるからである。しかしFig. 5の結果はそれを否定するものとなっている。

4. 結論

以上の結果、 Fe_7Se_8 のスペクトルには金属的な伝導電子のバンド内遷移の寄与ははっきりとは現われず、むしろバンド間遷移の寄与が低エネルギー域で大きく現われていることが分った。このことは Fe_7Se_8 のフェルミ面の直上または直下に大きい状態密度を持った状態が存在することを示している。今後はより低エネルギーの赤外領域の反射スペクトルおよび磁気光学スペクトルの測定を行い、上述の推論を確かめる予定である。

参考文献

- 1) 例えばA.Okazaki: J.Phys.Soc.Jpn.16(1961)1162.
- 2) 例えばT.Hirone and S.Chiba: J.Phys.Soc.Jpn.11(1956)666.
- 3) J.Serre, P.Gibart and J.Bonnerot: J.Phys.(France)30(1969)93.
- 4) K.Sato, M.Morita and F.Sato: Jpn.J.Appl.Phys.23(1984)1325.
- 5) K.Sato: Jpn.J.Appl.Phys.20(1981)2403.
- 6) J.L.Erskine and E.A.Stern: Phys.Rev.B8(1973)1239.

Fig.5 伝導率テンソルの非対角成分 σ_{xy} のスペクトル
(実線:実部、点線:虚部)

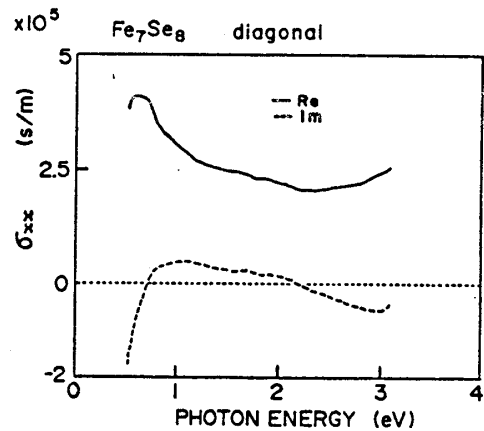


Fig.3 伝導率テンソルの対角成分 σ_{xx} のスペクトル
(実線:実部、点線:虚部)

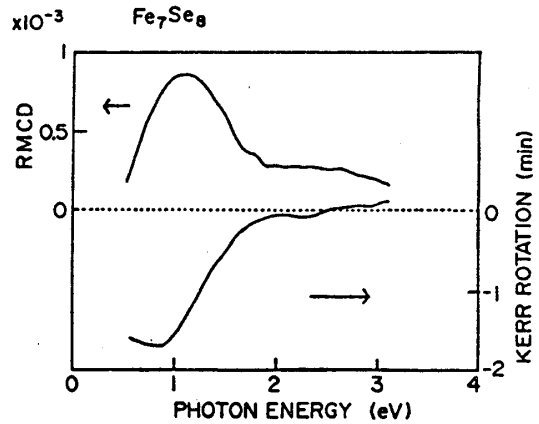


Fig.4 ローラーカー効果のスペクトル
(実線:カー回転、点線:RMCD)

