

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2005 ～ 2008
 課題番号：17064015
 研究課題名（和文）GW 近似に基づくスピン・電荷・軌道偏極量子シミュレータ
 の開発・公開
 研究課題名（英文）Development of Spin-Charge-Orbital Polarization Simulators with GW Method

研究代表者
 城 健男 (Jo Takeo)
 広島大学・大学院先端物質科学研究科・教授
 研究者番号：20093487

研究成果の概要：

局所密度近似 (LDA) の範囲では定量的記述が困難な軌道偏極等の秩序状態の定量的記述をめざして、GW 近似に基づく第一原理計算コードの開発を進めた。特に、Fock 演算子の行列要素計算に有効な $k \cdot p$ 法の開発を行った。第一原理計算手法の応用として、スピン軌道相互作用と反転対称性の破れにより生じるバンドのスピン分裂 (Rashba 効果) の機構解明及び環境低負荷熱電物質の設計指針の構築が計られた。また、厳密対角化法に基づき複素数軌道秩序の発現機構が明らかとなった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	10,200,000	0	10,200,000
2006 年度	15,600,000	0	15,600,000
2007 年度	10,300,000	0	10,300,000
2008 年度	8,600,000	0	8,600,000
年度			
総計	44,700,000	0	44,700,000

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：LDA、GW 近似、軌道秩序、 $k \cdot p$ 法、Rashba 効果、ゼーベック係数

1. 研究開始当初の背景

最近、ペロフスカイト型酸化物を含む多くの遷移金属酸化物において、スピン秩序と並び、軌道占有の偏りの秩序、さらに磁気分極と電気分極との共存が盛んに議論されている (以下ではこれら一般の偏極をスピン・電荷・軌道偏極と呼ぶ)。これらは、伝導現象

を含む固体内の諸物性に影響を与え、現象そのものの興味とともに、新規デバイスデザインという観点からも注目を浴びている。これらを定量的に扱う標準理論としての (密度汎関数法における) 局所密度近似 (LDA) は、広い範囲の固体の電子状態を調べるため

の有効な第一原理的方法として知られているが、同時に、内包する問題点についても多くのことが指摘されており、結論としてLDAを用いてスピン・電荷・軌道偏極を統一的に扱うことは困難である。一方、LDAを超える試みの一つとしてGW近似が知られている。半導体等で成果をあげているが、強相関系については未知の部分が多い。

2. 研究の目的

遷移金属酸化物のスピン・電荷・軌道偏極とそれらの秩序状態、および秩序の共存を統一的に、また、定量的に記述できる「スピン・電荷・軌道偏極量子シミュレータ」を開発・公開することが目的である。そのために、LDAを超えるための手法の一つであるGW近似に基づく理論を発展させ、さらに計算機コードの開発を行う。同時に、局在軌道に対するLDAを超えた取扱を補強・補完するために、有限系厳密対角化による計算を進める。開発された量子シミュレータを用いて、これらの偏極を最も直接的に捕らえるX線スペクトラムの解析を行い、それによって酸化物のスピン・電荷・軌道偏極の検証を行う。

3. 研究の方法

(1) 遷移金属酸化物およびf電子系の電子状態と軌道偏極の基礎理論を展開し、密度汎関数理論における取扱の基礎付けを行う。クラスターモデルに対する厳密対角化法に基づく計算によって、開発した手法の検証を行う。

(2) スピン軌道相互作用を含むGW近似計算コードの開発を行う。また、MPIを用いた並列化手法により計算の高速化、高効率化を計る。

(3) GW近似における局在軌道の効率的取扱手法を確立する。

4. 研究成果

(1) GW近似計算手法：k・p法の開発

固体周期系に対して、密度汎関数理論を離れてHartree-Fock近似あるいはGW近似をはじめとする多体摂動理論に基づく計算を第一原理的に展開しようとする際、いくつかの困難が生じる。まずは2つの電子あるいはホールがクーロン相互作用によって弾性散乱される過程を記述するクーロン行列を効率よく扱う手法を確立する必要がある。散乱前後での運動量変化を \mathbf{k} とすると、クーロン相互作用が長距離力であることに起因して、 $\mathbf{k}=0$ の極限でクーロン行列は発散性を示す。その様相を \mathbf{k} に関して解析的な形で求めることが本質的に重要となる。これは原理的には $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 摂動法を用いることで可能になると思われる。しかし第一原理計算においては、一体の波動関数は有限個の不完全基底を用いて展開されており、教科書通りの $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 摂動法は一般に正しく機能しない。基底の不完全性からくる補正[incomplete basis set (IBS) correction]を考慮に入れる必要がある。本研究で用いている線形補強平面波(LAPW)基底に対し、このIBS補正の定式化を行った。得られた表式の特徴は、ガウント係数(角運動量の合成係数)と補強原子様関数のマフィンティン球上での値のみから決まる単純な変換行列 \mathbf{U} で書かれており、計算コードへの実装が非常に容易である、また計算コストが低いということである。この手法を用いることで、FLAPW法で得られたバンドエネルギー・波動関数の \mathbf{k} 微分をなんらの数値微分・フィッティングをへずに正しく求めることができる。また効率のよいBrillouin zone積分法、Berry位相・Berry曲率の計算法の確立が可能となる。

この手法を電子分極率、乱雑位相近似に基づく誘電関数、およびFock演算子の行列要素に適用し、これらの量の長波長極限を正し

くかつ効率よく求めることができることを確認している。この手法をさらに発展させることで GW 近似による自己エネルギーの \mathbf{k} に関する外挿も可能になると思われる。

(2) スピン軌道相互作用によるバンド分裂

空間反転対称性の破れた系において、スピン軌道相互作用に起因して磁場がなくてもバンドがスピン分裂を起こす Rashba 効果が現在多くの注目を集めている。表面では空間反転対称性が破れていることに加えて、角度分解光電子分光 (ARPES) により直接的に電子の準粒子状態を観測することが可能であるため、いくつかの表面系で Rashba 効果によるバンド分裂現象が報告されている。

本研究では、典型的な Rashba 効果を示す Au(111) 表面をはじめ、その比較のため Ag(111)、Sb(111)、Au(110) 表面系、及び Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Bi 表面吸着系に対してスピン軌道相互作用を含めた相対論的な第一原理電子状態計算を行うとともに、群論的な考察から理想的な Rashba 効果が現れる条件やバンド分裂、スピン構造にどのようなヴァリエーションが現れるか議論を進めた。その結果、時間反転対称性を有する k 点周りで基本的には Rashba 効果が観測され得るが理想的な Rashba 効果を示すかどうかはその k 群に依存し、分裂の大きさは速度演算子の行列要素が決めていることが明らかとなった。また、時間反転対称性をもたない k 点であっても、二重表現をもつ k 群の場合に、その縮退した状態は行列要素に関して時間反転対と同様に振る舞い Rashba 効果を起こしてもよいことが示された。

(3) 環境低負荷熱電物質の設計

エネルギーの有効利用の一つとして、廃熱から効率よく電力を得る技術の確立は現代の大きな研究課題である。これを実現するためには、高効率で、かつ、毒性の少な

い物質を発見することがキーとなる。Mg₂Si, CrSi₂, Fe₂VAl などは毒性が少なく、環境低負荷の熱電物質として注目されている。これらの物質について、LDA または LDA+U による FLAPW 法のバンド計算を行い、ボルツマン方程式に基づいて熱起電力(ゼーベック係数)の評価を行った。計算結果を実験と詳細に比べることにより、実験計画への示唆を行い、物質開発の推進に役立っている。

Mg₂Si では、電子ドーピングした系で計算と実験の一致がきわめて良く、実験的に選ばれた不純物元素がほぼ理想に近い形で働いていることが判明した。ゼーベック係数の絶対値が高温で小さくなるのは、高温で化学ポテンシャルがバンド端をはずれてバンドギャップの中に落ち込むためであるが、実際に使用する温度領域を考慮することにより、高効率熱電素子の設計をすることができる。実用化を目指した研究が実験グループにより進められている。ホールをドーピングした系では、計算と実験の不一致などから、ドーピングしたホールが有効に働いていないことが判り、不純物の選択が課題となっている。計算結果はホールドーピングに対しても高効率な熱電物質となることを示し、適切なドーピングの方法の開発が有望であることを示唆している。

開発したプログラムを用いて、銅系酸化物、鉄系化合物、ホイスラー合金など広範な物質群に対して熱電効果の計算を進め、新物質の発見を目指している。現状では熱起電力が大きく、かつ、大きな電気伝導度を持つ物質の発見には至っていないが、計算プログラムが熱電物質の開発に役立つことが明らかとなり、開発ツールの一つを提供することができた。

(4) 複素数軌道秩序機構の解明

マグネタイト (Fe₃O₄) は逆スピネル構造

(AB_2O_4)を持ち、 $T_N \sim 860$ K以下で常磁性からフェリ磁性体に転移する。 B サイトを占めるFeイオンはパイロクロア格子をなしており、 Fe^{3+} と Fe^{2+} イオンが1:1の割合で存在している。 T_N 以下で B サイトのFeイオンのスピンは強磁性的に配列し、サイト当たり0.5個のマイノリティ電子が存在している。

我々は、この B サイト上のマイノリティースピンを持つ t_{2g} 電子に対するモデルとして3バンドハバードモデルを用いて、その軌道秩序状態について調べた。モデルには、 t_{2g} 軌道間の最近接移行積分、オンサイトおよび最近接サイト間のクーロン相互作用、3回対称結晶場、 $3d$ スピン-軌道相互作用を考慮し、ハートリー・フォック近似および有限系(16サイト)の厳密対角化法による計算を行った。その結果、非共軸な軌道モーメントを持つ、いくつかの複素数軌道秩序状態が現実的なパラメータの範囲で安定になりうることを見いだした。ここで言う複素数軌道秩序状態とは、占有軌道の波動関数が3つの t_{2g} 軌道 yz , zx , xy の複素係数の線形結合として表される秩序のことである。

我々がマグネタイトに関して提案した複素数軌道秩序の発現機構は、従来から議論されているような遷移金属原子それぞれの $3d$ 軌道が単に整列するというものではない。この複素数軌道秩序状態は、パイロクロア格子の B_4 四面体ユニットを一種の分子の様に考えると、各 B_4 四面体分子の t_{2g} 軌道からなる価電子の分子軌道がフントの第2則に従う擬似的な d 対称軌道状態を形成し、それらが強磁性的に配列するという描像で良く記述される。また、この秩序は必然的に軌道モーメントを伴うが、この時間反転対称性の破れは軌道の自由度の中で起こるのであって、通常の磁性体のように秩序化したスピンからスピン-軌道相互作用を通じて誘起されるのではない。

さらに同じスピネル構造を持つ磁性体で複素数軌道秩序が安定になる可能性があるか探るため、上と同じモデルでフィリングを変えた場合についても調べた。その結果、 B_4 四面体分子当たりの電子数が $N_{\text{tet}}=2, 6, 9$ の場合、マグネタイトと同様なパラメータで複素数軌道秩序が最低エネルギー状態となりうることが分かった。

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 13 件)

1. M. Nagano, A. Kodama, T. Shishidou and T. Oguchi, A first-principles study on the Rashba effect in surface systems, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 064239/1-8 (2009) 査読有.
2. T. Oguchi and T. Shishidou, The surface Rashba effect: a k - p perturbation approach, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 092001/1-6 (2009) 査読有.
3. T. Shishidou and T. Oguchi, k - p formula for use with linearized augmented plane waves, Phys. Rev. B **78**, 245107/1-13 (2008) 査読有.
4. H. Uzu and A. Tanaka, Complex-Orbital Order in Fe_3O_4 and Mechanism of the Verwey Transition, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 074711/1-15 (2008) 査読有.
5. M. Akasaka, T. Iida, A. Matsumoto, K. Yamanaka, Y. Takanashi, T. Imai, N. Hamada, The thermoelectric properties of bulk crystalline n - and p -type Mg_2Si prepared by the vertical Bridgeman method, J. Appl. Phys. **104**, 013703/1-8 (2008) 査読有.
6. D.-Y. Cho, J.-Y. Kim, B.-G. Park, K.-J. Rho, J.-H. Park, H.-J. Noh, B. J. Kim, S.-J. Oh, H.-M. Park, J.-S. Ahn, H. Ishibashi, S.-W. Cheong, J. H. Lee, P. Murugavel, T. W. Noh, A. Tanaka, and T. Jo, Ferroelectricity Driven by Yd^0 -ness with Rehybridization in $YMnO_3$, Phys. Rev. Lett. **98**, 217601/1-4 (2007) 査読有.

7. N. Hamada, T. Imai and H. Funashima, Thermoelectric power calculation by the Boltzmann equation: Na_xCoO_2 , J. Phys.: Condens. Matter. **19**, 365221/1-6 (2007) 査読有.
8. S. Kishino, T. Imai, T. Iida, Y. Nakaishi, M. Shinada, Y. Takanashi, and N. Hamada, Electronic and optical properties of bulk crystals of semiconducting orthorhombic BaSi_2 prepared by the vertical Bridgman method, J. Alloys and Compounds, **428**, 22-27 (2007) 査読有.
9. R. Saniz, Lin-Hui Ye, T. Shishidou and A. J. Freeman, Structural, electronic, and optical properties of NiAl_3 : First-principles calculations, Phys. Rev. B **74**, 014209 (2006) 査読有.
10. Y. Uratani, T. Shishidou, F. Ishii and T. Oguchi, First-principles exploration of ferromagnetic and ferroelectric double-perovskite transition-metal oxides, Physica B **63**, 9-12 (2006) 査読有.
11. H. Uzu and A. Tanaka, Complex-orbital ordering and Verwey transition in Fe_3O_4 , J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 043704/1-4 (2006) 査読有.
12. T. Saitoh, M. Nakatake, H. Nakajima, O. Morimoto, A. Kakizaki, Sh. Xu, Y. Moritomo, N. Hamada and Y. Aiura, Unusual electron-doping effects in $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeMoO}_6$ observed by photoemission spectroscopy, Phys. Rev. B **72**, 045107/1-6, (2005) 査読有.
13. H. Iwasawa, T. Saitoh, Y. Yamashita, D. Ishii, H. Kato, N. Hamada and Y. Tokura and D. D. Sarma, Strong correlation effects of the Re 5d electrons on the metal-insulator transition in $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$, Phys. Rev. B **71**, 075106/1-8, (2005) 査読有.
4. N. Hamada, Thermoelectric Power Calculation by the Bloch-Boltzmann Theory, The 11th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, 2008 年 11 月 4 日, Kaohsiung, Taiwan
5. 田中新, パイロクロア格子における複素数軌道秩序、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 21 日、盛岡市
6. 獅子堂達也、現代版 kp 理論と第一原理計算、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 20 日、盛岡市
7. N. Hamada, Temperature Dependence of Thermoelectric Power in doped Semiconductors, International Conference on Quantum Simulators and Design 2008, 2008 年 6 月 1 日、東京都
8. H. Funashima, Band Structures and Thermoelectric Properties in AgTeI-Systems, International Conference on Quantum Simulators and Design 2008, 2008 年 6 月 1 日、東京都
9. 小口多美夫、表面における Rashba 効果、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 23 日、東大阪市
10. 獅子堂達也、FLAPW 法による GW 近似計算 日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 20 日、東大阪市
11. T. Shishidou, Fock exchange in FLAPW method, American Physical Society March Meeting, 2008 年 3 月 11 日, New Orleans, LA, USA
12. 獅子堂達也、FLAPW 法による GW 近似計算、日本物理学会第 62 回年次大会、2007 年 9 月 24 日、札幌
13. 獅子堂達也、FLAPW 法による誘電関数の第一原理計算、日本物理学会 2007 年春季大会、2007 年 3 月 20 日、鹿児島
14. T. Shishidou, Dielectric function by FLAPW method, American Physical Society March Meeting, 2007 年 3 月 7 日, Denver, CO, USA
15. T. Jo, Orbital polarization in transition-metal oxides and X-ray absorption linear dichroism, Theoretical Concepts on Magnetism in Solids (Symposium in Memorial of Paolo Carra), 2006 年 9 月 15 日, Grenoble, France

[学会発表] (計 15 件)

1. 小口多美夫、表面 Rashba 効果: $k \cdot p$ 摂動法と群論的考察、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 30 日、東京都
2. T. Shishidou, $k \cdot p$ formalism within FLAPW method, American Physical Society March Meeting, 2009 年 3 月 18 日, Pittsburgh, PA, USA
3. H. Funashima, Electronic structure and Thermoelectric properties in AgTeI-System using ab initio Calculation, MRS 2008 Fall Meeting,

6. 研究組織

(1) 研究代表者

城 健男 (JO TAKEO)

広島大学・大学院先端物質科学研究科・教授
研究者番号: 20093487

(2)研究分担者

小口 多美夫 (OGUCHI TAMIO)
広島大学・大学院先端物質科学研究科・教授
研究者番号：90253054

田中 新 (TANAKA ARATA)
広島大学・大学院先端物質科学研究科・助教
研究者番号：70253052

獅子堂 達也 (SHISHIDOU TATSUYA)
広島大学・大学院先端物質科学研究科・助教
研究者番号：20363046

浜田 典昭 (HAMADA NORIAKI)
東京理科大学・理工学部・教授
研究者番号：00126145

船島 洋紀 (FUNASHIMA HIROKI)
東京理科大学・理工学部・助教
研究者番号：60434049

(3)連携研究者