

修士論文

不純物ドーピング NiO における交換相互作用力  
及び結晶磁気異方性の第一原理計算

令和 2 年度

三重大学工学部物理工学科

ナノデザイン研究室

宮前 和弥

# 1 目次

---

第1章 序章 .....	1
1.1 はじめに .....	1
1.2 不純物ドーピング NiO .....	3
1.3 交換相互作用力 .....	5
1.4 結晶磁気異方性 .....	7
1.5 本研究の目的と論文の構成 .....	8
第2章 第一原理計算手法 .....	9
2.1 はじめに .....	9
2.2 密度汎関数理論と Kohn-Sham 方程式 .....	11
2.3 局所密度近似と一般化勾配近似 .....	14
2.4 全電子フルポテンシャル線形化補強平面波法 .....	18
2.4.1 APW 法と LAPW 法 .....	18
2.4.2 FLAPW 法 .....	21
2.5 +U 法による電子強相関効果補正法 .....	24
2.5.2 +U 法の物理的解釈 .....	26
2.5.3 線形応答理論に基づく有効オンサイトクーロン相互作用 $U_{\text{eff}}$ の導出 .....	29
2.6 磁気異方性とスピン軌道相互作用 .....	34
2.7 交換相互作用力 .....	37
2.8 メトロポリスモンテカルロ法 .....	43
2.9 おわりに .....	44
第3章 強相関電子系物質における有効オンサイトクーロン相互作用 $U_{\text{eff}}$ の導出 ..	45
3.1 はじめに .....	45

3.2 計算モデル .....	46
3.3 有効オンサイトクーロン相互作用パラメータ $U_{\text{eff}}$ の導出 .....	47
3.4 おわりに .....	50
第4章 純 NiO の第一原理計算 .....	51
4.1 はじめに .....	51
4.2 NiO の磁性 .....	52
4.2.1 電子構造 .....	52
4.2.2 交換相互作用力 .....	54
4.2.3 結晶磁気異方性 .....	58
4.2.4 転移温度 .....	60
4.3 おわりに .....	61
第5章 不純物ドーピング NiO の第一原理計算 .....	62
5.1 はじめに .....	62
5.2 不純物ドーピング NiO の磁性 .....	63
5.2.1 電子構造 .....	63
5.2.2 交換相互作用力 .....	74
5.2.3 結晶磁気異方性 .....	80
5.2.4 転移温度 .....	85
5.3 おわりに .....	87
第6章 結論 .....	88
謝辞 .....	90
参考文献 .....	92

# 第1章 序章

---

## 1.1 はじめに

2020年現在、スマートフォンの様なマルチメディアのインターネット通信を担う通信システムは4Gから5Gへ移行する最中にある。同時に、その先の6G実現にむけた研究や議論もすでに始まっている。本節ではこれまでの移動通信システムを振り返り、来る6Gについて述べる。

第1世代移動通信システム（通称1G：1<sup>st</sup> Generation）は1980年代に導入されたアナログ通信規格である。日本では、当初日本電信電話公社がNTT大容量方式にて自動車電話サービスを開始し、800MHz帯を割り当てられ、サービスを開始したのが始まりであった。（1999年3月にサービス終了。）

第2世代移動通信システム（通称2G）は1993年、1Gの次に登場したデジタル方式の移動通信システムであった。これにより、携帯電話は電子メールやウェブ対応など高機能化することになった。日本では日本電信電話公社が開発した自動車電話のPDC（Personal Digital Cellular）を用いて、日本の自動車電話、携帯電話、列車電話で採用された。

国際電気通信連合（ITU）における第3世代移動通信システム標準化の検討は1985年に開始された。目的は、音声に加えてマルチメディア及びデータ、ビデオをサポートする超高速なワイヤレス通信のソリューションを提供することであった[1]。日本では、2001年にNTTドコモが世界に先駆けて3Gの商用サービスを開始し、翌年にはKDDIグループとJ-PHONE（現在のソフトバンク）が続いた。

さらに、ITUでは3Gの発展型としてIMT-Advancedと名付け、第4世代システムと定義した。第4世代携帯電話の特徴としては、50Mbpsから1Gbps程度の高速度大容量通信を実現し、IPv6に対応し、無線LANやWiMAX、Bluetoothと連携し、固定通信網と移動通信網をシームレスに利用できるようになった点があった。

日本では2014年9月に、「第5世代モバイル推進フォーラム（5GMF The Fifth Generation Mobile Communications Promotion Forum）」が設立された。5Gには大きく3つの特徴があり、超高速通信、超低遅延、多数同時接続である。5Gの普及によりあらゆる端末にインターネットを通して通信が可能になるIoT（Internet of Things）は、医療や製造現場、商業などの様々な場面で人間の動きを変えていくと期待されている。通信速度は4Gのそれと比較して約20倍、同時接続機器数は約10倍、遅延速度は10分の1にまでなると言われている。

しかし、5Gが世界中に普及されるにつれ、インターネットに接続するモノが大幅に増え、いずれは5Gの通信規格でも処理できなくなってしまう懸念がある。そのため、世界中の研究機関やネットワークベンダーが6Gを実現させるための技術開発に

挑んでいる。ITUにおいても、2030年の6Gネットワーク実現に向けた技術研究グループ（FG NET-2030：Focus Group on Technologies for Network 2030）の構築が始まり、6Gでは5Gで扱う周波数帯よりもさらに高い、テラヘルツ（THz）帯の活用が必須である。電波と光波の中間領域に当たるこのテラヘルツ波は、電波の透過性と光の直進性を併せ持つのが大きな特徴である。医療や産業で多く用いられるX線とは異なり、テラヘルツ波は電離作用を持たないため、物質を破壊せず生物学的に安全性が高いと言われている。加えて、紙や布、木材、プラスチックなどの物質を通り向ける一方、金属や水のような導電帯は透過しないなどの特徴がある。次節では更なる高速通信技術に必要なこのテラヘルツ帯の技術革新として現在注目を集めている、反強磁性体について解説する。

## 1.2 不純物ドーピング NiO

反強磁性体は THz 帯の磁気共鳴周波数を持つ材料である[2, 3]。対して強磁性体はインダクタやマイクロ波吸収材料などの GHz 帯のマイクロ波受動部品として広く使用されている[4]。反強磁性体も 5G 後の技術を予測して THz 帯で同様の受動部品として大きな役割を担う可能性がある[5]。加えて、反強磁性スピントロニクス[6, 7]における近年の理論的及び実験的研究は、超高速メモリデバイス[8]や THz スピン発振器[9, 10]などの THz デバイスの開発を推進している。中でも NiO は典型的な反強磁性体の 1 つであり、電荷移動型の絶縁体として認識されている[11, 12]。NiO はこれまでも歴史的に幅広く研究されてきた[13-20]。結晶構造及び磁気構造を図 1.1 に示す。ネール温度 ( $T_N=523$  K) 以上では岩塩構造で安定化する。ネール温度以下の基底状態では  $Ni^{2+}$  のスピンの  $\{111\}$  平面で強磁性的に配列し、 $O-2p$  軌道を介した  $Ni-3d$  軌道の超交換相互作用により隣接する  $\{111\}$  平面間で反強磁性的に結合する[21]。この配列は  $\{111\}$  面での強い磁気容易面異方性と  $\{111\}$  面での  $\langle 11\bar{2} \rangle$  方向の弱い 3 軸面内異方性を持つ[17]。

NiO は優れた化学的安定性を有するワイドギャップ p 型半導体 (バンドギャップ約 4.0 eV[22]) であることが経験的に知られている。その電氣的及び化学的特性は有機太陽電池用の高効率正孔輸送層[23]や紫外線光学[24]など、様々なアプリケーションの関心を集めている。近年では電氣的特性とバンドギャップを調整するために様々なイ

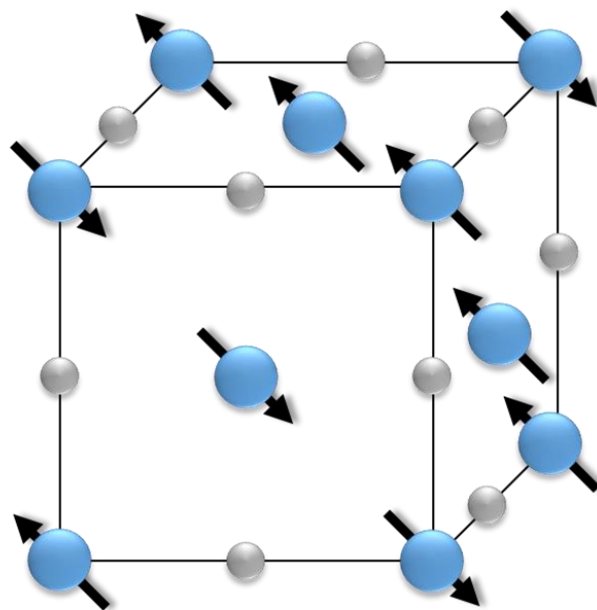


図 1.1 NiO の結晶構造。青色、灰色の球がそれぞれ Ni、O 原子を示している。

オン元素が NiO にドーピングされている。例えば、Ni<sup>2+</sup>サイトを Li<sup>+</sup>などの一価陽イオンで置換すると、正孔の導電率がさらに増加することが報告されている[25, 26]。一方、Mg<sup>2+</sup>ドーピングは格子定数の拡大に伴いバンドギャップを増加させる[27, 28]。

純 NiO の磁気特性と電気特性の強い相関関係を考慮すると様々なイオンをドーピングすることで、反強磁性秩序に劇的な影響が生じることが予想されるが、京都大学化学研究所の森山貴広氏らによって、陽イオンドーピング NiO における反強磁性共鳴を調査した研究が報告された[29]。彼らは磁性ドーピング (Mn<sup>2+</sup>) 及び非磁性ドーピング (Mg<sup>2+</sup>)、正孔ドーピング (Li<sup>+</sup>) による共振周波数の広範囲での調整可能性を示した。

反強磁性共鳴周波数 $\omega_r$ は次式で表される[30, 31]。

$$\omega_r = \gamma\sqrt{2H_E H_A} \quad (1.1)$$

ここで、 $\gamma$ は磁気回転比、 $H_E$ は磁気サイト間の交換相互作用による分子場、 $H_A$ は磁気異方性場である。反強磁性体では $H_E \sim 1000$  T及び $H_A \sim 1$  Tの標準値をもつ。したがって、反強磁性共鳴では大きな $H_E$ が共鳴周波数で作用するため、 $H_A$ によってのみ決定される強磁性共鳴 ( $\sim$  GHz) よりもはるかに高い周波数 ( $\sim$  THz) を発生する[32]。純 NiO の場合、共鳴周波数は通常約 1THz で観測される[15, 19, 33, 34]。これら交換磁場及び異方性磁場は反強磁性共鳴を決定し、テラヘルツ帯デバイスに大きな役割を果たす。しかし、第一原理計算では直接これらの磁場を評価することは困難である。ゆえに、第一段階として不純物ドーピング反強磁性体における交換相互作用力及び結晶磁気異方性の第一原理計算を本研究では解析していく。

### 1.3 交換相互作用力

NiO のような遷移金属酸化物は、超伝導、超巨大磁気抵抗、強誘電性、金属-絶縁体転移、分子磁石など、さまざまな物理現象を持つ興味深い材料である[35-39]。これらの現象の多くは、それらの磁気特性と密接に関連している。さらに、これらの材料の磁気秩序、キュリー温度、マグノン分散などの巨視的な磁気特性には、基礎となる微視的な相互作用を理解する必要がある。

磁性の最も一般的で成功した微視的モデルの 1 つは、ハイゼンベルクモデルである[40-42]。

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} s_i \cdot s_j \quad (1.2)$$

これは磁気モーメントの局所的な性質である。モデルパラメータ、すなわち原子間交換相互作用  $J_{ij}$  と磁気モーメント  $s_i$  の決定は、過去数十年で非常に活発に議論されてきた。第一原理電子構造計算から得られた完全な単一粒子ハミルトニアンをハイゼンベルクモデルにマッピングするためのいくつかの方法が存在する。一般的に使用されて

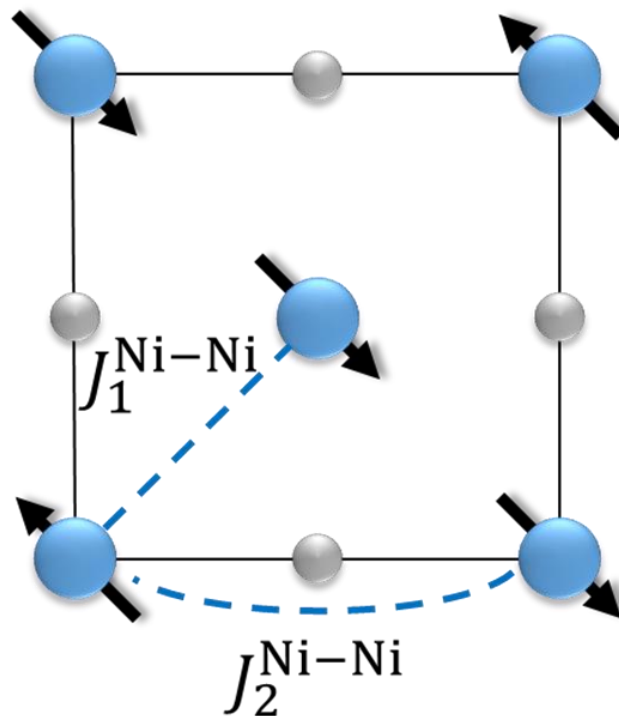


図 1.2 NiO の{001}平面。青色、灰色の球がそれぞれ Ni、O 原子を示している。破線は最近接及び第 2 近接の交換相互作用力  $J_1^{\text{Ni-Ni}}$  及び  $J_2^{\text{Ni-Ni}}$  を示す。



いる方法の1つは、いくつかの磁気構造を検討し計算されたエネルギーを使用して原子間交換相互作用を概算することである。この方法の欠点は、ハイゼンベルクモデルが事前に仮定されている一方で、交換相互作用と磁気モーメントの角度依存性を決定できないことである。したがって、この方法は、一般的なハイゼンベルクモデルの適用可能性を判断するには未だ不十分である。別の方法は、いわゆる磁力定理であり、交換相互作用はスピンの微小回転の限界で考慮され、単一の磁気状態を使用して総エネルギーの変化によって計算される[43-45]。今までにも磁力定理は第一原理から磁気相互作用を研究するための強力な方法であることが証明されてきた[46-50]。単一の磁気状態のみが必要なため、交換相互作用の磁気状態への依存性を判断することにより、ハイゼンベルクモデルの適用性を判断できる[51]。本研究では前者の方法を用いた。

磁氣的に絶縁体として NiO の磁性は次式で表される。

$$E_{\text{tot}} = E_0 - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (1.3)$$

ここで、 $E_0$ はスピン相互作用を除いた全エネルギーであり、 $\mathbf{s}_i$ は  $i$  番目の Ni 原子の古典的なスピンベクトルである。交換相互作用  $J_{ij}$  は通常、短距離のみ考慮されるが原則として、結晶内のすべてのスピンのわたって合計される。本研究では、最近接交換相互作用力及び第2近接交換相互作用力を考慮する。第2近接交換相互作用力を考慮する理由は、Ni-O-Ni間の超交換相互作用力が最近接交換相互作用力と比較して、無視できないほど大きな寄与を持つためである。したがって、図1.2に示すように、副格子間および副格子内の相互作用をカバーする2つの独立した交換定数、 $J_1^{\text{Ni-Ni}}$  および  $J_2^{\text{Ni-Ni}}$  がある。

## 1.4 結晶磁気異方性

磁気異方性とは、磁性体中の磁気モーメントが結晶中の特定の方向に向きやすくなる性質を表す。つまり、磁気モーメントが結晶中でとる方向によって磁性体の内部エネルギーが変化する現象のことである。磁気異方性はその起源によって分類されるが、特に結晶の対称性を反映する磁気異方性を結晶磁気異方性という。結晶磁気異方性の主たる起源としては、スピン軌道相互作用があげられる。スピン軌道相互作用とは電子のスピンと電子の軌道角運動量との相互作用のことであるが詳しくは後述する。一般的に結晶中の磁気モーメントの向きによって変化する内部エネルギーのことを結晶磁気異方性エネルギーという。例えば、磁気モーメントが  $c$  軸方向を向いているときに磁性体の結晶磁気異方性エネルギー  $E_{MCA}$  が最も低い状態であると仮定する。磁気モーメントが  $c$  軸と角度  $\theta$  を成すと、 $\theta$  の増加に伴い結晶磁気異方性エネルギーは増加し、 $\theta = 90^\circ$  のとき最大となる。この場合、単位体積当たりの結晶磁気異方性エネルギーは磁気モーメントと  $c$  軸との角度を  $\theta$ 、方位角度  $\phi$  とし、級数展開すると、

$$E_{MCA} = K_{u1} \sin^2 \theta + K_{u2} \sin^4 \theta + K_{u3} \sin^6 \theta + K_{u4} \sin^6 \theta \cos 6\phi + \dots \quad (1.4)$$

と表される。式中の  $K_{u1}$ 、 $K_{u2}$ 、 $\dots$  を結晶磁気異方性定数という。この  $K_{u1}$  が正の場合、 $\theta$  が増加するにつれて結晶磁気異方性エネルギーが増加するので、 $c$  軸方向が結晶磁気異方性エネルギーの最小になる方向になり、外部磁場がなければ磁気モーメントはその方向に安定する。このような磁気モーメントの安定な方向を磁化容易軸といい、反対に自発磁化が不安定となる方向を磁化困難軸という。

## 1.5 本研究の目的と論文の構成

本論文では、反強磁性体の代表例である NiO に不純物をドーピングした際の交換相互作用力及び結晶磁気異方性を物性の観点から解析することを目的とする。本論文は、全 5 章より構成され、以下にその概要を示す。第 1 章「序章」では、これまでの移動通信システムを振り返りつつ、更なる技術革新として期待されている、反強磁性共鳴及び不純物ドーピング反強磁性体の可能性について記述した。また、反強磁性共鳴における 2 つの重要なパラメータである交換相互作用力及び結晶磁気異方性について示した。第 2 章の「第一原理計算手法」では、現在までの第一原理計算手法の遍歴について触れ、その中で現在最も広く用いられる計算手法である密度汎関数理論 (Density Functional Theory : DFT) とその基礎方程式について記述する。さらに本論文で用いた計算手法、全電子フルポテンシャル線形化補強平面波 (Full-potential linearized Augmented Plane Wave : FLAPW) 法について記述し、密度汎関数理論の問題点である強相関電子系に対する解決策の一つとして挙げられる DFT+U 法と電子間のオンサイトクーロン相互作用を補正するパラメータ  $U$  を第一原理計算に基づいて導出する拘束密度汎関数理論について、詳細を述べる。また、第一原理計算手法を用いた交換相互作用力及び磁気異方性とスピン軌道相互作用、メトロポリスモンテカルロ法の導出方法について記述した。第 3 章「強相関電子系物質における有効オンサイトクーロン相互作用  $U_{\text{eff}}$  の導出」では、様々な  $3d$  遷移金属酸化物における有効オンサイトクーロン相互作用  $U$  を拘束密度汎関数理論により導出した。第 4 章「純 NiO における第一原理計算解析」では、NiO の電子構造 (バンド及び状態密度) や磁性 (磁気モーメントや交換相互作用力、結晶磁気異方性、転移温度など) について計算し、先行研究や実験値との比較により議論する。第 5 章「不純物ドーピング NiO における第一原理計算解析」では、 $3d$  遷移金属の  $d$  軌道に対して、第 3 章で得られたパラメータを導入し、不純物ドーピング NiO の電子構造 (バンド及び状態密度) や磁性 (磁気モーメントや交換相互作用力、結晶磁気異方性、転移温度など) を計算し、第 4 章と同様に先行研究や実験値と比較する。第 6 章「結論」では本研究で得られた知見を総括して本論文の結びとする。

## 第2章 第一原理計算手法

---

### 2.1 はじめに

固体結晶中の電子状態を記述するために、1920年代における量子力学の完成後ほどなくして、バンド理論の枠組みは作られた。1926年に E. Schrödinger によって発表された Schrödinger 方程式[52]、1928年に P. Dirac により Schrödinger 方程式に相対論を加えた形で発表された Dirac 方程式[53]、この二つを出発点として1930年前後には、F. Bloch の Bloch 関数[54]や E. Wigner と F. Seitz による Wigner-Seitz cell[55]など、その基礎理論に関わる研究は精力的に行われた。さらに1930年代から1950年代においては、J. C. Slater の補強された平面波(APW)法[55]、C. Herring の直交化された平面波(OPW)法[56]、J. Koringa、W. Kohn、N. Rostoker の名前をとって付けられた KKR 法[57, 58]、J. Slater と G. Koster の Tight-binding 法[59]、J. Phillips と L. Kleinman の擬ポテンシャル法[60]などの現在の第一原理バンド計算の基礎となる多くの手法が開発された。また1964年には P. Hohenberg と W. Kohn によって、Hohenberg-Kohn の定理[61]が提唱され、1965年には、W. Kohn と L. J. Sham により実用的な Kohn-Sham 方程式[62]に定式化されることで、現在の密度汎関数理論[63]は完成した。これによりバンド理論によって解かれる一電子方程式に物理的解釈が加えられ、現在の第一原理バンド計算手法として、物性解析や材料設計の予測として広く用いられるようになった。さらに1981年には、E. Wimmer が提案したフルポテンシャル法[64]が注目を集めた。本論文でも、全電子フルポテンシャル線形化補強平面波法 (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave : FLAPW) 法[65, 66]を採用する。FLAPW 法は価電子を含む全電子を取り扱うことが可能であり、物質の電子状態解析に用いられるすべての第一原理計算手法の中で、最も精度が高く、信頼できる結果を与える手法である。

しかしこのような計算手法の発展にもかかわらず、未だ第一原理計算による予測が困難な系は存在する。その代表例の一つと言えるのが、強相関電子系である。強相関電子系においては、金属原子の  $d(f)$  電子が原子核近傍に局在していることに起因して、それぞれの電子が互いに非常に強いクーロン相互作用を及ぼし合う。このような系において、平均場近似を仮定した局所密度近似や一般化勾配近似に基づいた密度汎関数理論による電子状態解析は、電子間の相関効果の取り扱いが不十分であるために困難である。現在、その対処法として動的平均場近似[66]に基づいた計算手法や Hartree-Fock 法と密度汎関数理論の交換相関項を汎関数としたハイブリッド型[67]の計算手法などが用いられている。しかし実装の面で、Hubbard 模型に基づき遮蔽され

た電子のオンサイトクーロン相互作用を導入する  $DFT+U$ 法が最も有効な手法の一つとなっている。

本章では、第一原理計算の基礎となる密度汎関数理論から始まり、本研究室で開発された拘束密度汎関数理論、強相関電子系における電子間に働く交換相関項に対する近似的補正手法 ( $+U$ 法) について述べる。また、FLAPW 法の具体的な概念および表式についても、その根底にある補強平面波 (APW) 法から概説する。

## 2.2 密度汎関数理論と Kohn-Sham 方程式

密度汎関数理論 (Density Functional Theory : DFT) [63]に基づく物質の電子状態計算の手続きは、Hohenberg-Kohn の定理[61]に基づくエネルギーの定式化と Kohn-Sham 方程式[62]を用いた一電子方程式の解の計算からなる。Hohenberg-Kohn の定理は、以下の二つの定理から成る。

(1) 基底状態が縮退していないと仮定した場合に、その基底状態における波動関数 $\Psi$ と外部ポテンシャル $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は、一電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ によって一意的に決まる。

(2) 基底状態のエネルギー $E$ は、与えられた外部ポテンシャル $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ に対して

$$E[n(\mathbf{r})] = \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.1)$$

のような $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として与えられる。

ここで $F[\rho(\mathbf{r})]$ は $\rho(\mathbf{r})$ についての普遍的な汎関数であり、任意の数の粒子と任意の外部ポテンシャルに対して有効である。 $E[\rho(\mathbf{r})]$ は、正しい基底状態の $\rho(\mathbf{r})$ に対して最小になり、その電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は、全エネルギーを極小とする変分原理から決定される。つまり Hohenberg-Kohn の定理は、基底状態における系の波動関数と系の基底状態の全エネルギーは、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として表されるという数学的定理を与え、かつ、その汎関数が基底状態において極値を持つことを示している。すなわち本来は、 $N$ 個の電子系を表現する基底状態の波動関数を求めるには、 $3N$ 次元空間における多電子波動関数を解かなければならないが、密度汎関数理論では  $3N$ 次元空間における電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を求めればよいことになる。Kohn と Sham は、Hohenberg-Kohn 定理に基づいて、 $N$ 電子波動関数とそれに伴う Schrödinger 方程式を電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ とそれに関連する計算に置き換える方法を定式化した。式(2.1)における普遍的な汎関数  $F[\rho(\mathbf{r})]$ を次式のように分解する。

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.2)$$

ここで  $-e$  ( $< 0$ )は、電子が持つ電荷である。式(2.2)の第一項は、相互作用のない電子系における基底状態での運動エネルギーを表しており、Hohenberg-Kohn の定理より電子密度の汎関数であることが保障されているため、基底状態における電子密度  $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数の形で表される。また第二項は、 $\rho(\mathbf{r})$ の電荷分布による古典的な静電相互作用エネルギーに相当する。最後に第三項 $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ は、形式的に

$$E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] - \frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.3)$$

とかける。これらは実際には電子が相互作用していることに起因する運動エネルギーとクーロン相互作用エネルギーであり、多体的な交換相関効果によるエネルギーである。 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ の汎関数の形は、一般の $\rho(\mathbf{r})$ において未知であるため、現在でも様々な形式の近似手法が提案されている（具体的には、2.3~2.4節にて後述）。この交換相関エネルギーの具体的な表式が定まれば、その密度に関する汎関数微分（電子に対する交換相関ポテンシャルに相当）は、局所的な表現となる。

$$\mu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \left. \frac{d(\epsilon_{xc}(\rho)\rho)}{d\rho} \right|_{\rho = \rho(\mathbf{r})} \quad (2.4)$$

多電子系の基底状態における全エネルギーは、 $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ を電子が原子核から感じるクーロンポテンシャル $v_{\text{nuc}}(\mathbf{r})$ として書き換え、式(2.1)に式(2.2)を代入して

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_s[\rho(\mathbf{r})] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.5)$$

となる。以上から、式(2.5)において変分原理を用いて、一電子方程式の導出を行う。電子数が一定である制約条件から

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

であり、式(2.5)の全エネルギーに対して変分をとると、

$$\delta \left[ E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = 0 \quad (2.7)$$

これより一電子波動関数を $\psi_i(\mathbf{r})$ としたとき、有効一電子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ のもとにおける一電子方程式

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

が導出される。ここで

$$v_{\text{EFF}}(\mathbf{r}) = v_{\text{NUC}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (2.10)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.11)$$

である。式(2.10)において、 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ は交換相関エネルギー、 $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ は交換相関ポテンシャルを示している。以上のように、KohnとShamによって、多電子問題は、有効

一電子ポテンシャル $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ のもとで、見かけ上は電子間相互作用のない一電子問題へと書き換えられた。式(2.8)から式(2.11)においては、ポテンシャル項に求めるべき電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を含んでいるため、自己無頓着に解かなければならない非線形の方程式であり、これら一連の方程式を **Kohn-Sham** 方程式という。通常、何らかの電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を仮定することで、それに対するポテンシャルを計算し方程式を繰り返し解いていく。収束し得られた電子密度から次式のように

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r}) [E_{\text{xc}}(\rho(\mathbf{r})) - v_{\text{xc}}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.12)$$

多電子系の基底状態の全エネルギーが計算される。



## 2.3 局所密度近似と一般化勾配近似

前節にて、Kohn-Sham 方程式により、多電子問題が有効一電子問題に帰着されることを示した。しかし、交換相関エネルギー $E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ に関する具体的な表式については定められておらず、実際に方程式を解くためには、 $E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ および $\rho(\mathbf{r})$ についての汎関数微分を計算する必要がある。これらの具体的な表式を得ることは、多電子問題を解くことに等しく、非常に困難である。その問題に対して、Kohn と Sham は、エネルギー汎関数の電荷密度依存性が局所的であることを仮定した。具体的に、もし電荷密度 $\rho$ が一様（位置によらず一定）である場合には、一様な電子ガスの一電子当たりの交換相関エネルギー $\epsilon_{xc}$ は、 $\rho$ のみの関数として次式のように表される。

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \approx \int \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

また電荷密度が空間的に変動している場合においても、その変動は極めて緩やかであり、局所的には位置 $\mathbf{r}$ の近傍で、その位置と同じ電子密度を持つ「一様な電子ガス」と見なすことができるものと仮定する。よって式(2.14)により交換相関エネルギーを定義する。これを局所密度近似 (Local Density Approximation : LDA) と呼ぶ。ここで、式(2.10)のように与えられている交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r})$ は

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \left. \frac{d\epsilon_{xc}(\rho)\rho}{d\rho} \right|_{\rho = \rho(\mathbf{r})} = \left( 1 + \rho \frac{\delta}{\delta\rho} \epsilon_{xc}(\rho) \right) \bigg|_{\rho = \rho(\mathbf{r})} \quad (2.15)$$

と表される。このようにして、 $\rho(\mathbf{r})$ についての変分操作は、単純な $\rho$ についての微分操作に置き換えることができる。実際の局所密度近似を用いた計算では、 $\epsilon_{xc}(\rho)$ がわかればよいということになる。したがってこの交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r})$ の具体的な表式については、現在までに多くの研究者が提案しているが、一つの例として Hedin-Lunqvist が示した交換相関ポテンシャル[63]が挙げられる。

スピン分極した系の場合には、Majority-spin と Minority-spin の電荷密度をそれぞれ $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ 、 $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ とし、交換相関エネルギーは

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]\{\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})\}d\mathbf{r} \quad (2.16)$$

と近似される。これは、局所スピン密度近似 (Local Spin Density Approximation : LSDA) [68]と呼ばれる。 $\epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]$ は、スピン分極 $m (= \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}))$ における一様電子ガスの一電子当たりの交換相関エネルギーである。交換相関ポテンシャルは、スピンの向きに依存する。例えば、Majority-spin の場合には

$$v_{xc}^{\uparrow}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]}{\delta \rho_{\uparrow}(\mathbf{r})} \quad (2.17)$$

$$= \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho} \Bigg|_{\rho_{\uparrow} = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow} = \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})} \quad (2.18)$$

となる。また、Minority-spin の場合も同様にして  $v_{xc}^{\downarrow}(\mathbf{r})$  が与えられる。したがって式(2.8)、式(2.9)及び式(2.11)は、

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r}) \right] \psi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i,\sigma} \psi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

ここで、

$$v_{\text{eff}}^{\sigma}(\mathbf{r}) = v_{\text{nuc}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.21)$$

と書き換えられる。ただし  $\sigma$  は  $\uparrow$  あるいは  $\downarrow$  を示す。LSDA においても具体的な交換相関ポテンシャル  $v_{xc}$  の表式はいくつか提案されており、その一つとして U. von Barth と L. Hedin ら[69]によるものが挙げられる。これら局所（スピン）密度近似においては、交換相関エネルギー  $E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  が電荷密度のみに依存するとして近似をしてきた。1980年代以降、電荷密度のみならずその密度勾配に対する依存性を考慮する一般化勾配近似（Generalized Gradient Approximation : GGA）が提案されている。GGA において、交換相関エネルギーは、スピン密度  $\rho_{\sigma} = \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ) およびその勾配  $\Delta \rho_{\sigma} = \Delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r})$  の汎関数として

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \Delta \rho_{\uparrow}, \Delta \rho_{\downarrow}) \quad (2.22)$$

で定義される。本論文で扱う手法として、J. P. Perdew, K. Burke および M. Ernzerhof が提案した PBE-GGA [70]を採用する。交換相関エネルギー  $E_{xc}^{\text{GGA}}$  は

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = E_x^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] E_c^{\text{GGA}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (2.23)$$

のように交換部分と相関部分に分解することができ、相関エネルギーは、

$$E_c^{\text{GGA}} = \int \rho [\epsilon_c^{\text{unif}}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] d^3\mathbf{r} \quad (2.24)$$

となる。ここで各パラメータは、それぞれ

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} \quad : \text{局所ウィグナー・サイツ半径} \quad (2.25)$$

$$\zeta = \frac{\rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}}{\rho} \quad : \text{ 相対スピン偏極} \quad (2.26)$$

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2\phi k_s \rho} \quad : \text{ 無次元密度勾配} \quad (2.27)$$

$$\phi(\zeta) = \frac{1}{2} [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}] \quad : \text{ スピンスケーリング因子} \quad (2.28)$$

$$k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi a_0}} \quad : \text{ Thomas-Fermi 遮蔽波数} \quad (2.29)$$

を意味している( $a_0 = \hbar^2/me^2$  はボーア半径)。密度勾配関数  $H$  は、電荷密度の勾配  $|\nabla\rho|$  に関する制約条件 ( $t \rightarrow 0, t \rightarrow \infty$  および一様に高密度な電荷分布におけるそれぞれの極限) の下、以下の表式が与えられる。

$$H = \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (2.30)$$

ただし、

$$\beta \simeq 0.066725 \quad (2.31)$$

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2} \simeq 0.031091 \quad (2.32)$$

$$\omega \simeq 0.046644 \quad (2.33)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp\{-\epsilon_C^{\text{unif}}/(\gamma\phi^3 e^2/a_0)\} - 1]^{-1} \quad (2.34)$$

$$\epsilon_C^{\text{unif}}(r_s, \zeta) \rightarrow \left(\frac{e^2}{a_0}\right) \phi^3 [\gamma \ln \frac{r_s}{a_0} - \omega] \quad (2.35)$$

したがって、最終的な相関エネルギーの表式は

$$E_c^{\text{GGA}} = -\frac{e^2}{a_0} \int d^3r \rho \gamma \phi^3 \ln \left[ 1 + \frac{1}{\chi s^2/\phi^2 + (\chi s^2/\phi^2)^2} \right] \quad (2.36)$$

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F \rho} = \left(\frac{r_s}{a_0}\right)^{1/2} \phi \frac{t}{c} \quad (2.37)$$

$$c = \left(\frac{3\pi^2}{16}\right)^{1/3} \simeq 1.2277 \quad (2.38)$$

$$\chi = \frac{\beta}{\gamma} c^2 \exp\left(-\frac{\omega}{\gamma}\right) \simeq 0.72161 \quad (2.39)$$

と表される。

また、一様な電荷密度の系において、交換エネルギーは

$$E_x^{\text{GGA}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int d^3r \rho \epsilon_x^{\text{unif}}(\rho) F_x(s) \quad (2.40)$$

$$\epsilon_x^{\text{unif}} = -\frac{3e^2 k_F}{4\pi} \quad (2.41)$$

と表され、一様電子ガスの極限において  $F_x(s) = 1$  を満足する。一様でないスピン偏極した電子ガスの線形応答[71, 72]や Lieb-Oxford 束縛条件[73]などの制約条件により、スピン偏極増大因子  $F_x(s)$  は

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{(1 + \mu s^2 / \kappa)} \quad (2.42)$$

$$\mu = \beta \frac{\pi^2}{3} \simeq 0.21951 \quad (2.43)$$

$$\kappa = 0.804 \quad (2.44)$$

で与えられる。

## 2.4 全電子フルポテンシャル線形化補強平面波法

密度汎関数理論に基づく第一原理バンド計算手法は、ポテンシャル項や基底関数などの違いにより、本研究で用いる FLAPW 法をはじめ、KKR 法や LMTO 法など多岐にわたる。これらの選択は、Kohn-Sham 方程式を解く際の精度や計算コストの面で、非常に重要である。本節では、まず初めに FLAPW 法の根底にある APW 法、そしてこの APW 法の概説から出発し、この手法における数値計算上の問題として、非線形性について言及する。さらに、より現実的な原子のポテンシャルを仮定するためにマフィンティン近似を取り除いた全電子フルポテンシャル法について説明する。

### 2.4.1 APW 法と LAPW 法

ある原子の周りで解かれた価電子に対する動径関数は互いに直行しているので、この価電子の動径関数を用いて平面波基底関数を補強することができる。これが補強平面波法 (Augmented Plane Wave : APW) 法[55, 74]である。また、凝縮系において電子の感じるポテンシャルは原子核周辺で急激に変化し、原子核間では緩やかに変化する。そこで原子核を中心として適当な半径の球 (マフィンティン球という) を設定し、その内側と外側を別々に考える。これがマフィンティン (Muffin-Tin : MT) 近似と呼ばれるものである。その結晶ポテンシャル $V_{\text{MT}}(\mathbf{r})$ は、次式のように定義される。

$$V_{\text{MT}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(r_\alpha) & (r_\alpha < S) \\ V_{\text{MTZ}} & (r_\alpha > S) \end{cases} \quad (2.45)$$

ここで、 $\mathbf{r}_\alpha$ は $\mathbf{r}_\alpha = \mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha$ で表される位置ベクトルである。ただし、 $\mathbf{R}_\alpha$ は原子の位置座標で、 $S$ はその周りに仮定されたマフィンティン球の半径である。通常、一定値に仮定された格子間 (interstitial) 領域のポテンシャル $V_{\text{MTZ}}$ がエネルギーの原点 (muffin-tin zero : MTZ) に選ばれる。このポテンシャル形状に対する過程が MT 近似である。

MT 球内における基底関数は、展開係数 $a_{lm}^{\mathbf{k}}$ を用いて次式で表せる。

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l a_{lm}^{\mathbf{k}} R_l(|\mathbf{R} - \mathbf{r}|; E) Y_{lm}(\widehat{\mathbf{R} - \mathbf{r}}) \quad (2.46)$$

ここで、 $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ は球面調和関数、 $R_l(\mathbf{r}; E)$ は動径関数である。また、波数ベクトルは $\mathbf{k}_i = \mathbf{k} + \mathbf{K}_i$  ( $\mathbf{k}$ : 第一ブリルアンゾーン内の波数ベクトル、 $\mathbf{K}_i$ : 逆格子ベクトル) と定義する。次に、格子間領域における基底関数は、ポテンシャル $V_{\text{MTZ}}$ が 0 により、

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.47)$$

となる。MT 球内と格子間領域の基底関数は、MT 球面上で連続的な接続条件があり、これにより展開係数 $a_{lm}^{\mathbf{k}}$ が決定される。

$$a_{lm}^{\mathbf{k}} = 4\pi \frac{j_l(kS)Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}_l)}{R_l(S; E)} \quad (2.48)$$

ここで、球ベッセル関数 $j_l$ は、 $j_l(x) \sim \frac{1}{x} \sin x - \frac{lx}{2}$ と定義される。次に APW 基底関数式(2.46)を用いて一電子波動関数を展開する。

$$\psi_i^{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \phi^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) C_i^{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \quad (2.49)$$

$\psi_i^{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r})$ が一電子ハミルトニアン $H$ の固有ベクトルとなるには、APW 基底関数に関する行列式が、

$$\det|(H - E)_{ji}| = 0 \quad (2.50)$$

となればよい。ここで、MT 球面上で APW 基底関数は連続であるが、一回微分が不連続であることに注意しなければならない。式(2.50)を解く場合、ある波数 $\mathbf{k}$ を与えて、エネルギー軸( $E$ )について行列式を計算し、その0点を探す。しかし、APW法の問題点は、動径関数 $R_l(|\mathbf{r}|; E)$ がエネルギーに依存しているため、行列要素がエネルギーについて非線形に変化することである。これは、数値計算上の困難な点であり、あるエネルギー範囲に多数のエネルギー固有値が存在する場合、例えば、単位胞に多数の原子を含む化合物系の時に顕著になる。これを避けるため、式(2.50)の行列式をエネルギーとして1次までを含む表式を与えたのが線形化法であり、これにより通常の固有値問題と同様に行列の対角化により固有状態を求めることが可能になる。

線形化補強平面波法 (Linear Augmented Plane Wave : LAPW) 法[75]は、最終的な方程式を対角化法により解くことが可能な永年方程式で記述できる。まず、動径関数 $R_l(\mathbf{r}; E)$ をある特定のエネルギー値 $E_l$ のまわりでエネルギー微分によるテイラー展開をし、その1次の項までを用いて表現する。

$$R_l(r; E) \approx R_l(r; E_l) + (E - E_l) \frac{dR_l(r; E)}{dE} \quad (2.51)$$

以降、簡略化のために $\dot{R}_l(r; E) = \left. \frac{dR_l(r; E)}{dE} \right|_{E=E_l}$ とする。ここで、式(2.46)で表される

APW 基底関数の球内部分を、ある特定のエネルギー $E_l$ での動径関数とそのエネルギー微分関数により表現する

$$\phi_n^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \phi_{lmn}(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|)_i^l Y_{lm}(\widehat{\mathbf{r}-\mathbf{R}}) \quad (2.52)$$

$$\phi_{lmn}(\mathbf{r}) = A_{lmn}R_l(r; E_l) + B_{lmn}\dot{R}_l(r; E_l) \quad (2.53)$$

$\mathbf{K}_n$ は平面波を区別する逆格子ベクトルを示す。この LAPW 基底関数は、APW 基底関数とは異なりエネルギー依存性を含んでいないことに注意しなければならない。式(2.53)に現れた係数 $A_{lmn}$ と $B_{lmn}$ は、LAPW 基底関数の式(2.52)の球表面における関数値とその動径微分値が連続となる条件から決定され、平面波基底の恒等式

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^{-l} j_l(kr) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.54)$$

を用いると

$$A_{lmn} = 4\pi S^2 a_{ln} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) \quad (2.55)$$

$$B_{lmn} = 4\pi S^2 b_{ln} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) \quad (2.56)$$

$$a_{ln} = k_n j'_l(k_n S) \dot{R}_l(S; E) - j_l(k_n S) \dot{R}'_l(S; E) \quad (2.57)$$

$$b_{ln} = k_n j'_l(k_n S) R_l(S; E) - j_l(k_n S) R'_l(S; E) \quad (2.58)$$

ここで、 $\mathbf{k}_n = \mathbf{k} + \mathbf{K}_n$ と略記した。以上から、球内 APW 基底関数（動径関数とそのエネルギー微分関数を用いる）と MT 球外の基底関数（平面波）を用いて、LAPW 基底関数を構築する。

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \phi_{lmn}(\mathbf{r}) + \Theta(S-r) \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l [\phi_{lmn}(\mathbf{r}) - \phi_{lmn}^-(\mathbf{r})] \quad (2.59)$$

ここで $\Theta(S-r)$ はヘヴィサイトステップ関数であり、

$$\Theta(x) = \begin{cases} 1 & (x > 0) \\ 0.5 & (x = 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases} \quad (2.60)$$

となる。これにより、エネルギーに依存しない一階微分まで連続な LAPW 基底関数が定義された。

### 2.4.2 FLAPW 法

マフィンティン近似を仮定した APW 法や LAPW 法では、図 2.1 のようにポテンシャルの形状を球対称な部分と一定の部分（格子間領域）に分けて計算をしていた。これは、ポテンシャルの形状に制限を加えていることになり、問題がある。こうした制限を取り除き、一般の形状のポテンシャルを計算する手法がある。さらに、価電子だけでなく内殻の電子も考慮し、価電子および内殻の電子がそれぞれ直交化する条件を導入することで、全電子の状態を計算することが可能になった。この手法を全電子フルポテンシャル線形化補強平面波法（Full-potential Linearized Augmented Plane Wave : FLAPW）法[64, 65]と呼ぶ。

また結晶のような周期的に電荷が分布する系において、Poisson 方程式から静電ポテンシャルを定義する擬電荷胞（Pseudo-charge method）が M. Weinert により提案された[76]。以下にその概要を示す。まず、マフィンティン球内  $S$  における局在電荷分布  $n(\mathbf{r})$  を考える。MT 球外のある点におけるポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  は、多重極展開[77]により与えられ

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} q_{lm} \frac{Y_{lm}(\hat{r})}{r^{l+1}} \quad (2.61)$$

と表される。ここで、 $q_{lm}$  は多重極モーメントであり、

$$q_{lm} = \int_S Y_{lm}^*(\hat{r}) r^l \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.62)$$

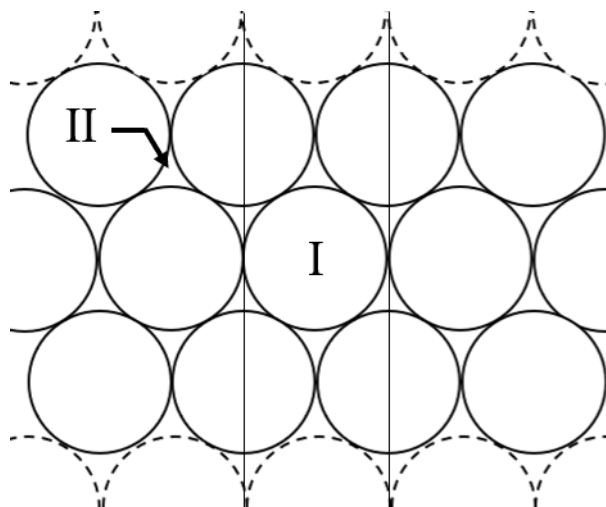


図 2.1 ユニットセルの MT 球 (I) と格子間領域 (II) への分割。Film のような 2 次元系の場合、点線の球体は真空に置き換えられる。



と与えられる。ここで、正しい多重極モーメントを持つ無限の数の電荷分布の中のいずれかから同じポテンシャル (MT 球外) を得ることができる。周期系において、電荷分布は MT 球内および球外の領域にそれぞれに分割することができ、

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_I(\mathbf{r})\theta(\mathbf{r}I) + \sum_i \rho_i(\mathbf{r})\theta(\mathbf{r}S_i) \quad (2.63)$$

$\rho_I(\mathbf{r})$  ( $\rho_i(\mathbf{r})$ )は格子間領域  $I$  ( $i$ 番目 MT 球内) における電荷密度を表しており、 $\theta(\mathbf{r}I)$  ( $\theta(\mathbf{r}S_i)$ )はそれぞれの領域を分割するステップ関数である。以下の手順に従って Poisson 方程式から静電ポテンシャルを得る。

(1) 格子間領域のポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  を決定する。

(2) Dirichlet の境界値問題により格子間領域と MT 球との境界を接続する。

はじめに、格子間領域におけるポテンシャルは、格子間領域の電荷密度と多重極モーメントのみに依存することから、電荷密度分布  $n(\mathbf{r})$  を MT 球内の擬電荷密度分布  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  (pseudocharge density) を用いて次式に置き換えることができ、

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \rho_I(\mathbf{r})\theta(\mathbf{r} \in I) + \sum_{\text{spheres}} \tilde{\rho}_i(\mathbf{r})\theta(\mathbf{r} \in S_i) \quad (2.64)$$

この擬電荷密度分布は正しい格子間領域のポテンシャルを与えるが、MT 球内においては正しくない。ここで、式(2.64)を急速に収束するフーリエ級数として表現できると仮定すると

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \tilde{\rho}(\mathbf{K})e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.65)$$

このフーリエ級数展開から、格子間領域のポテンシャル  $V_I(\mathbf{r})$  は

$$V_I(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K} \neq 0} \frac{4\pi\tilde{\rho}(\mathbf{K})}{K^2} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.66)$$

となる。ここで  $\mathbf{K}$  は、逆格子ベクトルである。格子間領域のポテンシャル  $V_I(\mathbf{r})$  は、球境界上においてもまた正しいため、MT 球内のポテンシャルは境界値問題となる。次に、Dirichlet の境界値問題から、MT 球内のポテンシャルは Green 関数  $G$  を用いて

$$V_i(\mathbf{r}_i) = \int_{S_i} \rho_i(\mathbf{r}')G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' - \frac{R_i^2}{4\pi} \oint_{S_i} V_i(\mathbf{R}_i) \frac{\partial G}{\partial n'} d\Omega' \quad (2.67)$$

が得られる。ここで  $\mathbf{R}_i$  は MT 球上のある点であり、グリーン関数を用いて、

$$G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}') = 4\pi \sum_{lm} \frac{Y_{lm}^*(\hat{r})Y_{lm}(\hat{r}')}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \left[ 1 - \left( \frac{r_{>}}{R_i} \right)^{2l+1} \right] \quad (2.68)$$

$$\frac{\partial G}{\partial n'} = \frac{\partial G}{\partial r'} \Big|_{r'=R_i} = -\frac{4\pi}{R_i^2} \sum_{lm} \left(\frac{r_i}{R_i}\right)^l Y_{lm}^*(\hat{r}') Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2.69)$$

である。ここで、 $r_>(r_<)$ は、 $r_i$ と $r'$ の大きい方（小さい方）であり、正規微分であらわされる。ただし、式(2.67)中において実際の電荷密度を用いていることから、どこでも正しいポテンシャルを持つ。式(2.65)から式(2.67)は、Poisson 方程式の正確な解を与えており、擬電荷密度分布のフーリエ展開の収束が早いことから、MT 球内および球外のそれぞれの領域に分割した本手法において有効的な計算手法と言える。

## 2.5 +U 法による電子強相関効果補正法

### 2.5.1 DFT+U 法

LDA や GGA を用いたバンド理論は、これまでに  $s, p$  軌道上の電子を中心として、金属や半導体材料の電子構造の理解に大きな成功を収めてきた。しかし  $d, f$  軌道上の局在した電子を含む強相関電子系においては未だ不完全である。特に  $3d, 4f$  軌道を占有する電子は、配位子との間で軌道の重なりが小さくなることにより、原子核付近への局在性が強まり、遮蔽効果が不完全となる。これにより LDA や GGA といった平均場近似を前提としたバンド理論は正しい結果を与えなくなる。この問題を改善するために提案されたのが、電子間の相互作用を考慮する Hubbard 模型[78-83]に基づいた DFT+U 法[84]である。Hubbard 模型では、ある特定の原子上の電子間の反発力は、Hubbard のオンサイトクーロン相互作用パラメータにより定量化される。さらに Hubbard 模型に基づき、非磁性系における不純物の磁気特性について研究するために提案された Anderson 模型[85]の成功に触発され、Anisimov ら[84]が通常の DFT のエネルギー汎関数に対して、軌道に依存性を持つ追加のエネルギー補正項を提案している。これが DFT+U 法であり、具体的には局在した  $3d, 4f$  軌道上の電子に対して、遮蔽された Hartree-Fock 型の電子間の相互作用が導入される。

DFT+U 法における全エネルギー[86]は次式で表される。

$$E_{\text{tot}}[\rho(\mathbf{r}), \hat{\rho}] = E_{\text{DFT}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{ee}}(\hat{\rho}) - E_{\text{dc}}(\hat{\rho}) \quad (2.70)$$

式(2.70)において、第一項  $E_{\text{DFT}}[\rho(\mathbf{r})]$  は全電子スピン密度  $\rho^\sigma(\mathbf{r})$  ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ) の全エネルギー汎関数である。第二項  $E_{\text{ee}}(\hat{\rho})$  は、軌道に依存する電子間相互作用エネルギー、第三項  $E_{\text{dc}}(\hat{\rho})$  は、すでに第一項  $E_{\text{DFT}}[\rho(\mathbf{r})]$  において含まれている電子間相互作用エネルギーを取り除く double-counting 項である。これらは、原子極限の軌道  $\{\phi_m\}$  ( $m$  は磁気量子数) における局所軌道占有行列  $\hat{\rho}^\sigma = \hat{\rho}_{mm'}^\sigma$  の汎関数となっている。電子間相互作用エネルギー  $E_{\text{ee}}(\hat{\rho})$  は

$$E_{\text{ee}}(\hat{\rho}) = \frac{1}{2} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4} \sum_{\sigma, \sigma'} \rho_{m_1 m_2}^\sigma [\langle m_1, m_3 | V_{\text{ee}} | m_2, m_4 \rangle - \langle m_1, m_3 | V_{\text{ee}} | m_4, m_2 \rangle \delta_{\sigma, \sigma'}] \rho_{m_3, m_4}^{\sigma'} \quad (2.71)$$

である。  $V_{\text{ee}}$  は有効オンサイトクーロン相互作用、  $\langle | \rangle$  は角度積分を意味している。また、  $\rho_{m_1 m_2}^\sigma$  はオンサイトにおける  $d(f)$  軌道の電子占有行列である。原子極限における電子間相互作用ポテンシャルは、  $d(f)$  軌道の球面調和関数を用いて、

$$\langle m_1, m_3 | V_{\text{ee}} | m_2, m_4 \rangle = \sum_k a_k(m_1, m_2, m_3, m_4) F^k \quad (2.72)$$

$$a_k(m_1, m_2, m_3, m_4) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle Y_{lm_1} | Y_{kq} | Y_{lm_2} \rangle \langle Y_{lm_3} | Y_{kq}^* | Y_{lm_4} \rangle \quad (2.73)$$

と表される。ただし、 $0 \leq k \leq 2l$ である。ここでクレブシュ-ゴルダン係数を用いて次式のように表される。

$$\begin{aligned} \langle Y_{lm_1} | Y_{kq} | Y_{lm_2} \rangle &= (-1)^m \left[ \frac{(2l+1)(2l'+1)(2l''+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \\ &\times \begin{pmatrix} l & l' & l'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & l'' \\ -m & m' & m'' \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.74)$$

また式(2.72)においてスレーター積分 $F^k$ は、一般に次式のように定義される。

$$F^k = \int_0^\infty r_1^2 r_2^2 R_{nl}^2(r_1) R_{nl}^2(r_2) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} dr_1 dr_2 \quad (2.75)$$

ここで、 $r_{>}$ および $r_{<}$ は、 $r_1$ と $r_2$ のうち、それぞれ大きい方と小さい方を意味しており、 $R_{nl}(r)$ は主量子数 $n$ 、軌道角運動量量子数 $l$ のときの動径関数である。式(2.71)から、 $m_1 = m_2 = m_3 = m_4$ かつ $\sigma = \sigma'$ のとき、第一項における自己相互作用が第二項の交換相互作用により完全に相殺されていることが分かる。

また double-counting 項は次式のように表される。

$$E_{dc}(\hat{\rho}) = \frac{U}{2} \rho(\rho - 1) - \frac{J}{2} \rho^\sigma(\rho^\sigma - 1) \quad (2.76)$$

ここでオンサイトクーロン相互作用 $U$ と交換相互作用 $J$ はそれぞれ次式のように与えられる。

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m_1, m_3} \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_1, m_3 \rangle \quad (2.77)$$

$$J = U - \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m_1, m_3} \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_1, m_3 \rangle - \langle m_1, m_3 | V_{ee} | m_3, m_1 \rangle \quad (2.78)$$

これらは、 $d$ 電子に関しては $F^0, F^2$ および $F^4$ のスレーター積分で表される。また $n^\sigma = \text{Tr} \hat{n}^\sigma, n = \sum_\sigma n^\sigma$ は全てのオンサイトにおける $d(f)$ 占有電子数である。本論文では簡単のために $J = 0$ として、 $J$ の効果を取り込んだ有効オンサイトクーロン相互作用パラメータ $U_{\text{eff}} = U - J$ として再定義している。

### 2.5.2 +U 法の物理的解釈

初めに、前節で説明した局在軌道における電子間に働く相互作用は、交換相互作用よりもクーロン相互作用  $U$  がはるかに大きい。したがって、以降の議論では式(2.78)において  $J = 0$  を仮定し、電子間に働く球対称な有効オンサイトクーロン相互作用  $U_{\text{eff}}$  のみに注目する。よって+U法での全エネルギーは式(2.71)および式(2.76)より

$$E^{+U}(\hat{\rho}) = E_{\text{ee}}(\hat{\rho}) - E_{\text{dc}}(\hat{\rho}) \quad (2.79)$$

$$= \frac{U}{2} \sum_{m,\sigma} \rho_{mm}^{\sigma} - \sum_{m'} \rho_{mm'}^{\sigma} \rho_{m'm}^{\sigma} \quad (2.80)$$

$$= \frac{U}{2} \text{Tr}[\rho^{\sigma}(1 - \rho^{\sigma})] \quad (2.81)$$

と書き換えられる。電子数が変動し続ける開放系において、系の波動関数は純粋な状態の波動関数ではなく、複数の状態が統計的に混合されたものとして記述される。例えば、 $N + \omega$  個の電子をもつ系の全エネルギーは ( $N$  は整数で、 $0 \leq \omega \leq 1$  とする)

$$E_n = (1 - \omega)E_N + \omega E_{N+1} \quad (2.82)$$

で表される。ここで  $E_N$  と  $E_{N+1}$  は、それぞれ  $N$  個と  $N + 1$  個の電子をもつ状態の系のエネルギーを示しており、 $\omega$  は、 $N + 1$  個の電子をもつ状態の統計的な重みを表している。したがって開放系における全エネルギーは、図 2.2 に示すようにある原子における局在軌道の占有電子が整数となる状態を一連の直線で結んだ形となる。その代わりに、エネルギーと占有電子数で表される曲線の勾配は、整数個の電子の不連続性を伴う区分的に一定なものであり、 $N(N + 1)$  個の電子系の電子親和力 (イオン化ポテンシャル) に対応する。

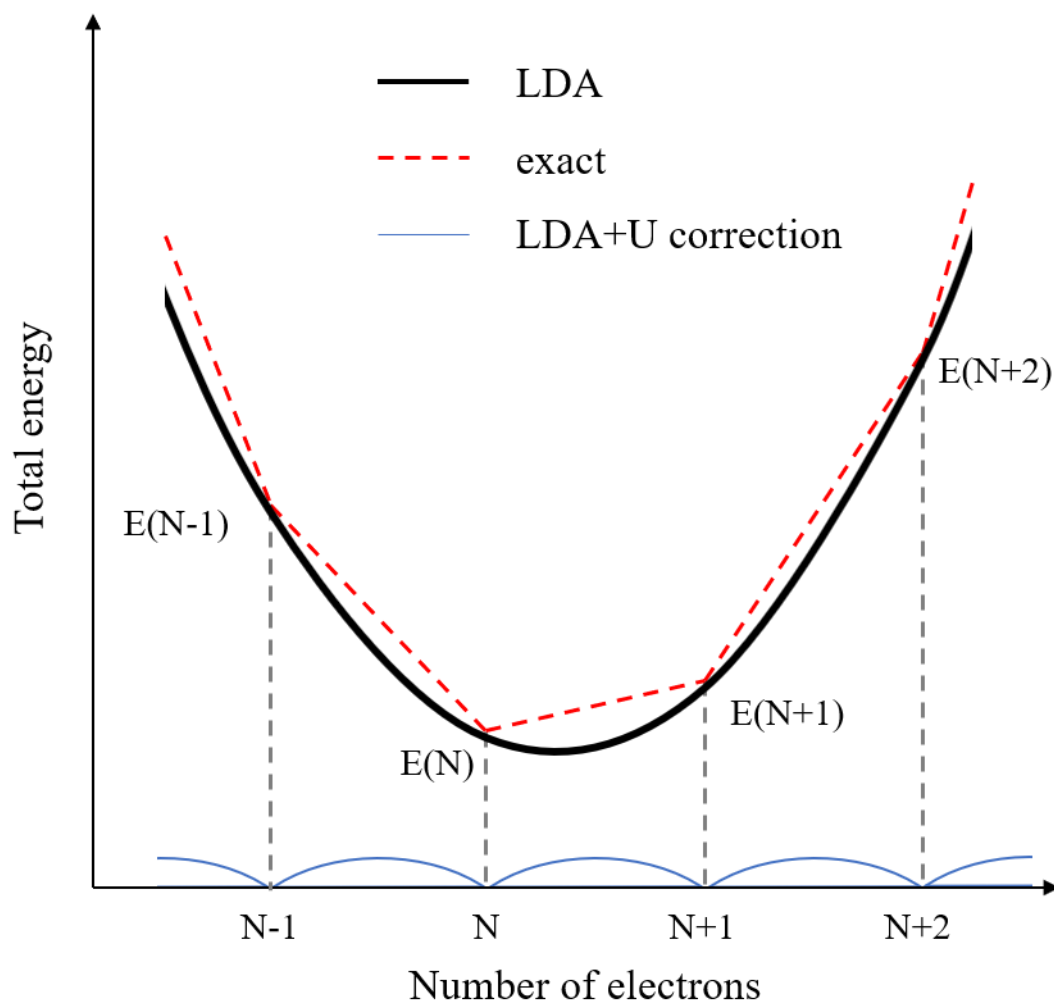


図 2.2 一般的な開放系における電子が局在したあるサイトでの電子数に対する全エネルギーの関数。黒の実線および赤の破線は、それぞれ、LDA 法により得られる非物理的な全エネルギーの曲線と厳密な全エネルギーを示している。これらの差分を青の実線で示しており、これが+U 法によって補正されるべき部分である。

一方で、平均場近似を仮定した LDA(GGA)法に基づいた DFT 計算では、このような区分的に直線な値は得られず、系の局在軌道に対する占有電子数が非整数をとる際に、全エネルギーは、占有電子数に対する非物理的な曲率とともに誤った最小値を与えてしまう。そのような非物理的な曲率は、占有軌道の全エネルギーに対して非線形な寄与を与える部分的に占有された Kohn-Sham 軌道の自己相互作用による LDA (GGA) 法による誤った取り扱い（主に交換相関項における適切に相殺されない Hartree エネルギーから生じる 2 次項）と関連している。しかしながら、軌道の占有電子数が整数値であると仮定すること、すなわち拘束されることにより、LDA

(GGA) 法を用いて極めて正確に得られることが知られている[87]。また、占有電子数が非整数をとるすべての範囲において LDA (GGA) 法の全エネルギーの概算の曲率 (図 2.2 の” LDA+U correction ”) を除去するような補正を加えることで、物理的状态 (ほぼ区分的な線形の総エネルギー曲線) を得られることを意味している。したがって、クーロン相互作用パラメータ  $U$  は、占有電子数  $N$  を関数とした LDA

(GGA) 法の全エネルギーの非物理的な曲率として考えることができ、系に誤って計上された非整数個の占有数を持つ電子の自己相互作用に関連している。このような状況は、凝集系においてより複雑化することが考えられる。結晶場 (配位子場) 下において、局在した原子軌道間で混成軌道が形成されてしまうため、この軌道の混成効果も LDA (GGA) 法の全エネルギーから取り除かなければならない。次節では、この問題の取り扱いを含め、線形応答理論に基づいた Hubbard のクーロン相互作用  $U$  の導出について説明する。

### 2.5.3 線形応答理論に基づく有効オンサイトクーロン相互作用 $U_{\text{eff}}$ の導出

前節で示した DFT+U 法における有効オンサイトクーロン相互作用パラメータ $U_{\text{eff}}$ の導出手法に関しては、現在までに様々な手法が提案されている。本論文では、Cococcioni ら[88]によって提案された線形応答理論に基づいた手法を採用している。この手法は、元来 Pickett らによって報告された線形応答理論の手法[89]に触発されたものであり、拘束密度汎関数理論に基づいて、標準的な LDA (GGA) 法の結果を基準として、 $d$ 電子の占有数を変化させる、すなわち拘束することで、 $U_{\text{eff}}$ の値を計算する手法である。

前節で説明した通り、クーロン相互作用  $U$  は、物理的には局在軌道の非整数の占有電子数における近似的な交換相関関数から生じる全エネルギーの曲率に対する非物理的な寄与であり、固体環境下では軌道の混成効果による影響も取り除かなければならない。したがって、本手法においてはこれらのバンド構造（運動エネルギー）の寄与を差し引かなければならず、 $U_{\text{eff}}$ の値は結晶場（配位子場）下で生じる相互作用（遮蔽効果）を含む系と軌道の混成効果のみを含む非相互作用系との全エネルギーの2次導関数の差により与えられる。

$$U_{\text{eff}}^{\alpha} = \frac{\partial^2 E^{\text{SCF}}[\{n_d^{\alpha}\}]}{\partial (n_d^{\alpha})^2} - \frac{\partial^2 E^{\text{KS}}[\{n_d^{\alpha}\}]}{\partial (n_d^{\alpha})^2} \quad (2.83)$$

ここで、 $E^{\text{SCF}}[\{n_d^{\alpha}\}]$ と $E^{\text{KS}}[\{n_d^{\alpha}\}]$ はそれぞれ自己無頓着計算（Self-Consistent-Field : SCF）と非相互作用系の Kohn-Sham (KS) 方程式とを解くことで得られる（自己無頓着計算でない）全エネルギーである。 $E[\{n_d^{\alpha}\}]$ の2次導関数は、電子間の相互作用とは関係のない運動エネルギーの寄与に起因する部分を含むため、第2項のように差し引く必要がある。この全エネルギーの導関数を求めるために、拘束密度汎関数理論を用いる。

拘束密度汎関数理論[90]は、前述の密度汎関数理論（Kohn-Sham 方程式）に数学的手法である Lagrange の未定定数法を組み込んだ手法である。この理論において、占有電子数を独立変数としたときの全エネルギー汎関数 $E_{\text{CDFT}}^{\text{X}}(X = \text{KS}, \text{SCF})$ は次式のように与えられる。

$$E_{\text{CDFT}}^{\text{X}}[\rho(\mathbf{r}), N_{mm'}^{\alpha}] = \min_{\rho(\mathbf{r}), N_{mm'}^{\alpha}} \left\{ E_{\text{DFT}}^{\text{X}}[\rho(\mathbf{r})] + \sum_{mm'} \mu_{m'm}^{\alpha} (n_{mm'}^{\alpha} - N_{mm'}^{\alpha}) \right\} \quad (2.84)$$

ここで、 $E_{\text{DFT}}^{\text{X}}[\rho(\mathbf{r})]$ は、従来の密度汎関数理論によって得られる全エネルギーの汎関数である。 $n_{mm'}^{\alpha}$  ( $m$ は磁気量子数) は、 $\alpha$ 番目の原子の局在軌道 ( $d$ 軌道) に関する通常の電子密度行列、 $N_{mm'}^{\alpha}$ は Lagrange の未定定数 $\mu_{m'm}^{\alpha}$ によって、拘束される電子密度行列を表している。拘束密度汎関数理論では、最終的に電子密度行列 $n_{mm'}^{\alpha}$ と拘束された



電子密度行列  $N_{mm'}^\alpha$  が一致するまで自己無頓着に計算を行い、従来の密度汎関数理論に準じた解を得る。

ここでさらに  $U_{\text{eff}}$  の値を導出するために、 $\alpha$  番目の原子の  $d$  軌道の占有数を関数とした DFT の全エネルギーについて考える。本手法では、基底状態に対するエネルギー差を直接的に計算する。Hellmann-Feynman の定理を利用することにより、全エネルギーの導関数は、次式のように与えられる。

$$\frac{\partial E^X[\{n_d^\alpha\}]}{\partial n_d^\alpha} = -\mu^\alpha \quad (2.85)$$

さらに 2 次導関数は

$$\frac{\partial^2 E^X[\{n_d^\alpha\}]}{\partial n_d^{\alpha^2}} = -\left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial n_d^\alpha}\right)_X \quad (2.86)$$

また実際の数値計算においては、効率化のために Legendre 変換を用いて式(2.84)は以下のように  $\mu$  を独立変数として置き換えた形で表される。

$$E_{\text{CDFT}}^X[\mu_{mm}^\alpha] = \min_{\rho(\mathbf{r})} \left\{ E_{\text{DFT}}^X[\rho(\mathbf{r})] + \sum_{mm'} \mu_{mm}^\alpha n_{mm'}^\alpha \right\} \quad (2.84)$$

以下のように相互作用系と非相互作用系に対して密度応答関数  $\chi$  を定義する。

$$(\chi_X)_{\beta\alpha} = \left(\frac{\partial n_d^\beta}{\partial \mu^\alpha}\right)_X \quad (2.85)$$

ここで、 $n_d^\beta$  は、 $\alpha$  番目の原子の局在軌道（例えば  $d$  軌道）に対して拘束を加えた際の  $\beta$  番目の原子の局在軌道における占有電子数を示している。これらの密度応答関数を用いることで有効オンサイトクーロン相互作用パラメータ  $U_{\text{eff}}^\alpha$  は

$$U_{\text{eff}}^\alpha = -\left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial n_d^\alpha}\right)_{\text{SCF}} - \left[ -\left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial n_d^\alpha}\right)_{\text{KS}} \right] = (\chi_{\text{KS}}^{-1} - \chi_{\text{SCF}}^{-1})_{\alpha\alpha} \quad (2.86)$$

と表される。ここで式(2.86)の最終的な表式は、行列  $\chi$  の対角要素を示している。ここで、行列  $\chi_{\text{SCF}}$  の成分は、十分に収束した LDA (GGA) 法での SCF 計算 ( $U = 0, \mu = 0$ ) によって得られた解から出発し、局所的な摂動ポテンシャル  $\mu^\alpha$  を加えた SCF 計算によって得られた解（遮蔽効果を含む）により数値的に計算される。また、軌道の混成効果を含む非相互作用系に対応する行列  $\chi_{\text{KS}}$  の成分は、局所的な摂動ポテンシャル  $\mu^\alpha$  を加えた Kohn-Sham (KS) 方程式の解、すなわち SCF 計算過程の初めの解 (First iteration) から得られる。ここで、パラメータ  $U_{\text{eff}}^\alpha$  の値は、摂動ポテンシャルを加えられたサイトから十分な数の隣接原子を考慮して計算する必要がある。これにより、周期的境界条件から生じる人為的な計算誤差を排除することができる。実際には、図 2.3

のようにユニットセルを大きくとったスーパーセルをパラメータ  $U_{\text{eff}}^{\alpha}$  の値が合理的に収束するまで大きくする（例えばユニットセルを  $1 \times 1 \rightarrow 2 \times 2 \rightarrow 3 \times 3$  と大きくする）ことで、適切に計算される。さらに、他の電子の挙動、例えば局在軌道以外、すなわち  $s, p$  軌道を占有する電子や格子間領域で遍歴する可能性のある電子などを摂動ポテンシャルが加えられていないサイトの局在軌道の電子と同様に考慮することは有効である。これは、密度応答関数行列に 1 行、1 列ずつ加える。（例えば、局在軌道を持つ  $M$  個の原子が存在する系の場合、図 2.4 に示すように  $(M + 1) \times (M + 1)$  の密度応答関数行列を定義することで満足される。）またこれらの追加された行と列は、すべての局在軌道を持つ原子サイトにおいて与えられた摂動ポテンシャルによる電子の偏りを、系全体として中性になるように決定される。すなわち、 $\sum_{\alpha} (\partial n_{\beta} / \partial \mu_{\alpha}) = \sum_{\beta} (\partial n_{\beta} / \partial \mu_{\alpha}) = 0$  を満たす。ただしこのような密度応答関数行列は固有値が 0 になるため、このままでは逆行列を持たない。したがって単純な工夫として、式(2.86)における両方の密度応答関数行列に同等の値  $\gamma$  を加えることでこれを回避する。具体的には密度応答関数行列のすべての行列要素に  $1/\gamma$  を加え、得られた行列の逆行列を求めるとき、式(2.86)に従ってパラメータ  $U_{\text{eff}}^{\alpha}$  の値を決定する。この時、加えられた  $1/\gamma$  は、互いに相殺され物理的意味を持つ有効オンサイトクーロン相互作用のみが取り出される。以上のように拘束密度汎関数理論を応用した線形応答理論に基づく導出過程により局在サイトにおける有効オンサイトクーロン相互作用を第一原理的に計算されることを示した。

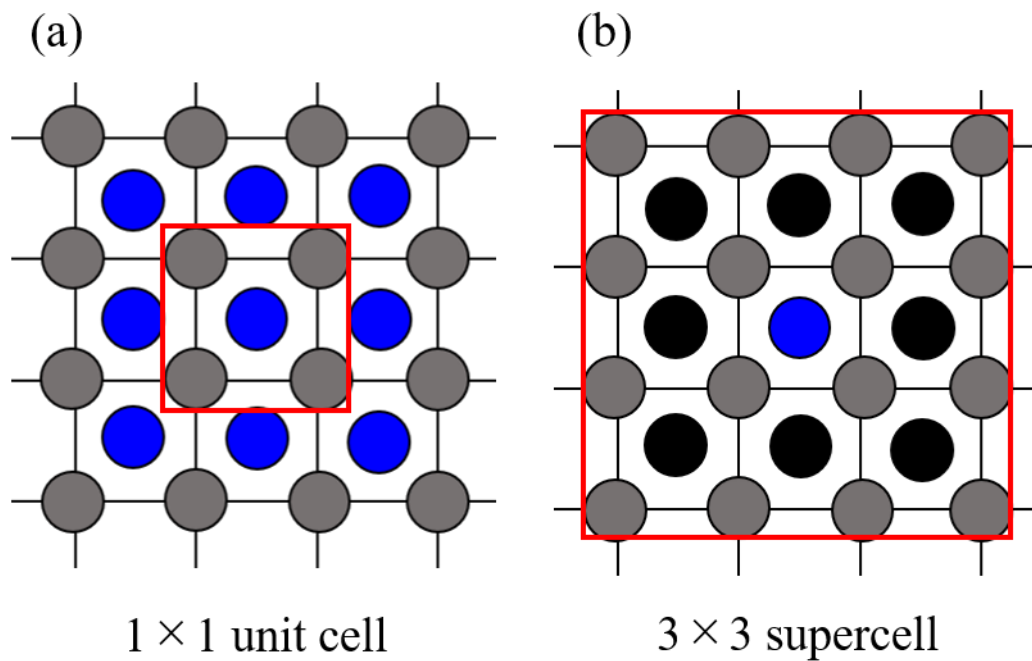


図 2.3 周期的な 2 次元系の模式図。ユニットセルを  $1 \times 1$  とした場合(a)と  $3 \times 3$  のスーパーセルとした場合(b)をそれぞれ示している。赤色の線で囲まれた領域が(a), (b)それぞれにおける単位胞を示している。青色の円が摂動ポテンシャルを加えられた局在軌道を有する原子を、黒色の円が摂動ポテンシャルを加えられていない局在軌道を有する原子を、灰色の円が非局在軌道を有する原子をそれぞれ示している。図 2.3(b)では、摂動ポテンシャルを加えられた局在軌道を有する原子は中心の一つのみとなり、計算誤差を排除することができる。

$$\chi_X = \begin{pmatrix} \frac{\partial n_1}{\partial \mu_1} & \dots & \frac{\partial n_1}{\partial \mu_M} & \frac{\partial n_1}{\partial \mu_{M+1}} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial n_M}{\partial \mu_1} & \dots & \frac{\partial n_M}{\partial \mu_M} & \frac{\partial n_M}{\partial \mu_{M+1}} \\ \frac{\partial n_{M+1}}{\partial \mu_1} & \dots & \frac{\partial n_{M+1}}{\partial \mu_M} & \frac{\partial n_{M+1}}{\partial \mu_{M+1}} \end{pmatrix} \chi$$

↑  
Added column

← Added row

図 2.4 式(2.85)のように定義される密度応答関数行列 $\chi$ の模式図。図中の $(M + 1) \times (M + 1)$ の行列の最後の行（青線）と列（赤線）は、局在軌道以外の軌道を占有する電子からの影響を考慮するために追加される。黒線で囲まれた領域は、局在軌道を持つ各原子における局在軌道の占有電子数の変化率であり、数値的に計算される。

## 2.6 磁気異方性とスピン軌道相互作用

磁性体中の磁気モーメントが結晶または分子中において特定の方向を向きやすい性質を磁気異方性 (Magnetic Anisotropy) といい、磁気モーメントの向きによって変化する内部エネルギーのことを磁気異方性エネルギー (Magnetic Anisotropy Energy) という。Neel によると、隣接原子の欠陥や表面、界面が存在することによる対称性の低下により結晶磁気異方性を生じる。この磁気異方性は、主に後述する  $d/f$  軌道のスピン軌道相互作用から生じる。しかし結晶場からの影響と比較すると、磁気異方性エネルギーは非常に小さいため、第一原理計算から計算することが非常に難しかった。Brooks と Fletcher は、遍歴系電子模型を用いてスピン軌道相互作用を摂動として取り扱うことで、立方晶の中で磁気異方性と軌道角運動量とが消失することの証明を試みた[91, 92]。その後、Bruno は定性的な傾向を得ることを目的として軌道磁気モーメントを含むようにこの手法の拡張し、軌道磁気モーメントと強く結びつく磁気異方性は、結晶場と他のパラメータに敏感に依存することを明らかにした[93, 94]。

軌道角運動量  $L$  を持つ電子は原子核の周りをまわり、電子からの視点で見た際には、核電荷  $Ze$  の電荷が電子の周りを回っているとみることもできる。これは古典物理学的な視点から見ると、電子の周りに円電流が流れていると考えることができる。例えば、電磁気学では円電流が流れている際にその内側には磁場が生じる。一方、電子は自身のスピン角運動量からくる磁気モーメントを持っている。この磁気モーメントが、磁場の方向を向くことが安定であることは言うまでもない。すなわち、軌道角運動量が 0 でない電子では、自身のもつ軌道角運動量とスピン角運動量との間に相互作用が生じる。これをスピン軌道相互作用 (Spin Orbit Coupling : SOC) という。

相対論的な SOC の寄与を含んだハミルトニアン  $H$  は第二変分法により次式のように与えられる。

$$H = H_0 + H_{SO} \quad (2.87)$$

ここで、 $H_0$  は標準的な非相対論的なハミルトニアンであり、ポテンシャル  $V(\mathbf{r})$  が球対称の場合、スピン軌道相互作用を摂動として取り入れたハミルトニアン  $H_{SO}$  は次式のように与えられる。

$$H_{SO} = \sum_i \xi(r_i) \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{L} \quad (2.88)$$

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar}{(2Mc)^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i} \quad (2.89)$$

$\xi(r_i)$ は、スピン軌道相互作用パラメータである。ここで、 $c$ は光の速さ、 $M$ は電子の有効質量、 $\mathbf{s}$ および $\mathbf{L}$ は、それぞれ軌道磁気モーメント、スピン磁気モーメントを表す。また $\sigma$ は、 $2 \times 2$ の Pauli 行列であり、 $s = \sigma/2$ を満たす。ただし、

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.90)$$

である。ここで第二変分法に従い、 $H_{\text{SO}}$ を対角化し固有値を求める[95]。スピン量子化軸は極座標表示 $\theta$ と $\phi$ を用い、 $2 \times 2$ の回転行列は次式のように与えられる。

$$U = U(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & \sin \frac{\theta}{2} \\ -\sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\frac{\phi}{2}} & 0 \\ 0 & e^{-i\frac{\phi}{2}} \end{pmatrix} \quad (2.91)$$

を用いて、式(2.88)における $\sigma \cdot \mathbf{L}$ の項は、次式のように表される。

$$\sigma \cdot \mathbf{L} = \sigma(\theta, \phi) \cdot \mathbf{L} \quad (2.92)$$

$$= U(\theta, \phi) \sigma \cdot \mathbf{L} U^\dagger(\theta, \phi) \quad (2.93)$$

となる。ここで相対論的な Kohn-Sham-Dirac 方程式は一電子状態に対して、以下の(i)から(iii)の手順で解くことが可能である。

- (i) 半相対論的な一電子波動関数 $\varphi^{\text{RSA}}$ は、通常の Kohn-Sham 方程式から次式のように得られる。

$$H_{\text{DFT}} \varphi^{\text{RSA}} = \varepsilon \varphi^{\text{RSA}} \quad (2.94)$$

この時、スピン軌道相互作用は取り入れられていない。

- (ii) 第二変分法に従い、波動関数 $\psi$ は変分係数 $\{d_j\}$ を用いて次式のように表され、

$$\psi = \sum_j d_j \varphi_j^{\text{RSA}} \quad (2.95)$$

相対論的なハミルトニアンは、 $H_{\text{SO}}$ を含めて次式のように表される。

$$\{\mathbf{H}\}_{j,j} = \varepsilon \langle \varphi_{j'}^{\text{RSA}} | \varphi_j^{\text{RSA}} \rangle + \langle \varphi_{j'}^{\text{RSA}} | H_{\text{SO}} | \varphi_j^{\text{RSA}} \rangle \quad (2.96)$$

$$= \varepsilon \delta_{j',j} + \langle \varphi_{j'}^{\text{RSA}} | H_{\text{SO}} | \varphi_j^{\text{RSA}} \rangle \quad (2.97)$$

この時、式(2.97)の第二項は次式のように表される。

$$\langle \varphi_{j'}^{\text{RSA}} | H_{\text{SO}} | \varphi_j^{\text{RSA}} \rangle = \sum_{\ell' \ell} \sum_{m' m} i^{\ell' - \ell} \langle Y_{\ell' m'}^{\sigma'} \chi^{\sigma'} | \ell \cdot \mathbf{s} | Y_{\ell m}^{\sigma} \chi^{\sigma} \rangle D_{\ell, m' m, j' j}^{\sigma' \sigma} \quad (2.98)$$

ここで式(2.98)における $D_{\ell, m' m, j' j}^{\sigma' \sigma}$ は

$$D_{\ell, m' m, j' j}^{\sigma' \sigma} = \delta_{\ell' \ell} \left[ \left( A_{\ell' m', j'}^{\sigma'} \right)^* A_{\ell m, j}^{\sigma} \int \xi(r) u_{\ell' m'}^{\sigma'} u_{\ell m}^{\sigma} r^2 dr \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \left( A_{\ell' m' j'}^{\sigma'} \right)^* B_{\ell m j}^{\sigma} \int \xi(r) u_{\ell'}^{\sigma'} \dot{u}_{\ell}^{\sigma} r^2 d\mathbf{r} \\
& + \left( B_{\ell' m' j'}^{\sigma'} \right)^* A_{\ell m j}^{\sigma} \int \xi(r) \dot{u}_{\ell'}^{\sigma'} u_{\ell}^{\sigma} r^2 d\mathbf{r} \\
& + \left( B_{\ell' m' j'}^{\sigma'} \right)^* B_{\ell m j}^{\sigma} \int \xi(r) \dot{u}_{\ell'}^{\sigma'} \dot{u}_{\ell}^{\sigma} r^2 d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{2.99}$$

と表される。

(iii) 次に相対論的なハミルトニアンは対角化され固有値  $e$  を得られる。

$$\sum_j \{\mathbf{H}\}_{jj} d_j = e d_j \tag{2.100}$$

ここで得られた固有ベクトル  $\psi$  は式(2.95)に再び立ち戻り、前述の(i)から(iii)の過程を自己無頓着に得られる解に達するまで繰り返す。また本論文で用いる FLAPW 法では、内殻電子の状態を完全に相対論的に取り扱うことが可能であり、価電子の状態を半相対論的に取り扱う。

また第一原理計算から結晶磁気異方性エネルギー  $\Delta E_{\text{MCA}}$  を計算する際には、スピン軌道相互作用の計算から、さらに Force 理論[96, 97]を採用することで、結晶の各面方位の間のエネルギー差を結晶磁気異方性エネルギーと定義し、スピン軌道相互作用を導入した自己無頓着計算により計算する。

## 2.7 交換相互作用力

物理学において交換相互作用力は、同種粒子間でのみ起こる量子力学的効果である。この効果は区別ができない粒子の波動関数が交換対称性（2つの粒子を交換した時に符号が変化しない（対称）または変化する（反対称））の対象になることによるものである。ボース粒子およびフェルミ粒子のどちらも交換相互作用力を経験する。フェルミ粒子では、これはパウリ反発と呼ばれることもあり、パウリの排他原理と関係している。ボース粒子では、交換相互作用力は、ボース=アインシュタイン凝縮において見られるように、同種粒子がすぐ近くに見出される原因となる引きつける性質の形を取る。交換相互作用力は、2つ以上の同種粒子の波動関数が重なり合う時の距離の期待値を変化させる。同種粒子間の距離の期待値は（区別ができる粒子の場合と比較して）、フェルミ粒子では増大し、ボース粒子では減少する[98]。その他の帰結として、交換相互作用力は強磁性や物質の体積に関与している。古典力学による交換相互作用力の説明はできず、典型的な量子力学の効果のひとつである。交換相互作用力は、1926年に物理学者のハイゼンベルク [99]とディラック [100]によって独立に発見された。1928年、ハイゼンベルクがロンドンの方法を使って交換相互作用力（この場合特に直接交換相互作用とも言う）から強磁性の発現について議論した。ただし、この場合の交換相互作用力による強磁性の実際の例は非常に少ないと思われている。

ここで、本研究で議論する超交換相互作用及び二重交換相互作用についてそれぞれ述べる。

### (i) 超交換相互作用

超交換相互作用とは陰イオンを挟んだ二つの磁性イオンとの間に作用する交換相互作用である。この考えを初めて提唱したのはオランダの物理学者アンソニー・クラマースであり[101]、アメリカの物理学者アンダーソンにより詳細が与えられた[102]。2つの磁性イオン1, 2のスピンの演算子をそれぞれ $\mathbf{S}_1$ ,  $\mathbf{S}_2$ とすると、2つの磁性イオンのスピン間には

$$-2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (2.101)$$

の形の交換相互作用が働く。上式の $J$ の符号に関しては、グッドイナフ-金森則という規則が存在している[103]。簡単な例を挙げると、

- ・ 2個の磁性イオンとその間の陰イオンが一直線上に並んでいる場合



- ・同種磁性イオンの場合  $J < 0$  (反強磁性的)
- ・一方の  $d$  電子の数が 5 以上で他は 5 以下の場合  $J > 0$  (強磁性的)
- ・磁性イオン、陰イオン、磁性イオンが  $90^\circ$  の角度を成す場合
  - ・同種磁性イオンの場合 ( $d^5$  の場合を除き)  $J > 0$  (強磁性的)
  - ・異種イオンの場合  $J < 0$  (反強磁性的)

が成り立つ。これらは理論的には結晶場での電子状態と、 $p$  軌道及び  $d$  軌道の対称性で説明できる。

多くの反強磁性とフェリ磁性において、その相互作用の起源は超交換相互作用である。反強磁性での超交換相互作用においても、格子状に整列する多数の磁気モーメントの向きによって磁気特性が説明される点では、強磁性と同様であるが、反強磁性体では 1 種類のイオンが半数ずつの副格子に分かれて、それらが互いにほぼ反対方向の磁気モーメントを持つ点で異なる。NiO を例に説明する (図 2.5)。2 つの副格子に存在する Ni イオンをそれぞれ  $\text{Ni}^{2+}(\text{A})$ 、 $\text{Ni}^{2+}(\text{B})$  と表現する。超交換相互作用は左右を  $\text{Ni}^{2+}(\text{A})$  と  $\text{Ni}^{2+}(\text{B})$  にはさまれた  $\text{O}^{2-}$  の 3 つのイオン間で働く。 $\text{Ni}^{2+}(\text{A})$  の  $3d$  軌道に「フントの規則」によって同じ方向を向いた 5 つの電子によるスピンの存在する。2 つの Ni イオンにはさまれた  $\text{O}^{2-}$  の  $2p$  軌道の 1 つの電子が  $\text{Ni}^{2+}(\text{A})$  の  $3d$  軌道にある電子の 1 つと化学結合するために、スピンの向きが互いに反対向きとなってエネルギーを最少にして安定となる必要がある。 $\text{Ni}^{2+}(\text{A})$  と  $\text{O}^{2-}$  が電子のスピンの向きを反

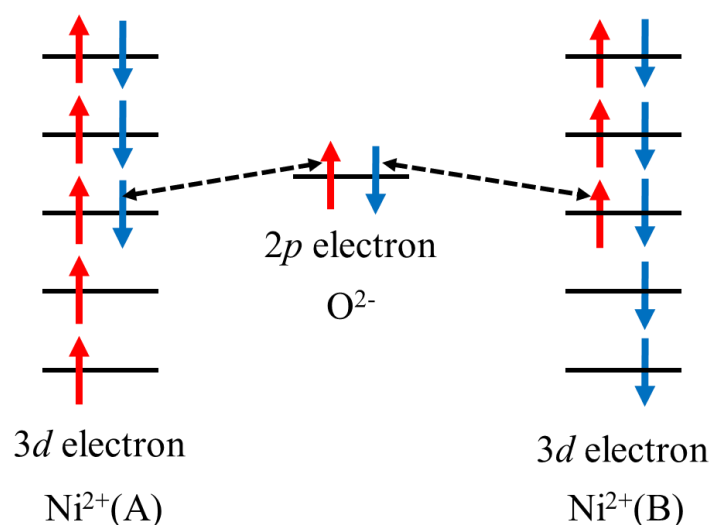


図 2.5 NiO における超交換相互作用の概念図。

対にして化学結合した反対側の  $\text{Ni}^{2+}(\text{B})$  も  $\text{O}^{2-}$  の  $2p$  軌道の電子と化学結合するため、それぞれの電子のスピンの向きを反対にするが、この時、 $\text{O}^{2-}$ に残っている  $2p$  軌道の電子の向きは最初に  $\text{Ni}^{2+}(\text{A})$  と結合した  $2p$  軌道の電子とは逆向きのため、 $\text{Ni}^{2+}(\text{B})$  は  $\text{O}^{2-}$  をはさんで  $\text{Ni}^{2+}(\text{A})$  とは逆方向に結合することになる。この二次摂動の結果として  $\text{Ni}^{2+}(\text{A})$  と  $\text{Ni}^{2+}(\text{B})$  の持つ 5 つの電子のスピンはほぼ反対方向を向き、互いに打ち消しあうことになる。これが反強磁性での超交換相互作用である。

## (ii) 二重交換相互作用

二重交換相互作用は交換相互作用の一種で酸化数の異なるイオン間で働く相互作用である。クラレンスによって提唱されたこの理論[104]では、電子が 2 つの化学種の間で交換されやすく、強磁性、反強磁性あるいはスピラル磁性をもつ物質において重要な意味をもつことを示している[105]。例えば、結合角が 180 度である  $\text{Mn}\cdot\text{O}\cdot\text{Mn}$  結合 (図 2.6) では、 $\text{Mn}$  の " $e_g$ " 軌道が直接  $\text{O}$  の " $2p$ " 軌道と相互作用し、 $\text{Mn}$  イオンのうち 1 つは他方より多くの電子を持っている。基底状態では  $\text{Mn}$  イオン上のそれぞれの電子がフント則にしたがって軌道に入っている。 $\text{O}$  が  $\text{Mn}^{4+}$  に上向きスピンの電子を渡した場合、その空軌道には  $\text{Mn}^{3+}$  からの電子が入る。最後に、電子がスピンを保持したまま近くの金属イオンに動いて終わりとなる。二重交換理論は、電子がスピンを変えない場合、電子受容体上でフントの規則を満たすように 1 つの化学種から他の化学種への電子の移動が促進されるということを予想している。電子の非局在化により運動エネルギーが減少し、近くのイオンが強磁性をもち、全体のエネルギーが少なくなる。このモデルは超交換相互作用に似ている。しかし超交換相互作用

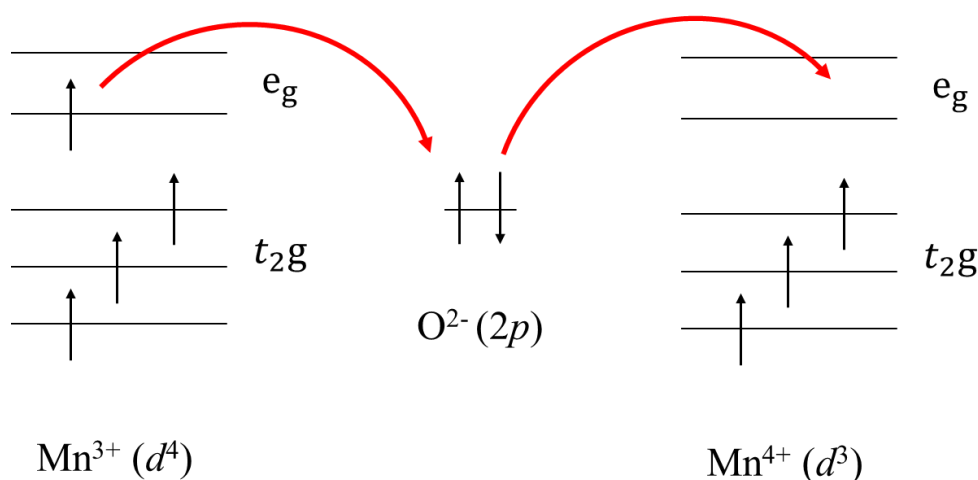


図 2.6 MnO における二重交換相互作用の概念図。

用は強磁性や反強磁性をもつ電子配列が 2 つの原子価が等しい原子間で起こるが、二重交換相互作用では一方の原子が他方に比べて多くの電子を持っている場合におこる [106]。

本研究では、計算された全エネルギーをハイゼンベルクハミルトニアンに当てはめることにより、交換相互作用力  $J$  を計算する。NiO は岩塩構造を持っているため、各 Ni には 12 個の最近接と 6 個の第二近接交換相互作用力がある [107]。第二近接交換相互作用力は O 原子を介して結合されており、それらの相互作用  $J_2$  は超交換相互作用によるものである。一方、最近接交換相互作用力  $J_1$  は、遷移金属間の直接交換を伴う。ここで、次の式で表されるハイゼンベルクハミルトニアンは、NiO の磁性のモデルとして定義される。

$$H = - \sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.102)$$

上式の  $\mathbf{S}_i$  は  $i$  番目の Ni 原子の古典的なスピンベクトルである。交換相互作用パラメータ  $J_{ij}$  が  $J_{ij} > 0$  の場合、強磁性配列で安定しており、 $J_{ij} < 0$  の場合、反強磁性配列でエネルギーが安定する。次に結晶内のすべてのスピンを数える。さらに、交換相互作用力の計算には、全エネルギーアプローチが使用される。この手法では、DFT を使用して複数の磁気構造のエネルギーを計算し、ハイゼンベルクモデルの式に適合させる。本研究では、5 つの磁気状態を仮定する (図 2.7)。

- (i) AF1 : [001] 方向の反強磁性配列。
- (ii) AF2 : [111] 方向の反強磁性配列。(これは磁気基底状態である。)
- (iii) AF3 : [001] 方向の反強磁性配列で、ドーパントのスピンのみを逆配向。
- (iv) FM1 : すべてのスピが強磁性配列。
- (v) FM2 : 強磁性配列で、ドーパントのスピンのみを逆配向。

対応する総エネルギーは次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} E_{\text{FM1}} &= E_0 - 48J_1 - 24J_2 \\ E_{\text{AF1}} &= E_0 + 16J_1 - 24J_2 \\ E_{\text{AF2}} &= E_0 + 24J_2 \end{aligned} \quad (2.103)$$

ここで、 $E_0$  は全エネルギーにおける非磁性部分に対応する。したがって、これらのエネルギーを用いて、交換相互作用力  $J_1$ 、 $J_2$  は次式で計算される [108]。

$$J_1 = \frac{1}{64}(E_{AF1} - E_{FM1})$$

$$J_2 = \frac{1}{192}(4E_{AF2} - E_{FM1} - 3E_{AF1}) \quad (2.104)$$

上記の式から得られる $J$ の値において、負の $J$ 値および正の $J$ 値はそれぞれ、反強磁性的配列方向及び強磁性的方向のエネルギーに対応する。

次に、不純物（非磁性元素及び磁性元素）をドーピングした場合の交換相互作用力 $J$ について述べる。不純物はそれぞれ Ni 原子と置換される。

まず、Li や Mg のような非磁性元素をドーピングする場合、スピンベクトルを有しないためユニットセル内の交換結合数は純 NiO と比較して減少する。式 (2.105) は、ユニットセル内のすべての交換結合をカウントし、各状態（AF1、AF2、および FM1）の全エネルギーを再計算することによって得られる。

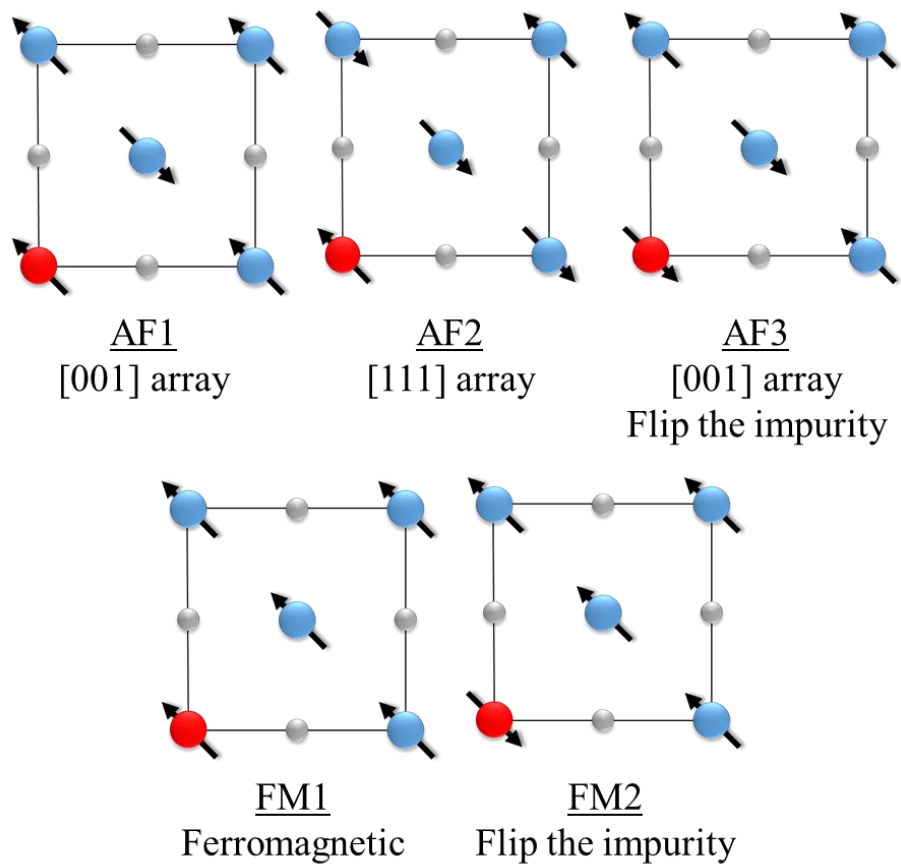


図 2.7 {100}平面における 5つの異なる磁気構造。赤及び青、灰色の球はそれぞれ、Ni 及び不純物ドーパント、O 原子を示す。

$$\begin{aligned}
E_{\text{FM}} &= E_0 - 36J_1 - 18J_2 \\
E_{\text{AF1}} &= E_0 + 12J_1 - 18J_2 \\
E_{\text{AF2}} &= E_0 + 18J_2
\end{aligned} \tag{2.105}$$

$J$ パラメータは式(2.105)から式(2.106)を得る。

$$\begin{aligned}
J_1 &= \frac{1}{48}(E_{\text{AF1}} - E_{\text{FM}}) \\
J_2 &= \frac{1}{144}(4E_{\text{AF2}} - E_{\text{FM}} - 3E_{\text{AF1}})
\end{aligned} \tag{2.106}$$

次に、Mnのような磁性元素をドーブした場合について述べる。LiやMgとは対照的にスピンベクトルをもつが、Niとは値が異なる。(Niのスピンベクトルは1、Mnのスピンベクトルは5/2である。)磁性元素ドーピングの場合、スピンベクトルの違いを考慮する必要がある。具体的には、ユニットセル内の交換結合数は変わらないが、Ni-NiとNi-Mnの間の $J$ パラメータはそれぞれ個別に計算する必要がある。ここで、Ni-Mn間の最近接交換相互作用と第二近接交換相互作用は、 $J_1^{\text{Ni-Mn}}$ および $J_2^{\text{Ni-Mn}}$ として新たに定義する。これに基づいて、2つの新しい磁気構造を追加し (iv) AF3、(v) FM2)、全エネルギーを再計算すると、

$$\begin{aligned}
E_{\text{FM}} &= E_0 - 36J_1^{\text{Ni-Ni}} - 18J_2^{\text{Ni-Ni}} - 12J_1^{\text{Ni-Mn}} - 6J_2^{\text{Ni-Mn}} \\
E_{\text{FM2}} &= E_0 - 36J_1^{\text{Ni-Ni}} - 18J_2^{\text{Ni-Ni}} + 12J_1^{\text{Ni-Mn}} + 6J_2^{\text{Ni-Mn}} \\
E_{\text{AF1}} &= E_0 + 12J_1^{\text{Ni-Ni}} - 18J_2^{\text{Ni-Ni}} - 4J_1^{\text{Ni-Mn}} - 6J_2^{\text{Ni-Mn}} \\
E_{\text{AF2}} &= E_0 + 18J_2^{\text{Ni-Ni}} + 6J_1^{\text{Ni-Mn}} \\
E_{\text{AF3}} &= E_0 + 12J_1^{\text{Ni-Ni}} - 18J_2^{\text{Ni-Ni}} + 4J_1^{\text{Ni-Mn}} + 6J_2^{\text{Ni-Mn}}
\end{aligned} \tag{2.107}$$

ゆえに各 $J$ パラメータは式(2.107)から式(2.108)を得る。

$$\begin{aligned}
J_1^{\text{Ni-Ni}} &= \frac{1}{96}(-E_{\text{FM}} - E_{\text{FM2}} + E_{\text{AF1}} + E_{\text{AF3}}) \\
J_2^{\text{Ni-Ni}} &= \frac{1}{144}(E_{\text{FM}} - 2E_{\text{FM2}} - 3E_{\text{AF1}} + 4E_{\text{AF2}}) \\
J_1^{\text{Ni-Mn}} &= \frac{1}{16}(-E_{\text{FM}} + E_{\text{FM2}} + E_{\text{AF1}} - E_{\text{AF3}}) \\
J_2^{\text{Ni-Mn}} &= \frac{1}{24}(E_{\text{FM}} - E_{\text{FM2}} - 3E_{\text{AF1}} + 3E_{\text{AF3}})
\end{aligned} \tag{2.108}$$

## 2.8 メトロポリスモンテカルロ法

モンテカルロ法[109]は乱数を用いた数値計算法の総称であり、乱数を利用して系の変更を決定する方法である。系の状態  $i$  のエネルギーを  $E_i$  とし、変更した系のエネルギーを  $E_j$  とする。本研究で用いるメトロポリスモンテカルロ法は平衡状態を取り扱い、エネルギー差  $\delta E = (E_j - E_i)$  に注目して系のエネルギーが最も低い状態を検討する手法である。メトロポリスモンテカルロ法では、系の状態変化における  $\delta E$  が負ならば変化させた状態を採用し、逆に  $\delta E$  が正ならば変化させた状態を確立  $e^{-\frac{\delta E}{k_B T}}$  に基づいて採用するか否かを決定する。さらに、系の状態を変えてから変化した状態を採用するか否かを定めるまでの手続きをモンテカルロステップと呼び、このモンテカルロステップを適当な数まで増加させることで系は平衡状態に十分近くなることが数学的に示されている。

まず乱数を用いて注目する原子のサイトを決定する。次に次式を用いて注目した原子に対するエネルギーを計算し、そのときのエネルギーを  $E_1$  とする。

$$H = -J_{ij} \sum_{i \neq j} S_i \cdot S_j - K \sum_i \sin^2 \theta \quad (2.109)$$

このとき、式(2.109)の第一項は交換相互作用を表し、第二項は結晶磁気異方性を表す。乱数を用いて注目した原子の磁気モーメントの方向を変更し、再度エネルギーの計算を行い、その結果を  $E_2$  とする。 $\Delta E (= E_2 - E_1) > 0$  なら磁気モーメントを元に戻し、 $\Delta E \leq 0$  ならば温度  $k_B T$  に対して統計力学に基づき、 $\omega = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$  の確率で磁気モーメントを元に戻すようにする。原子のサイトを選んでからここまでの工程を原子数回繰り返す工程を1モンテカルロステップとして数える。本研究では初期状態を反強磁性状態に設定し、磁化が十分収束する程度モンテカルロステップの計算を行い、その平均の磁化を求めた。

## 2.9 おわりに

本章では、密度汎関数理論の基礎である Hohenberg-Kohn の定理について言及し、定義された全エネルギー汎関数から Kohn-Sham 方程式を導いた。さらに Kohn-Sham 方程式を解くために必要となる交換相関項の近似について、局所スピン密度近似および一般化勾配近似の二つを示した。さらに本研究で取り扱う第一原理バンド計算手法である全電子フルポテンシャル線形化補強平面波 (FLAPW) 法について、その根幹にある APW 法および LAPW 法における波動関数とポテンシャル形状を示し、フルポテンシャル法への発展を概説した。また本研究で取り扱う強相関電子系に対し、有効な計算手法である DFT+U 法、またそのパラメータ  $U$  を第一原理的に導出する拘束密度汎関数理論について触れ、線形応答理論に基づいて数値計算する過程について言及した。最後に、注目する材料の磁性にたいして第一原理計算から計算するために必要なスピン軌道相互作用の導入、そして交換相互作用及びメトロポリスモンテカルロ法の計算手法について概説した。

## 第3章 強相関電子系物質における有効オンサイト クーロン相互作用 $U_{\text{eff}}$ の導出

---

### 3.1 はじめに

本研究では反強磁性体の代表例である NiO 及び MnO を取り扱う。さらにそれぞれの物質に対して、磁性元素として 3d 金属元素 (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) をドーピングした場合の、交換相互作用力及び結晶磁気異方性を解析する。ここで、3d 金属元素を用いた遷移金属酸化物は、電子間に働くクーロン相互作用が非常に強く、その結果、電子が原子核付近に局在して存在する可能性がある。したがって、遷移金属酸化物における d 軌道電子配置を解析するためには、平均場ではなく多体効果を考慮した第一原理計算が必要となる。

2.5.3 節で述べた拘束密度汎関数理論による線形応答理論に基づく強相関電子系物質のクーロン相互作用  $U_{\text{eff}}$  導出法の有効性を調べるために、本章では、強相関電子系物質として知られている遷移金属酸化物 ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) を対象に、そのクーロン相互作用  $U_{\text{eff}}$  を導出した。(Mn, Fe, Co, Ni のクーロン相互作用  $U_{\text{eff}}$  の値は先行研究結果を用いる[110].)



## 3.2 計算モデル

表 3.1 に強相関電子系物質として知られる各遷移金属酸化物の空間群及び計算で使  
用したユニットセル内の全原子数を示す。バルクや薄膜のような結晶系の局在軌道に  
おいては、より正確にクーロン相互作用  $U_{\text{eff}}$  を第一原理計算を用いて導出するた  
めに、拘束場（摂動ポテンシャルシフト） $\mu$  を与える原子から十分多くの近接原子を考  
慮する必要がある。これは、局在軌道の電子が感じる遮蔽効果の要因となるポテンシ  
ャルシフトによる電荷の偏りを完全に含ませなければならないためである。したがっ  
て、実際の計算では、クーロン相互作用  $U_{\text{eff}}$  値が収束するまで、より大きなユニット  
セル（スーパーセル）を用いて、特定の局在軌道サイトに摂動ポテンシャルを与えた  
同様の計算を繰り返し行う。

表 3.1 各遷移金属酸化物の空間群及び計算で使  
用したユニットセル内の全原子数。

遷移金属酸化物	空間群	ユニットセル内の全原子数
$\text{Sc}_2\text{O}_3$	Ia-3	80
$\text{TiO}_2$	$\text{P4}_2/\text{mnm}$	96
$\text{V}_2\text{O}_3$	R-3c	80
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	R-3c	80
$\text{CuO}$	C2/c	64
$\text{ZnO}$	$\text{P6}_3\text{mc}$	108

### 3.3 有効オンサイトクーロン相互作用パラメータ $U_{\text{eff}}$ の導出

初めに、拘束密度汎関数理論に基づいて各  $3d$  金属イオン (Sc, Ti, V, Cr, Cu, Zn) に対する有効オンサイトクーロン相互作用パラメータ  $U_{\text{eff}}$  を算出する。ここでパラメータ  $U_{\text{eff}}$  の算出に関して、第 2 章 2.5 節で説明したように、導入した摂動ポテンシャルに対する応答を適切に考慮するために、系のスーパーセルを考え、サイズを大きくした際にパラメータ  $U_{\text{eff}}$  が合理的に収束するまでを求めることでパラメータ  $U_{\text{eff}}$  の値を決定する。ここで式(2.85)に従って、応答関数の各成分は、ある特定の  $3d$  金属原子  $\alpha$  の局在軌道 ( $d$  軌道) に拘束場  $\mu_{\alpha}$  を導入した際の各  $3d$  金属原子の局在サイトにおける占有電子数  $n_{\beta}$  の勾配に対応することから、各  $3d$  金属原子の局在サイトにおける占有電子数の勾配を数値的に計算しパラメータ  $U_{\text{eff}}$  を決定する。次の図 3.1 に、ある特定の  $3d$  金属原子の  $d$  軌道に対して拘束場を与えた時のオンサイトにおける  $d$  軌道の占有電子数の変化をそれぞれ示す。この時、拘束場  $\mu$  は、すべての  $d$  軌道 ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) に等しい値を与えている。正 (負) の拘束場に対してオンサイトの  $d$  軌道の占有電子数が減少 (増加) しているのが分かるが、実際には、各近接サイトにおける  $d$  軌道の占有電子数が増加 (減少) していることから系全体における電荷の偏りが中性となっている。

これらの KS 計算および SCF 計算から得られた各サイトの  $d$  軌道の占有電子数の変化から式(2.85)および式(2.86)で定義される応答関数行列を計算し、すべての行列要素に  $1/\gamma = 0.01$  を加えたうえで逆行列を求めることで、式(2.86)から有効オンサイトクーロン相互作用パラメータ  $U_{\text{eff}}$  を算出した。その計算結果を図 3.2 に示す。図を見てわかる通り、Sc の  $U_{\text{eff}}$  値が最も小さく、Zn の  $U_{\text{eff}}$  値が最も大きい。また、Sc 及び Ti を除く  $3d$  金属原子は  $7.0 \sim 10.0$  eV の範囲で確認された。 $d$  電子数の増加に伴い  $U_{\text{eff}}$  値も増加しているとおおよそ断定できる。本研究ではこれらの計算結果の  $U_{\text{eff}}$  値を用いていく。

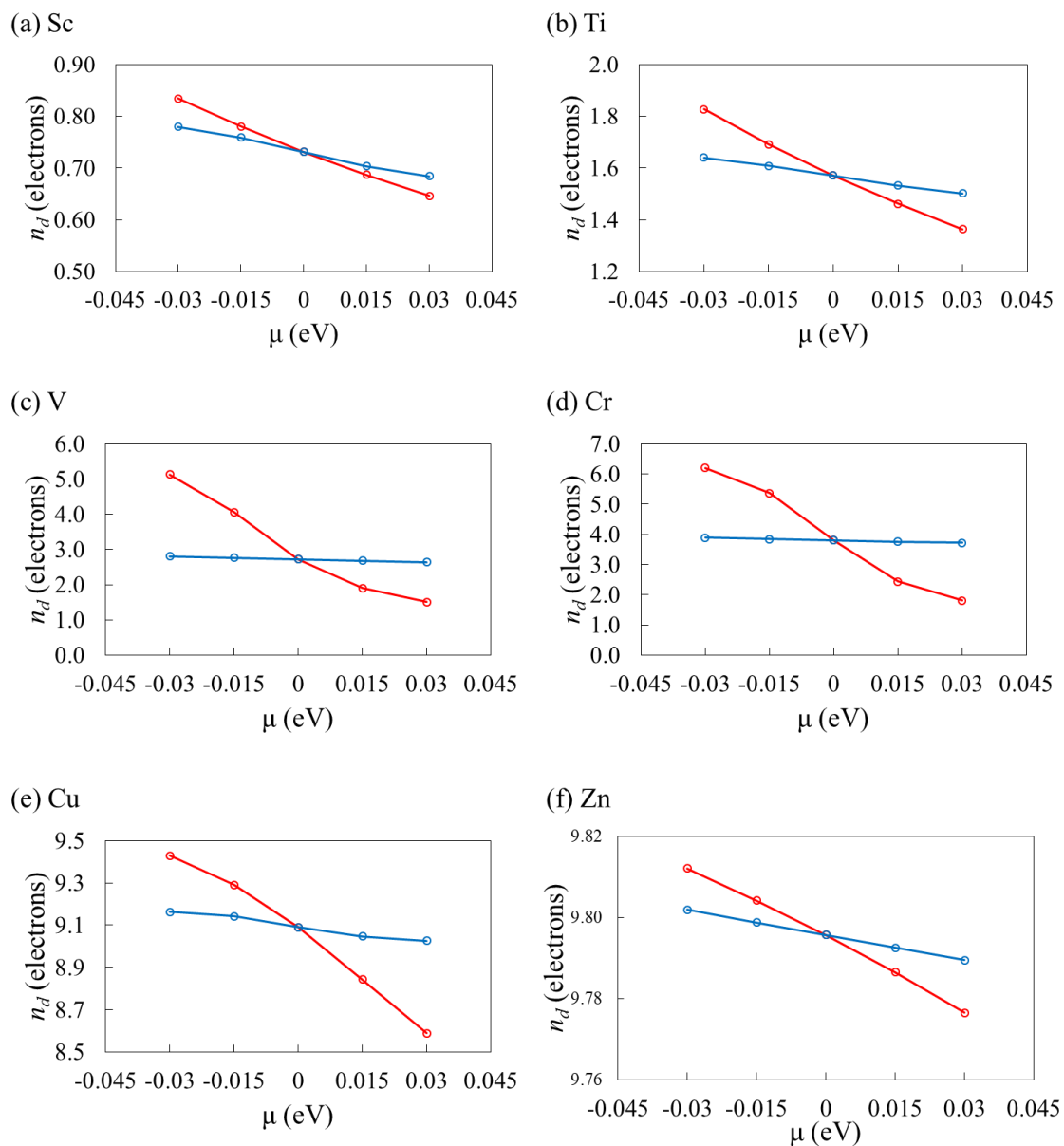


図 3.1 オンサイトの各  $3d$  金属原子 ((a) $\text{Sc}_2\text{O}_3$  内の Sc、(b) $\text{TiO}_2$  内の Ti、(c) $\text{V}_2\text{O}_3$  内の V、(d) $\text{Cr}_2\text{O}_3$  内の Cr、(e) $\text{CuO}$  内の Cu、(f) $\text{ZnO}$  内の Zn) の占有軌道に拘束場を導入した場合のオンサイトの占有電子数の変化。赤色の線が Kohn-Sham 方程式から、青色の線が SCF 計算から計算された結果を示す。

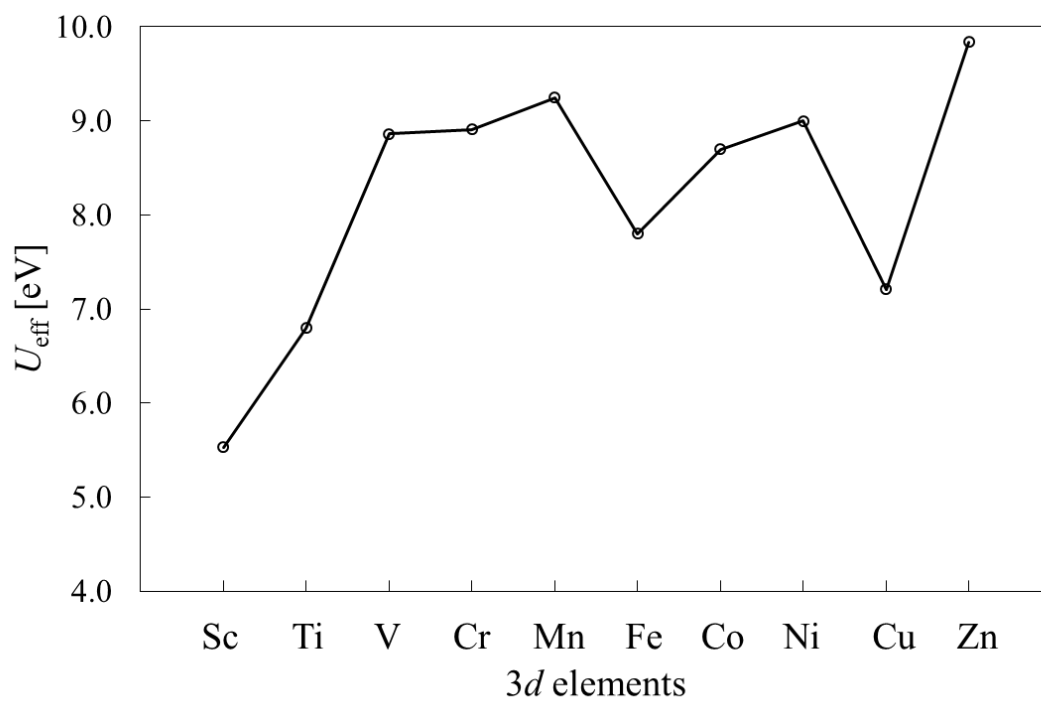


図 3.2 各 3d 金属原子の有効オンサイトクーロン相互作用パラメータ  $U_{\text{eff}}$ 。Mn 及び Fe、Co、Ni の値は先行研究結果の値[110]。

### 3.4 おわりに

本章では、FLAPW法を用いて拘束密度汎関数理論に基づいた線形応答理論により、6種の3d金属原子の有効オンサイトクーロン相互作用パラメータ  $U_{\text{eff}}$  を決定する過程を詳しく説明した。また、求めた  $U_{\text{eff}}$  を用いて各遷移金属酸化物モデルの電子構造を計算し、実験結果との妥当性を確認するまでには至らなかったため、機会があれば研究していきたい。加えて、本研究ではNiOのモデルをベースに3d金属原子を置換していくが、今回計算した3d金属原子の価数はそれぞれ異なっている ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ )。Ni<sup>2+</sup>と同じ価数の3d金属原子の  $U_{\text{eff}}$  を計算することもまた、機会があれば研究していきたい。

第一原理計算において+U法を用いることは、極めて正確な  $U_{\text{eff}}$  が必要であり、繊細に電子構造が変化してくる。また、汎用的な  $U_{\text{eff}}$  を求めることは困難であり、様々な条件下で値が大きく変化する可能性がある。例えば、 $\text{Mn}^{2+}$ や $\text{Mn}^{3+}$ などの価数の異なる条件下での  $U_{\text{eff}}$  値、バルク及び薄膜条件下での  $U_{\text{eff}}$  値、採用するユニットセルのサイズ依存条件下での  $U_{\text{eff}}$  値などがあげられる。次章で交換相互作用及び結晶磁気異方性の  $U_{\text{eff}}$  値依存性について詳しく議論するので参照されたい。いずれにせよ、強相関電子系物質を扱う上でd軌道の局在性を補正することは必要不可欠であり、実験結果と正当に比較議論されるよう努めたい。

## 第 4 章 純 NiO の第一原理計算

### 4.1 はじめに

本章では、バルクでの純 NiO を用いて電子構造及び磁氣的性質について述べる。4.2.1 では電子構造を、4.2.2 では交換相互作用力、4.2.3 では結晶磁気異方性、4.2.4 では転移温度の議論をそれぞれ行う。

まず使用した計算モデルについて説明する。図 1.1 に示すように NiO は岩塩構造を持つ反強磁性体である。本研究では効果的に交換相互作用力を計算するため、5 つの磁気構造を仮定できるよう、より大きなユニットセル（格子ベクトル： $\mathbf{a}_1 = a(1\ 1\ 0)$ ,  $\mathbf{a}_2 = a(1\ 0\ 1)$ ,  $\mathbf{a}_3 = a(0\ 1\ 1)$ ）を採用した。このユニットセル内には Ni 原子は 8 個、O 原子は 8 個で構成されている。マフィンティン球の半径を Ni とともに 2.20 a.u.、O は 1.4 a.u. とし、基底関数（平面波）のカットオフを 3.9 a.u. とした。加えて、 $k$  点数は  $40 \times 40 \times 40$  を採用した。（図 4.1）

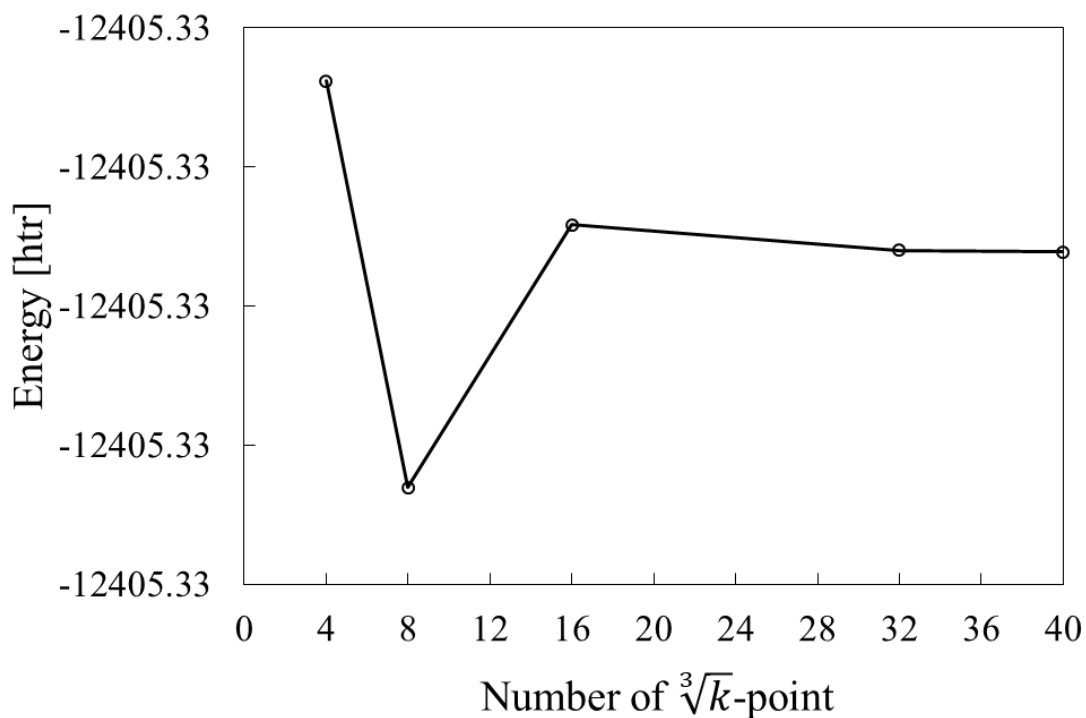


図 4.1 NiO における全エネルギーの  $k$  点依存性。

## 4.2 NiO の磁性

### 4.2.1 電子構造

図 4.2 は NiO における格子定数を関数とした全エネルギーの第一原理計算（GGA 及び GGA+U）による結果を用いて得られた全エネルギーの結果をマーナハンの状態方式でフィッティングさせたグラフを示したものである。この結果により、本計算で用いる NiO の格子定数は、図の最小値から 4.233 Å と決定した。また、+U 法を用いることにより  $d$  電子の局在性を補正し、格子定数がわずかに増加したことが分かった。ここで、NiO における格子定数の実験値は、4.195 Å [111] であり、計算結果とほぼ一致している。

次に計算された格子定数を用いて Ni 原子の磁気モーメントを計算した。GGA+U に基づく DFT 計算より、 $1.78 \mu_B$  を得た。Ni 原子における磁気モーメントの実験値は、 $1.90 \mu_B$  [112] であり、こちらも同様に計算結果と近い値であった。この磁気モーメントについては、算出したパラメータ ( $U_{\text{eff}} = 9.0$  [eV]) の導入によって、増加する傾向を示した。これは、遷移金属原子の価電子である  $d$  電子が、パラメータの導入により原子核近傍に局在していることを示唆している。

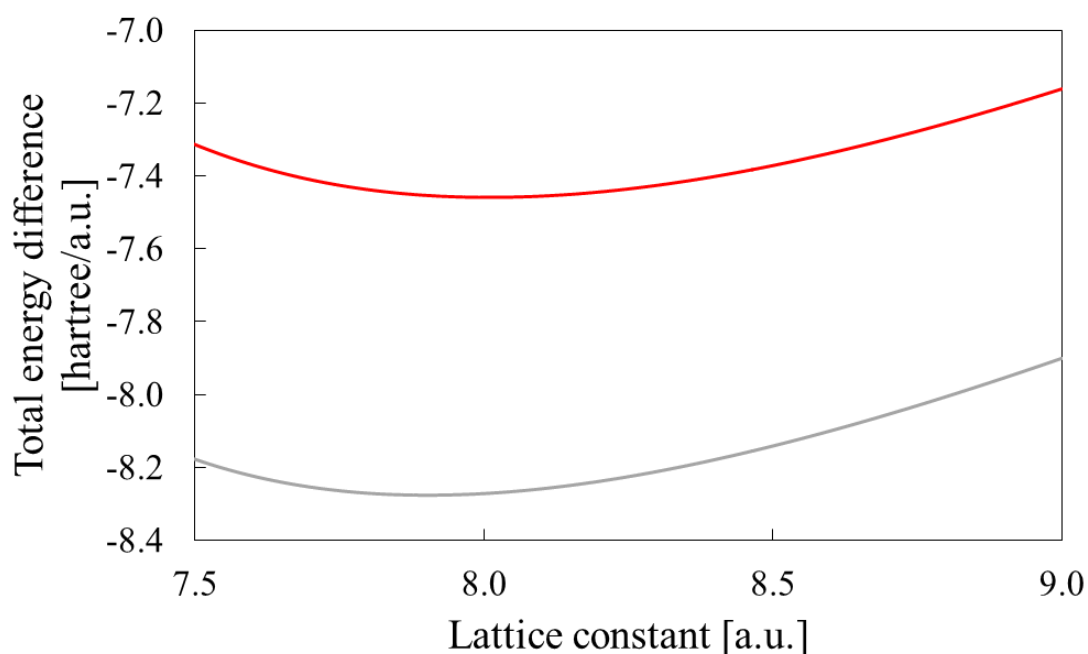


図 4.2 NiO の格子定数と全エネルギー差。灰色の実線が GGA を、赤の実線が GGA+U を用いた結果を示す。

次の図 4.3 は、GGA に基づいた DFT 法および算出したパラメータ  $U_{\text{eff}}$  を導入した DFT+U 法により計算を行ったバンド構造である。DFT 法により計算されたバンド構造からは、 $\Gamma$  点においてバンドギャップを形成する直接遷移型の構造を示しており、NiO の絶縁体的な性質と再現できていることがわかる。しかし、バンド構造から読み取れるバンドギャップの値については NiO でおよそ 0.91 [eV] であり、実験から得られたバンドギャップの値 (3.7 [eV]) と比べて極めて小さいことからパラメータ  $U_{\text{eff}}$  の必要性を示唆している。一方、前節で算出したパラメータ  $U_{\text{eff}}$  を導入して行ったバンド構造から、 $\Gamma$  点におけるバンドギャップの値は NiO でおよそ 3.06 [eV] であり、GGA に基づいた DFT 法による計算結果と比べて NiO でおよそ 2.15 [eV] 大きくなっていることがわかる。さらに実験で得られたバンドギャップ値[113]と比べても、より近い値が得られている。これらのことからパラメータ  $U_{\text{eff}}$  の導入により、NiO の電子構造が改善されたことを示唆している。

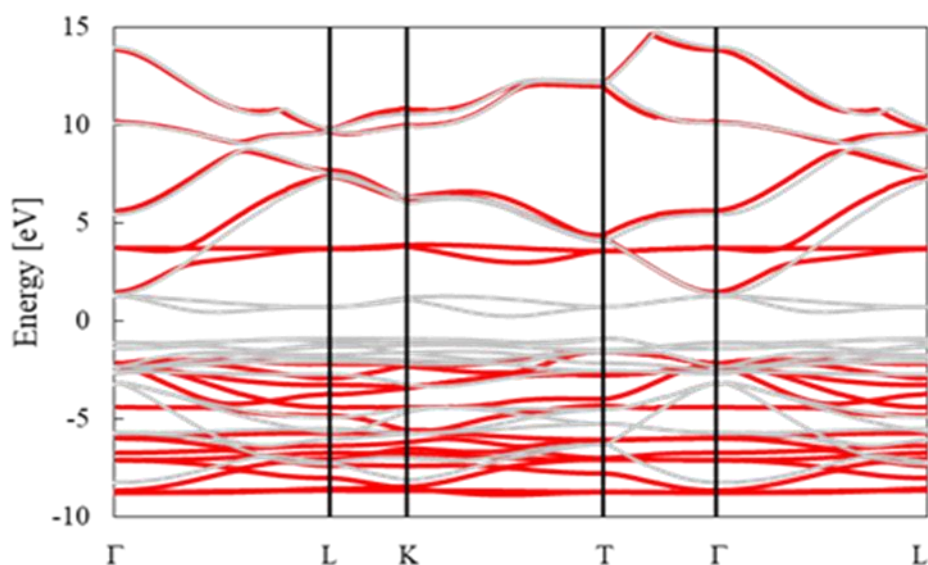


図 4.3 GGA (灰色の実線) 及び GGA+U (赤の実線) に基づいた DFT 法により計算された NiO のバンド構造。ただし、フェルミ準位を 0 として計算した。



#### 4.2.2 交換相互作用力

密度汎関数理論に基づいた第一原理計算手法においては、計算された全エネルギーをハイゼンベルグハミルトニアンにフィッティングすることで、交換相互作用の計算が可能である。より具体的には次のような二つの手法が考えられる。一つは、実空間上で、スピン反転を伴う複数の共線的な (collinear) スピン配列を設定し、各スピン配置におけるハミルトニアンをマッピングすることにより計算する手法である。もう一つとしては、スピンスパイラル構造のピッチ (波数) を変化させた際の全エネルギーを計算することで、マグノン分散を求め計算することが可能である。後者は、Fe, Co, Ni 等の一つの元素からなる系においては、実験とのよい一致が見られるが、本研究で取り扱う不純物ドーパ反強磁性体においては、その結晶構造の複雑さと取り扱う磁気原子の数が多いため計算コストおよび収束性の面で困難であり、前者を採用する。

2.7 節の計算手順に沿って NiO の交換相互作用力を求める。まず、交換相互作用力を計算するため 5 つの異なる磁気構造 (図 2.7 参照) AF1、AF2、AF3、FM1、FM2 を仮定し、それぞれの全エネルギーを式(2.103)より求める。表 4.1 に NiO における 5 つの磁気構造の全エネルギー差を示す。また、図 4.4 に NiO における 5 つの磁気構造の状態密度と Ni-3*d* 及び O-2*p* における局所状態密度 (LDOS : Local density of states) をそれぞれ示す。ここで、AF2 は磁気基底状態である反強磁性体を表している。AF1 も同様に[001]配列の反強磁性体を表し、FM1 は強磁性体を表している。AF3 及び FM2 では、上向きスピン及び下向きスピンの数が異なるフェリ磁性体のような状態を表している。表 4.1 から、磁気基底状態である AF2 の次に安定な構造は FM2、AF3 のフェリ磁気構造であることが分かる。また最もエネルギーの大きい磁気構造は AF1 の反強磁性磁気構造であった。図 4.4 (f)では磁気基底状態である AF2 における Ni-3*d* 及び O-2*p* における LDOS を表している。図から見てわかる通り、O-2*p* の状態密度はフェルミ準位付近に位置しており、Ni-O 間の結合に寄与していると考えられる。

表 4.1 NiO における 5 つの磁気構造の全エネルギー差[meV]。ただし、磁気基底状態 AF2 をエネルギー 0 として計算した。

AF1	AF2	AF3	FM1	FM2
403	0	300	372	284

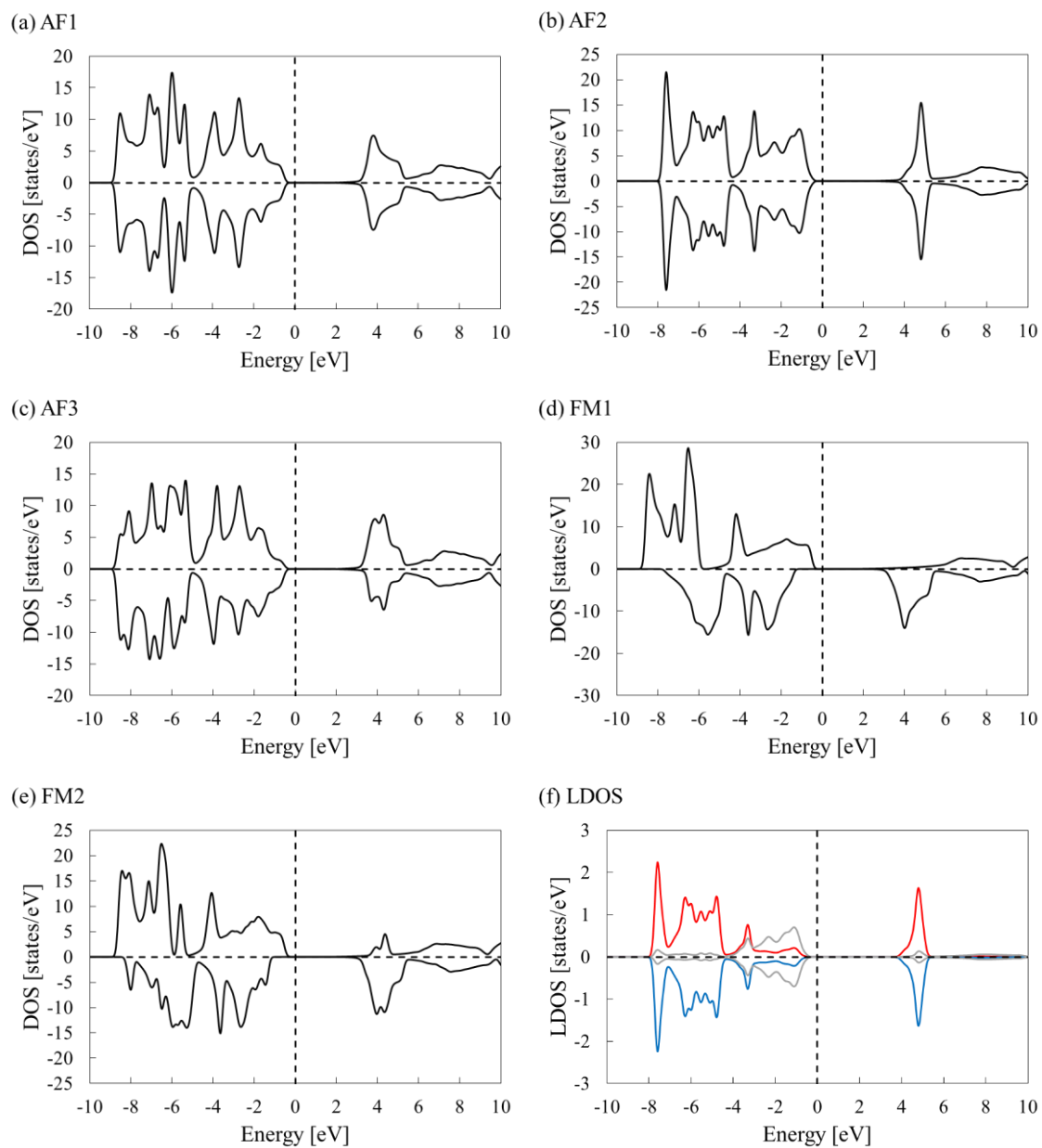


図 4.4 NiO における 5 つの磁気構造の状態密度と Ni-3*d* 及び O-2*p* における局所状態密度 (LDOS : Local density of states) を示す。黒の実線が NiO、赤及び青の実線が Ni-3*d*、灰色の実線が O-2*p* を表す。ただし、フェルミ準位を 0 として計算した。

表 4.2 NiO における交換相互作用力 $J_1^{\text{Ni-Ni}}$ 及び $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ の値[meV]。

Method	$J_1^{\text{Ni-Ni}}$	$J_2^{\text{Ni-Ni}}$
This work	0.48	-8.24
Exp. [114]	-0.69	-8.66
Exp. [115]	0.69	-9.51
PBE+U [116]	0.87	-9.54
PBE+U [117]	0.2	-9.45
Fock35 [118]	0.95	-9.35
LSIC [119]	0.15	-6.92
LSDA+DMFT [120]	-0.04	-6.53

次に表 4.1 で計算した全エネルギーを用いて、式(2.104)に沿って NiO における交換相互作用力 $J_1^{\text{Ni-Ni}}$ 及び $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ を計算した。計算結果を表 4.2 に示す。表を見てわかる通り、 $J_1^{\text{Ni-Ni}}$ の値 (0.48 meV) は小さく、 $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ の値 (-8.24 meV) は1桁大きくかつ、反対の符号である。この大きな $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ は Ni 上の $3z^2 - r^2$ 軌道と O 上の中間 $p_z$ 軌道の重なりによるものである。これを一般的に超交換相互作用という。これらは、 $90^\circ$ の角度を形成する Ni-O-Ni の弱い結合 $J_1^{\text{Ni-Ni}}$ と $180^\circ$ の角度を形成する Ni-O-Ni の強い結合 $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ という Goodenough-Kanamori 則と一致する。また表 4.2 は、NiO の他の研究によって反強磁性基底状態に対して得られた交換相互作用を示している。通常の GGA や LDA では NiO の交換相互作用を計算するには不十分である。対照的に、LSIC は電子局在性を過大評価し、交換相互作用をわずかに過小評価する。[118]では、NiO パラメータに対するフォック交換の影響に関する包括的な研究が行われ、35%のフォック交換で全体的に最良の一致が見られている。[116]では、PBE + U 汎関数 (U = 6.3 eV) を使用して、全エネルギー法との交換相互作用を計算している。[117]では、PBE + U 汎関数も使用されているが、交換相互作用を計算するためにより大きな U = 8 eV と MFT 法が使用されている。[116]及び[117]は計算手法と U 値の違いにもかかわらず、NiO における $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ の相互作用に寄与し、実験値である-8.66 及び-9.51 meV に近い値を示している。また本研究で求められた計算値も同様に、実験値と近い値を示している。

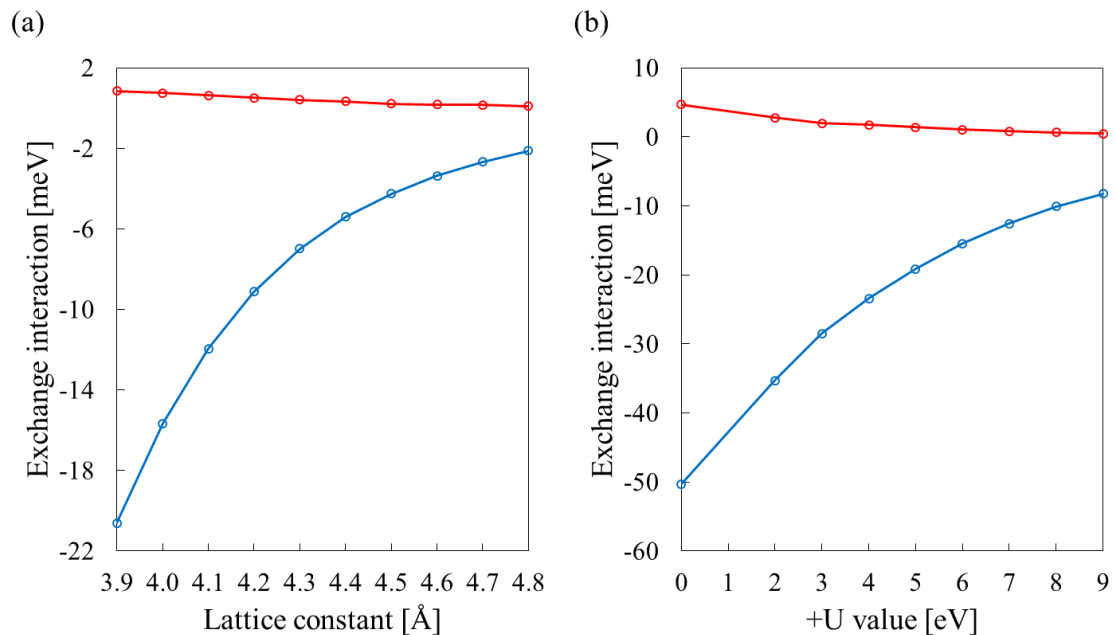


図 4.5 NiO における交換相互作用の(a)格子定数及び(b)U 値依存性。赤及び青の実線は $J_1^{\text{Ni-Ni}}$ と $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ を表す。

次に、NiO における交換相互作用の(a)格子定数及び(b)U 値依存性を図 4.5 にそれぞれ示す。これらの計算結果は[121]と良く一致している。図を見てわかる通り、格子定数及びU 値が小さくなれば小さくなるほど、交換相互作用力は大きくなる。また、格子定数及びU 値が大きくなればなるほど、 $J_1^{\text{Ni-Ni}}$ 及び $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ の値はゼロに近づき、それぞれの符号が変わるまでには至らなかった。格子定数の減少が各交換結合距離を減少させ、距離に大きく依存する交換相互作用力が大きな値を持つことは自明である。さらに(b)のU 値依存性に関しては、U の値が 0 eV 及び 9 eV のときで、 $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ の値が 40 meV も異なる。したがって、適切な格子定数及びU 値を選択する必要性を大きく示唆している。

### 4.2.3 結晶磁気異方性

磁気異方性は、磁性体の磁気モーメントが結晶の特定の方向に容易に配向する性質である。磁気異方性の主な原因は、スピンと電子軌道間のスピン軌道相互作用が関係し、隣接する原子間の欠陥と、表面および界面による結晶構造の対称性の低下は、結晶磁気異方性を引き起こす。次式で定義した NiO における結晶磁気異方性エネルギー  $E_{\text{MCA}}$  により、NiO の磁気異方性を第一原理計算により予測した。

$$E_{\text{MCA}} = E(\rightarrow) - E(\uparrow) \quad (4.1)$$

式中の矢印は磁化方向を表す。一般的に  $E_{\text{MCA}}$  は非常に小さい値であるため、本研究ではブリルアンゾーン内の  $k$  点数を  $40 \times 40 \times 40$  で計算した。ここで、式(4.1)の磁化方向を極角 ( $\theta$  及び  $\varphi$ ) を用いて整理すると式(4.2)となる。

$$E_{\text{MCA}}(\theta, \varphi) = E(\theta, \varphi) - E(0,0) \quad (4.2)$$

ここで  $E_{\text{MCA}}$  は磁化方向に依存しないエネルギー  $E(0,0)$  を用いて計算される。本研究ではスピン軌道相互作用を用いた DFT 計算から、[111]方向に焦点を当て ( $\varphi = 45^\circ$ )、 $\theta$  を  $0^\circ$  から  $90^\circ$  の範囲まで変化させて計算を行った (図 4.6)。

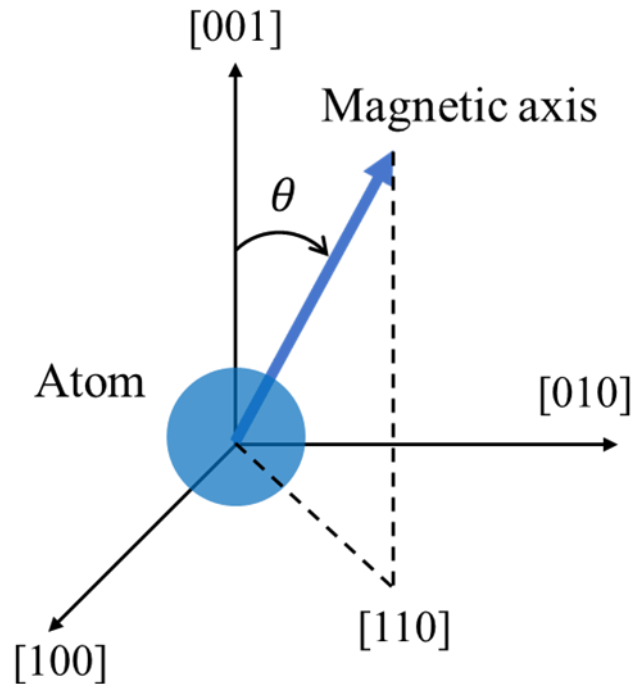


図 4.6 極座標空間における磁化軸の模式図。

図 4.7(a)に NiO の結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$ を示す。図より[111]方向において磁化容易軸を持つことが分かったが、これは実験結果[122]と一致する。また、エネルギー単位は  $\mu\text{eV}$  と非常に小さい値を示したが、これは NiO のバルク計算における内部エネルギーを定量的に評価することが現代の計算精度では限界であることを示唆している。加えて、NiO の微小な $E_{MCA}$ は Ni の磁気モーメントに対する角度依存性の寄与がないことも示唆している。実験的に、NiO において磁気双極子相互作用に関する磁気異方性がスピン軌道相互作用による結晶磁気異方性エネルギーよりも大きいことが報告されている。NiO の磁化容易軸は(111)平面内に存在する。実際は、磁化ベクトルの面外ねじれに関して(111)平面内の磁化容易軸がさらに安定化されるという意味で、磁気双極子相互作用による磁気異方性の影響を受けるだけである。

次に、NiO の[111]方向における結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$ の U 値依存性を図 4.7(b)に示す。図より、U 値の増減により結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$ に大きな依存性があることが分かった。U の値が 6 eV のとき、 $E_{MCA}$ の値は最も低く磁化容易軸を表していたのに対して、U の値が 0 eV から 3 eV の範囲では $E_{MCA}$ の符号が変わり[111]方向で磁化困難軸をもつことが分かった。このことから、NiO のような強相関電子系物質の結晶磁気異方性エネルギーを計算するにあたり、+U法を用いて補正する必要があることが分かった。

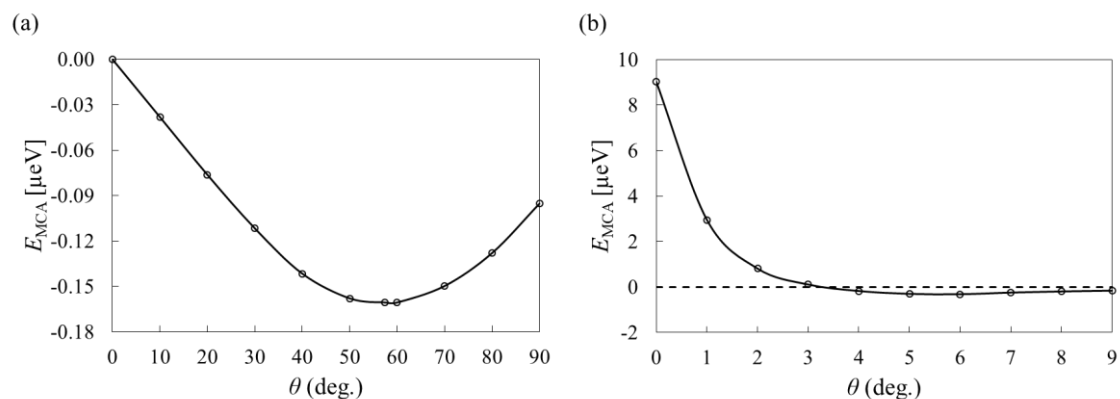


図 4.7 (a)NiO における[001]方向から[110]方向までの結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$ 。(b)NiO の[111]方向における結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$ の U 値依存性。

#### 4.2.4 転移温度

NiO での転移温度、つまりネール温度を前節で求めた交換相互作用力を用いて、3次元の立方格子 ( $40 \times 40 \times 40$ ) について xyz 方向に周期境界条件を採用し、ハイゼンベルグモデルを用いてモンテカルロシミュレーションを行った。なお、本研究ではメトロポリスモンテカルロ法を採用した。一般的にネール温度は、反強磁性体が常磁性へと転移する温度である。すなわち、物質中の部分格子が有限の自発磁化を示す温度である。

図 4.8 にモンテカルロシミュレーションにより求めた NiO における磁化の温度依存性を示す。図より温度上昇に伴い磁化が連続的に減少していることが分かり、第一原理計算による計算過程が正常に動作したことを示唆している。また、NiO におけるネール温度は図より約 370 K であった。これは実験値 (523 K [123]) と比較すると過小評価されている。これは本計算モデルが単純化された計算モデルであることに加え、本来 NiO の結晶磁気異方性パラメータも考慮する必要があるが、前節で述べた通り、第一原理計算により求めた結晶磁気異方性エネルギーは非常に小さい値であったため、本研究では交換相互作用パラメータのみによりネール温度を計算した。より正確な結晶磁気異方性エネルギーをハイゼンベルグモデルに採用することにより、より実験値に近い値を得ることができると考えられる。

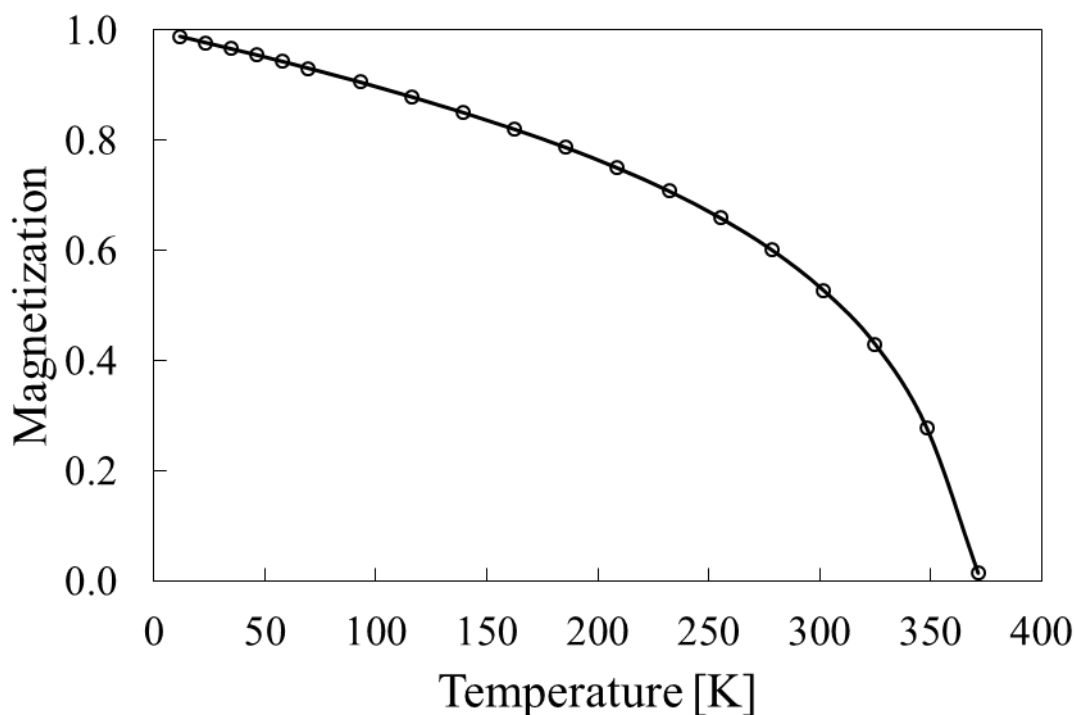


図 4.8 NiO における磁化の温度依存性。

### 4.3 おわりに

本章では、バルクでの純 NiO を用いて電子構造及び磁氣的性質について述べた。前節で述べた有効オンサイトクーロン相互作用パラメータを Ni の d 軌道に対して導入することで、電子強相関効果を補正し、補正前の GGA に基づいた DFT 法による計算との比較から、NiO の磁性に対する電子強相関効果の影響を調べた。

まず、NiO の計算モデルについて、第一原理計算 (GGA 及び GGA+U) による結果を用いて得られた全エネルギーの結果をマーナハンの状態方式でフィッティングさせた後、格子定数を計算した。ここで、GGA 及び GGA+U 法により、格子定数の値がわずかに変化することが分かった。次に、Ni 原子の磁気モーメントを GGA+U に基づく DFT で計算した。+U 法の導入により、磁気モーメントの計算結果が実験値と近い値を得ることができた。さらに、GGA 及び GGA+U 法を用いてバンド構造を計算した。ここでは、絶縁体的性質を再現することができ、バンドギャップに焦点を当て評価した。

4.2.2 では、全エネルギーを用いて NiO における交換相互作用力  $J_1^{\text{Ni-Ni}}$  及び  $J_2^{\text{Ni-Ni}}$  を計算した。それぞれの交換相互作用の符号は Goodenough-Kanamori 則と一致し、計算値は実験値と近い値を得ることができ、妥当性を確認することができた。加えて、NiO における交換相互作用の格子定数及び U 値に密接な依存性があることを示した。格子定数及び U 値は小さくなれば小さくなるほど、交換相互作用力は大きくなり、適切な格子定数及び U 値を選択する必要性を述べた。

次に、4.2.3 では NiO の結晶磁気異方性エネルギー  $E_{\text{MCA}}$  を計算した。[111]方向において磁化容易軸を持つことが分かったが、エネルギー単位は  $\mu\text{eV}$  と非常に小さい値を示し、これは NiO のバルク計算における内部エネルギーを定量的に評価することが現代の計算精度では限界であることを示唆した。加えて、NiO の [111]方向における結晶磁気異方性エネルギー  $E_{\text{MCA}}$  の U 値依存性を議論した。

最後に、モンテカルロシミュレーションにより、NiO における磁化の温度依存性を示した。計算結果のネール温度は実験値と比較すると小さい値を得たが、温度上昇に伴い磁化が連続的に減少していることを示し、第一原理計算による計算過程が正常に動作したことを述べた。

本章では NiO における電子構造及び磁氣的性質について、第一原理計算を用いて実験結果と比較した。また、それぞれの物性に対して U 値依存性を議論し、+U 法の必要性を述べた。



## 第 5 章 不純物ドーピング NiO の第一原理計算

### 5.1 はじめに

本章では、前章に引き続きバルクでの不純物ドーピング NiO を用いて電子構造及び磁気的性質について述べる。

まず、使用した計算モデルを図 5.1 に示す。前章で用いた純 NiO のユニットセル (格子ベクトル:  $\mathbf{a}_1 = a(1\ 1\ 0)$ ,  $\mathbf{a}_2 = a(1\ 0\ 1)$ ,  $\mathbf{a}_3 = a(0\ 1\ 1)$ ) を採用した。このユニットセル内には不純物原子は 1 個、Ni 原子は 7 個、O 原子は 8 個で構成されている。純 NiO の計算モデルと比較して、Ni1 原子を不純物原子 1 個に置換した。

本章では、純 NiO に不純物をドーピングし、それぞれの系に対して電子構造及び交換相互作用、結晶磁気異方性、転移温度について議論する。不純物ドーパントの候補を以下に示す。

- (a) 一価の陽イオン: Li, Na
- (b) 二価の陽イオン: Be, Mg
- (c) 3d 金属原子: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn

次節から、上記の属性ごとに議論していく。

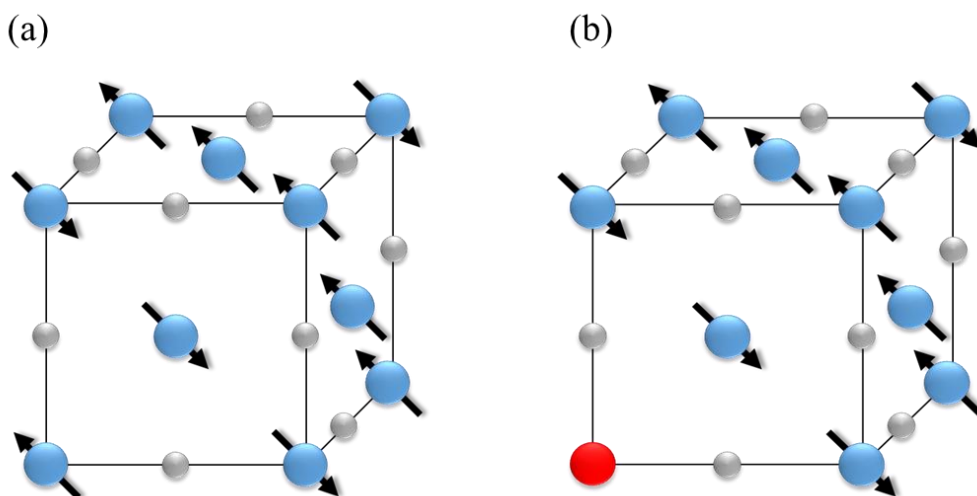


図 5.1 (a)純 NiO 及び(b)不純物ドーピング NiO の結晶構造。赤色、青色、灰色の球がそれぞれ不純物ドーパント、Ni、O 原子を示す。

## 5.2 不純物ドープ NiO の磁性

### 5.2.1 電子構造

計算モデルにおいて採用したマフィンティン球の半径を表 5.1 に示す。Ni 及び O 原子は前章同様それぞれ、2.20 a.u.、1.4 a.u.とした。また、1 価の陽イオン及び 2 価の陽イオン原子は Ni と比較して小さい値を用いた。さらに、3d 金属原子はすべて Ni と同じ 2.20 a.u.を用いた。なお、基底関数（平面波）のカットオフを 3.9 a.u.とした。本研究で用いる不純物ドープ NiO の組成比は  $\text{Ni}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{O}$ （以下略のため NiXO と記す。）とした。

図 5.2 は不純物ドープ NiXO における格子定数を関数とした全エネルギーの第一原理計算（GGA+U）による結果を用いて、得られた全エネルギーの結果をマーナハンの状態方式でフィッティングさせた後の最小値を示したものである。図中の緑及び青、赤色はそれぞれ 1 価の陽イオン及び 2 価の陽イオン、3d 金属原子を表し、黒色は純 NiO の結果を表す。ここで、NiTiO については任意の格子定数における DFT 計算では値が収束しなかった。以降 NiTiO を除いた結果を示す。図より、1 価の陽イオンドープ及び 2 価の陽イオンドープにおいて、2s 原子である Li 及び Be、3s 原子である Na 及び Mg の NiXO における格子定数は、それぞれ近い値を得ることができた。また、NiO と比較して NiNaO 及び NiMgO は同様にそれぞれ近い値を得ることができた。全てのドーパントにおいて NiBeO の格子定数が最も低い値となった。さらに、3d 金属原子ドープにおいて、3d 原子数の増加と格子定数に一定の相関関係があることが分かった。Sc から Fe までの 3d 金属原子において 3d 原子数の増加に伴い格子定数も増加することが図よりわかる。また、Co から Zn も同様に、3d 原子数の増加に伴い格子定数も増加している。特に、NiCoO 及び NiCuO、NiZnO は純 NiO と比較して非常に近い値を得ることができた。これらの結果を用いて、本計算で用いる NiXO の格子定数を確定し、以下の電子構造の計算に採用する。

表 5.1 本研究で用いる各原子のマフィンティン球の半径[a.u.]。

		一価の陽イオン		二価の陽イオン					
Ni	O	Li	Na	Be	Mg				
2.20	1.40	1.50	2.00	1.60	2.00				
3d 金属原子									
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	
2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20

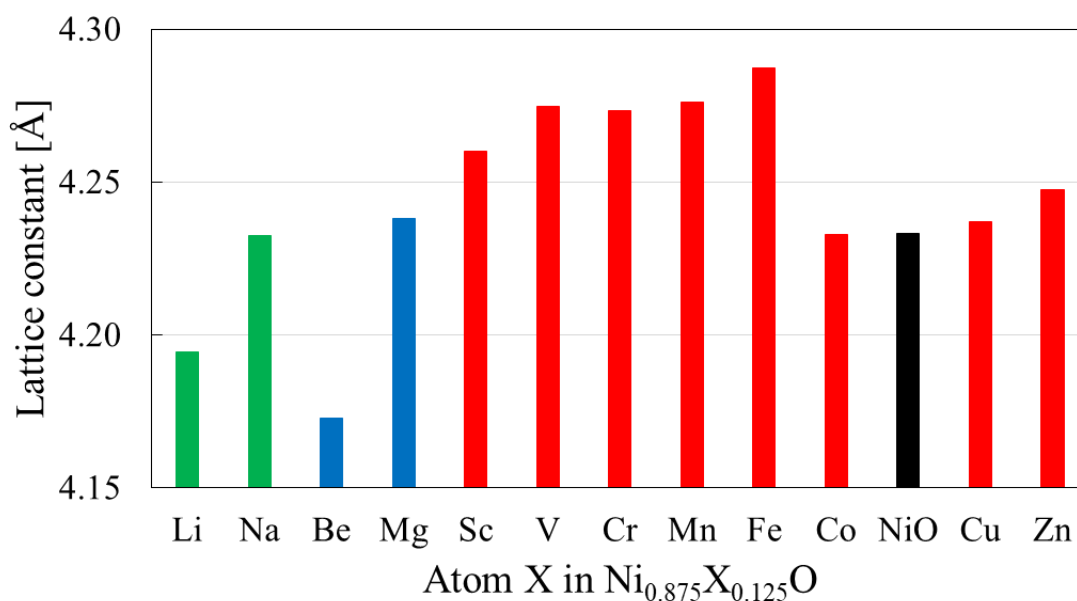


図 5.2 GGA+U 及びマーナハンの状態方程式により計算した各 NiXO における格子定数。緑が 1 価の陽イオン原子、青が 2 価の陽イオン原子、赤が 3*d* 金属原子、黒が純 NiO を表す。

次に、表 5.2 に第一原理計算 (GGA+U) により計算された NiXO における 3*d* 金属原子の磁気モーメントを示す。表より、Sc 及び Zn では磁気モーメントが 0 に近い値を示した。加えて、V 及び Cr、Mn、Fe、Co の磁気モーメントは Ni の磁気モーメントより大きい値を示し、特に Mn は最も大きな値を示した。さらに全ての 3*d* 金属原子の磁気モーメントは Ni と比較して同じスピン配向を持ち、不純物のドーブ置換が上手くいったことを示唆している。

表 5.2 第一原理計算 (GGA+U) により計算された基底状態の NiXO における 3*d* 金属原子の磁気モーメント [ $\mu_B$ ] を示す。

Sc	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
-0.02	2.62	3.60	4.59	3.69	2.76	1.78	0.72	-0.02

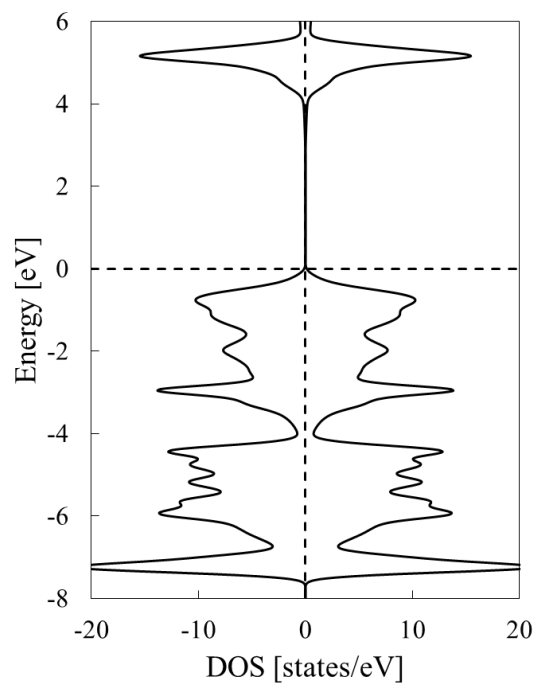
次に、図 5.3 に基底状態の各 NiXO モデルにおける状態密度 (DOS) 及びドーパントの局所状態密度を示す。ドーパントの局所状態密度はそれぞれ、Li-2*s*、Na-3*s*、Be-2*s*、Mg-3*s*、Sc-3*d*、V-3*d*、Cr-3*d*、Mn-3*d*、Fe-3*d*、Co-3*d*、Cu-3*d*、Zn-3*d*を示す。なお、視認性のため各ドーパントの局在状態密度を定数倍して図示した。Li-2*s*及びNa-3*s*は1000倍、Be-2*s*及びMg-3*s*は100倍、Sc-3*d*及びV-3*d*、Cr-3*d*、Mn-3*d*、Fe-3*d*、Co-3*d*、Cu-3*d*、Zn-3*d*はそれぞれ10倍で図示した。

まず、NiLiO 及び NiNaO に関して、正孔ドーピングにより系の金属化が確認された。これは、Li や Na による正孔ドーピングにより、O 原子での電子損失が起こり隣接 Ni 間において二重交換相互作用が顕在し、結果として金属化することになった。これは Ni<sup>2+</sup>の価数と異なる置換 (Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>) により電子移動が引き起こされたと考えられる。

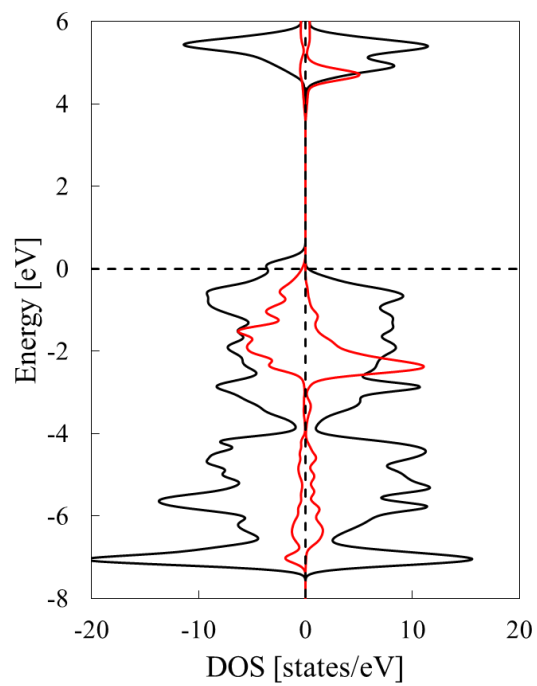
次に、NiBeO 及び NiMgO に関して、Ni<sup>2+</sup>と価数の同じ置換 (Be<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>) により系全体の電子損失に大きな影響は無いと考えられる。図より、Be-2*s* 及び Mg-2*s* の局所状態密度は -3eV とエネルギーの低い価電子帯で確認できる。また、フェルミ準位からも遠く、結合に大きな関与は無いと推測できる。

最後に、3*d* 金属原子ドーピングである NiScO 及び NiVO、NiCrO、NiMnO、NiFeO、NiCoO、NiCuO、NiZnO について述べる。なお、NiTiO は格子定数を決定することができず、第一原理計算により状態密度の計算は行えなかった。まず、3*d* 電子数が 1 個の Sc ドーピングに関して、Sc-*d* の局所状態密度が価電子帯から伝導帯に遷移しているのが確認できる。これは、Sc の磁気モーメントが 0 に近い値を示していたことと一致する。また、純 NiO と比較してバンドギャップは縮まり、価電子帯の NiScO の状態密度は非対称かつ不安定な秩序を示しているのが確認できる。次に NiVO に関して、3*d* 電子数が 3 個の V ドーピングでは Sc ドーピングと異なり、フェルミ準位に近い価電子帯に V-3*d* が局在しているのが確認できる。Cr と Mn ドーピングも同様に Cr-3*d* 及び Mn-3*d* はフェルミ準位に近い価電子帯に局在しているのが確認できる。しかし、NiVO 及び NiCrO は純 NiO と比較してバンドギャップが縮まっているのに対して、NiMnO はバンドギャップに大きな変化はなかった。次に 3*d* 電子数が 6 個の Fe ドーピングに関しては、Fe-3*d* がフェルミ準位に近い価電子帯のマイノリティスピンにも局在しているのが確認できた。さらに、Co 及び Cu ドーピングに関しては、Co-3*d* 及び Cu-3*d* が伝導体のマイノリティスピンにも局在しているのが確認できた。加えて、3*d* 電子数が 10 個の Zn ドーピングに関しては、Zn-3*d* が -10eV とエネルギーの低い価電子帯に局在する結果となった。したがって、Zn ドーピングによる結合の寄与は小さいと推測できる。

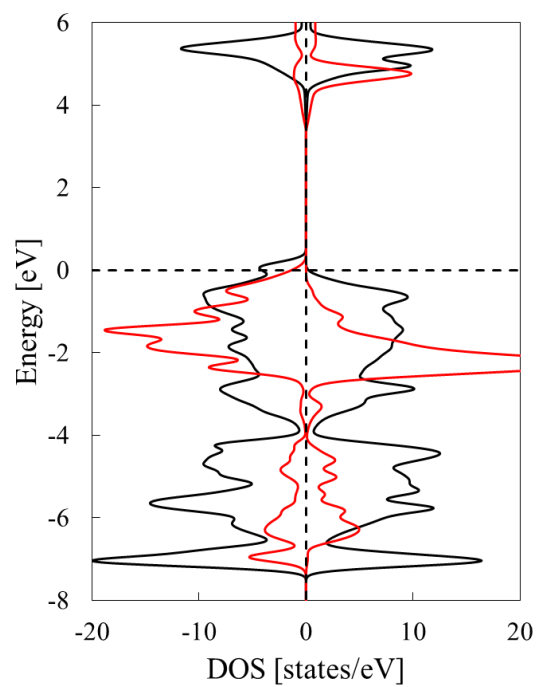
(a) NiO



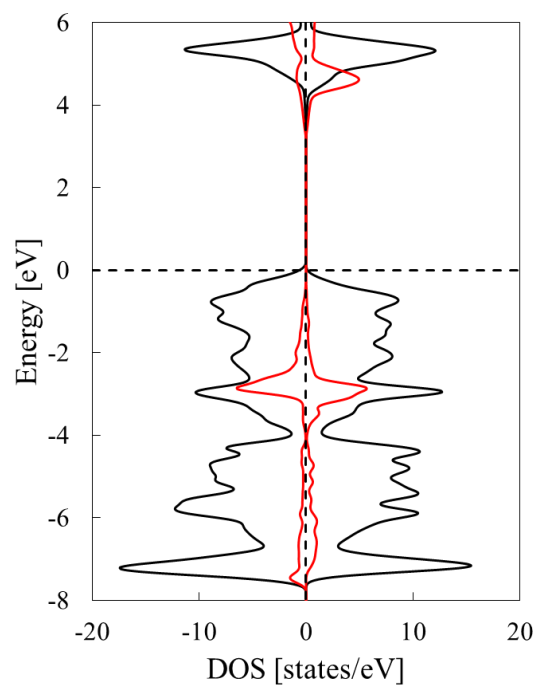
(b) NiLiO



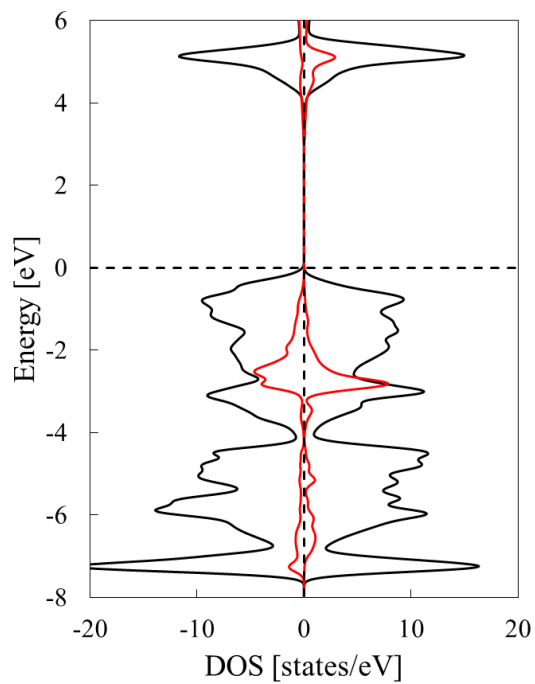
(c) NiNaO



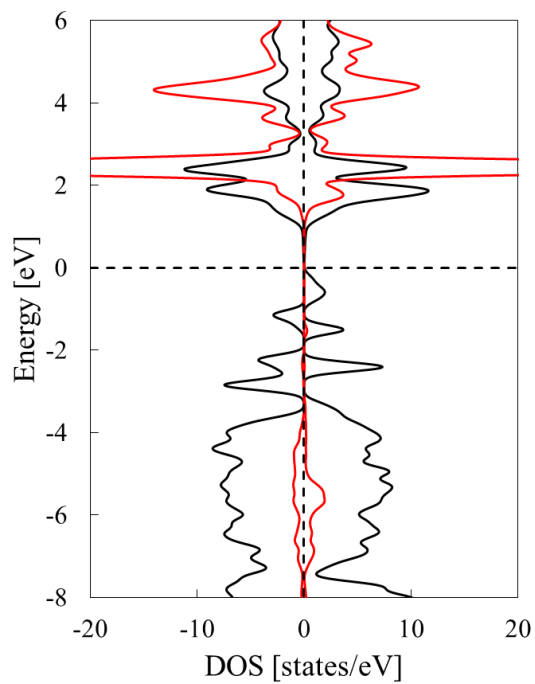
(d) NiBeO



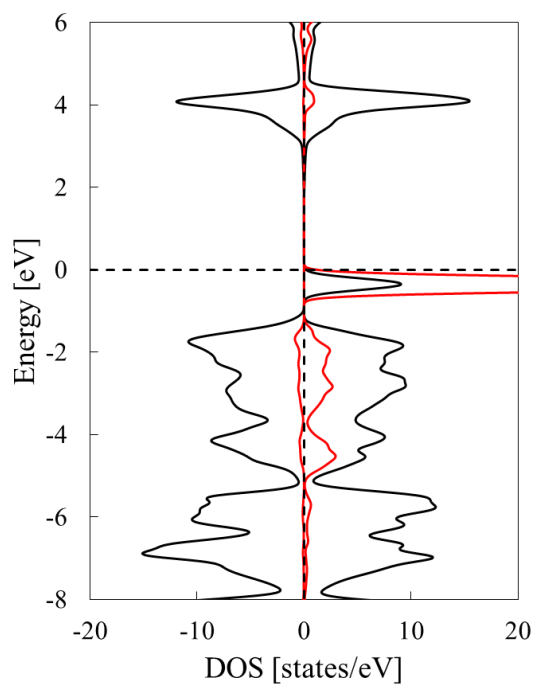
(e) NiMgO



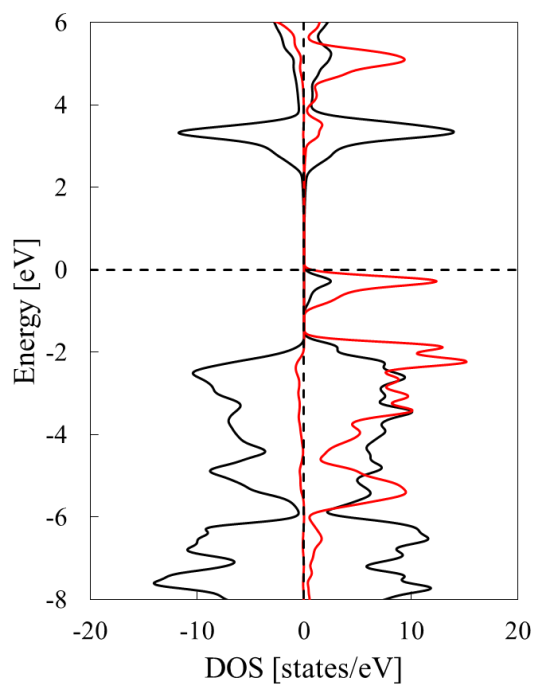
(f) NiScO



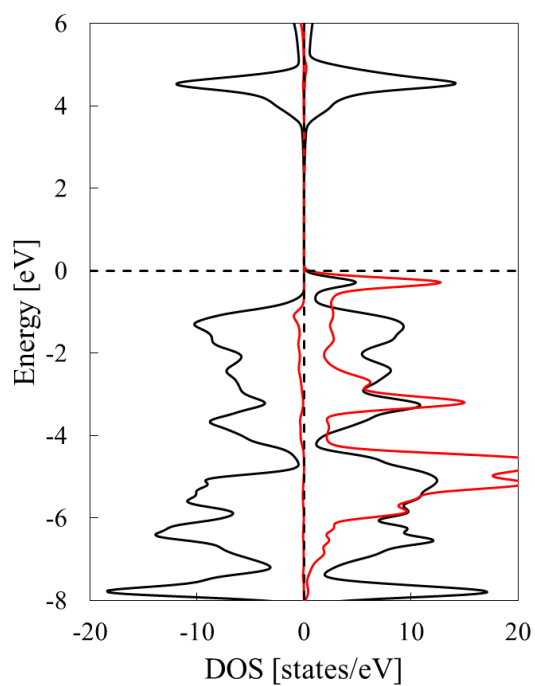
(g) NiVO



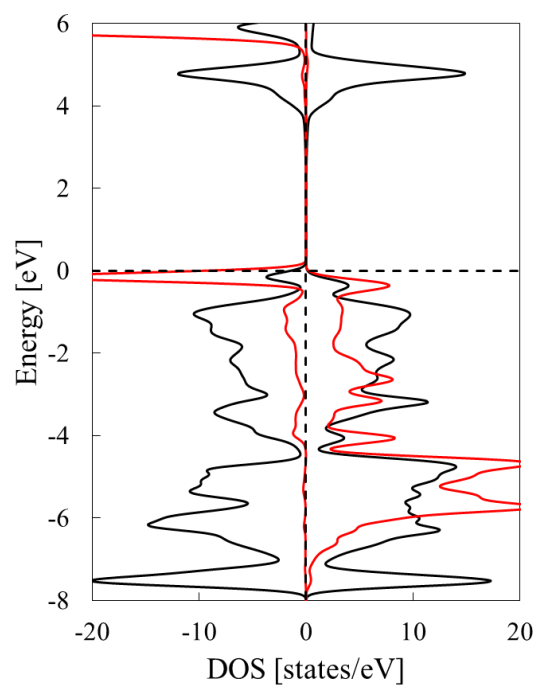
(h) NiCrO



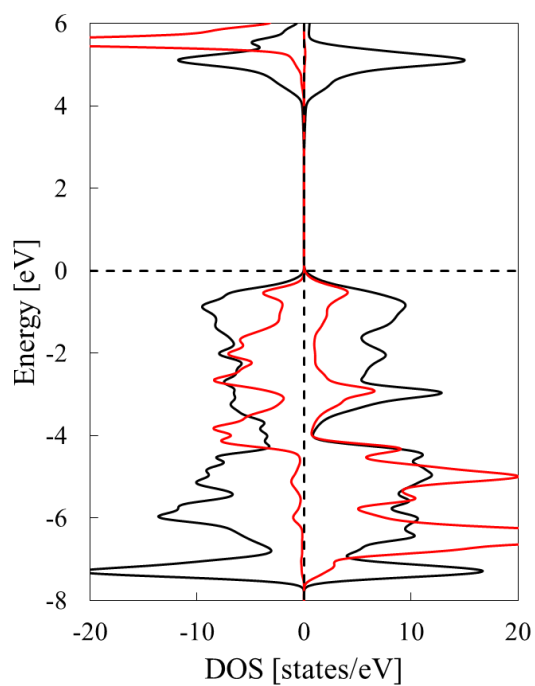
(i) NiMnO



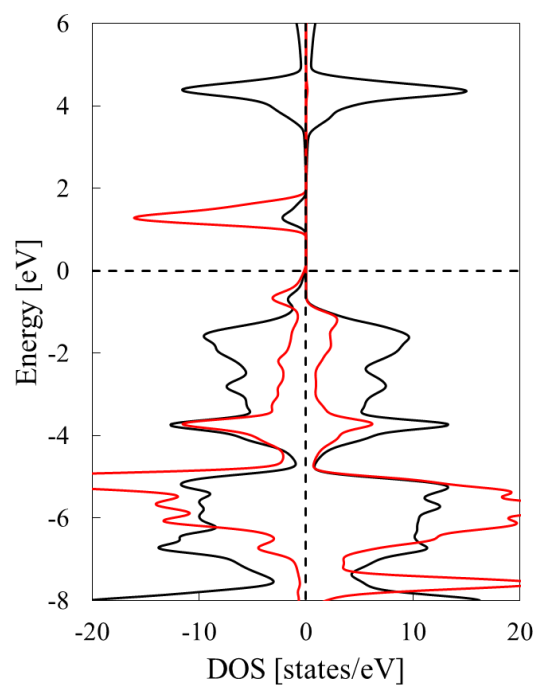
(j) NiFeO



(k) NiCoO



(l) NiCuO



(m) NiZnO

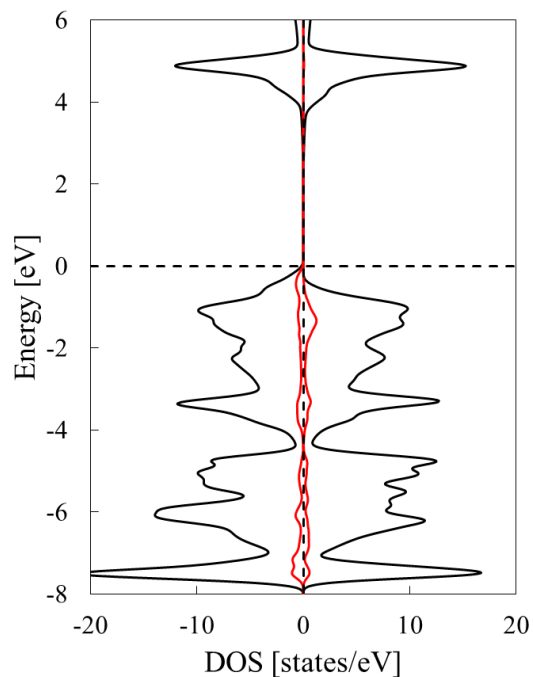


図 5.3 各 NiXO モデルにおける状態密度（黒の実線）及びドーパントの局所状態密度（赤の実線）。ただし、価電子帯のトップをフェルミ準位とした。

次に、計算モデルを拡大し異なる組成比での各系における電子構造について述べる。新たな不純物ドーパド NiO の組成比は  $\text{Ni}_{0.9375}\text{X}_{0.0625}\text{O}$ （以下略のため NiXO と記す。）とした。図 5.4 は不純物ドーパド NiXO における格子定数を関数とした全エネルギーの第一原理計算（GGA+U）による結果を用いて、得られた全エネルギーの結果をマーナハンの状態方式でフィッティングさせた後の最小値を示したものである。図中の緑及び青、赤色はそれぞれ 1 価の陽イオン及び 2 価の陽イオン、3d 金属原子を表し、黒色は純 NiO の結果を表す。ここで、NiTiO 及び NiCrO については任意の格子定数における DFT 計算では値が収束しなかった。以降 NiTiO 及び NiCrO を除いた結果を示す。図より、1 価の陽イオンドーパド及び 2 価の陽イオンドーパドにおいて、2s 原子である Li 及び Be、3s 原子である Na 及び Mg の NiXO における格子定数は、それぞれ近い値を得ることができた。また、NiO と比較して NiNaO 及び NiMgO は同様にそれぞれ近い値を得ることができた。さらに、3d 金属原子ドーパドにおいて、組成比が



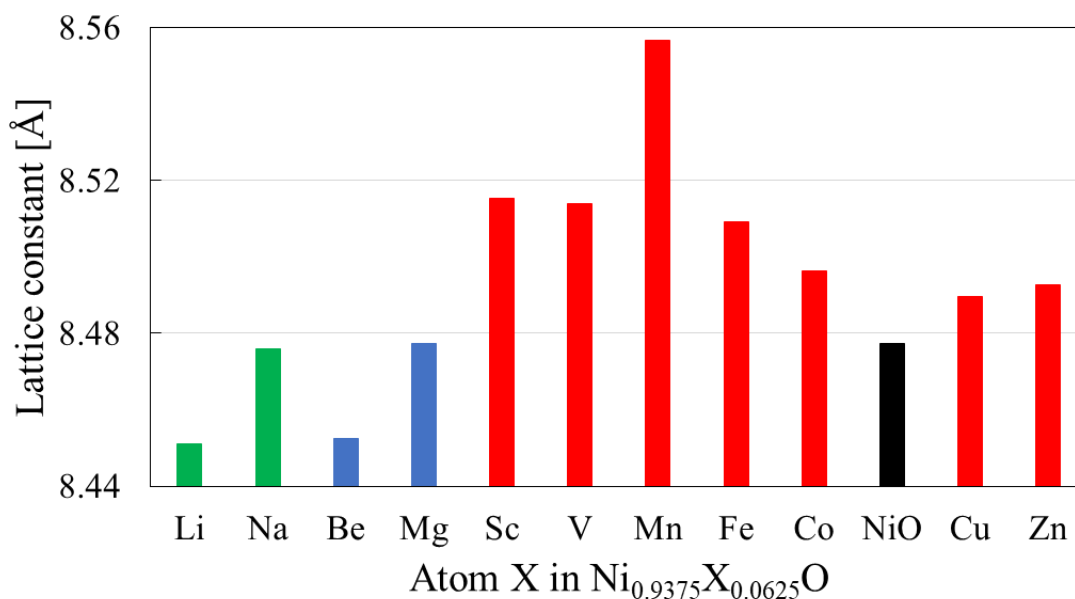
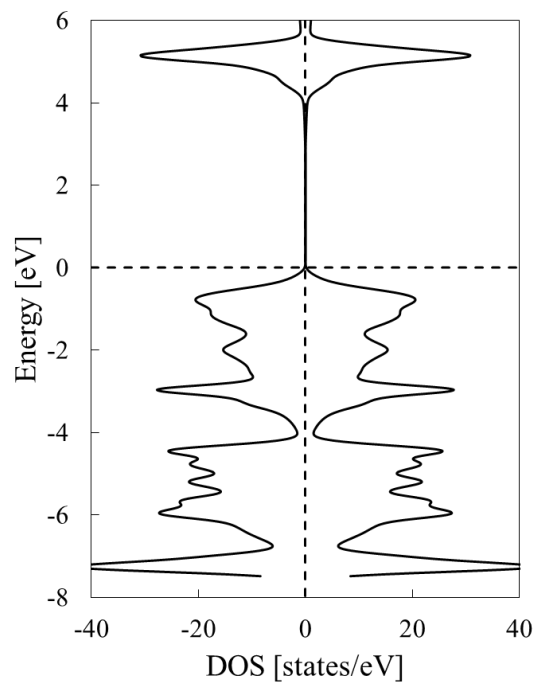


図 5.4 GGA+U 及びマーナハンの状態方程式により計算した各 NiXO における格子定数。緑が 1 価の陽イオン原子、青が 2 価の陽イオン原子、赤が 3d 金属原子、黒が純 NiO を表す。

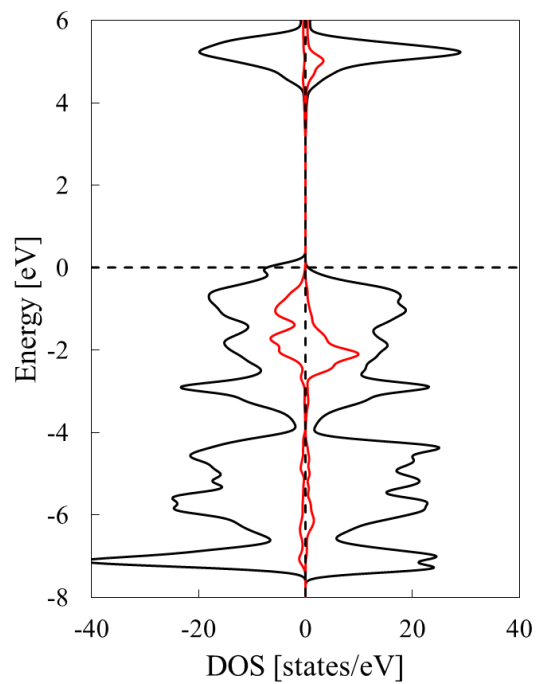
Ni<sub>0.875</sub>X<sub>0.125</sub>O のときと異なり、3d 原子数の増加と格子定数の間に相関関係は確認できなかった。純 NiO と比較して、すべての系の格子定数は大きい値となった。特に Mn ドープが最も大きくなった。これらの結果を用いて、本計算で用いる NiXO の格子定数を確定し、以下の電子構造の計算に採用する。

次に、図 5.5 に基底状態の各 Ni<sub>0.9375</sub>X<sub>0.0625</sub>O モデルにおける状態密度 (DOS) 及びドーパントの局所状態密度を示す。ドーパントの局所状態密度はそれぞれ、Li-2s、Na-3s、Be-2s、Mg-3s、Sc-3d、V-3d、Mn-3d、Fe-3d、Co-3d、Cu-3d、Zn-3d を示す。なお、視認性のため各ドーパントの局在状態密度を定数倍して図示した。Li-2s 及び Na-3s は 1000 倍、Be-2s 及び Mg-3s は 100 倍、Sc-3d 及び V-3d、Mn-3d、Fe-3d、Co-3d、Cu-3d、Zn-3d はそれぞれ 10 倍で図示した。組成比が Ni<sub>0.875</sub>X<sub>0.125</sub>O のときとそれぞれ同様の傾向を確認することができた。このことは、ドーパ量が 6% から 12% の間では、系の状態は大きく変化しないことを示唆している。

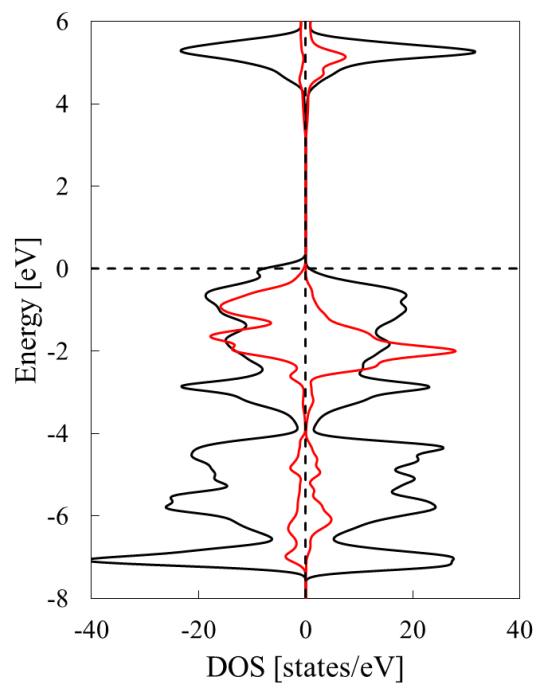
(a) NiO



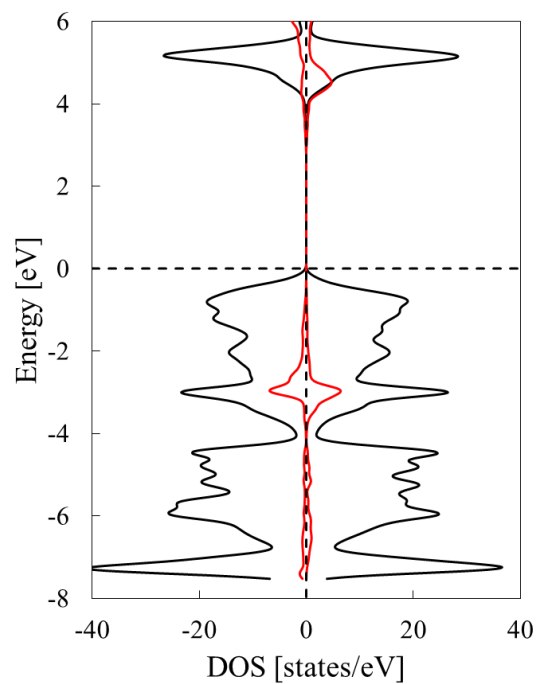
(b) NiLiO



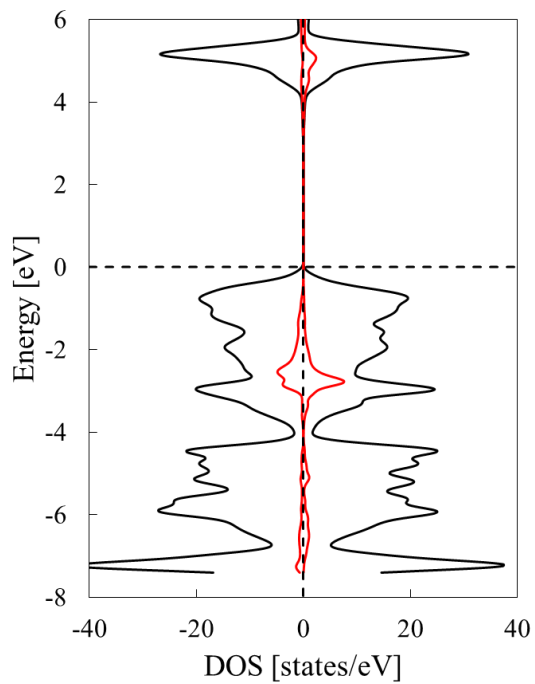
(c) NiNaO



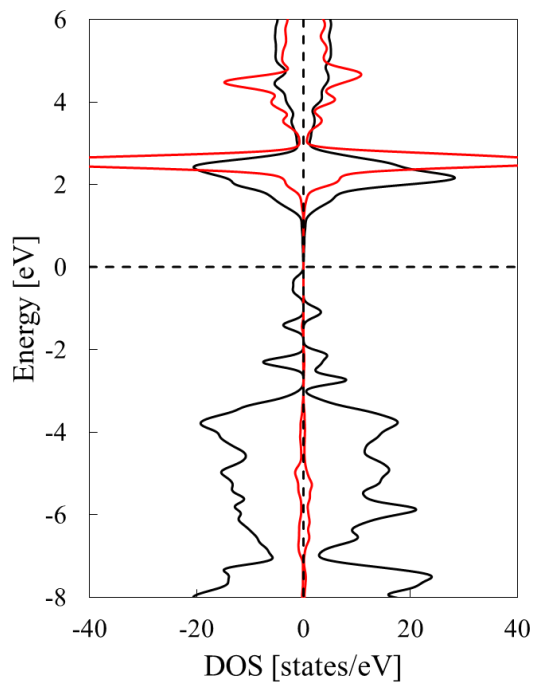
(d) NiBeO



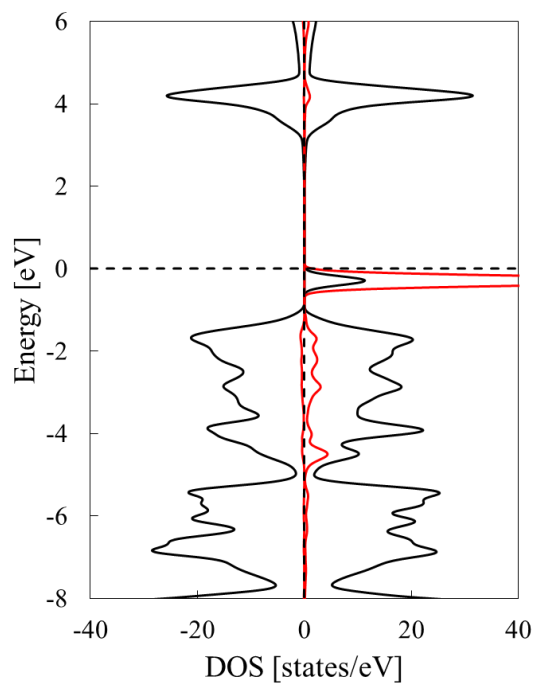
(e) NiMgO



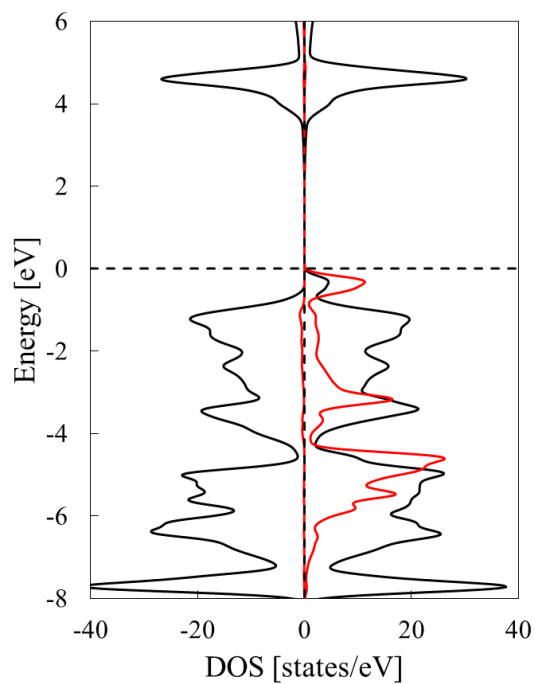
(f) NiScO



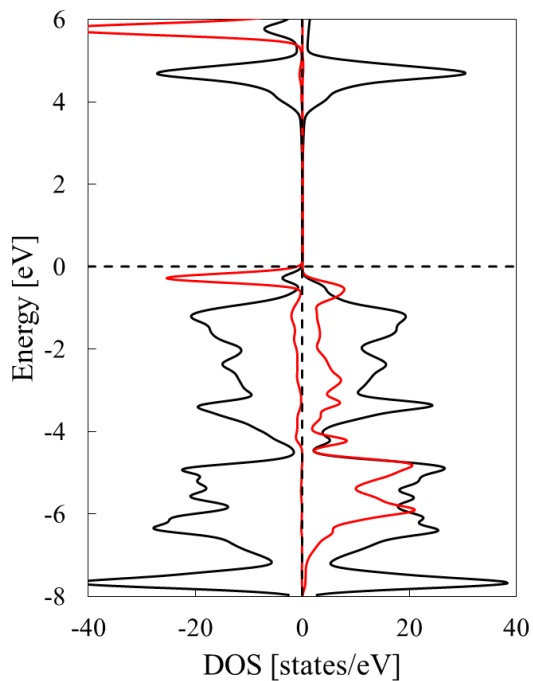
(g) NiVO



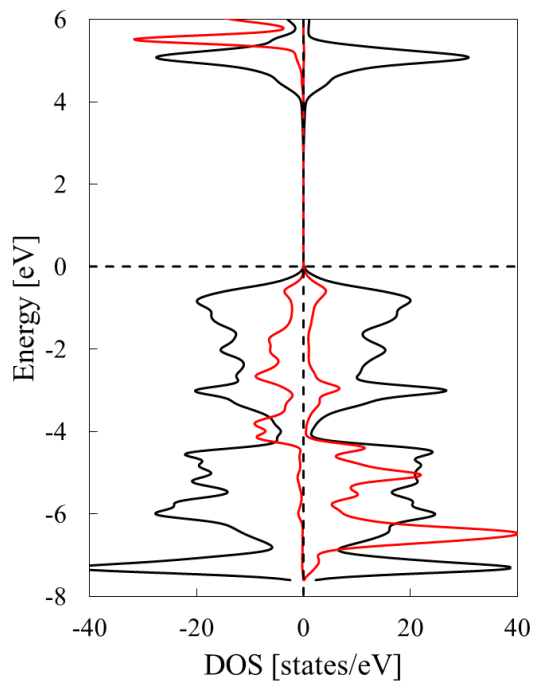
(h) NiMnO



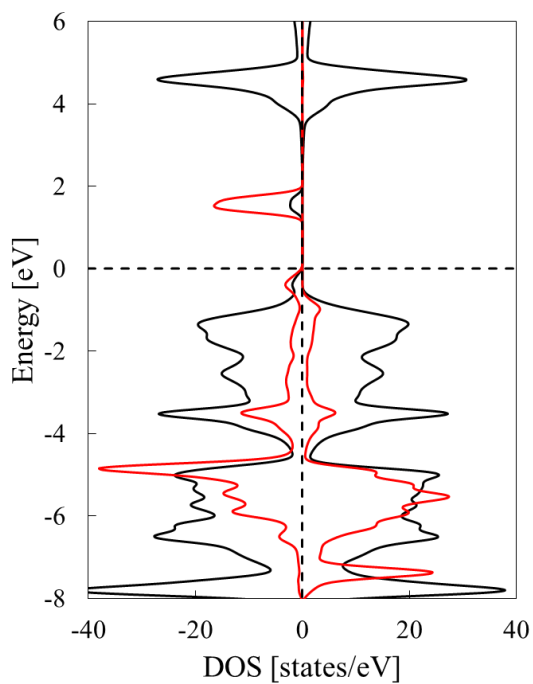
(i) NiFeO



(j) NiCoO



(k) NiCuO



(l) NiZnO

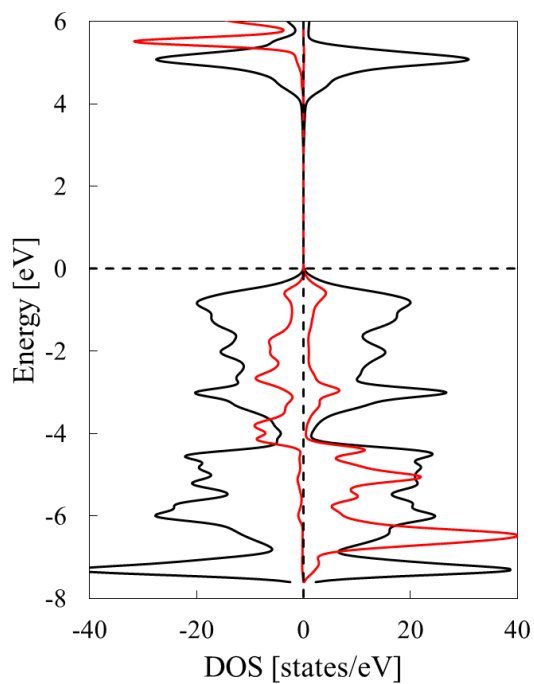


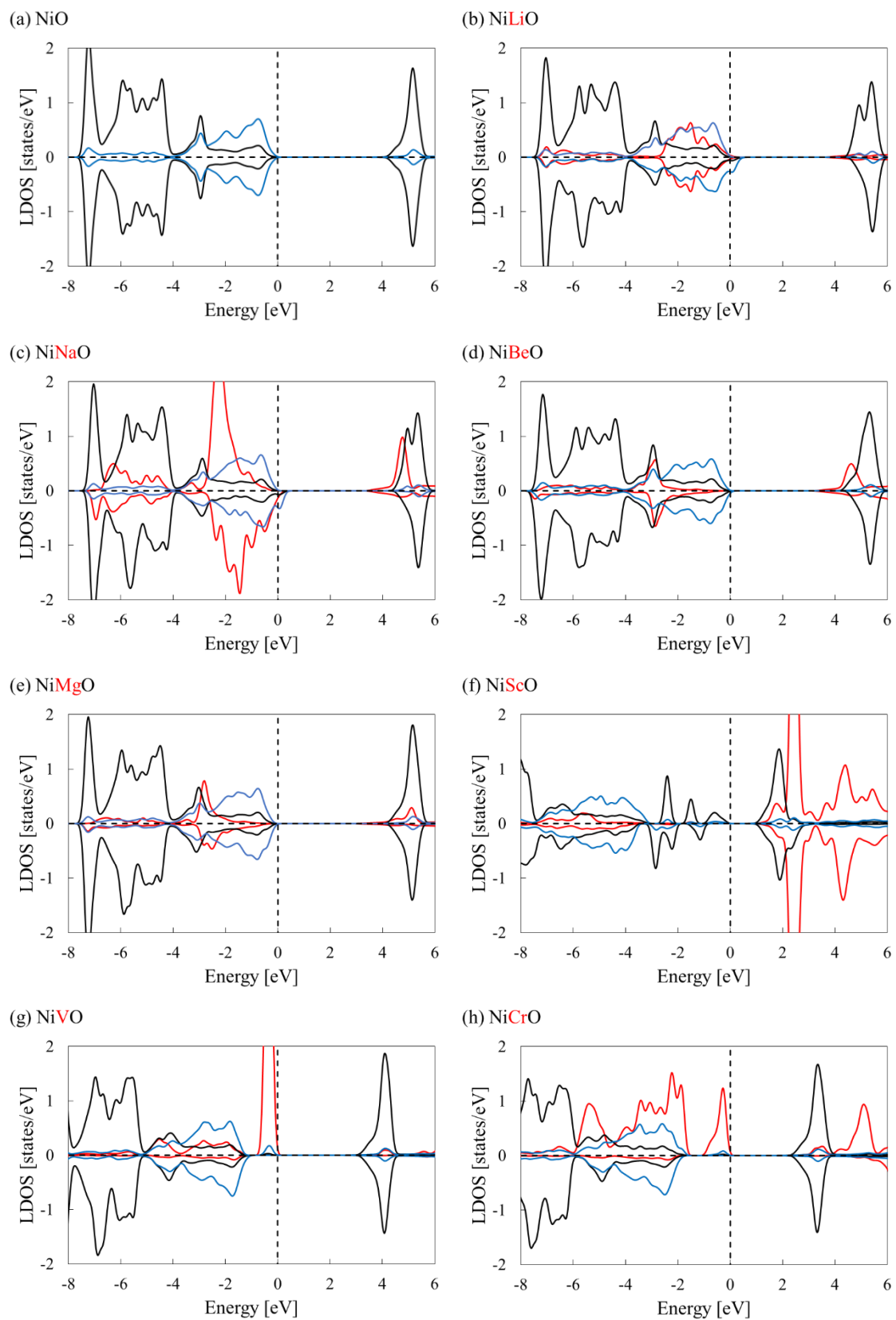
図 5.5 各 $\text{Ni}_{0.9375}\text{X}_{0.0625}\text{O}$ モデルにおける状態密度（黒の実線）及びドーパントの局所状態密度（赤の実線）。ただし、価電子帯のトップをフェルミ準位とした。

### 5.2.2 交換相互作用力

2.7 節の計算手順に沿って NiXO の交換相互作用力を求める。まず、交換相互作用力を計算するため 5 つの異なる磁気構造 (図 2.7 参照) AF1、AF2、AF3、FM1、FM2 を仮定し、それぞれの全エネルギーを求める。Li のような非磁性元素ドーパの系では式(2.105)を、Mn のような磁性元素ドーパの系では式(2.107)を用いた。表 5.3 に NiXO における 5 つの磁気構造の全エネルギー差を示す。ただし、NiTiO は格子定数が確定できず計算できなかった。また NiCoO は FM1 の磁気構造で系の固有値が収束せず、計算することができなかった。また、図 5.6 に NiXO における基底状態 AF2 での Ni-3*d* 及び O-2*p*、ドーパントの局所状態密度 (LDOS : Local density of states) をそれぞれ示す。ただし、ドーパントの局所状態密度はそれぞれ、Li-2*s*、Na-3*s*、Be-2*s*、Mg-3*s*、Sc-3*d*、V-3*d*、Cr-3*d*、Mn-3*d*、Fe-3*d*、Co-3*d*、Cu-3*d*、Zn-3*d* を示す。なお、視認性のため各ドーパントの局在状態密度を定数倍して図示した。Li-2*s* 及び Na-3*s* は 100 倍、Be-2*s* 及び Mg-3*s* は 10 倍、Sc-3*d* 及び V-3*d*、Cr-3*d*、Mn-3*d*、Fe-3*d*、Co-3*d*、Cu-3*d*、Zn-3*d* はそれぞれ 1 倍で図示した。

表 5.3 NiXO における 5 つの磁気構造の全エネルギー差[meV]。ただし、磁気基底状態 AF2 をエネルギー 0 として計算した。

NiXO	AF1	AF2	AF3	FM1	FM2
NiO	403	0	300	372	284
NiLiO	30	0	30	13	13
NiNaO	70	0	70	52	52
NiBeO	353	0	353	327	327
NiMgO	307	0	307	283	283
NiScO	220	0	95	202	203
NiVO	246	0	276	214	264
NiCrO	327	0	293	283	258
NiMnO	355	0	274	321	261
NiFeO	340	0	246	311	229
NiCuO	396	0	309	359	285
NiZnO	293	0	293	269	269



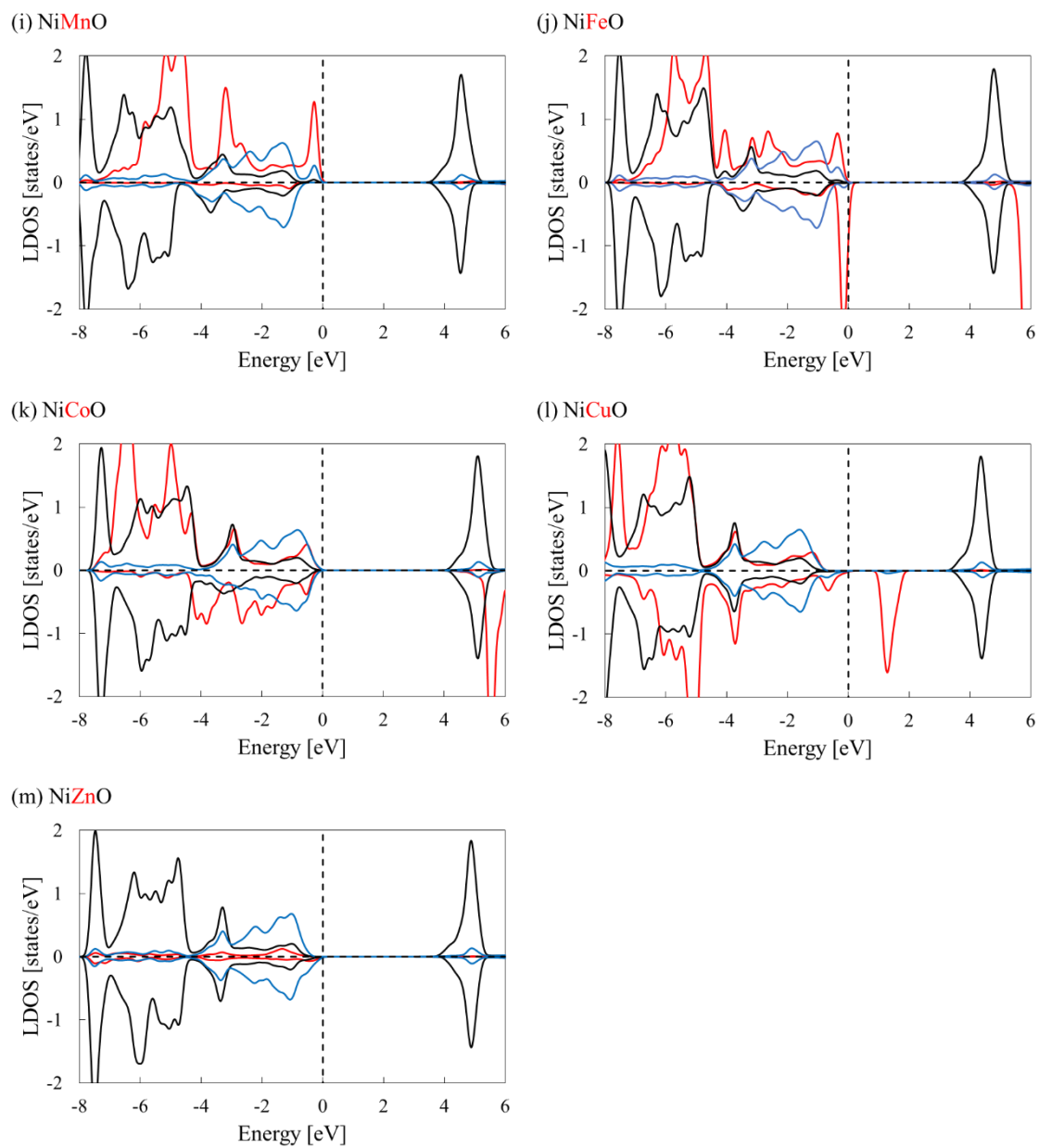


図 5.6 各 NiXO モデルにおける基底状態 AF2 での Ni-3*d* (黒の実線) 及び O-2*p* (青の実線)、ドーパントの局所状態密度 (赤の実線)。ただし、価電子帯のトップをフェルミ準位とした。

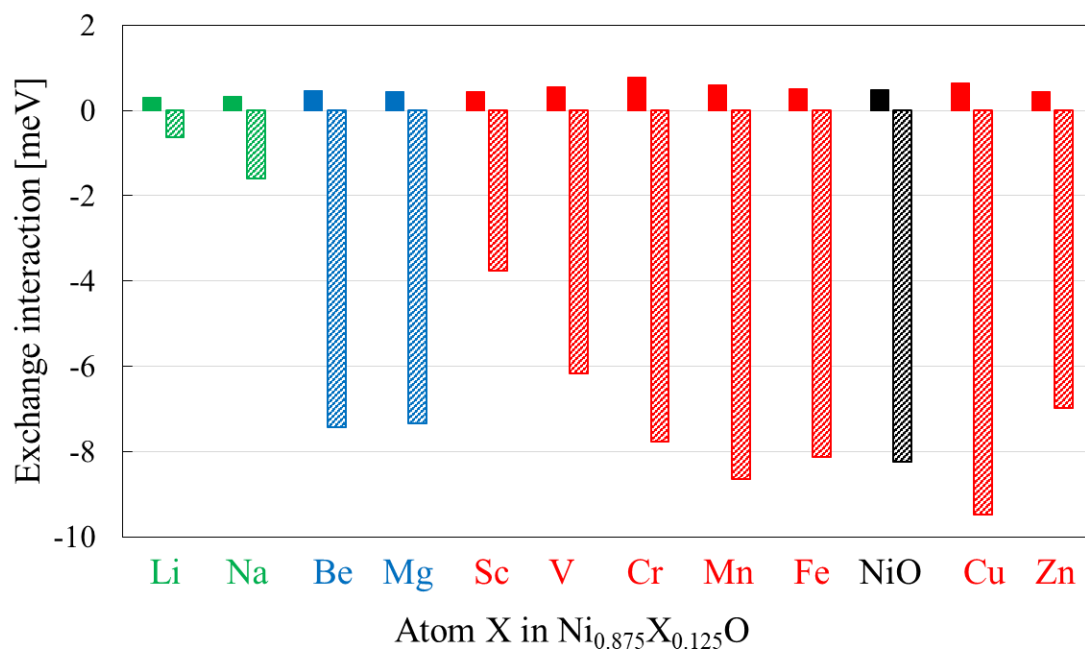
次に表 5.3 で計算した全エネルギーを用いて、式(2.106)及び式(2.108)に沿って各 NiXO における交換相互作用力 $J_1^{\text{Ni-Ni}}$ 及び $J_1^{\text{Ni-X}}$ 、 $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ 、 $J_2^{\text{Ni-X}}$ を計算した。計算結果を表 5.4 に示す。まず、1 価の陽イオン Li 及び Na ドープに関して、Ni 及びドーパント間の交換相互作用力は 0 になる。これは Li 及び Na が非磁性元素であるためである。また、超交換相互作用力 $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ が純 NiO と比較して 0 に近い値を示しているのは、価数の異なるドープにより、酸素原子からドーパントに電子遷移が起こっているため、結果として隣接 Ni 原子間で二重交換相互作用力が働き、正の値に近い値を取ろうと働いたためである。このことは図 5.6 の局所状態密度のフェルミ準位付近を参照されたい。次に、2 価の陽イオン Be 及び Mg ドープに関して、1 価の陽イオンドープの場合と同様に、Ni 及びドーパント間の交換相互作用力は 0 になる。これは Be 及び Mg が同様に非磁性元素であるためである。また、それぞれの交換相互作用力 $J_1^{\text{Ni-Ni}}$ 及び $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ の値は純 NiO と比較して、大きな変化は見られなかった。これは、Ni<sup>2+</sup>と価数の同じドーパントの置換により、系全体としての電子ロスによる影響が小さいためであると考えられる。次に、3d 金属原子ドープに関して、Li や Mg とは異なり磁性元素であるため、Ni 及びドーパントの交換相互作用力も値を持つ。Sc ドープに関しては 3d 電子数が 1 個のため純 NiO と比較して弱い反強磁性を示す。また、1 価の陽イオンドープと同様に、超交換相互作用力 $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ が純 NiO と比較して 0 に近い値を示している。さらに、3d 電子数が 3 個の V ドープも同様に、系全体としての電子ロスにより、超交換相互作用力 $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ が純 NiO と比較して 0 に近い値を示している。加えて、3d 電子数が 5 個以上の Cr 及び Mn、Fe、Cu ドープでは、すべての交換相互作用力 $J_1^{\text{Ni-Ni}}$ 及び $J_1^{\text{Ni-X}}$ 、 $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ 、 $J_2^{\text{Ni-X}}$ の符号が純 NiO と同じ符号をとる。これはフントの規則により 5 種の 3d 電子すべてに 1 個ずつ電子が占有され、ドーパントと O を介した Ni との電子交換により、エネルギーを最小にするよう反強磁性的に配列するためである。最後に 3d 電子数が 10 個の Zn ドープでは、図 5.6 の局所状態密度で図示されているように、Zn の 3d 電子が価電子帯の低い位置で局在しているため、結合への寄与が小さいために、Ni 及び Zn 間の交換相互作用力が 0 に近い値を示している。

表 5.4 で計算された交換相互作用力を用いて、各交換相互作用力の結合数を最適化し、系全体 NiXO としての交換相互作用力 $J_1$ 及び $J_2$ を計算した図を図 5.7 に示す。上述したように、1 価の陽イオンドープは $J_2$ の値が 0 に近い値を確認できる。また、2 価の陽イオンドープは純 NiO に近い値をとっている。また、3d 金属原子ドープに関しては、3d 電子数の少ない Sc 及び V ドープでは、弱い反強磁性を示し、3d 電子数が 5 以上の Cr 及び Mn、Fe、Cu ドープでは純 NiO と同じような値をとる。ここで、Zn ドープが弱い交換相互作用力を示していることも確認できる。加えて、全ての第一近接交換相互作用力 $J_1$ は、ほとんど同じ値を示した。



表 5.4 NiXO における交換相互作用力 $J_1^{\text{Ni-Ni}}$ 及び $J_1^{\text{Ni-X}}$ 、 $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ 、 $J_2^{\text{Ni-X}}$ の値[meV]。

NiXO	$J_1^{\text{Ni-Ni}}$	$J_1^{\text{Ni-X}}$	$J_2^{\text{Ni-Ni}}$	$J_2^{\text{Ni-X}}$
NiO	0.48	0.48	-8.24	-8.24
NiLiO	0.35	0	-0.70	0
NiNaO	0.36	0	-1.82	0
NiBeO	0.54	0	-8.62	0
NiMgO	0.50	0	-8.37	0
NiScO	1.35	-5.92	-5.99	11.89
NiVO	0.45	1.24	-7.30	1.72
NiCrO	0.82	0.57	-8.42	-3.20
NiMnO	0.48	1.34	-8.79	-7.65
NiFeO	0.48	0.74	-8.09	-8.30
NiCuO	0.62	0.80	-9.71	-7.80
NiZnO	0.50	-0.002	-7.97	0.002

図 5.7 各交換相互作用力の結合数を最適化し、系全体 NiXO としての交換相互作用力 $J_1$  (実線) 及び $J_2$  (斜線) の値。

次に、NiMgO における(a)格子定数及び(b)交換相互作用力の U 値依存性を図 5.8 にそれぞれ示す。これらの U の値は Ni に対する U 値を示す。図を見てわかる通り、U 値が小さくなれば小さくなるほど、格子定数は小さくなり交換相互作用力は大きくなる。格子定数の減少が各交換結合距離を減少させ、距離に大きく依存する交換相互作用力が大きな値を持つことは、第 4 章で述べた純 NiO の場合と同様に自明である。さらに(b)の交換相互作用力に対する U 値依存性に関しては、U の値が 0 eV 及び 9 eV のときで、 $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ の値が約 40 meV も異なる。したがって、適切な格子定数及び U 値を選択する必要性を大きく示唆している。

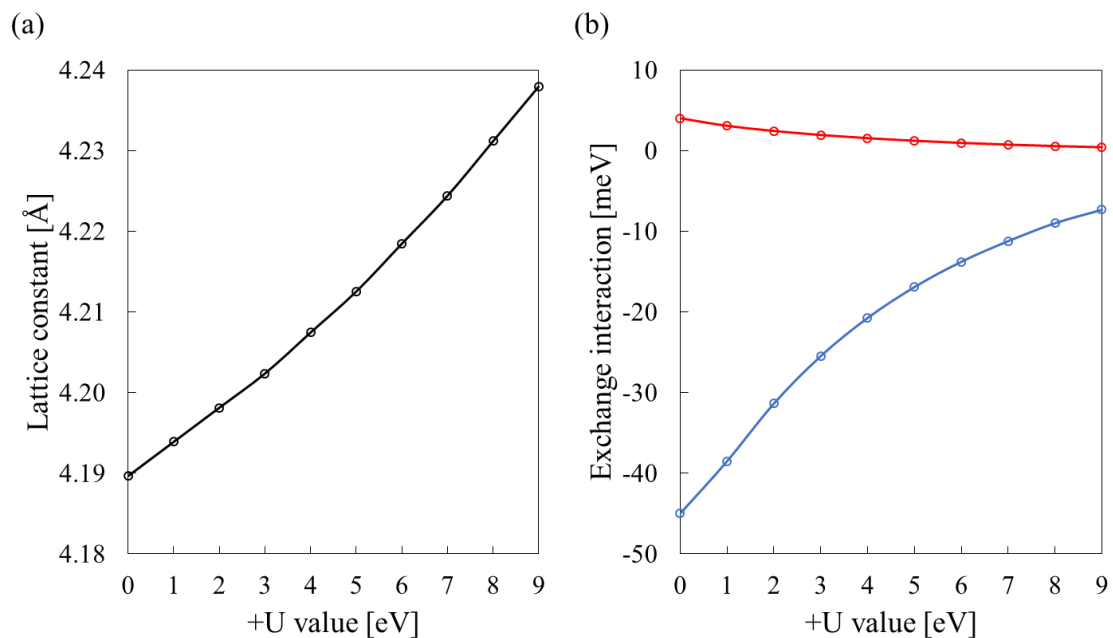


図 5.8 NiMgO における(a)格子定数及び(b)交換相互作用力の U 値依存性。赤及び青の実線は $J_1$ と $J_2$ を表す。

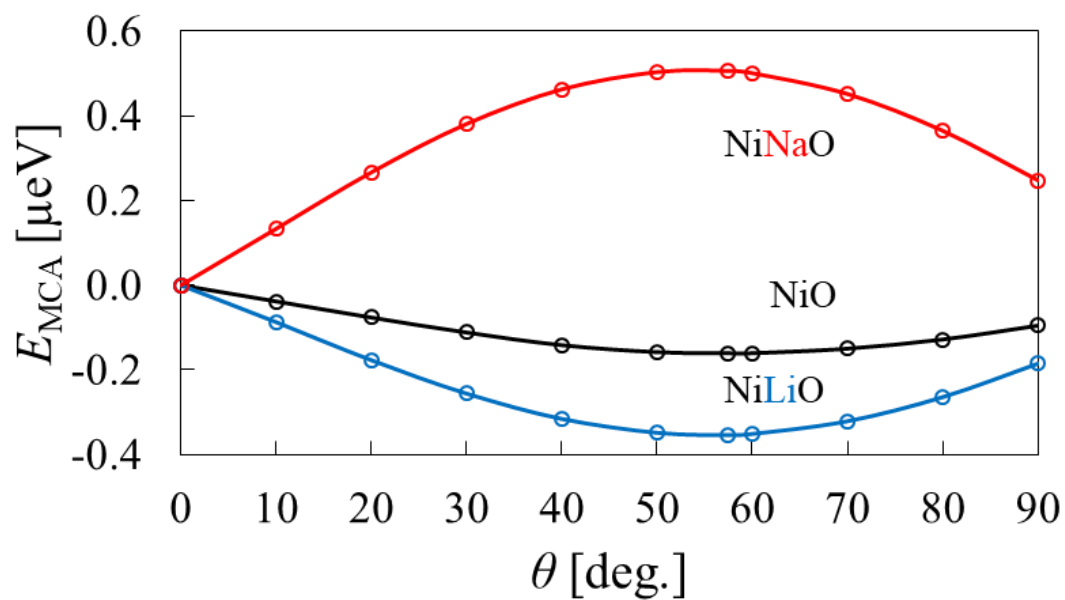
### 5.2.3 結晶磁気異方性

ここで、各 NiXO における結晶磁気異方性エネルギー  $E_{MCA}$  について述べる。第 4 章の純 NiO と同様に式(4.2)を用いて、 $\theta$  を  $0^\circ$  から  $90^\circ$  の範囲まで変化させて計算を行った。

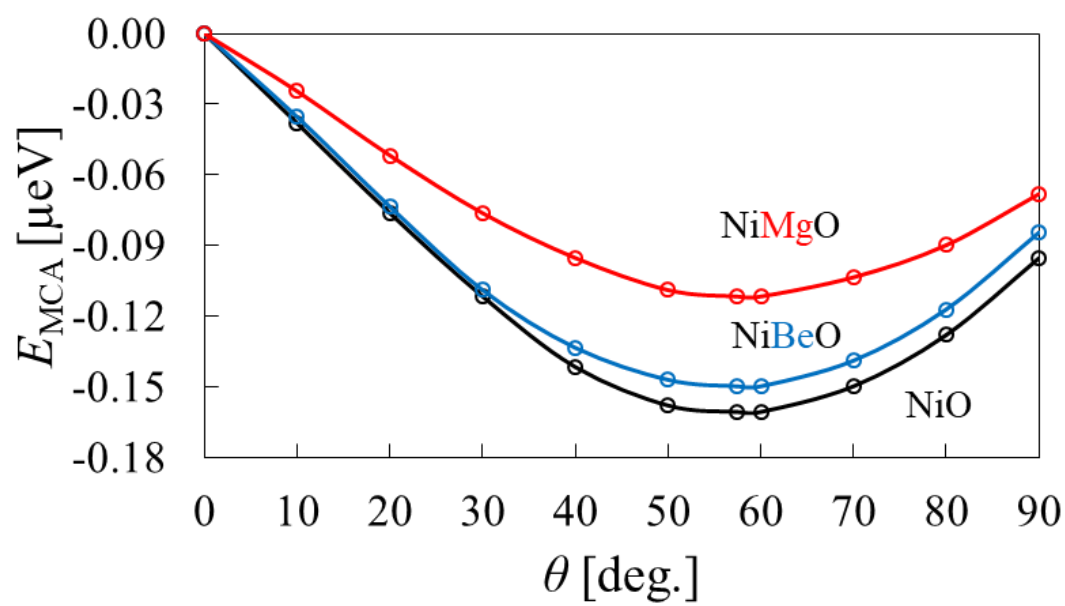
図 5.9 に各 NiXO における結晶磁気異方性エネルギー  $E_{MCA}$  の計算結果を示す。(a) に 1 価の陽イオン Li 及び Na ドープの計算結果を、(b) に 2 価の陽イオン Be 及び Mg ドープの計算結果を、(c) に 3d 金属原子ドープの中でも結晶磁気異方性エネルギー  $E_{MCA}$  の値が小さかった V 及び Mn、Zn の計算結果を、(d) に 3d 金属原子ドープの中でも結晶磁気異方性エネルギー  $E_{MCA}$  の値が大きかった Sc 及び Cr、Fe、Co、Cu の計算結果を示す。まず図 5.9 (a) に関して、Li ドープの場合は純 NiO と同じく [111] 方向に磁化容易軸を示す。一方、Na ドープの場合は [111] 方向に磁化困難軸を持つことが分かった。次に図 5.9 (b) に関して、Be 及び Mg ドープ共に純 NiO と比較して結晶磁気異方性エネルギー  $E_{MCA}$  は近い値を取ることが確認できる。また、純 NiO と同様に [111] 方向に磁化容易軸を持つことが分かった。次に図 5.9 (c) に関して、V 及び Mn、Zn ドープはいずれも [111] 方向に磁化容易軸を持つことが分かった。また、Zn ドープは純 NiO と非常に近い値を取ることが確認できる。このことは、Zn の寄与が系全体に対して小さいことを示唆している。最後に図 5.9 (d) に関して、Co ドープを除いて、[111] 方向に磁化容易軸を持たないことが確認できる。特に、Sc ドープでは [111] 方向で正の結晶磁気異方性エネルギー  $E_{MCA}$  を持つことが分かった。さらに結晶磁気異方性エネルギー  $E_{MCA}$  の値に関しては、純 NiO と比較してそれぞれ大きな値をもち、特に Fe ドープに関しては、非常に大きい結晶磁気異方性エネルギー  $E_{MCA}$  が確認できる。

NiMgO の [111] 及び [110] 方向における結晶磁気異方性エネルギー  $E_{MCA}$  の U 値依存性を図 5.10 に示す。図より、U 値の増減により結晶磁気異方性エネルギー  $E_{MCA}$  に大きな依存性があることが分かった。U の値が 4 eV のとき、 $E_{MCA}$  の値は最も低く磁化容易軸を表していたのに対して、U の値が 0 eV から 2 eV の範囲では  $E_{MCA}$  の符号が変わり [111] 方向で磁化困難軸をもつことが分かった。また、U 値が小さくなればなるほど、[111] 及び [110] 方向における  $E_{MCA}$  の差が大きくなることが確認できる。このことから、NiMgO の結晶磁気異方性エネルギーを計算するにあたり、+U 法を用いて補正する必要性が十分にあることが示唆された。

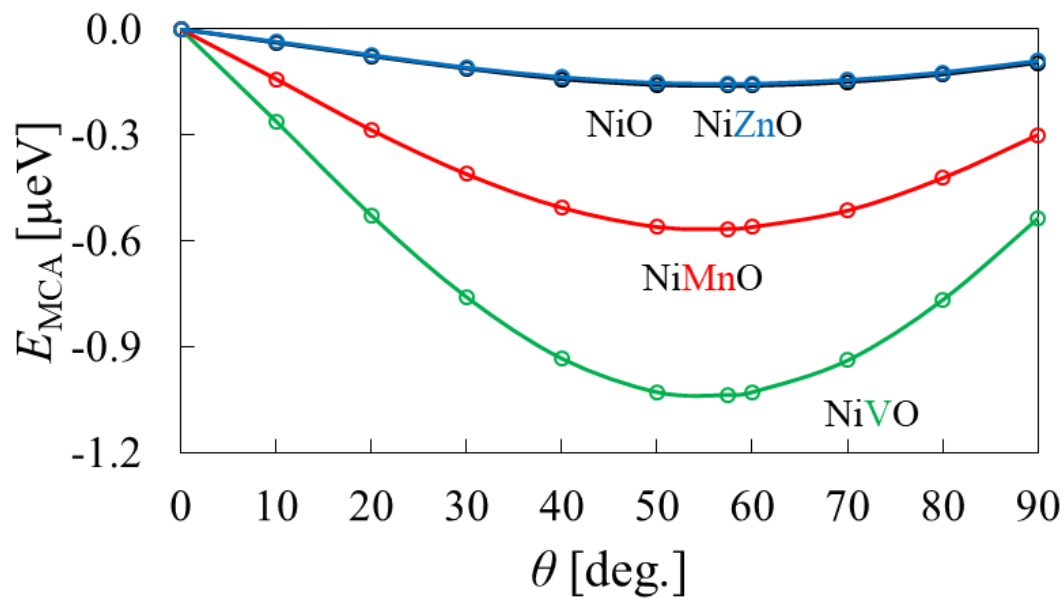
(a) NiO, NiLiO, NiNaO



(b) NiO, NiBeO, NiMgO



(c) NiO, NiZnO, NiMnO, NiVO



(d) NiO, NiCuO, NiScO, NiCoO, NiCrO, NiFeO

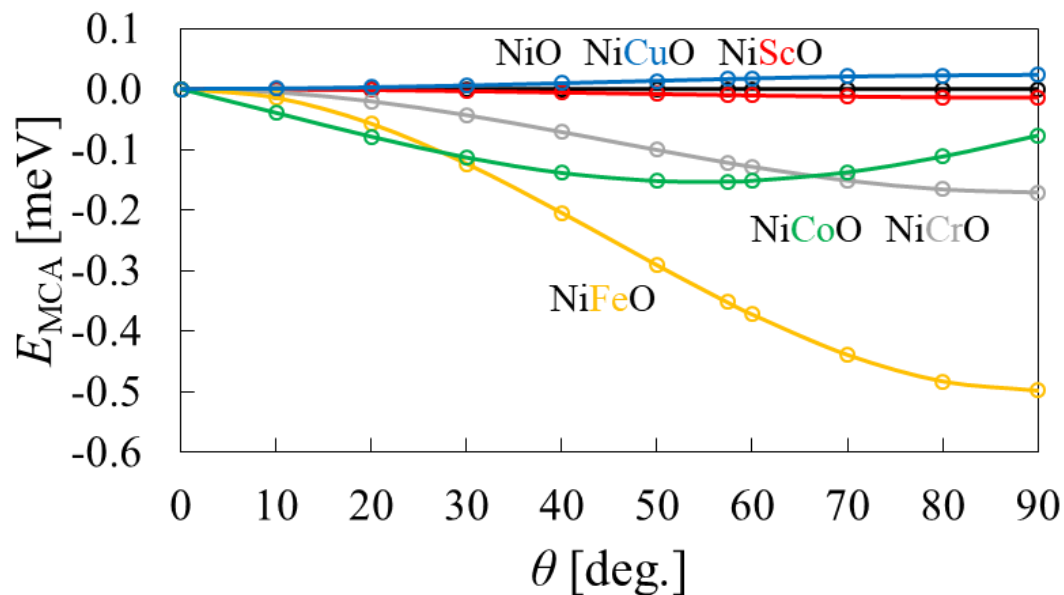


図 5.9 NiXO における[001]方向から[110]方向までの結晶磁気異方性エネルギー  $E_{MCA}$

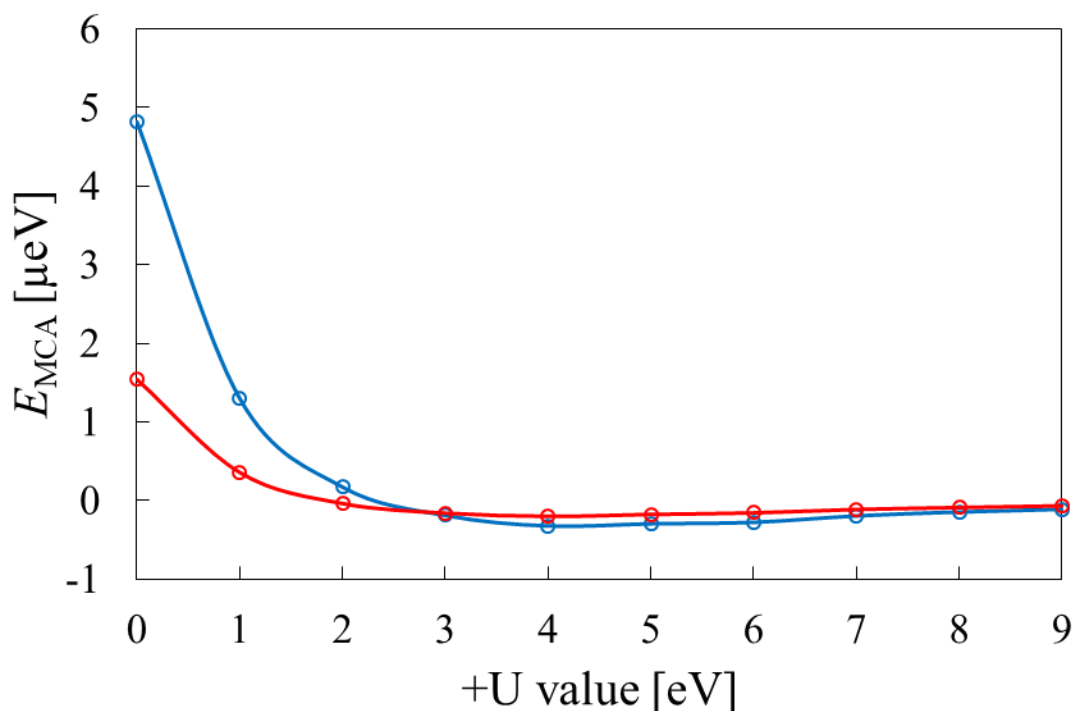


図 5.10 NiMgO の[111] (青の実線) 及び[110] (赤の実線) 方向における結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$ の U 値依存性。

図 5.11 は NiMnO の[111]方向における結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$ の組成比依存性を表した図である。図を見てわかる通り、第一原理計算を用いて結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$ における組成比依存性の相関関係を正確に把握することは困難である。この理由は大きく 2 つある。1 つ目は、NiO という系において結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$ の値が非常に微小の値を取るためである。したがって、正確な結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$ を計算するためにはより多くの  $k$  点数必要になり、現在の数値計算では限界がある。2 つ目に、異なる組成比で計算する場合、様々な計算モデルを用意する必要があるためであり、それぞれに対して対称性を考慮して不純物を置換しなければならないためである。同じ組成比でも不純物を置換する位置によって結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$ が変化するため、本研究では  $\Gamma$  点に不純物を置換し対称性を考慮した。しかし、実験結果[124]と比較すると、同様の傾向及び近い値を得ることができた。

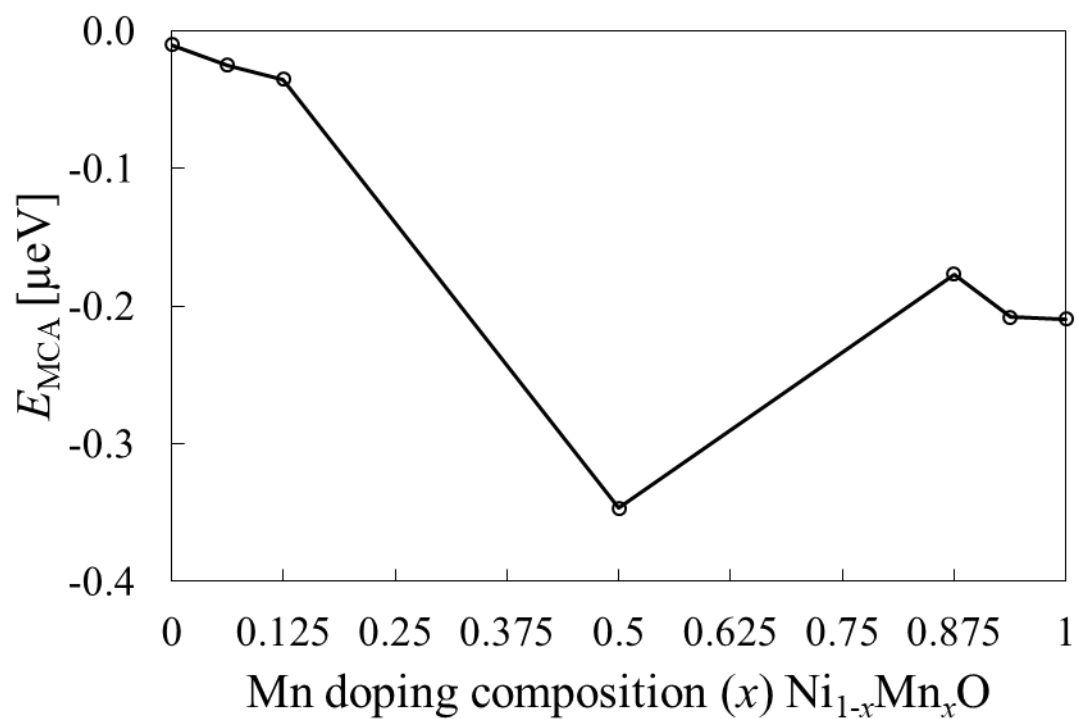


図 5.11 NiMnO の[111]方向における結晶磁気異方性エネルギー $E_{MCA}$ の組成比依存性。

### 5.2.4 転移温度

ここで、各 NiXO における転移温度、つまりネール温度について述べる。第 4 章の純 NiO と同様に、交換相互作用力を用いて、3 次元の立方格子 ( $40 \times 40 \times 40$ ) について xyz 方向に周期境界条件を採用し、ハイゼンベルグモデルを用いてモンテカルロシミュレーションを行った。なお、本研究ではメトロポリスモンテカルロ法を採用した。

図 5.12 にモンテカルロシミュレーションにより計算された、各 NiXO における転移温度の計算結果を示す。図から見てわかる通り、NiO に不純物をドーピングすることにより転移温度が減少することが確認された。特に、1 価の陽イオンである Li 及び Na をドーピングした場合は著しく減少した。これは Li や Na をドーピングした際の系では、交換相互作用力が著しく減少していることに直接関係している。また、2 価の陽イオンでは、Be 及び Mg ドープともに同じような値をとった。こちらも同様に、交換相互作用力が純 NiO と比較して減少していることに直接関係している。また 3d 金属原子をドーピングした場合、Sc 及び V、Cr においては 2 価の陽イオン原子よりも減少する結果となった。また、Fe 及び Cu、Zn はそれぞれ同じような値をとり、Mn をドーピングした場合は 300 K を超える転移温度を確認した。結果として、1 価の陽イオン及び 2 価の陽イオンはそれぞれ同じような傾向を確認できたが、3d 金属原子をドーピングした場合は原子種に大きく依存した。

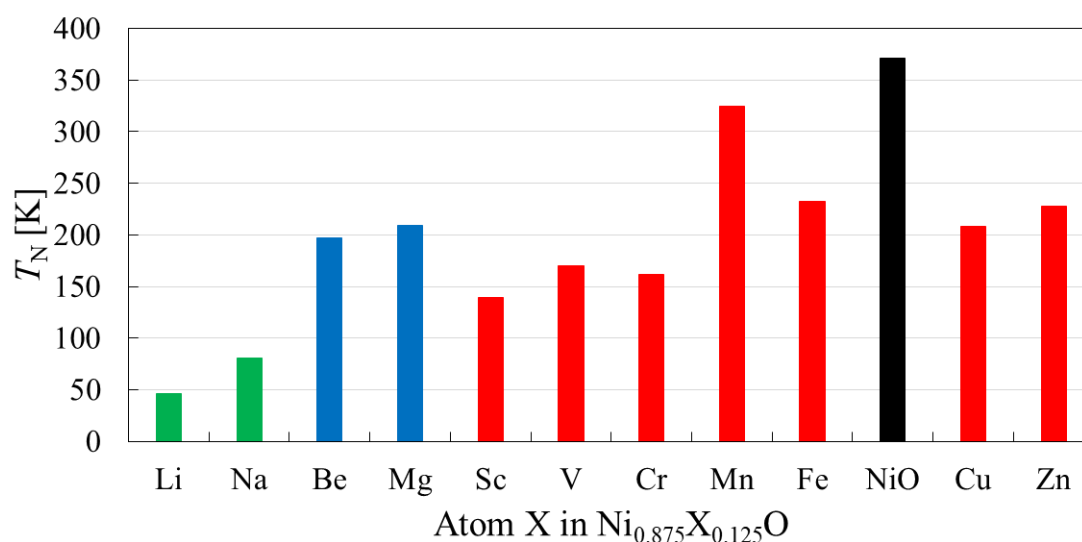


図 5.12 モンテカルロシミュレーションにより計算された、各 NiXO における転移温度[K]。



表 5.5 純 NiO 及び NiLiO、NiMgO、NiMnO における転移温度の計算結果及び実験値。  $T_N/T_N^{\text{NiO}}$  は各系と純 NiO の比率を表す。

$\text{Ni}_{0.875}\text{X}_{0.125}\text{O}$	This work		Experiment	
	$T_N$ [K]	$T_N/T_N^{\text{NiO}}$	$T_N$ [K]	$T_N/T_N^{\text{NiO}}$
NiO	371	1.00	523	1.00
NiLiO	46	0.12	510 <sup>[29]</sup> (Li <sub>0.1</sub> )	0.98
			208 <sup>[125]</sup> (Li <sub>0.3</sub> )	0.40
NiMgO	209	0.56	470 <sup>[29]</sup> (Mg <sub>0.08</sub> )	0.90
NiMnO	325	0.88	520 <sup>[29]</sup> (Mn <sub>0.1</sub> )	0.99

表 5.5 より実験結果においても、NiO に不純物をドーピングした場合、転移温度が減少していることが確認されている。これらの傾向は、第一原理計算と等しい。しかし、比率  $T_N/T_N^{\text{NiO}}$  においては、計算結果と実験結果で大きく異なる値を示した。これは、モンテカルロシミュレーションを用いた第一原理計算では、各系における転移温度が過小評価されていることを示唆している。

図 5.13 は純 NiO 及び NiMgO における転移温度の U 値依存性を表した図である。Ni に対する U の値を 0 eV から 9 eV の範囲で交換相互作用力 (図 4.3 (b)及び図 5.8 (b)を参照) を計算し、モンテカルロシミュレーションを用いて転移温度を計算した。図より、転移温度と U 値の間に一定の比例関係があることが確認できる。純 NiO においては、U 値の変化に対して著しく変化し、U の値が 0 eV の場合と 9 eV の場合では約 100 K の差がある。一方で、NiMgO では約 50 K の差があった。

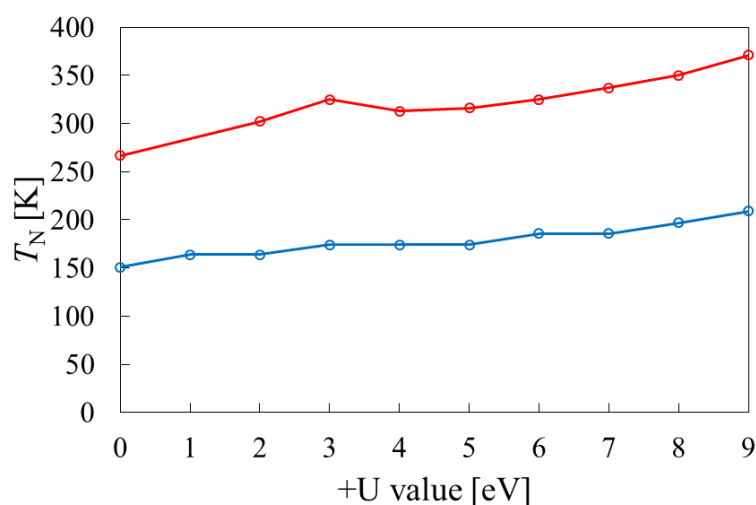


図 5.13 モンテカルロシミュレーションにより計算された、純 NiO (赤の実線) 及び NiMgO (青の実線) における転移温度の U 値依存性。

### 5.3 おわりに

本章では、バルクでの不純物ドーピング NiO を第一原理計算により電子構造及び磁気的性質について述べた。第3章で計算した3d金属原子に対する有効オンサイトクーロン相互作用パラメータを用いて、電子強相関効果を補正し、各 NiXO の磁性に対する電子強相関効果の影響を調べた。

まず、NiXO の計算モデルについて、第一原理計算 (GGA+U) による結果を用いて得られた全エネルギーの結果をマーンハンの状態方式でフィッティングさせた後、格子定数を計算した。次に、各3d金属原子の磁気モーメントを GGA+U に基づく DFT で計算した。さらに、各 NiXO に対する不純物の局所状態密度を計算し、電子構造について詳しく述べた。

5.2.2 では、全エネルギーを用いて各 NiXO における交換相互作用力  $J_1^{\text{Ni-Ni}}$  及び  $J_1^{\text{Ni-X}}$ 、 $J_2^{\text{Ni-Ni}}$ 、 $J_2^{\text{Ni-X}}$  を計算した。ここでは、1 価の陽イオンドーピング及び 2 価の陽イオンドーピング、3d金属原子ドーピングによる役割の違いについて詳しく述べた。加えて、ドーパントの局所状態密度と併せて議論した。

次に、5.2.3 では各 NiXO の結晶磁気異方性エネルギー  $E_{\text{MCA}}$  を計算した。結晶磁気異方性エネルギー  $E_{\text{MCA}}$  はドーパントに大きく依存し、非磁性元素及び磁性元素ドーピングによる物性の違いを解明するには至らなかった。しかし、NiMnO における計算結果は実験結果の傾向を捉え、かつ結晶磁気異方性エネルギー  $E_{\text{MCA}}$  の値もほぼ近い値を得ることができた。

最後に、モンテカルロシミュレーションにより、各 NiXO における転移温度を計算した。計算結果の転移温度は実験値と比較すると小さい値を得たが、不純物をドーピングすることにより転移温度が減少する傾向をとらえることができた。

本章では各 NiXO における電子構造及び磁気的性質について、第一原理計算を用いてそれぞれのドーパントの役割について詳しく述べた。また、U 値依存性や実験値比較などについても触れた。

## 第6章 結論

---

不純物ドーピング反強磁性 NiO は現在様々なスピントロニクス分野及びオプトエレクトロニクス分野において非常に期待されている p 型半導体のうちの 1 つである。バンドギャップの大きな NiO に対して、不純物をドーピングすることにより効果的にバンドギャップを制御することができる。これは逆ペロブスカイト太陽電池におけるホール伝導度及び電気伝導度をコントロールし、熱電変換効率の高い新たな太陽電池として非常に期待されている。この逆ペロブスカイト太陽電池に対する不純物ドーパントの候補は多く、中でも Cu や Ag、Co、Zn、Li はホール伝導度を大きく高めると報告されている。加えて、不純物ドーピング NiO では磁気共鳴周波数を効果的に調整及び制御することが可能である。反強磁性体である NiO の磁気共鳴周波数はテラヘルツ帯を有し、来る 6G 技術に必要な高周波数を叶える、重要な物質の 1 つであることは間違いない。京都大学化学研究所の森山先生が報告した実験論文によると、非磁性元素及び磁性元素をドーピングすることにより、異なる周波数帯を表し、磁気共鳴周波数を容易に制御することが可能である。また、不純物ドーパントの組成比にも大きく依存することがわかっている。したがって、純 NiO はバンドギャップの大きな絶縁体を示すが、不純物をドーピングすることにより p 型半導体としての性質を持ち、様々な分野でこれからの産業技術に大きく活用される可能性がある。

本研究では、第一原理計算を用いて不純物ドーピング反強磁性 NiO に対する不純物ドーパントの役割を解明することが目的であった。特に、交換相互作用力及び結晶磁気異方性、転移温度といった物性に着目し研究を行った。以下、本論文の概略を示す。

第 2 章では、本論文で扱った第一原理計算手法の密度汎関数理論、局所密度近似及び一般化勾配近似、第一原理 FLAPW 法について記述した。さらに、有効オンサイトクーロン相互作用パラメータ  $U_{\text{eff}}$  を FLAPW 法により導出する方法を併せて記述した。加えて、本研究テーマである、結晶磁気異方性を計算するにあたってスピン軌道相互作用について説明し、2.7 の交換相互作用力では 2 種類の交換相互作用力に触れた。また、第一原理 FLAPW 法により計算された全エネルギーを用いてハイゼンベルグハミルトニアンにフィッティングすることで交換相互作用力計算する過程を詳しく記述し、非磁性元素及び磁性元素をドーピングした場合の交換相互作用力の導出過程の開発を行った。さらに、転移温度の計算に必要なモンテカルロシミュレーションの 1 種であるメトロポリスモンテカルロ法について説明した。

第 3 章では、3d 金属原子である Sc 及び Ti、V、Cr、Cu、Zn の有効オンサイトクーロン相互作用パラメータ  $U_{\text{eff}}$  を計算した。結果的に 3d 電子数と U 値の間に相関関

係は確認できなかった。また、今回計算した  $3d$  金属原子の価数はそれぞれ異なっている ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ )。  $\text{Ni}^{2+}$  と同じ価数の  $3d$  金属原子の  $U_{\text{eff}}$  を計算することもまた、機会があれば研究していきたい。

第 4 章では、純  $\text{NiO}$  における電子構造及び磁氣的性質を第一原理計算により解析した。電子構造を把握するために、構造最適化から格子定数を決定し、磁気モーメントやバンド構造、状態密度を計算した。格子定数及びバンドギャップは実験結果と一致した。また、純  $\text{NiO}$  の交換相互作用力を計算し、他の第一原理研究結果と一致した。加えて、バルクでの結晶磁気異方性エネルギーの計算の難しさ及び  $\text{NiO}$  の磁気双極子相互作用に触れて議論した。また  $U$  値の必要性を示唆した。最後に転移温度の計算では、得られた交換相互作用力を用いてモンテカルロシミュレーションが正常に動作したことを確認した。計算された純  $\text{NiO}$  の転移温度は実験結果と比較すると過小評価されたことが分かった。

第 5 章では、不純物ドーパ  $\text{NiO}$  における第一原理計算解析と題して、3 種の不純物ドーパントを同条件下で置換した。この章では交換相互作用力及び結晶磁気異方性エネルギー、転移温度をそれぞれ計算し、不純物ドーパントの役割をドーパントの局所状態密度と併せて詳しく議論した。  $\text{Li}$  や  $\text{Na}$  のような 1 価の陽イオンドーパでは、非磁性元素ドーパにより交換相互作用力が著しく減少した。  $\text{Ni}^{2+}$  と価数の異なる置換により系の電子ロスを引き起こし、隣接  $\text{Ni}$  原子間で二重交換相互作用が働いていることについて述べた。また、転移温度は大きく減少した。  $\text{Be}$  や  $\text{Mg}$  のような 2 価の陽イオンドーパでは、同じく非磁性元素ドーパにより交換相互作用力が減少した。しかし、  $\text{Ni}^{2+}$  と価数の同じ置換により、1 価の陽イオンドーパと比較すると、系全体の電子ロスの影響は小さく、大きな機構変動はなかった。結晶磁気異方性エネルギー及び転移温度がともに、純  $\text{NiO}$  と比較して大きく変化しなかったことが根拠としてあげられる。  $3d$  金属原子ドーパでは、ドーパントに大きく依存した。本研究では、特に  $3d$  電子数に着目し、交換相互作用力は一定の相関関係をつかめることができた。また、それぞれの系に対する  $3d$  金属原子の局所状態密度を計算し、  $\text{NiXO}$  における電子状態を解析することができた。結晶磁気異方性エネルギーに関してはドーパントの依存性を解析することは困難であった。しかし、転移温度においては実験結果と傾向を大まかにとらえることができ、全体として計算モデルの妥当性を確認することができた。

以上、本論文では第一原理 FLAPW 法による不純物ドーパ  $\text{NiO}$  の電子構造及び磁氣的性質、各種物性値を解析した。強相関電子系物質における不純物ドーパントの置換に成功し、ドーパントが系に寄与する役割を解明することができた。本研究は更なるドーパントの候補や様々な物性解析を可能にすることができるものである。

## 謝辞

---

本修士論文は、筆者が三重大学大学院工学研究科物理工学専攻博士前期課程において、ナノデザイン研究室において行った研究成果をまとめたものである。

本研究に関して多くのご支援とご指導を賜りました、指導教官である三重大学大学院工学研究科物理工学専攻 中村浩次教授ならびに伊藤智徳氏、秋山亨准教授に心より感謝を申し上げます。中村浩次教授には、国内学会や国際学会をはじめ、卒業研究や進路相談、講義、講習会、学術論文添削、海外留学など、多大なご支援のもと多岐にわたる経験の機会を与えてくださり、重ねて感謝いたします。

三重大学大学院工学研究科物理工学専攻 佐野和博教授、内海裕洋准教授には、本論文の審査をして頂き、貴重なご指導及び御助言を下さりました。謹んで感謝いたします。

インドネシア、バンドン工科大学の Abdul Muizz Tri Pradipto 氏には筆者が学部 4 年生時より、研究活動及び専門英語の講義、留学時の講習会などで、大変お世話になりましたこと、感謝申し上げます。

京都大学化学研究所 森山貴広准教授には、貴重な研究テーマの立ち上げから、学会等でのご指導を賜りました。心より感謝いたします。

大阪大学 小口多美夫教授ならびに研究室所属の方々には、合同研究会に招待していただき、また研究内容に関する議論だけでなく、様々な場面で親睦を深める機会を与えてくださりましたこと、感謝致しております。

Muhammad Arifin 博士には、研究活動に励む際や海外留学や異文化交流において、私を大きく成長させてくださりました。心より、感謝の意を表します。

中島弘貴さん、加藤夕奈さんには、私の研究の進捗状況を日ごろから気にかけてくださり、お忙しい中でも私の疑問に親身に応えてくださりました。加えて、海外留学においても多くの経験の機会を与えてくださりました。心より深く感謝いたします。

同期である清水紀志さん、白木智哉さん、永井勝也さん、永戸優大さんには、進捗ミーティングやグループミーティング、講義での課題に取り組む中で、多くの議論をさせていただきました。

ご指導頂きました当研究室の皆様は改めて深く御礼申し上げます。

研究活動や学生生活での様々な事務手続きにおいて、大変お世話になりました三重大学工学部物理工学科事務室 岩野晴美氏、三重大学研究科チーム 学務及び総務の皆様に深く感謝致します。

インドネシア、バンドン工科大学(ITB) Agustinus Agung Nugroho 教授ならびに研究室所属の皆様には、インドネシアでの滞在の際、快く研究室にお迎えくださいました。滞在中、皆様には大変お世話になり、研究に関する議論、研究室ミーティング、語学、異文化交流を通して貴重な期間を過ごさせていただきました。厚く御礼申し上げます。Solo での ICMIA2019 に招待していただきましたこと、重ねて感謝いたします。

インドネシア、インドネシア科学院(LIPI) Dedi M. T.氏ならびに研究室所属の皆様には、私に実験研究活動の機会を与えてくださり、大変お世話になりました。深く感謝致します。また、当研究室との共同研究提携を始め、SAKURA Exchange Program にご参加いただきましたこと重ねて感謝いたします。

最後に、今までの私の人生の選択を全て肯定して下さり、多大な経済面の援助のみならず、現在に至るまであたたかく見守って下さった両親に深く感謝の意を表します。

宮前 和弥

## 参考文献

---

- [1] W. Stallings, “Foundations of Modern Networking: SDN, NFV, QoE, IoT, and Cloud”, Addison-Wesley Professional, ISBN 0134175395 (2015).
- [2] J. Walowski and M. Münzenberg, Perspective: Ultrafast magnetism and THz spintronics, *J. Appl. Phys.* **120**, 140901 (2016).
- [3] D. M. Mittleman, Perspective: Terahertz science and technology, *J. Appl. Phys.* **122**, 230901 (2017).
- [4] A. N. Yusoff, M. H. Abdullah, S. H. Ahmad, S. F. Jusoh, A. A. Mansor, and S. A. A. Hamid, Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers, *J. Appl. Phys.* **92**, 876 (2002).
- [5] K. David and H. Berndt, 6G vision and requirements, *IEEE Veh. Technol. Mag.* **13**, 72 (2018).
- [6] T. Jungwirth, X. Marti, P. Wadley, and J. Wunderlich, Antiferromagnetic spintronics, *Nat. Nanotechnol.* **11**, 231 (2016).
- [7] V. Baltz, A. Manchon, M. Tsoi, T. Moriyama, T. Ono, and Y. Tserkovnyak, Antiferromagnetic spintronics, *Rev. Mod. Phys.* **90**, 015005 (2018).
- [8] T. Kampfrath, T. Jungwirth, V. Novák, P. Wadley, R. P. Campion, P. Kužel, T. Seifert, P. Nemeč, M. Baumgartner, Z. Kašpar, J. Sinova, P. Gambardella, J. Wunderlich, M. Müller, and K. Olejník, Terahertz electrical writing speed in an antiferromagnetic memory, *Sci. Adv.* **4**, eaar3566 (2018).
- [9] R. Cheng, D. Xiao, and A. Brataas, Terahertz Antiferromagnetic Spin Hall Nano-Oscillator, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 207603 (2016).
- [10] R. Khymyn, I. Lisenkov, V. Tiberkevich, B. A. Ivanov, and A. Slavin, Antiferromagnetic THz-frequency Josephson-like oscillator driven by spin current, *Sci. Rep.* **7**, 43705 (2017).
- [11] M. van Veenendaal, Competition between screening channels in core-level x-ray photoemission as a probe of changes in the ground-state properties of transition-metal compounds, *Phys. Rev. B* **74**, 085118 (2006).

- [12] M. Taguchi, M. Matsunami, Y. Ishida, R. Eguchi, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, and S. Shin, Revisiting the Valence-Band and Core-Level Photoemission Spectra of NiO, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 206401 (2008).
- [13] N. F. Mott, The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals, *Proc. Phys. Soc. London, Sect. A* **62**, 416 (1949).
- [14] J. Hubbard, Electron correlations in narrow energy bands, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **276**, 238 (1963).
- [15] M. Tinkham, Far infrared spectra of magnetic materials, *J. Appl. Phys.* **33**, 1248 (1962).
- [16] A. Sievers and M. Tinkham, Far infrared antiferromagnetic resonance in MnO and NiO, *Phys. Rev.* **129**, 1566 (1963).
- [17] M. T. Hutchings and E. J. Samuelsen, Measurement of spinwave dispersion in NiO by inelastic neutron scattering and its relation to magnetic properties, *Phys. Rev. B* **6**, 3447 (1972).
- [18] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J.W. Allen, Band Gaps and Electronic Structure of Transition-Metal Compounds, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [19] T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, and T. Ono, Intrinsic and extrinsic antiferromagnetic damping in NiO, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 051402 (2019).
- [20] T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, Y. Tserkovnyak, and T. Ono, Enhanced antiferromagnetic resonance linewidth in NiO/Pt and NiO/Pd, *Phys. Rev. B* **101**, 060402 (2020).
- [21] P. W. Anderson, Generalizations of the Weiss molecular field theory of antiferromagnetism, *Phys. Rev.* **79**, 705 (1950).
- [22] S. Hüfner, Electronic structure of NiO and related 3*d*-transitionmetal compounds, *Adv. Phys.* **43**, 183 (1994).
- [23] Michael D. Irwin, D. Bruce Buchholz, Alexander W. Hains, Robert P. H. Chang, and Tobin J. Marks, p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells, *PNAS* **105**, 2783 (2008).
- [24] H. Ohta, M. Hirano, K. Nakahara, H. Maruta, T. Tanabe, M. Kamiya, T. Kamiya, and H. Hosono, Fabrication and photoresponse of a pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO and, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1029 (2003).



- [25] J. B. Goodenough, D. G. Wickham, and W. J. Croft, Some magnetic and crystallographic properties of the system  $\text{Li}^+_x\text{Ni}^{2+}_{1-2x}\text{Ni}^{3+}_x\text{O}$ , *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 107 (1958).
- [26] J. Y. Zhang, W. W. Li, R. L. Z. Hoye, J. L. MacManus-Driscoll, M. Budde, O. Bierwagen, L. Wang, Y. Du, M. J. Wahila, L. F. J. Piper, T.-L. Lee, H. J. Edwards, V. R. Dhanakg, and K. H. L. Zhang, Electronic and transport properties of Li-doped NiO epitaxial thin films, *J. Mater. Chem. C* **6**, 2275 (2018).
- [27] R. C. Boutwell, M. Wei, A. Scheurer, J. W. Mares, and W. V. Schoenfeld, Optical and structural properties of NiMgO thin films formed by sol-gel spin coating, *Thin Solid Films* **520**, 4302 (2012).
- [28] Y. Chen, O. Sakata, R. Yamauchi, A. Yang, L. S. R. Kumara, C. Song, N. Palina, M. Taguchi, T. Ina, Y. Katsuya, H. Daimon, A. Matsuda, and M. Yoshimoto, Lattice distortion and electronic structure of magnesium-doped nickel oxide epitaxial thin films, *Phys. Rev. B* **95**, 245301 (2017).
- [29] T. Moriyama, K. Hayashi, K. Yamada, M. Shima, Y. Ohya, and T. Ono, *Phys. Rev. Materials* **4**, 074402 (2020).
- [30] C. Kittel, Theory of antiferromagnetic resonance, *Phys. Rev.* **82**, 565 (1951).
- [31] T. Nagamiya, Theory of antiferromagnetism and antiferromagnetic resonance absorption, *Prog. Theoret. Phys. (Kyoto)* **6**, 342 (1951).
- [32] C. Kittel, On the theory of ferromagnetic resonance absorption, *Phys. Rev.* **73**, 155 (1948).
- [33] T. Kampfrath, A. Sell, G. Klatt, A. Pashkin, S. Meahrlein, T. Dekorsy, M. Wolf, M. Fiebig, A. Leitenstorfer, and R. Huber, Coherent terahertz control of antiferromagnetic spin waves, *Nat. Photon.* **5**, 31 (2011).
- [34] T. Satoh, S.-J. Cho, R. Iida, T. Shimura, K. Kuroda, H. Ueda, Y. Ueda, B. A. Ivanov, F. Nori, and M. Fiebig, Spin Oscillations in Antiferromagnetic NiO Triggered by Circularly Polarized Light, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 077402 (2010).
- [35] Goodenough J B 1963 *Magnetism and the Chemical Bond* (New York: Interscience)
- [36] Gubanov V A, Liechtenstein A I and Postnikov A V 2012 *Magnetism and the Electronic Structure of Crystals* (Berlin: Springer)
- [37] Khomskii D I 2014 *Transition Metal Compounds* (Cambridge: Cambridge University Press)

- [38] Mott N F 1974 *Metal-Insulator Transitions* (London: Taylor and Francis)
- [39] Imada M, Fujimori A and Tokura Y 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039–263
- [40] Vonsovskii S V 1974 *Magnetism* (New York: Wiley)
- [41] Kei Y 1996 *Theory of Magnetism* (Berlin: Springer)
- [42] White R M 2007 *Quantum Theory of Magnetism* (Berlin: Springer)
- [43] Lichtenstein A I, Katsnelson M I and Gubanov V A 1984 *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** L125–8
- [44] Lichtenstein A I, Katsnelson M I, Antropov V P and Gubanov V A 1987 *J. Magn. Magn. Mater.* **67** 65–74
- [45] Katsnelson M I and Lichtenstein A I 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8906–12
- [46] Pajda M, Kudrnovský J, Turek I, Drchal V and Bruno P 2001 *Phys. Rev. B* **64** 174402
- [47] Turek I, Kudrnovský J, Drchal V and Bruno P 2006 *Phil. Mag.* **86** 1713–52
- [48] Katsnelson M I, Irkhin V Y, Chioncel L, Lichtenstein A I and De Groot R A 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 315–78
- [49] Sato K *et al* 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1633–90
- [50] Ebert H, Ködderitzsch D and Minár J 2011 *Rep. Prog. Phys.* **74** 096501
- [51] R. Lognemann, A. N. Rudenko, M. I. Katsnelson, and A. Kirilyuk, *J. Phys. Condens. Matter* **29** 335801 (2017).
- [52] E. Schrödinger, *Phys. Rev.* **28**, 1049 (1926).
- [53] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. A* **117**, 610 (1928).
- [54] F. Bloch, *Z. Physik* **52**, 555 (1928).
- [55] E. Wigner and F. Seitz, *Phys. Rev.* **43**, 804 (1933).
- [56] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [57] J. Korricga, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [58] W. Kohn and N. Rostoker, *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).
- [59] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).

- [60] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [61] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [62] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [63] L. Hedin and B. I. Lundqvist, J. Phys. C **4**, 2064 (1971).
- [64] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
- [65] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **26**, 4571 (1982).
- [66] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
- [67] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. Rozenberg, Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).
- [68] O. Gunnarson, B. I. Lundqvist, and S. Lundqvist, Solid State Commun. **11**, 149 (1972).
- [69] U. von Barth and L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
- [70] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [71] J. P. Perdew, *Electronic Structure of Solids 1991*, vol. 11 (Akademie Verlag, Berlin, 1991).
- [72] C. Bowen, G. Sugiyama, and B. J. Alder, Phys. Rev. B **50**, 14838 (1994).
- [73] S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, Phys. Rev. Lett. **75**, 689 (1995).
- [74] T. Loucks and J. C. Slater, Phys. Today **20** (11), 92 (1967).
- [75] O. K. Andersen, Phys. Rev. **12** 3060 (1975).
- [76] M. Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433 (1981).
- [77] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, Wiley, New York, 3rd edition (1999).
- [78] J. Hubbard, Proc. R. Soc. Lond. A **276**, 238 (1963).
- [79] J. Hubbard, Proc. R. Soc. Lond. A **277**, 237 (1964).
- [80] J. Hubbard, Proc. R. Soc. Lond. A **281**, 401 (1964).
- [81] J. Hubbard, Proc. R. Soc. Lond. A **285**, 542 (1965).
- [82] J. Hubbard, Proc. R. Soc. Lond. A **296**, 82 (1967).
- [83] J. Hubbard, Proc. R. Soc. Lond. A **296**, 100 (1967).

- [84] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B **44**, 943 (1991).
- [85] P. W. Anderson, Phys. Rev. **124**, 41 (1961).
- [86] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, Phys. Rev. B **52**, R5467 (1995).
- [87] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [88] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, Phys. Rev. B **71**, 035105 (2005).
- [89] W. E. Pickett, S. C. Erwin, and E. C. Ethridge, Phys. Rev. B **58**, 1201 (1998).
- [90] K. Nawa, T. Akiyama, T. Ito, K. Nakamura, T. Oguchi, and M. Weinert, Phys. Rev. B **97**, 035117 (2018).
- [91] H. Brooks, Phys. Rev. **58**, 909 (1940).
- [92] G. C. Fletcher, Proc. R. Soc. Lond. A **67**, 505 (1954).
- [93] P. Bruno, Phys. Rev. B **39**, 865 (1989).
- [94] P. Bruno and J. P. Renard, Appl. Phys. A **49**, 499 (1989).
- [95] M. Weinert, R. E. Watson, and J. W. Davenport, Phys. Rev. B **32**, 2115 (1985).
- [96] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, and M. F. H. Schuurmans, Phys. Rev. B **41**, 11919 (1990).
- [97] C. Li, A. J. Freeman, H. J. F. Jansen, and C. L. Fu, Phys. Rev. B **42**, 5433 (1990).
- [98] D. J. Griffiths, “*Introduction to Quantum Mechanics*” (Second ed.), Pearson Prentice Hall, pp. 207-210, ISBN 978-0131118928 (2004).
- [99] W. Heisenberg, Zeitschrift für Physik, **38**, 411-426 (1926).
- [100] P. A. M. Dirac, “*On the Theory of Quantum Mechanics*”, Proceedings of the Royal Society of London, Series A **112**, 661-677 (1926).
- [101] H. A. Kramers, Physica, **1** 182 (1934).
- [102] P. W. Anderson, Phys. Rev. **79** 350 (1950).
- [103] 金森順次郎, “新物理学シリーズ 7 磁性”, 培風館 (1969).
- [104] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [105] M. Azhar and M. Mostovoy, Phys. Rev. Lett. **118**, 027203 (2017).
- [106] P. –G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960).

- [107] T. Archer, C. D. Pemmaraju, and S. Sanvito, *Phys. Rev. B* **84**, 115114 (2011).
- [108] R. Logemann, A. N. Rudenko, M. I. Katsnelson, and A. Kirilyuk, *J. Phys: Condens. Matter* **29** (2017) 335801.
- [109] D. P. Landau and K. Binder, “*A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*”, (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [110] K. Nawa, T. Akiyama, T. Ito, and K. Nakamura, *Phys. Rev. B* **97**, 035117 (2018).
- [111] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs, and A. P. Sutton, *Phys. Rev. B* **56**, 4900 (1997).
- [112] A. K. Cheetham and D. A. O. Hope, *Phys. Rev. B* **27**, 6964 (1983).
- [113] Y. M. Ksendzov and I. A. Drabkin, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* **7**, 1884 (1965).
- [114] R. Shanker and R. A. Singh, *Phys. Rev. B* **7** 5000–5 (1973).
- [115] M. T. Hutchings and E. J. Samuelsen, *Phys. Rev. B* **6** 3447–61 (1972).
- [116] W. B. Zhang, Y. L. Hu, K. L. Han and B. Y. Tang, *Phys. Rev. B* **74** 054421 (2006).
- [117] D. M. Korotin, V. V. Mazurenko, V. I. Anisimov and S. V. Streltsov, *Phys. Rev. B* **91** 224405 (2015).
- [118] I. P. R. Moreira, F. Illas and R. L. Martin, *Phys. Rev. B* **65** 155102 (2002).
- [119] G. Fischer, M. Däne, A. Ernst, P. Bruno, M. Lueders, Z. Szotek, W. Temmerman and W. Hergert, *Phys. Rev. B* **80** 014408 (2009).
- [120] Y. O. Kvashnin, O. Grånäs, I. Di Marco, M. I. Katsnelson, A. I. Liechtenstein and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **91** 125133 (2015).
- [121] P. Gopal, R. De Gennaro, M. S. Gusmao, R. A. Orabi, H. Wang, S. Curtarolo, M. Fornari, and M. B. Nardelli, *J. Phys. Condens. Matter* **29** 444003 (2017).
- [122] S. Layek and H. C. Verma, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 397 (2016) 73-78.
- [123] S. Thota, J. H. Shim, and M. S. Seehra, *J. Appl. Phys.* **114**, 214307 (2013).
- [124] S. Layek and H. C. Verma, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 397 (2016) 73-78.
- [125] A. Bajpai and A. Banerjee, *Phys. Rev. B* **55**, 12439 (1997).