

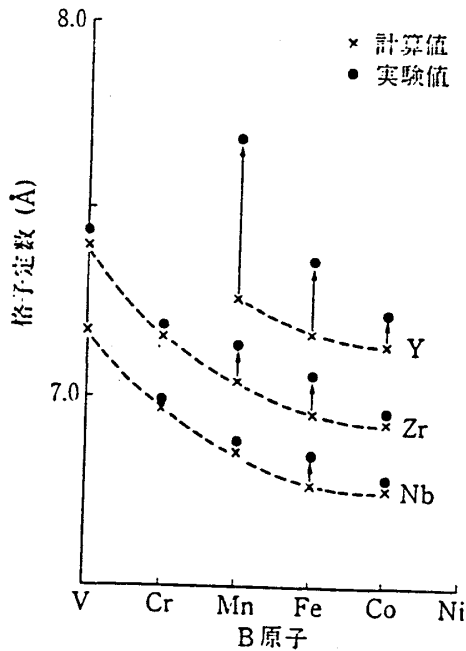
ラーベス相金属間化合物の電子構造

浅野攝郎(東大教養) 石田尚治(慶大理)

最近のバンド計算の著しい進歩の一つは、一電子状態としてのバンド構造の計算だけでなく、基底状態のエネルギーが計算できるようになったことである。ここでは、その手法をラーベス相化合物に適用し、その結晶構造と磁性が現在のバンド計算の枠内でどの程度予測可能かを調べた。

ラーベス相化合物 AB_2 は大きな原子 A (半径 R_A) と小さな原子 B (半径 R_B) からなる化合物で、 $R_A = 1.225 R_B$ のとき最密充填構造をとり、C14型(六方晶)とC15型(立方晶)の2つの型がある。ここでは $A = Y, Zr, Nb$; $B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ の場合について、局所スピン密度近似の枠内で(LSDA近似)、その電子構造を調べ、特にその全エネルギーの計算を行い、その結晶構造の安定性、および磁気構造の安定性について調べた結果について報告する。計算手法は主としてLMT0法を用いた。

計算によれば、スピン分極がない場合のラーベス相 AB_2 の結晶構造は主として B 原子によって決り、 B 原子が Cr, Co, Ni の場合はC15型が安定、 B 原子が Mn, Fe の場合はC14型が安定になる。これを実験と比較すると、 $YFe_2, ZrFe_2$ (強磁性)、 YMn_2 (反強磁性) はC15型が安定であるが、スピン偏極がない場合は、実験とよく一致している。これはC14型とC15型の結晶構造によるエネルギー差が比較的小さいため、スピン偏極により、結晶構造の安定性が変化するためである。



第1図 ラーベス相化合物 AB_2 の格子定数。スピン偏極がないと仮定した場合の AB_2 の格子定数の計算値(x)を実験値(•)と比べたもの。C14型の場合はC15型の格子定数に換算してプロットしてある。

スピン分極がない場合の全エネルギー最小から決めた格子定数の計算値を実験値と比較したのがこの図である。計算値は実験値とかなり良い一致を示しているが、反強磁性 YMn_2 、強磁性 $YFe_2, ZrFe_2$ で実験値はかなり大きく、磁気体積効果が見られる。また $YCo_2, NbFe_2, ZrMn_2$ の不一致も何らかの磁気的異常ではないかと期待される。そこでこれらの事情を明かにし、ラーベス相の磁性を系統的に理解するために、C14型、C15型ラーベス相の非磁性(P)、強磁性(F)、反強磁性(AF)状態における全エネルギーを格子定数の関数として計算した。例として $YFe_2, ZrFe_2, NbFe_2$ の場合を図2に示す。

図1で見ると、 A 原子が Y, Zr, Nb と変ると格子定数は小さくなり、従って Fe の d バンド中は広くなって行くと期待されるが、この微妙な d バンド中の変化が、 Fe のスピン分極の安定性を著しく変化させる。図2に見ると、 YFe_2 におけるスピン分極によるエネルギー利得は BCC 鉄のそれ

に匹敵するが、 $ZrFe_2$ になるとその利得はかなり減少し、 $NbFe_2$ ではスピン分極した状態よりも常磁性状態の方が安定になってしまう。特にC14型に着目すると、 YFe_2 では、C14FがC14AFより充分安定であるが、 $ZrFe_2$ ではC14FとC14AFのエネルギーが接近し、格子定数の小さい所($\approx 6.8 \text{ \AA}$ 付近)では強磁性と反強磁性のエネルギーが逆転し、 $NbFe_2$ では反強磁性の方が安定になってしまう。実際には $NbFe_2$ では常磁性の方が安定になってしまうので、A原子がZrとNbの間で反強磁性が実現すると期待される。A原子を4dから3d元素に変えても格子定数はちがふ。 $TiFe_2$ の格子定数は 6.75 \AA で全エネルギー曲線は $NbFe_2$ に近いものになり、反強磁性状態が安定になる。このように色々の磁気相のエネルギーが縮退すると、実験条件を色々変えることにより、種々の相が現れる可能性がある。

このようにラベス相の面白さは、A原子を色々変えることにより格子定数が変化し、スピン分極が安定な状態から不安定な状態まで様々な場合を実験的に実現できることにありそうである。その典型が恐らく YMn_2 である。 Mn ラベス相は Fe ラベス相よりも磁気モーメントを持ちにくく、 YMn_2 で格子定数が伸びてやると磁気モーメントが持つようになり反強磁性が実現する。実験では反強磁性から常磁性に転移する際格子に著しい縮みが見られる。 YCo_2 でも常磁性と強磁性状態がエネルギー的にまわどい競争をしている。先にあげた $NbFe_2$ 、 $ZrMn_2$ でも同様の事情が見られるので、これらの化合物の格子定数の異常はこのような事情が何らかの形で関与しているのではないかと考えている。

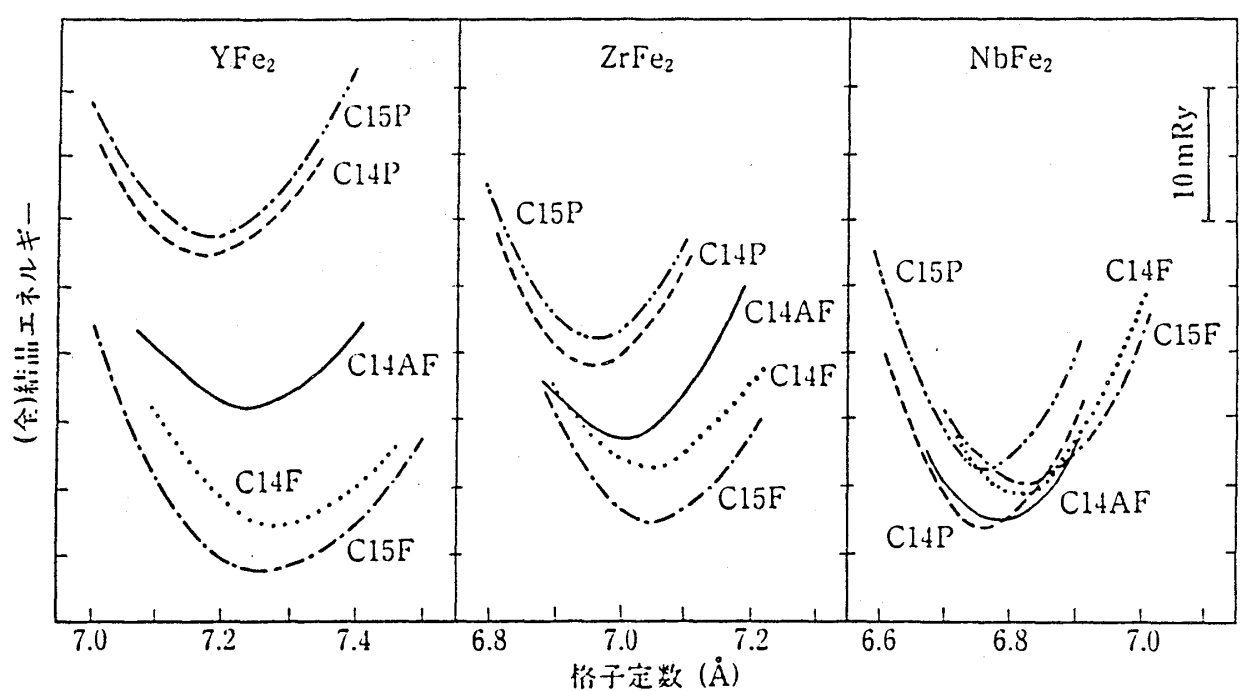


表2図 YFe_2 , $ZrFe_2$, $NbFe_2$ の結晶エネルギー。C14型, C15型構造における非磁性(P), 強磁性(F), 反強磁性(AF)状態における全エネルギーを格子定数の関数として、計算したもの。格子定数はすべてC15型に換算してある。