科学研究費助成事業(科学研究費補助金)研究成果報告書

平成24年6月22日現在

機関番号:82108

研究種目:基盤研究(C)研究期間:2009~2011 課題番号:21540372

研究課題名(和文) Ce および Yb 化合物の強相関電子帯構造の第一原理計算

研究課題名(英文) First Principle Band Calculations for Ce and Yb Compounds

研究代表者

柳町 治 (YANAGIMACHI OSAMU)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームユニット・NIMS 特別研究員

研究者番号:60005957

研究成果の概要(和文): 4f 電子系にたいする第一原理バンド計算法を動的平均場理論(DMFT) により発展させた。結晶場分裂、スピン軌道相互作用分裂、 $f^1 \rightarrow f^0$, f^2 仮想励起による交換相互作用を取り入れた。 $AuCu_3$ 型 Ce 化合物(CePd $_3$,CeRh $_3$,CeIn $_3$,CeSn $_3$)への適用を進め、計算ノウハウの蓄積を行なった。近藤温度はほぼ実験結果を再現する。 $CeIn_3$ 以外ではDMFT 計算によるフェルミ面形状は局所密度近似のものと一致した。 $CeIn_3$ ではDMFT の結果がサイクロトロン質量まで含めてDMFT の結果がサイクロトロン質量まで含めてDMFT の結果がサイクロトロン質量まで含めてDMFT の結果がサイクロトロン質量まで含めてDMFT の結果がサイクロトロン質量まで含めてDMFT の結果がサイクロトロン質量を

研究成果の概要(英文): The first principle band calculation method for 4f electron systems is developed based on dynamical mean field theory. The calculations take into account the crystal-field splitting, the spin-orbit interaction and the exchange process of $f^1 \rightarrow f^0, f^2$ virtual excitations. Applications to Ce compounds with the AuCu₃-type structure (CePd₃,CeRh₃,CeIn₃,CeSn₃) are carried out, and calculation know-how's are accumulated. Kondo temperatures of these compounds are reasonable reproduced. The Fermi surfaces are obtained to be almost identical to those of bands calculated by the local density approximation except for CeIn₃. For CeIn₃, experimental results of de Haas-van Alphen effect are reproduced including the results of cyclotron masses.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合 計
2009 年度	1, 700, 000	510,000	2, 210, 000
2010 年度	800,000	240, 000	1, 040, 000
2011 年度	500,000	150, 000	650,000
年度			
年度			
総計	3, 000, 000	900, 000	3, 900, 000

研究分野: 数物系科学

科研費の分科・細目:物理学・物性 II 4303

キーワード:強相関系 バンド計算

1. 研究開始当初の背景

Ce や Yb 等、4f 希土類化合物には高濃度近藤状態や価数揺動状態など、強相関電子系としての性質を示すものが多い。このような系は磁性などに局在した電子としての性質を示すが、他面ではバンド分散など遍歴電子と

しての性質も示す。局在・遍歴性を併せもつ電子系の電子構造を記述するのは極めて難問であった。動的平均場理論(DMFT)が提唱され、強相関電子系の電子状態に対する第一原理的アプローチへの突破口が2005年頃に開かれた[G.Kotliar 他:Physics Today 57

(2004) 53]。当該課題の開始時期には、3d電子系にたいしては様々な局面で DMFT バンド計算の適用が行われていたが、4f電子系への本格的適用は幾つかの困難のために進んでいなかった。本課題はこれらの困難点を克服して、4f電子系に適用可能な DMFT に基づく第一原理バンドk離散の手法の開発と発展を進めることを主な目的とした。

DMFT の発展とともに、Ce 系にもその適用 を進める試みも行われていた。しかしながら、 希土類化合物において重要なスピン軌道相 互作用分裂や結晶場分裂を自己エネルギー に取り入れるには困難点があり、これを取り 入れる段階には進まないでいた。また、近藤 温度を定量的に評価するためにはf0-f1価数揺 らぎに加えてf1-f2揺らぎ媒介による交換相互 作用プロセスも正しく取り入れることが必 須である。このような立脚点のもと、DMFT に現れる補助1不純物問題を解く際に、これ らを取り入れることの可能な NCAf2vc (noncrossing approximation with f² vertex correction)と呼ぶ解法を我々は発展させた。 この方法と LMTO バンド計算法と結びつけ た、LMTO-DMFT プログラムコードを本課 題の開始時に既に開発していた[O.Sakai 他:J.Phys.Soc.Jpn.**76** (2007) 044707]。しか しながら、開発したプログラムは先行例のな いものであるため、適用にあたり自らノウハ ウを蓄積する必要があった。また、DMFT 法 には計算の不安定化を引き起こす様々の要 因があり、新しいタイプの物質に適用する毎 に新たな問題が出現し、その解決を通して進 化を続けているという状況にあった。

AuCus型格子は単純立方格子(sc)の簡単な結晶構造である。その中に高い近藤温度をもっ CeSn₃、常圧では反強磁性転移を示すが加圧により超伝導を示すようになる CeIn₃、特異な磁気励起スペクトルを示す CePd₃、d·バンドと4f 状態の混成の非常に大きい CeRh₃等、多様な Ce 化合物が含まれる。これらの物質の電子状態を第一原理 DMFT バンド計算により統一的に理解することは 4f 強相関電子系の特徴を明らかにする上で重要なことである。また、これらの物質への DMFT計算の統一的適用は、DMFT計算の実用化のためのノウハウの蓄積の上で有用であると期待された。

2. 研究の目的

本課題では

(1)AuCu₃型の Ce と Yb 化合物群への DMFTバンド計算への適用により、角度分解 及び角度積分光電効果、近藤効果と結晶場効 果の競合の動的磁気励起、de Haas-van Alphen(dHvA)効果等によるフェルミ面構造 などを第一原計算により求め、蓄積された実験結果との比較対照を行う。このことを通して、強相関 4f バンドを第一原理的に、かつ統一的に捉える手法と概念を発展させる。

- (2) NCAf²vc 部分の独立パッケージ化。研究開始時に稼働している LMTO-DMFT コードは補助的 1 不純物問題を解く NCAf²vc 部分の独立性が不十分なため、他研究グループへの提供が困難である。この部分のパッケージとしての独立化と計算の安定化を高め、供用を容易にする。
- (3) Yb 化合物への適用。Yb は Ce と電子-空 孔を入れ替えた関係にあり、強相関 4f 電子状態の統一的理解の上で注目を集めている。 NCAf²vc コードを Yb にも適用可能な version に発展させ、DMFT 計算の適用を試 みる。

3. 研究の方法

- (1) 研究開始時に稼働している LMTO-DMFT コードを version1 として、version1 による $AuCu_3$ 型 Ce 化合物への第一原理 DMFT バンド計算を進める。
- (2)上記の研究と並行して、1 サイト問題の解法部分 $NCAf^2vc$ ルーチンの独立化を進め、version2 パッケージの開発を進める。

4. 研究成果

(1)4d 遷移金属バンド系、CePd₃と CeRh₃の 4f 状態と占有電子数計算法。-近藤温度と結晶 場分裂の第一原理計算による再現と 4f バン ドの温度依存性-「発表論文⑥〕

CePd₃ と CeRh₃ では Pd や Rh の 4 d バンドと Ce の 4f 状態の大きな混成がある。しかしながら CePd₃ においては 4d 状態はフェルミエネルギーより深く位置するため、フェルミエネルギーにおける c-f 混成はあまり強くない。一方、CeRh₃ では 4d バンドの大きな状態密度がフェルミエネルギーにおいても存在する。このため、非常に高い近藤温度 T_{κ} =4700K (0.4eV) が導かれた。

CePd₃に対する非弾性磁気散乱スペクトルの計算結果を図 1に示す。磁気モーメントの行列要素を基底 Γ_8 内のみで考慮したケースの破線は近藤効果による Γ_8 内での準弾性散乱スペクトルと解釈できる。このピーク位置のエネルギーから近藤温度 $T_K=310K(27meV)$ 、実線のスペクトルから Γ_8 を基底状態とする結晶場分裂 480K(41meV) と評価した。磁気励起スペクトルは低温では結晶場励起と近藤効果による準弾性励起成分が略一体化した構造となる。室温ではふたつの成分がやや分離した形状になる。この結果は中性子非弾性散乱により観測されている磁気散乱と良い対応を示した。結晶場分裂の起源は主に c-f

混成の立方場分裂による。これは結晶場分裂を取り入れた第一原理 DMFT バンド計算において自動的に求められる量である。

図 2a に CePd₃の低温領域における (111) 表面 放出の角度分解光電スペクトルの計算結果 を示す。一番下側の線は波数ベクトルの代表 値がΓ点の場合で、一番上側は波数ベクトル の代表値が M 点に対応する。下側から上側へ 代表値が Σ 軸に沿って、 Γ - Σ -M と変化する。 表面に垂直な深さ方向の波数ベクトルの寄 与は足し合わされるので、波数ベクトルが R-S-X と変化する部分も含んでいる。代表点 がΓ点の場合にフェルミエネルギー直下に 大きな強度があり、M 点方向に進むにつれこ のピークの強度は減少し、M 点ではフェルミ エネルギー近辺では強度がない。これは 4f バンドがΓ点とR点でフェルミエネルギーの 下に位置し、M点とX点では上に位置する分 散を持っていることによる。4f バンド分散の この特徴は局所密度近似(LDA)によるバンド の様子とよく似ている。だたし、DMFT 計算に よる 4f バンド幅は 0.07eV 程度で、LDA によ る 4f バンド幅 0.3eV の 1/5 程度である。

図 2bに T=150K の場合の角度分解光電スペクトルを示す。代表点が Γ の場合のスペクトル強度が減少し、かつスペクトル全体がエネルギーの高い方向にシフトしている。室温のケースではこの傾向がさらに著しくなる。角度分解光電スペクトルのこのような温度の原因は昇温につれ 4f バンドがフェルミスルギーに対しエネルギーの高い側にシフトすることにある。CePd。の低温におけるバンドの様子は半金属的であるが、4f バンドのシフトにより、フェルミ面構造は LaPd。にいた一価金属的なものに徐々に変化する。計算された角度分解光電スペクトルの特徴は、低温において実験結果と良い対応を示し、S. Danzenbacher 他: Phys. Rev. B72 (2005)]。

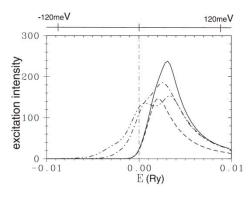


図 1. $CePd_3$ の磁気励起スペクトル。実線は T=37.5K, 一点鎖線は T=150K、 2 点鎖線は T=300K でのスペクトルである。破線は磁気モーメントの行列要素が結晶場基底状態 Γ_8 内にのみ存在すると仮定した場合の T=37.5K での励起スペクトルである。

昇温に伴う変化についての実験的検証を期 待する。

4f 電子を遍歴バンドとして取り扱う場合の CePd。は偶数電子系となり、電子フェルミ面に 含まれる電子数と同数の正孔を含む正孔フ エルミ面の生じる半金属的バンド構造とな る。このことを正しく再現するには占有電子 数を正確に計算する必要がある。相互作用系 で占有電子数と波数ベクトル空間での占有 と非占有の境界-フェルミ面-を結びつける のは Luttinger 和則である。NCAf²vc はこの 和則の成立を保障する近似理論になってい ない。また、一般の DMFT 法もこの和則の成 立を保障していない。スペクトルを実際にkωで積分する方法、寿命幅が零の場合には波 数空間の占有状態と k-ωでの積分が一致す るよう変形した式、renormalized band picture (RNB) による占有電子数の計算など を試みた。RNBとは DMFT 計算で求めた自己エ ネルギーの虚部を無視し、さらに実部のエネ ルギー依存性をフェルミエネルギーでの1

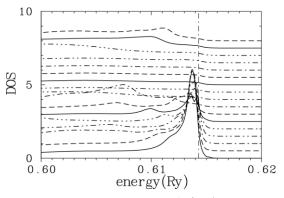


図 2a CePd₃の T=37.5K における角度分解光電スペクトル。放出面は(111)表面である。一番下側に示したスペクトルから最上側に示したスペクトルまで波数ベクトルの代表値は Γ - Σ -M と変化する。詳しくは本文を参照のこと。

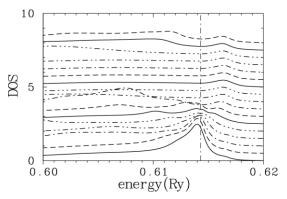


図 2b CePd₃の T=150K における角度分解光電スペクトル。説明は図 2a を参照のこと。

次式近似で置き換えてバンド分散を求める 方法をいう。この方法で T=OK での質量増大 とフェルミ面形状は正しく得られる。各々の 方法で異なる占有電子数が得られたが、後の 二者は低温領域で比較的近い値を与える。 LDA バンド計算に似た取り扱いが可能である ことや、フェルミ面形状を RNB 描像で求める ことなどを考慮して、占有電子数の計算は RNB 描像で求めたものを使用した。

(2) 近藤温度の低い系 CeIn₃ の電子構造とdHvA 効果の計算。-DMFT バンド計算と LDA バンド計算が異なるフェルミ面形状を与えるケース-「発表論文**②**〕

 $CeIn_3$ は常庄の下では T_N =10Kで反強磁性状態 (AF)に転移する。しかし、p=2.7GPa 程度の加圧により T_N はほぼ絶対零度まで減少し、また T_C =2.1Kで超伝導状態に転移するようになる。図 3 に圧力 p=2.75GPa の場合の $CeIn_3$ につき、DMFT 計算の結果を RNB 描像で示したバンド構造を示す。結晶場基底状態は Γ_7 、その状態空間内での近藤温度は 30K、結晶場励起エネルギーは 240K と得られた。4f バンドの幅は約0.007eV で LDA 計算によるバンド幅 0.3eV の 1/40 程度である。この値は、相関効果による質量増大の値 30 の逆数にほぼ等しい。得られた分散の特徴のひとつは Γ 点で Γ_7 バンドがフェルミエネルギーより低く位置し、占有状態となっていることである。LDA 計算では

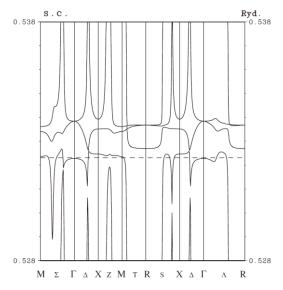


図 3 圧力 p=2.75GPa における格子定数 (a=8.7327 a. u.) の場合の $CeIn_3$ の RNB 描像によるバンド分散。横軸は sc 格子の Brillouin zone の対称点と軸を示す。横の破線はフェルミエネルギーを示す。フェルミエネルギーにかかる分散の小さいバンドは結晶場のもとで Γ_7 対称性成分を主とする 4f バンドである。このバンドは Γ 点でフェルミエネルギーの下に位置している。

 Γ_7 がフェルミエネルギーより高く位置し、非占有状態となっている。図 4 に示すように、DMFT 計算では Γ 点を中心とする孤立した電子面が現れる。一方、LDA 計算では Γ を中心にした孤立正孔面が生じ、その周囲にシェル的な連結した電子領域が生じる。R 点を中心とした大きな電子的フェルミ面は両計算に共通に生じる。

CeIn。以外のAuCu。型Ce化合物ではフェルミ 面構造は基本的に LDA 計算のものと一致して いる。また、他の物質に対する DMFT 計算で も LDA 計算と一致するのが通例である。CeIn。 の dHvA 振動数は従来 LDA バンドのフェルミ 面形状をもとに解釈されてきた。DMFT バンド による CeIn。の dHvA 振動数の磁場方位依存性 を図 5 に示す。略 1×10⁴ T と 4.5×10³T の振 動数を持つブランチは各々R 点とΓ点を中心 とする電子 pocket による信号である。これ らは攝待等の加圧下の dHvA 実験[R.Settai 他: J. Phys. Soc. Jpn **79** (2005) 3016] の a, d ブ ランチによく対応し、DMFT バンド計算の結果 により実験の再解釈が可能であることを示 す。各ブランチのサイクロトロン質量の角度 依存性の実験結果もほぼ再現し、質量増大の バンド依存性を定量的に正しく与える。

図5ではa、dブランチ以外にも多数の信号が示されている。実験的にはまだこれらは観測されていない。ただし、この部分は図4の Γ 点と R 点の電子 pocket の間に生じている複雑な形状の小さい電子面からのものである。バンド分散の極めて詳細な部分に依存し、細かい点での実験との一致は期待出来ない。

CeIn₃において、DMFT 計算によるフェルミ面構造が LDA 計算によるものとトポロジー的に一致しなかったため、DMFT 計算結果で実験の再現が可能か否かが課題となり、フェルミ

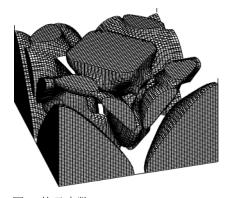


図 4 格子定数 a=8.7327 a.u.の $CeIn_3$ のフェルミ 面形状。sc 格子の Brillouin zone を z=0 の xy 面で切ってある。上面の中心が Γ 点、下面の各コーナーが R 点である。ハッチしてある領域が電子 領域である。 Γ 点と R 点に各々孤立した電子 pocket が存在する。

面形状、dHvA 信号の計算を詳細に行い、実験と比較対照する必要が生じた。計算ルーチンのこの部分は我々の DMFT ルーチンと神戸大播磨グループの LDA ルーチンで使用されるものを結びつけることにより可能となった。

CeIn。は常圧下では低温で AF に転移する。 LDA+U 的描像により AF での計算を行なった。 非常に浅い 4f 占有状態を仮定する場合に dHvA 振動数を再現することを示した。従来、 CeIn₃のAF状態は典型的局在4f電子状態と考 えられていたが、4fバンド性を併せ持つ可能 性を示した。局在 4f 状態とする根拠のひと つに、陽電子消滅実験により占有状態電子の 運動量分布が4fを局在としたLaIngの伝導バ ンドのそれにより解釈出来ることがある。本 課題では常磁性状態を仮定した DMFT 計算に より、4fバンドの立場でも陽電子消滅による 運動量分布が再現可能であることを示した。 4f 成分に対する質量増強が大きいので、4f バンドがフェルミエネルギーを切る場合に 運動量分布の跳びは小さい。このため極低温 の高精度測定の場合を除き、運動量分布の大 体の振る舞いは 4f バンドを取り除いた伝導 バンドによるものと類似になる。常圧下で近 藤温度 8K、結晶場励起 160K が得られた。格 子定数のわずかな変化により DMFT で得られ

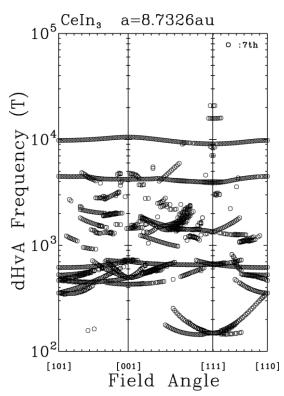


図 5 DMFT バンドによる CeIn3 の dHvA 振動数の磁場方位依存性。略 1×10^4 T と 4.5×10^3 T の振動数を持つブランチは各々R 点と Γ 点を中心とする電子 pocket による信号である。

る特性温度は大きく変化する。

当初計画では NCAf²vc ルーチンの部分の独立化を進め、さらに Yb 系への適用が可能となるよう発展させる予定であった。しかしながら、占有電子数の計算法、フェルミ面形状と dHvA 計算ルーチンの組み込みなどに時間がとられ、独立化の段階で留まり、Yb への適用は現在進行中の課題となった。

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7件)

- ①Osamu Sakai, Heavy Fermion 4f Band in the "Localized" AF Ordering Regime of CeIn₃, JPSJ Online-News and Comments [April 9 2012].
- ② <u>Osamu Sakai</u> and Hisatomo Harima, Band Calculations for Ce Compounds with $AuCu_3$ -Type Crystal Structure on the Basis of Dynamical Mean Field Theory: II. CeIn₃ and CeSn₃. J. Phys. Soc. Jpn., 查読有, **81**, 2012, 024717-1-13.
- ③Masashi Hase, Vladimir Yu Pomjakushin, Lukas Keller, Andreas Dönni, <u>Osamu Sakai</u>, Tao Yang, Rihong Cong, Jianhua Lin, Kiyoshi Ozawa, and <u>Hideaki Kitazawa</u>, Spiral magnetic structure in spin-5/2 frustrated trimerized chains in SrMn₃P₄O₁₄, Phys. Rev. B, 查読有, **84**, 2011, 184435-1-5.
- ②Osamu Sakai and Hisatomo Harima, First Principle DMFT Band Calculation for Ce Compounds with AuCu₃-type Crystal Structure, J. Phys. Soc. Jpn., 查読有, **80**, 2011 SA127-1-3.
- ⑤K. Oyoshi, S. Nigo, J. Inoue, <u>O. Sakai</u>, <u>H. Kitazawa</u> and G. Kido, Formation and disruption of current paths of anodic porous alumina films by conducting atomic force microscopy, Applied Surface Science, 查読有, **257**, 2010, 837-841.
- ⑥ Osamu Sakai, Band Calculations for Ce Compounds with $AuCu_3$ -type Crystal Structure on the basis of Dynamical Mean Field Theory: I. $CePd_3$ and $CeRh_3$, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, **79**, No11, 2010, 114701-1-11.
- ⑦Toshiya Inami, Noriki Terada, <u>Hideaki Kitazawa</u> and <u>Osamu Sakai</u>, Resonant Magnetic X-ray Diffraction Study on the Triangular Lattice Antiferromagnet GdPd₂Al₃, J. Phys. Soc. Jpn., 查読有 78, No8, 2009, 084713-1-5.

〔学会発表〕(計 8件)

①<u>酒井治</u>,播磨尚朝, DMFT 計算による CeIn₃と CeSn₃のフェルミ面構造とサイクロトロン質量,日本物理学会 2012 年第67 回年 次大会,2012 年 3 月 26 日,関西学院大学西宮 上ヶ原キャンパス(西宮市)

②阿野元貴,藤田雅也,三本啓輔,赤津光洋,根本祐一,後藤輝孝,小野宏基,武田直也,<u>酒井治</u>, Andreas Donni,<u>北澤英明</u>,希土類化合物 Ce₃Pd₂₀Si₆の近藤効果II,日本物理学会2011年度秋季大会,2011年9月24日,富山大学五福キャンパス(富山市)

③松尾一穂,藤田雅也,阿野元貴, 荒木幸治, 立川喜章,三本啓輔,赤津光洋,根本祐一,後藤 輝孝,武田直也,<u>酒井治</u>, Andreas Donni,北澤 英明,超音波による Ce₃Pd₂₀Si₆の近藤効果の 研究,日本物理学会第 66 回年次大会,2011 年 3 月 25 日,新潟大学五十嵐キャンパス(新 潟市)

④<u>酒井治</u>,播磨尚朝,動的平均場理論による CeIn₃に対する第一原理バンド計算 II,日本 物理学会第 66 回年次大会,2011年3月25 日,新潟大学五十嵐キャンパス(新潟市)

⑤<u>酒井治</u>, 播磨尚朝, 動的平均場理論によるCeIn₃ に対する第一原理バンド計算, 日本物理学会 2010 年度秋季大会, 2010 年 9 月 18日, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス (堺市)⑥酒井治, DMFT の現状と課題, 日本物理学会第65回年次大会, 2010年3月21日, 岡山大学津島キャンパス (岡山市).

⑦<u>酒井治</u>, 北澤英明, 結晶場近藤効果競合系の比熱・帯磁率の計算簡易パッケージ CXcal の紹介とそれによる実験の解析, 日本物理学会第 65 回年次大会, 2010 年 3 月 21 日, 岡山大学津島キャンパス(岡山市).

⑧<u>酒井治</u>,動的平均馬理論による金銅 3 型 Ce 化合物の第一原理バンド計算 II,日本物理学会 2009 年秋季大会,2009 年 9 月 25 日,熊本大学黒髪キャンパス(熊本市).

6. 研究組織

(1)研究代表者

柳町 (酒井) 治

(YANAGIMACHI (SAKAI) OSAMU) 独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビ ームユニット・NIMS ポスドク研究員 研究者番号:60005957

(2)研究分担者 なし

(3) 連携研究者

北澤 英明 (KITAZAWA HIDEAKI) 独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビ ームユニット・ユニット長 研究者番号:00195257

鈴木 博之 (SUZUKI HIROYUKI) 独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビ ームユニット・主幹研究員

研究者番号:60354370