

NiAs 型 Cr-カルコゲナイドの電子状態と圧力効果

川上 卓也・田中 憲和・望月 和子

岡山理科大学理学部応用物理学科

(1998年10月5日 受理)

要 旨

NiAs 型クロムカルコゲナイド (Cr-Te, Se, S) の中で CrTe は $T_c=343\text{K}$ の強磁性体, CrSe と CrS はそれぞれ $T_N=320\text{K}$, 500K の反強磁性体である。これらの物質の電子状態 (バンド) を Full potential LAPW 法を用いて求めた。また強磁性, 反強磁性, 非磁性のそれぞれの状態について, 格子定数 a を変化させて (c/a は一定とする) バンド計算を行い, 3つの状態の全エネルギーの体積変化 (圧力変化) を調べた。それらの結果から圧力誘起相転移の可能性について議論する。

1. はじめに

$3d$ 遷移金属元素と VI 族の S, Se, Te あるいは V 族の As, Sb から作られる 1対1の化合物 (MX) の多くは高温で NiAs 型結晶構造をとる。種々の M と X の組み合わせの違いにより, 各物質が示す強磁性, 反強磁性, 非磁性などの多彩な磁気配列と, Mn, Co, Fe-アルセナイドの常磁性帯磁率の温度変化にみられる異常な振舞いに古くから関心がもたれてきた。従来は, これらの物質の磁性は局在スピンモデルに基づいた分子場理論で議論されてきた。しかし著者の一人 (望月) のグループ¹⁾では, これらの物質の磁性に重要な役割を担う $3d$ 電子を電子相関のかなり強い遍歴電子として捉えなければならないと考え, 特に NiAs 型ペニクタイトをとりあげ, 一連の化合物の電子状態を APW (augmented plane wave) 法による第一原理バンド計算によって求めた。さらに, 異なる磁気配列, 常磁性帯磁率の温度変化の異常, NiAs 型から MnP 型への構造変化の起因が, 物質によって異なる電子帯構造の特徴を考慮した理論によって説明できることを明らかにした。有限温度の扱いではスピンのゆらぎの効果の重要性も取り入れられている。また, C. Haas²⁾のグループでも NiAs 型化合物のバンド計算を ASW (augmented spherical wave) 法を用いて行い, とりわけ Cr カルコゲナイドについてバンド計算に基づいた磁性と輸送現象の研究が行われた。

Cr-カルコゲナイドの磁性に関する実験的研究は金子等³⁾のグループによって精力的に進められてきた。CrTe, CrSe, CrS の中では CrTe だけが唯一強磁性体でそのキュリー温度は $T_c=343\text{K}$ である。CrSe, CrS は $T_N=320\text{K}$, 500K の反強磁性体であると報告され

ている。最近、磁性体の圧力効果に関する実験が盛んになってきたが、鹿又等⁴⁾は CrTe に圧力をかけることにより、 T_c の減少と磁気モーメントの急激な減少を見出した。また、旧ソ連の V. A. Shanditsev 等⁵⁾は ESR の線幅の変化から 28 kbar の圧力下で強磁性が消滅して他の磁気構造が実現しているのではないかと指摘している。我々は圧力効果の実験に刺激されて以前に LAPW (linearized APW) 法を用いたバンド計算を行い、格子定数の変化によるバンド構造の違いから圧力効果を議論して、CrTe では圧力誘起強磁性→反強磁性転移の可能性があることを指摘した⁶⁾。

本論文では LAPW 法よりも精度の高い Full potential LAPW (FLAPW) 法を用いて CrTe, CrSe, CrS のバンド計算を非磁性、強磁性、反強磁性状態のそれぞれに対して行い、圧力効果を調べた。格子定数を変化させて、それぞれの格子定数のもとでバンド計算を行うことで圧力効果を考慮した。

2. バンド計算

NiAs 型クロムカルコゲナイドの結晶構造を図 1 に示す。三角格子を作る Cr 元素の層の間に三角格子を作るカルコゲン元素(X)の層が入りこんでいて、それらの層は c 軸方向に ABCABC…と積み重なっている。単位胞には Cr 元素が 2 個(1, 2), X 元素が 2 個(3, 4) 含まれる。空間群は D_{6h}^{4} (又は $P6_3/mmc$) である。格子定数を以下に示す。

| | | |
|-------------------------------|-------------------------|--------------|
| CrTe: $a = 3.981 \text{ \AA}$ | $c = 6.211 \text{ \AA}$ | $c/a = 1.56$ |
| CrSe: $a = 3.684 \text{ \AA}$ | $c = 6.019 \text{ \AA}$ | $c/a = 1.63$ |
| CrS: $a = 3.348 \text{ \AA}$ | $c = 5.590 \text{ \AA}$ | $c/a = 1.67$ |

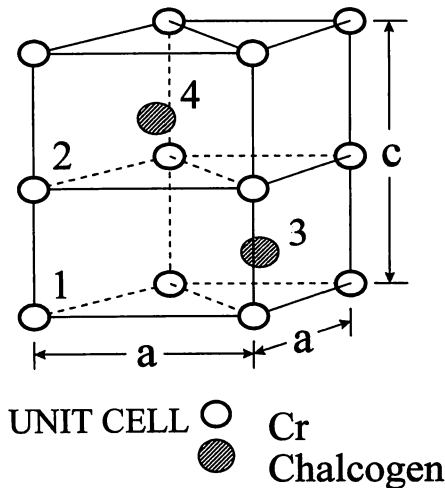


図 1 NiAs 型化合物の結晶構造

バンド計算は self-consistent full potential LAPW 法を用いて行う。交換項と相関項に対しては局所密度汎関数近似 (LDA) を用い、O. Gunnarsson と B. I. Lundqvist⁷⁾により定式化されたものを用いる。軌道量子数は $l_{\max} = 7$ までとり、逆格子ベクトル G は $|k+G|_{\max} = (2\pi/a) \times 3.199$ までとった (k はブリルアンゾーンの波数ベクトル)。以上のパラメーターのもとでは補強する平面波の数は約300となる。計算の精度は 10^{-4} Ryd である。

各物質に対し、非磁性(N), 強磁性(F), 反強磁性 (AF) 状態のバンド計算を格子定数 a を変化させて行う。ただし、 c/a は一定としその値には測定値を用いた。バンド計算の結果から、それぞれの状態での全エネルギーを格子定数 a の関数として求めれば、どの状態が最もエネルギー的に安定であるかを議論することができる。なお、反強磁性状態としては、 c 面内ではモーメントが平行で、となり合う c 面間でモーメントが反平行という構造を仮定した。

3. CrTe の電子状態と圧力効果

3.1 分散曲線と状態密度

CrTe の非磁性状態に対するバンドの分散曲線と状態密度を図 2 (a), (b)に示す。格子定数としては次の値を用いた。 $a = 3.981\text{Å}$, $c/a = 1.56$ (いずれも測定値。ただし、この値は3.2で示すように強磁性状態での平衡値 $a_0 = 3.97\text{Å}$ に非常に近い)。分散曲線はエネルギーの低い方から Te の s バンド, gap を隔てて Te の $5p$ と Cr の $3d$ の混成バンドである。この混成バンドは 2 (b)図から分るように 3つの部分に分れているとみることができる。即ち、低エネルギー側 (0.0Ryd~0.30Ryd) の $p-d$ bonding band, 高エネルギー側 (0.53Ryd~0.64Ryd) の antibonding band, 中間領域 (0.30Ryd~0.53Ryd) の主として Cr の d 軌道からなる non-bonding band である。フェルミ・レベルは non-bonding band の peak の辺りに位置していて、 $\rho(E_F) = 107.9$ (states/Ryd. unit cell. spin) である。4で示す CrSe, CrSの $\rho(E_F)$ に比べて大きく、このことは CrTe が強磁性になりやすいことを示している。図 2 (a)の分散曲線で、各分岐の Γ 点における波動関数の性質をエネルギーの低いものから順に示すと次のようになっている。

| | | |
|------|---|------------------|
| 1 番目 | Te-5s | (Γ_1^+) |
| 2 番目 | Te-5s | (Γ_4^-) |
| 3 番目 | Te-5 p_z | (Γ_3^+) |
| 4 番目 | Cr-3 d , Te-5 p の面内での bonding state | (Γ_5^+) |
| 5 番目 | Cr-3 $d_{3z^2-r^2}$ | (Γ_1^+) |
| 6 番目 | c 面内に広がりを持つ Cr-3 d 軌道 | (Γ_5^+) |
| 7 番目 | c 面内に広がりを持つ Te-5 p 軌道 | (Γ_6^-) |
| 8 番目 | c 面内に広がりを持つ Cr-3 d 軌道 | (Γ_6^+) |

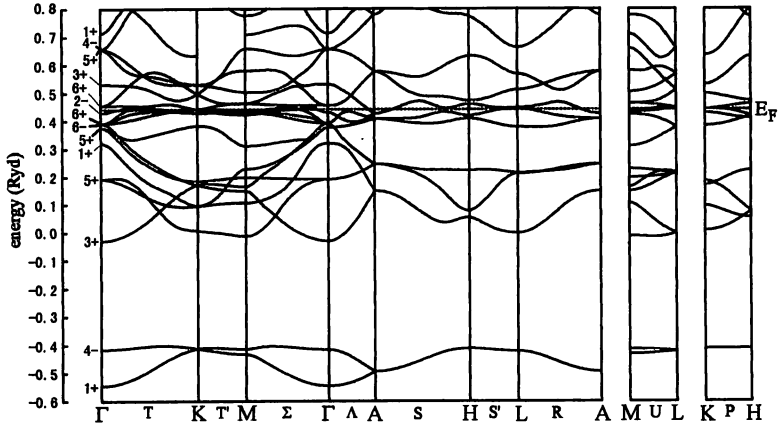


図 2(a) CrTe の非磁性バンドの分散曲線

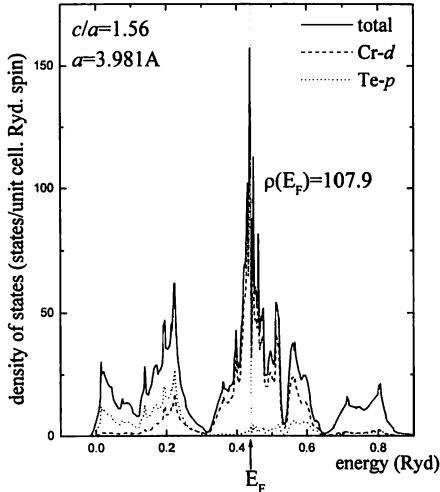


図 2(b) CrTe の非磁性状態の状態密度

- | | | |
|-------|--|------------------|
| 9 番目 | Te- $5p_z$ | (Γ_2^-) |
| 10 番目 | c 面に広がりを持つ Cr- $3d$ 軌道 | (Γ_6^+) |
| 11 番目 | Cr- $3d_{3z^2-r^2}$ | (Γ_3^+) |
| 12 番目 | Cr- $3d$, Te- $5p$ の面内での anti-bonding state | (Γ_5^+) |
| 13 番目 | Te- s | (Γ_4^-) |
| 14 番目 | Cr- s , Te- s | (Γ_1^+) |

縮退度は、 Γ_1^+ , Γ_2^- , Γ_3^+ , Γ_4^- が一重縮退、 Γ_5^+ , Γ_6^+ , Γ_6^- が二重縮退となっている。強磁性状態の状態密度を図 3 に示す。図 2 (b) との比較から明らかなように、強磁性状態のバンドは非磁性状態のスピンの縮退したバンドの単なる rigid な分裂では記述できな

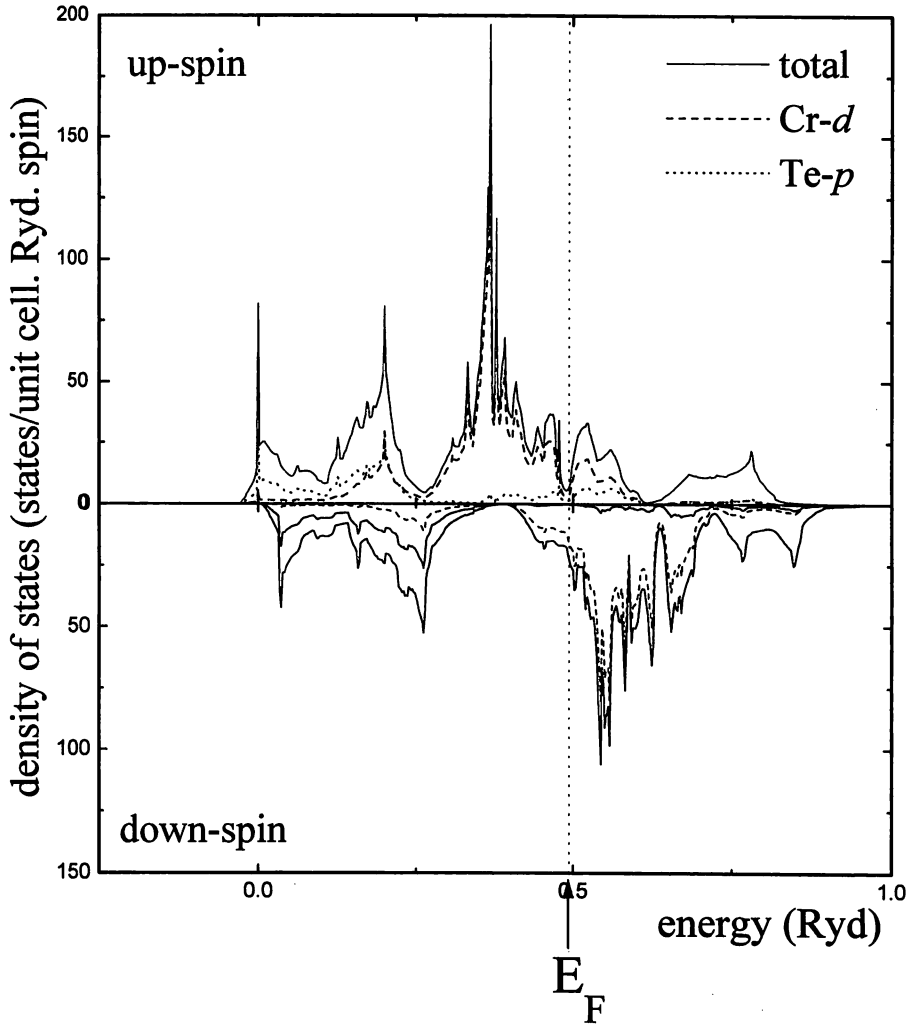


図3 CrTe の強磁性状態の状態密度

い。部分状態密度に示されたように、Crの d バンドが大きな exchange splitting を示し、Teの p, s -バンドの exchange splitting は僅かである。磁気モーメントは主としてCr-site から生じ、Te-site にはCrのモーメントと逆向きに僅かなモーメントが誘起されている。計算によるモーメント ($3.16 \mu_B$) は測定値 ($2.5 \mu_B$) よりも大きくなっている。Cr- $3d$ の状態密度のピーク位置はフェルミ・レベル以下 0.095 Ryd (1.29 eV) にあり、光電子分光スペクトルピークの位置⁹⁾ 1.3 eV と良く対応している。

3.2 全エネルギー

第4図にF, AF, N状態の全エネルギーの計算結果を示す。この図から、3つの状態の中で強磁性状態が格子定数 a の広い範囲にわたって最も安定であることが分る。F状態で

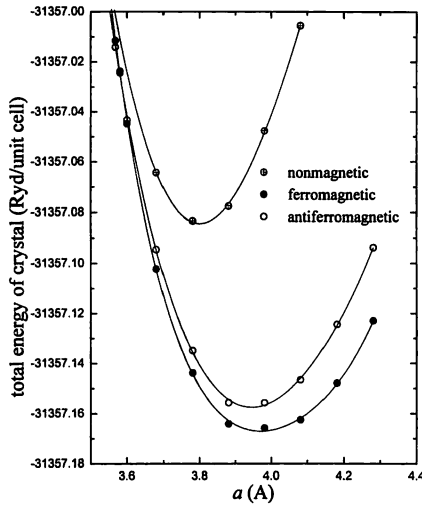


図4 CrTe の強磁性，反強磁性，非磁性状態における全エネルギーの a による変化

の最小エネルギーを与える a の値は $a_0=3.97\text{Å}$ で，これが CrTe の低温における格子定数の実測値 $a=3.981\text{Å}$ と非常に良い一致を示している。今回の計算結果は，以前の LAPW 法によるバンド計算で得られた $a_0=4.181\text{Å}$ と比べると，かなり改善されている。F 状態と AF 状態のエネルギー差は a が a_0 より小さくなるにつれ次第に減少して， $a\sim 3.581\text{Å}$ で両エネルギー曲線は交差し， $a<3.581\text{Å}$ では AF 状態の方が F 状態より僅かにエネルギーが低くなっている。このことから，CrTe では a の減少（体積の減少）に伴って強磁性状態から反強磁性状態に転移することが期待される。即ち，圧力誘起磁気相転移の可能性があり，実験的に確認されることを期待している。

強磁性状態のエネルギー曲線は格子定数 a の関数として次のような四次の多項式でフィットできる： $E=E_0+a_2(a-a_0)^2+a_3(a-a_0)^3+a_4(a-a_0)^4$ ，ここで $a_0=3.97$ ， $E_0=-31357.17$ ， $a_2=0.471$ ， $a_3=-0.575$ ， $a_4=1.686$ である。Electronic pressure P は体積を V とすると $P=-\partial E/\partial V=-0.247a^{-2}\partial E/\partial a$ の関係から a の関数として見積もることができる。 P と a の関係を第 5 図の挿入図に示す。この結果から強磁性から反強磁性への転移をおこす P は約 40 GPa と見積もられる。

3.3 磁気モーメントの圧力効果

バンド計算から得られた強磁性状態の磁気モーメントを格子定数 a の関数として図 5 に示す。全磁気モーメント，Cr-site のモーメント，Te-site のモーメントがそれぞれ示されている。磁気モーメントは主として Cr-site から生じているが，Te-site にも僅かなモーメントが Cr のものと逆向きに誘起されていて，これは Cr の $3d$ 軌道と Te の p 軌道間の混成によるものである。図に示されたように，磁気モーメントの大きさは a の減少即ち圧力の増加と共に急激に減少している。 $a=a_0$ でのモーメントの値は $3.16\mu_B$ で，実測による

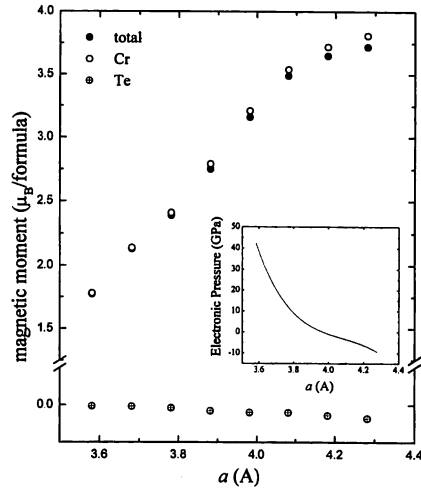


図5 CrTe 強磁性状態における磁気モーメントの a による変化

飽和値 $2.5\mu_B$ より大きめであるが、LAPW 法で得られた磁気モーメント $3.59\mu_B$ に比べてかなり実測値に近くなっている。

Bulk Modulus は $B = -dP/d \ln V$ で定義され、compressibility κ は $\kappa = 1/B$ 、magnetic moment の reduction rate は $k_M = -\partial \ln M / \partial P$ で定義される。これらの諸量は計算により $B = 405.4 \text{ kbar}$ 、 $\kappa = 2.43 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ 、 $k_M = -4.21 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ と得られた。鹿又等の測定では $k_M = -12 \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$ である。

4. CrSe, CrS の電子状態と圧力効果

CrSe, CrS についても非磁性状態、強磁性状態、反強磁性状態に対するバンド計算を格子定数 a を変えて行った。各状態に対する全エネルギーを格子定数 a の関数として示したものが図 6(a)、図 7(a) である。図 6(b)、図 7(b) にバンド計算から得られた磁気モーメントを格子定数 a の関数として示す。CrSe では反強磁性状態における平衡の格子定数は $a_0 = 3.584 \text{ \AA}$ で、三つの状態の中で反強磁性状態が最低のエネルギーを示す。従って CrSe は CrTe と異なって反強磁性状態が最も安定で、このことは実験結果と一致している。 $a < a_0$ に対しても常に反強磁性状態のエネルギーが他の状態のエネルギーより低く、圧力誘起相転移はおこらない。しかし、 a を a_0 より増加させると強磁性状態の方が反強磁性状態より安定になることを示している。CrS も CrSe と同様の傾向を示している。CrSe, CrS では格子定数が平衡値 a_0 より大きくなると強磁性状態の方がエネルギーが低くなっている。このことは負の圧力により反強磁性から強磁性へうつる可能性を示していると思われる。

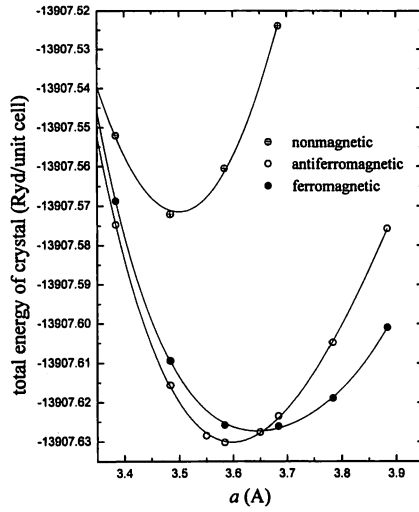


図 6 (a) CrSe の強磁性、反強磁性、非磁性状態における全エネルギーの a による変化

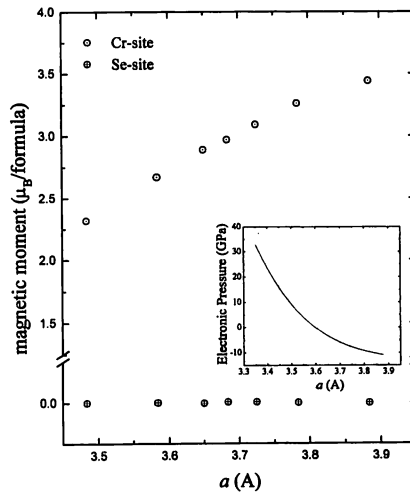


図 6 (b) CrSe の反強磁性状態における磁気モーメントの a による変化

5. ま と め

本論文では、クロムカルコゲナイドの非磁性、強磁性、反強磁性状態の各状態に対して格子定数 a を変化させて、それぞれの a で FLAPW 法を用いてバンド計算を行った。その結果、CrTe でエネルギーの最小を与える状態は強磁性状態で、 $a = 3.97$ Å と得られた。この値は、格子定数の測定値 $a = 3.981$ Å と大変良く一致している。さらに、格子定数を小さくしてゆくと強磁性と反強磁性のエネルギー曲線が交差する。この事から圧力誘起磁気相転移が期待され、その転移圧力は ~ 40 GPa と見積もられた。

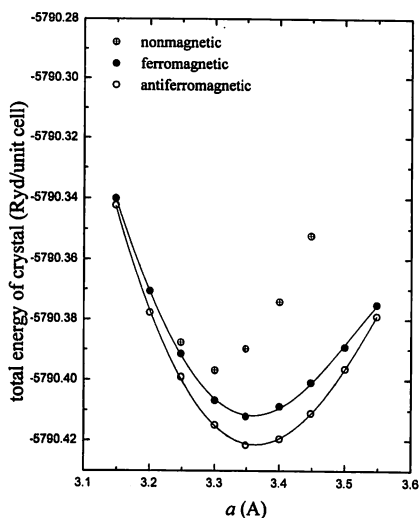


図 7(a) CrS の強磁性, 反強磁性, 非磁性状態における全エネルギーの a による変化

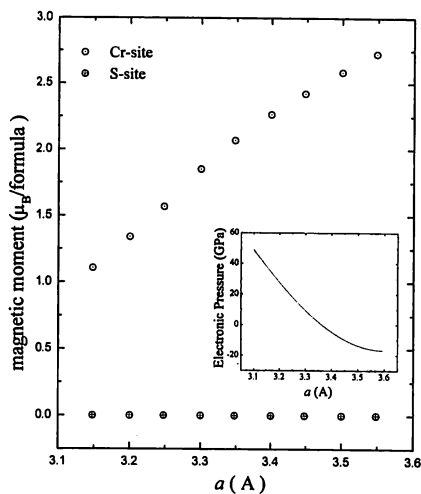


図 7(b) CrS の反強磁性状態における磁気モーメントの a による変化

CrSe, CrS は共にエネルギー最小を与える状態は反強磁性状態であり, 格子定数を小さくしてもエネルギー曲線の交差は起こらない。したがってこれらの物質では圧力誘起磁気相転移は期待できない。

参考文献

- 1) K. Motizuki: J. Magn. Magn. Matter. **70** (1987) 1.
- 2) j. Dijkstra, H. H. Weiering, C. F. van Bruggen, C. Haas and R. A. de Groot: J. Phys.

- Condens. Matter **1** (1989) 9141.
- 3) T. Kaneko et al: private communication.
 - 4) T. Kanomata et al: private communication.
 - 5) V. A. Shanditsev, L. F. Vereshchagin, E. N. Yakovlev, N. P. Grazhdankina and T. I. Alaeva: Sov. Phys. Solid State **15** (1973) 146.
 - 6) M. Takagaki, T. Kawakami, N. Tanaka, and K. Motizuki: J. Phys. Soc. Jpn. **67** (1998) 1014.
 - 7) O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist: Phys. Rev. B **13** (1976) 4274.
 - 8) K. Shimada, T. Saitoh, H. Namatame and A. Fujimori: Phys. Rev. B **53** (1996) 7673.

Electronic Structure and Pressure Effect on NiAs-type Chromium Chalcogenides

Takuya KAWAKAMI, Norikazu TANAKA and Kazuko MOTIZUKI

Department of Applied Physics

Faculty of Science

Okayama University of Science

Ridai-cho 1-1, Okayama 700-0005, Japan

(Received October 5, 1998)

The electronic band calculation of NiAs-type Cr-chalcogenides (CrTe, CrSe, CrS) is performed for non-magnetic (N), ferromagnetic (F) and antiferromagnetic (AF) states by using the full potential linearized augmented plane wave (FLAPW) method, and the pressure effect (volume effect) on the electronic structure is studied. By comparing the total energies of N, F and AF states calculated as a function of volume, we discuss a possibility of pressure-induced magnetic phase transition in CrTe, CrSe and CrS.