

# 複合アニオンに起因した多軌道性と低次元性からうまれる 強相関電子物性の研究

越智 正之

大阪大学 大学院理学研究科 物理学専攻

## 1. はじめに

酸化物はその豊かな物性から、物性物理学において中心的な研究対象であり続けている。たとえば強相関電子物性に関しては、遷移金属酸化物の研究が非常に活発に行なわれている。そこでは遷移金属元素を変えることで物性が大きく変化することが知られているが、近年、アニオン（酸素）自由度をコントロールすることが注目を集め始めている。具体的には、酸素や窒素などのアニオンを複数有する化合物、複合アニオン化合物に関する研究の進展が著しい[1]。

本研究では特に、遷移金属酸化物において酸素が部分的に水素置換された、遷移金属酸水素化物に注目する。水素置換による効果の一つはキャリアドープである。たとえば鉄系超伝導体において、酸素のフッ素置換では実現できないような高濃度のキャリアドープが水素置換によって可能となり、新しい超伝導相と反強磁性相の発見に繋がった[2,3]。また、遷移金属元素の  $t_{2g}$  軌道と水素の  $s$  軌道は対称性が異なるため、酸化物において存在していた結合が酸水素化物では失われる[4-6]。このことに起因して、酸水素化物の電子状態は低次元性が增強されている。一般に強相関物性と次元性の関係は深く、その観点からもこの特徴は興味深い。また、遷移金属元素の置かれる環境が異方的になる、すなわちある方向には酸素元素が配位し、ある方向には水素原子が配位している状況が実現する。その結果として、電子軌道の伸びている方向次第で、その軌道エネルギーが異なることになる。このような環境の変化も、モット絶縁化やそれに付随した磁気秩序などの要因となりうることが知られており、やはり強相関物性という観点から興味深い。

本研究の対象物質である  $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}_n$  は、

Ruddlesden-Popper 相にある遷移金属酸化物  $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$  において一部の酸素が水素置換された化合物であり、水素が秩序配列することが知られている[4-6]。また、反強磁性秩序の存在[4]や、圧力誘起の金属絶縁体転移[6]も実験的に報告されており、強相関物性の舞台としても興味深い。水素が秩序配列しているため理論的に扱いやすい上、様々な強相関手法を適用されてきたバナジウム酸化物との比較も可能であり、まだ性質のよくわかっていない強相関複合アニオン化合物の電子状態を調べるためには格好の対象であるといえる。しかし強相関物性を調べるという観点からすると、その電子状態をよく記述する「低エネルギー有効モデル」が必要不可欠である。本研究[7]は、その低エネルギー有効モデルを第一原理的に構築し、さらにはそれを解析することを目的とするものである。ここでは模型構築の部分に関して、これまでに得られた成果を報告する。

## 2. 計算手法

まず Quantum ESPRESSO パッケージ[8,9]を用いた第一原理バンド計算を行なった。そのバンド構造から出発したワニエ関数の構成、および constrained RPA[10]によるハバード模型の有効相互作用の評価には、RESPACK コード[11-15]を用いた。本研究で用いた計算コードはいずれも公開されているフリーのソフトウェアである。最も計算負荷の大きい、constrained RPA における分極関数の計算では、MPI 並列と OpenMP 並列が併用されている。 $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}_n$  および  $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$  について、 $n = 1$  の場合と  $n = \infty$  の場合、それぞれで以降の計算を行なったが、ここでは紙面の都合上、 $n = \infty$  の場合に限定して紹介する。その計算には、OCTOPUS における数百 core 並列の計算を複数回要した。

### 3. 結果

#### 3.1 結晶構造

図1に SrVO<sub>3</sub> および SrVO<sub>2</sub>H の結晶構造を示した。ここで示している結晶構造は全て周期的に配列して固体を形成する。酸化物である SrVO<sub>3</sub> においては、バナジウム元素はどの方向も酸素原子に取り囲まれていることがわかる。つまり、この物質では  $x$ ,  $y$ ,  $z$  方向がいずれも等価である。一方、酸水素化物である SrVO<sub>2</sub>H においては、 $z$  方向の酸素だけが水素原子で置換されている。このことによって、 $z$  方向への電子の移動積分が強く抑制される（低次元性が生じる）ほか、 $d_{xy}$  軌道と  $d_{xz/yz}$  軌道が非等価なものとなる。これらはいずれも酸水素化物特有の性質である。

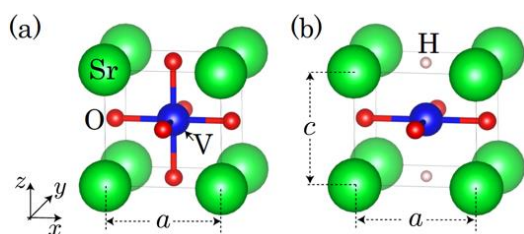


図1：(a) SrVO<sub>3</sub> と (b) SrVO<sub>2</sub>H の結晶構造。描画には VESTA[16]を用いた。

#### 3.2 バンド構造

次に、各物質の電子バンド構造を図2に示す。ここで、黒い点線は第一原理計算によって得られるバンド分散全体を表しており、赤い実線は、ここで注目しているバナジウムの  $t_{2g}$  軌道の形成するバンド（より正確には、対応するワニエ関数の抽出によって得られる tight-binding 模型を用いて描かれるバンド分散）を示している。詳細は割愛するが、例えば図2(b)において、 $\Gamma$ -Z 上で  $t_{2g}$  軌道のバンド分散が殆どない（平らに近い）ことがわかる。これは、上でみたように  $z$  方向に結合が分断されていることによる低次元性の表れである。また、低いエネルギーに存在するバンドの塊は、酸素や水素といったアニオンの作るバンドである。赤実線で描かれたバナジウムの  $t_{2g}$  バンドよりも少しエネルギーの高いバンドはバナジウムの  $e_g$  バンドにあたる。酸化物においては  $t_{2g}$  バンドと  $e_g$  バンドはエネルギー的に分離しているが、酸水素化物ではエネルギー的に接近し、バンドが交わ

っていることがわかる。これは、水素の方向に伸びている  $e_g$  軌道がエネルギー的に安定化していることに対応する。それによる帰結については次の節で言及する。

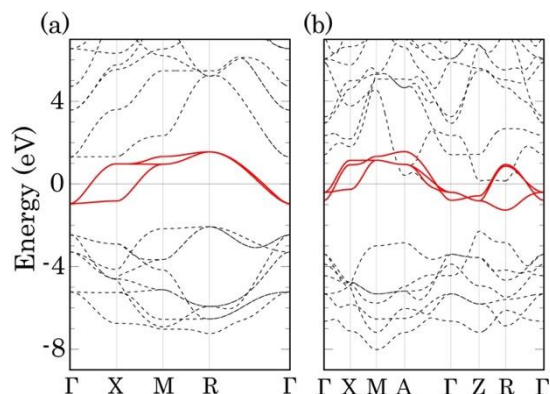


図2：(a) SrVO<sub>3</sub> と (b) SrVO<sub>2</sub>H のバンド構造。

#### 3.3 有効相互作用

先に求めたバンド構造を用いて、constrained RPA によって有効相互作用を求めた。ここで有効相互作用を求める際に重要な条件の一つとして、低エネルギー有効模型にどの自由度を含めるか、ということがある。例えば、 $dp$  模型における有効相互作用を求める際は、 $V-d$  軌道と  $O-p$  軌道以外の電子軌道は、有効模型の自由度として露わに取り扱われることはないが、その代わりに有効相互作用の遮蔽（によるモデルパラメータの変更）という形で間接的に取り込まれることになる。一方、 $V-d$  軌道と  $O-p$  軌道同士の多体効果については、有効模型を解く際に取り入れるべきものであり、モデルパラメータの変更（遮蔽効果による相互作用の変調）という形で取り入れることはない。

ここではまず、 $dp(s)$  模型から出発する。この模型は、 $V-d$  軌道、 $O-p$  軌道、そして酸水素化物では  $H-s$  軌道を加えた軌道が、模型の自由度として扱われる。得られた値の詳細は割愛する（文献[7]を参照されたい）が、酸水素化物のほうがより強く遮蔽効果が生じることが明らかになった。これは、おそらく水素の安定化によってバンド同士の（特に  $V-d$  軌道とそれよりエネルギーの高い軌道の）交わりが強まったためであると考えられる。

次に、 $d$  模型を考える。この系は  $V-d$  軌道のみが模

型自由度として取り扱われるため、アニオンの原子軌道が遮蔽効果に関わることになる。その結果、相互作用の強弱が逆転することが明らかになった。すなわち、酸水素化物において遮蔽効果がより弱い。これは、図 2(b)のバンド図を見ると理解できる。実際、エネルギーの深いアニオンバンドと V-d バンドのエネルギー的な隔たりが、図 2 (a)に示した酸化物よりも大きくなっていることがわかる。これは水素の存在によって酸素軌道がより強く安定化したためであると考えられる。そして、エネルギー的に隔たりが大きいほど、電子間斥力の遮蔽効果は弱まる。このような、酸素バンドと d バンドの相対エネルギーの変化を通じた遮蔽効果の強弱は、酸化物において理論的に指摘されている[17]。

最後に、 $t_{2g}$  模型について考える。この模型では、V- $t_{2g}$  軌道のみが模型自由度として取り扱われる。ちょうど図 2 において、赤実線で示しているバンドのみが模型に含まれ、それ以外のバンド全てが相互作用の遮蔽に関与する、ということになる。表 1 に得られた相互作用パラメータを示した。ここで  $t_i$  ( $i = x, y, z$ ) は各方向への最隣接の移動積分、 $\Delta$  は異軌道間の軌道エネルギー準位差を表している。例えば  $d_{xy}$  軌道はどの場合についても  $x, y$  方向に結合が強い ( $t$  の絶対値が大きい) が、 $\text{SrVO}_2\text{H}$  では水素の配位している  $z$  方向への移動積分は  $d_{yz}$  軌道であっても小さい。これが先に述べた低次元性である。少し脱線したが、相互作用パラメータについては  $U^{\text{scr}}$  が遮蔽相互作用、 $U^{\text{bare}}$  は遮蔽効果を考えない場合の裸のクーロン斥力を表す。ここでは前者にだけ注目すると、酸水素化物において  $U^{\text{scr}}$  が小さい、すなわち遮蔽効果が強く効いていることがわかる。つまり、ここで再び相互作用の (あるいは遮蔽効果の) 強弱が逆転したことになる。これは、前節において述べたように V- $t_{2g}$  バンドが V- $e_g$  バンドと強く交わっていることから、 $e_g$  バンドが強く遮蔽効果に関与したことを表している。

このように、酸水素化物ではかなり特殊 (でかつ複雑) な遮蔽効果が起きていることが確かめられた。一般に有効模型を解いて物質の電子状態を解析する

際は、「どの有効模型を選択するか」がしばしば重要になる。ここで見た非自明な遮蔽効果は、今後の解析においてその点に注意する必要があることを示唆している。なおこのようにバンドが強く交わっている (entangle している、という) 場合の constrained RPA は取り扱いが unique ではないため、得られた結果にはやや曖昧さが残ることに留意されたい。今回用いた手法はやや相互作用を過剰に遮蔽する傾向があるといわれているため、その効果もあるだろうと思われる。

	$t_x$	$t_y$	$t_z$	$\Delta$	$U_{t_{2g}}^{\text{scr}}$	$U_{t_{2g}}^{\text{bare}}$	
$\text{SrVO}_3$	$d_{xy}$	-0.26	-0.26	-0.03	-	3.42	15.78
$\text{SrVO}_2\text{H}$	$d_{xy}$	-0.25	-0.25	-0.04	-	3.00	16.04
	$d_{yz}$	0.01	-0.42	0.10	-0.45	2.60	15.18
$\text{SrCrO}_3$	$d_{xy}$	-0.24	-0.24	-0.02	-	2.97	16.18

表 1: いくつかの物質において、本研究で第一原理的に決定されたモデルパラメータ。

#### 4. おわりに

本研究ではバナジウム酸水素化物の有効模型を第一原理的に構築した。特に、水素置換に起因した電子の移動積分の低次元性を明らかにしたほか、constrained RPA に基づいた有効相互作用の評価を行なった。その結果、水素の存在による、特異な電子間斥力の遮蔽効果が生じていることが明らかになった。今後、この有効模型を用いて本物質の強相関効果の解析を進めていきたい。本研究は、新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と新機能」の公募研究 (課題番号: 17H05481) による助成のもとで行なわれた。

#### 参考文献

- (1) H. Kageyama, et al., Nature Commun., **9**, 772, (2018).
- (2) S. Iimura, et al., Nature Commun., **3**, 943, (2012).
- (3) M. Hiraishi, et al., Nature Phys., **10**, 300, (2014).
- (4) F. D. Romero, et al., Angew. Chem. Int. Ed., **53**, 7556 (2014).
- (5) J. Bang, et al., J. Am. Chem. Soc., **136**, 7221 (2014).
- (6) T. Yamamoto, et al., Nature Commun., **8**, 1217 (2017).

- (7) M. Ochi and K. Kuroki, Phys. Rev. B, **99**, 155143 (2019).
- (8) P. Giannozzi, et al., J. Phys: Condens. Matter, **21**, 395502 (2009).
- (9) P. Giannozzi, et al., J. Phys.: Condens. Matter, **29**, 465901 (2017).
- (10) F. Aryasetiawan, et al., Phys. Rev. B, **70**, 195104 (2004).
- (11) T. Fujiwara, S. Yamamoto, and Y. Ishii, J. Phys. Soc. Jpn., **72**, 777 (2003).
- (12) Y. Nohara, S. Yamamoto, and T. Fujiwara, Phys. Rev. B, **79**, 195110 (2009).
- (13) K. Nakamura, R. Arita, and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn., **77**, 093711 (2008).
- (14) K. Nakamura, Y. Yoshimoto, T. Kosugi, R. Arita, and M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 083710 (2009).
- (15) K. Nakamura, Y. Nohara, Y. Yoshimoto, and Y. Nomura, Phys. Rev. B, **93**, 085124 (2016).
- (16) K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., **44**, 1272 (2011).
- (17) L. Vaugier, H. Jiang, and S. Biermann, Phys. Rev. B, **86**, 165105 (2012).