

平成 21 年 5 月 26 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2006～2008

課題番号：18560043

研究課題名（和文） 遷移金属酸化物における磁気および熱電応答の理論的研究

研究課題名（英文） Theoretical study of thermo-electric and thermo-magnetic response in transition-metal oxides

研究代表者

小椎八重 航 (KOSHIBAE WATARU)

独立行政法人理化学研究所・交差相関理論研究チーム・基幹研究所研究員

研究者番号：20273253

研究成果の概要：我々は、遷移金属酸化物に代表される強相関電子系に対し電子のスピンと軌道の自由度を伴った伝導現象を理論的に調べ、熱電材料開発の新たな指導原理の構築を行ってきた。本計画では、とりわけ、熱磁気効果におけるスピンと軌道自由度の役割について理論的研究を行った。結果、軌道の自由度が作り出す、結晶構造とは異なる格子構造と、これを反映した新奇な熱磁気効果の可能性が指摘された。また、スピン自由度が織り成す新しい熱電現象に対する研究が行われた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,300,000	0	2,300,000
2007年度	600,000	180,000	780,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	360,000	3,860,000

研究分野：物性理論

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：熱電効果，スピンと軌道の自由度

1. 研究開始当初の背景

早稲田大学の寺崎ら [I. Terasaki *et al.*, Phys. Rev. B **56**, R12685 (1997).] は、良導体であるコバルト酸化物 Na_xCoO_2 に、極めて興味深い熱電応答を発見した。この酸化物は室温で、電気抵抗がおよそ $200\mu\Omega\text{cm}$ と第一級の金属的物質であるにもかかわらず、ゼーベック係数はおよそ $100\mu\text{V/K}$ と普通の金属に比べて桁違いに大きな値を示す。この発見を契機として、遷移金属酸化物周辺の異常金属相を用いた新しい熱電材料の物理と応用に関する研究が大きく注目を浴び加速された。

コバルト酸化物に観測される磁性と伝導

の「異常」は、熱起電力だけに限らない。 $\text{Na}_{0.68}\text{CoO}_2$ のホール係数は、室温以上の温度領域では正で線形の温度依存性を示し、500K 付近では古典的な伝導理論の値の実に 8 倍近い巨大な値に達する。コバルト酸化物が示す巨大な熱電応答や磁場効果は、更なる交差効果、すなわち、新奇な熱磁気効果を予期させる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、遷移金属酸化物に代表される強相関電子系の、電気・磁気・熱の交差効果への強い電子間クーロン相互作用の効

果を理論的に調べることにある。研究を進めていく上で手がかりとなるのが、巨大な熱電応答そして磁場応答を示すコバルト酸化物を舞台とした電子系である。我々は、コバルト酸化物の電子状態そしてその熱磁気効果を微視的な立場から調べた。その結果、強い電子相関に起因する、従来の電子系には見られない、電子のスピンと軌道自由度が織り成す“電子格子”状態と、これを反映した熱磁気効果の可能性が明らかとなる。

多くの遷移金属酸化物に見られるように、強い電子相関はスピンや軌道自由度の秩序を導く。一方、巨大な熱電応答を示すコバルト酸化物 Na_xCoO_2 は、スピンや軌道の秩序状態に対し、不整合な格子構造をとっている。すなわち、スピンや軌道の自由度に対し、秩序状態の形成とは異なる、動的な外場応答の環境を備えている。このスピンや軌道の秩序状態に対する不整合性、すなわちフラストレーションの熱電応答における役割について調べることも、本研究の目的である。

3. 研究の方法

固体の「熱」を含んだ交差効果を考えるとき、電流が担うエントロピー流、そして電子とそのエントロピーの関係に力点を置いた力学を構築していかなければならない：

温度勾配は電場と同様に電流を駆動する。電流が流れるとき、熱も流れる。熱量の変化分がエントロピーの変化分を与えるように、熱の流れはエントロピーの流れ(\vec{j}_s)を定義する。この熱電輸送法則は $\vec{j}_s = Q\vec{i} + T\kappa\nabla(1/T)$ と示すことが出来る。ここで、 Q はゼーベック係数、 \vec{i} は電流、 κ は熱伝導度、 T は温度である。この法則が示すように、熱起電力(Q)は、電子が運ぶエントロピーを直接反映しているのである。

電子は電荷の自由度だけでなく、スピン自由度を持っている。さらに結晶中では原子軌道も電子の自由度としての役割を担う。電子が多くての自由度をもつと、これは電流のエントロピーに直接影響する。しかし、スピンや軌道の自由度とその効果は、金属や半導体に代表される従来の電子系では、フェルミ縮退の効果により埋没し、固体の熱電応答に強く影響を与えることはなかった。この事情は、遷移金属酸化物に代表される強相関電子系では、一変する。

遷移金属酸化物の多くは、磁気(スピンの)秩序そして軌道秩序を示し、その周辺には異常な伝導を示す電気伝導性酸化物が存在する。言うなれば、スピンや軌道の自由度は、電気伝導と熱の交差効果において、強い電子相関に裏打ちされてこそ、その役割を発現する。強相関電子系では、従来の電子論を超えた熱電応答が期待され、コバルト酸化物に観

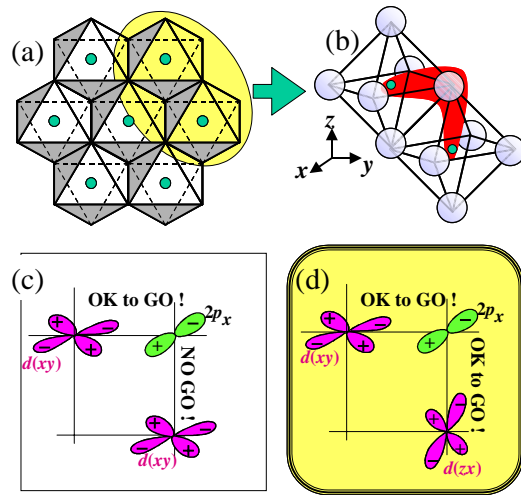


図1. (a) CoO_2 層・辺共有した CoO_6 八面体により形作られる。(b) 辺共有した2つの CoO_6 八面体。赤く影をつけた部分のコバルトと酸素は90度配位している。(c), (d) 90度配位したコバルトと酸素での t_{2g} 軌道と p 軌道の配置の様子。

測された巨大な熱起電力やホール効果は、その現われと考えられる。

コバルト酸化物 Na_xCoO_2 の磁性と伝導を担うのは、 CoO_2 層である(図1)。この CoO_2 層は辺共有した CoO_6 八面体から形作られている。コバルトイオンは Co^{3+} もしくは Co^{4+} の状態にあり、 $3d$ 軌道の電子配置はそれぞれ t_{2g}^6 および t_{2g}^5 となっている。この t_{2g} 軌道の電子は酸素イオンの $2p$ 軌道との結合を通じて遍歴できる。その飛び移り積分は、対角要素を持たない。言い換えれば、 CoO_2 層の中で t_{2g} 電子は軌道を取り替えながら運動する。図1の軌道の配置を例に採ると、(c)の配置では電子はコバルト間を飛び移れないが、(d)の場合は飛び移ることができる。また、 CoO_2 層および軌道配置の対称性から、電子の飛び移り積分が正の符号を持つことがわかる。

以上の手続きにより、我々はコバルト酸化物の電子状態を記述する有効ハミルトニアンを構築した。そして、久保公式を用いて、ゼーベック係数、ネルンスト係数そしてホール係数を計算した。これらの応答係数の計算は、強い電子相関が働く系では容易ではない。本研究では、Brinkmann-Rice [Phys. Rev. B **2**, 1324 (1970); Phys. Rev. B **4**, 1566 (1971).] そして小栗-前川[Phys. Rev. B **41**, 6977 (1990).]らが発展させてきた、拡張された retraceable-path method を、この多軌道系に適用し計算を行った。

また、フラストレーション系の電子状態の研究に対しては以下の方法を採用した：よく知られているように、強相関電子系がフラストレーションを含むとき、その基底状態はしばしば大きな縮退をもつ。そのため、解析的な

手法を単純に適用することが難しい。そこで本研究では量子モンテカルロ法を採用し、特に有限温度における電子状態を詳しく調べた。典型的な系として本研究で取り上げたのは、三角格子、籠目格子、そしてパイロクロア格子の電子系である。また、十分な数値実験の結果を踏まえて、パイロクロア格子に対し、スピン自由度が伝導に結合した系の有効模型を構築し、電子状態と磁気構造の関係について調べた。

4. 研究成果

ホール効果やネルンスト効果など、磁場応答には、電子系の幾何学的対称性が重要な役割を担う。すなわち、電子が描く「閉じた経路」を貫く磁束が熱磁気応答の源となる。

コバルト酸化物 Na_xCoO_2 が含む CoO_2 層では、 Co イオンが三角格子を形作る。一見、この三角格子が、この系の熱磁気応答を決定するよう思われる。しかし我々は、 Co イオンの形作る三角格子が t_{2g} 軌道の縮退を反映した4つの籠目格子に分解されることを見出した。 CoO_2 層ではコバルトの t_{2g} 軌道と酸素イオンの $2p$ 軌道の重なりを通じて、電子は運動することが出来る。興味深いことに、この電子の飛び移りは、結晶格子とは異なる格子構造を形作る。すなわち、伝導を担う t_{2g} 電子の運動の軌跡が籠目格子を描くのである。この電子が授かる格子構造が、電子系の外場応答を特徴付ける。

籠目格子上で電子が描く「閉じた経路」は、三角格子上のそれとは異なってくる。三角格子は、「閉じた経路」として、三角形だけでなく、ひし形や台形を含む。そしてその数は、「閉じた経路」の面積と共に爆発的に増加していく。この増加は、ホール効果やネルンスト効果などの応答係数に大きく反映される。すなわち、三角形の「閉じた経路」は高温極限でホール係数に線形の温度依存性を導くが、ひし形や台形の「閉じた経路」は、この線形の温度依存性を壊す。現実的な温度領域では温度の減少と共にホール係数は大きく発散し、コバルト酸化物の磁場応答を説明しない。実はこの発散は、理論的には根本的な困難を与えており、多くのこれまでの理論的試みでは、この発散は好まれないために、無視されてきた。

籠目格子は、ひし形や台形の「閉じた経路」を含まない。理論は安全に収束するだけでなく、三角形の「閉じた経路」が導くホール係数の線形の温度依存性が、現実的な温度領域に内挿される。もうひとつ重要なのは、ホール係数の符号はキャリアの符号ではなく、飛び移り積分の符号を直接反映することである。これは、従来の電子論が教えるホール係数の性質と全く異なる、強相関電子系の大

きな特徴といえる。

この理論で開発した計算手法は、我々が進めてきた熱起電力の理論を発展させることが可能である：電子間の強いクーロン相互作用は、局所的なスピンと軌道の自由度を引き出す。伝導を担う CoO_2 層を舞台として、 Co^{3+} と Co^{4+} 間で電子が運動すると、電荷の移動と共にそれぞれの縮退度も置き換わる。このとき電荷は単位電荷分しか移動しないが、縮退の移動分は Co^{3+} と Co^{4+} の縮退度の兼ね合いで決まる。我々が熱起電力の高温極限を与える公式として、導いた式：

$$Q = -(k_B/e)\ln(g_e/g_h) - (k_B/e)\ln[x/(1-x)] \quad (1)$$

(ここで $e (> 0)$ は単位電荷、 g_e および g_h は Co^{3+} と Co^{4+} の縮退度、そして x はホール(Co^{4+})濃度である。)を Na_xCoO_2 に式(1)を適用すると、縮退度 g_e および g_h は、 Co^{3+} と Co^{4+} の電子配置、 t_{2g}^6 および t_{2g}^5 、から1と6と見積もられ、 $Q = 154 \mu\text{V/K}$ を与える。これは、実験で観測される正の符号を持つ巨大な熱起電力をよく説明する。この高温のゼーベック係数の温度依存性にも、籠目格子の構造と飛び移り積分の符号が重要な役割を担うことが明らかとなった。すなわち、電子の「閉じた経路」の基本的な図形が三角形であること、そして飛び移り積分の符号が正であることから、ゼーベック係数は、高温極限の値($Q = 154 \mu\text{V/K}$)から単調に減少する関数となることが示される。

ネルンスト効果の係数についても同様に、籠目格子の構造と飛び移り積分の符号を通して、軌道の役割が重要であることが明らかとなった。本研究の理論からの帰結として、高温でホール係数が正であり線形の温度依存性を示すときには、ネルンスト効果の係数が正であり温度に逆比例することが予想される。実験的な検証が期待される。

熱電応答におけるエントロピーの考察に基づくと、スピンや軌道自由度の秩序状態は巨大応答の出現を妨げるものと考えられる。すなわち、秩序状態が安定化されてしまうことは、その秩序を与える自由度の凍結を意味し、同時にエントロピー(流)への寄与の消滅を意味するからである。巨大な熱電応答を示すコバルト酸化物 Na_xCoO_2 が、スピンや軌道の秩序状態に対し、不整合な格子構造をとっていることは、我々の理論では自然なことと理解される。

また、本研究が明らかにしたとおり、 CoO_2 層は軌道の自由度を通じて、結晶格子が提供する三角格子の構造と異なる籠目格子の幾何学的構造を電子状態に反映させることができる。

そこで本研究では、量子モンテカルロ法を用い、三角格子と籠目格子の電子状態について数値的に調べた。数値シミュレーションの結果から、磁気揺らぎの増大に対するプラス

トレーションの効果は、三角格子に比べて籠目格子の方がより有効に働くことが明らかとなった。

パイロクロア格子の系については、二重交換モデルを出発点として、磁気構造の変化による電子状態の応答、特にフェルミ面近傍の状態の再構成の様子を詳しく調べた。その磁気構造は、電子の運動エネルギーそのものに強く依存し、また、バンド構造にも互いに大きく影響し合う。フラストレーションの効果が多く、準安定状態を作り出し、小さな摂動により様々な電子状態を出現させるのである。すなわちフラストレーションの効果は、巨大な外場応答に対しても重要な役割を担うことが明らかとなった。

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6件)

W. Koshibae, H. Murata, S. Maekawa, Theoretical study of the electronic structure in β -pyrochlore oxides, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310**, 1005-1007 (2007), 査読あり

N. Bulut, W. Koshibae, S. Maekawa, Magnetic correlations of the Hubbard model on frustrated lattices, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310**, 511-513 (2007), 査読あり

W. Koshibae, A. Oguri, S. Maekawa, Hall effect in CoO_2 layers with a hexagonal structure, *Phys. Rev. B* **75**, 205115(1)-205115(4), (2007), 査読あり

W. Koshibae, A. Oguri, S. Maekawa, Theoretical study of thermoelectric and Hall effects in the layered cobalt oxides, Na_xCoO_2 , *J. Phys. and Chem. Solids* **69**, 3214-3216, (2008), 査読あり

K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Maekawa, E. Saitoh, Observation of the spin Seebeck effect, *Nature* **455**, 778-781, (2008), 査読あり

K. Uchida, S. Takahashi, J. Ieda, K. Harii, K. Ikeda, W. Koshibae, S. Maekawa, E. Saitoh, Phenomenological analysis for spin-Seebeck effect in metallic magnets, *J. Appl. Phys.* **105**, 07C908-1-07C908-3, (2009), 査読あり

[学会発表](計13件)

W. Koshibae, Theoretical study of the electronic structure in β -pyrochlore oxides, International conference on magnetism, August 23, 2006, Kyoto International Confer-

ence Hall (KICH), Japan.

小椎八重航, 強相関電子系の熱起電力におけるスピンと軌道の役割 - 異種の遷移金属を含む化合物の場合 -, 日本物理学会 2006 年秋季大会, 2006 年 9 月 23 日, 千葉大学

W. Koshibae, Theory of thermoelectric response in strongly correlated electron systems, First CoMePhS Workshop on PHASE SEPARATION IN ELECTRONIC SYSTEMS, October 31, 2006, Crete, Greece

W. Koshibae, Theory of thermopower in strongly correlated electron systems, 2007 APS March Meeting, March 5, 2007, Denver, Colorado, USA

W. Koshibae, Theoretical Study of Thermoelectric Response in Strongly Correlated Electron Systems, MRS 2007 Fall Meeting, November 28, 2007, Boston, MA, USA

小椎八重航, コバルト酸化物の熱磁気効果, 日本物理学会第 62 回年次大会, 2007 年 9 月 21 日, 北海道大学

W. Koshibae, Thermo-magnetic effect of cobalt oxides, 2008 APS March Meeting, March 14, 2008, New Orleans, Louisiana, USA

W. Koshibae, Theory of thermoelectric and thermomagnetic response in strongly correlated electron systems E-MRS 2008 Spring Meeting, May 29, 2008, Congress Center, Strasbourg, France

小椎八重航, 金属から絶縁体への一次相転移を含む系における励起状態の時間発展, 日本物理学会 2008 年秋季大会岩手大学上田キャンパス, 2008 年 9 月 20 日, (土) ~ 9 月 23 日(火), 岩手大学上田キャンパス

W. Koshibae, Time evolution of excited state in the system with first-order metal-insulator transition, The 2nd International Symposium on Anomalous Quantum Materials (ISAQM2008) and the 7th Asia-Pacific Workshop, November 8, 2008, Yasuda Auditorium, Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan

小椎八重航, 強相関電子系の熱電効果におけるスピンと軌道の役割, 次世代スーパーコンピュータプロジェクトナノ統合拠点の物性科学ワーキンググループ連続研究会 - 新しい概念に基づく熱電材料とその物理 -, 2008 年 12 月 12 日, 東北大学金属材料研究所

W. Koshibae, Relaxation dynamics of excited states in the double-exchange model, AIST-RIKEN Joint WS on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", March 5, 2009 Okinawa, Japan

W. Koshibae, Time evolution of excited

state in the system with first-order metal-insulator transition, 2009 APS March Meeting, March 19, 2009, Pittsburgh, Pennsylvania, USA

〔図書〕(計 1 件)

小椎八重 航, 社団法人日本セラミックス協会, セラミックスの電磁的・光学的性質, (2006), 119-123

6 . 研究組織

(1)研究代表者

小椎八重 航 (KOSHIBAE WATARU)

独立行政法人理化学研究所・交差相関理論研究チーム・基幹研究所研究員

研究者番号 : 20273253