

CuCr₂Se₃Br 単結晶の光吸収スペクトル

寺 西 暎 夫

Optical absorption spectrum of CuCr₂Se₃Br single crystal

Teruo TERANISHI

Abstract

Very thin single crystals of CuCr₂Se₃Br have been grown by means of chemical transport reaction. Optical absorption spectrum shows three absorption lines at photon energies 12,700 cm⁻¹, 17,260 cm⁻¹, and 18,950 cm⁻¹. The fundamental absorption edge is observed at 20,200 cm⁻¹. These absorption lines are assigned to crystal field transitions of Cr³⁺ ion at 16d sites of the spinel structure and values of crystal field parameter 10 Dq, B, and C, are 12,740 cm⁻¹, 440 cm⁻¹, and 2,480 cm⁻¹, respectively.

It is concluded that CuCr₂Se₃Br is an ionic crystal and its ionic state is Cu¹⁺Cr₂³⁺Se₂²⁻Br¹⁻.

1. は じ め に

三元カルコゲン化合物 CuCr₂Se₄ は室温で強磁性体であって、かつ金属的伝導をもつ¹⁾。そのキュリー温度は 434 K であり、抵抗率は 10⁻⁴ である。

CuCr₂Se₄ をイオン結晶と考えたとき、金属イオン価状態については二つの説がある。その一つは、Cu¹⁺Cr³⁺Cr⁴⁺Se₄²⁻ と考えるもので^{1,2)}、磁性が強磁性を示すのは、Cr³⁺、Cr⁴⁺ がともにスピネル構造の 16 d 位置を占めていて、16 d 位置-16 d 位置間では正の交換相互作用をもつからであり、電気的に抵抗率が小さいのは Cr³⁺、Cr⁴⁺ イオンの間の電子のホッピング伝導によるもの、とする説である。

他の一つはイオン価状態を Cu²⁺Cr₂³⁺Se₄ と考えるものである³⁾。二つの Cr³⁺ イオンはやはりスピネル構造の 16 d 位置を占めるから強磁性を示し、Cu²⁺ は四面体配位の 8 f 位置を占め、かつ 3 d 状態は満たされていないからエネルギー帯を作り、正孔による大きな伝導を示している、と考える。

前者では、Cu イオンはほとんどカルコゲン化合物の中で Cu¹⁺ という状態にある、という経験則を基にし、後者では、Cr⁴⁺ というイオン状態はほとんど存在しない、という経験則を基にしている。われわれが研究対象とした CuCr₂Se_{4-x}Br_x に於ける Br 量 x に対する

格子常数の変化などから、後者を支持する説もあるが⁴⁾、決定的な結論は未だ下されていない。

ところでこの化合物は CuCr₂Se₃Br という分子式まで Se を一価のハロゲンイオン Br で置換することができる。また、Br の置換とともにキュリー温度は 110 K まで下がり、抵抗率は 10³ まで大きくなって、半導体的となる^{5,6)}。この CuCr₂Se₃Br のイオン価配置は、Cu¹⁺Cr₂³⁺Se₃²⁻Br¹⁻ であると考えて良いであろう。そうであるとすれば、Cu¹⁺ はスピネル構造の 8 f 位置にあるとしても、3 d 状態は満ちているから、CuCr₂Se₄ で Goodenough が指摘しているのとは異なって、その電子は局在していると考えてよいであろう。また Cr³⁺ イオンの電子も 16 d 位置においては局在していると考えてよいから、Cr³⁺ の結晶場遷移による線状吸収がみられる可能性がある。

われわれは、化学輸送反応法によって、光吸収の測定が可能であるような薄片単結晶を作ることができた。この単結晶の光吸収測定を行い、線状吸収から CuCr₂Se₃Br のイオン価配置を決定したので報告する。

2. 試 料

CuCr₂Se₃Br の薄片単結晶試料はブrom Br を輸送物質とする化学輸送反応法によって製作した。

出発物質はブrom 化第二銅 CuBr₂ とセレン化クロ

ム Cr_2Se_3 である。セレン化クロム Cr_2Se_3 は Cr と Se の直接反応によって予め作製しておいた。 $\text{CuCr}_2\text{Se}_3\text{Br}$ の生成は

$\text{CuBr}_2 + \text{volatile な Cr, Se のブロム化物}$



なる反応によると思われる。従って輸送物質の Br は別に加えなくともこの反応によってできた Br が輸送物質の役割をなしていると考えられる。Cr および Se が蒸気圧の高いどのようなブロム化物となって輸送されるかは明かでない。

Cr_2Se_3 と真空中で脱水した CuBr_2 とを石英管中に真空封入し、二段炉に入れて、約 14 日間焼成した。試料作製は必ずしもよい再現性が得られたわけではないが、上記の反応が右から左へすすむ温度 T_1 が 950°C 、上記の反応が左から右へすすむ温度 T_2 が 920°C のときに最大 $3 \times 3 \text{ mm}$ の茶褐色透明な薄片結晶が得られた。この薄片単結晶は空气中で不安定である。Miyatani らは安定であると言っているが⁶⁾、種々の物理量、特に電気伝導度の測定値は時間とともに再現性が失われて不安定である、と述べている論文が多い^{7,8)}。われわれの試料もおおよそ 24 時間空气中に放置すると、X 線回折線の位置が 0.04° ずれ、また強度は大きくなって、空气中では安定でないことを示した。

3. X 線 回 折

得られた結晶を粉末にしたもののデバイシェラー・リングは立方晶のスピネル構造で指数づけができた。格子定数は 10.42 \AA であった。Fig. 1 に他の研究者により得られた $\text{CuCr}_2\text{Se}_{4-x}\text{Br}_x$ の格子定数と x との関係を示す^{5,6,9,10)}。われわれの得た値は Sleight のデータに近い⁹⁾。

別に作製した $\text{CuCr}_2\text{Se}_3\text{Br}$ の粉末試料のディフラクトメータパターンを Fig. 2(a) に示す。これらの回折線はスピネル構造を示すが、そのほかに $2\theta = 27.3^\circ$ に γCuBr の最強回折線がみられるので、少なくとも粉末試料には不純物として γCuBr が含まれていると考えられる。薄片単結晶試料ではこの γCuBr のデバイシェラーリングはみられなかった。

薄片単結晶の広い結晶面を X 線の入射面とするディフラクトメータパターンを Fig. 2(b) に示す。

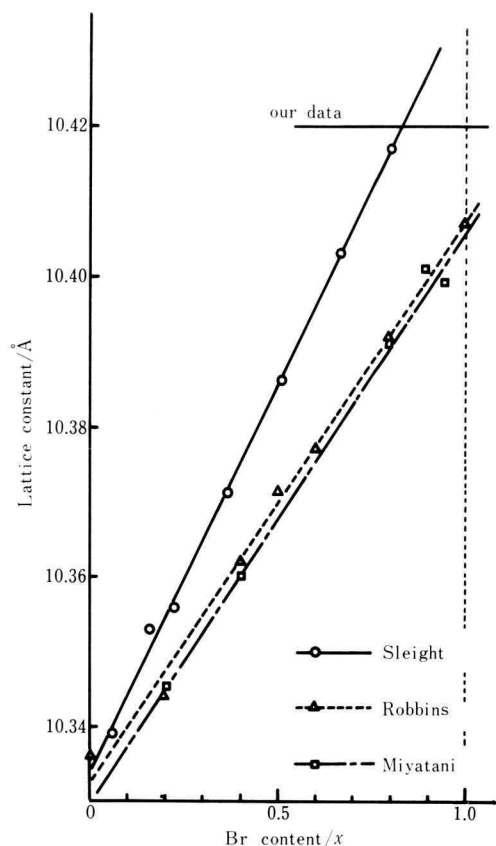


Fig. 1. Br concentration dependences of the lattice constant of $\text{CuCr}_2\text{Se}_{4-x}\text{Br}_x$.

指数 (hhh) の回折線のみがみられるので、薄片の面は (111) 面であることがわかる。この面に垂直に X 線を入射したときのラウエパターンは 3 回対称を示したので、面が (111) 面であることは確かであるが、ラウエ斑点にはストリークがみられるので (111) 面の積み重ねは完全でないようである。

4. 光 吸 収

光吸収の測定はケリー-14 分光器により室温で行った。Fig. 3 は観測された吸収スペクトルである。光エネルギー 1.58 eV ($12,700 \text{ cm}^{-1}$), 2.14 eV ($17,260 \text{ cm}^{-1}$), 2.35 eV ($18,950 \text{ cm}^{-1}$) に線状吸収があり、 2.5 eV ($20,200 \text{ cm}^{-1}$) 以上では吸光度が 2.5 より大きくなってこれが吸収端と思われる。

1.4 eV ($1,130 \text{ cm}^{-1}$) 以下の低エネルギー側には小さ

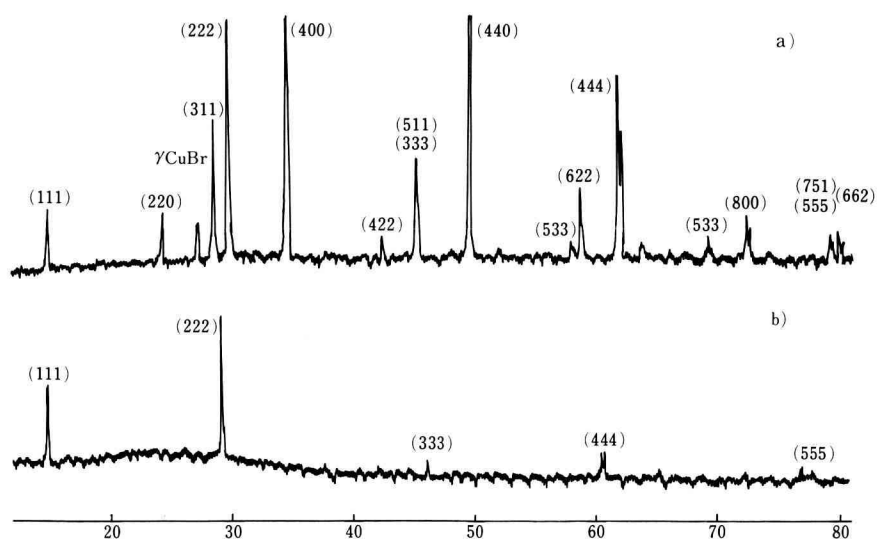


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for the powder sample (a) and the single crystal of CuCr₂Se₃Br (b).

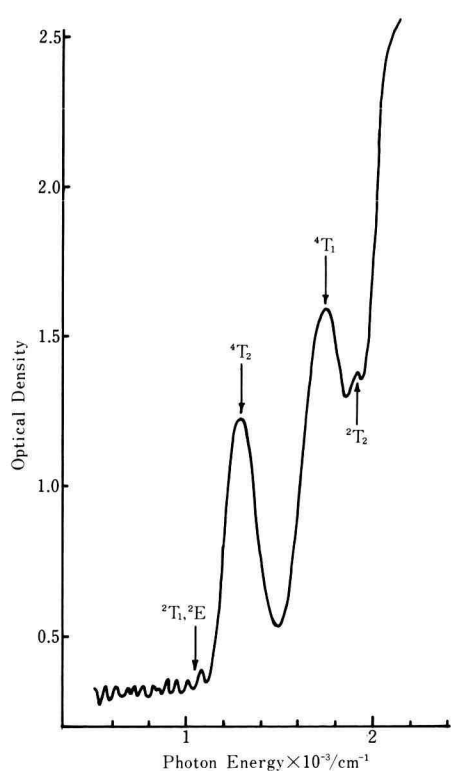


Fig. 3. The absorption spectrum of the CuCr₂Se₃Br single crystal.

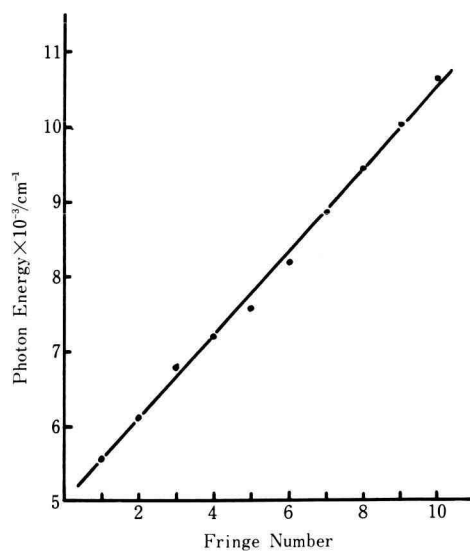


Fig. 4. Energies where interference fringes appear vs. fringe numbers in the CuCr₂Se₃Br thin crystal.

な吸収の規則的な繰返しがある。この振動的な吸収の最も低エネルギーに観測されたものを0番とし、各吸収の順番数とそのエネルギー位置とをプロットすると、Fig. 4のように直線となった。従ってこれらの吸収は光照射領域で薄片単結晶の膜厚が一定であるための干渉縞であると思われる。ただし膜厚が不明なので、この直線関係から $\text{CuCr}_2\text{Se}_3\text{Br}$ の屈折率を求めなかった。

5. 考 察

われわれの作製した薄片単結晶は格子定数が高いこと、Fig. 3の光吸収スペクトルで線状吸収がみられることより自由電子（あるいは正孔）がなく、電子が局在しているイオンモデルを適用することができると考えられる。最も可能性の大きいイオン価配置を $\text{Cu}^{1+}\text{Cr}_2^{3+}\text{Se}_3^{2-}\text{Br}^{1-}$ とすると、 Cu^{1+} は閉じた電子殻をもつから線状吸収は Cr^{3+} の結晶場遷移と考えるのが最も妥当である。

スピネル構造の16d位置は正八面体配位で、そこを占める Cr^{3+} イオンの基底状態は 4A_2 であり、励起状態は 2E , 2T_1 , 4T_2 , 2T_2 , 4T_1 などである。これらのクーロン相互作用の行列要素は、10Dq を立方対称の結晶場分裂の大きさ、B, C をラカーのパラメータとすると次のように与えられる¹⁰⁾。

$$^4A_2: -12Dq - 15B$$

$$^4T_2: -2Dq - 15B$$

$$^4T_1: \begin{vmatrix} -2Dq - 3B & 6B \\ 6B & 8Dq - 12B \end{vmatrix}$$

2T_2 および 2T_1 については $d\epsilon^3$ 状態のみではなく、 $d\epsilon^2d\gamma^1$, $d\epsilon^1d\gamma^2$ との配置間相互作用を、また 2E 状態については $d\epsilon^2d\gamma^1$, $d\gamma^3$ との配置間相互作用を考慮しなければならないが、簡単のためにこれらの配置間相互作用を無視して対角要素のみを考えると、

$$^2T_2: -12Dq + 5C + 12Dq + 15B$$

$$^2T_1: -12Dq - 6B + 3C$$

$$^2E: -12Dq - 6B + 3C$$

と与えられる。 2E と 2T_1 とは全く同じエネルギー値となる。

Cr^{3+} イオンについては同じようにこのイオンがスピネル構造の16d位置を占めているカルコゲン化合物 CdCr_2S_4 で Cr^{3+} イオンの結晶場遷移が観測されて

表1. CdCr_2S_4 および $\text{CuCr}_2\text{Se}_3\text{Br}$ の各状態の吸収線の光エネルギー値

状 態	光エネルギー (cm^{-1}) CdCr_2S_4	光エネルギー値 (cm^{-1}) $\text{CuCr}_2\text{Se}_3\text{Br}$
2T_1 , 2E	13200	(10487)
4T_2	14800	12700
2T_2	17100	18950
4T_1	18500	17260
基礎吸収端	20200	20200

表2. $\text{CuCr}_2\text{Se}_3\text{Br}$, CdCr_2S_4 の結晶場パラメータ値 (cm^{-1})

	$\text{CuCr}_2\text{Se}_3\text{Br}$	CdCr_2S_4
10Dq	12740	14800
B	440	380
C	2480	3100
Dq/B	2.9	3.9
C/B (=γ)	5.6	8.2

おり、表1の2列目に示すように各吸収の状態が割り当てられている¹¹⁾。また、基底状態は 4A_2 であるから、 4T_1 , 4T_2 への遷移はスピン許容遷移で吸収強度は大きく、 2T_2 , 2T_1 , 2E への遷移はスピン禁止遷移で強度は小さいであろう。

CdCr_2S_4 の吸収および強度に対する考察から $\text{CuCr}_2\text{Se}_3\text{Br}$ の吸収状態について類推して表1の3列目およびFig. 3に示したように各線状吸収の励起状態を割り当てる。

これらのエネルギー値から結晶場分裂の大きさ10Dq, ラカーパラメータ B, C の値を一義的に決めることができる。その結果を表2の2列目に示す。表2の3列目は比較のために示した CdCr_2S_4 の各パラメータの値である。

表1に示した $\text{CuCr}_2\text{Se}_3\text{Br}$ の 2T_1 , 2E のエネルギー位置は得られた10Dq, B, C から逆算して求めたものである。この光エネルギー値10,487 cm^{-1} 付近には干渉縞がある。 2T_1 , 2E への遷移はスピン禁止遷移であって同じくスピン禁止遷移である 2T_2 と同程度の吸収強度をもつとすると干渉縞と同程度の強度となり、干渉縞の中からこの結晶場遷移を特定することはできないので、表1では括弧の中で示した。

また 2T_1 と 4T_1 とのエネルギー位置が $\text{CuCr}_2\text{Se}_3\text{Br}$

と CdCr₂S₄ とで逆転しているのは, CuCr₂Se₃Br で ²T₂ 状態の配置間相互作用を無視した結果であると思われる。そのことは C/B の値が CdCr₂S₄ の値に比べて大きいことにも現れている。

Lee はフラックス法で作製した CuCr₂Se₃Br 試料について光学的測定を行った⁸⁾。彼らの試料はバルク状結晶で可視光領域では不透明なので彼らは長波長領域でのみ吸収を測定し, その結果と可視光領域での反射スペクトルとから複素誘電率の虚数部を求め, 吸収端は 7,260 cm⁻¹ という低いエネルギー値にあるとしている。彼らの試料では Cu²⁺ がかなり存在して自由キャリアが多数残っており, それが吸収端を見かけ上 7,260 cm⁻¹ という低いエネルギー位置に作り, 可視光領域で不透明にしたものと考えられる。

われわれの作製した薄片単結晶には Cu²⁺ が存在しないため線状の光吸収を示し, それが Cr³⁺ イオンの結晶場遷移によるものと考ええると妥当な結晶場パラメーターの大きさを与え, また大きなエネルギー位置に吸収端を与えた。

以上のことから CuCr₂Se₃Br は, Cu¹⁺Cr₂³⁺Se₃²⁻Br¹⁻ というイオン価配置のイオン結晶であり, その中で電子は局在した結晶である, と結論することができる。

文 献

- 1) F.K. Lotgering: Proceedings of Int. Conf. on Magnetism, Nottingham 533 (1964)
- 2) F.K. Lotgering: Solid State Commun. **5**, 143 (1967)
- 3) J.B. Goodenough: Solid State Commun. **5**, 577 (1967)
- 4) A.W. Sleight: Mat. Res. Bull. **2**, 1107 (1967)
- 5) M. Robbins and P.K. Baltzer: J. Appl. Phys. **39**, 662 (1968)
- 6) K. Miyatani and P.K. Baltzer: J. Phys. Chem. Solids **32**, 662 (1971)
- 7) F.K. Lotgering and R.P. van Stapele: Mat. Res. Bulletin **3**, 507 (1968)
- 8) T.H. Lee, R.M. Gluck, R.K. Ahrenkiel and T.J. Coburn: AIP Conf. Proceedings **5**, 274 (1971)
- 9) A.W. Sleight and H.S. Jarrett: J. Phys. Chem. Solids **29**, 868 (1968)
- 10) Y. Tanabe and S. Sugano: J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 753 (1954)
- 11) S. Wittekoek and P.F. Bongers: Solid State Commun. **7**, 1719 (1969)