

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

新潟大・自然 山 川 洋 一

1. はじめに（1 から 5 まで 10 ポイント）

$\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ における超伝導の発見を契機に、その母物質 Na_xCoO_2 の電子状態が精力的に研究され、顕著なドーピング依存性が明らかにされつつある。 $x > 0.75$ では低温で面内強磁性、面間反強磁性秩序を示し、 $0.6 < x < 0.75$ では磁化率が Curie-Weiss 的な振舞いを見せ、電子比熱係数は x を大きくするにつれて増大する。一方で、 $x < 0.6$ では温度の減少とともに磁化率が減少し、擬ギャップの存在を示唆している。特に $x = 0.5$ においては、室温以下での Na の 1 次元整列のもとで、面内反強磁性 ($T_{c1} = 87\text{K}$) と金属絶縁体転移 ($T_{c2} = 53\text{K}$) の興味ある 2 段転移を示すが、後者の起源については未だ明らかにされていない。そこで本研究では、2 次元三角格子 11 バンド d-p 模型を用いて層状コバルト酸化物 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の CoO_2 面の電子状態を調べた。

2. 研究経過

Tight-binding 近似のパラメータは Singh による LDA バンド計算の結果を再現するように決めた。また、Co サイトのクーロン相互作用は、軌道内及び軌道間の直接項 U, U' 、交換相互作用 J 、及びペアトランスファー J' を Hartree-Fock 近似の範囲内で考慮した。さらに、 $x=0.5$ のみ起きる Na イオンの 1 次元整列の効果も、 CoO_2 面における Co の原子準位の変化 $\pm \Delta \epsilon_d$ (+: 偶数列、 -: 奇数列) として取り入れた。

3. 研究成果

Co サイトは、Na 整列ライン上のサイトと Na のいないライン上のサイトの 2 種類に分けられる。その結果、Na の 1 次元整列の効果によってフェルミ面のネスティングが増加し、フラストレーションが解消されて反強磁性が出現することを明らかにした。さらに、 T_{c2} における金属絶縁体転移に関して、Na の 1 次元整列の方向とは垂直な方向の電荷秩序である可能性を考え、その起源として最近接クーロン相互作用 V の効果を考慮した計算を行った。その結果、 U の半分程度の V を考慮する事で電荷秩序解、及び反強磁性と電荷秩序の共存解を得た。反強磁性も電荷秩序も、数種類の秩序パターンが存在する。反強磁性秩序はパラメータ依存性が大きく、大きな状態密度を持つ金属的な反強磁性、半金属的、絶縁体的な反強磁性状態が出現する。電荷秩序状態もまた、軌道秩序を伴う状態と伴わない状態が存在する。

4. まとめ

層状コバルト酸化物 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の基本模型である 2 次元三角格子 11 バンド d-p 模型において、反強磁性と電荷秩序の共存解が現れるのは、金属的な反強磁性と軌道秩序を伴う電荷秩序という組み合わせの時のみである事を示した。他の組み合わせでは電荷秩序状態が反強磁性状態を壊してしまい共存できない。計算では、まず U を加えることで現れる反強磁性状態に、 V を加えて電荷秩序を探した。反強磁性転移では状態密度はほとんど変化しないが、重ねて軌道秩序を伴った電荷秩序が起きると急速に状態密度が減少する。この振舞いは、実験結果とコンシステントである。申請者は、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ の T_{c2} における金属絶縁体転移の起源として、軌道秩序を伴った電荷秩序転移である可能性を提案した。

5. 発表（投稿）論文

“Electronic state of Na_xCoO_2 based on the two dimensional triangular lattice d-p model” ,
Youichi Yamakawa and Yoshiaki Ōno, Journal of Physics: Condensed Matter 19 (2007) No.14.

“Electronic states and metal-insulator transition in the triangular lattice d-p model for layered cobaltates” , Yoshiaki Ōno, Physica C, in press.

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、山川隼人、阿部勝憲、東北大・金研 長谷川雅幸

1. はじめに

異種材料間、例えばセラミックスと金属との接合被覆は新しい材料機能の創製や工学課題の解決に有用な技術である。一例として強磁場中で液体金属リチウムを冷却材として用いる核融合炉のブランケットシステムでは MHD 圧力損失への対策が必要であり、健全な絶縁被覆を配管内部に施すことが検討されている。金属材料である配管と絶縁セラミックスとの接合構造が、高温、強磁場、高エネルギー粒子線照射に耐えなければならない。構造材料としてバナジウム合金を用いる核融合炉ブランケットシステムではいくつかの絶縁材料が高温度のリチウムとの共存性と絶縁性の観点から検討され、酸化イットリウムなどが主な候補として研究が行われている。これまで第一原理計算により求めた接合体モデルの全エネルギーと界面間距離の関係から一般化された結合エネルギーの関係式(UBER)を用いて結合エネルギーを整理し、理想最大界面強度を求めている。界面の原子配置、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が理想最大界面強度に影響を及ぼすことを示している。本報告ではセラミックスと遷移金属との接合界面の組み合わせとしてバナジウムとイットリアを対象とし、押し込み試験法を用いて測定した接合強度について検討した結果を述べる。

2. 研究経過

物理蒸着法による被覆としてイットリウム金属をターゲットに、室温でのアルゴンガスによる DC スパッタ法を試みバナジウム合金上へ皮膜を作製した。被覆処理後の熱処理を 1000°C または 600°C で行った前後、X 線回折法により皮膜の結晶性や面間隔を調べた。皮膜の接合強度を評価するため、接合界面を持つ試験片を傾斜ステージに設置し曲率半径 5 μm の円錐ルビー圧子を用いた押し込み試験を行った。得られた荷重変位曲線に観察される界面の剥離に伴う急激な荷重変化が生じる直前の荷重から皮膜の付着強度を定義しマクロな皮膜接合特性を検討した。また、皮膜の弾性定数を皮膜のひずみをパラメータとして第一原理計算により求め、付着強度との関連を検討している。

表 1 バナジウム合金上に作製したイットリウム酸化皮膜の性状の熱処理温度依存性

3. 研究成果

DC スパッタ法による被覆後 1000°C での熱処理によりイットリウムバルク材と同程度の結晶性のよい皮膜が得られた。基材表面に平行に(222)面が配向していた。回折線は低角度側にややシフトしており、面間隔が広がっていることに対応していた。表 1 には皮膜の(222)面の面間隔とひずみ、荷重変位曲線から求めた付着強度をまとめて示す。バナジウム金属の線熱膨張係数はイットリアよりも大きく、界面と平行な面では昇温により接合した界面でイットリア

皮膜熱処理条件	面間隔(222) [nm]	ひずみ[%]	付着強度 [MPa]
被覆まま材			200
600°C	0.3077	+0.44	170
1000°C	0.3073	+0.30	140
バルク材	0.3064		

に圧縮ひずみが生じると考えられる。イットリア(222)面のひずみは界面に垂直方向のひずみに相当するため引張ひずみとなっていると考えられる。付着強度は結晶性の低い被覆まま材で大きく結晶性のよい 1000°C 熱処理材で小さい。これは圧子による押し込み試験法による評価では皮膜の緻密性や力学的性質が界面に負荷されるせん断応力に影響を及ぼしていること、残留熱応力の影響があることなどが要因と推定される。

4. まとめ

本報告で示したように接合界面の強度を実験的に評価する場合には、皮膜の力学的性質の評価が重要である場合があると考えられる。ひずみを持つ皮膜の弾性パラメータの第一原理計算などによる評価をさらに進め、セラミックスと遷移金属との接合強度について原子レベルでの解釈と実験的測定方法について検討を進めている。