

# パイライト型 CoSe<sub>2</sub> の電子構造とフェルミ面

神戸大院理 播磨 尚朝

Electronic structure and the Fermi surface of Pyrite-type CoSe<sub>2</sub>

Department of Physics, Kobe University H. Harima

CoSe<sub>2</sub> はパイライト型の図 1 の様な結晶構造をとる。パイライト (pyrite) は黄鉄鉱とも呼ばれる FeS<sub>2</sub> の化学組成をとる鉱物であり、その結晶構造はドライアイス (CO<sub>2</sub>) と同じ空間群 #205 ( $T_h^6$ ,  $Pa\bar{3}$  または  $P2_1/a\bar{3}$ ) に属し、ウルマナイト (ullmannite) 型 (空間群 #198,  $T^4$ ,  $P2_13$ ) を部分群に持つ。図 1 で分かるように、Co は 6 つの Se に囲まれており 6 配位である。6 つの Se が 3 つの Sb と 3 つの S に Co が Ni に替わり、少し原子位置を変えることによって、ウルマナイト NiSbS となる。

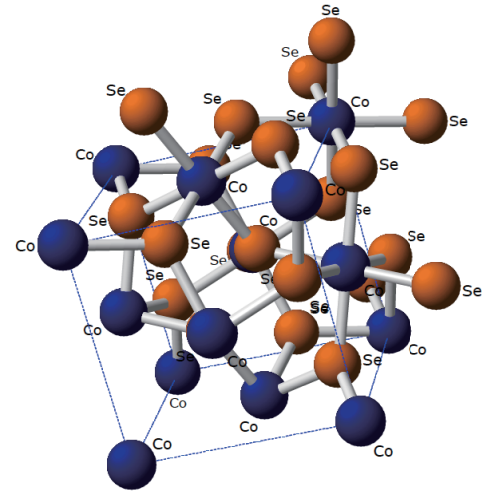


図 1: CoSe<sub>2</sub> の結晶構造。Co 原子の最近接配位が分かり易いように単位胞外の Se 原子も描いている。

図 2 に計算された CoSe<sub>2</sub> のバンド構造を示す。CoSe<sub>2</sub> は単純立方格子の単位胞に 4 分子を含み、Co-3d<sup>10</sup> と Se-4p<sup>6</sup> の 88 個の軌道が 44 枚のバンドを作る。

(CoSe<sub>2</sub> は空間反転対称性によるスピン自由度による縮退がある。) それが、図 2(a) の 0.7Ry

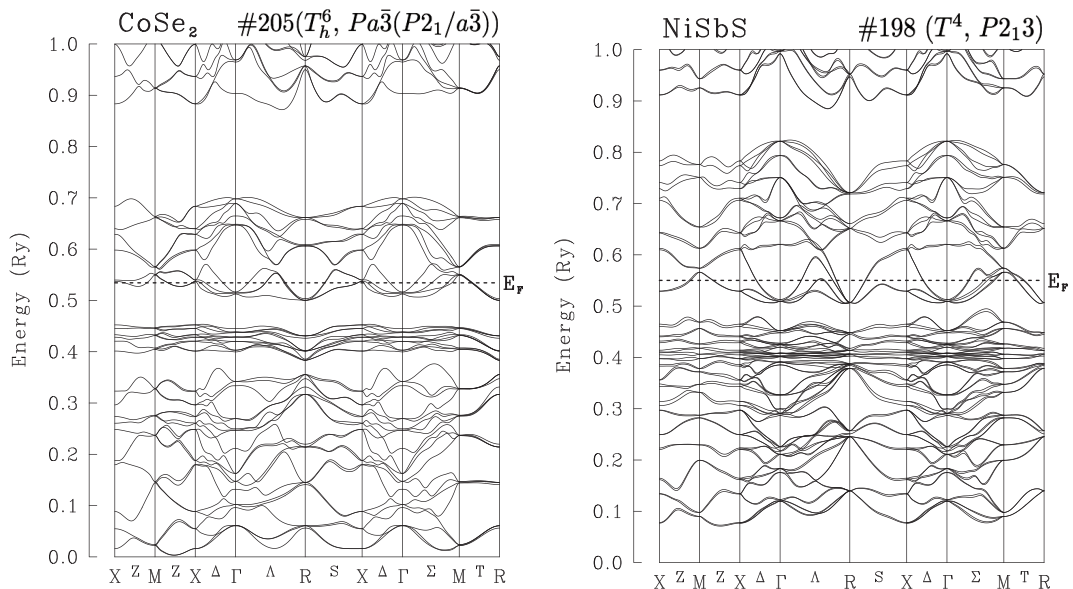


図 2: CoSe<sub>2</sub> (左) と NiSbS (右) のバンド構造。E<sub>F</sub> はフェルミ準位を表わす。4 回対称軸がないことに対応して非等価な 2 つの Z 軸がある。Ni は Co より 1 個電子が多く、Sb は Se より 1 個電子が 1 個少ない。S と Se の価電子数は同じである。NiSbS ではスピン自由度に関するバンドの縮退は解けている。

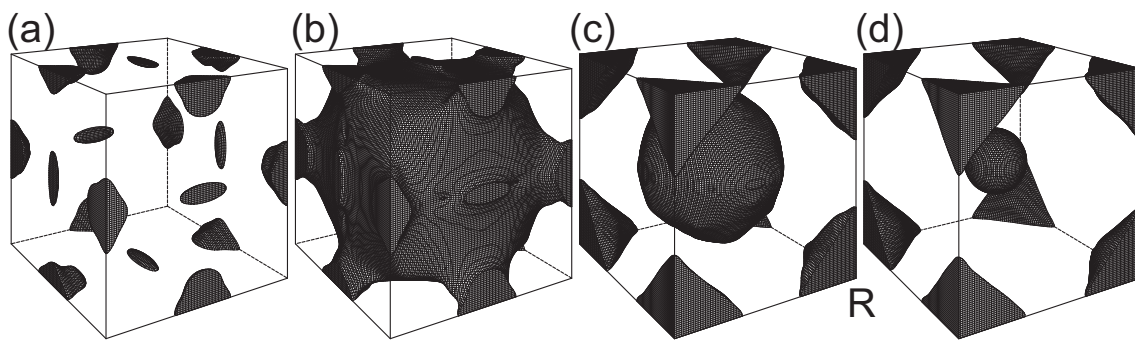


図 3:  $\text{CoSe}_2$  のフェルミ面。それぞれ、(a)93 番目のホール面、(b)94 番目のホール面、(c)95 番目の電子面、(d)96 番目の電子面である。94 番目のフェルミ面は中空のフェルミ面である。

以下の 44 枚に相当する。Co の  $e_g(d\gamma; x^2 - y^2, 3z^2 - r^2)$  軌道は Se 原子方向に伸びており、Se の  $4p$  軌道と強く混成して、20 枚の結合軌道と 12 枚の反結合軌道に分かれて、 $0.4Ry$  から  $0.5Ry$  にかけて大きなエネルギーギャップを形成する。一方、Co の  $t_{2g}(d\varepsilon; xy, yz, zx)$  軌道は混成する相手がいないので、 $0.40Ry$  から  $0.45Ry$  付近にバンド幅のせまい 12 枚のバンドとして残る。44 枚のバンドに対する電子数は  $4(3d^9) + 8(4p^4) = 68$  なので、下から 34 枚目 (内殻電子を含めて 94 枚目) のバンドまで電子で満たされることになる。すなわち、反結合軌道が作るバンドに電子をバンド 2 枚分の 4 個詰めたところがフェルミ準位となる。図 2 には以前に計算された  $\text{NiSbS}$  のバンド構造も示している。[1] 結晶構造が類似していることと価電子数が同じことから、よく似たバンド構造を示しているが、 $\text{NiSbS}$  は空間反転対称性がないために電子状態はスピン自由度による縮退が解けている。

図 4 には、計算された  $\text{CoSe}_2$  の dHvA 振動数の角度変化を示す。  $3 \times 10^7 \text{Oe}$  付近の対となる信号はスピン縮退が解けたものではなく、図 4(c) と (d) の R 点中心の閉じたフェルミ面からのもので、らせん軸の存在による BZ 境界の縮退によるものである。全体的に  $\text{NbSbS}$  のフェルミ面が分裂する前のフェルミ面に類似した形状をしている。フェルミ面そのものの大きさは  $\text{CoSe}_2$  の方が少し大きくなっている。

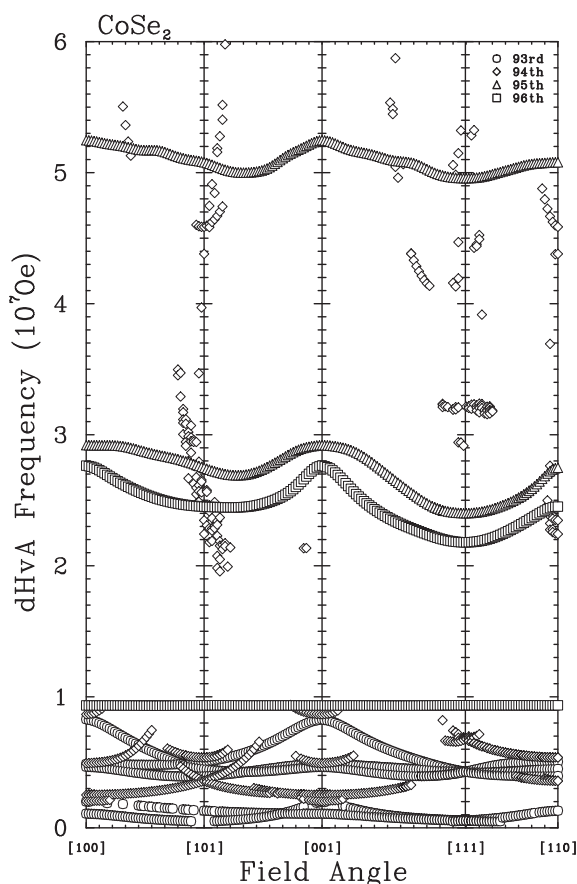


図 4:  $\text{CoSe}_2$  のフェルミ面の dHvA 振動数の角度変化。4 回軸がないことに注意。

[1] M. Kakihana, A. Teruya, K. Nishimura, A. Nakamura, T. Takeuchi, Y. Haga, H. Harima, M. Hedo, T. Nakama, Y. Onuki: J. Phys. Soc. Jpn. **84** (2015) 094711.