

強相関ペロブスカイト型酸化物 CaVO_3 の電子状態 *

大内 真一 (学籍番号 200721522)

研究指導教員：松本 紳

1.はじめに

次世代のデバイスを担う材料として注目されているものの一つに、ペロブスカイト型化合物があり、これまでに高温超伝導や超巨大磁気抵抗、モット転移などの豊かな物性が確認されている。このようなペロブスカイト型化合物の中で、モット転移近傍での電子の振る舞いを調べる目的で、常磁性金属である CaVO_3 に対する研究が行われている。

2.LDA と LDA+U

物性の理論計算における基本的なポテンシャル近似手法の一つに LDA(Local Density Approximation)がある。LDA を用いた計算では、金属に対しては非常に精度の良い計算結果が得られ、多くの実験事実を説明してきた。しかし半導体のバンドギャップを過小評価したり、遷移金属酸化物などのモット絶縁体を金属と評価してしまうなどの問題があった。これに対して、局在軌道間の短距離相互作用を LDA ポテンシャルに取り込むために、LDA+U という手法が開発された[1]。この+U法にもいくつか種類があるが、AMF 法[2]は強相関の中でも比較的相関の弱い金属に適していると考えられている。

LDA+U(AMF)は以下の式で表される。

$$V_{m\sigma}^{LDA+AMF}(\mathbf{r}) = V_{LDA}(\mathbf{r}) + \sum_m U_{mm'}(n_{m'-\sigma}^0 - n_{-\sigma}^0) + \sum_{m' \neq m} (U_{mm'} - J_{mm'})(n_{m'\sigma}^0 - n_{\sigma}^0)$$

ここで n は占有数、 m は磁気量子数、 σ はスピンを表している。また U と J は有効クーロン相互作用と有効交換相互作用パラメータで、物質に適した値を用いなければならない。

3.先行研究と目的

CaVO_3 は僅かに酸化させただけで相関が強まり絶縁体へ転移する事から、金属側のモット転移近傍の電子状態を調べるための良い対象と考えられている。これに対して、Inoue らは、dHvA(de Hass-van Alphen)実験と FLAPW+LDA による理論計算を行い、その結果を比較し、 CaVO_3 のフェルミ面に関して報告している[3]。彼らによれば、 CaVO_3 の本来の結晶構造である斜方晶での理論計算は実験と一致せず、立方晶と仮定して行った計算結果が実験と一致すると報告している。しかし、これは本来ならば斜方晶での計算結果が実験と一致しなければならない。一方でNekrasov らは LMTO によるバンド計算に LDA+U 法を用い、斜方晶 CaVO_3 に対する PES(Photo Emission Spectra)の理論計算を行い、実験の結果との良い一致を得ている[4]。

+U 法は、一般的にはパラメータ的に LDA のポテンシャルを補正する方法で、必ずしも全ての相関が取り込まれているわけではない。よって様々な物質や物理量に対して、その効果を検証する事が求められている。そこで本研究では、モット転移近傍における+U の効果を詳しく検証する事を最終的な目的としている。その第一段階として、金属側のモット転移近傍にある CaVO_3 の dHvA 振動数を+U を用いて計算し、Inoue らの実験結果と比較する事で、 CaVO_3 に対する+U の効果を検証した。

4.計算法

今回立方晶と斜方晶の CaVO_3 の d 軌道に対して U と J の値を変えて、状態密度、バンド構造、フェルミ面、dHvA 振動数の計算を

* "Electronic structure of strong correlated perovskite type oxide CaVO_3 "
by Shin-ichi OHUCHI

行いその変化を調べた。計算は、第一原理計算システム WIEN2k を用いて FLAPW+LDA+U(AMF)法により行った。計算に必要な各結晶パラメータを表 1 に示す。

表 1 結晶構造パラメータ

| | | |
|-----|-------------|--|
| 斜方晶 | 格子定数 [a.u.] | $a = 10.048, b = 14.255, c = 10.095$ [3] |
| | 格子角 [°] | $\alpha = \beta = \gamma = 90$ |
| | RMT [a.u.] | Ca = 2.5, V = 2.0, O = 1.4 |
| 立方晶 | 格子定数 [a.u.] | $a = b = c = 7.1053$ |
| | 格子角 [°] | $\alpha = \beta = \gamma = 90$ |
| | RMT [a.u.] | Ca = 1.8, V = 1.8, O = 1.5 |

5. 結果・考察

5.1 立方晶

+U 法を用いて計算したフェルミ面を図 1 に示す。図の左側の#1~#3 は、 $U=0$ すなわち LDA 近似の場合と同じポテンシャルによるフェルミ面である。番号は、フェルミエネルギーをよぎるバンドを識別するために付けてある。また、図の右側は、 $U=2.26\text{Ry}$ の場合のフェルミ面である。立方晶 CaVO_3 では +U によって、O-2p と V-eg 軌道に変化が見られたが、 E_F 上の V-t2g 軌道には変化が無く、結果としてフェルミ面と dHvA 振動数にもほとんど変化は見られなかった。

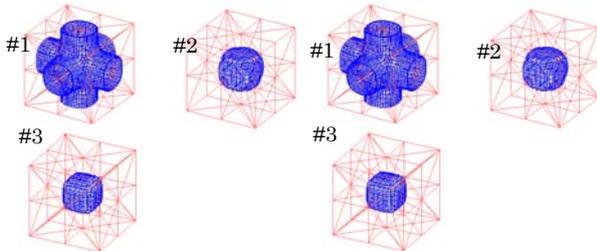


図 1 LDA+U による立方晶 CaVO_3 のフェルミ面 (左) $U=0, J=0$ (右) $U=2.26, J=0$ [Ry]

5.2 斜方晶

+U 法を用いて計算したフェルミ面を図 2 に、b-a 方向の dHvA 振動数を図 3 に示す。図 2 の#1 と#2 のフェルミ面に示した点線部の変化によって、斜方晶で計算した dHvA 振動数の結果が実験に近づく事が分かった。しかし、その他の部分では、+U によって逆に実験との差が大きくなった。

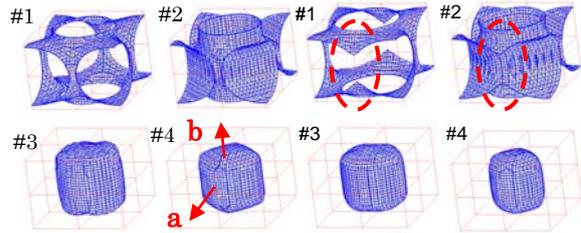


図 2 LDA+U による斜方晶 CaVO_3 のフェルミ面 (左) $U=0, J=0$ (右) $U=0.4, J=0$ [Ry]

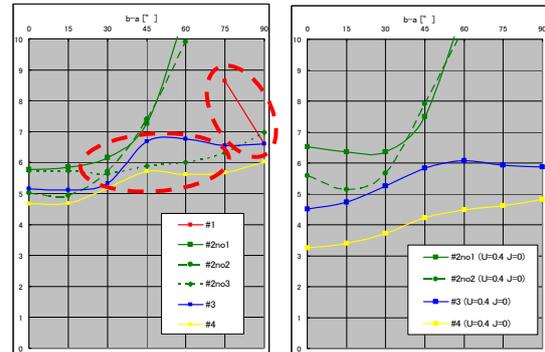


図 3 LDA+U による斜方晶 CaVO_3 の dHvA 振動数 (左) $U=0, J=0$ (右) $U=0.4, J=0$ [Ry]

6. 結論

+U によって理論結果の一部は実験と一致する傾向が見られたが、今回の+U による変化では実験結果全体を再現する事は出来なかった。今後の課題として、V や O の p 軌道にも細かく U と J を設定して計算を行う事や、他の+U 法についても検討する事が挙げられる。また、フェルミ面観測の他の方法としてコンプトンプロファイル実験があるが、このコンプトンプロファイルなどの物理量に対しても+U による計算が求められる。

文献

- [1] V.I.Anisimov, J.Zaanen, and O.K.Andersen. Phys.Rev. B **44**, 943(1991).
- [2] M.T.Czyzyk, and G.A.Sawatzky. Phys.Rev. B **49**, 14211(1994).
- [3] I.H.Inoue, C.Bergemann, I.Hase, and S.R.Julian.Phys.Rev.Lett. **88**, 236403(2002).
- [4] I.A.Nekrasov, G.Keller, D.E.Kondakov, A.V.Kozhenikov, Th.Pruschke, K.Held, D.Vollhardt, and V.I.Anisimov. Phys.Rev. B **72**, 155106(2005).