

Fe₇Se₈ 及び Co₇Se₈ 単結晶の光学的性質

Optical Properties of Single Crystals of Fe₇Se₈ and Co₇Se₈

貴田弘之・佐藤勝昭・阿萬康知・上村 孝*・藤沢正美**

東京農工大学工学部, 東京都小金井市中町 2-24-16 (☎184)

*東北大学教養部, 宮城県仙台市川内 (☎980)

**東京大学物性研究所軌道放射施設, 東京都田無市緑町 3-2-1 (☎188)

H. Kida, K. Sato, Y. Aman, T. Kamimura* and M. Fujisawa**

Tokyo Univ. of Agriculture and Technology, 24-16, Nakacho 2-chome, Koganei, Tokyo, 184

*Tohoku Univ., Kawauchi, Sendai, Miyagi, 980

**Synchrotron Radiation Lab., Inst. for Solid State Phys., The Univ. of Tokyo,
2-1, Midorimachi 3-chome, Tanashi, Tokyo, 188

Optical and magneto-optical properties of a single crystal of Fe₇Se₈ and Co₇Se₈ grown by Bridgmann technique have been studied. Spectra of normal incidence reflectivity, magneto-optical Kerr effect and UPS were measured at room temperature. The diagonal and off-diagonal elements of conductivity spectra obtained from these spectra, showed that the difference in magnetic character between Fe₇Se₈ and Co₇Se₈ is caused by the difference in 3d-electron bandwidth just around the Fermi level. It is also found that the contribution of the spin polarization of conduction electron to the magneto-optical effect is not significant, but that of a band-to-band transition is more effective. We propose a schematic band structure of Fe₇Se₈ and tentative assignment of the transitions corresponding to the absorption spectra and the magneto-optical spectra.

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 は三斜晶系に属し、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、すなわち、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。533K 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、その起源については、Fe²⁺ と Fe³⁺ の二つの副格子によるイオンのなモデルと、Fe₇Se₈ の狭い d バンドにおける Stoner 型

の遍歴磁性体として考えるか、まだはっきりとした結論は得られていない。

前者の根拠としては、Fe₇Se₈ のフェリ・常磁性転移によるエントロピーの変化や、メウスバウア効果のアイソマーシフトなどイオンモデルで解釈することができ、また、(Fe_{1-x}Co_x)₇Se₈ の混晶における 0 < x < 0.3 での μ_{eff} (=5.8 μ_B)²⁾ なども、磁化を局在磁気モーメントとして考えるイオンモデルで説明できることにある。

一方、Serre ら³⁾ は、金属的なモデルで説明すべきだとしている。Fe₇Se₈ 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、100K 付近で折れ曲がって 350K 付近まではほぼ一定値 (3×10⁻⁶ Ω・m) を示す。そして 350K 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/mol/K²) は狭い d バンドの電子によるものとして合理

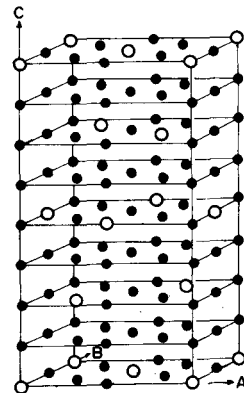


Fig. 1 Crystal structure of Fe₇Se₈. Solid and open circles represent iron atoms and vacancies respectively. (4c-structure)

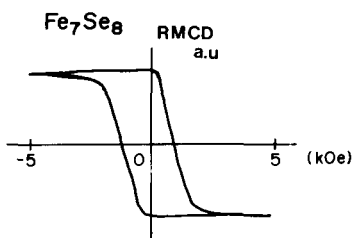


Fig. 2 RMCD hysteresis curve of Fe_7Se_8 measured at 2140 nm.

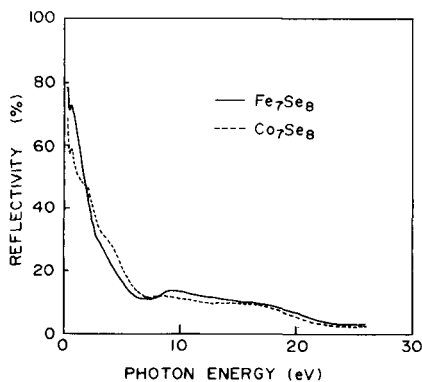


Fig. 3 Reflectivity spectra in Fe_7Se_8 and Co_7Se_8 between 0.2 and 25 eV measured at room temperature.

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、 Fe_7Se_8 を狭い d バンドにおける Stoner 型の遍歴磁性体として説明すべきことを示唆している。

我々は Fe_7Se_8 の電子構造と磁性との関係を明らかにするため、この物質及びこれと同じ結晶構造（正確には $\langle 3c \rangle$ 構造を持つ Co_7Se_8 （パウリ常磁性）の光学的研究（反射、磁気光学、光電子スペクトル）を進めている⁴⁾。

2. 試料

試料は、ブリッジマン法により作成された Fe_7Se_8 , Co_7Se_8 である。 Fe_7Se_8 については、磁気容易軸は c 面内にあることが知られているので、測定は光学研磨した c 軸を含む面について行った。

3. 測定

以下には、反射スペクトル、光電子スペクトル、磁気光学スペクトルの測定について述べる。

1) 反射スペクトル

室温で、波長範囲は、0.2~25 eV である。それを三つ

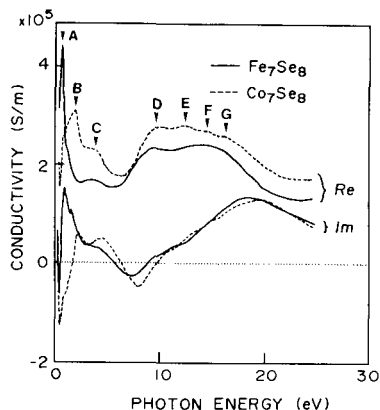


Fig. 4 Real and imaginary parts of diagonal elements of conductivity in Fe_7Se_8 and Co_7Se_8 , obtained from reflectivity spectra by Kramers-Kronig analysis.

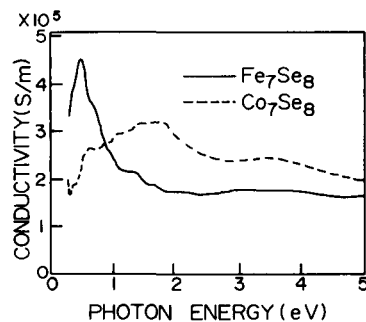


Fig. 5 Real part of diagonal element of conductivity for photon energies below 5 eV.

の領域に分けて測定した。

- ① 0.2~1 eV: 赤外顕微分光装置
- ② 0.5~4 eV: 2 チョップ法反射測定装置
- ③ 2.5~25 eV: 物性研 SOR・BL-1

これらスペクトルを接続し、反射率の絶対値の校正を、エリプソメトリ (546 nm) にて行った。

2) 光電子スペクトル

極紫外光による光電子放出スペクトル (UPS) の測定は、東大物性研 SOR 施設にて測定を行った。測定に用いた励起光のエネルギーは、32~120 eV。検出した光電子の束縛エネルギーは、+0.5~-18 eV である。測定は、 Fe_7Se_8 についてのみ行った。

3) 磁気光学スペクトル

磁気光学スペクトルは、ピエゾ光学変調法⁵⁾で反射磁気円二色性 (RMCD) とカー回転について測定した。Fig. 2 に波長 2140 nm での Fe_7Se_8 の RMCD ヒステリシス

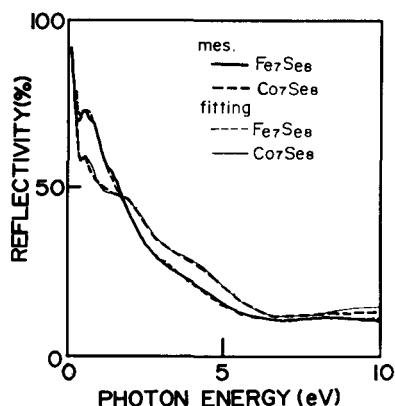


Fig. 6 Reflectivity spectra in Fe_7Se_8 and Co_7Se_8 ; solid curves denote experimental spectra and dotted curves denote those obtained by fitting.

Table 1 Drude and Lorentzian parameters of Fe_7Se_8 and Co_7Se_8 in Eqs. (1) and (2).

Fe_7Se_8	ϵ_∞				Co_7Se_8	ϵ_∞			
	ω_p	1				ω_p	1		
(eV)	τ^{-1}	0.1			(eV)	τ^{-1}	0.1		
	1	2	3	4		1	2	3	4
ω_j	0.35	1.1	3.0	8.5	ω_j	0.48	1.3	3.4	9.0
γ_j	0.31	1.2	2.0	4.0	γ_j	0.32	0.95	1.7	3.3
A_j	18	17	26	120	A_j	8.1	44	37	120

ループを示す。これより、磁化が十分飽和していることと、外部磁場を0にしても磁化を保っていることが確認できる。したがって、残留磁化の状態ですペクトルの測定を行ってもよいことが分かった。測定波長範囲は0.5~3.5 eV, 測定温度は室温である。

4. 実験結果

0.3~25 eVの反射スペクトルの測定結果を、Fig. 3に示す。実線は Fe_7Se_8 、点線は Co_7Se_8 である。両試料のスペクトルは、0.5 eVあたりに山を持ち、それより低エネルギー側に向かって反射率が増加し、0.5 eV以上の高エネルギー側では減少するという傾向を示す。また、このほか高いエネルギー領域でいくつか両試料に共通する構造が見られる。

次に、これら反射スペクトルを、Kramers-Kronig変換し、光学定数 n, k を求め、それから伝導率テンソル σ の対角成分 $\sigma_{xx} (= \sigma'_{xx} + i\sigma''_{xx})$ を計算した。この結果をFig. 4に示す。(A~Gの記号については、後述する。) Fe_7Se_8 , Co_7Se_8 とも7 eV以上のスペクトルの形はよ

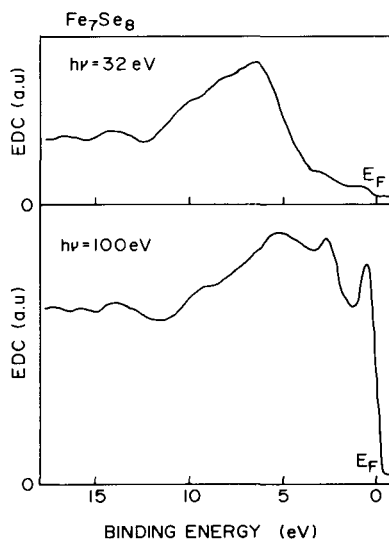


Fig. 7 UPS spectra in Fe_7Se_8 for binding energies between 0.5 and -18 eV with photoexcitation energies 32 eV and 100 eV.

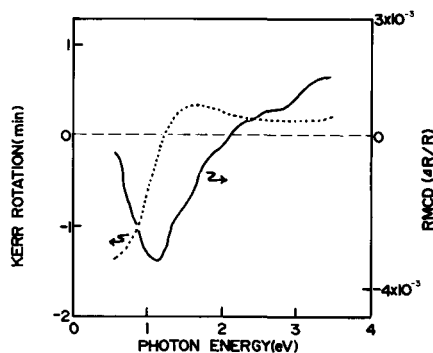


Fig. 8 Polar Kerr rotation and RMCD spectra in Fe_7Se_8 between 0.5 and 3.5 eV measured at room temperature.

く似ている。しかし、それ以下の領域ではスペクトルの様子が両者でかなり異なっている。したがって、Fig. 5には低エネルギー領域(0~5 eV)のみのスペクトルを示した。また今、光学吸収について考えるので σ_{xx} の実数部のみを掲げてある。この図より、 Fe_7Se_8 は約0.5 eVに鋭い吸収を示すのに対し、 Co_7Se_8 は約1.8 eVにピークを持つブロードな吸収を持つことが分かる。これが、 Fe_7Se_8 と Co_7Se_8 の光吸収について異なる点である。

一方、 σ_{xx} にはバンド内遷移とバンド間遷移の両方からの寄与がある。前者は、ドルーデの式により表され、

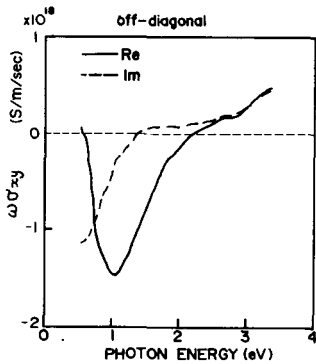


Fig. 9 Real and imaginary parts of off-diagonal element of conductivity tensor in Fe₇Se₈ obtained by Eqs. (3) and (4) (see the text).

後者はローレンツ振動子の分散式の形で近似される。 $\sigma'_{xx}, \sigma''_{xx}$ を次式に示す。

$$\sigma'_{xx} = \epsilon_0 \frac{\omega_p^2 (1/\tau)}{\omega^2 + (1/\tau^2)} + \sum_i \frac{2A_i \omega^2 \gamma_i}{(\omega_i^2 - \omega^2 + \gamma_i^2)^2 + 4\omega^2 \gamma_i^2} \quad (1)$$

$$\sigma''_{xx} = \epsilon_0 \frac{\omega \omega_p^2}{\omega^2 + (1/\tau^2)} + \sum_i \frac{A_i \omega (\omega_i^2 - \omega^2 + \gamma_i^2)}{(\omega_i^2 - \omega^2 + \gamma_i^2)^2 + 4\omega^2 \gamma_i^2} \quad (2)$$

ω_p : プラズマ振動数

$1/\tau$: 散乱の緩和時間の逆数

ω_i : バンド間遷移の遷移点

γ_i : 半値幅

A_i : 遷移の強さ

上式を用いて 0~10 eV の範囲で $\sigma'_{xx}, \sigma''_{xx}$ を計算し, Fig. 1 の反射スペクトルを再現するように各パラメータを決めた。吸収帯の数は 4 か所想定した。fitting により求めた反射スペクトル (細線) を, 実験結果 (実線) とともに Fig. 6 に示す。用いたパラメータを Table 1 に示す。これにより, 両試料とも伝導電子のプラズマエネルギー $\hbar\omega_p$ は, 2.0 eV 付近にあることが分かった。また, Fe₇Se₈ について, ω_p より電気伝導率を求めると $\sigma_0 = 0.53 \times 10^9$ (S/m) となる。一方, 電気伝導の測定から求めた電気伝導率は, $\sigma_0 = 0.37 \times 10^9$ (S/m) であると報告されている⁶⁾。したがってこの値はほぼ妥当な値と言える。

遷移エネルギー 0.3~0.4 eV の吸収帯の遷移の強さ A は, Fe₇Se₈ の方が Co₇Se₈ より大きく, 1.1 eV の吸収帯では, 逆に Co₇Se₈ の方が大きい。このことは, Fig. 5 に示した両試料のスペクトルの差異によく対応している。

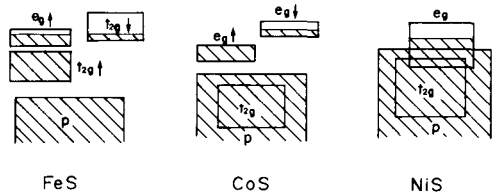


Fig. 10 Schematic band structures of FeS, CoS and NiS proposed by White and Mott¹⁰⁾.

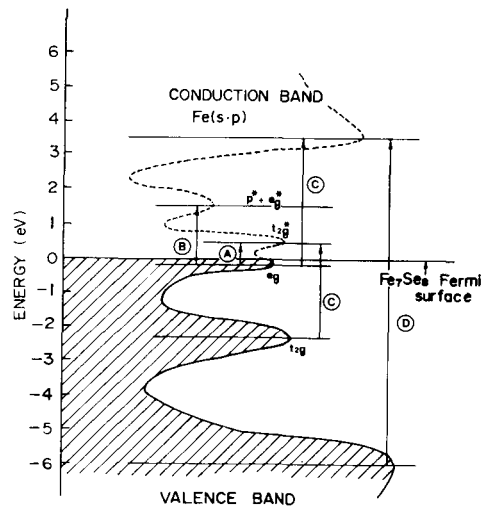


Fig. 11 A schematic band structure of Fe₇Se₈ estimated from the present experiments.

次に, Fe₇Se₈ の光電子スペクトルの測定結果を励起エネルギー 32 eV と, 100 eV について Fig. 7 に示す。励起エネルギーが高いほど d 電子の放出断面積は, p 電子の放出断面積に比べて大きいということが知られている⁷⁾。したがって, 両者を比較することにより, Fe₇Se₈ は, フェルミ面直下 0.5 eV, 2.5 eV に d 電子状態を持つことが分かった。

次に, RMCD スペクトル ($\Delta R/R = 4\eta_k$), カー回転スペクトル (ϕ_k) の測定結果を, Fig. 8 に示す。RMCD は, 1.2 eV でピークを持ち, カー回転は, その波長で 0 を横切り, それ以下のエネルギーで増加する傾向を示す。カー回転は, たかだか 2 分ぐらいである。そして, この η_k と ϕ_k と, 先に求めた光学定数 n, k を用いて伝導率テロソンの非対角成分 σ_{xy} を下記の式により求める*1。

$$\sigma'_{xy} = \epsilon_0 \omega \{k(1 - 3n^2 + k^2)\phi_k + n(1 - n^2 + 3k^2)\eta_k\} \quad (3)$$

*1 Fe₇Se₈ の磁気光学効果の測定は c 軸を含む面について行ったので, その解析は異方性物質として扱わねばならないが, 今回は簡単のため等方性物質として解析を進めた。

Table 2 Assignments of transitions in the absorption spectra and magneto-optical spectra of Fe₇Se₈. ($h\omega$: energy of transition, A: oscillator strength (arbitrary unit)).

	Fe ₇ Se ₈		Co ₇ Se ₈		assignment
	$h\omega$ (eV)	A	$h\omega$ (eV)	A	
A	0.47	1.8	0.58	8	$e_g \rightarrow t_{2g}$
B	1.63	1.7	1.61	4.4	$e_g \rightarrow p + e_g$
C	3.61	2.6	3.80	3.7	$t_{2g} \rightarrow p + e_g$ $e_g \rightarrow Fe(s.p)$
D	9.6	—	9.9	—	Se(4p) → Fe(s.p)
E	—	—	12.5	—	Se(4S) → Fermi surface
F	14.0	—	13.7	—	
G	16.3	—	16.0	—	

$$\sigma'_{xy} = -\epsilon_0 \omega \{n(1-n^2+3k^2)\phi_k - k(1-3n^2+k^2)\eta_k\} \quad (4)$$

このようにして求めた σ_{xy} から $\omega\sigma_{xy}$ を計算し Fig. 9 に示す。 ω を掛けた理由は後述する。

5. 考 察

以上の実験結果を総合して Fe₇Se₈ は、フェルミ面付近に狭い d 電子状態を持ち、Co₇Se₈ は、幅の広い d 電子状態を持つことが分かった。金属磁性理論によると、フェルミ面付近の d 電子の状態密度 ρ_d と電子間の Coulomb interaction (U) の関係が、 $\rho_d \cdot U > 1$ であれば強磁性磁気モーメントを持つことが知られている⁸⁾。また、Takahashi, Tano らによれば、原子内相関があまり変わらないとすれば、d 電子のバンド幅が広がると ρ_d は小さくなるので、その結果として広いバンドを持つ物質は磁気モーメントを失う可能性がでてくる⁹⁾。Fig. 4 の結果より Co₇Se₈ の 3d 電子幅は、Fe₇Se₈ バンドの幅より広いと考えられるので、Co₇Se₈ の ρ_d は Fe₇Se₈ に比べて小さくなり、その結果として $\rho_d \cdot U < 1$ となって磁気モーメントが消失していると考えられる。つまり、Fe₇Se₈ と Co₇Se₈ の磁氣的性質の違いは、フェルミ面付近の d 電子のバンド幅の違いを反映していると思われる。

次に、Fe₇Se₈ の磁気光学スペクトルの解析を行う。式 (3), (4) より求めた伝導率テンソルの非対角成分 σ_{xy} ($=\sigma'_{xy} + i\sigma''_{xy}$) にも、対角成分同様バンド内遷移とバンド間遷移の両方からの寄与がある。前者は Erskine らによれば次式のように表される。

$$\sigma'_{xy}(\omega) = -\epsilon_0 \omega^2 \langle \sigma_z \rangle \langle P_0 / ev_0 \rangle / \omega^2 \tau^2 \quad (5)$$

$$\sigma''_{xy}(\omega) = \epsilon_0 \omega^2 \langle \sigma_z \rangle \langle P_0 / ev_0 \rangle / \omega \tau \quad (6)$$

$\langle \sigma_z \rangle$: スピン偏極度

v_0 : フェルミ速度

P_0 : 誘起される双極子モーメント

式 (5), (6) より、実数部は $1/\omega^2$ の、虚部は $1/\omega$ の周波数依存性を持つことになる。したがって、 $\omega\sigma'_{xy}$ = 一定という振舞いがあれば、バンド内遷移からの寄与と推論できる。それゆえ、 σ_{xy} に ω を掛けたものを Fig. 9 に示した。しかし、Fig. 9 の結果からは伝導電子のバンド内遷移の効果を見いだすことはできない。

次に、Fe₇Se₈ のバンド構造を考える。White, Mott らが FeS, CoS, NiS について Fig. 10 のようなバンド模式図を提案している¹⁰⁾。Fe₇Se₈ についてもほぼ同様であると考えられ、フェルミ面は $e_g \uparrow$ と $t_{2g} \downarrow$ の中にくると思われる。したがって、UPS スペクトルの、0.5 eV のピークを $e_g \uparrow$ に、2.5 eV のピークを $t_{2g} \uparrow$ に帰属できる^{*2}。吸収スペクトルの、0.5 eV のピークはこの $e_g \uparrow$ から、空いた $t_{2g} \downarrow$ への遷移と思われる。この遷移はスピン禁止であるが、スピン軌道相互作用により許容となる。このことは、0.5 eV に弱い磁気光学効果がみられることとよく対応している。また、吸収スペクトルに見られる 9 eV 付近の吸収は、Se の 4p 価電子帯から Fe の sp 伝導帯への遷移と考えられる。これらのことを考慮して我々は Fig. 11 に示すような Fe₇Se₈ のバンド模式図を提案する。各遷移の帰属は Table 2 に示す。また、Fig. 2 にその遷移点を示す。なお、Co₇Se₈ については、Fe₇Se₈ よりフェルミ面がやや上昇し、各構造がなだらかになっているものと想像できる。

6. 結 論

反射スペクトル及び UPS スペクトルの解析より Fe₇Se₈, Co₇Se₈ の磁氣的性質の違いは、フェルミ面付近の d 電子のバンド幅を反映していることを明らかにした。これは金属磁性理論より定性的に理解することがで

*2 UPS データは、正確には多重項の解析が必要なので、ここに述べた解釈については、更に検討を要すると思われる。

きた。また、 Fe_7Se_8 の磁気光学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れず、むしろバンド間遷移の寄与が大きいことが分かった。

謝 辞

UPS スペクトルの測定にご協力いただいた東大物性研 SOR 施設の谷口雅樹氏（現広島大）に感謝します。

この研究は、文部省科学研究費特定研究「新しい光磁気材料の開発と物性の研究」（課題番号 62124023）の補助を受けて行っているものである。

文 献

1) 例えば、A. Okazaki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **16**, 1162 (1961).

- 2) M. Sato, T. Kamimura and T. Iwata: *J. Appl. Phys.*, **57**, 3244 (1985).
- 3) J. Serre, P. Gibart and J. Bonnerot: *J. Phys. (France)*, **30**, 93 (1969) [in French].
- 4) K. Sato, H. Kida and T. Kamimura: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **11**, 113 (1987).
- 5) K. Sato: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 2403 (1981).
- 6) M. Kawaminami and A. Okazaki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **22**, 925 (1967).
- 7) J. J. Yeh and I. Lindau: *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **32**, 1 (1985).
- 8) J. Kanamori: *Prog. Theor. Phys. (Kyoto)*, **30**, 275 (1963).
- 9) Y. Takahashi and M. Tano: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 1792 (1982).
- 10) P. M. White and N. F. Mott: *Philos. Mag.*, **24**, 845 (1971).

1987 年 12 月 8 日受理, 1988 年 2 月 12 日採録