

コバルト酸化物の電子状態の理論的研究

新潟大・理 大 野 義 章 新潟大・自然 三 本 啓 輔

1. はじめに

層状コバルト酸化物 Na_xCoO_2 は巨大な熱起電力を示すことから熱電材料として注目されてきたが、最近、水をインターカレートした $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ で超伝導が発見され、さらに注目を浴びている。この物質は CoO_2 面が2次元三角格子を形成して幾何学的にフラストレートしており、またフェルミ面を切るバンドが複数のd軌道から構成され、多軌道、多バンドの特徴を持つ。本研究の目的は、このようなコバルト酸化物の特徴である2次元性、フラストレーション、多軌道、多バンドなどの多種の要素を含む複雑な量子多体効果が、巨大な熱起電力や新奇超伝導を導く機構を、物質の構造を出来るだけ正確に記述する現実的なモデルに基づき、電子相関効果を考慮できる理論的アプローチを用いて明らかにすることである。

2. 研究経過

層状コバルト酸化物の電子状態を記述するためには、小椎八重一前川の論文 (Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 257003) で示された様に、コバルトのd軌道のみでなく酸素のp軌道も考慮することが重要である。そこで、コバルトのd軌道5個とコバルト面の上下にある酸素のp軌道6個を考慮に入れた11バンドd-pモデルを導出し、LDAバンド計算を再現するようにSlater-Koster移動積分や電荷移動エネルギー、trigonal歪みの大きさなどのパラメータを決定した。d電子間のクーロン相互作用として、軌道内、軌道間の直接項U、U'、交換項(フント則結合)J、およびペアホッピングJ'を考え、フント則結合Jの効果を検討できるように改良されたU有限スレーブボソン法を用いて電子相関効果を調べた。

3. 研究成果

LDAのバンド計算によるフェルミ面は、 Γ 点を中心とする主に a_{1g} 軌道成分の大きなフェルミ面と、主に e_{g1}' , e_{g2}' 軌道成分の6個の小さなホールポケットからなるが、ARPESの実験で観測されたバンドは、LDAのバンドに比べてかなり狭くなると同時に、 e_g' バンドがフェルミレベルよりも下にありホールポケットは現れない。本研究では、d電子の強相関効果により準粒子バンドが狭くなると同時に、 e_g' バンドがフェルミレベルよりも下に押し下げられホールポケットが消失する事がわかった。さらに、 a_{1g} バンドがバンド端近傍でフラットになるために、Na量xの増大とともに強磁性相関が増大し、 $0.75 < x < 0.95$ では CoO_2 面内の金属強磁性が実現するという実験とコンシステントな結果を得た。また、金属強磁性近傍の領域 ($0.6 < x < 0.75$)では、強い強磁性ゆらぎの効果により、実験で観測されているxに比例して増大する電子比熱係数が得られた。一方、水をインターカレートするとtrigonal歪みが増大し、 e_g' レベルが a_{1g} レベルに比べて押し上げられるため、ホールポケットが出現する。このとき、ペアホッピングJ'によって e_{g1}' と e_{g2}' 軌道のギャップ関数が逆符号をとるスピン1重項s波超伝導が実現することが分かった。この超伝導は、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ に対するナイトシフトや不純物効果などの実験ともコンシステントである。

4. まとめ

層状コバルト酸化物の電子状態を、この物質の特徴である2次元性、三角格子、多軌道の効果を正確に記述する2次元三角格子11バンドd-pモデルに基づいて調べた。コバルトd電子間の強いクーロン相互作用の効果をスレーブボソン法により調べ、準粒子バンドの繰り込みや CoO_2 面内の金属強磁性、強磁性ゆらぎによる電子比熱係数の増大など、実験とコンシステントな結果を得た。さらに、この強磁性ゆらぎが巨大な熱起電力の起源となる可能性について、小椎八重氏らと議論しながら現在検討を行っている。

5. 発表(投稿)論文

第一原理計算によるセラミックスと遷移金属との接合界面の理想強度に関する研究

東北大・工 佐藤学、垣江道人、阿部勝憲、東北大・金研 長谷川雅幸

1. はじめに

異種材料間の接合被覆は新しい材料機能を生み出す工学的ブレークスルーをもたらし、種々の課題解決に不可欠な技術と考えられる。例えば、第4世代原子力システムのひとつである超高温原子炉では高温に耐え熱伝達を担う機能と構造強度を保つ部分が異種材料の接合による機能分担によって得られるものと想定される。また、核融合炉におけるダイバータでは炭素材料と銅合金との接合技術や液体金属ブランケットにおける絶縁セラミックスと構造材料との接合被覆開発にも接合機構に関する知見が重要である。本研究では、セラミックスと遷移金属との異種材料間での接合機構の理解を深めることを目的とし、核融合炉用構造材料として研究を進めているバナジウム合金と酸化物セラミックスとの組み合わせを中心として、V/CaO、V/MgO、V/Y₂O₃およびNi/ZrO₂の界面を選び、第一原理計算により界面における電子密度分布や最大理想界面強度を求め比較検討した。

2. 研究経過

原子レベルの微視的な接合機構を検討するため、局所密度近似法に基づく計算コードWIEN2kを用いて界面での電子状態の計算を行った。接合体モデルは金属およびセラミックスの(001)面同士が接合する条件とし、界面と平行な方向について周期境界条件を満たしかつ計算セル内の原子数をなるべく少なくし格子ひずみも小さくなるよう構成した。各々の接合体モデルについて全エネルギーと界面間距離の関係を求めた。一般化された結合エネルギーの関係式(Universal Binding Energy Relation, UBER)を用いて結合エネルギーを整理し、この関係式から理想最大界面強度を求めた。

3. 研究成果

第一原理計算による金属セラミックス界面の最大理想強度はそれぞれ表1に示すように6.4GPa(V/CaO)、23.6GPa(V/MgO)、25.8GPa(Ni/ZrO₂)などと求められた。図1にはV/CaOの界面での価電子密度分布の例を示す。バナジウムがカルシアのカルシウムイオンの最近接となる場合と酸素イオンの最近接となる場合で比較した電子密度を図1(下)に示す。酸素イオンが最近接の場合でバナジウム側の電子密度が小さく、カルシウムよりも酸素の電気陰性度が大きいことから、酸素側に電子が引き付けられていることと対応している。理想界面強度に主に寄与する結合は、この接合モデルの場合には金属と最近接イオンとの結合であることがわかった。計算モデルにおける界面での金属と最近接結合の数は例えばVがOの直上にあるモデルのCaO/Vの場合 $2.2 \times 10^{18}/\text{m}^2$ 、MgO/Vの場合 $21.8 \times 10^{18}/\text{m}^2$ となり、V/CaOとV/MgOの理想界面強度の差は単位面積あたりに存在する最近接原子同士の結合の数の差異にも依存することがわかった。

4. まとめ

異種材料界面としてセラミックスと遷移金属との組み合わせの内、酸化物セラミックスとバナジウムやニッケルとの組み合わせについて検討した。界面の理想最大強度は原子配置にも依存し、界面の原子やイオン同士における原子またはイオンの結合強度とともに単位面積あたりの結合の数も主要な因子であることがわかった。界面における原子の再配置やひずみが界面強度に影響を及ぼしていることと対応していると考えられる。

表1 金属/セラミックス接合モデルの第一原理計算による種々の接合界面の最大理想界面強度の値

計算モデル Interface	理想最大強度 σ_{\max} [GPa]	接合エネルギー E_0 [J/m ²]
CaO-V(Ca)	6.5	0.92
CaO-V(O)	6.4	0.92
MgO-V(O)	23.4	1.13
MgO-V(btwn)	7.1	0.92
ZrO ₂ -Ni(Zr)	25.8	1.26

() 内は金属の直上に位置するイオンを表し、btwn は中間位置であることを示す。接合方位はそれぞれ(001)面同士が接するモデルとした。

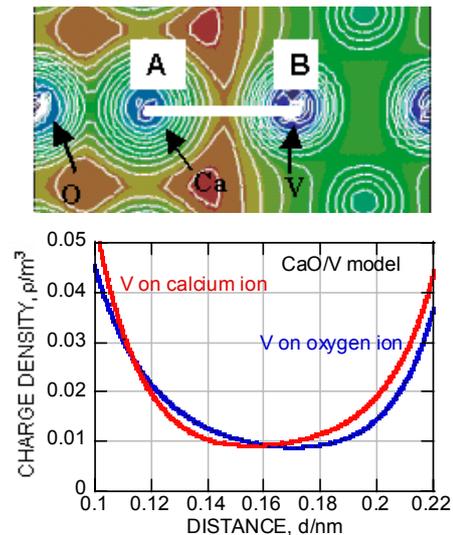


図1 界面の価電子密度分布(上)と界面の原子配置による差異(下) X軸はA点からの距離

「クラスターの固相－固相構造転移の研究」

東北大・金研 川添 良幸、 産業技術総合研究所・計算化学研究部門 池庄司 民夫

1. はじめに

超微粒子は、気体や液体からの固相変態あるいは、固体-固体の相変態などで形成される。そのような微粒子形成は、実用的な材料合成においてもその組織制御の観点から重要な役割をしている。また、高密度磁気記憶媒体では、ナノオーダーの微粒子形成が重要である。しかし、そのような組織を作るプロセスについては十分にはわかっていない。

最も良く知られた理論的な考えは、均一核生成理論における臨界核であるが、それも明確に確認されたものでない。そこで、本研究では計算科学的に相変態の原子オーダーでの挙動を明らかにすることで、超微粒子形成過程を解析することを目的とする[1]。これまでに実験的に、生成温度、アニール温度を制御した正確な結果について考察を加えた[2]。この実験は、数千個のクラスターを高解像度の電子顕微鏡で観察して、サイズと構造およびアニール温度との関係を、統計的に求めたものである。すなわち、金微粒子のアニール前の生成物は、ほとんどが正 20 面体(Ih)構造であることから、小さなクラスター (Ih が安定) から、構造変化することなく固相成長していることがわかった。微粒子固有の融解温度の低下を考慮した融解温度以下でアニールすると Ih は正 10 面体(Dh)構造への変化、Ih \rightarrow Dh の固体-固体の相変化(正確には相とはいえないが) が起ることがわかった。昨年度はこの固体-固体相変化の機構について、分子動力学計算で考察を加え、まず、最小の Ih 構造の 13 原子クラスター (層数 n=1) について、角度 $2\pi/10$ 回転すると Dh になるが、この構造は安定構造でなく、ポテンシャルの極大にあることを確認した。55 原子クラスター(n=2)の Ih では、角度 $2\pi/10$ 回転でポテンシャルエネルギーは極小になるが、Dh でなく新たにできた横の表面の原子は、再構成していることがわかった。n=3 クラスターでは、角度 $2\pi/10$ 回転で、ポテンシャルエネルギーは極大を示し、構造は不安定であった。n=8 では、極小を示すが、表面は再構成を示した。以上のように、サイズにより回転挙動が複雑に異なることがわかった。以上のような経緯からエネルギー状態についてより正確な考察が必要なことがわかった。そこで、今年度は、電子状態計算と組み合わせて考察することにした。しかし、金クラスターの電子状態計算は計算負荷が非常に高いので、Na クラスターを用いた。

2.3. 研究経過、研究成果

Na₂での予備計算およびNa₁₀₀₀の計算について、特に温度調整について検討を加えた。統計力学的には正確な温度制御と言われているNoséの熱浴では、安定に動作しないことがあり、単純な速度スケールの方が適当であることがわかり、現在計算を進めているところである。固体から液体への変態での途中で、構造変化が期待される。(計算は伊藤氏による)

4. まとめ

現在、第一原理分子動力学計算によるクラスターの構造変化を検討している。

5. 発表 (投稿) 論文

[1] T. Ikeshoji, G. Torchet, and K. Koga, *Euro. Phys. J. D*, **24**, 211-214 (2004).

"Surface Tensions and Stress Tensors of Liquid and Solid Clusters by Molecular Dynamics"

[2] K. Koga, T. Ikeshoji, K. Sugawara, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 115507 (2004).

"Size- and Temperature-Dependent Structural Transitions in Gold Nanoparticles"