



Title	Electronic Band Structure and Magnetism of NiAs-type Transition-Metal Pnictides
Author(s)	森藤, 正人
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2442
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	もり 森	ふじ 藤	まさ 正	と 人
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	9 2 0 8	号	
学位授与の日付	平成 2 年 3 月 24 日			
学位授与の要件	基礎工学研究科物理系専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当			
学位論文題目	Electronic Band Structure and Magnetism of NiAs-type Transition-Metal Pnictides (NiAs 型遷移金属プニクタイトの電子帯構造と磁性)			
論文審査委員	(主査) 教授 望月 和子			
	(副査) 教授 吉森 昭夫	教授 冷水 佐壽	教授 久米 昭一	
	助教授 鈴木 直			

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はNiAs型遷移金属化合物FeAs, CoAs, NiAsの磁気的性質および構造相転移を, その電子帯構造に基づいて統一的に理解することを目的としたものである。

NiAs型遷移金属化合物は様々な磁性, 構造相転移を示す。CoAsは1250KでMnP型構造へ相転移を起こすのに対して, NiAsとFeAsはそれぞれ全温度領域でNiAs型, MnP型構造を保つ。また, FeAsは77K以下でらせん磁性(double helical配列)を示すが, CoAs, NiAsは非磁性状態のままである。これらの性質を, 遍歴電子の立場から理解するためには, その基礎として電子状態を知ることが重要である。

はじめに自己無撞着なaugmented plane wave法(APW法)により非磁性状態での電子帯構造を計算した。またそれに基づき状態密度, フェルミ面の計算を行ない, 磁性や構造相転移と状態密度・フェルミ面との関係について論じた。またCoAsについてはBond orderと呼ばれる量を計算し各バンドについて, 主となる原子軌道やCo原子とAs原子の結合状態を明らかにした。

次に構造相転移について議論するためにCoAsとNiAsについてAPW法により求めた波動関数を用いて, 電子-格子相互作用係数と一般化電子感受率の計算を行なった。その結果, MnP型構造を記述する格子変形に対する電子系のエネルギーの上がりはCoAsで大きく, NiAsでは小さいことを見出した。この結果はCoAsがMnP型構造への相転移を示すのに対して, NiAsは全温度領域でNiAs型構造であるという実験事実と対応している。

次にFeAs, CoAs, NiAsの常磁性帯磁率の計算を行なった。FeAs, CoAsの常磁性帯磁率は300K付近に幅広いpeakを持ち, peakより高温側ではCurie-Weiss則に従うという特異な温度変化を

示す。一方、NiAsの常磁性帯磁率はほとんど温度変化しない。この現象を説明するためにスピンのゆらぎとAPW法で求めた状態密度の特徴を取入れたモデルによる計算を行なったところ、FeAs, CoAsについては常磁性帯磁率の特異な温度変化が定性的に導かれるのに対して、NiAsでは常磁性帯磁率の温度変化はごくわずかである、という実験事実に対応した結果が得られた。このFeAsとCoAsの常磁性帯磁率の温度依存性には、スピンのゆらぎの効果を通して、これらの物質のMnP型相での状態密度の特徴的な形が反映されている。したがって、APM法により求められたバンド構造は実験事実と対応している。

次にFeAsにおいて観測されているdouble helical スピン配列についてtight-binding近似を用いて調べた。その際、APW法で得られた状態密度を再現するようにtransfer積分などのパラメータを選び、Coulomb相互作用に対しては平均場近似を用いた。まず、波数ベクトルに依存した外場に対する常磁性状態の不安定性を調べ、最も生じやすいと考えられる磁気配列を求めたところ、実験から得られている磁気配列とほぼ一致した。さらに、絶対零度でのスピン密度波状態の電子系のエネルギーを計算したところ、最低エネルギーの状態は常磁性状態の不安定性から求めたものと一致した。したがってFeAsの磁気構造は遍歴電子の立場でよく理解できる。

以上のようにFeAs, CoAs, NiAsの構造相転移、磁氣的性質は、遍歴電子の立場から電子帯構造に基づいてよく説明できることがわかった。

論文の審査結果の要旨

本論文では、Fe, Co, NiとAsまたはSbから作られる1:1の化合物、遷移金属プニクタイト、をとりあげ、一連の物質のバンド計算を行い、3d電子は遍歴性が強いことを明らかにし、さらにバンド計算の結果に基づいて磁性および構造変化が微視的かつ統一的に解明できることを示した。

第一章の序に続いて第二章でNiAs型構造をもつCoAs, NiAs, FeSb, CoSb及びMnP型構造をもつFeAs, CoAsの非磁性状態のバンドをセルフコンシステントAPW法で計算し、分散曲線、状態密度、フェルミ面を求めて、結晶構造の違いによるバンドの特徴を明らかにした。さらにバンド計算の結果を用いてボンド・オーダーを計算し、NiAs型化合物における原子間の結合の様子を解明した。

第三章ではNiAs型からMnP型への構造変化の起因について論じている。第二章に述べた非磁性状態のバンドに基づいて電子格子相互作用を求め、さらに一般化感受率を計算して、格子の歪みに対するNiAs型構造の不安定性を詳しく調べた。その結果、電子格子相互作用の波数依存性とフェルミレベル近傍の電子状態の物質による違いがCaAsでは変形をおこしやすくし、NiAsでは変形をおこしにくくしていることを明らかにした。

第四章では遍歴電子の立場で遷移金属プニクタイトの磁性を論じている。とりあげた問題の第一は常磁性帯磁率の温度変化である。NiAs(全温度領域でNiAs型構造)が温度に殆どよらないパウリの常磁性帯磁率を示すのに対して、MnP型構造をもつCoAs, FeAsの常磁性帯磁率は異常な温度変化を示す。

著者は帯磁率の異常な温度変化がMnP型相でのバンドのフェルミレベル近傍の状態密度の特徴と深くかかわりのあるものであるとの考えにたって、スピンのゆらぎの理論に状態密度の特徴をとり入れて、温度誘起局在モーメントの効果として異常な温度変化が解釈できることを、計算によって示した。第二の問題は、MnP型構造のFeAsが示す二重らせんスピン配列を遍歴電子の立場で、スピン密度波として解明しようというものである。著者はハバードハミルトニアンを出発点とし（ただしその中に含まれるとび移り積分はAPW法で求めたFeAsのバンドをできるだけよく再現するように選んだ）、常磁性状態の不安定性を調べる方法、および絶対零度でのスピン密度波状態の全エネルギーを最小にする方法を用いて、二重らせんスピン配列を記述する波数ベクトル Q と単位胞内でのスピン間の相対的位相角 ϕ を求めた。二つの方法で得られた結果は互いに一致し、また観測結果ともよい一致を示している。以上の議論によってFeAsの磁性は局在電子としてではなく、遍歴電子として理解できることを明白にした。

本研究は遷移金属プニクタイトのバンド構造を系統的、定量的に初めて明らかにし、遍歴電子の立場で磁性と構造変化を統一的に解明した新しい仕事で、重要な知見を与えている。学位論文として十分の価値があると認める。