

CuFeS₂ の高圧力下核共鳴非弾性散乱

兵庫県立大院・物質理学 CREST 小林 寿夫

カルコパイライト型結晶構造をとる I-III-VI₂ (I:Cu,Ag; III=Al,Ga,In; VI=S,Se,Te) 半導体は、非線形光学デバイスなどの応用の観点から多くの研究が行われてきた。その I=Cu 化合物の中で、CuFeS₂ は非常に高いネール温度 ($T_N=853\text{K}$) の反強磁性半導体である。形式的には、Fe は三価の状態を取る考えられが、磁気秩序化下の Fe の磁気モーメントが $3.8\mu_B$ と Fe³⁺自由イオンの磁気モーメントと比べて小さいので、CuFeS₂ 中の Fe 3d 状態は、遍歴性が S 3sp 状態との強い混成効果が在ることが示唆されている。一方、カルコパイライト構造では Fe (4b) サイトは S イオンに 4 配位されている。4 配位をとるか Fe³⁺化合物は、ほとんど知られていない。そこで構造安定性の立場から圧力下の物性測定が古くから行われている。その結果、圧力下電気伝導測定より、6.5 GPa で圧力誘起絶縁体 金属転移が起こることが明らかになっている。しかし、エネルギー分散型 X 線回折装置を用いた圧力下の測定が行われているが、6.5 GPa 以上での結晶構造決定は行われていない。

我々は、以前 CuFeS₂ の圧力誘起絶縁体 - 金属転移を Fe 電子状態の立場から理解するために、室温・高圧力下 ⁵⁷Fe メスbauer分光測定を行った。その結果を図1に示す。図から 6.5 GPa 以上では磁気秩序が消失していることが分かる。さらに、センター・シフトも 6.5 GPa で不連続に変化することから、絶縁体 金属転移では Fe の電子状態も変化していることが分かった。極最近、He 圧力媒体により高い静水圧力環境を実現し、放射光を用いた角度分散型 X 線回折測定(SPring-8 BL10XU)を行った。その結果 6.5 GPa での圧誘起絶縁体 - 金属転移にともない結晶相から X 線的非晶質構造へと転移することが明らかになった (図2)。

格子振動の立場からこの圧力誘起絶縁体 金属転移、非晶質化を理解するために、⁵⁷Fe 核共鳴弾性散乱の測定を行ったので、その結果を本講演では報告する。ここで用いた、核共鳴非弾性散乱法は、非干渉性散乱であるため結晶性の無い物質中の共鳴原子核が関与する振動モードを測定することが可能である。

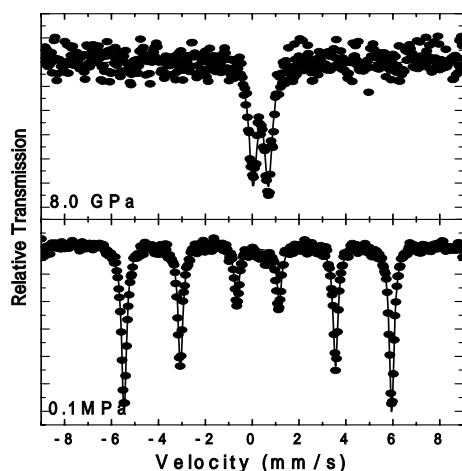


図1 ⁵⁷Fe メスbauer・スペクトル

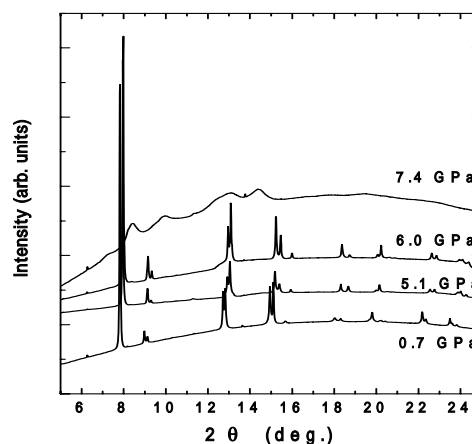


図2 高圧力下 X 線回折スペクトル

測定試料には ^{57}Fe を 50at% に富化した多結晶を作製し使用した。高圧力下で効率よく非弾性散乱スペクトルを測定するために、加圧には核共鳴非弾性散乱用に開発したダイヤモンド・アンビル・セルを用いた。ガスカートには Be を、静水圧性を保つために圧力媒体にはフロリナートをそれぞれ用いた。圧力はルビー蛍光法により決定した。

図 3 に CuFeS_2 の典型的な高圧力下 ^{57}Fe 核共鳴非弾性散乱スペクトルを示す。エネルギー・ゼロでの強い散乱は弾性成分であり、負のエネルギー部分がフォノンの消滅過程を、正のエネルギー部分がフォノンの生成過程を伴う非弾性散乱成分である。図から Fe 原子が関与する格子振動は $\pm 50\text{meV}$ のエネルギー範囲にあることが分かる。測定された非弾性散乱成分には複数のフォノンが関与する散乱成分も含まれるので、調和振動子モデルを仮定して Fe の関与するフォノン状態密度を抽出した。その結果を図 4 に示す。6.5GPa 以下の結晶相では低エネルギーの音響フォノンモードと光学フォノンモードとの間、約 15meV のフォノン状態密度にギャップが存在することが分かる。加圧とともに格子収縮が起こるにも関わらず、音響フォノンモードに由来する 12meV のフォノン状態密度のピークはほとんど圧力依存性を示していない。一方、光学フォノンに由来する高エネルギー側のフォノンは格子収縮にともない高エネルギーへとシフトする。

14GPa 非晶質相での振動モード状態密度は、ピーク幅の広がりはあるものの結晶相のフォノン状態密度と類似している。すなわち Fe サイトの局所構造には大きな変化が無いものと考えられる。従って、高圧力下非晶質相でも Fe は 4 配位をとっていると思われる。

発表では、サム・ルールや抽出したフォノン状態密度から Fe が関与する熱力学変数の圧力依存性とバンド計算より求めたフォノン状態密度と合わせて、 CuFeS_2 の圧力誘起非晶質化の原因についても議論する。

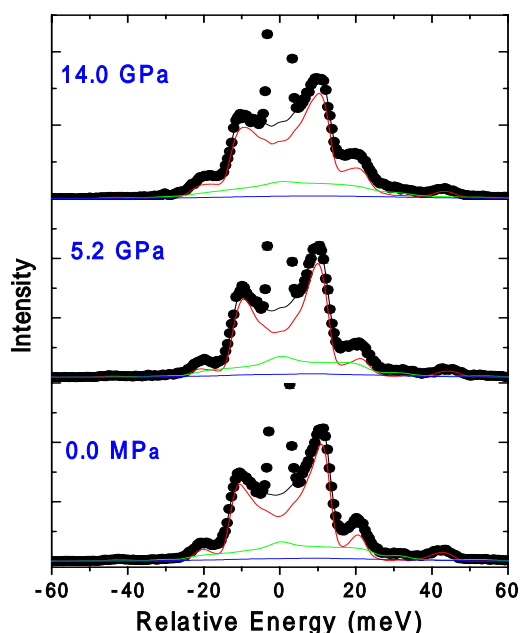


図 3 ^{57}Fe 核共鳴非弾性散乱スペクトル

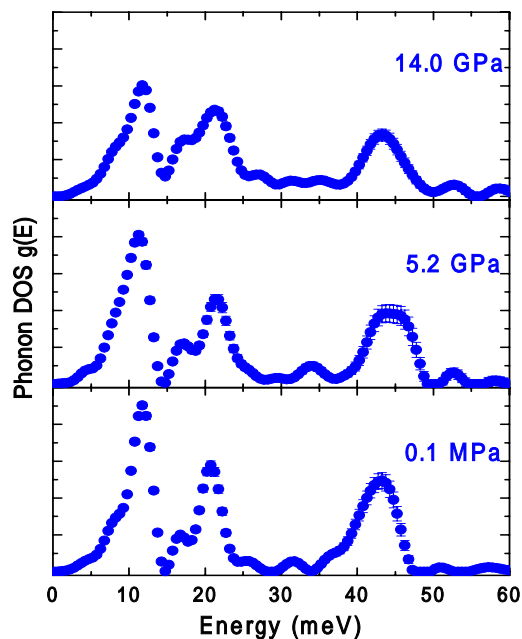


図 4 フォノン状態密度