

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 25 年 5 月 14 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22540363

研究課題名（和文）ホランダイト型遷移金属酸化物の特異な電子状態に関する微視理論の展開

研究課題名（英文）Development of the microscopic theory on anomalous electronic states in hollandite-type transition-metal oxides

研究代表者

太田 幸則（OHTA YUKINORI）

千葉大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70168954

研究成果の概要（和文）：

ホランダイト型結晶構造を持つ遷移金属酸化物に関して、第一原理計算法による電子状態計算や、強相関電子モデルに対する変分クラスター近似や密度行列繰り込み群による理論計算により、その特異な電子物性の発現機構を解明した。特に、ルテニウム酸化物における擬一次元電子構造の発現機構の解明、クロミウム酸化物における完全強磁性と強磁性を保ったままの金属絶縁体転移の機構解明、モリブデン酸化物における超原子結晶の形成機構の解明等の成果を得た。

研究成果の概要（英文）：

We study the mechanisms of anomalous electronic properties of transition-metal oxides with hollandite-type crystal structure. We use the first-principles electronic structure calculations based on the density functional theory as well as the model calculations based on the variational cluster approximation and density-matrix renormalization group method. We in particular clarify the origin of the quasi-one-dimensional electronic state of ruthenium oxide, mechanism of the perfect ferromagnetism and metal-insulator transition in chromium oxide, and mechanism of the formation of the superatomic crystal in molybdenum oxide.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：強相関系

1. 研究開始当初の背景

近年、ホランダイト型結晶構造を持つ遷移金属酸化物 $A_2M_8O_{16}$ （A=アルカリ元素等、M=遷移元素）が、その金属絶縁体転移や磁性・電荷軌道秩序化など特異な量子物性で注目を集めている。MO₆八面体を作る 2 重鎖が 4 本、c

軸方向に並びトンネル構造を作り、その中に A イオンが入る、擬 1 次元的結晶構造を持つ。構成元素に依存して種々の物性を示す。すなわち、K₂Ti₈O₁₆：常磁性金属、K₂V₈O₁₆、Bi_xV₈O₁₆：金属絶縁体転移（低温で非磁性絶縁体）、K₂Mn₈O₁₆：詳細不明、等である。特にごく最近、

物性研上田グループにより、 $K_2Cr_8O_{16}$ が $T_c=180$ Kで常磁性金属から強磁性金属へ、さらに $T_M=95$ Kで強磁性絶縁体へ相転移することが明らかにされた。これに対し、我々のグループは第一原理電子状態計算を行い、この系がハーフメタル（多数スピンバンドのみがフェルミ面を形成し少数スピンバンドはギャップをもつ半導体）であることを明らかにした。また、観測される飽和（完全）強磁性の起源が2重交換相互作用によることを示し、金属絶縁体転移の機構について種々の可能性を議論した。金属絶縁体転移の機構は、依然として明らかになっていない。この系に対する実験的研究が、現在多方面から急速に進展しつつある。

ホランダイト型遷移金属酸化物について理論的研究を行っているのは、現在まで国内外で唯一、千葉大の我々のグループだけである。下記のA, B, Cの三つの立場から研究を進めてきた。(A) 準1次元ハバード模型： MO_6 2重鎖に関して3つの t_{2g} 軌道と酸素軌道からなる多バンドd-p 模型を基に、強相関極限からの摂動展開により有効模型を導き、その基底電子相関を少数サイト系の数値的厳密対角化の手法で求め、実験と比較した。(B) 第一原理電子状態計算：WIEN2k を用いた第一原理電子状態計算を行い、 $K_2Cr_8O_{16}$ および $K_2V_8O_{16}$ のバンド構造を明らかにした。他方で、少数系と熱力学極限（マクロ系）を結ぶ新たな理論的枠組みが提案され、強相関電子系の物性解明への有効性が確認されつつある。すなわち、(C) 自己エネルギー汎関数理論（SFT）に基づく変分クラスター近似（VCA）：本申請グループは、この近似を用いて、2次元周期アンダーソン模型における近藤シングレット状態と反強磁性状態の熱力学極限での競合を調べた。また、本計画に研究協力者として参加するR. Eder博士（2009年11月より1年間千葉大学特任教授）は、この近似を用いて、NiO、CoO、MnO、LaCoO₃等の物質系の電子状態に対する電子相関効果の重要性を明らかにしてきた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、自己エネルギー汎関数理論（SFT）に基づく変分クラスター近似（VCA）を多バンド系に適用し、ホランダイト型遷移金属酸化物の特異な電子状態を解明することである。計画の3年間で、次の3点を明らかにする。

- (1) 第一原理電子状態計算に基づいた有効強相関電子模型の導出
- (2) SFT に基づいた多バンド系VCA の開発とホランダイト型酸化物への適用
- (3) 各物質で観測される種々の異常物性の発現機構解明

特に(3)については、ハーフメタル $K_2Cr_8O_{16}$ の金属絶縁体転移の機構解明、少数スピンバ

ンドのギャップ内非準粒子状態の解明、 $K_2V_8O_{16}$ の磁場下におけるスピン分極の異常の解明、等を行う。

3. 研究の方法

ホランダイト型遷移金属酸化物の特異な量子物性の発現機構の解明のため、研究代表者以外に連携研究者2名、研究協力者2名、博士後期課程院生2名の協力を求め、具体的研究計画を順次実行する。特に次の5点を集中的に解明する。

- (1) 第一原理計算のホランダイト型遷移金属酸化物への応用とd-p 模型の定量的導出
- (2) 自己エネルギー汎関数理論に基づいた変分クラスター近似の多バンド系への応用
- (3) $K_2V_8O_{16}$ の一様磁場下におけるスピン分極の空間分布の特異な温度依存性の解明
- (4) ハーフメタル $K_2Cr_8O_{16}$ における少数スピンバンドのギャップ内非準粒子状態の解明
- (5) 飽和強磁性体 $K_2Cr_8O_{16}$ の金属絶縁体転移の機構解明

これらにより、ホランダイト型遷移金属酸化物の物性物理学を総合的に解明する。

4. 研究成果

3年間の研究期間において、ホランダイト型遷移金属酸化物の異常電子物性、および関連する問題に関し、次の研究成果を得た。

(1) ルテニウムホランダイト

ホランダイト構造を持つ遷移金属酸化物、特にルテニウムの酸化物について研究を進めた。すなわち、密度汎関数理論での一般化勾配近似（GGA）、およびこれにハバード型斥力相互作用の効果を取り入れた近似（GGA+U）を用いて、ホランダイト型ルテニウム酸化物 $K_2Ru_8O_{16}$ の電子構造を計算し、この系のフェルミ準位近傍の電子構造は、単一のバンドで出来ており、バンドは擬1次元的でちょうどハーフフィリング、かつ π/c 離れた二枚のシート状のフェルミ面の組からなっていることを明らかにした。このバンドは、Ru イオンの $4d_{yz}$ と $4d_{zx}$ 軌道が、二重鎖と二重鎖をつなぐコーナー共有の酸素イオン $O(2)$ の $2p_z$ 軌道と強く混成して出来たものであり、二重鎖ではなくて Ru-O(2) からなる4本鎖チェーンの1次元バンドである。計算結果はこの系が擬1次元電気伝導を示すという実験結果と整合している。すなわちこの系が、朝永ラッティンジャー流体系の物質であることが明らかになった。詳細は論文⑨を参照のこと。

(2) クロミウムホランダイト

上田寛（東大物性研）らは、2009年に、ホランダイト型構造を持つクロムの酸化物 $K_2Cr_8O_{16}$ が、絶対温度180Kで常磁性金属から強磁性金属に転移し、さらに95Kで強磁性を保ったまま絶縁体に転移することを発見した。これは初めて観測された強磁性金属-強磁性絶

縁体転移である。この物質は、2重交換と呼ばれる機構でクロムの価電子のスピンのフルに分極した完全強磁性状態になっており、そのエネルギーバンド構造は、スピントロニクス材料として使われるハーフメタルの状態にある。すなわち、フェルミ面上には片側向きのスピンを持つ電子だけが存在し、流れる電流はスピン分極している。この物質を95K以下の温度にすると、エネルギーバンドにギャップが開き、強磁性を保ったままで、電流が流れない絶縁体になる。強磁性金属から強磁性絶縁体への転移はこれまで例がなく、その起源は謎であった。これは、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の中尾裕則 (KEK) らによる放射光を用いた精密な結晶構造測定と、それに基づく我々の理論計算によって、電子のスピン自由度が役割を果たさないパイエルス転移という未知の現象であることが明らかにされた。通常のパイエルス転移では、格子のゆがみによって原子がペアを作ると、電子の新たな軌道が形成され、2つの電子がスピンの向きを反対にしてその軌道を占めるため、磁性を持たない状態となる。ところがこの物質の場合は、スピンの向きが揃った状態のまま、4つのクロム原子がひとつの電子を共有して弱く閉じ込め、系を絶縁化する。詳細は論文⑮を参照のこと。

(3) パイエルス絶縁体での二重交換強磁性

電子の伝導と磁性の関係は、物性物理学における歴史的な基本問題である。普通、強磁性は系が金属的であるときに実現し、絶縁化すると反強磁性状態が安定化する。二重交換強磁性は、局在電子のスピンを、伝導電子のスピンのフント結合を通して揃えてまわり、系を強磁性にするものである。クロミウムホランダイトにおける強磁性絶縁体の実現 (前述) は、伝導電子のバンドにギャップが開いて系が絶縁化しても強磁性が生き残ることを意味するが、これは本当に可能なのだろうか。この疑問に答えるため、我々は最も単純化された1次元二重交換相互作用モデルを密度行列繰り込み群の手法を用いて解析した。バンドギャップをパイエルスギャップとして導入し、バンドギャップの大きさとフント結合の強度の関数として基底電子相図を描いた。その結果、ギャップが小さい時は強磁性が生き残り、ギャップが大きくなると反強磁性に転移することを明らかにした。このようにして、二重交換相互作用による強磁性は、ギャップの小さな絶縁体では実現可能であることを明らかにした。本研究は、強磁性絶縁体の実現に対するひとつの道筋を発見したことを意味する。詳細は論文⑯を参照のこと。なお、クロムホランダイトに対する最近の圧力効果の実験は、高圧下でこの系が反強磁性化することを示唆しており、今後の展開が極めて興味深いものとなっている。

(4) モリブデンホランダイト

モリブデンホランダイト $K_2Mo_8O_{16}$ は、測定された広範囲な温度領域で、反強磁性秩序は無いものの、反強磁性的な短距離スピン相関を有するモット絶縁体である。この系の基本的電子状態を明らかにするため我々は密度汎関数理論に基づいた電子状態計算を行い次のことを明らかにした。二重鎖内の4つのモリブデンイオンは Mo_4 クラスターを作り、それが1個の分子軌道の持った仮想的な巨大原子「超原子」として振る舞うこと。そしてこの物質は、この超原子が単純なモノクリニックの構造の格子を組み、フェルミ面近傍の電子系を支配していることを明らかにした。このバンド構造と電子状態を記述する単純化されたモデルを構築し、この系が、分子軌道をひとつ持つ超原子に、それぞれ1個の電子が局在し、モット絶縁化した状態にあること、そしてそれら電子間に働くスピン間相互作用は磁氣的フラストレーションを強く内在することを明らかにした。今後の更なる実験的研究が期待される物質である。この研究成果は現在論文投稿中である。

(5) バナジウムホランダイト

バナジウムホランダイト $K_2V_8O_{16}$ は絶対温度160Kで金属絶縁体転移を示す物質で、その起源が長く研究されてきた物質である。本研究では、この系の金属絶縁体転移の起源を解明するため、最近実験的に明らかにされた低温相での結晶構造を用いて密度汎関数理論に基づいたバンド計算を行った。その結果、この物質の低温相では、 $3d_{xy}$ 軌道に1個の電子が局在し、それ以外の0.25個分の電子が d_{xy} 以外の軌道を適当なパターンを持って占有すると考えられることが分かった。この系の特徴は、電子相関効果が極めて重要な役割を果たしていることであり、今後の更なる研究が必要であることが明らかにされた。詳細は論文⑰を参照のこと。

(6) 他物質への展開

桜井裕也 (物質材料研究機構) らは、2012年、ホランダイト構造と類似のトンネル構造をもつカルシウムフェライト構造のクロミウム酸化物 $NaCr_2O_4$ が、反強磁性体であるにも関わらず巨大磁気抵抗効果を示す極めて興味深い物質であることを明らかにした。この系の電子状態を解明するため、我々は密度汎関数理論による電子状態計算を実行し、この系の基本的電子構造は、クロミウムホランダイトと多くの共通点を持つことを明らかにした。すなわち、クロミウムホランダイトではCrの4本鎖が1次元電子構造を形成したのとは対照的に、この系ではCrの2本鎖が1次元電子構造を形成し、それが完全磁気分極した状態になっていること、またこれら鎖間の結合は大変弱く、磁氣的結合は強磁性・反強磁性とも大きなエネルギー変化がな

いことを明らかにした。この特性がこの物質の基本的性質を支配している。また、巨大磁気抵抗効果の発現機構について新しい示唆を行った。この研究成果は日本物理学会において発表(学会発表①)し、また現在、論文投稿準備中である。今後の実験的研究の展開が期待される。

(7) 今後の展望

ホランダイト型遷移金属酸化物およびその関連物質は、上述のように多彩で興味深い電子物性を示すが、我々はこの物質系の電子物性の理論的理解に対して確かな礎を築くことができたと考えている。しかしながら、特にバナジウムホランダイトに代表される電子相関効果が極めて強く働く系に対しては、未だ十分な理解が得られていない。今後の研究を展開しなければならない。変分クラスター近似等の計算手法の開発を進めることができたので、今後はそれを駆使して研究を推進できると考えている。また、現在実験が進められているマンガンホランダイトに関しても、実験事実を整理しつつ、理論研究を展開する必要がある。さらに、現在実験が進められている高圧下でのクロミウムホランダイトの物性は、極めて興味深い結果をこの分野にもたらすと思われる。こういった実験研究を背景に、今後もホランダイト型遷移金属酸化物の研究の理論的研究を推進し、そこに発現する様々な特異な電子物性の発現機構の解明を進めたい。

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 26 件、すべて査読あり)

- ① S. Yamaki, K. Seki, and Y. Ohta, Ground-State Phase Diagram of the Asymmetric Hubbard Model with Geometrical Frustration, *Phys. Rev. B* **87**, 125112/1-6 (2013). DOI:10.1103/PhysRevB.87.125112
- ② T. Kaneko, T. Toriyama, Y. Ohta, and T. Konishi, Orthorhombic-to-Monoclinic Phase Transition of Ta_2NiSe_5 Induced by the Bose-Einstein Condensation of Excitons, *Phys. Rev. B* **87**, 035121/1-5 (2013). DOI:10.1103/PhysRevB.87.035121
- ③ 強磁性金属絶縁体転移ー完全スピン分極した電子系のパイエルス転移ー, 上田寛, 中尾朗子, 中尾裕則, 太田幸則, 日本物理学会誌 (最近の研究から) (2012 年 **67** 巻 8 号 571-575 頁) .
- ④ 強磁性のまま絶縁体の酸化物, 太田幸則, 日本セラミックス協会刊「セラミックス」 Vol. **47** (トピックス欄) (2012 年 5 月

号, 379 頁) .

- ⑤ K. Nakano, R. Eder, and Y. Ohta, Exact Wavefunction of the One-Dimensional Double-Exchange Model with One Electron, *Int. J. Mod. Phys. B* **26**, 1250154/1-18 (2012). DOI:10.1142/S0217979212501548
- ⑥ S. Nishimoto and Y. Ohta, Double Exchange Ferromagnetism in the Peierls Insulator State, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 076401/1-5 (2012). DOI:10.1103/PhysRevLett.109.076401
- ⑦ T. Kaneko, K. Seki, and Y. Ohta, Excitonic Insulator State in the Two-Orbital Hubbard Model: Variational Cluster Approach, *Phys. Rev. B* **85**, 165135/1-7 (2012). DOI:10.1103/PhysRevB.85.165135
- ⑧ T. Toriyama, M. Watanabe, T. Konishi, and Y. Ohta, Hollandite Ruthenate $K_2Ru_8O_{16}$ as a New Tomonaga-Luttinger-Liquid System, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 042063/1-4 (2012). DOI:10.1088/1742-6596/400/4/042063
- ⑨ T. Toriyama, T. Konishi, and Y. Ohta, Mechanism of the Metal-Insulator Transition of Hollandite Vanadate $K_2V_8O_{16}$, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 032104/1-4 (2012). DOI:10.1088/1742-6596/400/3/032104
- ⑩ Y. Ohta, T. Toriyama, M. Sakamaki, and T. Konishi, Anomalous Electronic States of Hollandite-Type Transition-Metal Oxides, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 032070/1-4 (2012). DOI:10.1088/1742-6596/400/3/032070
- ⑪ K. Nakano, R. Eder, and Y. Ohta, Exact Wave Functions and Excitation Spectra of the One-Dimensional Double-Exchange Model with One Mobile Electron, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 032063/1-4 (2012). DOI:10.1088/1742-6596/400/3/032063
- ⑫ K. Nakano, R. Eder, and Y. Ohta, Excitation Spectra of the One-Dimensional Double-Exchange Model: An Exact Solution for One Mobile Electron, *J. Phys.: Conf. Ser.* **391**, 012161/1-4 (2012). DOI:10.1088/1742-6596/391/1/012161
- ⑬ T. Toriyama, T. Konishi, and Y. Ohta, Anomalous Electronic Structure of Transition-Metal Oxides with Hollandite-Type Crystal Structure, *J. Phys.: Conf. Ser.* **391**, 012109/1-4 (2012). DOI:10.1088/1742-6596/391/1/012109

- ⑭ K. Seki, R. Eder, and Y. Ohta, BCS-BEC Crossover in the Extended Falicov-Kimball Model: Variational Cluster Approach, Phys. Rev. B **84**, 245106/1-10 (2011).
DOI:10.1103/PhysRevB.84.245106
- ⑮ T. Toriyama, A. Nakao, Y. Yamaki, H. Nakao, Y. Murakami, K. Hasegawa, M. Isobe, Y. Ueda, A. V. Ushakov, D. I. Khomskii, S. V. Streltsov, T. Konishi, and Y. Ohta, Peierls Mechanism of the Metal-Insulator Transition in Ferromagnetic Hollandite $K_2Cr_8O_{16}$, Phys. Rev. Lett. **107**, 266402/1-5 (2011).
DOI:10.1103/PhysRevLett.107.266402
- ⑯ S. Nishimoto, Y. Fuji, and Y. Ohta, Spin Gap of the Three-Leg $S=3/2$ Heisenberg Tube, Phys. Rev. B **83**, 224425/1-5 (2011).
DOI:10.1103/PhysRevB.83.224425
- ⑰ R. Eder, K. Seki, and Y. Ohta, Self-Energy and Fermi Surface of the Two-Dimensional Hubbard Model, Phys. Rev. B **83**, 205137/1-17 (2011).
DOI:10.1103/PhysRevB.83.205137
- ⑱ A. Yamada, K. Seki, R. Eder, and Y. Ohta, Mott Transition and Ferrimagnetism in the Hubbard Model on the Anisotropic Kagomé Lattice, Phys. Rev. B **83**, 195127/1-5 (2011).
DOI:10.1103/PhysRevB.83.195127
- ⑲ T. Toriyama, M. Watanabe, T. Konishi, and Y. Ohta, Quasi-One-Dimensional Electronic Structure of Hollandite Ruthenate $K_2Ru_8O_{16}$, Phys. Rev. B **83**, 195101/1-6 (2011).
DOI:10.1103/PhysRevB.83.195101
- ⑳ R. Eder, P. Wróbel, and Y. Ohta, Theory of the Lightly Doped Mott Insulator, Phys. Rev. B **82**, 155109/1-10 (2010).
DOI:10.1103/PhysRevB.82.155109

[学会発表] (計 15 件)

- ① 鳥山達矢、小西健久、太田幸則 「 $NaCr_2O_4$ の電磁状態の理論」日本物理学会2013年3月27日, 広島大学)
- ② 太田幸則 「ホランダイト型遷移金属酸化物の理論」科研費研究会「バナジウム酸化物、クロム酸化物研究の総括と新物質開発に向けて」(2012年12月17-18日, ラフォーレ伊東) .
- ③ Y. Ohta: “Anomalous electronic states of Hollandite-Type Transition-Metal Oxides” (LT26)(Beijing, China, 10-17 August 2011).
- ④ Y. Ohta: “Hollandites - Theoretical Aspects of their Unique Electronic

Properties ” at International Conference on Magnetism (ICM2012) (Pusan, Korea, 8-13 July, 2012).

- ⑤ T. Toriyama, T. Konishi, and Y. Ohta: “Anomalous Electronic Structure of Hollandite-Type Crystal Structure” (SCES2011)(Cambridge, UK, 29 Aug.-3 Sept., 2011).
- ⑥ 太田幸則 「強磁性 $K_2Cr_8O_{16}$ のMI 転移の起源」構造物性研究センター研究会「強相関電子系における軌道混成秩序とその外場応答の現状と今後の展開」(2011年1月14-15日, KEK 物質構造研究センター) .
- ⑦ 太田幸則 “New Materials and Mechanisms of Metal-Insulator Transitions in Transition-Metal Compounds - Hollandites: Theoretical Aspects” 日本物理学会2010年秋季大会シンポジウム (2010年9月25日, 大阪府立大学) .

[その他]

- ① 日経産業新聞2012年1月4日朝刊9頁 「絶縁と強磁性共存解明 千葉大電子素子開発に期待」
- ② 日刊工業新聞2011年12月27日朝刊18頁 「強磁性のまま絶縁体の酸化物 千葉大など仕組み解明」

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太田 幸則 (OHTA YUKINORI)
千葉大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 70168954

(2) 連携研究者

小西 健久 (KONISHI TAKEHISA)
千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授
研究者番号: 40302525
白川 知功 (SHIRAKAWA TOMONORI)
独立行政法人理化学研究所・柚木計算物性物理研究室・特別研究員
研究者番号: 40571237