

## Pd 金属の電子構造と磁性

近藤浩祐\*・寺尾 洸\*\*・山田銹二\*\*

\*信州大学大学院工学系研究科物質基礎科学専攻

\*\*信州大学理学部物理科学教室

(1999年12月20日受理)

### 要 旨

原子球近似における linear muffin-tin orbital 法に基づいた、Pd 金属の電子構造が計算された。固定スピンモーメント法を用い、スピン磁気モーメント  $M$  の関数とした結晶の全エネルギーの計算結果から、Pd 金属は常磁性状態が安定で強磁性状態に転移するメタ磁性相転移は起きないことを示す。結晶の全エネルギーが最小となる格子定数  $3.85 \text{ \AA}$  において、電子比熱係数  $\gamma$  は  $1.20 \times 10^{-3} \text{ cal/mol} \cdot \text{K}^2$  となった。また、0K における常磁性帯磁率  $\chi(0)$  は  $3.25 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$  となり、スピン帯磁率の enhancement factor は 5.04 となった。固定スピンモーメント法による全エネルギーの計算結果から Landau 係数を評価し、スピンゆらぎの効果を取り入れた帯磁率の温度変化を議論する。

### 1 序

4d 遷移金属 Pd は、常磁性帯磁率の温度変化に極大が現れることで注目を浴びてきた。この帯磁率極大現象と、磁場によるメタ磁性相転移 (metamagnetic phase transition, MMPT) との間に密接な関係があることを Wohlfarth と Rhodes は 1962 年に指摘している [1]。彼らは MMPT の条件を満たす一つの候補として Pd 金属を取り上げ、その臨界磁場  $H_{\text{crit}}$  を 56 T と見積もっている。その後、計算技法の改善とコンピュータの性能の向上により、より詳しい電子構造の計算が可能になった。

1981年に Jarlborg と Freeman [2] は linear muffin-tin orbital (LMTO) 法により臨界磁場  $H_{\text{crit}}$  を約 300 T と見積もっている。しかし、最近のバンド計算 [3,4] では MMPT は起こらないとされている。

本研究では Pd 金属の精密なバンド計算と、帯磁率極大現象を議論する。第二節には原子球近似 (atomic sphere approximation, ASA) を用いた LMTO 法で計算された電子構造を、第三節には固定スピンモーメント (fixed-spin-moment, FSM) 法による計算結果を、第四節にはスピンゆらぎの効果を取り入れた帯磁率の温度変化を示す。第五節では、本計算結果の議論を行う。

### 2 電子構造

Pd 金属の電子構造は、von Barth と Hedin [5] の提唱した交換相関ポテンシャルを用

いて、原子球近似における LMTO 法で計算された。今回の計算においてはスピン軌道相互作用は含まれていないが、自己無頓着な計算は既約ブリルアンゾーン内の120個の  $k$  点について行われた。

各格子定数における結晶の全エネルギーの値を計算した結果を図1に示す。室温で観測されている格子定数 [6] 3.88 Å に対して、今回の計算で全エネルギーが最小となる格子定数は3.85 Å となり、約1%小さい。この図を用いて得られた bulk modulus は2.24 Mbar となり実験値 [7] や Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) 法の計算値 [8] よりやや大きい。

この格子定数を使って計算された状態密度の  $s, p, d, f$  成分が図2のように得られた。フェルミレベル  $E_F$  における全状態密度は約28.9 states/Ry · atom である。図2に見られ

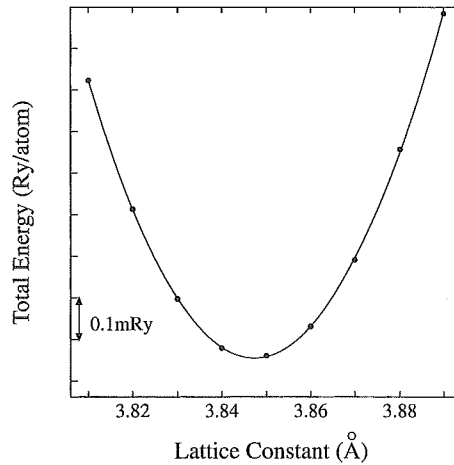


図1：全エネルギーの格子定数依存性。図中の●印は計算値，実線は内挿したものを。

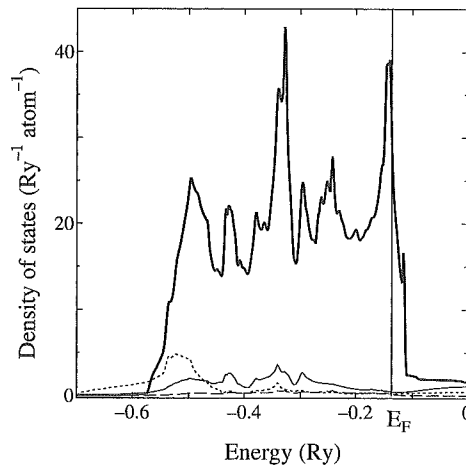


図2：Pd 金属の状態密度。図中の点線は  $s$  成分，細い実線は  $p$  成分，太い実線は  $d$  成分，破線は  $f$  成分を表す。縦の実線はフェルミレベル  $E_F$  を表す。

るように、フェルミレベルは状態密度のピークに非常に近いが、ピークに掛かっていない。この全状態密度より電子比熱係数  $\gamma$  が  $1.20 \times 10^{-3} \text{ cal/mol} \cdot \text{K}^2$  と得られた。 $\gamma$  の実験値 [9] は  $2.24 \times 10^{-3} \text{ cal/mol} \cdot \text{K}^2$  であり、計算値は実験値より小さい。その違いは、電子格子相互作用やパラマグノンによるものと思われる。KKR 法による計算 [8] ではフェルミレベルにおける全状態密度が約  $31.4 \text{ states/Ry} \cdot \text{atom}$  と得られており、我々の求めた値とはほぼ同じである。

### 3 FSM 法による計算

幾つかの格子定数に対して FSM 法による計算を行われた。この方法において、結晶の全エネルギーはスピン磁気モーメント  $M$  の関数として得られる。すなわち、+スピンと -スピンを持つ電子の個数  $N_+$ ,  $N_-$  を固定する。+スピンバンド、-スピンバンドのフェルミレベルを  $\mu_+$ ,  $\mu_-$  とすると

$$\mu_{\pm} = \frac{\partial E(N_+, N_-)}{\partial N_{\pm}} \quad (1)$$

となる。2つのフェルミレベル  $\mu_+$  と  $\mu_-$  は一般に平衡状態ではないので一致しない。しかし平衡条件

$$\frac{\partial E(N_+, N_-)}{\partial M} = 0 \quad (2)$$

が満たされる場合、 $\mu_+$  と  $\mu_-$  は一致する。ここで  $M = N_+ - N_-$  を用いた。FSM 法では任意の  $M$  に対して  $\mu_{\pm}$  が得られる。他方、外部磁場  $H$  がかけられた場合

$$H = \frac{\partial E(N_+, N_-)}{\partial M}$$

より

$$\mu_+ - \mu_- = 2\mu_B H \quad (3)$$

となる。つまり与えられた  $M$  が平衡状態であるためには、(3)で与えられる外部磁場  $H$  が必要である。すなわちこの方法により磁場と磁化との関係(磁化曲線)が直接計算できる。

各格子定数に対する結晶の全エネルギーと磁気モーメントを計算した結果は図3に示される。図3に見られるように、どの全エネルギーもスピン磁気モーメント  $M$  に関して単調増加であり、MMPTを示さないことが分かる。これは Mohn と Schwarz [3] や Hjelm [4] と同じ結論である。

各格子定数に対する磁化曲線を計算した結果を図4に示す。磁気モーメント  $M$  と磁場  $H$  は Landau 理論により

$$H = aM + bM^3 + cM^5 + dM^7 + eM^9 \quad (4)$$

と展開できる。

図4の計算結果を(4)式で内挿することにより Landau 係数  $a, b, c, d, e$  を求めた。このようにして得られた Landau 係数  $a, b, c, d, e$  の格子定数依存性は図5に示す。

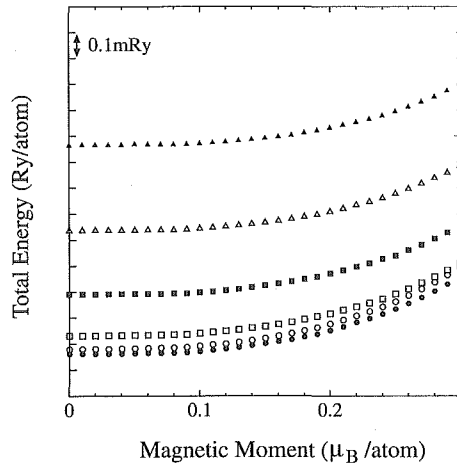


図3：磁気モーメントの関数としての全エネルギー。図中の○印は3.84 Å，●印は3.85 Å，□印は3.86 Å，■印は3.87 Å，△印は3.88 Å，▲印は3.89 Åの格子定数での計算値を表す。

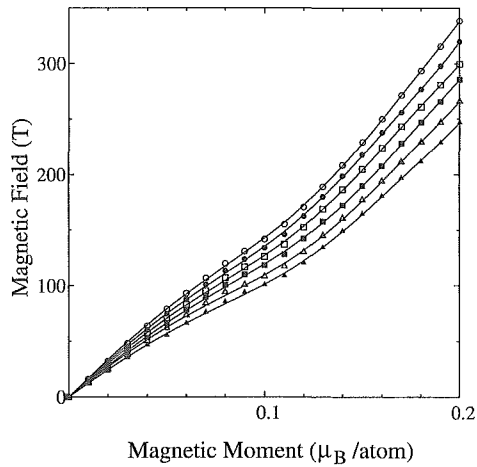


図4：計算された磁化曲線。図中の○印は3.84 Å，●印は3.85 Å，□印は3.86 Å，■印は3.87 Å，△印は3.88 Å，▲印は3.89 Åの格子定数での計算値を表す。

#### 4 スピンゆらぎによる帯磁率の温度変化

スピンゆらぎの効果を考慮すると、有限温度における磁場と磁気モーメントの関係は次のように表される。

$$H = A(T)M + B(T)M^3 + C(T)M^5 + D(T)M^7 + E(T)M^9 \quad (5)$$

ここで、係数  $A(T)$ ,  $B(T)$ ,  $C(T)$ ,  $D(T)$ ,  $E(T)$  は

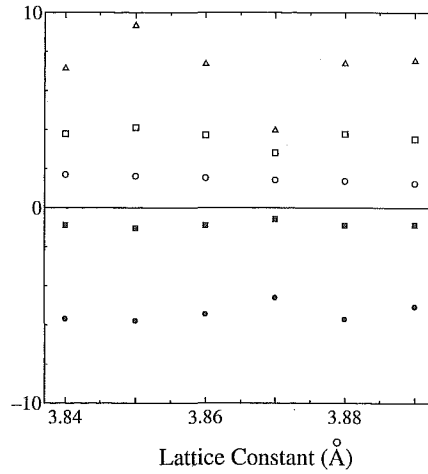


図5 : Landau 係数の格子定数依存性。図中の○印は  $a \times 10^{-3}$  [ $T \cdot \text{atom}/\mu_B$ ],  
 ●印は  $b \times 10^{-4}$  [ $T \cdot \text{atom}^3/\mu_B^3$ ], □印は  $c \times 10^{-6}$  [ $T \cdot \text{atom}^5/\mu_B^5$ ],  
 ■印は  $d \times 10^{-7}$  [ $T \cdot \text{atom}^7/\mu_B^7$ ], △印は  $d \times 10^{-8}$  [ $T \cdot \text{atom}^9/\mu_B^9$ ] の計算値を表す。

$$\begin{aligned}
 A(T) &= \chi(T)^{-1} \\
 &= a + \frac{5}{3} b \xi(T)^2 + \frac{35}{9} c \xi(T)^4 + \frac{35}{3} d \xi(T)^6 + \frac{385}{9} e \xi(T)^8 \\
 B(T) &= b + \frac{14}{3} c \xi(T)^2 + 21 d \xi(T)^4 + \frac{308}{3} e \xi(T)^6 \\
 C(T) &= c + 9 d \xi(T)^2 + 66 e \xi(T)^4 \\
 D(T) &= d + \frac{44}{3} e \xi(T)^2 \\
 E(T) &= e
 \end{aligned}$$

で与えられる [10]。なお、 $a, b, c, d, e$  は図5で示されたランダウ係数、 $\xi(T)^2$  はスピンゆらぎの振幅の2乗平均である。

各格子定数に対して帯磁率の逆数  $\chi(T)^{-1}$  の  $\xi(T)^2$  依存性を図6に示す。スピンゆらぎの理論 [11] によれば  $\xi(T)^2$  は温度  $T$  の単調増加関数であるので各格子定数に対する  $\chi^{-1}(T)$  の曲線はそれぞれ極小を持つ。すなわち、帯磁率がある温度で極大になる。結晶の全エネルギーを最小にする格子定数  $3.85 \text{ \AA}$  において、 $T=0$  での常磁性帯磁率は  $3.25 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$  となり、実験値 [12] の約  $6.6 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$  より小さい。これは、我々の計算値はスピン帯磁率のみであり、実験との差は軌道帯磁率によるものと考えられる。また、計算された  $\chi(T)$  の最大値と  $T=0$  の  $\chi(0)$  との比は  $\chi(T_{\max})/\chi(0)=1.10$  となった。

$\chi(0)$  の実験値 [12] は磁性不純物により異常に大きい。そこで、高温の実験値を外挿して見積もった  $\chi(0)$  を用い、帯磁率極大値との比を見積もると  $\chi(T_{\max})/\chi(0)=1.06$  となり、我々の計算結果より少し小さい。しかし、軌道帯磁率を考えれば我々の計算結果と良く一致しているといえる。また、計算された  $T=0$  での帯磁率  $\chi(0)$  と、 $E_F$  での状態

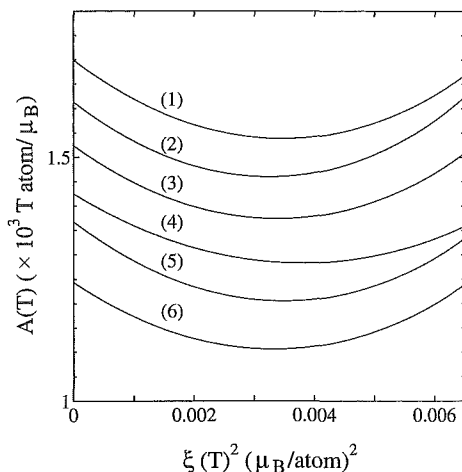


図6： $\chi(T)^{-1}$ の温度依存性。図中の曲線(1), (2), (3), (4), (5), (6)はそれぞれ格子定数  $a=3.84, 3.85, 3.86, 3.87, 3.88, 3.89 \text{ \AA}$  で計算された Landau 係数を用いて得られたもの。

密度から得られる相互作用のない場合の帯磁率  $\chi_0$  との比はスピン帯磁率の enhancement factor を与える。我々の計算結果では enhancement factor は5.04となった。これはKKR法による計算値 [8] 4.46よりやや大きい。

## 5 議論及び結論

我々は LMTO-ASA に基づいて Pd 金属の電子構造を種々の格子定数に対して行った。全エネルギーの計算値が最小となる格子定数は  $3.85 \text{ \AA}$  であり、室温における格子定数  $3.88 \text{ \AA}$  に比べると約 1% 小さいが、実験値と良い一致が得られた。

FSM 法による計算から磁化曲線が各格子定数に対して計算され、Wohlfarth と Rhodes [1] や Jarlborg と Freeman [2] によって指摘されたような MMPT は、格子定数を大きくしても起きそうでないことが示された。また、本研究で得られた低温電子比熱係数  $\gamma$ , 0K における常磁性帯磁率の計算値  $\chi(0)$  は実験値よりやや小さいものの、ほぼ実験を説明できる値が得られた。更に、帯磁率の極大現象もスピンゆらぎの効果を取り入れれば実験値とほぼ良い一致が得られた。なお、Mohn と Schwarz [3] は帯磁率の温度変化に対し同様な計算を行っているが、Landau 係数  $a, b, c$  のみしか考慮していない。本研究ではより高次の項を取り入れているので、精度の高い計算である。

## 参考文献

- [1] E. P. Wohlfarth and P. Rhodes, *Phil. Mag.* **7** (1962) 1817.
- [2] T. Jarlborg and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 3577.
- [3] P. Mohn and K. Schwarz, *J. Magn. Magn. Mat.* **104-107** (1992) 685.
- [4] A. Hjelm, *Int. J. Mod. Phys. B* **7** (1993) 275.
- [5] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5** (1972) 4274.

- [ 6 ] W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys (Pergamon Press, Oxford, 1958) p.809.
- [ 7 ] V. L. Moruzzi, A. R. Williams, and J. F. Janak, Phys. Rev. B **15** (1976) 2854 及び, その引用文献。
- [ 8 ] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals (Pergamon Press, New York, 1978).
- [ 9 ] A. I. Schindler and C. A. Macklitt, Phys. Rev. Lett. **20** (1968) 15.
- [10] H. Yamada and K. Terao, Phys. Rev. B **59** (1999) 9342.
- [11] H. Yamada, Phys. Rev. B **47** (1993) 11211.
- [12] H. Nagasawa, J. Phys. Soc. Jpn **28** (1970) 1171.

## Electronic structure and magnetism of Pd metal

Kousuke KONDOU\*, Kiyoshi TERAO\*\* and Hideji YAMADA\*\*

\*Graduate school of Science and Technology, Shinshu University

\*\*Department of Physics, Faculty of Science, Shinshu University

### Abstract

Electronic structure of Pd metal is calculated in the self-consistent linear muffin-tin orbital method with the atomic sphere approximation. By the fixed-spin-moment (FSM) calculations the total energy is obtained as a function of the spin magnetic moment  $M$ . It is shown that the paramagnetic state is stable near the observed lattice constant and Pd metal does not show the metamagnetic transition from the paramagnetic state to the ferromagnetic one at high magnetic fields. The calculated value of the low temperature specific heat coefficient is  $\gamma = 1.20 \times 10^{-3}$  cal/mol  $\cdot$  K<sup>2</sup>. The susceptibility at  $T=0$  is obtained as  $\chi(0) = 3.25 \times 10^{-6}$  emu/g. The enhancement-factor of the spin susceptibility is found to be 5.04. By taking into account of the effect of spin fluctuations the temperature dependence of susceptibility is discussed with the Landau coefficients estimated by the FSM calculations in the present paper.