

平成21年3月31日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19540379

研究課題名（和文） 反転対称性の破れた強相関電子系のフェルミ面と二重空間群による対称化の理論的研究

研究課題名（英文） Theoretical studies on Fermi surface of noncentrosymmetric strongly correlated electron system and symmetrization with double space group

研究代表者

山上 浩志 (YAMAGAMI HIROSHI)

京都産業大学・理学部・教授

研究者番号：20239867

研究成果の概要：固体の電子構造は、原子が周期的に並び、外殻軌道にある電子が重なり合うことから、エネルギーバンドを形成する。固体の空間反転対称性が破れた場合は、磁気的性質がなくても電子のもつスピン状態が分裂する。そのような特殊な状態を理論的に考慮して、反転対称性の破れた化合物の電子構造を第一原理計算できる相対論的バンド理論を構築した。いくつかの反転対称性の破れた化合物において、「金属の顔」であるフェルミ面の形状が角度分解光電子分光の実験で測定されたので、その特徴を理論計算から初めて解明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,700,000	510,000	2,210,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性 II

キーワード：バンド構造、フェルミ面、反転対称性、セリウム化合物

1. 研究開始当初の背景

空間反転対称性をもたない反強磁性セリウム化合物 CePt_3Si や CeTX_3 (T: 遷移元素、X: シリコン, ゲルマニウム) および強磁性ウラン化合物 UIr において超伝導状態が観測されて、国内外で理論と実験において勢力的な研究が進められている。常圧の下で、 CePt_3Si は電気抵抗や比熱において超伝導状態を表す特有な温度変化を示し、それ以外

の化合物は圧力下で超伝導現象が出現する。

正方晶の結晶構造をもつ[001]方向に反転対称性をもたない(破れた) CePt_3Si や CeTX_3 では、Rashba 項と呼ばれるスピン・軌道相互作用のために、超伝導ギャップ関数が、従来の反転対称性をもつ超伝導と異なり、1重項と3重項の両方の成分をもつことが示唆されている。さらに、微視的なプローブとして ^{195}Pt -NMRの実験が CePt_3Si に対して行わ

れ、反強磁性と超伝導の共存状態が観測され、さらに、縦緩和時間 T_1 に対する $1/T_1T$ の温度 T の変化がほとんどの重い電子系の超伝導で観測される T の 3 乗法則に従わないことが報告されている。それらの超伝導現象を微視的な立場で解き明かすためには、フェルミ面上で形成される超伝導状態のクーパー・ペアーの形成とその対称性を現実の結晶空間対称性を考慮して理論的に研究することが必要である。

スピン・軌道相互作用は、相対論的ディラック方程式の中に含まれる相対論的効果の一つで、電子のスピン角運動量と軌道角運動量を同時に回転させたとき不変になるような形をもつ。固体の電子構造に対するスピン・軌道相互作用の影響は、(1) 空間群の既約表現の減少、つまり低対称化し、(2) 全角運動量に関連した状態を分裂させ、(3) 時間反転と空間反転に関連する時空間反転対称性の破れに伴ったスピン状態の分裂を生み出す。

本研究では、空間反転対称性をもたないさまざまな磁性化合物のフェルミ面の形状や電子構造の特徴を第一原理計算より定量的に計算できる“拡張した相対論的スピン分極バンド理論”の構築を目的とする。この理論計算により、フェルミ面に関する基礎物理量の定量的なデータを求めることができる。

2. 研究の目的

空間反転対称性をもたないさまざまな磁性体のフェルミ面の形状や電子構造の特徴を第一原理計算より定量的に計算し、かつそのフェルミ面の形状など求めることができる“拡張した相対論的スピン分極バンド理論”の構築を目的とする。この理論計算により、フェルミ面上で形成される超伝導状態のクーパー・ペアーの量子状態とその対称性を現実の結晶空間対称性を考慮した微視的な立場で探査することができる。実際の反転対称性の破れた化合物のフェルミ面を計算することにより、基礎物性の定量的なデータを求め、物質に依存した多体効果による超伝導理論の研究にも貢献するものと考えられている。

3. 研究の方法

本年度の研究として以下の点を実施する計画である。

(1) 空間反転対称性の破れた非磁性化合物の相対論的波動関数を計算するために、空間反転対称性から要請される相対論的行列要素の構造を明らかにする。

(2) この研究での基礎となるバンド理論は相対論的平面波を基底関数として展開されているので、相対論的平面波がもつ二重空間群の対称性を調べる。

(3) いくつかの反転対称をもたない化合物を用いて、その一般則を求める。以前作成した“相対論的LAPW法”のプログラムを応用して、反転対称性のない化合物に適応できるように、そのプログラムを拡張する。

(4) エネルギー固有値や電荷や磁化密度の計算はそれに対応したインターフェイスとサブルーチンを作成する。

(5) CeIrSi₃ など反転対称性のない超伝導体およびその参照物質であるLaPt₃Siの電子構造の計算を実行する。その場合に、非磁性化合物としてスピンを分極させずに計算する。バンド構造やフェルミ面の形状などを実験結果と比較して計算結果を検証する。これにより、理論の検証と作成したプログラムの信頼性を調べる。

(6) フェルミ面の形状を3次元の作図で表示する。さまざまな化合物のフェルミ面を計算に、フェルミ面の形状および対称性についての物質依存性を調査する。

プログラムの開発やバンド構造およびフェルミ面の数値計算のために、数値計算用ワークステーションなどを購入して研究を推進する。

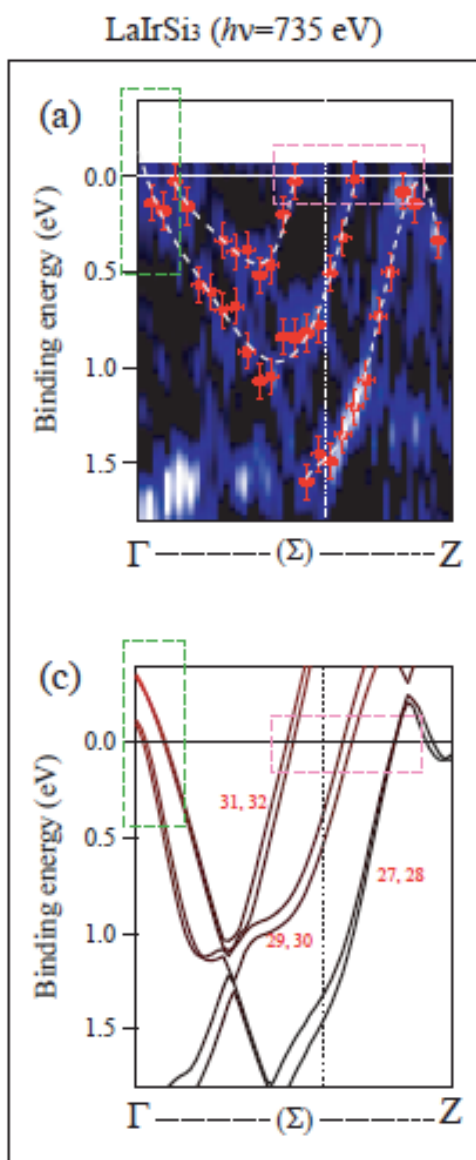
4. 研究成果

(1) 相対論的 LAPW 法の行列要素は、2重空間対称性をもつアップスピンとダウンスピンの 2×2 の行列成分が基本になっている。その 2×2 の行列要素を単位として、行列要素は第一ブリルアン・ゾーン内のある波数を加えられた逆格子でさらに展開されている。したがって、その展開の個数倍の行列要素で定義される。反転対称性が破れている場合には、原子の位置に関する“構造因子”が複素数になる。そのために、逆格子に対する対角項の 2×2 の行列の中で有限の大きさの非対角項が存在するようになる。相対論的 LAPW 法では、この構造がアップスピンとダウンスピン間の縮退をほどく直接的な効果になっている。その非対角項の成分の大きさが分裂の大きさに影響を与えるので、その分裂の大きさは構造因子の反転対称性の破れの度合い、つまり非中心性の強さが大きくなるような原子位置や電荷で制御することができる。

(2) 相対論的 LAPW 法では、反転対称性のある非磁性の化合物のバンド構造を計算するときは、スピナップとスピンドアウンの状態の縮退を考慮して、片方しか計算しないように工夫がされていた。反転対称性ない場合は、磁性化合物の場合と同様にすべてのスピン状態を計算するように拡張すればよいことがわかる。複素数の構造因子を含めてそのような計算ができるように、相対論的 LAPW 法

のプログラムの拡張を行った。

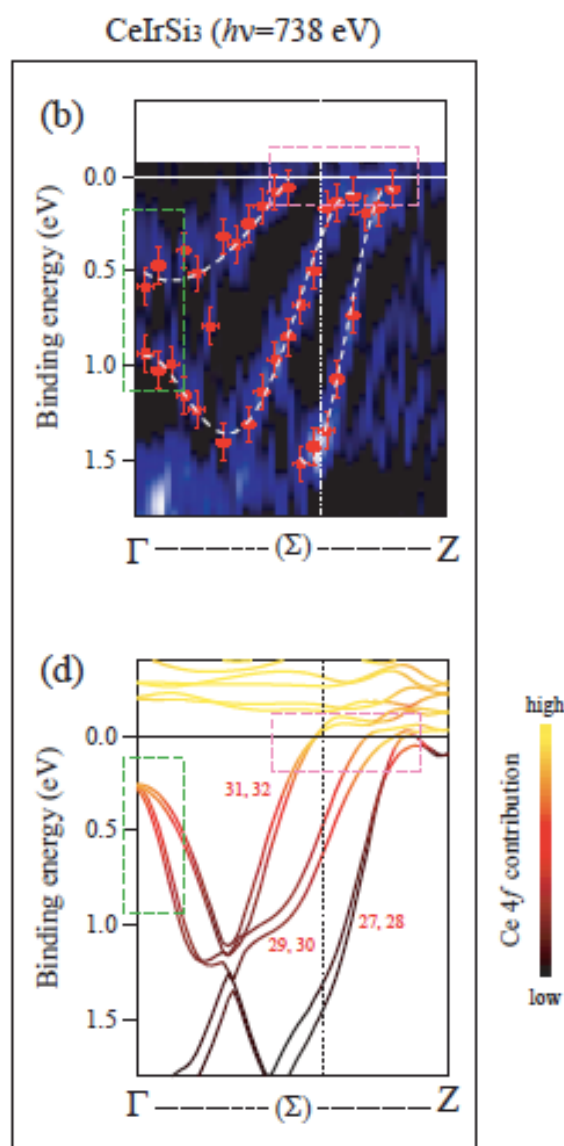
(3) CeIrSi₃ は空間反転対称性のないセリウム化合物で、電気抵抗測定、磁化測定、ド・ハース-ファン・アルフェン効果のフェルミ面研究が行われ、高圧下で超伝導状態が観測されている。Spring8 の軟X線ビームライン BL23SU を用いた角度分解光電子分光測定により、CeIrSi₃ と 4f 電子をもたない参照物質 LaIrSi₃ のバンド構造とフェルミ面が観測された。下の図は LaIrSi₃ の結果で (a) は角度分解光電子分光の測定結果であり、(c) は本研究で拡張した相対論的 LAPW 法による理論計算である。どちらも波数が Γ 点から Z 点の対称軸上で eV のエネルギー単位で示されている。エネルギーの原点をフェルミエネルギーに取っている。



計算で得られた分散は定性的に実験の分散をよく説明している。(c) の計算は、反転対称性がないために、分裂したバンドが存在

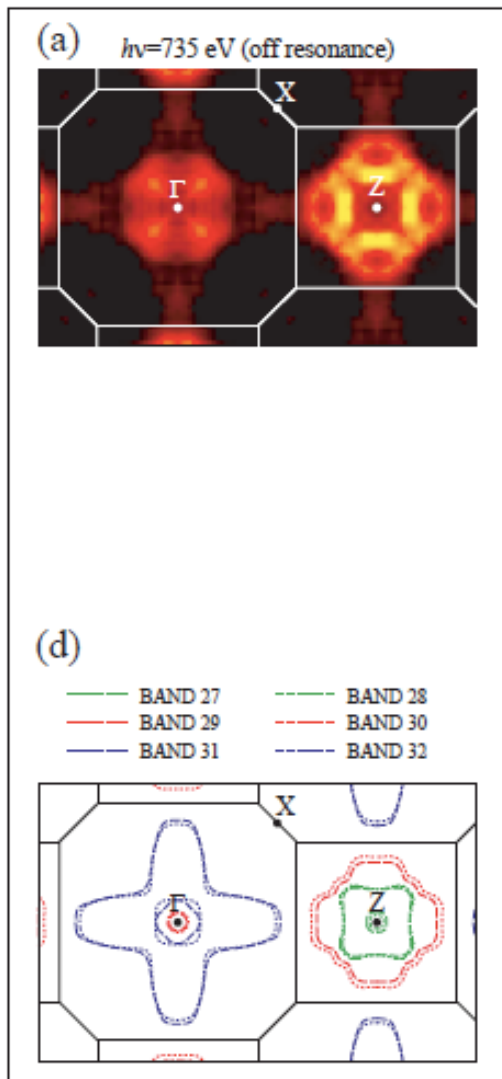
することがわかる。しかしながら、(a) の実験では分裂したバンドを識別できるだけの分解能がないために、平均化したバンド分散が観測されている。実験でのフェルミエネルギーを横切るバンドの個数や位置は理論計算で予測したものと定量的に一致している。(c) では価電子の底から数えたバンド指数が示されている。バンド 31 とバンド 32 が定量的なずれがあるが、他のバンドは定量的にも一致していることがわかる。計算から、バンド指数 27 から 32 までのバンドはイリジウムの 5d 電子から形成されたものである。

一方、CeIrSi₃ の測定結果 (b) と理論計算結果 (d) が次の下の図で示されている。まず、理論計算の (c) LaIrSi₃ と (d) CeIrSi₃ の比較から、4f 電子が 1 個加わったことによるバンド構造の変化がわかる。バンド 31 とバンド 32 が押し下げられ、 Γ 点まわりのバンドがフェルミエネルギーの下へ

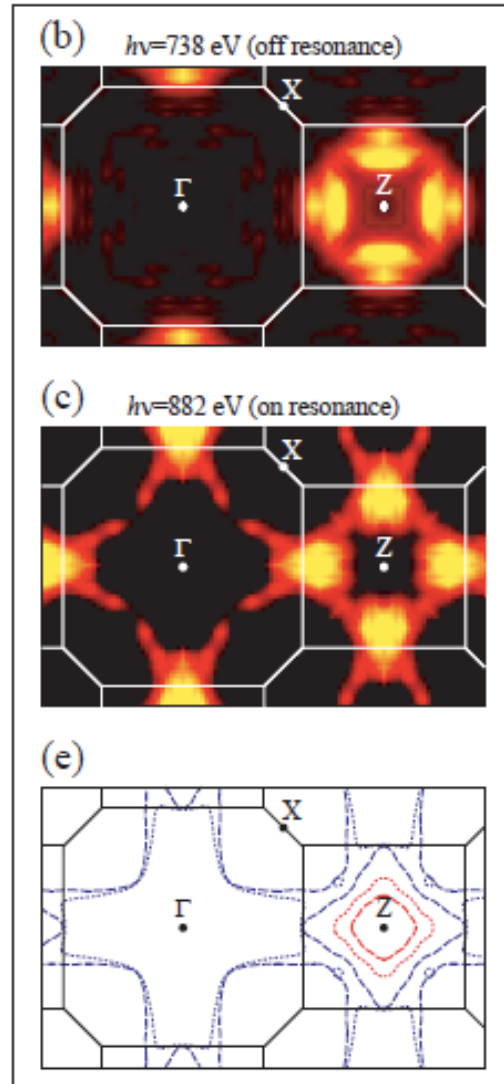


移動している。さらに、他のバンドのフェルミ準位を切っている場所は少し移動して、フェルミエネルギー近傍の波数に対するバンドの傾きが大きくなっている。これは電

LaIrSi₃



CeIrSi₃



子の有効質量が増加したことに対応している。その原因は 4f バンドがフェルミ準位直上に移動したためと考えられる。(d)の理論計算では、4f 電子からの強度を色づけした。黄色は 4f 電子の強度が強く、弱くなるにつれて赤色から黒に変化する。(d)の図より、フェルミエネルギーより高い位置に 4f バンドが存在し、フェルミエネルギーより低い 0.0eV から 1.0eV までの広い範囲で 4f 成分が混じり込んでいることがわかる。(b)と(d)の比較から、フェルミエネルギーを切っているバンドの様子はよく対応している。LaIrSi₃ の場合と同じように、CeIrSi₃ のバンド 3 1 とバンド 3 2 に分散の変化が見られる。

次に、LaIrSi₃ の角度分解光電子分光スペクトルから解析したフェルミ面の形状を (a) に、そして CeIrSi₃ のフェルミ面を (b) と (c) に描いている。(b) と (c) は同じ Brillouin・ゾーンでの CeIrSi₃ のフェルミ面であるが、光の入射エネルギーを変えることにより、4f 電子の強度を強めることができる。(c)の方が(b)よりも 4f 電子に起因したフェルミ面を観測している。(d)に理論計算から求めた LaIrSi₃ のフェルミ面の形

状、(e)には CeIrSi₃ のフェルミ面の形状を作図した。LaIrSi₃ の実験結果 (a) と理論結果 (d) を比較すると、バンド 3 1 とバンド 3 2 から由来するフェルミ面以外は対応した形状が存在する。バンド 3 1 とバンド 3 2 は非占有状態の 4f 電子の成分が含まれているので、角度分解光電子スペクトルの強度が減少したために起こったものと考えられている。CeIrSi₃ の実験結果 (b) (c) と理論結果 (e) との比較を行うと、Z 点まわりのいくつかのフェルミ面は区別することは難しいが、それぞれに対応するフェルミ面が存在することがわかる。

本研究で計算した LaIrSi₃ と CeIrSi₃ のフェルミ面の形状は 4f 電子の占有により異なったフェルミ面を持ち、かつ理論で予測するように 4f 電子に寄与したフェルミ面の観測が入射エネルギーを変えることにより確認できている。この CeIrSi₃ は、他の磁性セリウム化合物の一般的な性質と異なり、4f 電子がバンドを形成してフェルミ面に関与していることがわかった。フェルミ面の情報は超伝導状態を研究するための基礎物理量である。そのために、CeIrSi₃ の超伝導状態は 4f 電子の寄与を考慮した

ものでなければならぬと考えられる。
反転対称性の破れた場合に拡張した相対論的スピン分極バンド理論は、実際に測定されたフェルミ面を解釈できることが示された。

(4) 重い元素を含まない化合物でも反転対称性が破れた化合物が存在する。本研究で拡張したバンド理論をもちいて、ZnO と FeSi および CoSi の空間反転対称性のない化合物のバンド構造やフェルミ面の計算を実行した。

最近、この3つの化合物に対して角度分解光電子分光法の測定が行われたために、バンド分散の詳細について計算し、理論との比較・検討が急務となった。

(a) ZnO は酸素(O)の2pのバンドと亜鉛(Zn)の伝導バンド間にギャップの開いた絶縁体である。局所密度近似の計算で得られた酸素2pの価電子バンド構造は実験で観測された角度分解光電子スペクトルの分散を説明する。計算結果のバンド幅は測定結果よりも狭いが、一定の自己エネルギー補正を考慮すると定量的に一致したバンド構造が得られることがわかった。

(b) FeSi は近藤絶縁体に関する研究で知られている化合物である。角度積分型の光電子分光法の初期の実験において、近藤共鳴ピークと考えられる温度変化が観測され、狭いバンドと電子相関効果、モデル多体計算などで近藤半導体(絶縁体)が議論された。最近の角度分解光電子分光で、FeSi の電子構造は半導体的であり、価電子帯のバンド構造は計算結果から予測されたバンド分散をもつことが明らかになった。さらに、金属的な CoSi のバンド構造の計算結果は角度分解光電子スペクトルを非常によく説明する。つまり、近藤半導体と言われる FeSi や CoSi は「バンド描像」が成り立つ物質群であると言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① H. Yamagami (11、8番目), Pressure-Induced Superconductivity in Antiferromagnet CePd5Al2, Journal of the Physical Society of Japan, 77, 2008, 043701, 査読有
- ② H. Yamagami (9、9番目), Direct Observation of Dispersive Kondo Resonance Reaks in a Heavy-Fermion Syatems, Physical Review Letters, 100, 2008, 176402, 査読有
- ③ H. Yamagami, D. Aoki, Y. Haga and Y.

Onuki, Electronic Band Structure and Fermi surface of Heavy-Fermion Neptunium Superconductor NpPd5Al2, Journal of the Physical Society of Japan, 76, 2007, 083708, 査読有

[学会発表] (計6件)

- ① 山上浩志, 軟X線光電子分光法によるf電子系化合物のフェルミ面、新学術研究会、平成21年3月9日、東京大学物性研究所
- ② Hiroshi Yamagami, Fermiology of f-electron systems based on soft x-ray photoemission spectroscopy and band calculation, Joint Workshop on Heavy Fermion Systems 2008, 平成20年10月3日、Sungkyunkawan, Korea
- ③ 山上浩志, 軟X線光電子分光法とバンド理論によるf電子系価棒物のフェルミオロジー、物性研究所短期研究会、平成20年7月24日、東京大学物性研究所
- ④ 利光孝文, 角度分解共鳴光電子分光によるCeIrSi3、LaIrSi3の電子構造の研究、第63回年次会、平成19年3月23日、近畿大学
- ⑤ 利光孝文, 角度分会光電子分光によるCeIrSi3の電子構造、日本物理学会第62回年次会、平成18年9月21日、北海道大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山上 浩志 (YAMAGAMI HIROSHI)
京都産業大学・理学部・教授
研究者番号：20239867

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

利光孝文 (TOSHIMITU TAKAFUMI)
京都産業大学・理学研究科・修士