

Title	遷移金属化合物の電子帯構造と物性
Author(s)	望月, 和子
Citation	大阪大学低温センターだより. 76 p1-p.5
Issue Date	1991-10
oaire:version	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/12001">https://hdl.handle.net/11094/12001</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 遷移金属化合物の電子帯構造と物性

基礎工学部 望月和子(豊中4670)

## 1. はじめに

多くの遷移金属化合物では磁性を担う d 電子を電子相関のかなり強い遍歴電子としてとらえなければならぬ。即ち、バンド巾あるいは電子のとび移り積分  $t$  と原子内のクーロン相互作用  $U$  の大きさが同程度で、理論的取扱いの最も難しい物質といえる。最近の守谷による「スピンのゆらぎの理論」は、このような系の有限温度における磁性の取扱いに指針を与えている。しかし、「スピンのゆらぎの理論」を適用するには、出発点として電子状態を正しく把握することが不可欠で、電子帯構造の計算が必要である。

化合物のバンド計算は、結晶構造の複雑さや、単位胞に含まれる原子数が多いことから容易ではなかった。最近になって国内外で種々の多元化合物のバンド計算が系統的に進められるとともに、光電子分光やド・ハース・ファン・アルフェン効果の測定など、電子帯構造を直接探る実験が進み、電子帯構造に対する理解が深まってきた。

我々のグループでは代表的な物質群として NiAs 型化合物、1T 型および 2H 型層状化合物とその層間化合物、立方晶ペロブスカイト型化合物、Cu<sub>2</sub>Sb 型化合物を取り上げ、バンド計算を系統的に行ってきた。それにより、各物質の状態密度の特徴を明らかにし、バンド・オーダーを計算して結合様式を調べる<sup>1)</sup>と共に、バンド理論で絶対零度の磁性がどこまで説明できるかを明白にし、また、バンド計算の結果が光電子分光による測定結果とどのような対応を示しているかなどを論じてきた。種々の化合物磁性体で観測されている複雑な磁気配列の起因を非磁性状態の不安定性の観点から電子帯構造に基づいて議論する試みも行っている。NiAs 型化合物の磁性研究では、異常な現象として古くから注目されていた MnAs, FeAs, CoAs の常磁性帯磁率の温度変化を、バンド計算で得られた状態密度のフェルミ・レベル近傍の各物質に特有な特徴を取り入れて「スピンのゆらぎの理論」を適用することにより説明できることを明らかにした。<sup>2)</sup>

さらに、我々は各物質のバンド計算を行う目的のひとつとして、格子変形に対する微視的理論の展開をめざしてきた。即ち、電子帯構造を基にして電子格子相互作用を導出し、電子格子相互作用を媒介とする長距離力を取り入れて格子振動を詳細に調べ、特定のフォノン・モードのソフト化を調べて構造相転移を論じようというものである。具体例として 1T 型 TiSe<sub>2</sub> の電荷密度波転移の解明に成功を収めた。<sup>3)</sup>

このような研究の延長として、フォノン機構に基づく超伝導の詳細な考察を Ba<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>BiO<sub>3</sub> (BKB) について行い、超伝導転移温度、同位元素効果、超伝導ギャップ、トンネル・スペクトルなどの観測結果をフォノンを媒介とする pairing 機構によって矛盾なく説明できることを示した。<sup>4)</sup>

電子帯構造を出発点として種々の物性を論じることに我々は力を注いでいる。ここでは最近得られた Cu<sub>2</sub>Sb 型の Mn 化合物 Mn<sub>2</sub>Sb, MnAlGe, MnGaGe の電子帯構造を示し、光電子分光と逆光電子分光の

測定結果との比較を行う。

## 2. $Mn_2Sb$ , $MnAlGe$ , $MnGaGe$ の電子帯構造

$Cu_2Sb$ 型結晶構造をもつ遷移金属化合物では、図1に示したように対称性の異なる2種の金属原子サイト(M(I), M(II))がある。単位胞には4個の金属原子1,2,3,4と2個のAs又はSbが含まれていて、金属原子の違いによって様々な磁気配列を示すことから注目されている。 $Mn_2Sb$ は $T_N=550$  K以下でフェリ磁性体となり、M(I)サイトとM(II)サイトを占めるMnは向きと大きさの異なる磁気モーメントをもつ。 $MnAlGe$ と $MnGaGe$ は共に $Cu_2Sb$ 型構造をとるが、MnはM(I)サイトを占めAlとGaはM(II)サイトを占める。両物質はそれぞれ $T_c=503$  K, 453 K以下で強磁性体となるが、磁気モーメントをにらMnの原子面がAl (又はGa) の原子面とGeの原子面で遠く隔てられているため、二次元性の強い強磁性体として興味深い。

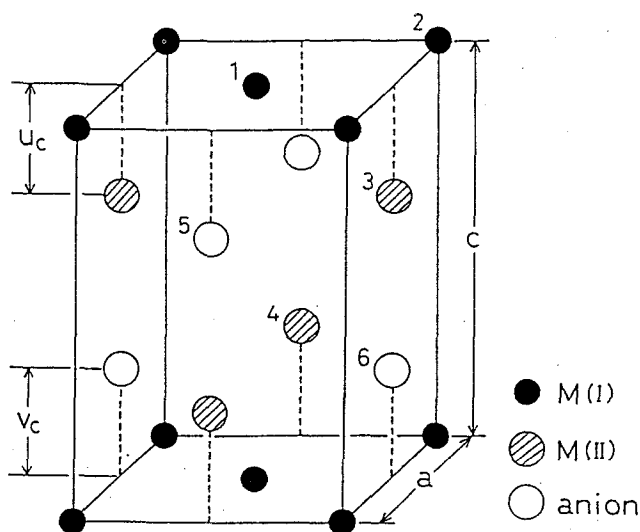


図1  $Cu_2Sb$ 型化合物の結晶構造

すでに、我々は一連の $Cu_2Sb$ 型化合物 $Mn_2As$ ,  $Mn_2Sb$ ,  $Cr_2As$ ,  $Fe_2As$ ,  $MnCrAs$ ,  $MnFeAs$ の非磁性バンドをSelf-consistent APW法を用いて計算した。すべての化合物に対してdバンド巾は3~4 eVと比較的広く、磁性を担うd電子は遍歴電子として扱う必要がある。さらに、M(I)サイトのMnとM(II)サイトのMnがそれぞれ寄与する部分状態密度を調べて、M(I)サイトのMnはM(II)サイトのMnに比べて遍歴性が弱いことを見出した。

今回、 $Mn_2Sb$ のフェリ磁性相でのバンド計算を行い、図2に示す状態密度を得た。上向きスピバンドと下向きスピバンドに対する状態密度の形は非磁性状態のものと大きく異なり、スピ分裂は非磁性バンドのrigidな分裂として表わすことはできない。また、図2の部分状態密度の結果から明らかのように、 $Mn_2Sb$ ではM(II)サイトを占めるMnが主成分のバンドは大きなスピ分裂を示しているのに

表1.  $Mn_2Sb$ ,  $MnAlGe$ ,  $MnGaGe$ の磁気モーメント

	全磁気モーメント	M(I)	M(II)	Sb or Ge
$Mn_2Sb$	1.76 (1.74)	-2.11 (-2.13)	3.65 ( 3.87)	0.01
$MnAlGe$	1.81 (1.70)	1.90	-0.02	-0.06
$MnGaGe$	2.22 (1.66)	2.31	-0.02	-0.07

括弧内 測定値

対してM(I)サイトのMnから作られるバンドのスピンスplitは小さい。バンド計算から得られた全磁気モーメントおよびM(I), M(II), Sbサイトのマッフィントン球内のモーメントの値を表1に示す。表中の( )内の値は磁化測定および中性子回折で得られた実測値で、理論と実験の一致は極めてよい。

$MnAlGe$ ,  $MnGaGe$ の強磁性相のバンド計算も行った。Mnのd軌道による部分状態密度のスピンスplitの様子は $Mn_2Sb$ のM(I)サイトを占めるMnからの寄与を表わす部分状態密度のそれと似通っている。磁気モーメントの計算結果を表1に示す。 $MnAlGe$ の全磁気モーメントは測定値と非常によく一致しているが、 $MnGaGe$ では一致はさほどよくない。 $MnAlGe$ ,  $MnGaGe$ の強磁性状態でのFermi面は複数個の電子面、hole面からできていて、それらは強い2次元性を示している。この2次元性は種々の輸送現象に異方性として反映されるはずで、測定が望まれる。

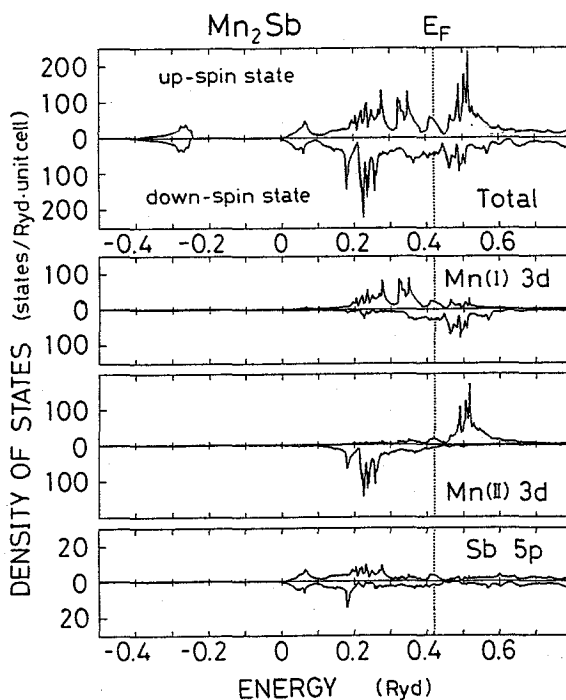


図2  $Mn_2Sb$ のフェリ磁性状態の状態密度

### 3. 光電子分光、逆光電子分光の測定結果との比較

フェルミ・レベル以下のoccupied stateの状態密度は光電子分光の測定により、フェルミ・レベル以上のunoccupied stateの状態密度は逆光電子分光の測定により直接知ることができる。最近、 $Mn_2Sb$ について光電子分光と逆光電子分光の測定が、 $MnAlGe$ について光電子分光の測定が阪大基礎工の菅研究室でなされ、図3に示した結果が報告された。<sup>5)</sup> バンド計算の結果と比較するために、計算で得られた上向きスピンの状態密度と下向きスピンの状態密度の和を、両物質に対してそれぞれ図3に示した。 $Mn_2Sb$ の実測結果ではフェルミ・レベルより高エネルギー側のスペクトルはフェルミ・レベル以下のそれに比べてsharpで、スペクトルの全体的な形状は計算結果とよく対応している。 $Mn_2Sb$ と $MnAlGe$ のフェルミ・レベル以下のスペクトルの測定結果を比較すると前者は後者に比べてbroadである。このことは、 $Mn_2Sb$ ではM(I)サイトを占めるMnの部分状態密度がピークをもつエネルギー領域の低エネルギー側に、M(II)サイトを占めるMnの部分状態密度のピークが存在していることによるものである。 $Mn_2Sb$ の光電子分光の測定結果ではフェルミ・レベル上下のピーク間のエネルギー差はバンド計算で得られたそれに比べていくらか広い。この違いは、バンド計算では局所密度近似を用いているために電子間相互作用の取り入れ方が十分でないことに起因していると思われる。

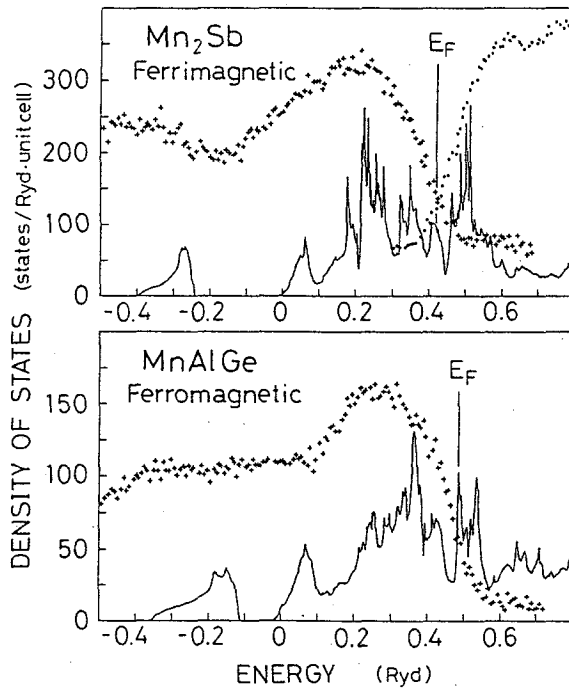


図3 光電子分光(+), 逆光電子分光(●)スペクトル  
実線はバンド計算で得られたフェリ状態の上向きスピンバンドと下向きスピンバンドの状態密度の和を表わす。

## 参考文献

- 1) 望月和子、鈴木 直：日本物理学会誌 44 (1989) 559.
- 2) 望月和子、加藤敬子：固体物理 21 (1986) 627.
- 3) K. Motizuki and N. Suzuki: *Structural Phase Transition in Layered Transition-Metal Compounds*. ed. K.Motizuki (D.Reidel, 1986) p.1; 望月和子：固体物理 17 (1982) 419.
- 4) 望月和子、白井正文：日本物理学会誌 46 (1991) 758.
- 5) 木村昭夫、菅 滋正：私信

### 保安教育に「安全のための手引き」の再読を

すでに新聞報道等でご承知のように、10月2日午後、基礎工学部において実験中に爆発事故が発生し、不幸にも大学院生と4年生の2名が亡くなりました。シランという特殊なガスが関係した事故とはいえ、液化ガスや一般高圧ガスを扱う低温センターとしてはとも他人事とは思えず、前途有為な若人のご冥福をお祈りする次第です。

寒剤として液化ガスを利用されている関係研究室におかれては、寒剤の取扱い等についての保安教育の徹底をお願いし、事故防止に努めていただきますようお願い申し上げます。大阪大学学生生活委員会が発行している「安全のための手引き 【高圧ガス・液化ガスの取扱い】」には、低温センターで扱う寒剤・ガスの諸物性、容器の取扱い、寒剤利用上の注意点などが丁寧に述べてありますので、これを機会に再読されることをお勧めします。

なお低温センターとしても、初任者研修の拡充、利用者の許可制など事故防止のための制度を検討中であることを申し添えます。