

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, 山 川 洋 一

新潟大・自然 渡 邊 直 浩, 布 施 貴 裕, 柳 有 起, 幅 口 達 朗

1. はじめに (1 から 5 まで 10 ポイント)

これまで、マンガン酸化物やルテニウム酸化物などで軌道自由度の重要性が議論されてきたが、層状コバルト酸化物 Na_xCoO_2 は軌道自由度に加えて、 CoO_2 層が三角格子を形成することによる幾何学的フラストレーションが巨大熱起電力や超伝導、金属-絶縁体転移などの極めて多彩で特徴的な物性を引き起こしていると考えられる。特に $x \sim 0.75$ で確認される巨大な熱起電力は熱電材料としての応用の面からも注目されてきた。最近の実験では、 $0.6 < x < 0.75$ の領域で Na ドープ量 x を増加させると $x = 0.75$ に向かって電子比熱係数と熱起電力がともに急増する振る舞いも観測されている。

2. 研究経過

本研究では、Co の d 軌道 5 個と Co 面の上下にある O の p 軌道 6 個を全て考慮に入れ、バンド計算を再現する現実的な 2 次元三角格子 d-p 模型に基づいて CoO_2 面の電子状態を調べた。tight-binding パラメータは LDA のバンド計算を再現するように決めた。また、相互作用としてコバルトの t_{2g} 軌道における軌道内クーロ相互作用 U 、軌道間クーロン相互作用 U' 、フント則結合 J 、ペアトランスファー J' を考慮した。特に、 $x > 0.75$ では面内強磁性・面間反強磁性転移を示すことに注目して、熱起電力や電子比熱係数 γ に対する強磁性スピン揺らぎの効果を乱雑位相近似(RPA)により議論した。

3. 研究成果

Γ 点を中心とするホールのフェルミ面をもつ a_{1g} バンドは、多軌道と三角格子の特徴を反映してバンド端で平坦な分散を持つ。Na ドープ量 x が 1 に近づくとともにフェルミレベルが平坦分散に近づき、面内強磁性揺らぎ (図 1 の χ) の増大が顕著となる。強磁性揺らぎの効果が繰り込まれた RPA による電子比熱係数 γ_{RPA} は 2 次摂動 γ_{SOPT} や無摂動 γ_0 の値に比べて $x = 0.75$ に向かって急増し、実験とコンシステントな結果となる。また、RPA による熱起電力 S の温度依存性 (図 2) は、 $x = 0.7$ では実験と定量的にも一致する結果が得られた。

4. ま と め

Na_xCoO_2 の a_{1g} バンドは多軌道と三角格子の特徴を反映してバンド端で平坦な分散を持ち、この平坦分散における電子相関効果が $x \sim 0.75$ での面内強磁性揺らぎを増大させる。この面内強磁性揺らぎの効果が大きな電子比熱係数や熱起電力の起源となると考えられる。

5. 発表 (投稿) 論文

- Electronic states and metal-insulator transition in the triangular lattice d-p model for layered cobaltates ▪ z, Yoshiaki Ōno, Physica C 460-462 (2007) 1047-1048.
- Effect of ferromagnetic spin fluctuations on the electronic states in Na_xCoO_2 based on two-dimensional triangular lattice 11-band d-p model ▪ z, Yuki Yanagi and Yoshiaki Ōno, J. of Phys. Chem. Sol. in press
- Antiferromagnetic, Charge and Orbital Ordered States of Na_xCoO_2 Based on the Two-Dimensional Triangular Lattice d-p Model ▪ z, Youichi Yamakawa and Yoshiaki Ōno, J. Phys. Chem. Sol. in press

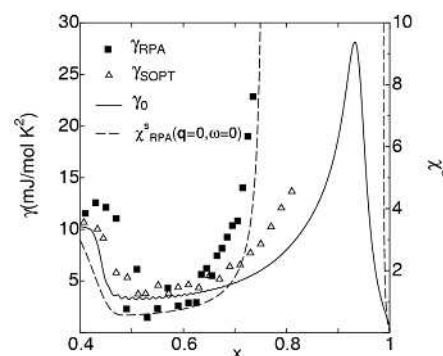


図 1 電子比熱係数 γ 、静的帯磁率 χ のドーピング依存性

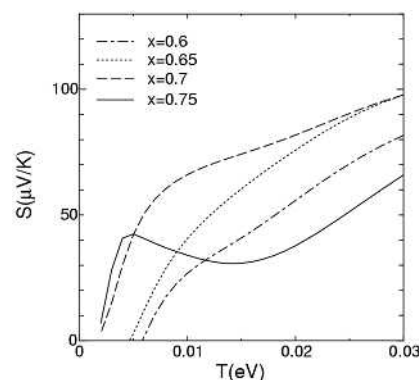


図 2 熱起電力 S の温度依存性

モット絶縁体における光学応答の理論的研究

京大・基研 遠 山 貴 巳 東北大・金研 前 川 禎 通

1. はじめに

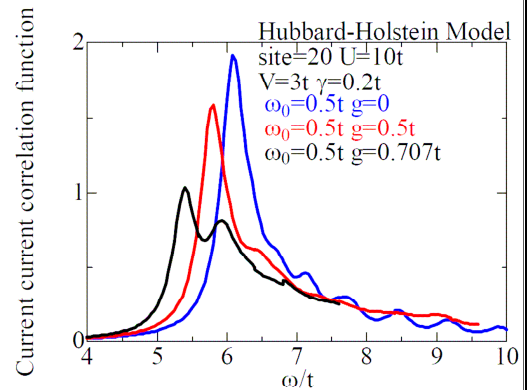
強相関電子系では、電子間に働く強いクーロン相互作用のため、半導体など一電子近似がよく成り立つ系に比べて、新規で興味深い物性が期待される。代表的な強相関電子系である銅酸化物絶縁体は典型的なモット絶縁体であり、その電荷ギャップは強い電子間クーロン相互作用により生じている。したがって、通常の半導体（バンド絶縁体）とは異なる光物性が期待される。実際、一次元銅酸化物絶縁体では、非線形光学応答が測定され、大きな三次の非線形分極率とともにピコ秒オーダーの速い緩和を示すことがわかっている。そのため、光スイッチなど光機能素子としての可能性を秘めた材料である。この大きな非線形分極率は、申請者らにより、一次元系に特有なスピンと電荷の自由度の分離を考慮することにより説明されている。一方、最近、一次元銅酸化物絶縁体の光吸収の温度依存性が詳細に測定され、電子・格子相互作用の光吸収への寄与も示唆されている。そこで本研究では一次元拡張ハバード模型に電子・格子相互作用を取り込んだ、一次元拡張ハバード・ホルシュタイン模型に対して動的に拡張された密度行列繰り込み群法を適用し、光学応答を調べることを目的とした。

2. 研究経過

一次元モット絶縁体の光学応答に対する電子・格子相互作用の効果を明らかにするため、モデルとして最近接サイト電子ホッピングとオンサイトクーロン相互作用とともに最近接格子間のクーロン相互作用を含んだ拡張ハバード模型に、ホルシュタイン型の電子・格子相互作用が加わった、一次元拡張ハバード・ホルシュタイン模型を採用した。光学応答としては、最も基本的な物理量である光吸収スペクトルを計算することとした。計算手法は、我々が開発してきた動的に拡張された密度行列繰り込み群法である。その計算には多くの計算機資源が必要であり、京都大学基礎物理学研究所に設置されたクラスター計算機や、金属材料研究所前川研究室所有のクラスター計算機を使用した。共同研究者の松枝宏明氏（仙台電波高専・助教）とともに、金属材料研究所において計算結果について議論を行った。

3. 研究成果

左図は光吸収スペクトルに比例する電流相関関数の電子・格子相互作用定数 g 依存性である。 g の増加とともに、相関関数の立ち上がりが低エネルギー側にシフトする。これは、光励起により生成された電荷非占サイトと二重占有サイトにおいて電子・格子相互作用によりフォノンが生成されエネルギーを低下させるため、クーロン相互作用 U が有効的に小さくなるためである。 g の増加とともに、 V による励起子のピーク構造は分裂することが分かる。特に $g=0.07t$ のときピークがはっきりと分裂している。この分裂幅は、フォノン振動数 ω_0 で与えられる。さらに、詳細な計算解析からこのような電子・格子相互作用によるスペクトルの変形は、オンサイトクーロン相互作用が強いほど大きいことが分かった。これは、オンサイトクーロン相互作用が強いほど電子・格子相互作用の効果が弱くなる基底状態の特徴とは異なった振る舞いとなっている。



4. ま と め

本研究では一次元拡張ハバード・ホルシュタイン模型に対して動的に拡張された密度行列繰り込み群法を適用し、光吸収スペクトルを調べた。得られた結果は、現実の系での電子・格子相互作用の役割を解明する手がかりとなるであろう。また、本研究により、電子・格子相互作用が存在している場合の非線形光学応答の計算のための基盤を構築することができたといえる。

5. 発表（投稿）論文

・ “Enhancement of phonon effects in photoexcited states of one-dimensional Mott insulators” ,
H. Matsueda, A. Ando, T. Tohyama and S. Maekawa, Phys. Rev. B, in press.

B-C-N 系ナノ物質の原子配列と物性に関する研究

滋賀県立大・工 奥 健夫、阪大・産研 小井 成弘、菅沼 克昭
東北大・金研 川添 良幸、Rodion V. Belosludov

1. はじめに

1985 年の C_{60} の発見以来、20 年が経過しようとしているが、炭素系ナノ物質は、基礎的な分野から応用まで、全世界的にますます幅広い展開を見せている。フラーレンナノ構造は炭素系だけにとどまらずに、1995 年に BN ナノチューブが発見されて以来、合成は困難なものの BN 系においてもいくつかの報告が行われ始めている。BN 系ナノ物質は、炭素系ナノ物質と比較して、ワイドギャップ($E_g = 6\text{eV}$)による優れた電子絶縁性や直接遷移型バンド構造、大気中高温での安定性という特徴を有する。応用可能性としては、BN ナノチューブトランジスタ、単一電子デバイス、単磁区ナノ物質、量子ドット発光素子、超常磁性磁気冷凍、水素吸蔵材料、ナノ電気ケーブル、ナノ温度計、生体内薬品輸送など、さらに将来的には炭素系ナノ物質との融合により、BCN 系ナノチューブ・フラーレン科学の新しい展開が期待される。

本研究では、B 系粉末を窒素ガス雰囲気中で熱処理することにより、BN ナノチューブ構造を形成し、高分解能電子顕微鏡(High-Resolution Electron Microscope: HREM)による原子配列評価や、計算による構造・物性評価を行った。特に今年度は、計算による構造安定性の評価を行った。

2. 研究経過及び研究成果

BN ナノ物質の合成として、 Fe_4N 、Fe、FeB、B 粉末及び B 圧粉体上に鉄を蒸着した試料をアルミナボート上に準備し、100 sccm の窒素ガス流下で加熱を行った。加熱条件は 450~1000 °C である。得られた BN ナノ物質の精製として、HCl、 HNO_3 、ピリジン処理、遠心分離、高温酸化を行うことにより、Fe 内包 BN ナノ物質、巨大 BN ケージやカップスタック型 BN ナノチューブを選択的に分離した。

JEM-3000F (加速電圧 300 kV) を用いて高分解能電子顕微鏡 (HREM) 観察を行った。サンプルは、カーボングリッドに試料を分散させることで準備した。HREM 観察は 300 kV 電子顕微鏡で行った。また、合成した物質の組成分析は、JEM3000F に搭載されている EDX (energy dispersive X-ray spectroscopy) 分析装置を用いた。HREM 像の画像処理にはフーリエ変換を用いた。

HREM による構造像観察の結果から、基本構造モデルを構築した。構造最適化は分子力学及び半経験的分子軌道計算法を用いた。原子の個数が多いため、基本構造を第一原理計算により行い、構造最適化計算の妥当性を調べた。エネルギーレベル及び電子状態密度は、DV- $X\alpha$ 法による第一原理分子軌道計算を用いた。HREM シミュレーションは、Multi-slice 法を用いた。

選択的に分離された BN ナノチューブの BN{002} 面がナノチューブ軸に対して傾いていることがわかった。これは HREM 像及び電子回折パターンからも確認されている。これらの実験データより提案された構造モデルが図 1 である。これはカップが重なったようなカップスタック型構造であり、構造のエネルギー計算から、カップの角度が約 20 度において安定な積層構造を形成することがわかった。

3. まとめ

このカップスタック型 BN ナノチューブの安定性と構造特異性を生かすことにより、ガス貯蔵などのさまざまな応用が考えられる。今後の発展がきたいされる。

4. 発表論文

Formation and atomic structure of boron nitride nanotubes with a cup-stacked structure, T. Oku, N. Koi, K. Suganuma, R. V. Belosludov and Y. Kawazoe, Solid State Communications 143 (2007) 331-336.

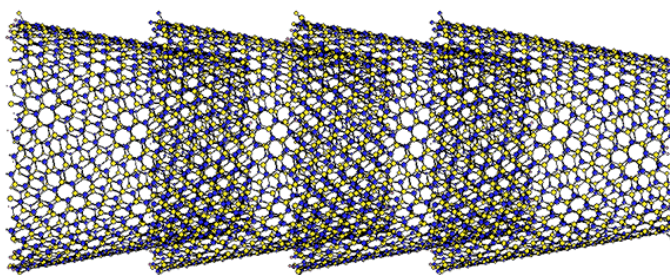


図 1. カップスタック型 BN ナノチューブの構造モデル