

1. はじめに

NiAs型遷移金属化合物の研究は30年もの昔に東北大学金研で始められたもので、日本における磁気測定がこの種の物質の研究の最初である。現在もなお諸外国を含めたいくつかのグループによって多方面からの精力的な研究が進められている。磁気的には物質によって異なる多彩な磁気配列、常磁性帯磁率の異常な温度変化に特に興味もたれてきた。またこれらの化合物の中のあるものは構造相転移をおこすがその格子変形がいずれも NiAs型から MnP型への変形であることも特色の一つである。これらの変化に富んだ興味ある磁性に対する過去における理論的考察としては、局在モデルに立った分子場理論や、Goodenough の high spin-low spin 転移の理論がよく知られている。

近年、実験的には中性子散乱、強磁場下での磁化過程、光電子分光などの精密測定が進むと共に、理論面でも遍歴電子モデルを出発点として電子帯構造、スピンのゆらぎ、格子変形を取り入れた磁性理論の展開、構造変化の機構を解明するための電子帯構造に基づいた微視的考察など新しい発展がみられる。ここでは我々の仕事を中心に理論研究の現状と今後の課題について述べる。

2. MnAs, MnSb の磁性とスピンのゆらぎ

2.1 電子帯構造と強磁性モーメント

NiAs型化合物の中で、MnAs と MnSb だけが強磁性になる。これらの物質の非磁性状態および強磁性状態のバンドを self-consistent APW 法で計算した。非磁性状態では p-d 混成バンドの状態密度は低エネルギー側の As または Sb の P軌道を主とする結合軌道からなる部分と、高エネルギー側の Mn の 3d軌道を主とする反結合軌道からなる部分に分れている。dバンドの中は約5eVで、電子相関Uに比べて決して狭いバンドとはいえない。従って、これらの化合物の物性に重要な働きを担う 3d電子は電子相関のかなり強い遍歴電子として扱わなければならない。フェルミ・レベルは MnAs, MnSb 共に状態密度の鋭いピーク近傍にあり、強磁性状態がおこりやすいことを示している。結晶構造が NiAs型から MnP型に歪むと、NiAs型相でのバンドは全体的に変形をうけるが、フェルミ・レベルでの状態密度の値が歪みの大きさと共に減少し、このことが MnP型相の磁性の議論に重要な働きをする。

強磁性状態のバンド計算の結果によれば、スピン分極の効果によって p-d混成バンドは↑スピンと↓スピンのバンドに分裂する。このとき、単に分裂するだけでなく、p-d mixing バンド全体の形が変わる。全磁気モーメントの大きさ、及び As 又は Sb サイトに Mn サイトのモーメントと逆向きに Mn のモーメントの約1/20のモーメントが誘起されるという計算結果は、中性子回折の結果とよく対応している。低温での強磁性状態はバンド理論によってよく説明されるといってよい。

2.2 常磁性帯磁率および体積の異常な温度変化とスピンのゆらぎ

MnAs の結晶構造は高温では NiAs型であるが温度を下げてゆくと $T_t=398$ K で MnP型に変わり、 $T_c=318$ K で強磁性になると同時に NiAs型に戻る。常磁性帯磁率は $T>T_t$ で Curie-Weiss的で詳しい測定によれば $\chi^{-1}-T$ 曲線は直線から僅かにずれて上に凸の湾曲を示す。 $\chi^{-1}-T$ 曲線の傾斜から見積った磁気モーメントの大きさは約 $3.8\mu_B$ で強磁性状態での飽和値 $3.4\mu_B$ より大きい。

MnP型の間相では磁気的に常磁性であるが χ^{-1} の振る舞いが異常で温度の関数として山を示す。体積は強磁性消失と共に著しく減少し、 T_c で 2% という大きなとびを示す。 T_c と T_t の間では体積は温度上昇と共に急激に増加し、 T_t での体積は T_c 直下の体積にほぼ等しくなる。このような MnP型相での帯磁率および体積変化の異常な振る舞いは混晶系 $MnAs_{1-x}P_x$ ($0<x<0.275$) で顕著である。

遍歴電子モデルの立場で有限温度の磁性を論じるには、電子相関の働きが極めて重要である。最近、守谷らは電子相関の効果を「スピン密度のゆらぎ」という観点から取り扱う統一理論を展開した。我々は self-consistent APW 法で求めた NiAs型相の非磁性状態の状態密度を基にして、守谷らの理論形式を MnAs に適用してスピンのゆらぎの効果をとり入れて磁性を調べた。その結果では、NiAs型相の帯磁率は Curie-Weiss 的で実験結果とよい対応を示している。さらに、MnP型構造をとる常磁性領域に対しては結晶の歪みの効果をとり入れたスピンのゆらぎの理論により観測されている帯磁率、体積の異常な温度変化を説明した。ここでは NiAs 型から MnP型への格子歪みに伴って生じるバンドの変形のために、フェルミ・レベルでの状態密度が減少し、スピンのゆらぎが抑えられることが重要な役割を果たしている。体積変化もスピンのゆらぎの効果で説明できることを明らかにした。

2.3 強磁性状態のスピン波

遍歴電子に基づいたスピン波の考察は NiAs型化合物における d電子の遍歴性に対する知見をうる上でも重要である。我々は、NiAs型化合物では初めての試みとして、Cook の定式化に従い、APW法で求めた強磁性状態のバンドを基にして RPA の範囲内で MnAs の動的横帯磁率の計算を進めている。スピン波スペクトルを Γ M, Γ K, Γ A 軸上の波数に対して求めた結果は、スペクトルの巾が波数の増加とともに広がることを示していて、遍歴系の特徴をよく表している。また、Fe, Ni の場合と異なって zone boundary の波数に対してもスピン波が存在している。optical mode に対しては詳細な考察を行う予定である。さらに、MnSb 及び MnP の強磁性状態に対しても同様な計算をおこない、中性子非弾性散乱の結果と比較することが今後の課題である。

3. CoAs, FeAs の磁性

Co, Fe, Ni と As の化合物の中で FeAs は低温でヘリカルスピン配列をとるといわれているが、CoAs と NiAs では低温まで磁気配列は観測されていない。また結晶構造は FeAs は MnP型構造をとり、CoAs は 1250 K 以下で NiAs型から MnP型に変る。NiAs は全温度領域で NiAs型構造を保つ。CoAs, FeAs の常磁性帯磁率の測定がノルウェーのグループによりなされているが、CoAs では 490 K 以上で Curie-Weiss 的であるが 490 K 以下では異常な温度変化を示す。即ち $1/\chi$ は 200 K 近傍で最小値をとり低温側では激しく増加している。同様な常磁性帯磁率の振る舞いは FeAs でも観測されている。このような異常は FeSi の常磁性帯磁率の異常と類似している。これらの化合物に対する理論はまだ皆無であるので我々は self-consistent APW 法による電子帯構造の計算を MnP型構造の CoAs と FeAs に対して行った。その結果によれば FeAs と CoAs 共にフェルミ・レベルは状態密度のおちこんだところにきている。スピンのゆらぎの理論によって、状態密度の特徴を取り入れることによって常磁性帯磁率の温度変化の異常が説明できるかどうかを調べることが今後の課題である。

4. 種々の NiAs型化合物における電子格子相互作用と構造相転移

NiAs型化合物の特色のひとつは NiAs型から MnP型への構造変化で、構造相転移と磁性の絡みあいも重要である。我々は数年来、強結合近似で求めた電子状態と電子格子相互作用に基づく構造相転移の微視的理論を展開してきた。この理論を層状遷移金属ダイカルコゲナイド 1T-TiSe₂ や 2H-TaSe₂ などに適用して成功を収め、電子格子相互作用の波数依存性と変形のモード依存性の重要性を強調してきた。NiAs型化合物に対しても同じような立場で、ただし電子状態としては APW 法で求めた非磁性状態のバンドを用いて構造相転移の理論を進めている。これは全くパラメーターを含まない第一原理からの微視的理論である。NiAs型から MnP型への構造相転移が VS, MnAs, CrAs では起こるのに、TiSe, MnSb, CrSb では起こらないのはなぜかという点に注目し、変形の起こり易さを決める重要な要因は、電子格子相互作用係数の波数依存性とフェルミ・レベル近傍のバンドの振る舞いであることを明らかにした。FeAs, CoAs, NiAs についての考察は今後の課題である。