

## NiAs のド・ハース・ファン・アルフェン効果

東北大学大学院理学研究科 野末竜弘

## 目次

|               |     |
|---------------|-----|
| 1 序論          | 811 |
| 2 試料作製        | 813 |
| 3 基本物性        | 815 |
| 3.1 測定方法      |     |
| 3.2 測定結果と考察   |     |
| 4 dHvA 効果     | 820 |
| 4.1 測定方法      |     |
| 4.2 解析方法      |     |
| 4.3 測定結果      |     |
| 4.4 考察        |     |
| 5 NiAs の超格子構造 | 835 |
| 6 まとめと今後の課題   | 841 |

## 1 序論

## 1.1 3d 遷移金属プニクタイト

3d 遷移金属プニクタイトは多様な物性を示し以前から盛んに研究されてきた。

結晶構造は大部分が六方晶 NiAs 型 ( $P6_3/mmc$ )、または斜方晶 MnP 型 ( $Pnma$ ) に属する。MnP 型は NiAs 型から原子位置が変位し、一つの軸方向への伸縮している。表 1 にプニクタイトの結晶構造と磁気構造を示す [1]。結晶構造をみると、P 化合物はおもに MnP 型結晶構造をとり、Sb 化合物ではすべて NiAs 型結晶構造をとる。この化合物のなかでは Mn 化合物だけが低温で強磁性秩序を示す。Mn をはさんで Cr、Fe が磁氣的にオーダーし、反強磁性構造、らせん構造をもつ。中間の As 化合物では磁氣的性質と結晶構造が複雑に関連している。

表 1: 3d 遷移金属プニクタイトの磁性と結晶構造.

| M \ Y |  | Ti        | V         | Cr               | Mn                            | Fe         | Co               | Ni   |
|-------|--|-----------|-----------|------------------|-------------------------------|------------|------------------|------|
| P     |  | TiP       | NiAs<br>P | MnP<br>P         | MnP<br>H→F                    | MnP<br>H   | MnP<br>P         |      |
| As    |  | TiP       | MnP       | NiAs<br>↑<br>MnP | NiAs<br>↑<br>MnP<br>↑<br>NiAs | MnP        | NiAs<br>↑<br>MnP | NiAs |
|       |  | P         | P         | H                | F                             | H          | P                | P    |
| Sb    |  | NiAs<br>P | NiAs<br>P | NiAs<br>AF       | NiAs<br>F                     | NiAs<br>AF | NiAs<br>P        | NiAs |
| Bi    |  |           |           |                  | NiAs<br>F                     |            |                  | NiAs |

P = Paramagnetism, F = Ferromagnetism, AF = antiferromagnetism, H = Helimagnetism, ↑ and → mean increasing temperature.

MnAs では温度の上昇とともに  $T_c = 318\text{K}$  で強磁性から常磁性へと一次転移をし、このとき結晶構造も NiAs 型から MnP 型へ一次転移する [2][3]。さらに温度が上昇すると  $T_i = 398\text{K}$  で MnP 型から NiAs 型へ二次転移する。 $T_i$  以上では常磁性相で帯磁率はキューリーワイス則に従っている。しかし  $T_c$  から  $T_i$  の間では、帯磁率が極大値をもちそのふるまいに異常が見られる。さらに圧力による構造の変化も報告されている [4]。低温の NiAs 型強磁性相では約 3kbar の圧力をかけると強磁性秩序が消え、結晶構造が MnP 型に転移する。この圧力効果は大きなヒステリシスを持ち、150K 以下では常圧まで下げても NiAs 型には戻らない。

Mn の両隣の CrAs、FeAs は MnP 型構造をもち、それぞれ磁気転移温度が  $T_N = 260\text{K}$ 、 $77\text{K}$  でモーメントが  $q = (0, 0.35, 0)$ 、 $q = (0, 0.378, 0)$  で回転するらせん構造をとる [5] [6]。MnP 型 VAs、CoAs、NiAs 型 NiAs は磁気秩序を示さない [7] [8]。FeAs と CoAs の常磁性相の帯磁率に異常が報告されている。CoAs の逆帯磁率は 490K 以上でキューリーワイス則に従う。490K 以下ではキューリーワイス則から上方へそそぐいき、約 200K でひろい極小をしめす。FeAs の常磁性相の逆帯磁率も同様のふるまいを示す。CrAs、CoAs はそれぞれ  $T_i = 1100\text{K}$ 、 $1200\text{K}$  で NiAs 型に転移する [9]。FeAs も融点近くで NiAs 型になっているという報告もある。

このような異常を示す物性を説明するために、かつては d 電子が局在したモデルが考えられてきた。その立場から例えば、MnAs の結晶構造と結び付いた磁氣的異常のメカニズムに対するさまざまな説明がなされてきた。一方、Motizuki らは遍歴的な電子系にスピン揺らぎを取り入れた計算で磁氣的なふるまいを説明し、実験とあう結果を得ている。また、彼等は NiAs 型遷移金属化合物の構造転移を電価密度波によるものと考えて、電子格子相互作用を計算することで、構造転移を説明している [10][11]。

3d 遷移金属プニクタイトの d 電子の性質を明らかにするために、電子のバンド構造の理論的な研究が盛んになされてきた。また光電子分光による研究で電子の状態密度が直接研究されている。しかし、伝導電子の性質を明らかにするためにはフェルミ面の研究が不可欠である。今までフェルミ面の形状について実験的に研究は行われていない。

MnP については dHvA 効果の研究がなされた [12]。しかし MnP の磁気構造は複雑で、温度の変化だけでなく、磁場の方向、強さの変化でフェロ、らせん、ファン構造と磁気構造も変化する。そのためにフェルミ面の形状は決められていない。実際に、b 軸、c 軸方向において磁場の強度によって変化する相のそれぞれについて、dHvA 振動が測定されている。

## 1.2 NiAs の物性

NiAs の結晶構造は 3d 遷移金属化合物の基本的な構造である  $P6_3/mmc$ 、いわゆる NiAs 型結晶構造である。(後に述べるように、NiAs の結晶構造は六方晶ではなく斜方晶であることが報告されている。) パウリ常磁性体であり、その帯磁率は  $\sim 0.2 \times 10^{-6} \text{emu/g}$  である [13]。六方晶の c 軸方向につぶれていて  $c/a = 1.39$  と  $\sqrt{8/3}$  に比べて小さく、パウリ常磁性体である  $\text{Co}_7\text{S}_8$  などと似ている。

常磁性ということもあり基本的物性は帯磁率以外は調べられていないが、NiAs の光電子分光が測定されている [14]。そのスペクトルは LMTO 法によるバンド計算で得られる状態密度の形状と d バンドは一致している。光子に対する Ni3d の断面積が大きいので、バンドの底にある As の s、p バンドは強度が計算よりも小さい。フェルミレベルよりも上に空いた 3d 状態があり、また Ni3p、3d の励起に対する共鳴現象が観測されていて d バンドが空いていることを示している。そのため、伝導電子は d 電子的性質をもつことがわかる。計算からは予想されなかった 3d バンドのサテライト構造が観測され強い p-d 混成があると考えられる。

フェルミレベルでの状態密度  $D(E_F)$  は小さく、原子内クーロン相互作用  $U$  を使った強磁性の Stoner 条件

$$UD(E_F) > 1 \quad (1)$$

から NiAs が常磁性体であることが理解される。

### 1.3 研究の目的

3d 遷移金属プニクタイトのフェルミ面の形状を明らかにすることを目的である。最も精度よくフェルミ面の形状について情報が得られる dHvA 効果を手段として用いる。

プニクタイトの中でも本研究では、まず NiAs を対象物質に選んだ。その理由として以下のことが挙げられる。

- NiAs はパウリ常磁性体であり、MnP のような複雑な磁気構造をもたない。
- 3d 遷移金属化合物の基本的な結晶構造である六方晶 NiAs 型を、全温度領域で安定してもっている。

NiAs 型常磁性体の相が安定しているので、3d 遷移金属プニクタイトのフェルミ面を考えてる上で全体の骨組みを与えてくれることが期待される。

## 2 試料作製

NiAs は融点が 970 °C のコングルエント化合物であるので溶融することでストイキオメトリーな結晶を得ることができる。よって単結晶は石英管を用いて Bridgman 法で作製した。

### 2.1 粉末試料作製

Ni (純度 99.99%) と As (純度 99.9999%) を mol 比 1:1 に秤量し、石英管内に真空封入した。このとき反応しやすいように、Ni は長さ 2 ~ 3mm の針状のものを用いた。As の昇華点は 613 °C であり、急激に温度を上げると石英管内の圧力が高くなり危険であるので、炉の温度を室温から上げるときは石英管の一端を炉端からだしておいた。800 °C まで上げた後、内圧の急激な上昇に注意し徐々に石英管を炉芯管の中央へ押し込んでいった。800 °C で 1 週間反応させた後、さらに 950 °C で 2 日間反応させた。炉の温度は NiAs の融点より低く設定しているが、反応物は完全に溶けて固まっていた。これは反応熱で融点以上に上昇したと考えられる。この状態では一様に反応していないため注意深くすりつぶし、再び石英管に真空封入し 950 °C で 2 日間再反応させた。この反応物をすりつぶした粉末を単結晶作製に用いた。

### 2.2 単結晶作製

単結晶作製は Bridgman 法により行った。先端を細くし約 30° の角度をつけた石英るつぼに前述の反応物を約 3g いれ真空封入し、温度分布をあらかじめ測定しておいた縦型のシリコニット電気炉にセットした。るつぼ内の粉末が上部から融解すると粘性によりるつぼの先端に空間ができてしまうので、それを防ぐために最初にくるつぼの先端を炉の最高温度になるところへセットする。1100 °C まで 50 °C/hr で昇温した後るつぼを炉の温度勾配が約 10 °C/cm ところへ注意深く移動させ、約 10 °C/hr で 900 °C まで徐冷した。徐冷の過程で結晶はるつぼの先端から成長する。1 日アニールした後室温までおろした。この方法で 6mmφ × 20mm の単結晶が得られた。

### 2.3 試料の評価

作製した試料の粉末 X 線回折から格子定数を求めた。Cu 管球を用いて、管電圧と管電流は 40kV × 40mA で測定した。カーボンの湾曲モノクロメータを用いた X 線ディフラクトメーターで S/N 比のよい測定をすることができた。測定データを Rietveld 法計算プログラム RIETAN [16] [17] を用いて解析し、格子定数を求め

$$a = 3.620 \pm 0.001 \text{ (\AA)}$$

$$c = 5.036 \pm 0.001 \text{ (\AA)}$$

の値を得た。図 1 に Heyding らにより決められた組成と格子定数の関係 [18] とわれわれの作製した試料の格子定数と比較した。われわれの試料は完全にストイキオメトリであることを確認した。

また、格子定数の温度依存性を東北学院大学の鈴木孝宣助教授の協力を得て測定した。(213)、(105) 回折線の温度変化を 95 ~ 322K の範囲で測定した。図 2 にその結果を示す。

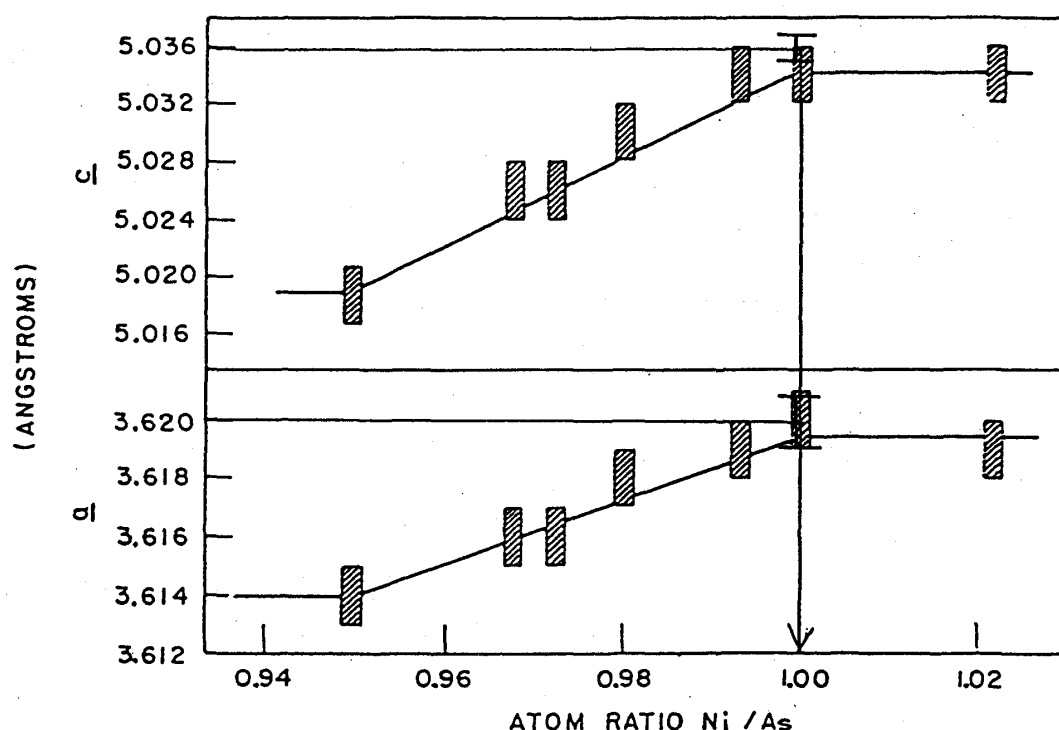


図 1: NiAs の組成比と格子定数の関係.

400K 以上のデータは前述の Heyding らによって報告された格子定数の温度変化である。0K での格子定数を求めるために、この温度依存性を 4 次関数でフィッティングして 0K に外挿した。0K では格子定数の温度依存性の温度の 1 次微分は 0 でなくてはならないのでフィッティングに用いた関数の 1 次の係数は 0 に固定した。その結果

$$a = 3.611 \text{ (\AA)}$$

$$c = 5.020 \text{ (\AA)}$$

を得た。

作製した試料の表と裏のラウエ写真を比べて、鏡面の関係になっているかをみて単結晶であると確認した。また結晶がきれいな 6 回対称の軸をもつことも確認し、単結晶試料の方位をラウエ写真で決めた。

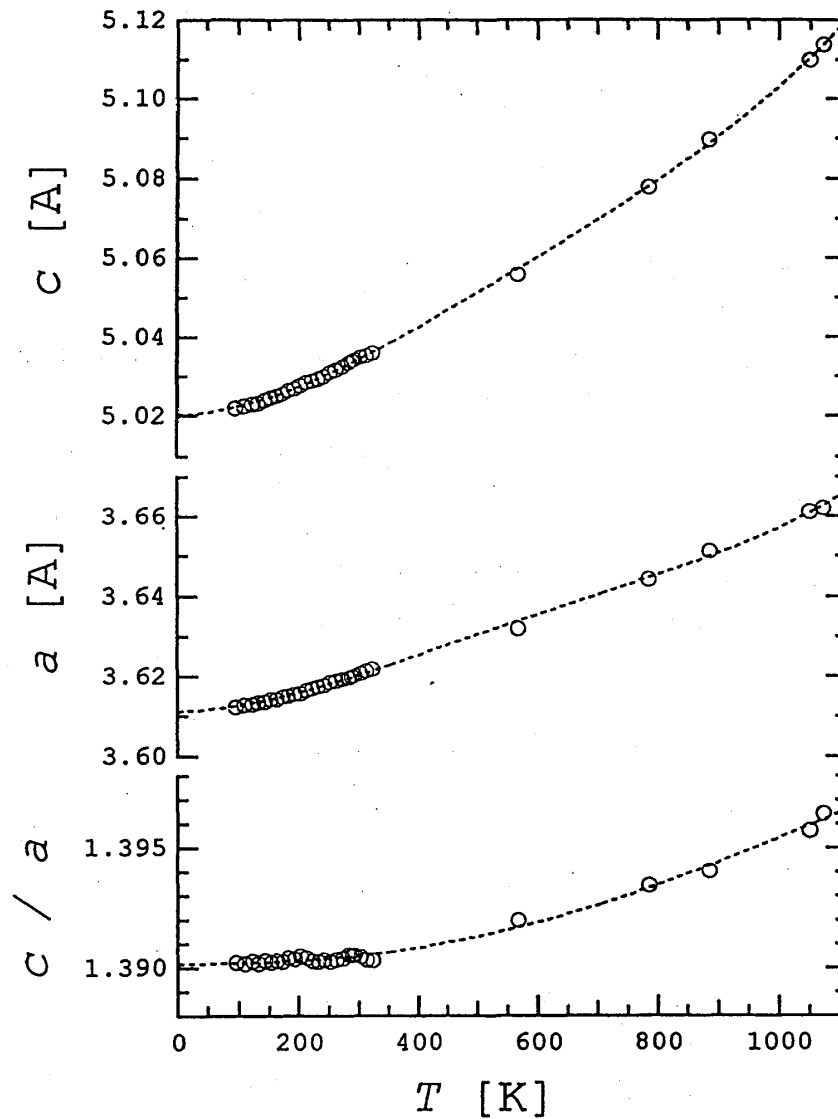


図 2: NiAs の格子定数の温度変化。点線は 4 次関数によるフィッティング。

### 3 基本的物性

NiAs はパウリ常磁性体であるので、基本的な物性の測定データはきわめて少ない。そこで電気抵抗、帯磁率、低温比熱の測定を行った。

### 3.1 測定方法

#### 3.1.1 電気抵抗

c 軸方向 ([001]) と a 軸方向 ([100]) に 50mA の電流をながして、温度範囲は 5~300K で四端子法により測定を行った。端子は 100 $\mu$ m の銅線を銀ペーストで接着した。NiAs は単結晶であっても容易に劈開しないので試料は研磨による整形をした。c 軸方向の測定には  $1.08 \times 0.83 \times 0.82\text{mm}^3$ 、a 軸方向には  $1.73 \times 0.85 \times 1.39\text{mm}^3$  の試料を用いた。

#### 3.1.2 帯磁率

SQUID 磁束計を用いて 0.1T の磁場中で、帯磁率の温度依存性を 2~280K の間で測定した。帯磁率の測定するに先立ち、4.2K で 0~5T まで磁化の磁場依存性を測定し温度依存性測定の磁場の強さを決めた。試料は後述の dHvA 効果で用いた単結晶試料を用いた。その形状は直方体で質量は 30.3mg である。ただし形状に由来する反磁場の効果は無視した。試料は普通のストローの一部分を内側に折曲げて、そのくぼみにアピエゾン N グリスで固定した。このストローを専用のロッドにつける。ストローやグリスは有機物であるのでほとんど磁性をもたず、試料の取り付けに適している。今回の測定では、試料のモーメントが小さくブランクのモーメントと同程度でありブランクを除かなければ測定できなかった。

#### 3.1.3 比熱

比熱の測定は断熱法で温度範囲 2~30K で測定した。試料は多結晶で 1.2455g を用いた。メカニカルスイッチによってサンプルホルダーの熱接触状態と断熱状態を切り替えた。アデンダ (試料台) は薄い銅板、温度計は Cernox、ヒーターはマンガン線を使用した。アデンダとの熱接触をよくするために、試料の接触面を研磨してアピエゾン N グリス (20mg) で接着した。試料とアデンダ全体の熱容量を測定してから、あらかじめ測定しておいたブランクの熱容量を引くことで試料の比熱を求めた。

### 3.2 測定結果と考察

#### 3.2.1 電気抵抗

電気抵抗の測定結果を図 3 に示す。c 軸方向に電流をながした場合の 4.2K での測定値は  $1.0\mu\Omega\text{cm}$ 、室温 (300K) での測定値は  $19\mu\Omega\text{cm}$  であった。高温では温度に比例する金属的な電気抵抗のふるまいを示している。残留抵抗比  $\rho(300\text{K})/\rho(4.2\text{K})$  は 18.9 であった。残留抵抗比は大きくはないが、残留抵抗それ自身は小さな値であるので単結晶試料としては純良である。a 軸方向に電流をながした場合の電気抵抗値は 4.2K で  $0.5\mu\Omega\text{cm}$ 、室温では c 軸方向と等しく  $19\mu\Omega\text{cm}$  である。残留抵抗値が 2 倍違うのは、測定上の誤差であると考ええる。常磁性金属では高温で電気抵抗の温度依存性は温度に比例するが、今回の NiAs の測定結果は上に凸に緩やかに曲がっている。わずかな異方性が見られるが、この異方性について現在は説明することはできていない。

#### 3.2.2 帯磁率

帯磁率の測定結果を図 4 に示す。その大きさは  $0.4 \sim 0.5 \times 10^{-6}\text{emu/g}$  でほとんど温度に依存せず、パウリ常磁性体であることを示している。パウリ帯磁率はフェルミレベルでの状態密度  $D(E_F)$

に比例し

$$\chi = 2\mu_B^2 D(E_F) \quad (2)$$

で表わされる。この式と後述の (5) から比熱で得られた  $\gamma$  を使って  $\chi$  を計算すると  $\chi_g = 3.1 \times 10^{-7} \text{emu/g}$  と見積もられた (図中の点線)。この値は測定値とよい一致を示している。40K 以下で温度が下がるのにもなって、帯磁率の上昇が観測されているが、これは抵抗の残留抵抗と同じ原因で不純物によるものと考えられる。帯磁率の高温部から 3 次式で低温部を外挿し、測定値から引いたものをキューリー則

$$\chi = \frac{4N\mu_B S(S+1)}{3k_B T} \quad (3)$$

を用いて  $S = 1/2$  をもつ不純物としてその量を見積もると、0.1% 以下であることが分かった。

### 3.2.3 低温比熱

比熱の測定結果を図 5 に示す。温度の上昇とともに、比熱は単調に増加している。低温で比熱は温度に比例した電子による寄与と温度の 3 乗に比例する格子による比熱への寄与の和で表わされる。

$$\frac{c}{T} = \gamma + AT^2 \quad (4)$$

約 5K 以下で  $c/T$  と  $T^2$  は一次の関係となっていて、2.5 ~ 5.1K で最小自乗法による一次のフィッティングを行い電子比熱係数  $\gamma$  と傾き  $A$  を求めた。  $\gamma = 3.03 \pm 0.01 \text{mJ/K}^2 \text{mol}$ 、 $A = 0.1307 \pm 0.0006 \text{mJ/K}^4 \text{mol}$  を得た。

$\gamma$  はフェルミレベルでの状態密度に比例し

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 D(E_F) k_B^2 \quad (5)$$

と表わされる。またデバイ温度  $\Theta_D$  は  $A$  と

$$A = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left( \frac{1}{\Theta_D} \right)^3 \quad (6)$$

の関係がある。(6) 式から  $\Theta_D = 309.8 \pm 0.5 \text{K}$  を得た。

表 2 に NiAs のバンド計算から見積もられるフェルミレベルでの状態密度から式 (5) を使って  $\gamma$  を計算し、実験値と比べた。計算から求められた  $\gamma$  に比べ 10% 程度大きい。

表 2:  $\gamma$  の実験値と計算値の比較。ただし計算値はバンド計算から見積もられたフェルミレベルでの状態密度から計算した。

| $\gamma$ の比較 |                            |                                                |
|--------------|----------------------------|------------------------------------------------|
| 実験           |                            | $3.03 \pm 0.01 (\text{mJ/K} \cdot \text{mol})$ |
| 計算           | Morifuji and Motizuki [11] | $2.6 (\text{mJ/K} \cdot \text{mol})$           |
|              | Ellis <i>et al.</i> [14]   | $2.8 (\text{mJ/K} \cdot \text{mol})$           |

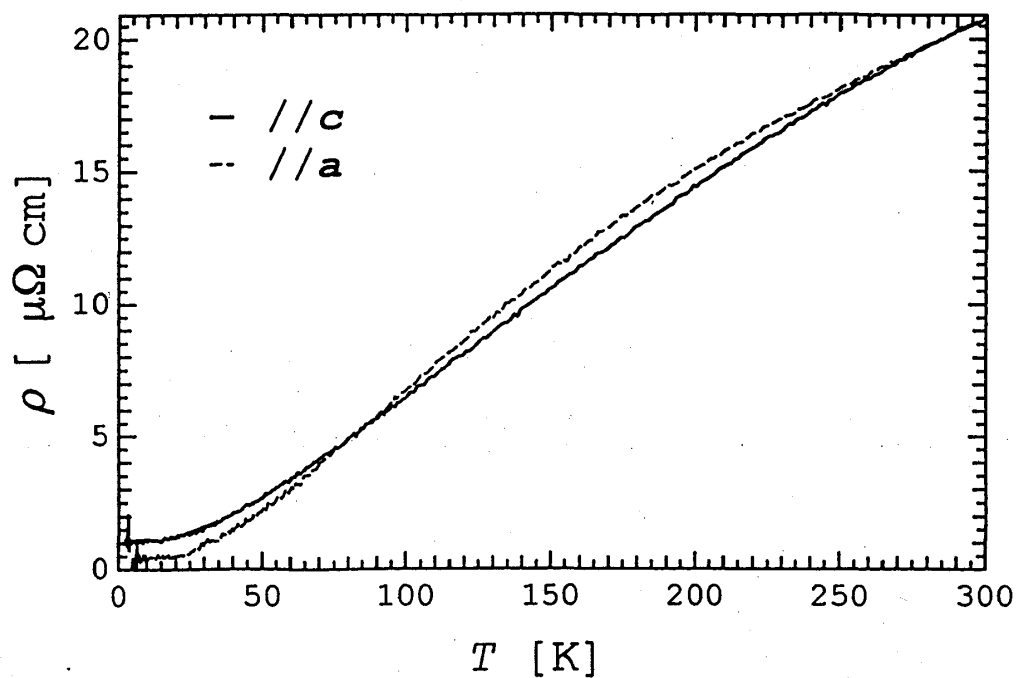


図 3: NiAs の電気抵抗. 実線は c 軸方向、点線は a 軸方向.

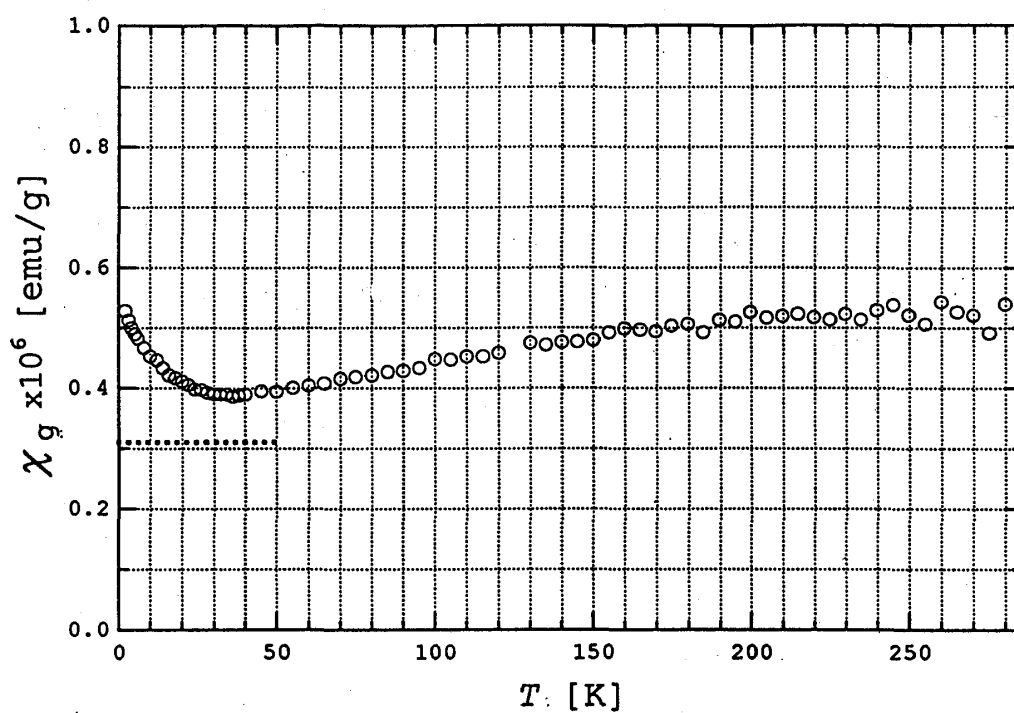


図 4: NiAs の帯磁率. 点線は比熱の  $\gamma$  から見積もられる  $\chi_g$  の大きさ.

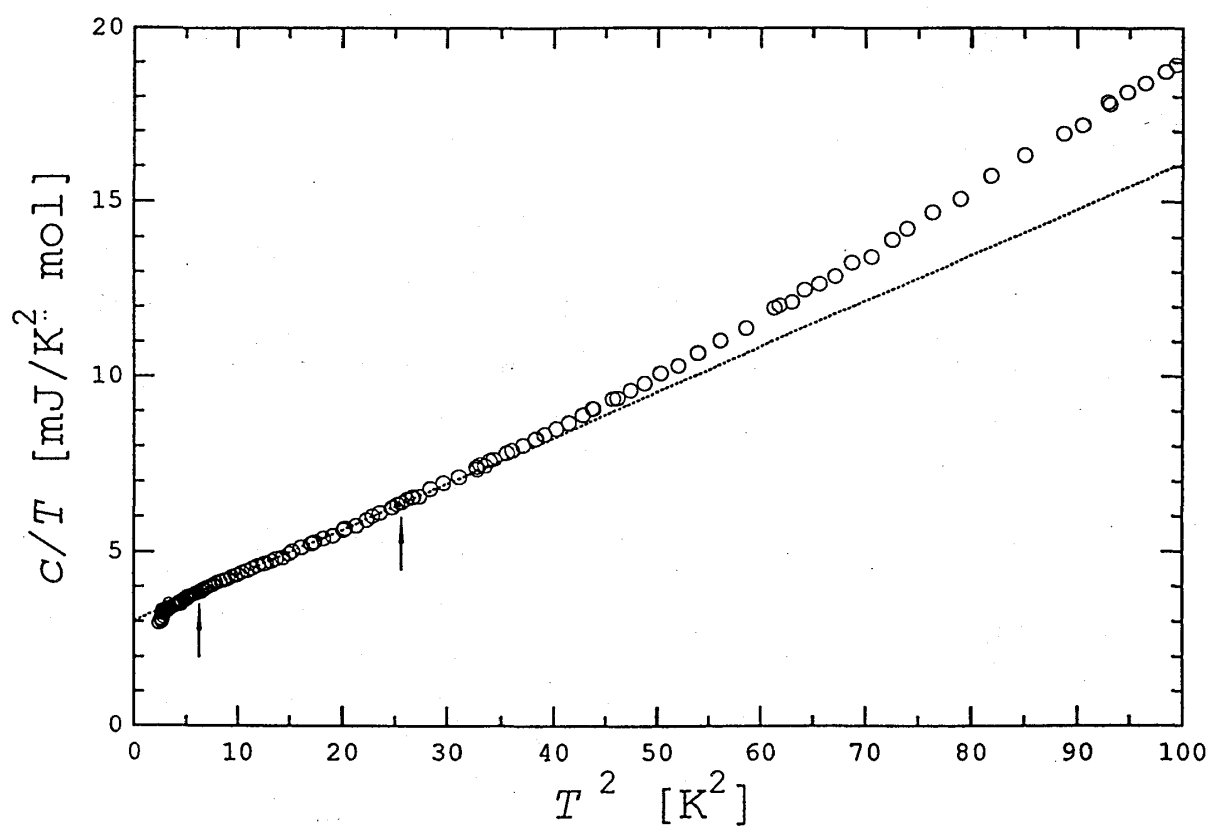


図 5: NiAs の  $c/T$  vs.  $T^2$ . 点線は 1 次の最小自乗法によるフィッティング. フィッティングの範囲は矢印で示した.

## 4 dHvA 効果

dHvA 効果は金属の磁化が磁場に対して振動する現象である。振動は磁場の逆数に対して周期性をもちその周波数はフェルミ面の極値断面積に比例するので、磁化の振動を測定することでフェルミ面の形状に関する情報を得られる。磁化の測定であるため比較的測定がしやすく精確なフェルミ面の極値断面積を決められるので、dHvA 効果の測定をした。

### 4.1 測定方法

dHvA 効果の測定方法にはトルク法、パルス法、磁場変調法がある。その中で最も精度よく dHvA 振動を測定できる磁場変調法を用いた。

#### 4.1.1 磁場変調法

この方法では外部磁場  $H$  をきわめてゆっくり変化させる。実際に今回の測定では、掃引速度を 2T/hr とした。そのため変調磁場の効果を考えるときは外部磁場は一定であるとみなせる。この磁場  $H$  に  $\sim 100\text{Hz}$  の変調磁場  $h_0 \cos \omega t$  を平行に乗せると、変調磁場によって試料の磁化  $M$  は変動する。磁化の変動がピックアップコイルの両端に現われる電圧として検出される。変調磁場によって誘起される電圧を除き試料の磁化の変化だけを検出するために、ピックアップコイルは 1 つのコイルと逆方向にまいたキャンセレーションコイルが必要である。

磁化の振動成分を簡単に

$$M = A \sin \left( \frac{2\pi F}{H} + \beta \right) \quad (7)$$

とかく。ここで  $F$  は dHvA 周波数、 $\beta$  はその他の位相因子をまとめたものである。

$H = H + h_0 \cos \omega t$  を代入し書き直すと

$$M = J_0(\lambda) A \sin \left( \frac{2\pi F}{H} + \beta \right) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_n(\lambda) A \sin \left( \frac{2\pi F}{H} + \beta + \frac{n\pi}{2} \right) \times \cos(n\omega t) \quad (8)$$

$$\lambda = \frac{2\pi h_0}{H^2}$$

となる。 $J_n(\lambda)$  は Bessel 関数である。各周波数成分の強度は

$$J_n(\lambda) A \sin \left( \frac{2\pi F}{H} + \beta + \frac{n\pi}{2} \right) \quad (9)$$

で、dHvA 周波数で振動する項を含んでいる。つまり検出される信号の中から、振動数  $n\omega$  で振動する成分を選んでその強度を外部磁場の変化に対して測定すればよい。信号をロックインアンプを通し、変調コイルにいった参照波と同波長、同位相の信号だけを検出する。このため、ノイズが除かれ S/N のよい測定できる。

今回使用したコイルは、サイズを小さくし検出効率を上げるために、試料サイズと同程度の内径 2mm をもつ順方向のコイルの上に、逆方向のキャンセレーションコイルを巻いた。試料との距離が違っているので変調磁場をキャンセルしていても、試料の磁化の変動による信号は検出される。45 $\mu\text{m}$  の銅線をもちい順方向 2000 ターンを巻き、逆方向の巻き数を調節してキャンセレーション率は 0.01% となった。

## 4.1.2 測定条件

dHvA 効果の測定は低温、強磁場であるほど信号の強度が増す。今回の測定では  $^3\text{He}$  の減圧により 0.55K で、外部磁場 7.5 ~ 9.5T の範囲で測定した。10000T 程度の高い周波数の振動が観測される可能性があったので、外部磁場の掃引速度を 2T/hr とした。 $J_1(\lambda)$  の値が 10000T の周波数でもっとも強くなるように計算し、変調磁場の強度を 0.028T とした。試料は  $1.2 \times 1.2 \times 2\text{mm}^3$  の直方体を用いた。

結晶の対称性の高い方向  $a^*c^*$ 、 $b^*c^*$ 、 $a^*b^*$  面内で外部磁場の角度を変えて測定した。 $a^*c^*$ 、 $b^*c^*$  面内では  $c^*$  軸方向、 $a^*b^*$  面内では  $a^*$  軸方向を  $0^\circ$  とした。NiAs は六方対称の結晶構造であるので  $a^*b^*$  面内  $30^\circ$ 、 $a^*c^*$ 、 $b^*c^*$  面内  $90^\circ$  だけ測定すればよいが、後から述べる超格子構造のブリルアンゾーンを考慮して  $a^*b^*$  面内で  $90^\circ$  測定した。六方晶のブリルアンゾーンを図 6 に示す。ブリルアンゾーンのサイズは  $a^* = 1.160(\text{\AA}^{-1})$ 、 $c^* = 1.252(\text{\AA}^{-1})$  である。対称性の高い点に対して図中の記号を使用する。

サイクロトロン質量を求めるために dHvA 振動スペクトルの温度変化を測定した。 $c^*$  軸方向、 $a^*c^*$  面内  $65^\circ$ 、 $77.5^\circ$  の 3 方向について、温度範囲 0.5 ~ 1.1K で測定した。

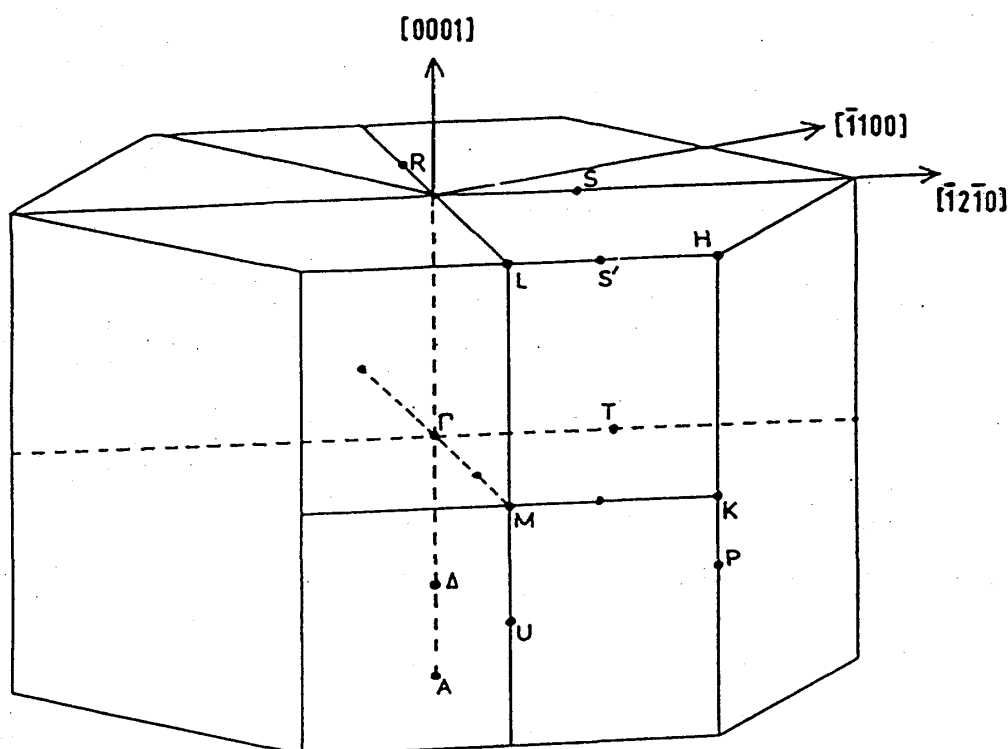


図 6: NiAs のブリルアンゾーン. それぞれ  $[1100]$ 、 $[1210]$ 、 $[0001]$  軸を  $a^*$ 、 $b^*$ 、 $c^*$  軸とする.

## 4.2 解析方法

### 4.2.1 dHvA 振動のスペクトル解析

高速フーリエ変換 (FFT) と最大エントロピー法 (MEM)[19] を用いて振動のスペクトル解析を行った。

FFT は離散フーリエ変換を迅速に行うアルゴリズムであるが、データは等間隔で個数が 2 の階乗でなくてはならないという制限がある。そのため約 10000 点の測定データをスプライン補間して、10000 以下で最も近い 2 の階乗の個数の等間隔なデータにした。データをスプライン補間しているために生ずる誤差は、もとのデータの平均間隔が測定された dHvA 振動の周期に比べて小さいので問題にならない。有限データの端の不連続性のために、スペクトルが負になる領域が出てくる。その効果を軽減するためにデータ長  $N$  の  $n$  番目のデータに対し、ハニング関数

$$W(n) = \frac{1}{2} \left( 1 + \cos \frac{\pi(2n - N)}{N} \right) \quad (10)$$

をかけてデータの端が滑らかに 0 になるようにする。

次に MEM の原理を簡単に記す。時系列の情報エントロピー  $H$  は、時系列のスペクトル  $P(f)$ 、 $f_N = 1/(2\Delta t)$  として

$$H \propto \int_{-f_N}^{f_N} \log P(f) df \quad (11)$$

に比例する。この  $H$  を

$$\int_{-f_N}^{f_N} P(f) \exp(2\pi i f k \Delta t) df = C_k \quad (-m \leq k \leq m) \quad (12)$$

の条件のもとで最大にする  $P(f)$  を求めるのが MEM である。(ここで  $C_k$  は時系列の自己相関関数である。) 最終的に  $P(f)$  は

$$P(f) = \frac{P_m \Delta t}{|1 + \sum_{k=1}^m \gamma_k \exp(2\pi i f k \Delta t)|^2} \quad (13)$$

と求められる。。 $\gamma_k$ 、 $P_m$  はそれぞれ  $m$  点予測誤差フィルターとその平均出力である。

MEM の特徴を以下に挙げる。

- 解析波長がデータ長に近くてもスペクトル解析ができる。
- 他の方法に比べて分解能が高い。

また以下の弱点をもっている。

- スペクトルの強度が推定できない。
- MEM のスペクトル推定結果は予測誤差フィルターの打ち切り項数  $m$  に大きく影響されるが、 $m$  を決める合理的基準がない。

今回の解析では基本的に FFT による解析で dHvA 周波数と強度を決め、周波数については MEM による解析でその結果を補強した。

### 4.2.2 サイクロトロン質量の計算方法

温度が上昇するとフェルミ面がぼやけるので、dHvA 振動の強度は減少する。この強度の温度依存性は

$$A = \frac{C_1 T \exp(-XT_D)}{\sinh(XT)} \quad (14)$$

$$X = \frac{C_2}{H} \cdot \frac{m^*}{m_0} \quad (15)$$

$$C_2 = \frac{2\pi^2 c k_B m_0}{e \hbar}$$

と書ける。ここで  $C_1$  は温度によらない定数。  $T_D$  は電子の軌道の散乱による強度の減少を表わす定数でディングル温度と呼ばれる。この式を変形し

$$\frac{A}{T} (1 - \exp(-2XT)) = 2C_1 \exp(-X(T + T_D)) \quad (16)$$

両辺の対数をとると

$$\ln \left[ \frac{A}{T} (1 - \exp(-2XT)) \right] = -XT + C_3 \quad (17)$$

$C_3$  は定数である。測定された強度  $A$  と温度  $T$  から上式左辺と  $T$  の関係を作りこの式でフィッティングするとパラメータ  $X$  と  $C_3$  が得られる。磁場の値が決まれば、 $X$  からサイクロトロン質量をきめることができる。ただし式は両辺に  $X$  を含んでいるので、初期値を  $\exp(-2X) = 0$  と置いて非線形の最小自乗法で  $X$  を求める。強度  $A$  は振動データがある磁場範囲で FFT をかけて得られる。その磁場範囲  $H_1 \sim H_2$  から  $H = 2/(1/H_1 + 1/H_2)$  で磁場の値を代表させる。

## 4.3 測定結果

### 4.3.1 角度依存性

今回作製した NiAs の単結晶で大きな振幅をもつ振動を観測することができた。図 7 に  $a^*$ 、 $b^*$ 、 $c^*$  軸方向の dHvA 振動のデータを示す。 $c^*$  軸の dHvA 振動はうなりがみられ、2 つ異なるの周波数の振動が支配的であるとわかる。一方  $a^*$ 、 $b^*$  軸の dHvA 振動の振幅は  $c^*$  軸に比べて強度が小さい。また振動の周期が長く、多くの振動成分が含まれていことが分かる。

このデータを高速フーリエ変換 (FFT)、最大エントロピー法 (MEM) を用いて解析した。図 8、9、10 にその解析結果を示す。

FFT によるスペクトルは  $c^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  軸ともにほぼ周波数 1200T を境にそれ以上とそれ以下で大きくスペクトルの構造が変わる。1200T 以上では小さなバックグラウンドに対し  $c^*$  軸方向で 1720T、1940T、 $a^*$  軸方向で 1450T、 $b^*$  方向で 1490T に大きな強度をもっている。一方 1200T 以下では何本ものピークがあり複雑である。MEM によるスペクトルの 1200T 以下では、 $c^*$  軸方向で 620T、1120T、 $a^*$  軸方向で 680T、900T、 $b^*$  方向で 710T にピークがある。

1200T 以下では FFT と MEM での解析結果の一致する周波数を dHvA 周波数として選んだ。それ以外に FFT で観測されたピークをもつ周波数は角度依存性が明確でなく、dHvA 効果による振動の周期であるのかを決めることができなかった。

dHvA 周波数の角度依存性を図 11 に示す。角度依存性の明らかなブランチを、周波数の低いものから  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\phi$ 、 $\lambda$ 、 $\mu$ 、 $\gamma$  ブランチと名付けた。

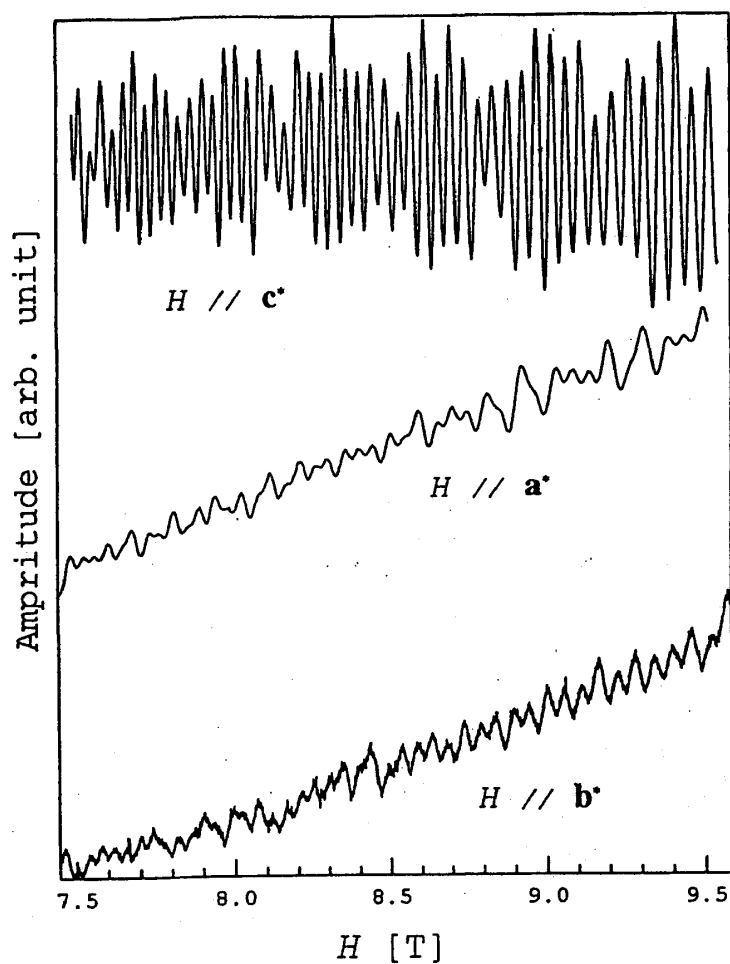


図 7: 各軸方向の dHvA 振動.

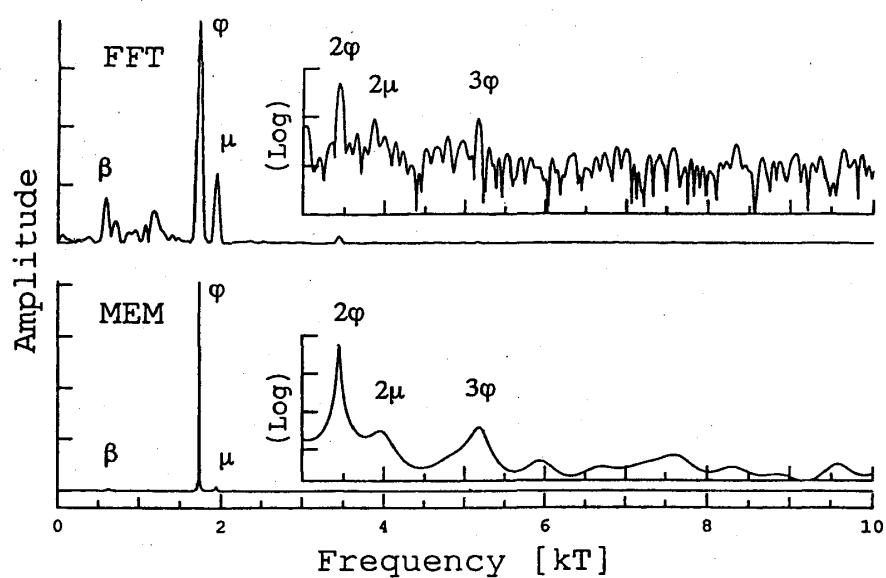


図 8:  $c^*$  軸方向の dHvA 振動のスペクトル.

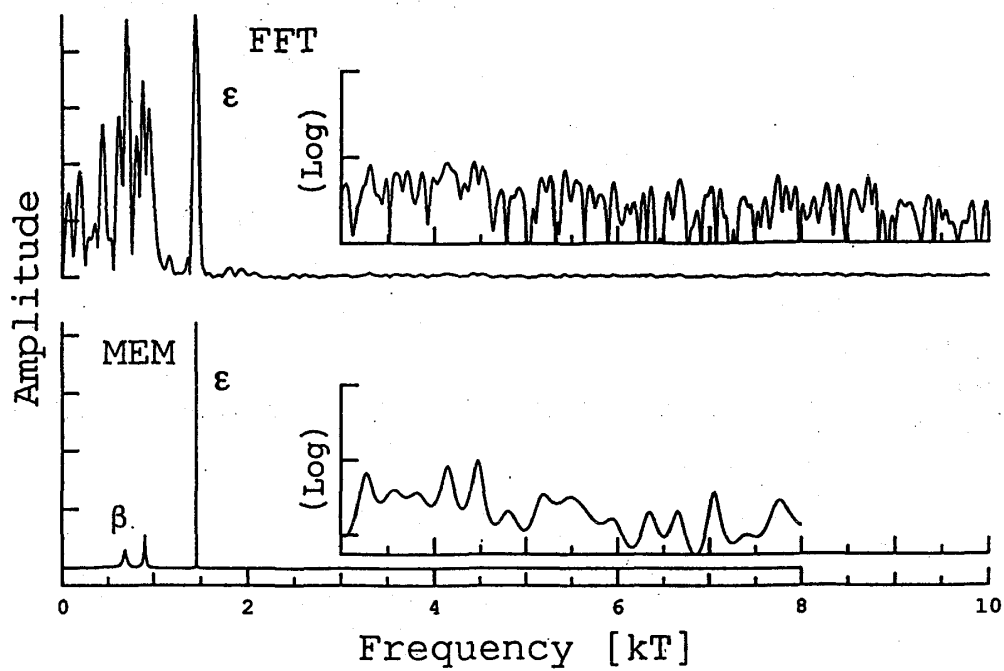


図 9:  $a^*$  軸方向の dHvA 振動のスペクトル.

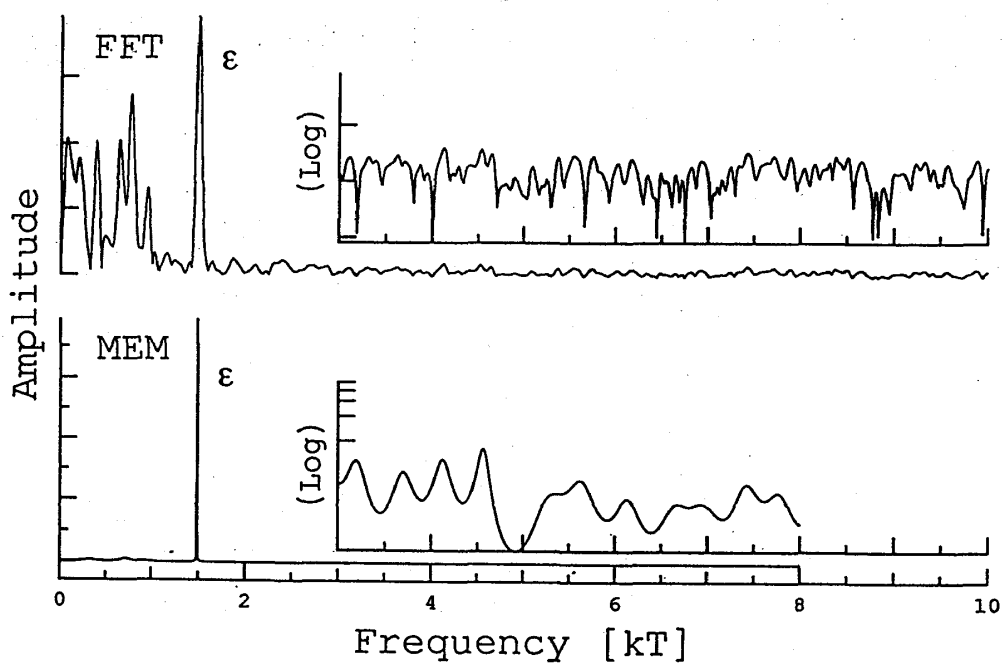


図 10:  $b^*$  軸方向の dHvA 振動のスペクトル.

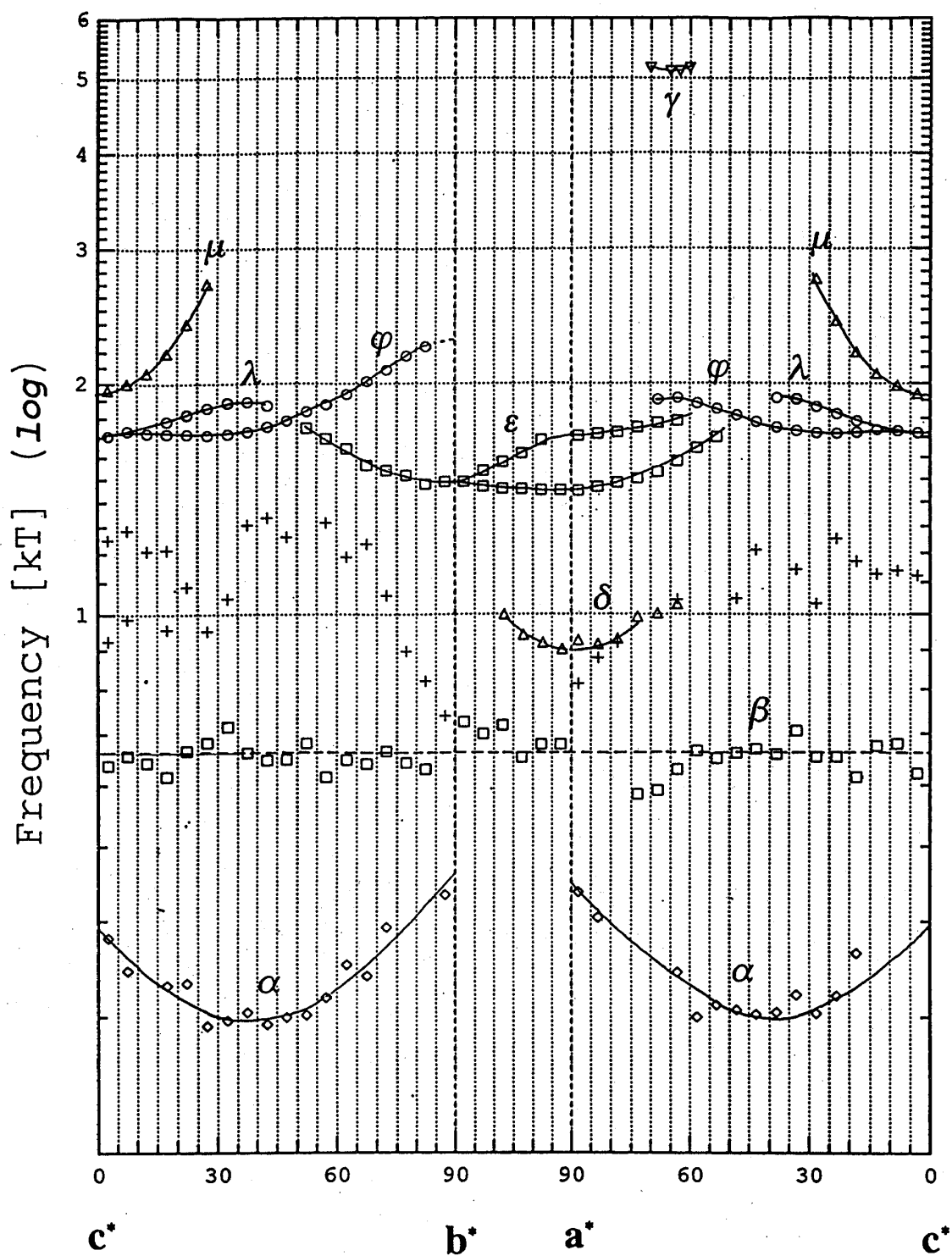


図 11: dHvA 周波数の角度依存性。縦軸は  $\log$ -scale になっている。

## 4.3.2 サイクロトロン質量

測定されたブランチのうち $\alpha$ 、 $\epsilon$ 、 $\phi$ 、 $\mu$ 、 $\gamma$ の振動強度の温度変化からサイクロトロン質量を計算した。

各ブランチは観測されている角度の範囲が異なるため外部磁場の方向を $a^*c^*$ 面内 $c^*$ 軸から $0^\circ$ 、 $65^\circ$ 、 $77.5^\circ$ の3方向で掃引して測定した。式(17)を用いて非線形最小自乗法のフィッティングでサイクロトロン質量を求めた。 $\ln[A/T(1 - \exp(-2XT))]$  vs.  $T$ を図12に示す。表3に計算されたサイクロトロン質量をまとめる。

表3: 各ブランチのサイクロトロン質量. かつこの中は測定した角度.

|            | サイクロトロン質量 ( $m^*/m_0$ ) |                    |
|------------|-------------------------|--------------------|
| $\alpha$   | 0.49 ( $65^\circ$ )     |                    |
| $\epsilon$ | 0.91 ( $77.5^\circ$ )   |                    |
| $\phi$     | 1.2 ( $0^\circ$ )       | 1.3 ( $65^\circ$ ) |
| $\mu$      | 1.2 ( $0^\circ$ )       |                    |
| $\gamma$   | 1.3 ( $65^\circ$ )      |                    |

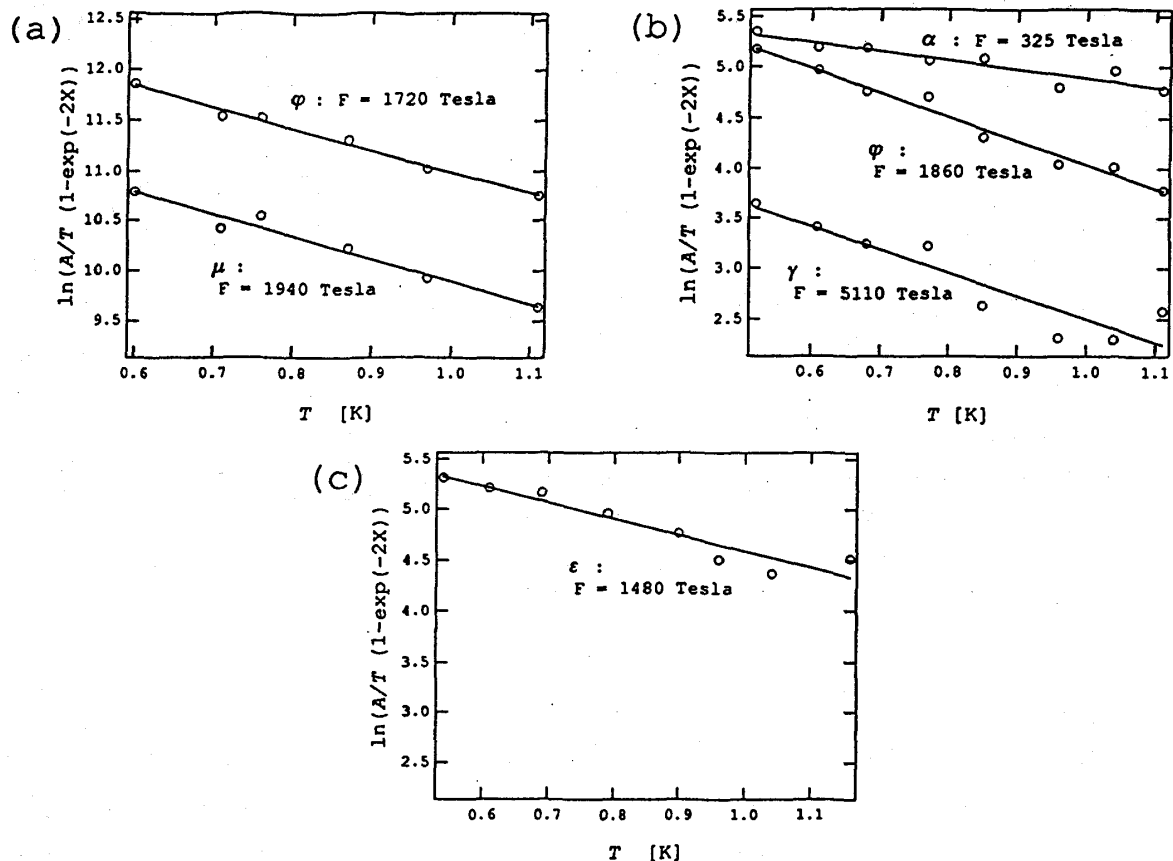


図12: dHvA 効果の振動強度の温度変化. 縦軸は  $\ln[A/T(1 - \exp(-2XT))]$  である.  $X$  は  $X = (C_2/H) \cdot (m^*/m_0)$ . (a) $c^*$ 軸方向 ( $0^\circ$ )、(b) $c^*$ 軸から  $65^\circ$ 、(c) $c^*$ 軸から  $77.5^\circ$ .

## 4.4 考察

### 4.4.1 フェルミ面の推定

フェルミ面は本来複雑な形状をしているが、観測された dHvA 周波数の角度依存性のみの情報ではその詳しい形状を完全に決めることはできない。そこでわれわれは dHvA 周波数の角度依存性を再現できる最も簡単な関数でフェルミ面の形状を推定した。

#### $\mu$ ブランチ

dHvA 周波数は  $c^*$  軸の所に極小値 1970T をもち、 $c^*$  軸の周り  $30^\circ$  まで観測されている。 $a^*$ 、 $b^*$  両方向で等しい角度依存性を示すことから、 $c^*$  軸について対称なフェルミ面に由来するブランチであることが分かる。周波数の角度依存性は観測された中で最も大きい。この角度依存性を説明するために、双曲線を一つの軸の周りに回転させた時にできる形をもったフェルミ面を考えた。その形状は  $c^*$  軸方向に  $z$  軸にとった直交座標系で

$$\frac{x^2 + y^2}{R_0} - \frac{z^2}{u} = 1 \quad (18)$$

と表わせる。これより断面の角度依存性は、 $c^*$  軸となす角を  $\theta$  とすると

$$A(\theta) = \frac{\pi R_0}{\sqrt{\cos^2 \theta + (R_0/u)^2 \sin^2 \theta}} \quad (19)$$

となる。この式を使って  $\mu$  ブランチにフィッティングを行い、推定したフェルミ面の形状を図 13 に示す。 $R_0 = 0.24(\text{\AA}^{-1})$ 、 $u = 0.21(\text{\AA}^{-1})$  となった。フェルミ面は観測された範囲で描いている。

#### $\epsilon$ ブランチ

dHvA 周波数は  $a^*$  軸で最小値 1450T をもち、 $a^*b^*$  面内で  $b^*$  軸から  $a^*$  軸に方向を変化させていくと 2 本に分かれるのが特徴である。図 14 (下) に  $a^*b^*$  面内での  $\epsilon$  ブランチの角度依存性を示す。

$0^\circ$  ( $a^*$  軸) と  $60^\circ$  に中心をもつ対称なブランチがあり、 $30^\circ$  ( $b^*$  軸) で交差している。NiAs 型結晶は六方対称であり、 $\epsilon$  ブランチが  $a^*b^*$  面内で  $60^\circ$  ずれたブランチが重なっていることはこの結晶の対称性を反映している。また結晶の対称性から  $\epsilon$  ブランチの角度依存性よりフェルミ面は  $a^*b^*$  面内で  $60^\circ$  ずつ回転した等価な 6 個の面がなくてはならない。このようなフェルミ面では  $b^*$  軸の折り返しだけではなく  $60^\circ$  に相当する  $a^*$  軸での折り返しと折り返した所から伸びる  $a^*c^*$ 、 $b^*c^*$  面内でのブランチが観測されなくてはならないが、その様なブランチは観測されなかった。また  $a^*c^*$ 、 $b^*c^*$  面内では  $a^*$ 、 $b^*$  軸から  $40^\circ$  まで観測された。第一次近似として角度依存性から、各フェルミ面の形状を楕円体と考え次の関数を用いブランチを再現することを調べた。 $a^*$ 、 $b^*$ 、 $c^*$  軸をそれぞれ  $x$ 、 $y$ 、 $z$  軸とおく。

$$\frac{x^2}{R_a^2} + \frac{y^2}{R_b^2} + \frac{z^2}{R_c^2} = 1 \quad (20)$$

$R_a = 0.31(\text{\AA}^{-1})$ 、 $R_b = 0.29(\text{\AA}^{-1})$ 、 $R_c = 0.15(\text{\AA}^{-1})$  の値によりブランチを再現したのが図 14 (上) 中の点線である。この形状では  $a^*b^*$  間の周波数の小さいほうのブランチはよく再現できるが  $b^*$  軸からの折り返しにはその断面積は小さくてうまく再現できない。そこで、 $a^*$  軸に垂直な面で切った断面は必ず楕円形になる様な形状で、 $b^*$  軸方向、 $c^*$  軸方向の径が  $x$  の関数と考えられる面を仮定した。 $x = 0$  では楕円体で  $x$  が大きくなっていくと楕円体からずれていくので Lorentzian を考えることにした。

$$\frac{y^2}{b(x)^2} + \frac{z^2}{c(x)^2} = 1 \quad (21)$$

$$b(x) = R'_b \left( 1 + \left( \frac{x}{\sigma} \right)^2 \right)^{-1}$$

$$c(x) = R'_c \left( 1 + \left( \frac{x}{\sigma} \right)^2 \right)^{-1}$$

$R'_b$ 、 $R'_c$ の値には上記  $0.29(\text{\AA}^{-1})$ 、 $0.15(\text{\AA}^{-1})$ 、をそれぞれ用い、 $x=0$  近傍で $\sigma$ を決めた。 $\sigma=0.41$  を使って断面積の角度依存性を計算した結果が図 14 (上) 中の実線で示されている。 $a^*b^*$ 間のブランチもよく再現する結果を得た。図 16に仮定したフェルミ面を観測された範囲で描いた。

このブランチは $a^*$ 軸から  $60^\circ$  まで観測されている。従ってこのフェルミ面が他の面とつながってしまっているのだと考えられる。つながっているところでは伸びた部分が断面積の極小値を与える。その断面積の大きさを見積もると、 $a^*$ 軸方向に約  $580\text{T}$  の周波数をもつブランチに対応する。しかしその大きさをもつ dHvA 周波数は観測されていない。

#### $\phi$ ブランチ

観測された dHvA 周波数の中で、このブランチは最も強い振動の強度をもつ。このブランチの特徴は $c^*$ 軸から  $30^\circ$  程度はほとんど角度に依存せずそこから、さらに傾けていくと周波数が急激に大きくなる。 $60^\circ$  までは $a^*c^*$ 、 $b^*c^*$ 面内の周波数の角度依存性はほとんど対称であるが、 $a^*c^*$ 面内では  $70^\circ$  で観測されなくなっている。まず周波数の角度依存性からフェルミ面の形状を推測した。 $c^*$ 軸から  $30^\circ$  までは角度に依存しないのでこの範囲ではフェルミ面の形状は球形をしている。それ以上の角度で大きくなっていくのは、前述の $\epsilon$ ブランチと同様の形状をしているためであると考える。 $c^*$ 軸を $z$ 軸として

$$\frac{x^2 + y^2}{R(z)^2} = 1 \quad (22)$$

$$R(z) = R_0 \left( 1 + \left( \frac{z}{\sigma} \right)^2 \right)^{-1}$$

という関数で表わされる面を考え、その断面積の極値の角度依存性を計算した。 $R_0 = 0.23(\text{\AA}^{-1})$  で計算した結果を図 15に示す。

この関数で表わされるフェルミ面は $\phi$ ブランチをよく再現する。しかし $a^*c^*$ 面内では  $70^\circ$  で観測されなくなっているため、このブランチに相当するフェルミ面は他のブランチの接続していると考えられる。図 16に仮定したフェルミ面の形状を、観測された範囲で描いた。

#### $\lambda$ ブランチ

$\lambda$ ブランチは $c^*$ 軸で $\phi$ ブランチと重なっている。このことから $c^*$ 軸に垂直な面内で、 $\phi$ ブランチと $\lambda$ ブランチは軌道が縮退していると考えられる。このことから、 $\phi$ ブランチに相当するフェルミ面の $c^*$ 軸に垂直な断面は六方晶のブリルアンゾーンの高対称性の高い点 ALH を含む面内にあると考えられる。

#### $\delta$ ブランチ

図 17中にフェルミ面の形状を円柱と仮定した場合の断面積の角度依存性を点線で示す。観測された角度依存性の方が大きいので、このブランチに相当するフェルミ面は $\mu$ ブランチと同様に双曲線の回転体と仮定する。ただし $a^*$ 軸方向に伸びた円柱であり、 $a^*$ 軸に垂直な断面での半径は  $R_0 = 0.17(\text{\AA}^{-1})$  とすると観測された周波数の角度依存性をよく再現する。このブランチは $a^*$ 軸方向に伸びた円柱に似たフェルミ面であるので、対称性から $\epsilon$ ブランチと同様に  $60^\circ$  ずつ回転した

同じフェルミ面がなくてはならない。しかし、 $\delta$ ブランチは  $a^*$  軸から  $b^*$  軸、 $c^*$  軸方向へそれぞれ  $20^\circ$  までが観測されているだけである。このフェルミ面は大きなフェルミ面どうしが接近して接続した時にできる短い首の様な面であると考えられ、小さな角度変化で閉じた断面がなくなってしまうのでこのフェルミ面があっても折り返しは観測できない。

#### $\beta$ ブランチ

$\beta$ ブランチは約 650T の一定値をもっていて、球形に近いフェルミ面であることを示している。半径は  $R_0 = 0.14(\text{\AA}^{-1})$  である。

#### $\alpha$ ブランチ

dHvA 周波数 300T から 400T の大きさを持ち、 $40^\circ$  付近に最小値を取る。測定点がきれいな角度依存性を示さないのは、フェルミ面が複雑であることと 7.5 ~ 9.5T の測定範囲ではこの周波数の dHvA 振動は 10 周期程度しか含まれないので、 $\mu$ ブランチなどと比べて周波数決定の精度が良くないことが原因だと考えられる。対称性の高い軸から傾いたところに最小値をもつので、八面体や軸方向に対角線をもつ立方体の形状のフェルミ面が考えられるが、 $a^*b^*$  面内での測定では観測されておらず形状を決めるのは難しい。

#### $\gamma$ ブランチ

$\gamma$ ブランチは  $a^*c^*$  面内の測定で、 $60\sim 70^\circ$  の間だけ観測された。dHvA 周波数 5100T をもち、フェルミ面の断面が完全な円であるとすれば半径は  $r = 0.39(\text{\AA}^{-1})$  である。

### 4.4.2 バンド計算と比較

NiAs のバンド計算から描かれたフェルミ面を図 18 に示す [11]。

この計算は完全なものではなく [20]、今回のわれわれの dHvA 効果の実験をうけて計算がやり直されている。計算されたフェルミ面の断面積がどのような dHvA 周波数の角度依存性を作るかは、詳しく計算してみなくては分からない。ただし、簡単に想像がつくものについて大きさと形状から今回の実験結果と比べて見る。図 18(a) の  $\Gamma$  点の周りは  $\mu$ ブランチ、(b) の L 点に伸びている足は  $\delta$ ブランチに相当すると考えられる。(c) の K 点の周りにある  $c^*$  軸方向に伸びたフェルミ面は ALH 面内で (b) の足の囲む面と縮退している。ALH 面内でのそのフェルミ面の断面が円形だと考えれば、足 (d) のサイズから円の半径を見積もることができる。その大きさは dHvA 周波数にして 5600T と見積もられた。形状とフェルミ面が縮退していることから、このフェルミ面は  $\phi$ ブランチに相当するフェルミ面に似ているが大きさがまったくあわない。

### 4.4.3 サイクロトロン質量

六方晶 NiAs 型結晶構造をもつ物質で、フェルミ面が sp バンド内にある AuSn のサイクロトロン質量が dHvA 効果の測定から求められている [15]。その大きさは NiAs の  $1/2$  以下で、 $0.1 \sim 0.6$  である。フェルミ面の形状が違うので簡単に比較できないが、NiAs のサイクロトロン質量のほうが大きいのでは明らかである。このサイクロトロン質量の顕著な違いは d バンドの性質の現われであると考えられる。

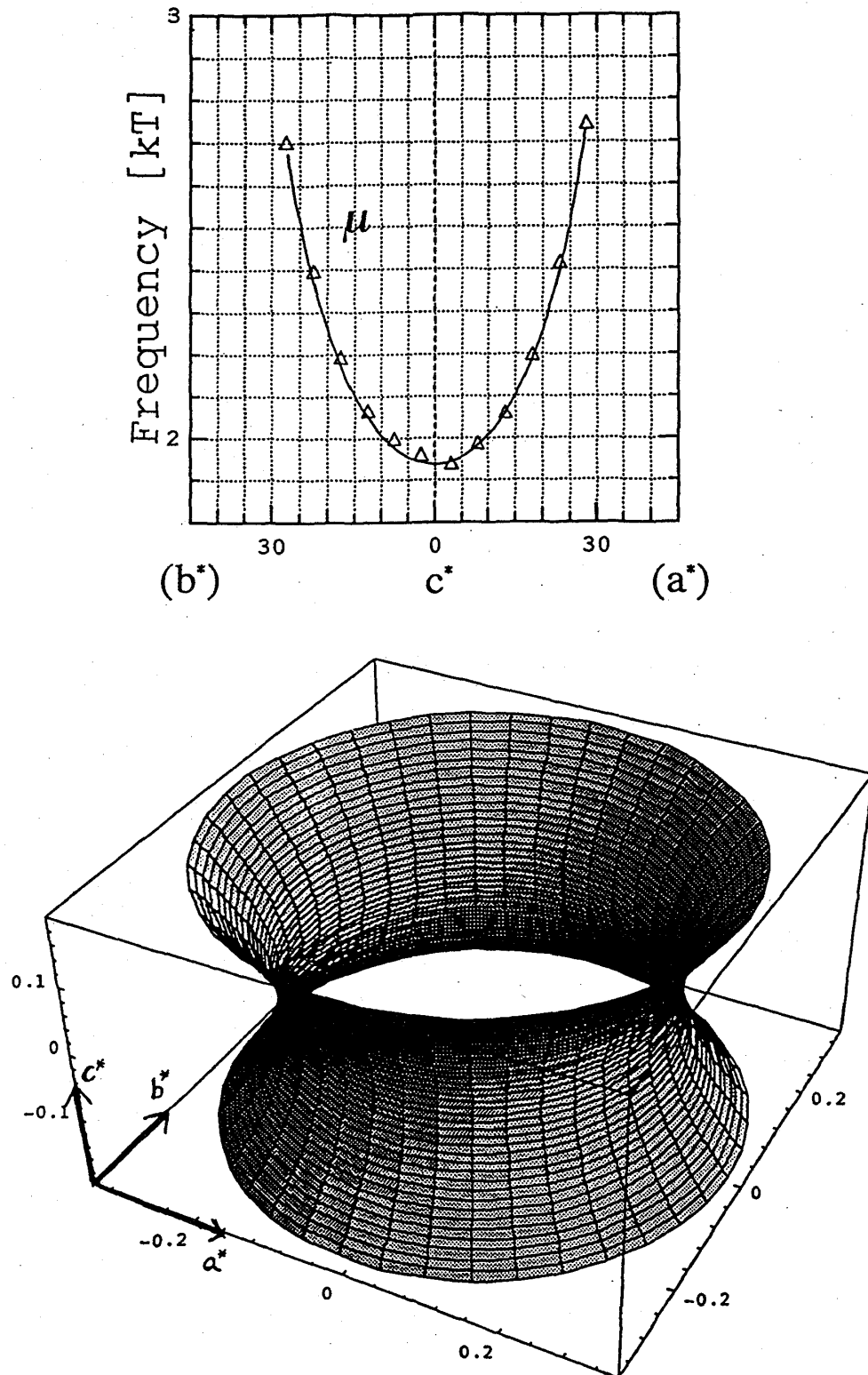


図 13: (上) $c^*$ 軸を中心とした $\mu$ ブランチの角度依存性. 実線は双曲線の回転体状のフェルミ面を仮定して行ったフィッティングの結果. (下) 仮定された双曲線の回転体. 観測された範囲を示した.

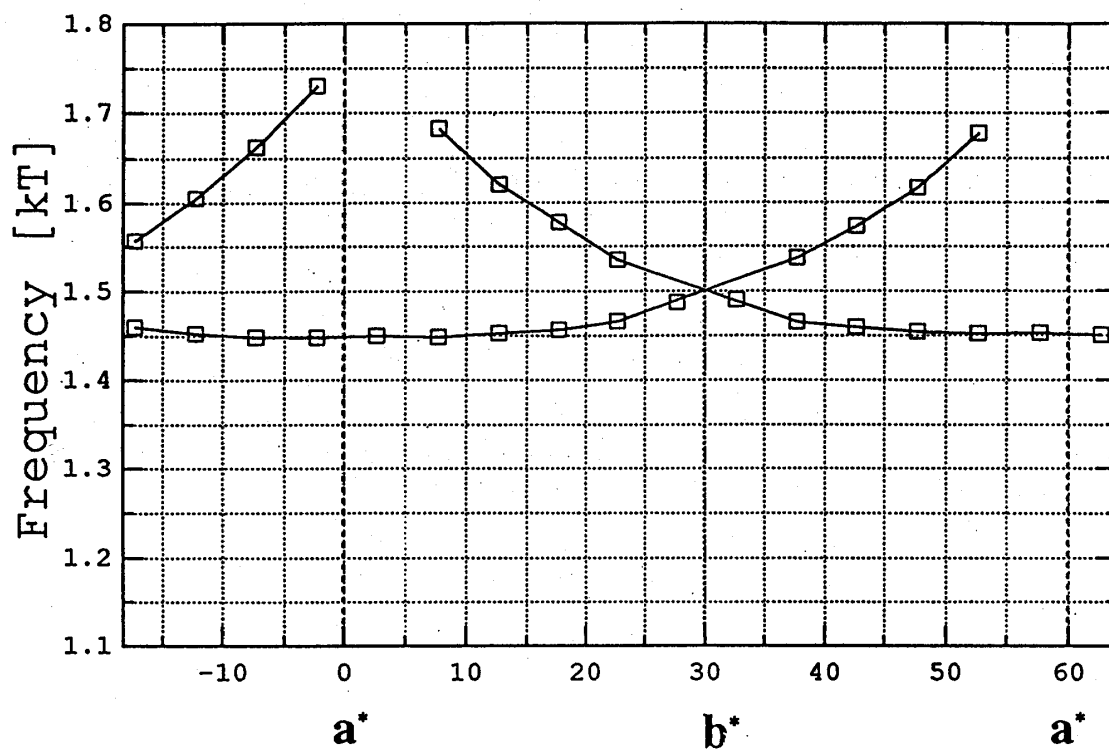
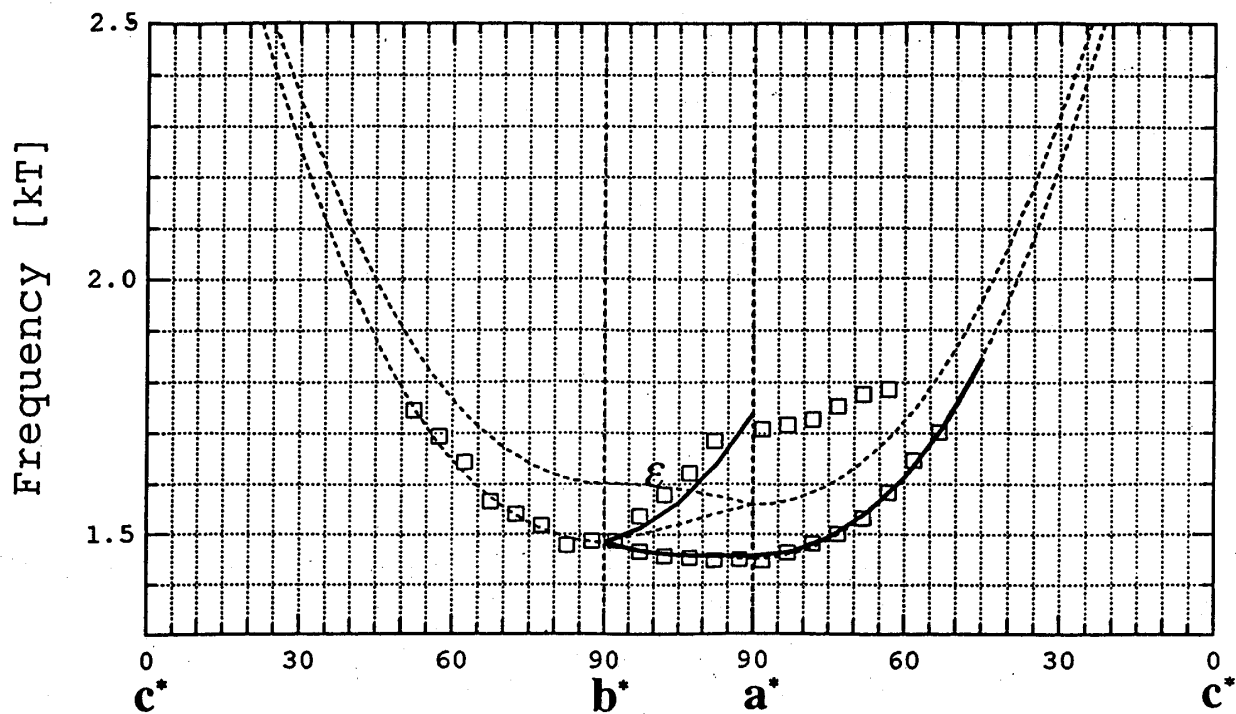


図 14: (上)  $\epsilon$  ブランチの角度依存性. 点線は楕円体状、実線はそれが  $a^*$  軸方向に伸びている形のフェルミ面をそれぞれ仮定して計算した dHvA 周波数の角度依存性. (下)  $a^*b^*$  面内の dHvA 周波数の角度依存性.

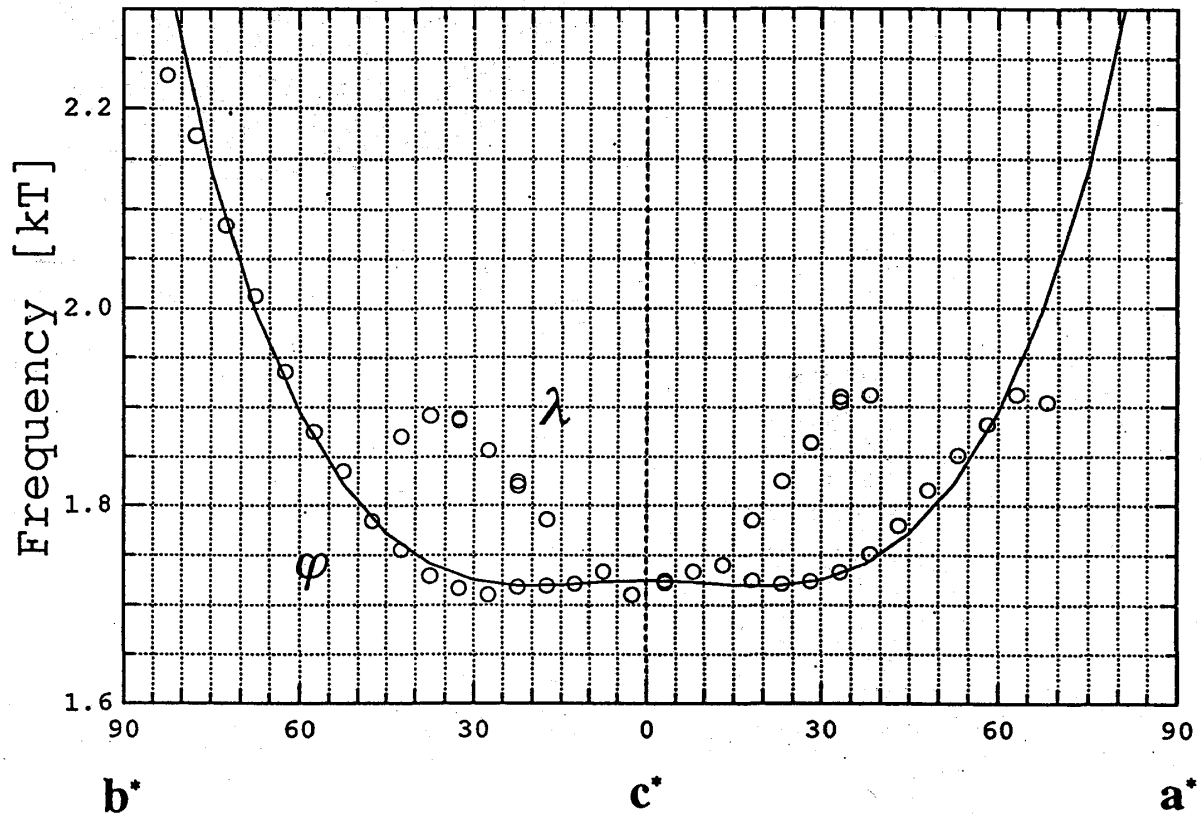


図 15:  $\phi$  ブランチ、 $\lambda$  ブランチの角度依存性. 実線は球を  $c^*$  軸方向に伸ばした形のフェルミ面を仮定して計算した dHvA 周波数の角度依存性.

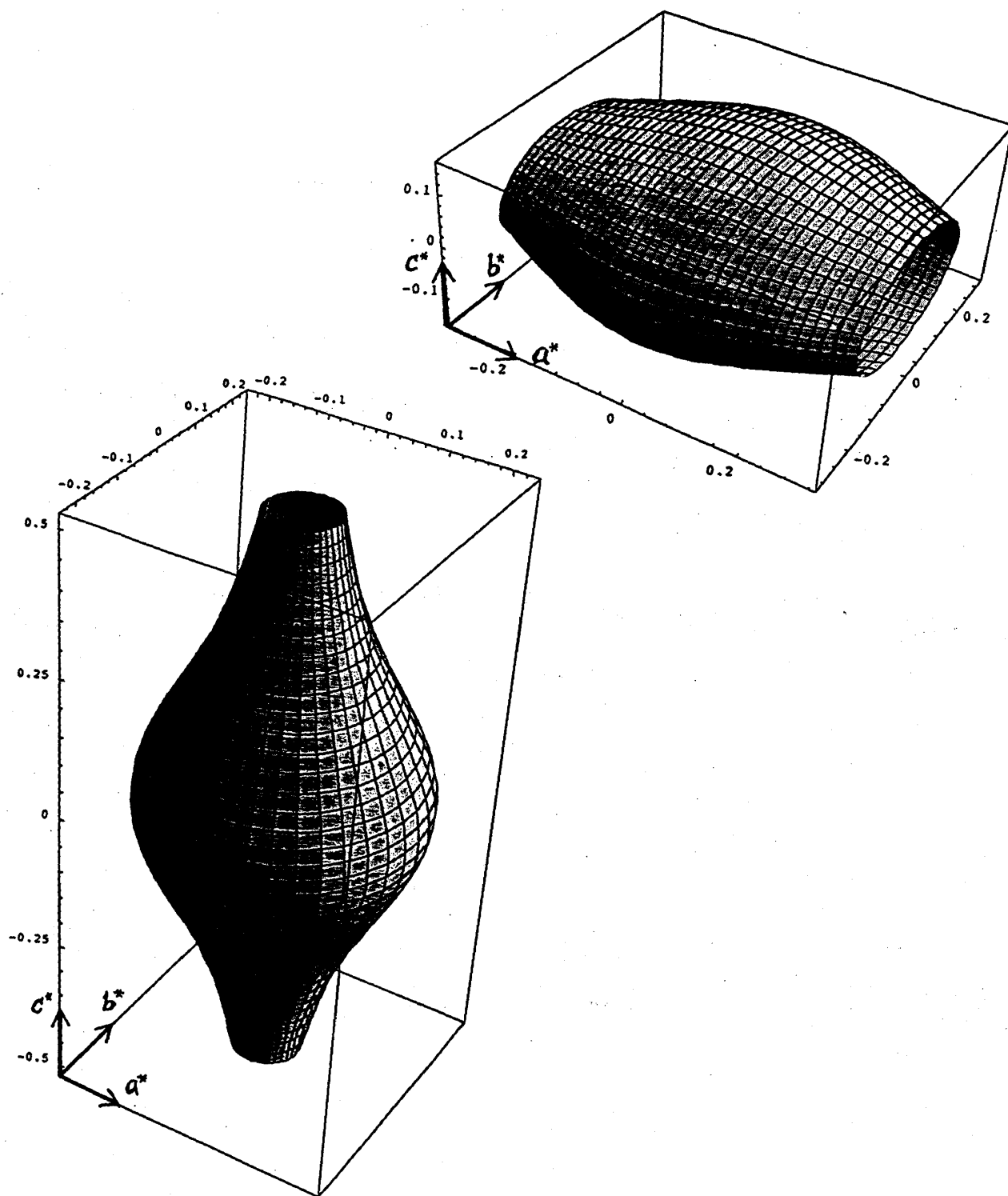


図 16:  $\epsilon$ (上)、 $\phi$ (下) ブランチの推定されるフェルミ面.

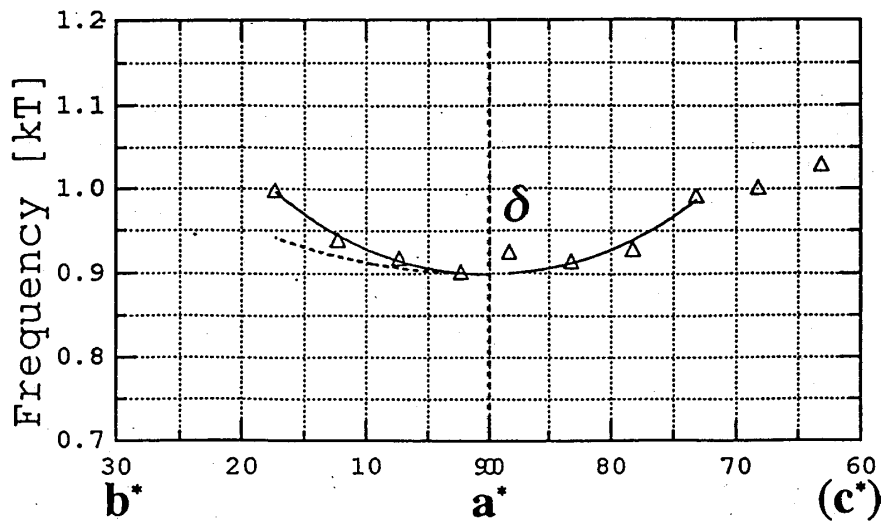
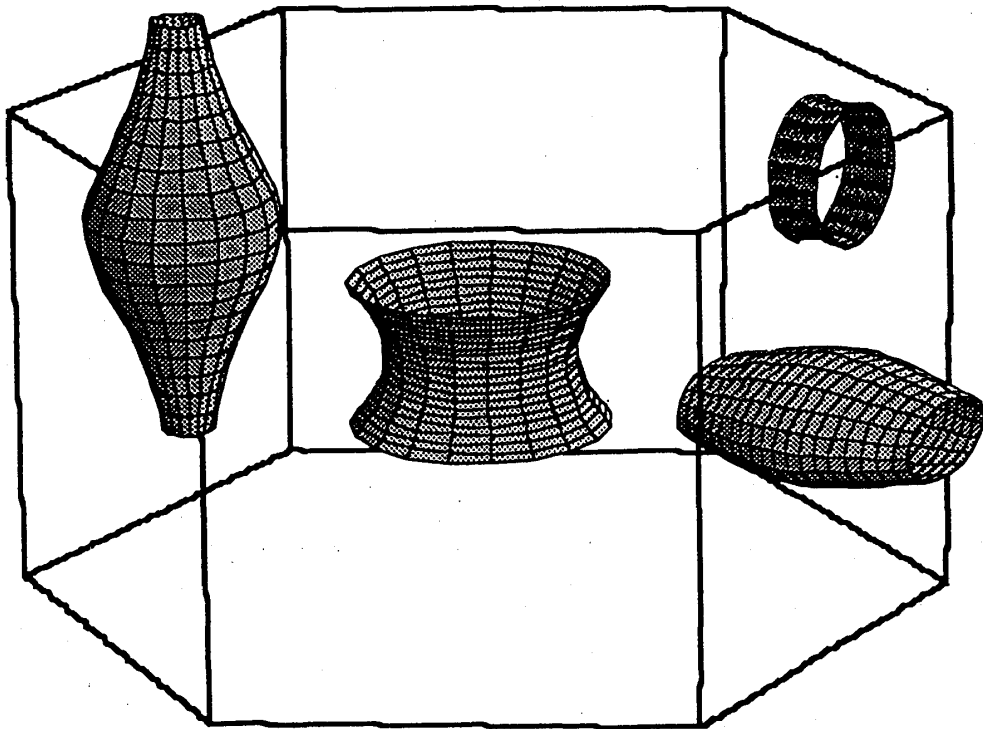


図 17:  $\delta$  ブランチの角度依存性. 実線は双曲線の回転体を仮定して計算した dHvA 周波数の角度依存性.

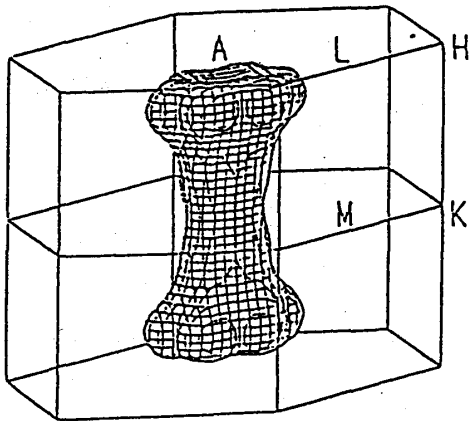
## 5 NiAs の超格子構造

### 5.1 NiAs の超格子構造

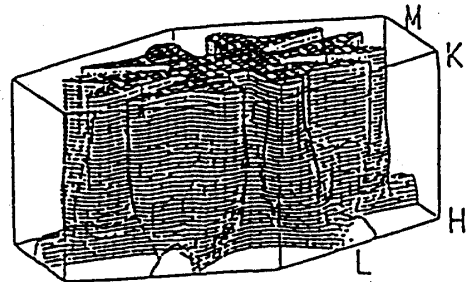
NiAs は代表的な六方晶であると考えられてきたが、Vincent らは 100K での電子線回折によって、その原子位置がわずかにずれ単純な NiAs 型結晶構造ではなくなっていると報告した。[21][22][23]。遷移金属ブニクタイトでは主に MnP 型の格子の歪みが見られるが、彼等の報告した超格子はそれとは違う新しいものである。その超格子は  $A = \sqrt{3}a$ 、 $B = 3a$ 、 $C = c$  で  $Cmc2_1$  の対称性をもつ斜方晶である ( $a$ 、 $c$  は六方晶の格子定数)。図 19 に示すように原子位置のみがわずかに動き六方晶の対称性を破っている。MnP 型では一つの軸方向に格子が伸縮し格子が歪んでいる。超格子構造における対称性の破れは六方晶 NiAs 型構造 ( $P6_3/mmc$ ) のフォノンモード  $q = \frac{1}{3}(110)$  のソフトニングに対応している。また、Thompson らは 4 軸の単結晶 X 線回折の強度から正確な格子の変位の量を計算した [24]。それを表 4 に示す。対称性から解くことのできない 2 つの解がある。どちらの解も Ni 原子は超格子の  $[010]$  方向に  $c$  軸に垂直な層の間で互い違いにずれ、As 原子は  $c$  軸方向にずれている。このずれは大変微小で最大で 1% であり、MnP 型の六方晶 NiAs 型からのずれに比べて 1/10 程度である。彼等は、この超格子構造はあまりに微小な変位なので粉末 X 線回折では確認することはできないと報告していた。



(a) hole surface 1'



(b) hole surface 2'



(c) electron surface

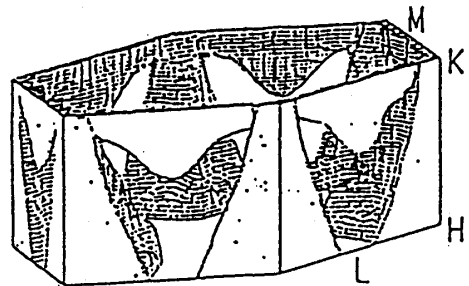


図 18: (上)  $\phi$ 、 $\mu$ 、 $\epsilon$ 、 $\delta$  ブランチについて推定したフェルミ面. (下) バンド計算から描かれるフェルミ面.

表 4: 超格子の NiAs 型構造からの原子位置のずれ.

|     | solution 1 |            |                  | solution2 |           |                  |
|-----|------------|------------|------------------|-----------|-----------|------------------|
|     | x          | y          | z                | x         | y         | z                |
| Ni1 | 0.0000     | 0.0029(1)  | -0.0011(3)       | 0.0000    | 0.0104(1) | -0.0005(6)       |
| Ni2 | 0.3333     | -0.0070(1) | 0.0006(2)        | 0.3333    | 0.0004(1) | 0.0003(3)        |
| As1 | 0.0000     | 0.3333     | 0.7500-0.0081(1) | 0.0000    | 0.3333    | 0.7500-0.0081(1) |
| As2 | 0.3333     | 0.3333     | 0.7500+0.0041(1) | 0.3333    | 0.3333    | 0.7500+0.0040(1) |

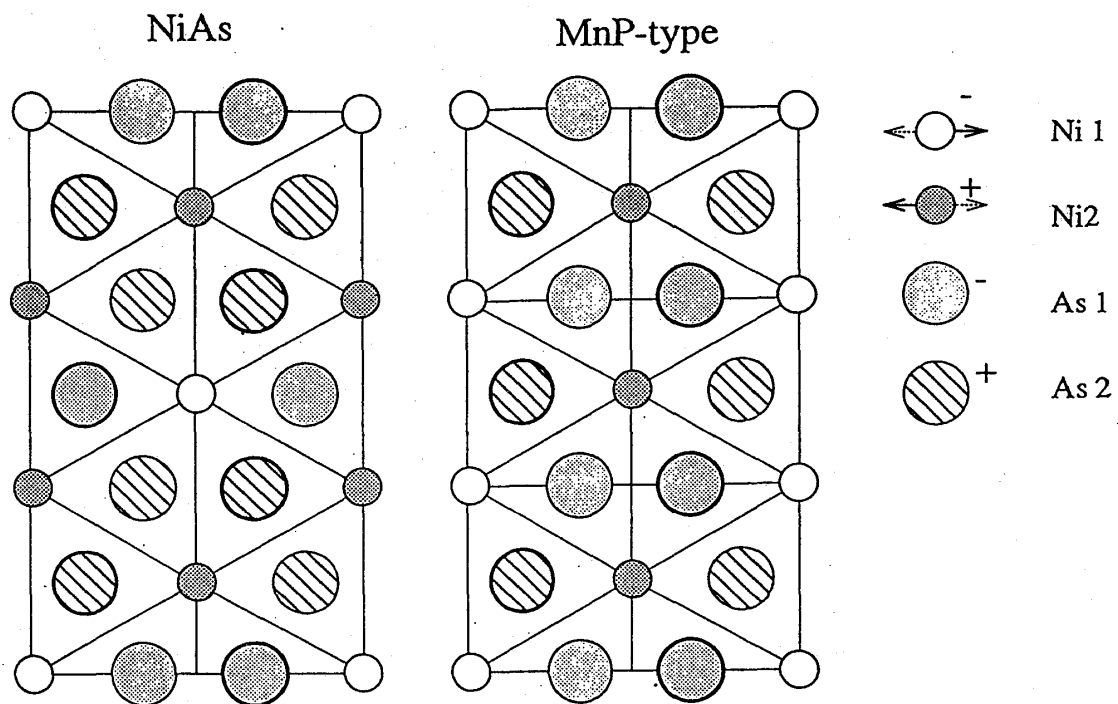


図 19: c 軸からみた NiAs 超格子と MnP 型の六方晶 NiAs 型からの原子の変位の方向. As 原子は太線が  $z = 1/4$ , 細線が  $z = 3/4$  を表す. 実線の矢印、点線の矢印はそれぞれ  $z = 0$ ,  $z = 1/2$  のレイヤーでの  $b$  軸方向の変位を表す. +、- は  $z$  方向の変位を表す.

## 5.2 粉末 X 線回折の結果

しかしわれわれが今回作った試料で、粉末 X 線回折によって超格子構造に由来する回折パターンを測定することができた。図 20 に回折パターンを示す。縦軸が  $\log$ -scale になっている。矢印で示した回折線が超格子の回折である。六方晶 NiAs 型のメインピークと比べるとその強度は  $1/1000$  程度である。

この超格子回折線はわれわれが作ったすべての試料に現われた。これらの回折線が不純物のものである可能性も考え、A.M.S.T. カードで NiAs 化合物の他の相、As、Ni の単体、As、Ni の酸化物の回折パターンを調べてみたが、すべてのピークを説明することができるものはなかった。そこで超格子斜方晶を仮定して、RIETAN [16] [17] を用いて粉末 X 線回折パターンを計算したのが図 21 である。計算結果は観測され粉末 X 線回折パターンとよく一致し、今回観測されたアナザーピークは Vincent らの報告した超格子構造を用いてよく説明される。また、単結晶を用いた予備的な中性子回折の実験を行い、同様な超格子構造の存在が確かめられた。

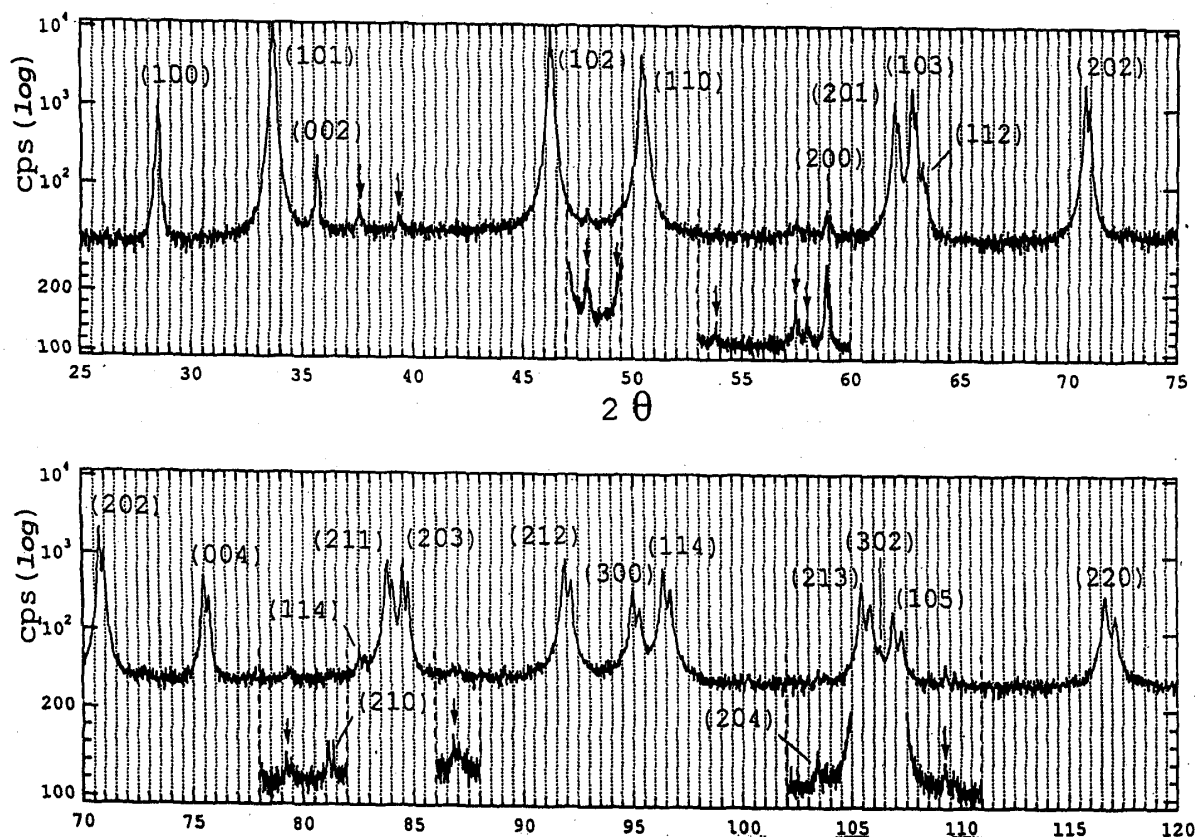


図 20: NiAs の粉末 X 線回折. 縦軸は  $\log$ -scale. 指数は六方晶 NiAs 型の面指数である. 超格子構造のピークを矢印で示した.

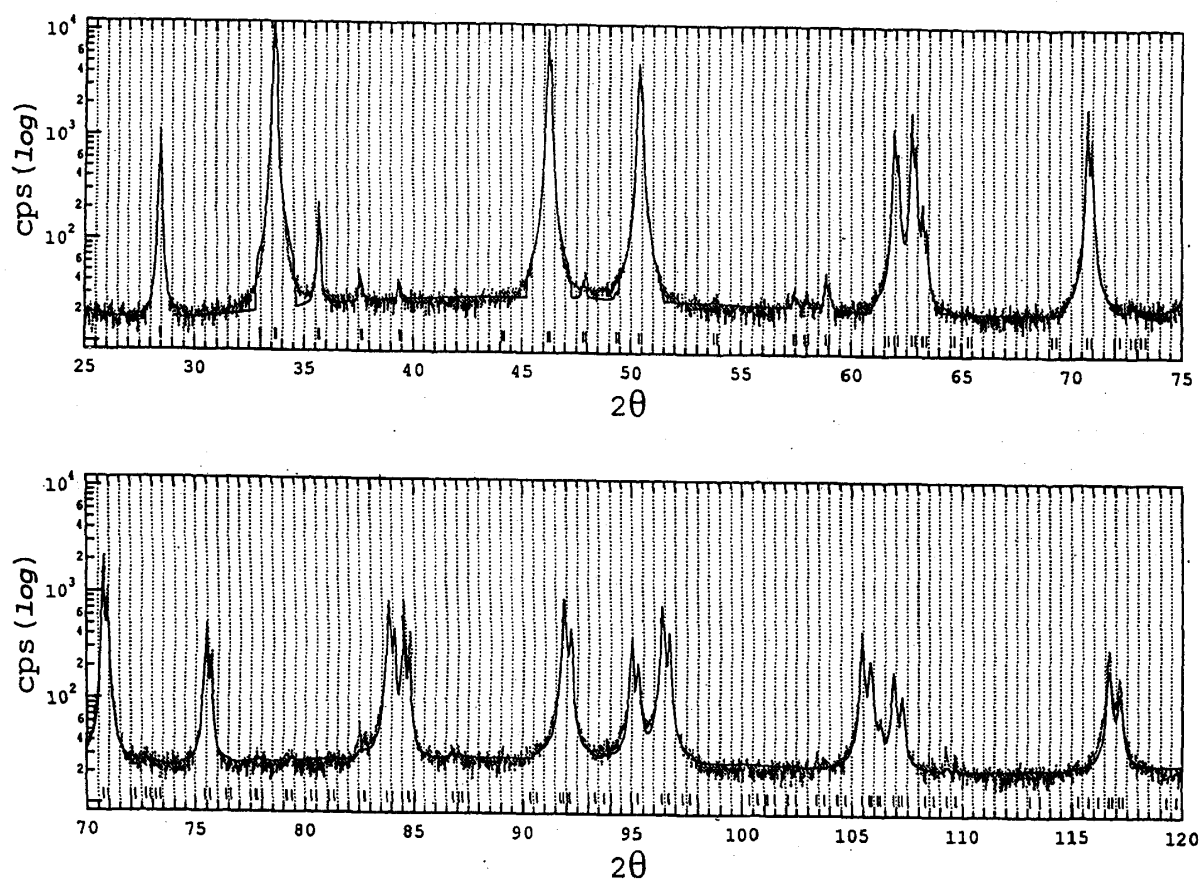


図 21: 粉末 X 線回折パターンと  $Cmc2_1$  を仮定して計算した回折パターン. 実線が計算結果.

### 5.3 超格子構造のブリルアンゾーン

われわれはいままで六方晶 NiAs 型結晶構造でブリルアンゾーンを考えてきたが、上に述べた超格子が確かめられたのでブリルアンゾーンを考え直さなくてはならない。単位格子は 6 倍になっているので、ブリルアンゾーンは逆に 1/6 に縮み

$$a^* = 1.004(\text{\AA}^{-1})$$

$$b^* = 0.580(\text{\AA}^{-1})$$

$$c^* = 1.252(\text{\AA}^{-1})$$

となる。

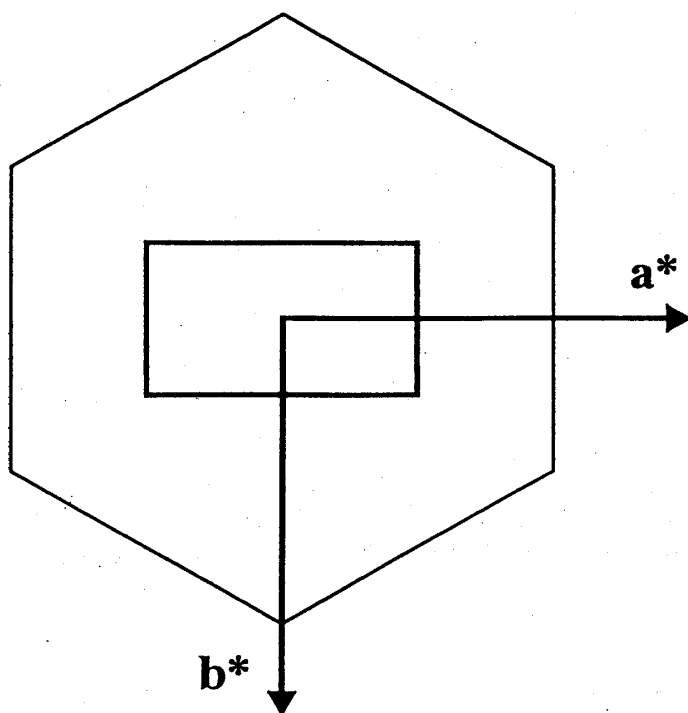


図 22:  $c^*$  軸からみた NiAs のブリルアンゾーン. 細線が六方晶、太線が斜方晶のブリルアンゾーン.

観測されたブランチについて前章で考えたフェルミ面は、観測された範囲内で新しい超格子のブリルアンゾーンに収まっている。 $\epsilon$  ブランチは  $60^\circ$  ずつ回転した 6 個の等しいフェルミ面に相当する。この新しいブリルアンゾーンではちょうど  $b^*$  軸方向に伸びたものは収まるが、そこから回転したものはブリルアンゾーンの  $a^*$  軸の範囲を超えてしまう。しかし、この超格子は単結晶でそれぞれ  $120^\circ$  ずつ回転したドメインをもっている。それぞれのドメインの電子の作るフェルミ面は、お互いに  $120^\circ$  ずつ回転したブリルアンゾーンの中で考えなくてはならないので、結局ブリルアンゾーンの中に収まるものでも観測されたブランチとは矛盾しない。

今回測定された dHvA 振動は最大で 5000T の周波数までしかもっていなかった。また全角度範囲で観測されているブランチはほとんどなかった。このことは超格子によってブリルアンゾーンが小さくなったために、ゾーンの境界でフェルミ面が切れているとも考えられる。しかし NiAs の超格子構造と六方晶 NiAs 型構造の変位は微小で、超格子のブリルアンゾーンの境界にできるエ

エネルギーギャップも微小であると考えられ、磁気貫通 (Magnetic breakdown) が起こりやすいと予想される。

今回の測定では dHvA 周波数がある角度で観測されなくなることが超格子によるゾーン境界のギャップによるのか、他のブランチに接続していることによるのか区別することができない。しかし磁気抵抗またはさらに強い磁場中での dHvA 効果の測定をおこなえば、磁気貫通による磁気抵抗の異常、ブリルアンゾーンには収まらない大きさのフェルミ面の断面に相当する dHvA 周波数が観測されると予想される。

## 6 まとめと今後の課題

### 6.1 まとめ

本研究でわれわれは、NiAs の純良単結晶を作製し dHvA 効果の測定に成功した。3d 遷移金属化合物では初めてフェルミ面の形状についての情報を得ることができた。

今回  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\phi$ 、 $\mu$ 、 $\lambda$ 、 $\gamma$  の 8 本のブランチを測定し、それぞれのブランチについて簡単なフェルミ面の形状を与えることができた。なかでも  $\mu$ 、 $\epsilon$ 、 $\phi$  は特徴的である。また、測定されたものの一部分ではあるがサイクロtron質量をもとめた。表 5 それぞれのブランチについて形状、代表的な大きさ、有効質量をまとめる。

有効質量の結果から  $\alpha$  ブランチを除くフェルミ面が d 電子的な性質をもっていることが分かった。

表 5: フェルミ面の形とサイクロtron質量.

|            | 形状               | 代表的な大きさ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | $m^*/m_0$ |
|------------|------------------|-------------------------------|-----------|
| $\alpha$   | 八面体              | 0.12                          | 0.49      |
| $\beta$    | 球                | 0.14                          |           |
| $\delta$   | a 軸方向に伸びた双曲線の回転体 | 0.17                          |           |
| $\epsilon$ | a 軸方向に楕円体を伸ばした面  | 0.29, 0.15                    | 0.91      |
| $\phi$     | c 軸方向に球を伸ばした面    | 0.22                          | 1.2, 1.3  |
| $\mu$      | c 軸方向に伸びた双曲線の回転体 | 0.24                          | 1.2       |
| $\gamma$   |                  | 0.38                          | 1.3       |

### 6.2 今後の課題

$\beta$ 、 $\epsilon$  ブランチの間のブランチの相互の連続性を明らかにするために、それぞれのサイクロtron質量を測定する。

粉末 X 線回折で NiAs の超格子構造を確認した。超格子のブリルアンゾーンと観測されたブランチについて考えられたフェルミ面は新しいブリルアンゾーンとサイズ的には問題を生じないが、各ブランチがある角度範囲しか観測されていないことは

1. 他のフェルミ面と接続している。
2. 超格子のブリルアンゾーンの境界にフェルミ面が接して開いた面になっている。

の2つの可能性がある。磁気抵抗またはさらに強磁場中でのdHvA効果の測定を行ったとき、2であれば磁気貫通による異常が観測されると考えられる。このような手法で、問題を明らかにする。

序論で述べたようにNiAsで得たフェルミ面の情報を元に、他の磁性をもつ3d遷移金属ブニクタイト、例えばCrSb、MnSb、FeAsなどのdHvA効果の測定をしてフェルミ面を明らかにしていきたい。

## 参考文献

- [1] Adachi and Ogawa, editors. *Landolt-Bornstein New Series*, Vol. III/27a. Springer-Verlag, 1990.
- [2] A. Zieba, K. Selte, A. Kjekshus, and A. F. Andresen. *Acta Chem. Scand.*, Vol. A32, pp. 173-177, 1978.
- [3] T. Suzuki and H. Ido. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 51, No. 10, pp. 3149-3156, 1982.
- [4] N. Manyuk, J. A. Kafalas, K. Dwight, and J. B. Goodenough. *Phys. Rev.*, Vol. 177, No. 2, pp. 942-951, 1969.
- [5] K. Selte, A. Kjekshus, W. E. Jamison, A. F. Andresen, and J. E. Engebretsen. *Acta Chem. Scand.*, Vol. 25, pp. 1703-1714, 1971.
- [6] K. Selte, A. Kjekshus, and A. F. Andresen. *Acta Chem. Scand.*, Vol. 26, pp. 3101-3113, 1972.
- [7] K. Selte, A. Kjekshus, and A. F. Andresen. *Acta Chem. Scand.*, Vol. 26, pp. 4057-4062, 1972.
- [8] K. Selte and A. Kjekshus. *Acta Chem. Scand.*, Vol. 25, pp. 3277-3284, 1971.
- [9] R. D. Heyding and L. D. Calvert. *Can. J. Chem.*, Vol. 35, pp. 449-457, 1957.
- [10] K. Motizuki. *J. Magn. and Magn. Mater.*, Vol. 70, pp. 1-7, 1987.
- [11] M. Morifuji and K. Motizuki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, pp. 3411-3423, 1987.
- [12] M. Ohbayashi, T. Komatsubara, and E. Hirahara. *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 40, No. 4, pp. 1088-1093, 1976.
- [13] I. L. A. Delphin, K. Selte, A. Kjekshus, and A. F. Andresen. *Acta Chem. Scand.*, Vol. A 32, pp. 179-185, 1978.
- [14] W. P. Ellis, R. C. Albers, J. W. Allen, Y. Laissailly, J.-S. Kang, B. B. Pate, and I. Lindau. *Solid State Commun.*, Vol. 62, No. 9, pp. 591-596, 1987.
- [15] G. J. Edward, M. Springford, and Y. Saito. *Journal Phys. Chem. Solids*, Vol. 30, pp. 2527-2546, 1969.
- [16] 泉富士夫. 日本結晶学会誌, Vol. 27, p. 23, 1985.

- [17] 泉富士夫. 鉱物学会誌, Vol. 17, p. 35, 1985.
- [18] R. D. Heyding and L. D. Calvert. *Can. J. Chem.*, Vol. 35, pp. 1205–1215, 1957.
- [19] 日野幹雄. スペクトル解析. 朝倉書店, 1977.
- [20] 白井正文. Private Communication.
- [21] R. Vincent and R. L. Withers. *Phil. Mag. Lett.*, Vol. 56, pp. 57–62, 1987.
- [22] R. L. Withers, G. L. Hua, T. R. Welberry, and R. Vincent. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 21, pp. 309–318, 1988.
- [23] G. L. Hua, T. R. Welberry, and R. L. Withers. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 21, pp. 3863–3876, 1988.
- [24] J. G. Thompson, A. D. Rae, R. L. Withers, T. R. Welberry, and A. C. Willis. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 21, pp. 4007–4015, 1988.

#### 謝辞

本研究を行うにあたり多くの方々から有意義な御指導、御助言を賜りました。協力いただいたすべての方々に厚く御礼申し上げます。

上村孝教授には 3d 遷移金属プニクタイトという面白いテーマを与えていただき、研究生活全般において面倒を見ていただきました。先生の暖かい御指導のおかげで、本研究を成し遂げることができました。心より感謝いたします。

小林寿夫博士には本研究の全体にわたって有意義な御指導をたまわりました。感謝いたします。

鈴木孝教授には dHvA 効果の実験において、豊富な経験に基づく数々の御指導をいただきました。深く感謝いたします。故佐藤正樹助教授には生前、試料作製、実験方法について有益な御助言をいただきました。深く感謝し、ご冥福をお祈りいたします。笠谷光夫助教授、高木滋博士にはセミナーを通じて有意義な助言、討論をしていただきました。ありがとうございました。

東北学院大の鈴木孝宣助教授には、低温粉末 X 線回折の実験に協力いただきました。岡山理科大学望月和子教授、大阪大学白井助教授には NiAs のバンド計算について丁寧な解説をいただきました。感謝いたします。

志田博技官には、研究室内の細かな面倒を見ていただきました。松村武氏、上澤彰洋氏には、電気抵抗、比熱、dHvA 効果の実験を親切に指導していただきました。また、鈴木博之博士、鈴木裕之氏、吉居俊輔氏、小澤倫秀氏、青木英和氏の御助言が実際、実験を行っていく上で大変有益なものでした。深く感謝いたします。同期の小林宏至君、小野淳君にはいろいろお世話になりました。後輩の皆様には実験を手伝っていただきました。ありがとうございました。

最後に、大学院で研究する機会を与えて下さり、私を励まして下さった両親に心より感謝いたします。