

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400379

研究課題名(和文) 強相関化合物におけるf電子の局在・非局在転移近傍の一粒子描像に関する研究

研究課題名(英文) Investigation on the duality nature of f-electron systems in the strongly correlated compounds

研究代表者

眞榮平 孝裕 (MAEHIRA, TAKAHIRO)

琉球大学・理学部・教授

研究者番号：20372807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：遍歴と局在の2重性は強相関電子系の持つ本質的な問題である。本研究では2重性を本質的に内在するセリウムを研究対象に選び、典型的な希土類化合物を解析するとともに2重性が関与する物性現象を明らかにすることを目的とした。 $-Ce$ のフェルミ面を、局所密度近似を基礎とした相対論的バンド計算法により明らかにした。得られたフェルミ面はホール面と電子面がそれぞれ1枚ずつで形成されており開軌道は存在しない。この結果は高磁場磁気抵抗の実験結果と矛盾しない。また、ユーロビウム(Eu)化合物、 $EuGa_4$ 、 $EuBi_3$ 、 $EuPd_3$ 、 $EuRh_2$ 、 $EuIr_2$ についても電子構造を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The duality nature of the f electrons, i.e. itinerant or localized, is an essential issue of the strongly correlated f electron systems. The purpose of the present project is to investigate the physical properties arising from the duality nature of the f electrons in rare earth compounds. We derive the Fermi surface for  $-Ce$  by a relativistic linear augmented plane wave method within the framework of a local-density approximation. The Fermi surfaces thus obtained are composed of an hole sheet and an electron sheet, all of which have no open orbits. The Fermi surface topology is consistent with the experimental results for the high-field magnetoresistance. We have also studied the physical properties arising from the itinerant or localized nature of the f electrons in other europium compound like  $EuGa_4$ 、 $EuBi_3$ 、 $EuPd_3$ 、 $EuRh_2$ 、 $EuIr_2$ .

研究分野：数物系科学

キーワード：相対論的バンド計算 f電子系 電子相関 磁性 j-j結合 希土類化合物 アクチニド化合物 遍歴・局在

## 1. 研究開始当初の背景

一般にセリウム金属は、周期表の如何なる系列の金属よりも数多くの結晶構造をとることが知られているが、そのなかでも Ce の特異性は際立っている。Ce は大きな熱膨張係数を持っているが、固体相の一つである  $\alpha$ -Ce (面心立方晶) においては、温度減少とともに 20% も体積が大きく収縮する。また、 $\gamma$ - $\alpha$  転移として知られる価数転移では、結晶の対称性を保ちながら Ce の価数が不連続に跳ぶ一次転移を示す。このような特異な変化の原因は、主にバンド計算において、Ce 金属の 4f 電子の金属結合に関係した遍歴と局在の拮抗として議論されている。電子の遍歴と局在の拮抗は、磁性の発現と密接に関連しているが、局在性が強まるにもかかわらず磁性が発現しないという理由が理解されない。これは、物性物理の基本的な問題のほずであり、それに関する  $\alpha$ -Ce の重要性を認識し、強相関電子系の観点から新たな光を当て、解決する必要がある。本研究を遂行する上で、強い電子相関に起因する計算の困難は予想されるが、このような基本的な問題の解明を図ることは、バンド理論にとって大いなる挑戦でもある。

## 2. 研究の目的

遍歴と局在の 2 重性は強相関電子系の持つ本質的な問題である。本研究では、2 重性を本質的に内在する単体セリウムを研究対象に選び、2 重性の起源を明らかにするとともに、典型的なセリウム化合物における 2 重性が関与する物性現象を明らかにすることを目的とする。単体セリウムは、 $\gamma$  相から  $\alpha$  相へ変化する際、結晶構造は変えないが 20% もの体積変化を伴うことが知られている。相変化による 4f 電子の局在性と遍歴性が強く示唆されているが、単結晶育成の困難さから理論・実験ともに決定的な理解には至っていない。そこで、相対論的バンド理論を基に微視的模型を構築し、f 電子の局在性と遍歴性の拮抗に起因した特異な現象の統一的描像への到達を目指す。

## 3. 研究の方法

(1)  $\alpha$ -Ce、 $\gamma$ -Ce および希土類 Eu 化合物に対するエネルギーバンド計算の実行

f 電子系に対しては、これまで局所密度近似に結晶場効果を組み込んだ方法を開発してきたが、 $\alpha$ -Ce および  $\gamma$ -Ce に対して、この LDA+CEF 法によるエネルギーバンド計算を実行し、電子構造を決定する。

局在化合物に対するアプローチである第 1 原理バンド計算法では、LDA+U に代表されるようにパラメータを導入し実験結果の説明を行うが、完全な第 1 原理計算法としては不満が残る。そこで、新たな試みとして Eu の f 電子が局在的でフェルミレベル近傍への寄与がほとんど無いと考えれば、Eu とイオン半径が同じで、f 電子がフェルミレベル近傍に存在しない原子を Eu の仮想原子として第 1 原理計算を実行し、フェルミレベル近傍の電

子状態を調べた。

(2) 微視的模型のパラメータの決定

バンド計算から得られた電子構造を基に、フェルミレベル近傍のバンド分散を再現するように微視的模型を構築する。モデルは、電子の遍歴性をもたらすホッピング項、局在性に関わるクーロン相互作用項と結晶場項から成る。ホッピング項に対しては、強束縛近似によって電子軌道間の跳び移り積分を求め、その値はバンド計算の電子構造を再現するように決定される。

(3) モデルの数値的研究

微視的模型を用いて解析を進めていく。その際、二つの相補的な手法を活用する。すなわち、扱うサイズは小さくなるが電子相関効果を正確に取り入れることのできる厳密対角化法と、大きなサイズを扱えるが電子相関効果は近似的に取り入れる平均場近似法である。これらをうまく組み合わせ、f 電子の遍歴・局在状態とその秩序構造を系統的に明らかにする。

(4) モデルの解析的研究

(3) の数値的研究と同時に、解析的手法による研究にも着手する。数値計算は、計算機誤差あるいは統計誤差の範囲内においては原理的に正しい答を与えてくれるが、多くの場合、取り扱うクラスターサイズに限界がある。それとは相補的に、摂動論的な考えでもモデルを解析する必要がある。

## 4. 研究成果

当初、解析に選択した  $\alpha$ -Ce、 $\gamma$ -Ce 以外に、新しく合成されたユーロビウム (Eu) 化合物を解析に加えた。今回、琉球大学磁性研究グループにより、希土類元素 Eu 化合物の純良単結晶育成に成功した。Eu を含む化合物は温度や圧力などの外部パラメータで価数が変化しやすく、2 価の磁性状態から 3 価の非磁性状態へと変化することが報告されている。2 価の状態は強磁性または反強磁性的な磁気状態が実現する。他方、3 価の状態は重い電子状態が実現することが示唆されており、両物性共に 4f 電子が関与していることが示唆されているがそのメカニズムは理解されていない。重い電子と磁性の関係は、遍歴と局在という 2 重性の根本的問題に直結している。新たに合成された  $\text{EuBi}_3$  は、価数は 2 価で反強磁性体を示し、de Haas-van Alphen (dHvA) 効果の実験からは複数のフェルミ面の存在が予想された。局在化合物に対するアプローチである第 1 原理バンド計算法では、LDA+U に代表されるようにパラメータを導入し実験結果の説明を行うが、完全な第 1 原理計算法としては不満が残る。そこで、新たな試みとして次のような方法を提案した。Eu の f 電子が局在的でフェルミレベル近傍への寄与がほとんど無いと考えれば、Eu とイオン半径が同じで、f 電子がフェルミレベル近傍に存在しない原子を Eu の仮想原子とするというものである。そこで仮想原子としていくつか候補があるが、今回は Sr を選択

し、SrBi<sub>3</sub>として第1原理計算を実行し、フェルミレベル近傍の電子状態を調べた。その結果、理論的に求めたフェルミ面は、EuBi<sub>3</sub>のdHvA効果の実験結果を合理的に良く説明した。今回の仮想原子を使った第1原理計算が、f電子が局在性を示す他の化合物について、非常に有効であることがわかった。また、LDAのバンド計算において、f電子を含むΓ<sub>8</sub>とΓ<sub>7</sub>の対称性をもつバンドが予想に反して入れ替わる物質があるが、仮想原子を使った方法は、この困難さを原理的に回避できるので、その点においても非常に強力な解析方法であることがわかった。

さらに価数が時間的・空間的に揺動して、2価と3価の中間の値をとるような化合物群(Ce, Sm, Eu, Ybなど)のうちEuRh<sub>2</sub>およびEuIr<sub>2</sub>の電子構造とフェルミ面を明らかにした。2種類の価数状態が低温で空間的に秩序して規則的に並ぶことによりエントロピーを下げる可能性がある。これは3d電子系では電荷秩序としてよく知られる現象で、3d電子系の場合電荷秩序が起こると電子は局在化するので、系は絶縁体になる。これに対して4f電子系では、もともと伝導バンドにも多くの電子が存在しているので、価数が秩序化しても金属にとどまっている。多くのEu化合物はEuの価数が2価で安定となり、低温で磁気秩序化する。3価のEu化合物に関するフェルミ面の報告は、EuPd<sub>3</sub>のみである。メスバウアーの実験からEuRh<sub>2</sub>とEuIr<sub>2</sub>は3価であると報告されている。

EuRh<sub>2</sub>とEuIr<sub>2</sub>の相対論的バンド計算からフェルミレベル近傍に4f電子によるフラットなバンドが存在することと、フェルミ面はEuの4f電子とRh、Irのd電子がよく混成していることがわかった。参照物質であるLaRh<sub>2</sub>とLaIr<sub>2</sub>のフェルミレベル近傍の電子構造は、Rh、Irのd的なバンドであることがわかった。フェルミレベル近傍の電子構造は4物質ともよく似ていることを確認した。電子比熱係数は、EuRh<sub>2</sub>とEuIr<sub>2</sub>がそれぞれ9.07、6.15 mJ/K<sup>2</sup>・molと通常金属よりは少し大きな値を示した。RhとIrの価電子の成分は、Rhは4d<sup>8</sup>5s、Irは5d<sup>9</sup>と異なるがフェルミ面の形状はよく似ており、参照物質ともに連結したフェルミ面が存在していることを確認した。

#### 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 6 件)

①Ai Nakamura, Tetsuya Takeuchi, Yasutomi Tatetsu, Takahiro Maehira, Hisatomo Harima, Hedo Masato, Takao Nakama and Yoshichika Ōnuki, Fermi Surface Properties of Eu-Trivalent Electronic States with the AuCu<sub>3</sub>-type Cubic Structure., Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 592, 012048, 2014, 6pages.

②Yasutomi Tatetsu and Takahiro Maehira,

The Electronic Structure and Theoretical Analysis of the de Haas-van Alphen Effect in YbSn<sub>3</sub>, Journal of the Physical Society of Japan, 82, 査読有, 034709, 2013.

③ Takahiro Maehira, Eijiro Sakai and Yasutomi Tatetsu, Electronic structures of Plutonium compounds with the NaCl-type monochalcogenides structure, Journal of the Korean Physical Society, 査読有, Volume 63, Issue 3, 809-811, 2013.

④ Yasutomi Tatetsu, Eijiro Sakai and Takahiro Maehira, Electronic property of ThSn<sub>3</sub> in comparison with uranium and transuranium compounds, Journal of the Korean Physical Society, 査読有, Volume 63, Issue 3, 356-358, 2013.

⑤ Yu Hasegawa, Takahiro Maehira and Takashi Hotta, Key Role of Hybridization between Actinide 5f and Oxygen 2p Orbitals for Electronic Structure of Actinide Dioxides, Journal of Modern Physics, 査読有, Volume 4, 1574-1582, 2013.

⑥ Ai Nakamura, Yuichi Hiranaka, Masato Hedo, Takao Nakama, Yasutomi Tatetsu, Takahiro Maehira, Yasunao Miura, Akinobu Mori, Hiroyuki Tsutsumi, Yusuke Hirose, Katsuya Mitamura, Kiyohiro Sugiyama, Masayuki Hagiwara, Fuminori Honda, Tetsuya Takeuchi, Yoshihiro Haga, Kazuyuki Matsubayashi, Yoshiya Uwatoko and Yoshichika Ōnuki, Fermi Surface and Magnetic Properties of Antiferromagnet EuBi<sub>3</sub>, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 82, 124708, 1-6, 2013.

[学会発表] (計 10 件)

①渡部紘幸, 立津慶幸, 眞榮平孝裕, Eu ラーベス相構造の電子構造とフェルミ面, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 7 日, 中部大学.

②大貫惇睦, 仲村愛, 赤嶺拓, 竹内徹也, 立津慶幸, 眞榮平孝裕, 本多史憲, 松林和幸, 上床美也, 辺土正人, 仲間隆男, 強磁性体 EuPd<sub>2</sub> の純良単結晶育成とフェルミ面, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 7 日, 中部大学.

③渡部紘幸, 佐藤竜馬, 池田亘, 立津慶幸, 眞榮平孝裕, YbAl<sub>2</sub> の電子構造とフェルミ面, 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 27 日, 東海大学.

④渡部紘幸, 立津慶幸, 眞榮平孝裕, EuPb<sub>3</sub> と CaPb<sub>3</sub> の電子構造, 日本物理学会 2013 年秋季

大会, 2013年 9月 25日, 徳島大学.

⑤眞榮平孝裕, 渡部紘幸, 立津慶幸,  $\text{EuBi}_3$ と  $\text{SrBi}_3$ の電子構造, 日本物理学会2013年秋季大会, 2013年 9月 25日, 徳島大学.

⑥Yasutomi Tatetsu and Takahiro Maehira, Fermi surfaces of Eu compounds, International Conference on Strongly Correlated Electron System 2013 (SCES2013), (2013.8.8), Japan (Tokyo).

⑦Takahiro Maehira, Yasutomi Tatetsu, Hiroyuki Watanabe and Yu Uehara, Fermi surfaces of  $\text{GdPb}_3$  and  $\text{YPb}_3$ , International Conference on Strongly Correlated Electron System 2013 (SCES2013), (2013.8.8), Japan (Tokyo).

⑧立津慶幸, 眞榮平孝裕, 立方晶系Yb化合物の電子構造, 日本物理学会第68回年次大会, 2013年 3月 26日, 広島大学.

⑨大貫惇睦, 仲村愛, 平仲裕一, 辺土正人, 仲間隆男, 立津慶幸, 眞榮平孝裕, 森晶宣, 三田村勝哉, 三浦泰直, 広瀬雄介, 杉山清寛, 本多史憲, 竹内徹也, 松田達磨, 山本悦嗣, 芳賀芳範,  $\text{EuBi}_3$ の純良単結晶育成と磁性, 日本物理学会第68回年次大会, (2013年 3月 26日, 広島大学.

⑩Takahiro Maehira and Yasutomi Tatetsu, Electronic Properties of Plutonium Compounds with the Cubic Laves Phase Structure, Strongly Correlated Electron Systems 2011(SCES2011), (2011.9.30), Cambridge, UK.

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :

取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者  
眞榮平 孝裕 (MAEHIRA TAKAHIRO)  
琉球大学・理学部・教授  
研究者番号 : 20372807

(2) 研究分担者 ( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号 :