

強磁性半導体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の相安定性
に関する理論的研究

平成 18 年 度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 物理工学専攻

波多野 圭 史

修士論文

強磁性半導体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の相安定性
に関する理論的研究



平成 18 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 物理工学専攻

波多野 圭史

目次

第1章 序論	3
1.1 背景と目的	3
1.2 希薄磁性半導体(Diluted Magnetic Semiconductor)について	7
1.2.1 はじめに	7
1.2.2 DMS の相互作用	7
1.2.3 エピタキシャル成長	8
1.2.4 DMS における構造と電子状態	9
1.3 相安定性について	12
第2章 第一原理 FLAPW 法	13
2.1 はじめに	13
2.2 密度汎関数理論(LDA)	13
2.2.1 Hohenberg-Kohnの定理	13
2.2.2 Kohn-Sham方程式	14
2.2.3 局所密度近似	16
2.2.4 局所スピン密度近似	17
2.3 一般化密度勾配近似(GGA)	18
2.4 クーロン相互作用(LDA+U)	20
2.5 FLAPW 法	21
2.6 おわりに	23
第3章 第一原理法による規則構造の全エネルギー計算	24
3.1 はじめに	24
3.2 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ における閃亜鉛鉱構造のモデル	24
3.3 LDA,GGA,LDA+U における計算結果	27
3.3.1 LDA の計算結果	27
3.3.2 GGA の計算結果	30
3.3.3 LDA+U の計算結果	33
3.4 おわりに	36
第4章 クラスタ展開法による固溶体の解析	37
4.1 はじめに	37
4.2 クラスタ展開法 (CE法)	37
4.3 有効多体相互作用	44
4.4 固溶体の格子定数と過剰エネルギー	46

4.4 おわりに	49
第5章 モンテカルロ法による状態図	50
5.1 はじめに	50
5.2 有効多体相互作用エネルギーとケミカルポテンシャル	50
5.3 モンテカルロ法	50
5.3.1 メトロポリスモンテカルロ法	50
5.4 計算方法	52
5.4.1 計算モデル	52
5.4.2 モンテカルロシミュレーションのアルゴリズム	52
5.5 結果と考察	54
5.5.1 Mn substitutional における状態図	54
5.5.2 格子定数の温度依存性	58
5.6 おわりに	59
第6章 結論	60
参考文献	61
謝辞	63

第1章 序論

1.1 背景と目的

情報産業を支える電子デバイスにおいて半導体と磁性体の果たす役割は必要不可欠なものである。半導体デバイスでは半導体中のキャリアの電荷を利用し情報の処理を行い、磁性体デバイスでは磁性体中のスピンを利用し情報の処理を行っている。さらに、半導体に磁性体を組み合わせた磁性半導体はスピントロニクス分野の応用のため大いに期待されている材料である[1]。近年、エピタキシャル成長の進歩によって自然界に存在しない超格子、ヘテロ構造、混晶の作製が可能となってきた。また、非磁性の半導体原子の一部を磁性原子で置換する希薄磁性半導体(Diluted Magnetic Semiconductors)においても熱平衡状態の固溶限度をはるかに超える混晶半導体を実現されるに至っている。しかし、Ⅲ-V族磁性半導体等で見られるようにキュリー温度が室温以下の温度であるため実用化に至るまでにはまだまだ時間を要する。このことが実現できれば、磁性原子のスピンを制御して磁気抵抗効果によって伝導が変化するような応用が可能である。最近では、トンネル磁気抵抗効果(TMR)を用いた不揮発性磁気メモリ(Magnetic Random Access Memory)など、磁性原子を注入したデバイスの開発も進み[2]、これは強磁性体のヒステリシス現象を利用したコンピュータ用メモリであり、不揮発、高速、低消費電力、低電圧駆動、高集積といったメモリに要求される特性を全て兼ね備えた次世代メモリであるため注目を浴びている。このように、磁性原子のスピンを扱うスピントロニクス分野はますます重要になってきている。

希薄磁性半導体できわめて重要なことは置換されたわずかな磁性原子のスピンが平行に揃い強磁性状態を示すことであるが、数%の希薄な磁性原子を含んだ状態では磁性原子の原子間距離は原子の大きさの2~3倍程度あるいはそれ以上であり、局在したスピンは互いに独立で向きはバラバラである。しかし、超交換相互作用によってキャリア(電子、ホール)を介して局在スピンが平行にならび全体として強磁性となることも考えられる[3]。強磁性半導体を得るためには磁性原子濃度がある程度多くする必要があるが、ある濃度を超えると磁性原子が置換固溶せずに析出してしまうようになり、本来の希薄磁性半導体の性質が得られない。磁性原子が固溶せず尚且つ強磁性を示す磁性原子が求められ、さまざまな磁性原子が用いられてきたが、その一つにⅢ-V族化合物半導体のGaAsにMn原子を固溶した $Ga_{1-x}Mn_xAs$ が挙げられる。

Ⅲ-V族化合物半導体のMn原子の固溶は、今日のところ分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy)法により約10%まで達成されている[4]。しかし、理論的観点からその固溶限にはまだ不明な点が多い。また、実験と理論で格子定数のMn組成依存性に矛盾が生じている。実験的に、Mn原子をGaAsにドーブさせたとき、 $Ga_{1-x}Mn_xAs$ の格子定数はVegard則に従って増大していることが観測されている[5]。一方、この格子定数の増加は局所密度近似(LDA)、一般化勾配近似(GGA)に基づいた第一原理計算からAs原子がGa原子のサイトを占有するアンチサイト欠陥やMn原子が格子間に侵入した侵入型固溶(図1-4,1-5)が原因である

と説明されており、Mn 置換型固溶(図 1-6)における $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の格子定数は GaAs より小さくなるとされてきた[6]。一方、最近の実験結果では、Mn 置換型固溶でも $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の格子定数は GaAs より大きくなったという報告もなされている[7]。また、フォトエミッションによる d 電子バンドの準位が実験と理論で一致していないことが示されており[8]、希薄磁性半導体である $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の理論計算による相安定性の議論は未だ不十分である。

本研究では、第一原理 FLAPW[9]法および Connolly-Williams によるクラスター展開法[10]を用いて閃亜鉛鉱型 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ における置換型固溶体の格子定数の組成依存性及び相安定性に関する理論的考察をした。第一原理計算 FLAPW 法には、LDA[11],GGA[12]及び電子相関を取り入れた LDA+U[13,14,15]を用いた。さらに、メトロポリスモンテカルロ法[16]を用いて温度・組成平衡状態図を作成し、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の相安定性を検討した。

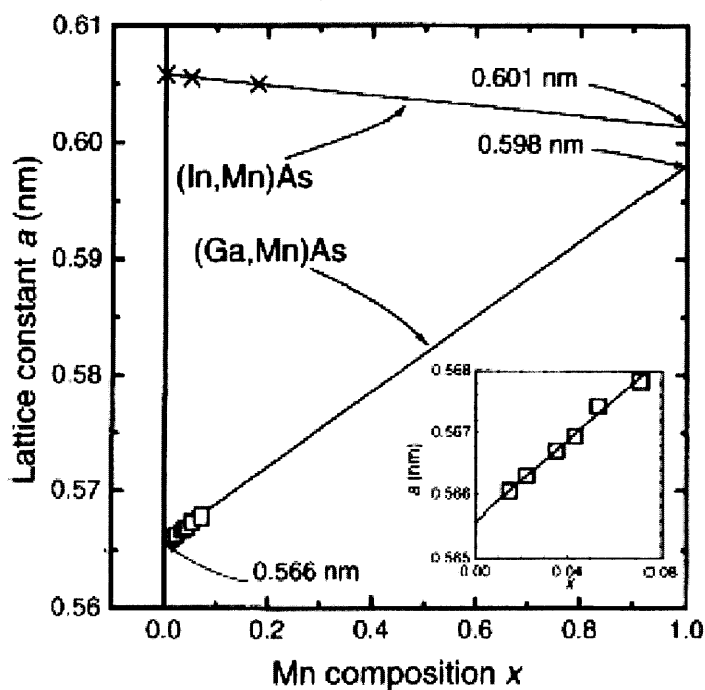


図 1-1.室温の X 線回折による $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 格子定数[4]

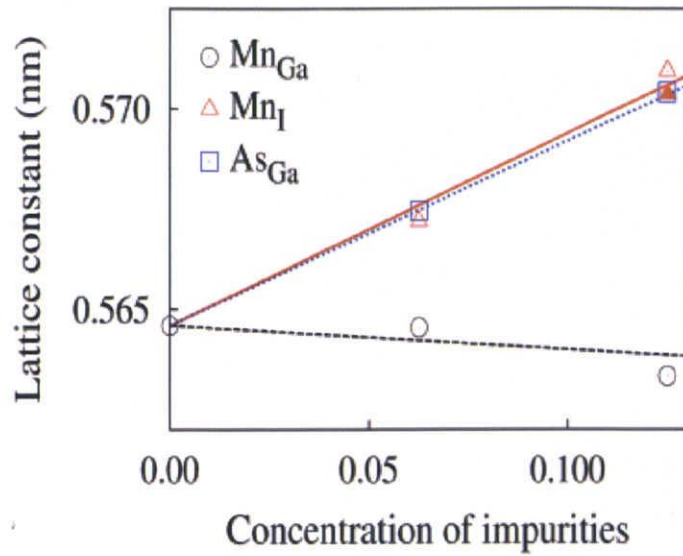


図 1-2.理論計算による Mn 組成と $(Ga,Mn)As$ の格子定数の関係[5]

- : 置換型 Mn 原子
- △ : 侵入型 Mn 原子
- : As アンチサイト欠陥

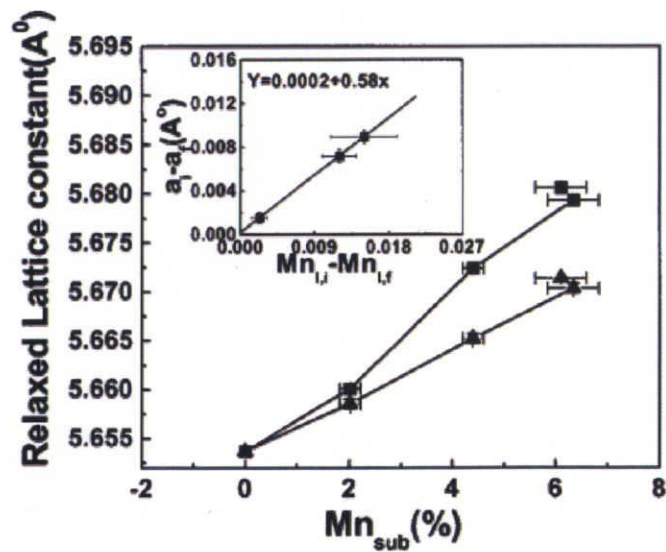


図 1-3.実験結果による Mn 置換型による $Ga_{1-x}Mn_xAs$ 格子定数の関係[6]

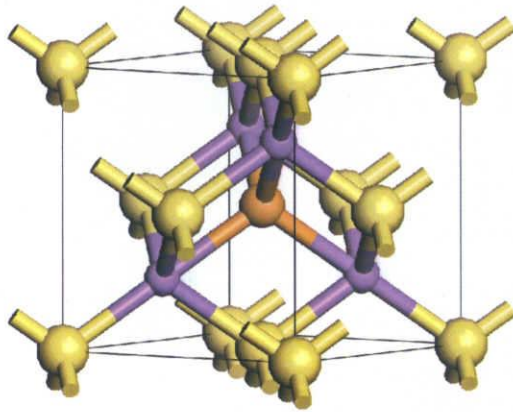


图 1-4 四角形 Mn 侵入型

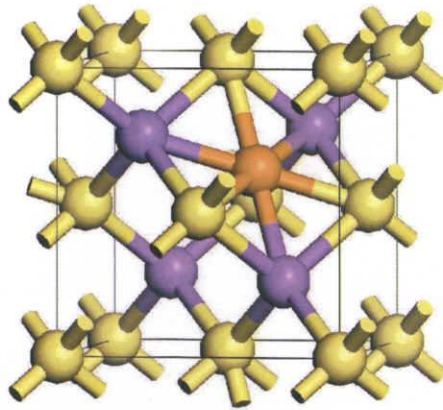


图 1-5 六角形 Mn 侵入型

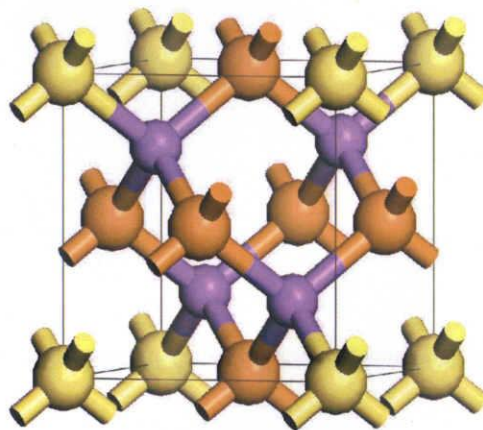


图 1-6 Mn 置换型

1.2 希薄磁性半導体(Diluted Magnetic Semiconductors)について

1.2.1 はじめに

半導体といわれる物質とは電子軌道の d または f 軌道が完全に空もしくは充填されていて、電子のもつスピンは打ち消しあい、全体として磁気モーメントをもたない。これに対して、磁性体とは d あるいは f 電子が部分的に充填されていて、磁気モーメントが打ち消されずに残っているものをいう。希薄磁性体では、この磁性原子の磁気モーメントがマイクロな磁石としての役割を果たし、非磁性半導体では通常無視できる磁気現象が、非常に拡大された形で現れているものをいう。

1.2.2 DMS の相互作用

閃亜鉛鉱型の結晶構造を有する III-V 族半導体では、半導体の性質を担っているキャリアと磁性体の性質を担っているスピンがお互いに影響を及ぼしあい、キャリアは s 電子、 p 電子、スピンは d 電子から発生するため $sp-d$ 交換相互作用が働いている[17]。この $sp-d$ 交換相互作用によって、伝導特性や光学的特性が変調されるので、非磁性半導体では見られないさまざまなスピンに関連した現象が希薄磁性半導体に現れる。

その特徴的な振る舞いの一つが巨大ゼーマン分裂である。通常のゼーマン分裂では g 因子は 2 程度の値であるのに対し、希薄磁性半導体におけるスピン分裂は有効 g 因子で数 10 から数 100 もの値に達する[18]。これは、外部磁場の作用が、整列した磁性スピンの分子場よりいわば“増幅された”形でキャリアのスピンに作用するものとみることができる。

電子のスピンに起因する交換相互作用は、上で述べたキャリアと磁性スピン間だけでなく、磁性スピンどうしの間にも作用する。キャリアが存在しない場合でも、磁性スピン間には化学結合による超交換相互作用が働く。この超交換相互作用は、結晶中で隣り合わない磁性原子が結合している原子を介して作用するもので、例えば Mn を磁性原子 II-VI 族希薄磁性体における Mn 原子間では反強磁性的に振舞う。この Mn スピン間の反強磁性的相互作用の結果、Mn 組成が増すにつれ、常磁性、スピングラス、反強磁性相という磁性を示す。

一方、キャリアが存在する場合には、磁性スピンのキャリアを介して相互作用する間接的な交換相互作用が生じる。そして、キャリア濃度が高くなると、キャリアを媒介した相互作用が磁性スピン間に働くようになり $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ などで見られるように、強磁性秩序が現れる[3]。

通常の GaAs や InP などの III-V 族化合物半導体は非磁性である。希薄磁性半導体では $sp-d$ 交換相互作用によりバンドのキャリアと磁性スピンが相互作用し、半導体の電氣的・光学的特性が外部磁場などに大きく依存するようになるが、平均的な交換相互作用の大きさは磁性原子の濃度 x に比例する。このため、III-V 族化合物半導体が希薄磁性半導体のさまざまな物性をもつためには、少なくともパーセントオーダー(10^{20}cm^{-3})に近い磁性原子が存在しなければならない。

1.2.3 DMS のエピタキシャル成長

分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy)法により通常の成長条件下で GaAs に Mn 磁性原子をドーピングすると、 10^{18}cm^{-3} 程度以上のドーピングで表面状態が悪化する。これは Mn の表面偏析によるもので、通常の成長条件では GaAs 中に Mn を高濃度でドーピングすることはできないが、成長温度を低温にすると不純物原子の表面の滞在時間が長くなって取り込まれやすくなり、半導体原子と磁性原子の反応を抑制することも期待される。しかし、あまり成長温度が低いとエピタキシャル成長が阻害され、多結晶が成長する。単結晶のエピタキシャル成長が実現するためには、表面偏析が抑制されて、かつエピタキシャル成長が可能な基板温度が重要である。

300°C以下で成長した磁性不純物を含まない GaAs の特性は比較的よく調べられている。これは、低温成長 GaAs が高い抵抗を有し、また光照射によるキャリアが非常に短い寿命を持つので、高抵抗バッファ層や超高速光伝導体としてテラヘルツ波の発生などに用いられつつあるためである。低温成長すると、深い不純物準位をもつ As アンチサイト欠陥が増加し、これが高抵抗をもたらす。その後、As のクラスターが析出しキャリア寿命がさらに減少する。As アンチサイト欠陥とは、本来 Ga があるべきサイトに As が存在する欠陥のことをいう。その特性として GaAs の低温成長は As アンチサイト欠陥の高準位の混合を導くと知られている。この特性は非平衡成長状態の兼ね備えた結論であり、As 高圧化ではしばしば 2D 成長モードを確実にするために MBE の過程で使われている。これらのダブルドナー欠陥は $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ エピ層を示し、正孔補間に寄与するかもしれない。侵入型 Mn 不純物と違って、As アンチサイトは 450°Cで安定する[19]。これらは Mn 析出が $(\text{Ga},\text{Mn})\text{As}$ の特性を支配し始める温度より十分上である。それ故、As アンチサイトはポスト成長アニーリング処理によって取り除くことはできない。実験的研究では As アンチサイトによって正孔補間のため $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 磁気特性の散逸は As_4 トリマーの代わりに As_2 ダイマーを使うことや正確に化学成長モードを持続することによって減らすことができるといわれている[20]。

代表的な化合物半導体である $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ は 300°C以下の低温条件が重要なため MBE 法によってなされている。通常の温度($550^\circ\text{C} < T_s < 680^\circ\text{C}$)で成長した GaAs 表面は、成長終了後(2×4)の As 安定化面を示す。その後 As を照射し続けたまま基板温度を下げると As 過剰の $c(4 \times 4)$ を示す。その後、基板温度 250°Cにおいて GaAs の成長を開始すると、表面再構成のない (1×1) に変わる。さらに Mn 分子線源のシャッターを開けて数%オーダーの Mn を添加すると (1×2) が得られる。

Mn 濃度が臨界温度を超えたとき、あるいは基板温度が高すぎたときには、NiAs 型の MnAs が観測される。NiAs 型結晶構造の MnAs はキュリー点 310K の強磁性体である。基板温度 250°C前後、Mn 濃度 1~7%がもっとも一般的な成長条件である(図 4)。Mn 濃度は 7~8%が均一に取り込まれる最大濃度であり(図 5)、それ以上では表面に MnAs が析出する。基板温度が低く、そのまま成長を継続すると、多結晶の成長を示す。格子定数は組成に比例し、 $a=0.566(1-x)+0.598x(\text{nm})$ と表される。[4]

$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ は準安定状態にあるため、熱処理をすると MnAs のクラスターが析出する。

このような成長する上での問題点は、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の相分離が低温で生じているため、いったん $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ を成長すると、その後基板温度を上げられない点にある。このように成長した $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ は、p 型であり低温で強磁性を示す。現在までのところ最大の強磁性転移温度として 110K が Mn 組成 5% で得られている。[4]

1.2.4 DMS における構造とその電子状態

$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ は置換型 Mn と侵入型 Mn の結晶構造をとりうる。 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 化合物は原子構造 [Ar]Ga で $3d^{10}4s^2p^1$ 、Mn で $3d^54s^2$ 、As で $3d^{10}4s^2p^3$ を持つ。GaAs 母体の格子に Mn の最も安定で一般的なサイトは Ga サイトである。なぜなら Ga の 2 つの 4s 電子は Ga4s 電子として結晶ポドリングを加えることができ、失った価電子 4p-電子は置換型 Mn 不純物はアクセプターとして振舞う。電子的に中性状態で、 $A^0(d^5+\text{hole})$ として標識化された置換型 Mn はゼロ角度モーメントとスピン $S=5/2$ と弱い束縛された正孔をもった局在モーメントの特性を持っている。局在モーメントは支配的な $t_{2g}(3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz})$ 特性を伴って 3 つの占領された $sp-d$ ボンディング状態によって形成され、4 つの結晶場によって t_{2g} 状態を分解された 2 つの占領された $e_g(3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2})$ 軌道によって形成されている。そして、 sp 軌道とは混成し合わない。すべての占有された d 軌道は同じスピンの向きを持っており、ともに $S=5/2$ の局在モーメントで構成されている。弱い束縛された正孔は As4p 特性のある 3 つのアンチボンディング $sp-d$ 準位の一つを占有している。 $A^- (d^6)$ として分類された電荷-e イオン化された Mn アクセプターの中心は $S=5/2$ の局在スピンを持っている。

侵入型で占められた Mn 不純物の実験的証拠はチャンネルラザフォード後方散乱分光と微粒誘電 X 線放出計測を組み合わせることによって発見された[21]。その実験は侵入型のサイトで存在しているものとして Mn の約 20% を確認した。これらの不純物の準安定本質は成長温度ととても近い温度でポスト成長アニーリングの密度の中に置換型の減少によってはっきり示されている[22]。

Mn は 2 つの準安定な侵入型のポジションを占めることが可能である[23]。エネルギーを比較して、一つは 4 つの Ga 原子に囲まれている場合、もう一方は 4 つの As に囲まれている場合である (図 1)。2 つの侵入型 Mn 状態は同様な局在モーメントと電子的マイナスを持っている。

理論計算から侵入型 Mn は 2 つのドナーとして働いていることが確認されている。なぜなら侵入型のポジションを占めている 2 価の金属原子としての振舞いをしてしていると予測しているからである。それゆえに、各々の侵入型 Mn は 2 つの置換型 Mn アクセプターを補間している。それは正電荷の侵入型 Mn と負電荷の置換型 Mn 欠陥の間で強いクーロン引力のため、移動しやすい侵入型は成長の間に置換型 Mn と一組になる。第一原理計算から導き出された、侵入型 Mn-置換型 Mn ペアの全スピンは解離した置換型 Mn アクセプターの局在スピン $5/2$ より小さい。この特性は、似た局在モーメントを持っている 2 つの局在モーメント欠陥の間で短距離反強磁性的な引力の結果として分析されたため、実験的に確認された[27]。理論計算によると、置換型 Mn-侵入型 Mn 結合エネルギーに対するこの磁氣的結合の強さは

26meV である[25]。

$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の反強磁性体で侵入型 Mn 欠陥の直接的な正孔と局在モーメントの補間効果に加えて、それらが結晶内で引き起こされる構造的な変化は間接的に重大な磁気特性に関係している。特に様々な磁気と転移異方性に関係している。第一原理理論は緩和した格子定数の中に侵入型 Mn に囲まれた 4 つの最近接 As の解離している純粋な GaAs 格子と比較して 1.5% まで増加すると予測している。Ga カチオンと侵入型 Mn 欠陥の間でクーロン斥力のため、より大きな格子は 4 つの Ga テトラヘドラルのポジションで発見された。GaAs 基板で成長するとき、侵入型 Mn の効果は大きな単軸磁気異方性を引き起こす $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 薄膜の中に格子整合圧縮ひずみを引き起こしている。

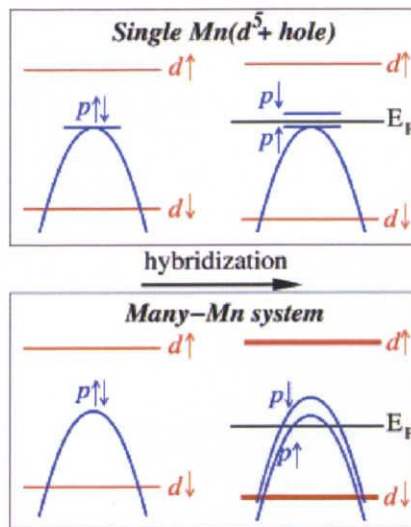


図 1-6 電子図：独立した Mn アクセプターレベルの分解(上図)と p - d 混成のため Mn 価電子帯のトップ

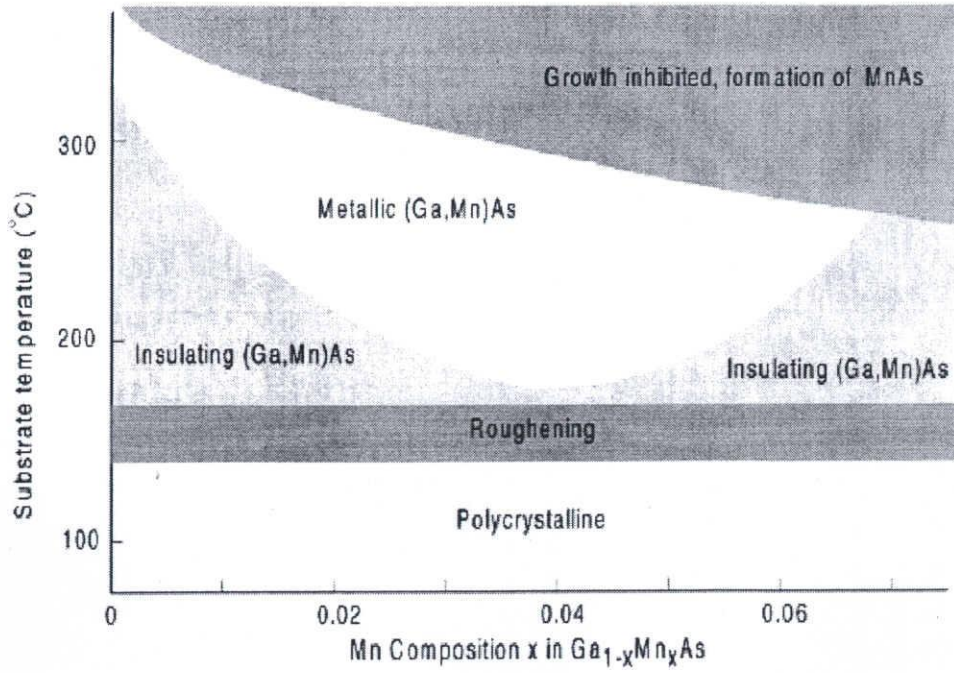


図 1-7 (Ga,Mn)As の成長結果と組成 x , 基板温度 T_s , との関係

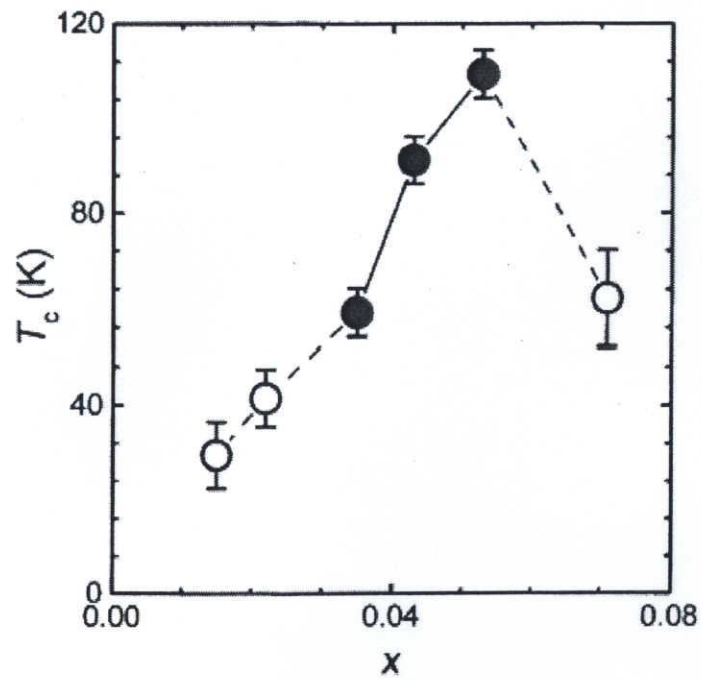


図 1-8 (Ga,Mn)As 強磁性転移温度 T_c と組成 x の関係[3]

1.3 相安定性について

相安定性を議論するにあたって過剰エネルギーの概念は必要不可欠である。不規則混晶における過剰エネルギー $\Delta E_D(x)$ は次式で与えられる

$$\Delta E_D(x) = E_D(x) - \{xE_{MnAs} + (1-x)E_{GaAs}\} \quad (1.3.1)$$

すなわち、 $\Delta E_D(x) < 0$ の場合は、その組成における固溶している状態のエネルギーのほうが相分離状態のエネルギーより低いので固溶しているほうが安定であり、 $\Delta E_D(x) > 0$ では、逆に相分離状態のエネルギーの方が固溶状態のエネルギーより低いため、二相分離が安定となる。

過剰エネルギーの成因として(1)原子の大きさの差による弾性エネルギー(2)原子価の差に起因するエネルギー(3)原子のもつ化学的性質の差に起因するエネルギーが考えられる。[26] 過剰エネルギーの成因を表す式として

$$E^{el}(x, r_D) = (1-x)E_{AC}(r_D) + xE_{BC}(r_D) \quad (1.3.2)$$

$$E^{chem}(x, r_D) = E_D(x, r_D) - E^{el}(x, r_D) \quad (1.3.3)$$

(1.3.2)は AC あるいは BC 化合物を AC, BC の格子定数 r_{AC}, r_{BC} から不規則混晶の平衡格子定数 r_D まで一様に膨張あるいは収縮させたときの弾性エネルギーに対応している。

(1.3.3)は不規則混晶中で相異なる原子が混在することによるエネルギー変化であり、化学的なエネルギーの寄与に対応している。

さらに、温度の増大に伴いエントロピーの寄与が大きくなり、安定状態が変化することが予測される。ここで、任意の温度における熱力学的相安定性を調べるために、混晶の自由エネルギーを考える。温度 T [K]における固溶体生成に対する Helmholtz の自由エネルギー F_s は次式であたえられる。

$$F_s = \Delta E_D(x) + RT\{x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)\}, \quad (1.3.4)$$

ここで、 R はガス定数、 $-R\{x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)\}$ は配位のエントロピーである。(1.3.4)式においては、内部エネルギーに対するフォノン系からの寄与は、組成によらず一定であることを仮定している。また過剰エネルギー $\Delta E_D(x)$ は明確に温度依存性をもっているので(1.3.4)式は、0K に近い温度においてのみ有効である。このことから、おおざっぱに混晶の臨界温度 T_D を次のように見積もれる

$$\begin{aligned} S_D &= RT\{x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)\} \\ T_D &\approx \Delta E_D / S_D \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

第2章 第一原理FLAPW計算

2.1 はじめに

本章では、第一原理計算の計算手法について述べる。本研究では、密度汎関数理論に基づくFLAPW法を採用する。次節から基礎となる密度汎関数理論を示し、実際に計算機で解くKohn-Sham方程式を説明する。さらに、Kohn-Sham方程式を解く際に使用する近似法として局所密度近似、局所スピン密度近似(LDA)、一般化勾配近似(GGA)、オンサイトクーロン相互作用(LDA+U)を示し、最後にFLAPW法について説明する。

2.2 密度汎関数理論

密度汎関数法(Density Functional Theory)[27]は金属や半導体などの物質に対して電子状態を計算するのに非常に有効な方法とされており、現在行われている固体電子状態計算のほとんどが密度汎関数理論を用いている。

N電子波動関数とそれに伴うシュレディンガー方程式を電子密度 ρ とそれに関連する計算法に置き換える試みは、1920年代から始まった。しかし、具体化したのはHohenberg-Kohnの論文が発表された後(1964年)のことである。密度汎関数法は1964年にHohenbergとKohnによって提唱された理論である。その後、1965年にKohnとShamによって実用的な形に定式化された。密度汎関数理論による電子状態の計算手続きはHohenberg-Kohnの定理[28]に基づくエネルギーの定式化とKohn-Sham方程式[29]を用いた一電子方程式の解の計算から成る。

Hohenberg-Kohnの定理は、系の基底状態の全エネルギーが電子密度 $\overline{\rho(r)}$ の汎関数として表すことができるという数学的定理を与え、かつその汎関数は基底状態において極値をもつことを示している。Kohn-Sham方程式はHohenberg-Kohnの定理を用いて具体的に多体系の基底状態を求める方法を与える。その特徴は、エネルギー表式中に現れる多体系の厳密な運動エネルギーを仮想的な独立原子系の運動エネルギーで置き換えることによって一電子描写にするというものである。その際に比較的小さいと考えられる運動エネルギーの差を生じるが、その差を交換相関エネルギーの中に閉じこめることで全体として厳密さを保っているため、もし厳密な交換相関エネルギーの表式を得ることができれば一電子方程式を解くことで多体系の厳密な固有関数とエネルギー固有値を求めることが可能となる。この厳密性の保存が、多体系の波動関数を一つのスレーター行列式で表す近似から出発するHartree-Fock法と大きく異なる点である。

2.2.1 Hohenberg-Kohnの定理

Hohenberg-Kohnの定理は次の二つの定理から成る。

1. 基底状態が縮退していないとき、基底状態の波動関数 Ψ と外部ポテンシャル $v_{ext}(\vec{r})$ は、一電子密度 $\rho(\vec{r})$ によって一義的に決まる。

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 $v_{ext}(\vec{r})$ に対して、

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

のような $\rho(\vec{r})$ の汎関数として与えられる。ここで、 $F[\rho(\vec{r})]$ は universal な $\rho(\vec{r})$ の汎関数であり、 $v_{ext}(\vec{r})$ とは独立である。そして、 $E[\rho(\vec{r})]$ は正しい基底状態の $\rho(\vec{r})$ に対して最小になる。このとき、基底状態の電子密度 $\rho(\vec{r})$ は全エネルギーを極小とする変分原理から決定される。

ここでは、 $F[\rho(\vec{r})]$ は単に universal な $\rho(\vec{r})$ の汎関数とだけ与えた。つまり、この時点では $F[\rho(\vec{r})]$ は未知である。式 (2.1) は、外部ポテンシャル $v_{ext}(\vec{r})$ のもとで相互作用しあっている系の全エネルギーが、ある universal な汎関数 $F[\rho(\vec{r})]$ を用いて書けることを示している。つまり、N個の電子系を表現する基底状態の波動関数を求めるために、本来は3N次元空間の多電子波動関数を解かなければならないのであるが、密度汎関数理論では3次元空間における電子密度 $\rho(\vec{r})$ を求めればよいこととなる。

2.2.2 Kohn-Sham方程式

KohnとShamはHohenberg-Kohnの定理を元に、N電子波動関数とそれに伴うシュレディンガー方程式を電子密度 ρ とそれに関連する計算法に置き換える方法を定式化した。式 (2.1)

1) における universal な汎関数 $F[\rho(\vec{r})]$ を次のように分解する。

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

ここで、 $-e$ (<0) は電子の電荷である。また、式 (2.2) の第一項 $T_s[\rho(\vec{r})]$ は基底状態で

の相互作用のないフェルミ粒子系の運動エネルギーを表す。 $T_s[\overline{\rho}(\mathbf{r})]$ は、Hohenberg-Kohnの定理から電子密度の汎関数であることが保証されるので、基底状態の電子密度 $\overline{\rho}(\mathbf{r})$ の汎関数の形で表すことができる。第二項は古典的な電子間のクーロン相互作用エネルギーに相当する。第三項は交換相関エネルギーである。交換相関項を厳密に扱うことは非常に困難であり、解くべき方程式も非常に複雑になる。外部ポテンシャル $v_{ext}(\mathbf{r})$ は電子の感じる電子核によるクーロンポテンシャルである。従って、多電子系の基底状態の全エネルギーは、外部ポテンシャルを $v_{nuc}(\mathbf{r})$ として与えたとき、式(2.2)を式(2.1)に代入して次のように書くことができる。

$$E[\overline{\rho}(\mathbf{r})] = T_s[\overline{\rho}(\mathbf{r})] + \int v_{nuc}(\mathbf{r})\overline{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{\overline{\rho}(\mathbf{r})\overline{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\overline{\rho}(\mathbf{r})] \quad (2.3)$$

次に、 $\overline{\rho}(\mathbf{r})$ について式(2.3)の変分をとることによって、一電子方程式の導出を行う。N電子系を扱っているとすると、電子数が一定に保たれる条件は次式のようなになる。

$$N = \int \overline{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.4)$$

式(2.4)を制約条件として、変分

$$\frac{\partial E[\overline{\rho}(\mathbf{r})]}{\partial \overline{\rho}(\mathbf{r})} \quad (2.5)$$

を行った結果、次式で表される有効一電子ポテンシャル $v_{eff}(\mathbf{r})$ のもとでの一電子方程式が導出される。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

ここで、

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{nuc}(\mathbf{r}) + \int \frac{\overline{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\overline{\rho}(\mathbf{r})]}{\delta \overline{\rho}(\mathbf{r})} \quad (2.8)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.9)$$

である。式 (2.8) は交換相関ポテンシャル、式 (2.8) 中の E_{xc} は交換相関エネルギーを示している。このように、KohnとShamによって、多電子間遠が有効一電子ポテンシャル $v_{eff}(\vec{r})$ のもとで、見かけ上電子間の相互作用のない一電子問題を解けば良いことが示された。これらの式を実際に解く場合には、インプットとアウトプットの電子密度 $\rho(\vec{r})$ が十分近い値になるまで計算を繰り返す。すなわち、式 (2.6) から式 (2.9) まだがセルフコンシステントな解を得るまで繰り返し解かれることとなる。これら一連の式をKohn-Sham方程式という。

2.2.3 局所密度近似

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書き換えられることを示した。しかし、交換相関エネルギー $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ の具体的な表式は定まっていない。実際の計算を進めるためにはこの $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ および $\rho(\vec{r})$ についての汎関数微分がわかる必要がある。しかしながら、これらの物理量の具体的な表式を得ることは、多電子問題を正確に解くこととなり、非常に困難である。そこで、一つの近似を施すことによってこの問題を解決する。空間的に電子密度が変動している場合にもその変動は緩やかであって、局所的には位置 \vec{r} の近傍ではその点の電荷密度 $\rho(\vec{r})$ と同じ電荷密度を持つ「一様な電子ガス」と見なすことが出来るものと近似する。そうすると、交換相関エネルギー $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ は、電子密度 $\rho(\vec{r})$ の一様な電子ガスの粒子当たりの交換相関エネルギー $\varepsilon_{xc}(\rho)$ を用い、 ρ に $\rho(\vec{r})$ を代入し、

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}(\rho) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.10)$$

で評価することができる。この近似を局所密度近似 (LocalDensityApproximation) と呼ぶ。従って、式 (4.8) で与えられている交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\vec{r})$ は、

$$v_{xc}(\vec{r}) = \left. \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho)\rho}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\vec{r})} = \left(1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \varepsilon_{xc}(\rho) \Big|_{\rho=\rho(\vec{r})} \quad (2.11)$$

で与えられる。このようにして、 $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ についての変分操作は、単に ρ 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、 $\varepsilon_{xc}(\rho)$ がわかれば良いということになる。この交換相関ポテンシャル v_{xc} の具体的な表式は多くの研究者によって与えられてきているが、本研究では、交換相関ポテンシャル v_{xc} を Hedin–Lunqvist が示した交換相関ポテンシャル $v_{xc}^{\uparrow}(\mathbf{r})$ を用いる[27]。

2.2.4 局所スピン密度近似

スピン分極した系の場合には、majority-spin、minority-spinの電子密度をそれぞれ $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ 、 $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ として、交換相関エネルギーを

$$E_{xc} = [\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \{ \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \} \varepsilon_{xc} \{ \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \} \quad (2.12)$$

と近似する。これを局所スピン密度近似 (Local Spin Density Approximation) と呼ぶ[30]。 $\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ は、スピン分極 $m (= \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow})$ 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し、例えばmajority-spinに対しては、

$$\begin{aligned} v_{xc}^{\uparrow}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\uparrow}(\mathbf{r})} \\ &= \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})}{\partial \rho} \Big|_{\rho_{\uparrow}=\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}=\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})} \end{aligned} \quad (2.13)$$

ただし、

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

となる。 $v_{xc}^{\downarrow}(\mathbf{r})$ も同様にして与えられる。よって、式 (2.6)、式 (2.7)、式 (2.9) は、

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}^{\sigma}(\mathbf{r}) \right] \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

$$v_{eff}^{\sigma}(\vec{r}) = v_{nuc}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}^{\sigma}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\psi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (2.17)$$

となる。ただし σ は \uparrow あるいは \downarrow を示す。具体的な ε_{xc} の表式としてはいくつかの提案があるが、本研究ではvon Barth-Hedinによる表式[31]を用いる。

2.3 一般化勾配近似

これまで触れてきた局所密度汎関数法では交換相関エネルギー $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ が電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ だけに依存するとして近似してきた。近年では、さらに一歩進んで密度勾配に対する依存性の効果を考慮する近似法が開発されるようになってきている。この近似法を一般化密度勾配近似(Generalized Gradient Approximation:GGA)法と呼ぶ[9]。GGA法では交換相関エネルギーは

$$E_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$$

のように電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ とその勾配 $\nabla\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として表される。交換相関関数エネルギーは次のように表される

$$E_x[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \frac{1}{2}E_x[2n_{\uparrow}] + \frac{1}{2}E_x[2n_{\downarrow}],$$

$$E_x[n] = \int d\mathbf{r}^3 n(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{unif}(n(\mathbf{r})) F_x(s),$$

$$\varepsilon_x^{unif}(n(\mathbf{r})) = -\frac{3k_F}{4\pi},$$

$$k_E = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}},$$

$$s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n}$$

$$F_x(s) = \frac{1 + 0.19645s \sinh^{-1}(7.7956s) + (0.2743 - 0.1508e^{-100s^2})s^2}{1 + 0.19645s \sinh^{-1}(7.7956s) + 0.004s^4}$$

相関エネルギーは

$$E_c[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int dr^3 n(r) \{ \mathcal{E}_c(r_s, \xi) + H(t, r_s, \xi) \}$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}},$$

$$\xi = (n_\uparrow - n_\downarrow) / n,$$

$$t = \frac{|\nabla n|}{2k_s \phi n},$$

$$\phi = \frac{1}{2} \left[(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3} \right],$$

$$k_s = (4k_F / \pi)^{1/2}$$

関数 H は $H_0 + H_1$ である

$$H_0 = \phi^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left\{ 1 + \frac{2\alpha}{\beta} \left[\frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\},$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{e^{-2\alpha \mathcal{E}_c^{unif}(r_s, \xi) / (\phi^3 \beta^2)} - 1}$$

$$a = 0.09, \quad \beta = \nu C_c(0), \quad \nu = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3}, \quad C_c(0) = 0.004235, \quad C_x = -0.001667,$$

$$H_1 = \nu \phi^3 t^2 [C_c(r_s) - C_c(0)] C_x / 7 \exp[-100 \phi^4 (k_s^2 / k_F^2) t^2]$$

係数 $C_c(r_s)$ は

$$C_c(r_s) = -C_x + C_{xc}(r_s),$$

で表され、 C_{xc} は次の関数と一致している

$$C_{xc}(r_s) = \frac{C_1 + C_2 r_s + C_3 r_s^2}{C_4 r_s + C_5 r_s^2 + C_6 r_s^3}$$

$$C_1 = 0.002568, C_2 = 0.23266, C_3 = 7.389 \times 10^{-6}, C_4 = 8.723, C_5 = 0.472, C_6 = 7.389 \times 10^{-6}$$

相関エネルギー $\varepsilon_c^{unif}(r_s, \xi)$ は次のように表される

$$\varepsilon_c^{unif}(r_s, \xi) = \varepsilon_c(r_s, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\xi)}{f''(0)} (1 - \xi^4) + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\xi) \xi^4,$$

$$f(\xi) = \frac{[(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3} - 2]}{(2^{4/3} - 2)},$$

$$f''(0) = \frac{4}{9(2^{1/3} - 1)} = 1.709920934,$$

$\varepsilon_c(r_s, 0), \varepsilon_c(r_s, 1), -\alpha_c(r_s)$ は次の関数と一致している

$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, p) = -2A(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[1 + \frac{1}{2A(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^{p+1})} \right]$$

式()と式()から、交換ポテンシャルは

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_x^{GGA}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta n_\sigma(r)} &= \frac{4}{3} \varepsilon_x^{unif}(n) F_x(s) + \varepsilon_x^{unif} \left\{ s \frac{d^2 F_x(s)}{ds^2} - \frac{dF_x(s)}{ds} \right\} \\ &\times \left(\frac{4}{3} s - \frac{\nabla|\nabla n| \cdot \nabla n}{2k_F |\nabla|^2} \right) - \frac{\varepsilon_x^{unif}(n)}{2k_F |\nabla n|} \frac{dF_x(s)}{ds} \nabla^2 n \end{aligned}$$

相関ポテンシャルは

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_c^{PBE}[n_\uparrow, n_\downarrow]}{\delta n_\sigma(r)} &= \varepsilon_c - \frac{r_s}{3} \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial r_s} + H - \frac{r_s}{3} \frac{\partial H}{\partial r_s} - (\xi - s g n(\sigma)) \left(\frac{\partial \varepsilon_c}{\partial \xi} + \frac{\partial H}{\partial \xi} - \frac{\phi'}{\phi} t \frac{\partial H}{\partial t} \right) \\ &+ \frac{t}{6} \frac{\partial H}{\partial t} + \frac{7t^3}{6} \frac{\partial}{\partial t} \left(t^{-1} \frac{\partial H}{\partial t} \right) + \frac{tr_s}{3} \frac{\partial^2 H}{\partial r_s \partial t} \\ &- \frac{\nabla n \nabla \xi}{(2k_s \phi)^2 n} \left\{ \left(t^{-1} \frac{\partial^2 H}{\partial \xi \partial t} \right) - \frac{\phi'}{\phi} \left[t \frac{\partial}{\partial t} \left(t^{-1} \frac{\partial H}{\partial t} \right) + 2 \left(t^{-1} \frac{\partial H}{\partial t} \right) \right] \right\} \\ &- \frac{\nabla n \nabla |\nabla n|}{(2k_s \phi)^3 n^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(t^{-1} \frac{\partial H}{\partial t} \right) - \frac{\nabla^2 n}{(2k_s \phi)^2 n} \left(t^{-1} \frac{\partial H}{\partial t} \right) \end{aligned}$$

で表され、 $sgn(\sigma)$ は $\sigma = \uparrow$ で $+1$, $\sigma = \downarrow$ で -1 である。

2. 4. LDA+U

局所密度近似(LDA)や一般化密度勾配近似(GGA)では電子相関を十分に考慮されていない。そこで、導入された計算方法がLDA+Uである。LDA+Uの全エネルギーを表す式は

$$E^{\text{tot}}(\rho, \hat{n}) = E^{\text{LDA}}(\rho) + E^{\text{ee}}(\hat{n}) - E^{\text{dc}}(\hat{n}),$$

$E^{\text{LDA}}(\sigma)$ は全電子スピン密度 $\rho^\sigma(\mathbf{r})$ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) の局所密度スピン関数である。 E^{ee} は電子間の相互作用エネルギーであり、 E^{dc} はDouble-countingの項である。

$$E^{\text{ee}} = \frac{1}{2} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4}^{\sigma, \sigma'} n_{m_1, m_2}^\sigma \left(\langle m_1, m_3 | V^{\text{ee}} | m_2, m_4 \rangle - \langle m_1, m_3 | V^{\text{ee}} | m_4, m_2 \rangle \delta_{\sigma, \sigma'} \right) n_{m_3, m_4}^{\sigma'},$$

V^{ee} はクーロン相互作用、 $\langle | \rangle$ は角積分を示す。

F_k はスレーター積分、 $|lm\rangle$ は $d(f)$ は球形波長、 n_{m_1, m_2}^σ はスピン軌道空間における $d(f)$ の行列である。

$$\langle m_1, m_3 | V^{\text{ee}} | m_2, m_4 \rangle = \sum_k a_k(m_1, m_3, m_2, m_4) F_k,$$

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

Double Countingの項はLDAの全エネルギーのatomiclike臨界を満足するように取られる。

$$E^{\text{dc}}(\hat{n}) = \frac{U}{2} n(n-1) - \frac{J}{2} \sum_\sigma n^\sigma (n^\sigma - 1),$$

U と J は次のように与えられる

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

$$J = U - \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m_1, m_3} \left[\langle m_1, m_3 | V^{\text{ee}} | m_1, m_3 \rangle - \langle m_1, m_3 | V^{\text{ee}} | m_3, m_1 \rangle \right]$$

2.5 FLAPW法

FLAPW法[32, 33]は線形バンド計算法の中の一つである。バンド計算法と一口に言ってもその計算方法は本研究の計算に利用したFLAPW法をはじめ、KKR法、LMTO法等、多岐にわたる。後に述べるFLAPW法はLAPW法を拡張したものであるため、まずLAPW法[34]について記述する。LAPW(linearized-augmented-plane-wave)法に関する詳細な論文は1975年にO.K.Andersenによって発表された。以来線形バンド計算の種々の方法が考えられてきた。KKR法やAPW法 [35] では行列要素がエネルギー依存性を持つため、固有値を求める際に非常な労力を必要とする。そこで、行列要素のエネルギー依存性をなくし、標準的な固有

値問題に帰着させ、計算を効率的に進めることが線形バンド計算の目的となる。固有値 $E_n(k)$ に対応する固有関数 ψ_n を、エネルギーに依存しない関数 ψ_i を基底関数として用いて、次のように展開する。

$$\Psi_n(\vec{r}, k) = \sum_i C_{in}(k) \psi_i(\vec{r}, k) \quad (2.18)$$

これはごくありきたりの手順であるが、問題はできるだけ少ない基底関数で精度のよい計算をするには、 ψ_i としてどんな関数を用意するかということである。原子核を中心として適当な半径 S の球を仮定し、この球（マフィンティン（MT）球という）の内側と外側を別々に考察する。外側の領域は格子間領域と呼ばれるが、その領域では電子の感じるポテンシャルは緩やかに変化する。したがって、格子間領域の波動関数を記述するには単純な解析関数を基底に選ばよ。この関数を包絡関数と呼ぶ。一方、深いポテンシャルを持った MT 球内では波動関数は空間的に激しく変化するが、ポテンシャルが球対称で近似できるので与えられたエネルギーについてシュレディンガー方程式を数值的に解くのは容易である。ただし、この解のエネルギー依存性が重要であり、それをまともに考慮しようとするために APW 法等では基底関数のエネルギー依存性がもたらされた。しかしながら、通常、われわれが問題にするエネルギー領域はフェルミレベルあたりの $1Ry$ 程度のものであり、その程度の範囲内では任意のエネルギーの波動関数の MT 球内の振る舞いは適当な 2 個の波動関数の線形結合でよく表現することができる。特に、Andersen は MT 球面での与えられた境界条件（それは動径波動関数 $R_i(\vec{r}; E)$ についての対数微分、 $D_i = \left[r \frac{d \ln R_i(\vec{r}; E)}{dr} \right]_{r=S}$ で与えられる）を満足する MT 球内波動関数を、あるエネルギー軌での解とそのエネルギー微分を用いて精度よく表現する表式を与えた。したがって、包絡関数が与えられれば、MT 球面上で、それと一次微分まで連続になる MT 球内の波動関数が容易に与えられ、MT 球外をカバーする基底関数が定まる。格子間領域は比較的単純な関数で記述し、ポテンシャルが深くなる領域はその領域を正しく記述する別の関数につなぐ。このようにポテンシャル変動の小さい領域での波動関数のよい近似となる単純な解析関数を、ポテンシャル変動の大きい領域での解につなぐことを包絡関数の補強（augmentation）といい、効率のよい基底関数を作る際の重要な概念である。このようにして基底関数を作るのは、式 (2.18) の展開を少数項で打ち切るのに有効である。LAPW 法では包絡関数として平面波を用いている。この平面波は十分たくさんとるので格子間領域があってもよい基底系をなす。基底関数の数を考えると LAPW 法は APW 法等に比べて、一般により多くの基底関数が必要になる。それは、APW 法では MT 球内の波動関数として求められるべき固有エネルギーのものがあらかじめ基底関数に組み込まれているからである。LAPW 法は APW 法に比べて大次元の行列を扱わねばならないが、標準的な固有値問題に帰着できるのでスーパーコンピュータには適してい

る。近年のコンピューターの性能や並列化の技術によりそれが可能となった。ただ、注意しなければならないのは、MT球内の波動関数の処理の仕方のため、あまり広いエネルギー領域はカバーできないということである。もしも、広いエネルギー領域を扱おうとするならば、それを $1R_y$ 程度のいくつかの領域に分け、各領域を代表するエネルギー別の波動関数とそのエネルギー微分を用いて、それぞれのエネルギー領域でMT球内波動関数の処理をしなければならない。これを怠るとしばしば、"ghost band"と呼ばれる実体のないバンドが出現する。LAPW法で用いたMT近似は結晶のポテンシャル形状に制限をつけているが、そうした制限を除いて一般の形状のポテンシャルを扱おうとする一つの方法がFLAPW(full-potential LAPW)法である。FLAPW法では、

1. 求められた一般の形の電荷分布についてポアソン方程式を解く
2. 電荷分布について非線形な交換・相関ポテンシャルを求める
3. 得られたポテンシャルに関し、LAPW法の基底を用いた行列要素の計算を行い、その固有値を解く
4. 得られた固有状態を用い電荷分布を求める

を行い自己無撞着 (self-consistent) な解を求めることになる。

本研究では次式のLAPW基底関数を用いる。

$$\phi(\vec{r}; k) = \begin{cases} e^{i\vec{k}\vec{r}} & \text{格子内領域} \\ \sum_{lm} \left\{ A_{lm}(k) u_l(\epsilon_l, \vec{r}) + B_{lm}(k) \dot{u}_l(\epsilon_l, \vec{r}) \right\} i^l Y_{lm}(\tilde{r}) & \text{MT球内} \end{cases} \quad (2.19)$$

ここで、 k は波数、 \tilde{r} 角度変数、 A_{lm} 、 B_{lm} はMT球面上の境界条件によって定まる定数、 Y_{lm} は球面調和関数である。

2.6 おわりに

本章では、基礎理論である密度汎関数理論から、多電子系のシュレディンガー方程式を電子密度の汎関数とそれに関連する計算方法に書き換えるKohn-Sham方程式について説明した。さらに、Kohn-Sham方程式を解く際の近似法として局所密度近似、局所スピン密度近似について説明した。最後に、本研究で用いるFLAPWに関する説明をした。

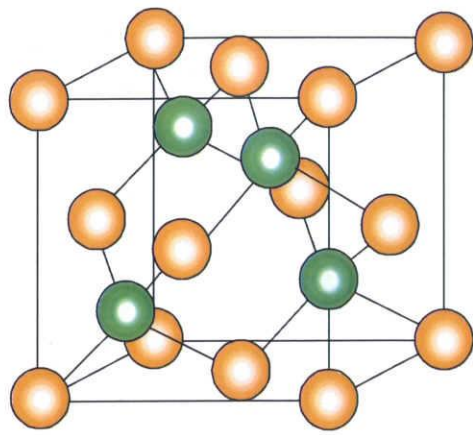
第3章 第一原理計算による規則相の Total Energy

3.1 はじめに

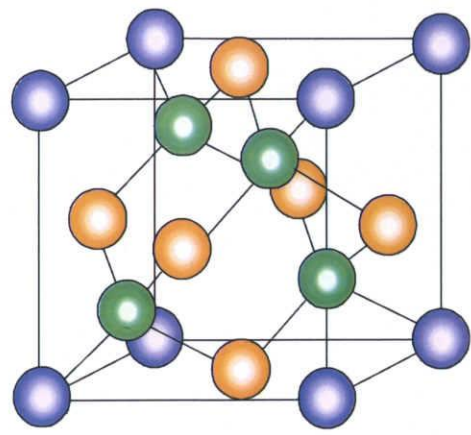
本章では、第一原理計算の手法として LDA,GGA,LDA+U を用いて規則相における $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の全エネルギーを議論する。このとき強磁性状態を考慮して議論を行う。

3.2 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ における規則構造

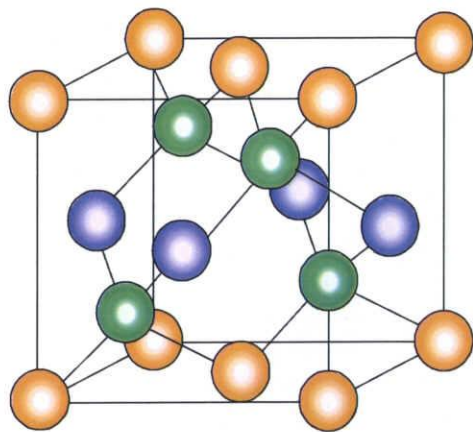
本章では、図 3-1 で示したように純粋な GaAs、MnAs の閃亜鉛鉱構造、 $\text{Ga}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{As}$ の L1_0 構造、 $\text{Ga}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As}$ 、 $\text{Ga}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{As}$ の L1_2 構造の 5 つのモデルを用いた。さらに、As(アニオン)原子は Ga 原子からの相互作用と Mn 原子からの相互作用の異なった原子から力を受けているため、その周囲に 2 種類の Ga, Mn 原子(カチオン)が存在している割合によって Ga-As 間と Mn-As 間の距離を変化していることが予想される。厳密に規則構造の全エネルギーを議論するには As 原子の変位を含んだモデルも必要である。(図 3-2)



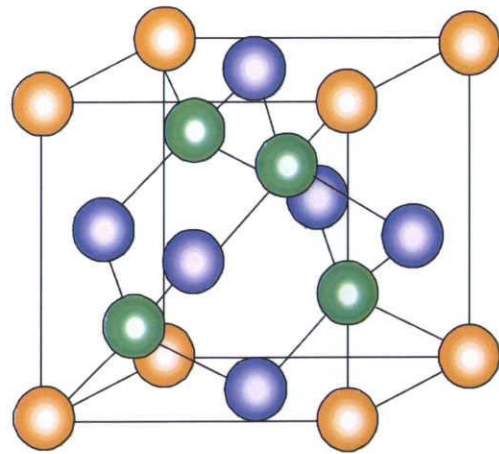
GaAs



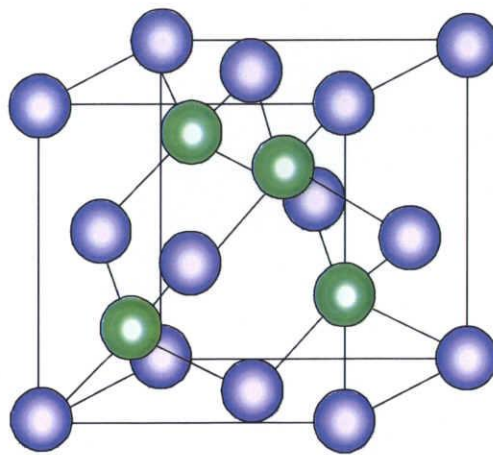
$\text{Ga}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{As}$ (L₁₂ 構造)



$\text{Ga}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{As}$ (L₁₀ 構造)

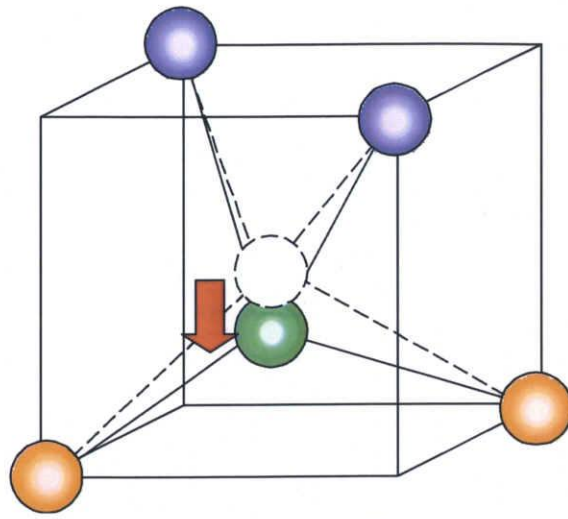


$\text{Ga}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As}$ (L₁₂ 構造)

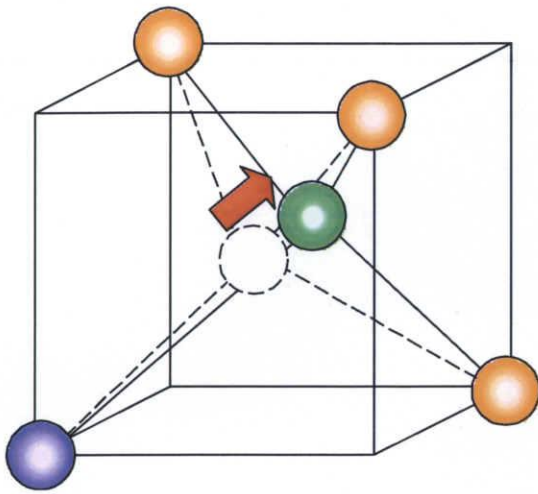


MnAs

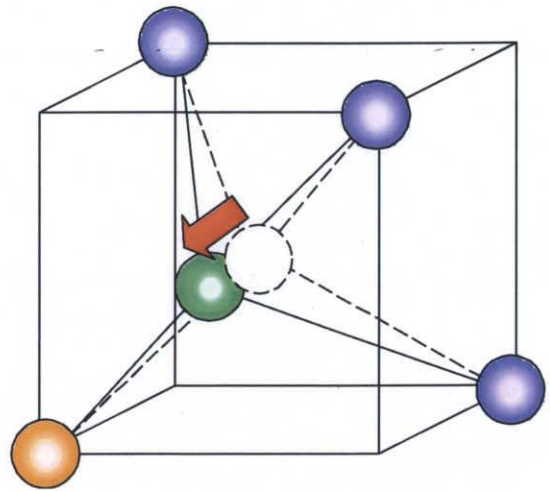
図 3-1 閃亜鉛鉱構造の規則相モデル



$\text{Ga}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{As}$ (L_{10} 構造)



$\text{Ga}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{As}$ (L_{12} 構造)



$\text{Ga}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As}$ (L_{12} 構造)

図 3-2 完全規則相におけるアニオンの変位

3.3 LDA、GGA、LDA+U における計算結果

LDA、GGA、LDA+U を用いて各規則相における全エネルギーを求めた。計算結果をマ

ナハン関数 $E(V) = \frac{B_0 V}{B_0'} \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} \frac{1}{B_0' - 1} + 1 \right\} + C$ で Fitting させることにより、規則相の全

エネルギー関数を示した。

さらに得られた全エネルギー曲線から次式を使って各規則相の格子定数とエネルギーの関係を示した。

$$\Delta E(r) = E^{(m)}(r) - \left(\frac{m}{4} E^{MnAs} + \frac{4-m}{4} E^{GaAs} \right) \quad (3.1)$$

3.3.1 LDA の計算結果

LDA における計算結果を Fitting させたグラフを図 3-3、そのときのボンド長の関係のグラフを図 3-4 に示した。また、得られた 5 つの規則相の全エネルギー曲線を GaAs と MnAs のエネルギーの基準にし、格子定数の関数として表した結果を図 3-5 に示した。さらに表 3-1 は各組成の平衡格子定数におけるエネルギー、体積弾性率、ボンド長の一覧を示した。

表 3-1 から、GaAs の平衡格子定数は 5.645 Å となり、実験結果の 5.65 Å とほぼ一致した。しかし、Ga_{0.75}Mn_{0.25}As の L1₂ 規則構造の平衡格子定数は 5.633 Å となり、GaAs の平衡格子定数と比べて減少した。Ga_{0.5}Mn_{0.5}As の L1₀ 規則構造の平衡格子定数は 5.619 Å Ga_{0.25}Mn_{0.75}As の L1₂ 規則構造の平衡格子定数は 5.606 Å、MnAs の平衡格子定数は 5.449 Å となり、Mn 組成を増加させるにつれて平衡格子定数は減少し、格子定数が増加する実験的傾向と異なる結果となった。また、平衡格子定数の減少に伴い体積弾性率も減少していることから閃亜鉛鉱型に Mn 原子が増加していくと結合に関わる 4s 電子が 2 つしかなく、As 原子の 5 つの最外殻電子の結合がより不安定になるからと考えられる。よって Mn-As ボンド長が減少しているにも関わらず体積弾性率も減少している。

表 3-1 : LDA における各組成の平衡格子定数のエネルギー、体積弾性率、ボンド長

Ga _{1-x} Mn _x As		0	0.25	0.5	0.75	1
LDA	ΔE[meV]	0	61	60	61	0
	平衡格子定数[Å]	5.645	5.633	5.619	5.606	5.499
	体積弾性率[GPa]	72.6	70.6	69.2	62.1	55.4
	Ga-As ボンド[Å]	2.445	2.447	2.441	2.443	
	Mn-As ボンド[Å]		2.418	2.421	2.420	2.380

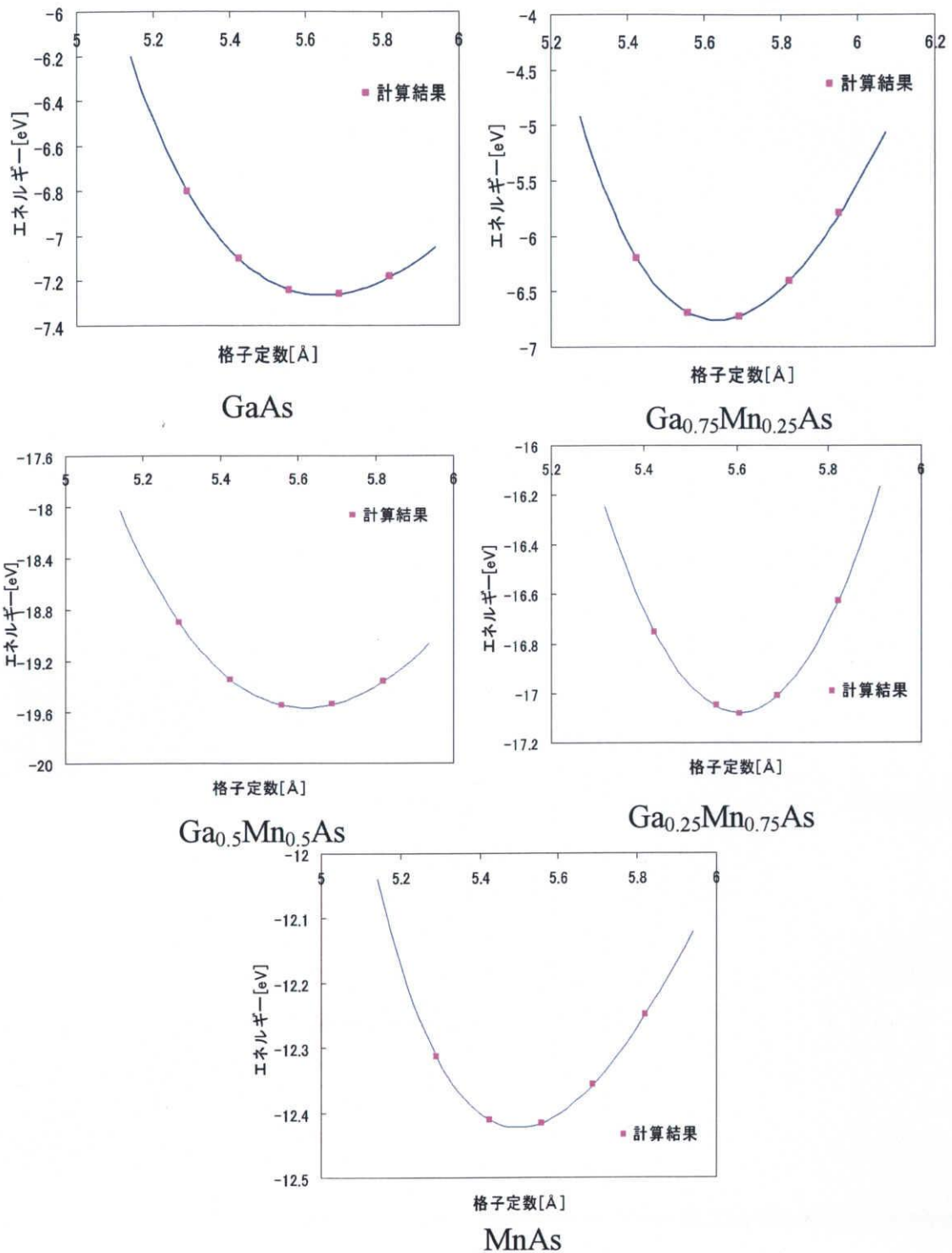
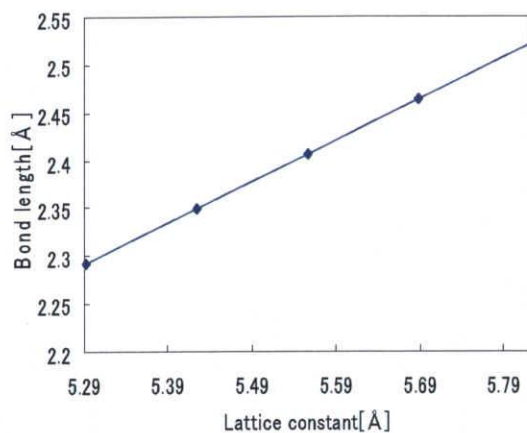
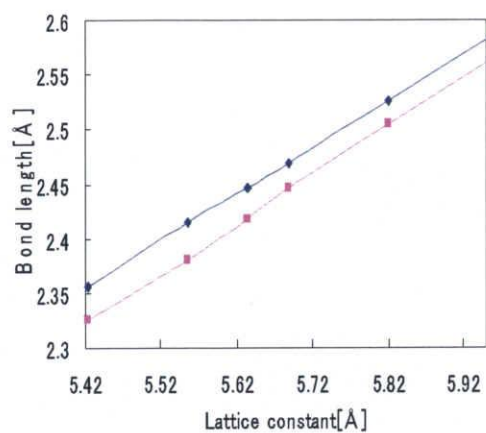


図 3-3 : 規則相の全エネルギー曲線

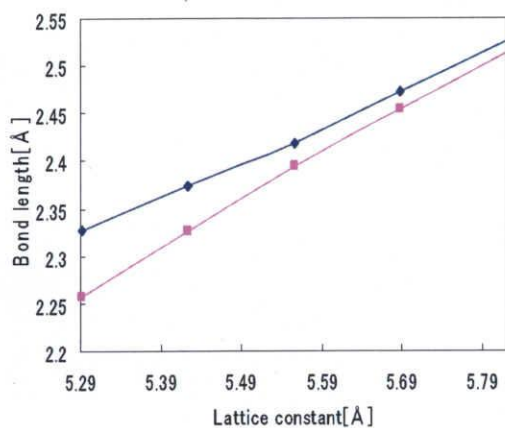
■ は FLAPW 法による計算結果、実線はマーナハン関数で Fitting した結果



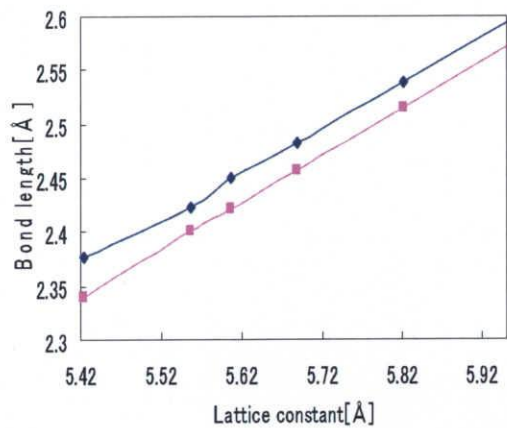
GaAs



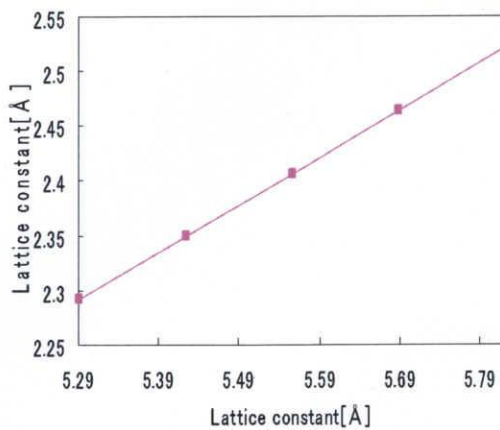
Ga_{0.75}Mn_{0.25}As



Ga_{0.5}Mn_{0.5}As



Ga_{0.25}Mn_{0.75}As



MnAs

図 3-4 : 格子定数とボンド距離の関係

- ◆は Ga-As のボンド距離
- は Mn-As のボンド距離

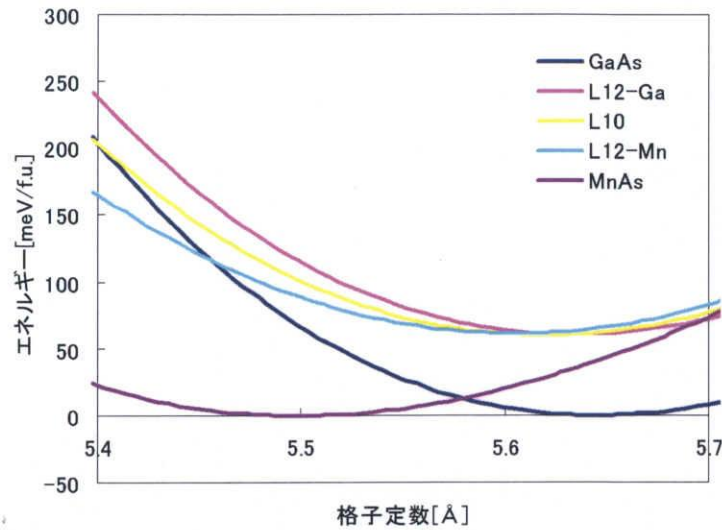


図 3-5 : LDA における GaAs と MnAs のエネルギーを基準とした
格子定数の関数による規則相のエネルギー

3.3.2 GGA の計算結果

GGA における計算結果を Fitting させたグラフを図 3-6、そのときのボンド長の関係のグラフを図 3-7 に示した。また、得られた 5 つの規則相の全エネルギー曲線を GaAs と MnAs のエネルギーの基準にし、格子定数の関数として表した結果を図 3-8 に示した。さらに表 3-2 は各組成の平衡格子定数におけるエネルギー、体積弾性率、ボンド長の一覧を示した。

表 3-2 から GaAs の格子定数は 5.781 Å となり、実験結果の 5.65 Å と比べてかなり大きい値となり、Mn 組成を増加させていくと LDA と同様、格子定数は減少し MnAs の格子定数は 5.742 Å であった。LDA の GaAs と MnAs の格子定数差を比べると GGA のそれは非常に小さい。また、体積弾性率は LDA と同様に減少しており Mn-As ボンド長の結果からすれば妥当であるが、格子定数増加の結果からだと妥当な傾向とはいえない。

表 3-2 : GGA における各組成の平衡格子定数のエネルギー、体積弾性率、ボンド長

Ga _{1-x} Mn _x As		0	0.25	0.5	0.75	1
GGA	ΔE[meV]	0	53	43	34	0
	平衡格子定数[Å]	5.781	5.777	5.766	5.762	5.742
	体積弾性率[GPa]	57.1	56.4	56.3	54.1	49.1
	Ga-As ボンド[Å]	2.510	2.511	2.510	2.539	
	Mn-As ボンド[Å]		2.473	2.480	2.480	2.484

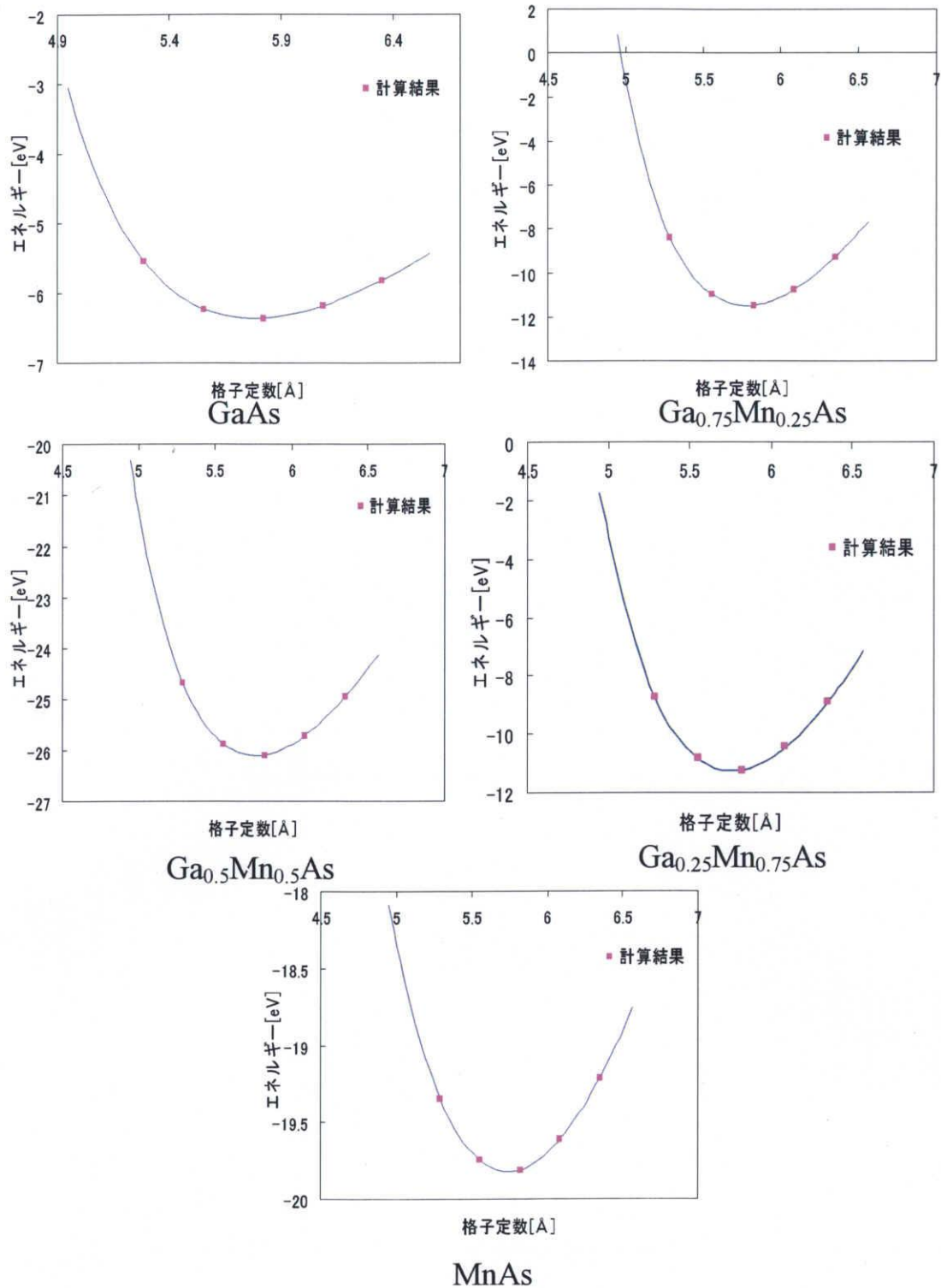
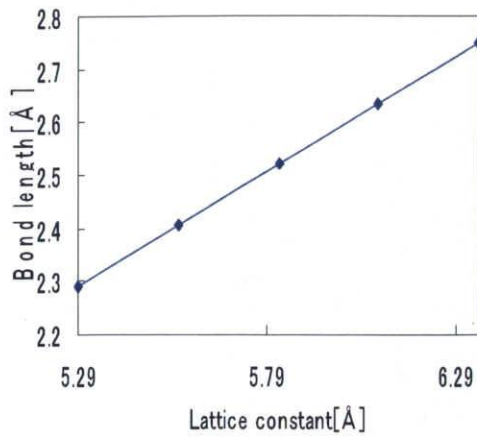
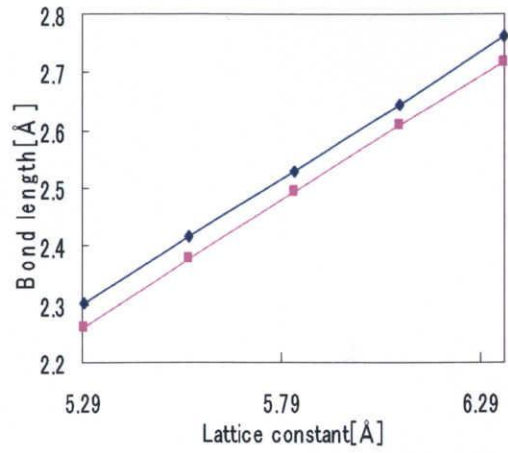


図 3-6 : 規則相の全エネルギー曲線。

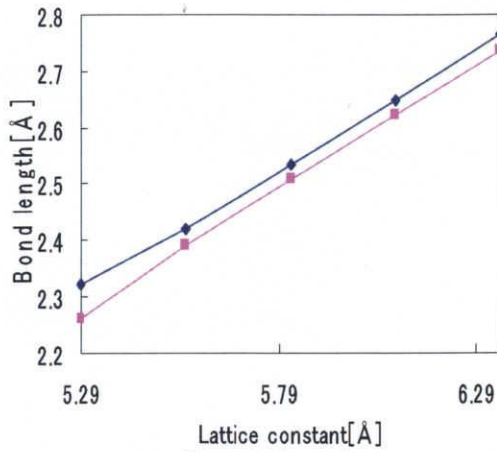
■ は FLAPW 法による計算結果、実線はマーナハン関数で Fitting した結果



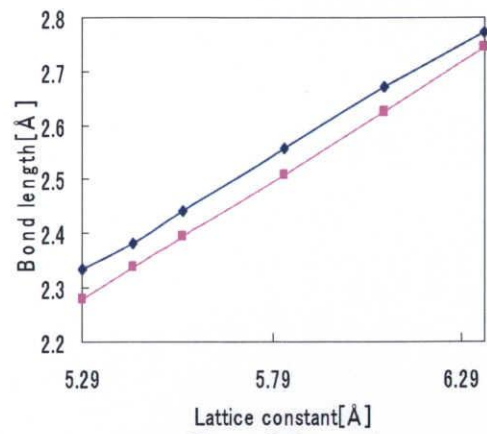
GaAs



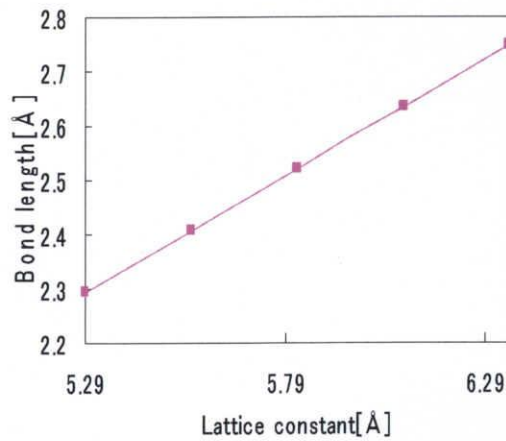
Ga_{0.75}Mn_{0.25}As



Ga_{0.5}Mn_{0.5}As



Ga_{0.25}Mn_{0.75}As



MnAs

図 3-7 : MnAs における格子定数とボンド距離

- ◆は Ga-As のボンド距離
- は Mn-As のボンド距離

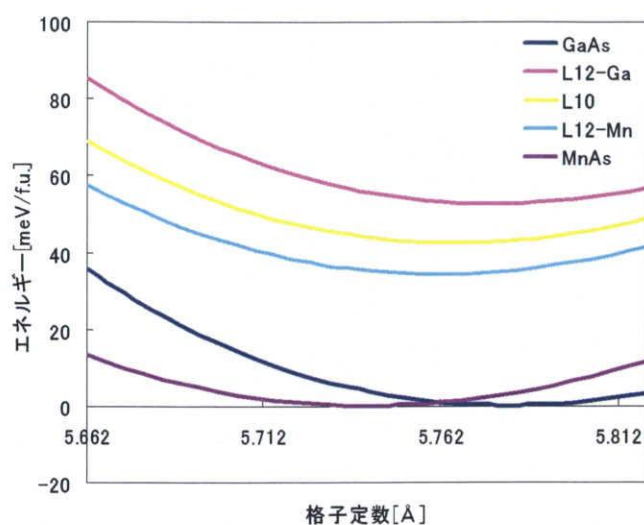


図 3-8 : GGA における GaAs と MnAs のエネルギーを基準とした格子定数の関数による規則相のエネルギー

3.3.3 LDA+U の計算結果

LDA における計算結果を Fitting させたグラフを図 3-9、そのときのボンド長の関係のグラフを図 3-10 に示した。また、得られた 5 つの規則相の全エネルギー曲線を GaAs と MnAs のエネルギーの基準にし、格子定数の関数として表した結果を図 3-11 に示した。さらに表 3-3 は各組成の平衡格子定数におけるエネルギー、体積弾性率、ボンド長の一覧を示した。

図 3-9 から、GaAs の格子定数は 5.645 Å で実験結果の 5.65 Å とほぼ一致した。Ga_{0.75}Mn_{0.25}As の L1₂ 規則構造の平衡格子定数は 5.670 Å となり、GaAs の平衡格子定数と比べて増加し、Mn 組成を増加させていくとさらに格子定数は増加していき、MnAs の平衡格子定数は 5.717 Å であり、実験値と同じ傾向が得られた。また、体積弾性率も格子定数とボンド長が増加につれて減少していることから定性的に妥当な結果である。さらに Ga-As と Mn-As のボンド長を比べたところ LDA+U のみ、Mn-As のボンド長が Ga-As のボンド長より大きくなった。

表 3-3 : LDA+U における規則相の平衡格子定数のエネルギー、体積弾性率、ボンド長

Ga _{1-x} Mn _x As		0	0.25	0.5	0.75	1
LDA+U	ΔE[meV]	0	62	55	39	0
	平衡格子定数[Å]	5.645	5.670	5.686	5.703	5.717
	体積弾性率[GPa]	72.6	65.7	64.2	60.7	61.2
	Ga-As ボンド[Å]	2.445	2.453	2.445	2.441	
	Mn-As ボンド[Å]		2.470	2.485	2.481	2.480

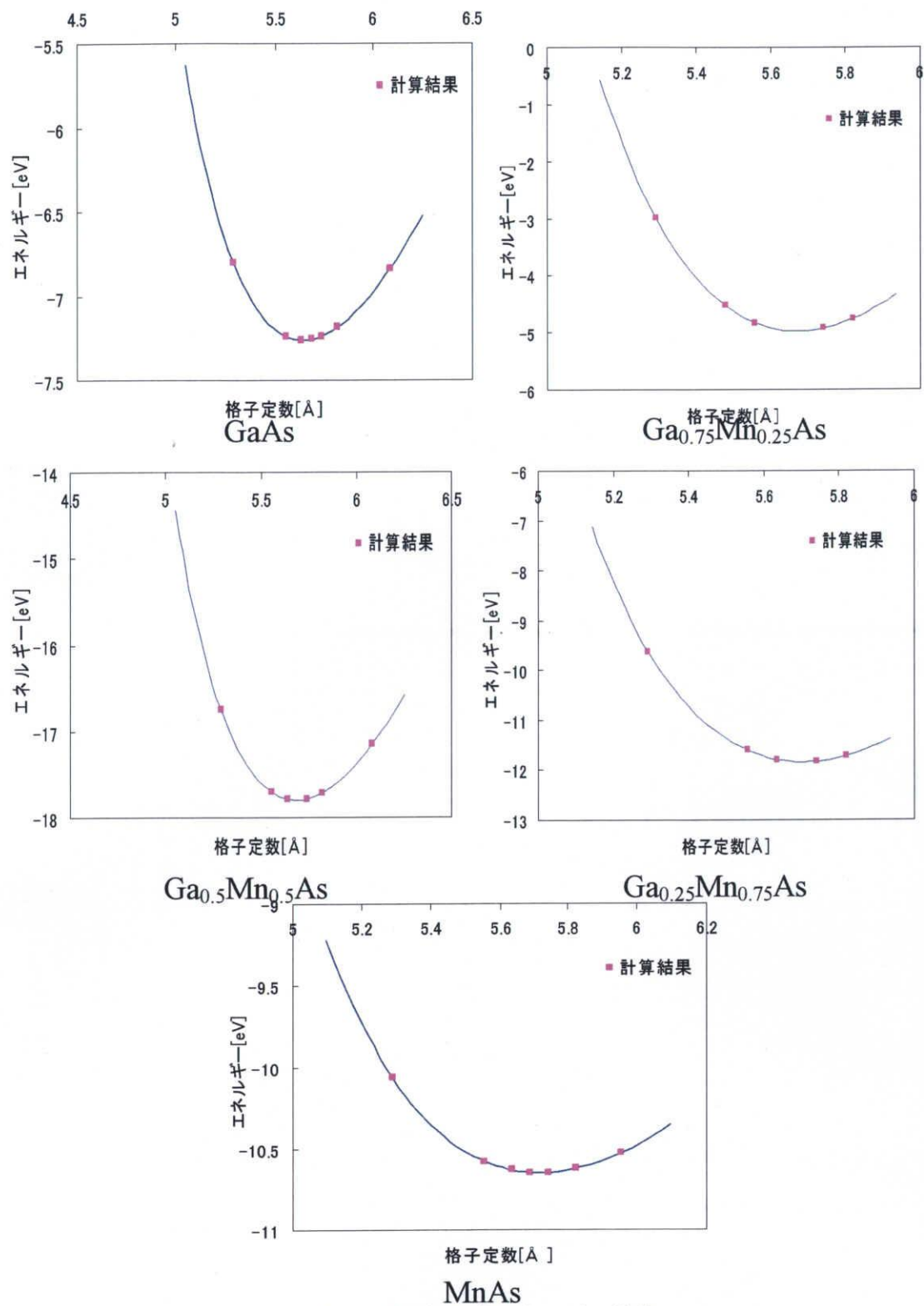


図 3-9 : 規則相の全エネルギー曲線

■ は FLAPW 法による計算結果、実線はマーナハン関数で Fitting した結果

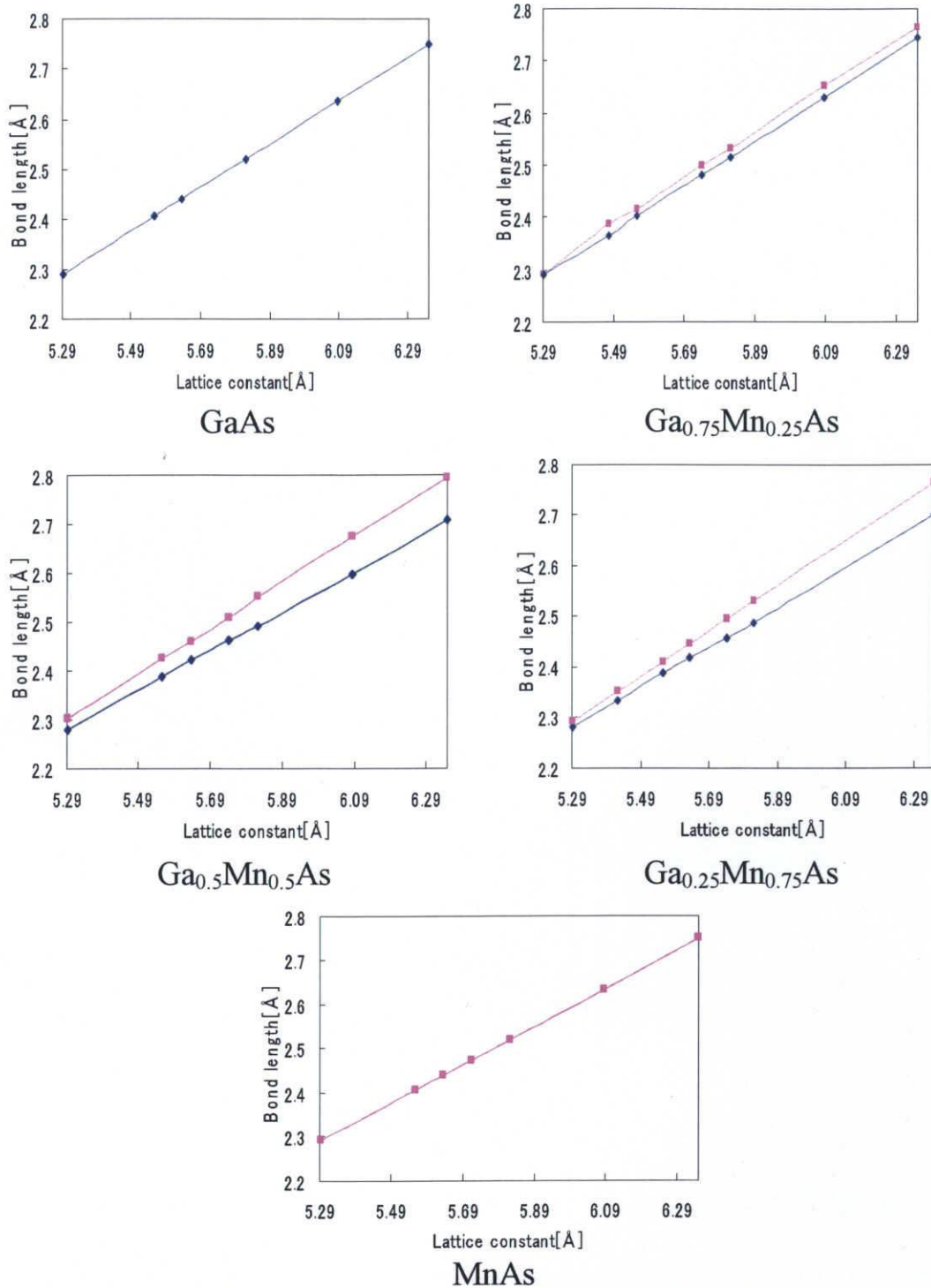


図 3-10 : MnAs における格子定数とボンド距離

◆は Ga-As のボンド距離

■は Mn-As のボンド距離

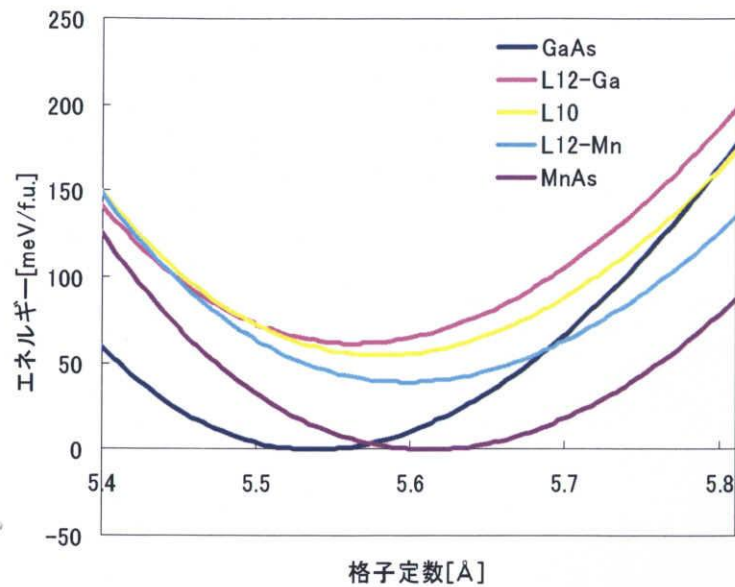


図 3-11 : LDA+U における GaAs と MnAs のエネルギーを基準とした格子定数の関数による規則相のエネルギー

3.4 おわりに

本章では、第一原理計算 FLAPW 法を用いて LDA,GGA,LDA+U における閃亜鉛鉱型 GaAs,MnAs, $\text{Ga}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{As}$ と $\text{Ga}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{As}$ の L_{12} 規則構造, $\text{Ga}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{As}$ の L_{10} 規則構造の 5 つの規則相の計算結果からマーナハン関数に fitting して規則相の全エネルギー曲線と格子定数の関係を求めた。LDA,GGA の計算結果において、Mn 組成を増加させるにしたがって格子定数は減少したが、LDA+U の計算結果では Mn 組成を増加させるにしたがって格子定数は増加した。このとき体積弾性率とボンド長の関係も注目したところ、LDA+U のみ格子定数増加に伴いボンド長が増加し体積弾性率は減少し、一般的に言われている物質の特性と一致する。さらに、Ga-As と Mn-As のボンド長の関係を示したところ LDA+U では Mn-As のボンド長は Ga-As のボンド長より大きくなることが分かった。

第4章. クラスタ展開法による固溶体の解析

4.1 はじめに

クラスタ展開法は J. W. D. Connolly and A.R. Williams[13]によって確立された。大きな特徴としては、ランダムな固溶体のエネルギーを記述できることにある。さらに格子定数が依存している複雑な場合でも適用可能である。第一原理計算における計算ではランダム固溶体のエネルギーを記述するには莫大な時間がかかることから、クラスタ展開法は価値ある計算手法であるといえる。次にクラスタ展開法の詳細を述べる。

4.2 クラスタ展開

原子配列を関数で表すものとしてクラスタ確率変数と相関関数がある。クラスタ確率変数は系内におけるクラスタ種の存在確率で表す変数で、相関関数と相互に関係している。図 4-1 に fcc に正四面体クラスタまでの確率変数を示す。i,j,k,l はクラスタの各格子点上における原子種を表す。x_i は任意の格子点上に i 原子を見いだす確率であり、y_{ij} は任意の最近接格子点上の i-j 原子の原子対を見いだす確率である。

クラスタ確率変数と相関関係の関係を調べるために占有演算子 $\Gamma_i(p)$ をすると、次のように定義する。

$$\Gamma_i(p) = \frac{1}{2}[1 + i\sigma(p)] \quad (4.1)$$

i は原子種を表し、A 原子なら +1, B 原子なら -1 をとる。よって(4.1)式は

$$\Gamma_A(p) = \frac{1}{2}[1 + \sigma(p)], \quad \Gamma_B(p) = \frac{1}{2}[1 - \sigma(p)] \quad (4.2)$$

と表すことができる。

また、 $\sigma(p)$ は任意の格子点 p 上におけるスピン演算子であり、 $\sigma(p) = +1$ なら A 原子が格子点 p 上に存在し、 $\sigma(p) = -1$ なら B 原子が格子点 p 上に存在する。よって(4.2)式は格子点 p 上に A 原子が存在している場合 $\Gamma_A(p) = 1$, $\Gamma_B(p) = 0$ 、格子点 p 上に B 原子が存在している場合 $\Gamma_A(p) = 0$, $\Gamma_B(p) = 1$ となる。

点クラスタの確率変数 x_i を $\Gamma_i(p)$ を用いて表すと

$$x_i = \frac{1}{N_1} \sum_{N_1} \{\Gamma_i(p)\} \quad (4.3)$$

となる。ここで、 N_1 は点クラスターの総数で格子点の総数と等しい。また、 \sum は格子上の N_1 個のクラスターに対して演算子 $\{\Gamma_i(\mathbf{p})\}$ の和をとることを意味している。さらに、最近接対クラスターの確率変数 y_{ij} 、正三角形クラスター z_{ijk} 、正四面体クラスター w_{ijkl} は次のように表される。

$$y_{ij} = \frac{1}{N_2} \sum^{N_2} \{\Gamma_i(\mathbf{p}_1) \cdot \Gamma_j(\mathbf{p}_2)\} \quad (4.4)$$

$$z_{ijk} = \frac{1}{N_3} \sum^{N_3} \{\Gamma_i(\mathbf{p}_1) \cdot \Gamma_j(\mathbf{p}_2) \cdot \Gamma_k(\mathbf{p}_3)\} \quad (4.5)$$

$$w_{ijkl} = \frac{1}{N_4} \sum^{N_4} \{\Gamma_i(\mathbf{p}_1) \cdot \Gamma_j(\mathbf{p}_2) \cdot \Gamma_k(\mathbf{p}_3) \cdot \Gamma_l(\mathbf{p}_4)\} \quad (4.6)$$

よって、 N_2, N_3, N_4 はそれぞれ対クラスター、正三角形クラスター、正四面体クラスターの総数を表しており、 \sum は N_2, N_3, N_4 のそれぞれのクラスターに対して演算子の和をとることを意味している。

ここで、点クラスター確率変数 x_i を(4.1)式を用いて表すと

$$x_i = \frac{1}{2} \left[1 + i \frac{1}{N_1} \sum^{N_1} \{\sigma(\mathbf{p})\} \right] \quad (4.7)$$

相関関数は $\xi_i = \frac{1}{N_i} \sum^{N_i} \{\sigma(\mathbf{p}_1) \cdot \sigma(\mathbf{p}_2) \cdot \sigma(\mathbf{p}_3) \cdots \sigma(\mathbf{p}_r)\}$ で $\xi_1 = \frac{1}{N_1} \sum^{N_1} \{\sigma(\mathbf{p}_1)\}$ で表せるから、

$$x_i = \frac{1}{2} [1 + i \xi_1] \quad (4.8)$$

同様に、最近接対クラスター、正三角形クラスター、正四面体クラスターを相関関数で表すと

$$y_{ij} = \frac{1}{2^2} \{1 + (i+j)\xi_1 + ij\xi_2\} \quad (4.9)$$

$$z_{ijk} = \frac{1}{2^3} \{1 + (i+j+k)\xi_1 + (ij+ik+jk)\xi_2 + ijk\xi_3\} \quad (4.10)$$

$$w_{ijkl} = \frac{1}{2^4} \{1 + (i+j+k+l)\xi_1 + (ij+ik+il+jk+jl+kl)\xi_2 + (ijk+ikl+ijl+jkl)\xi_3 + ijkl\xi_4\} \quad (4.11)$$

の関係が得られる。

また、完全規則相や完全ランダム固溶体は原子配列が一義的に決まっているので最初から相関関数が分かる。

完全規則相はの結晶は単位格子が同じ周期で 3 次元的に広がっているので、格子内の存在するクラスターのスピン演算子の平均値と等価である。

$$\xi_t = \frac{1}{\sum n} \sum n \{\sigma(p_1) \cdot \sigma(p_2) \cdots \sigma(p_r)\} \quad (4.12)$$

$$N_t = \sum n$$

となる。ここで、 N_t は単位格子内の t-クラスターの寄与の総数で、n は単位格子内に存在する各々の t-クラスターの寄与である。図 4-2 に fcc 格子上的 t-クラスターを示す。

図 4-3 より点クラスターについては、ユニットセルで角の格子点 L 上の点クラスターの寄与は 1/8 で合計 8 個あり、面心の格子点 M,N,K の点クラスターの寄与は 1/2 でそれぞれ 2 個あるので、点クラスターの総数 N_t は 4 となり、相関関数は

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{1}{4} \left\{ 8 \frac{1}{8} \sigma(L) + 2 \frac{1}{2} \sigma(M) + 2 \frac{1}{2} \sigma(N) + 2 \frac{1}{2} \sigma(K) \right\} \\ &= \frac{1}{4} \{ \sigma(L) + \sigma(M) + \sigma(N) + \sigma(K) \} \end{aligned} \quad (4.13)$$

ξ_2 は図 4-3 より、面心とユニットセルの角の格子点の最近接対クラスターである M-L,N-L,K-L の寄与は 1/2 でそれぞれ 8 個ずつあり、面心同士の M-N,M-K,N-K の最近接対クラスターの寄与は 1/2 でそれぞれ合計 8 個ずつであり、その総数 N_2 は 24 個であるから

$$\begin{aligned} \xi_2 &= \frac{1}{24} \left\{ 8 \frac{1}{2} \sigma(L) \cdot \sigma(M) + 8 \frac{1}{2} \sigma(L) \cdot \sigma(N) + 8 \frac{1}{2} \sigma(L) \cdot \sigma(K) \right. \\ &\quad \left. + 8 \frac{1}{2} \sigma(M) \cdot \sigma(N) + 8 \frac{1}{2} \sigma(M) \cdot \sigma(K) + 8 \frac{1}{2} \sigma(N) \cdot \sigma(K) \right\} \\ &= \frac{1}{6} \{ \sigma(L) \cdot \sigma(M) + \sigma(L) \cdot \sigma(N) + \sigma(L) \cdot \sigma(K) \\ &\quad + \sigma(M) \cdot \sigma(N) + \sigma(M) \cdot \sigma(K) + \sigma(N) \cdot \sigma(K) \} \end{aligned} \quad (4.14)$$

ξ_3 も同様に、面心とユニットセルの角の格子点の正三角形クラスターの寄与である L-M-N,L-M-K,L-N-K の寄与は 1/2 でそれぞれ 8 個で、面心だけの正三角形クラスター M-N-K

の寄与は 1/2 で合計 8 個であり、その総数 N_3 は 16 個であるから

$$\begin{aligned}\xi_3 &= \frac{1}{16} \left\{ 8 \frac{1}{2} \sigma(L) \cdot \sigma(N) \cdot \sigma(K) + 8 \frac{1}{2} \sigma(L) \cdot \sigma(N) \cdot \sigma(M) \right. \\ &\quad \left. + 8 \frac{1}{2} \sigma(L) \cdot \sigma(M) \cdot \sigma(K) + 8 \frac{1}{2} \sigma(M) \cdot \sigma(N) \cdot \sigma(K) \right\} \\ &= \frac{1}{4} \{ \sigma(L) \cdot \sigma(N) \cdot \sigma(K) + \sigma(L) \cdot \sigma(N) \cdot \sigma(M) \\ &\quad + \sigma(L) \cdot \sigma(M) \cdot \sigma(K) + \sigma(M) \cdot \sigma(N) \cdot \sigma(K) \}\end{aligned}\tag{4.15}$$

ξ_4 は L-M-N-K の正四面体クラスターの寄与は 1/2 で合計 8 個であり、その総数 N_4 は 4 個であるから

$$\begin{aligned}\xi_4 &= \frac{1}{4} \left\{ 8 \frac{1}{2} \sigma(L) \cdot \sigma(M) \cdot \sigma(N) \cdot \sigma(K) \right\} \\ &= \{ \sigma(L) \cdot \sigma(M) \cdot \sigma(N) \cdot \sigma(K) \}\end{aligned}\tag{4.16}$$

と表すことができる。

完全規則相の計算結果の相関関数を表 4-1 に示す。

また、完全ランダム固溶体の原子配列は完全に無秩序であり、全格子点上のスピン演算子の期待値は等しいので、t-クラスターの相関関数は

$$\begin{aligned}\xi_t &= \frac{1}{N_t} \sum \{ \sigma(p_1) \cdot \sigma(p_2) \cdots \sigma(p_r) \} \\ &= \frac{1}{N_t} \sum \{ \sigma(p_1) \}^r \\ &= \xi_1^r\end{aligned}\tag{4.17}$$

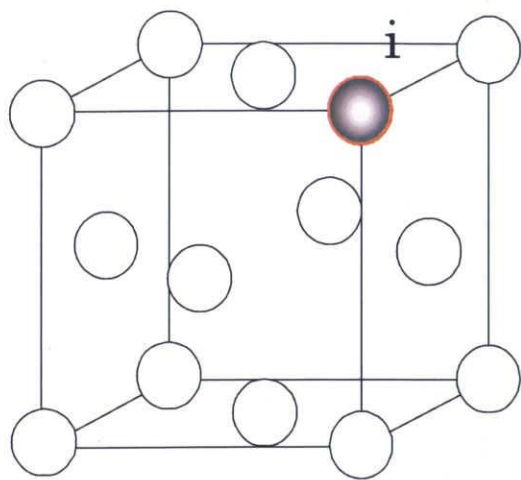
となり、 ξ_1 は(4.7)より

$$\xi_1 = (x_A - X_B)$$

と表すことができる。

表 4-1

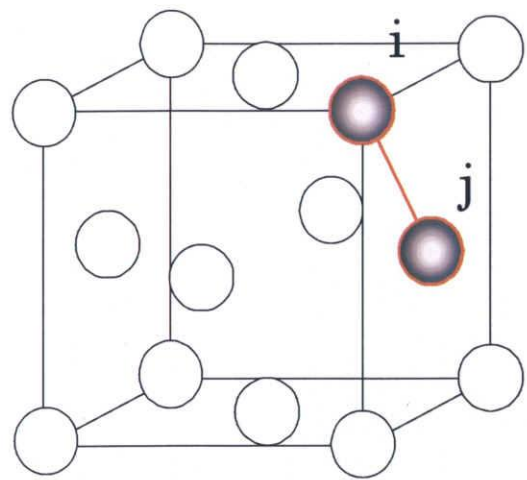
	ξ_0	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4
GaAs	1	1	1	1	1
L12-Ga	1	1/2	0	-1/2	-1
L10	1	0	-1/3	0	1
L12-Mn	1	-1/2	0	1/2	-1
MnAs	1	-1	1	-1	1



x_i

x_A

x_B



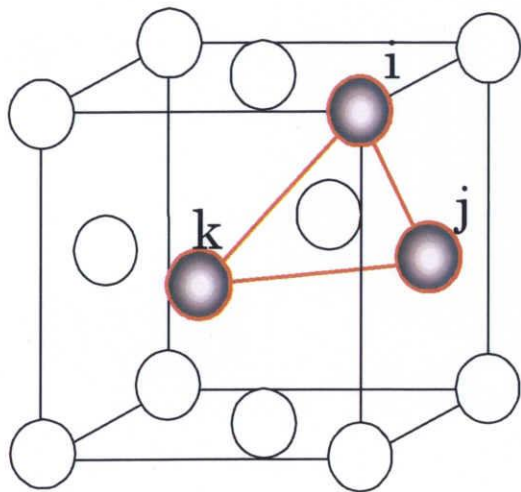
y_{ij}

y_{AA}

y_{AB}

y_{BA}

y_{BB}



z_{ijk}

z_{AAA}

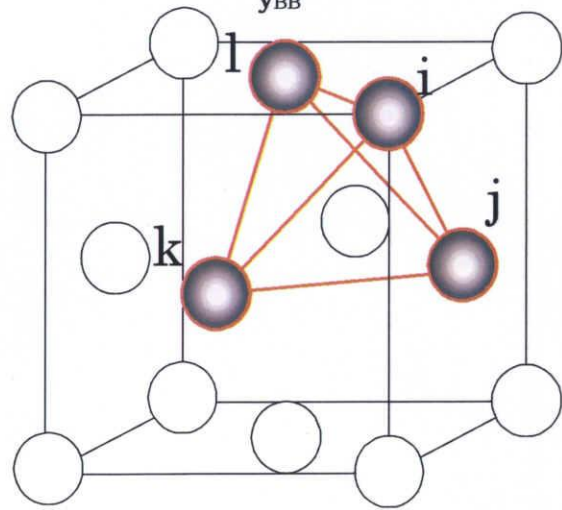
z_{AAB}

z_{ABA}

:

:

z_{BBB}



w_{ijkl}

w_{AAA}

w_{AAAB}

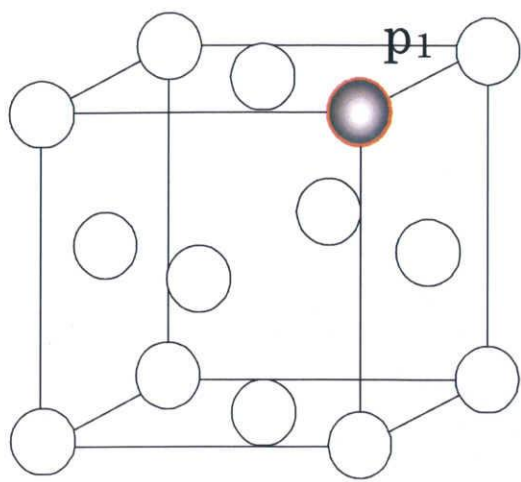
w_{AABA}

:

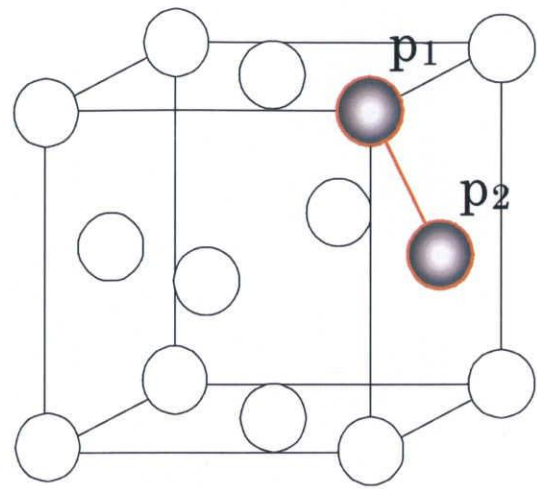
:

w_{BBBB}

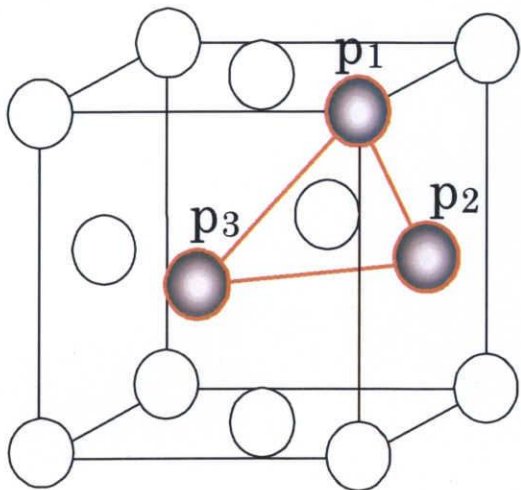
図 4-1 クラスター確率変数



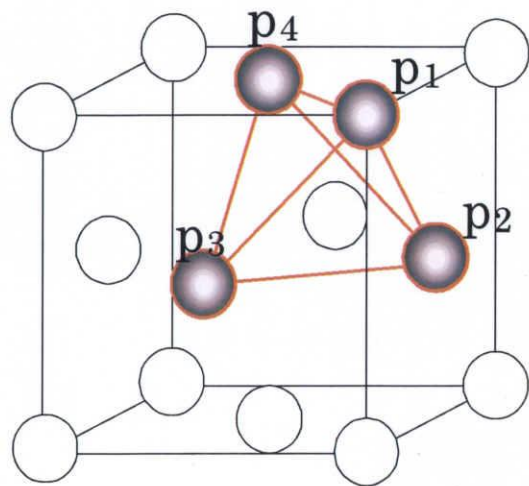
ξ_1



ξ_2



ξ_3



ξ_4

図 4-2 クラスターの相関関数

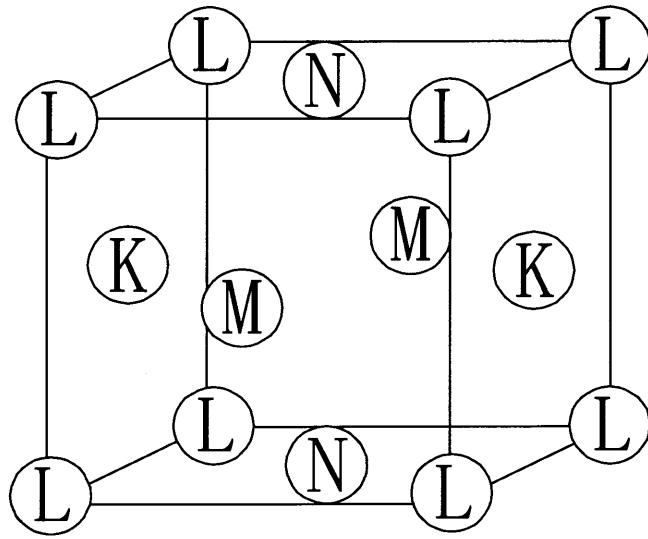


图 4-3 fcc 格子

表 4-1

	$\xi 0$	$\xi 1$	$\xi 2$	$\xi 3$	$\xi 4$
GaAs	1	1	1	1	1
L12-Ga	1	1/2	0	-1/2	-1
L10	1	0	-1/3	0	1
L12-Mn	1	-1/2	0	1/2	-1
MnAs	1	-1	1	-1	1

4-3. 有効多体相互作用

クラスター展開法によって LDA,GGA,LDA+U の多体有効相互作用をそれぞれ求めた。その計算結果を図 4-4～図 4-6 に示す。

v_0 は LDA,GGA,LDA+U において GaAs の平衡格子定数付近で最小であった。

LDA,GGA において点クラスター v_1 は格子定数増大に伴い減少しているのに対して、LDA+U では格子定数増加に伴い v_1 も増加している。また GGA はゼロに収束している。

最近接クラスター v_2 は LDA,GGA,LDA+U において負の値であることから相分離する傾向が推測できる。正三角形クラスター v_3 、正四面体クラスター v_4 はほとんどゼロであり、正三角形、正四面体クラスターの相互作用はあまり寄与していない。

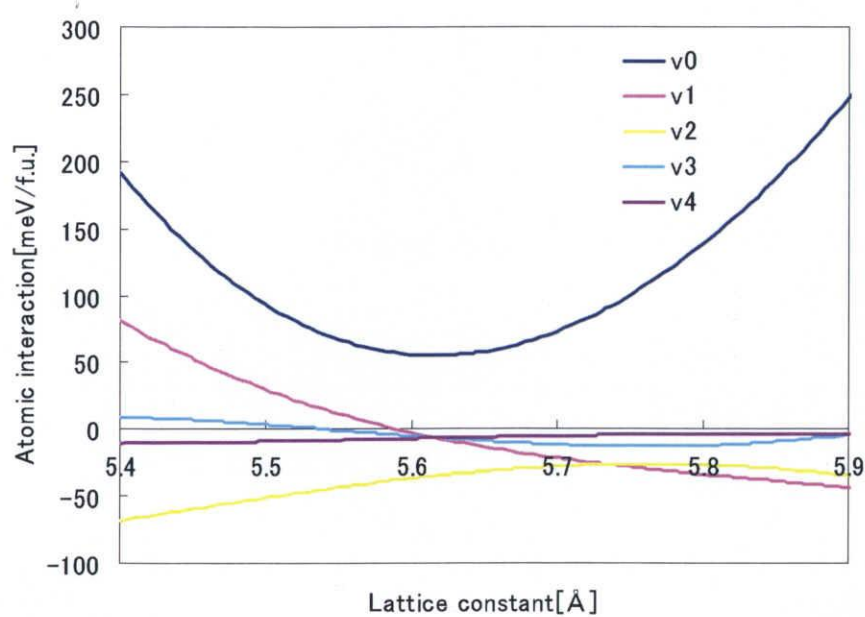


図 4-4 LDA における多体有効相互作用と格子定数の関係

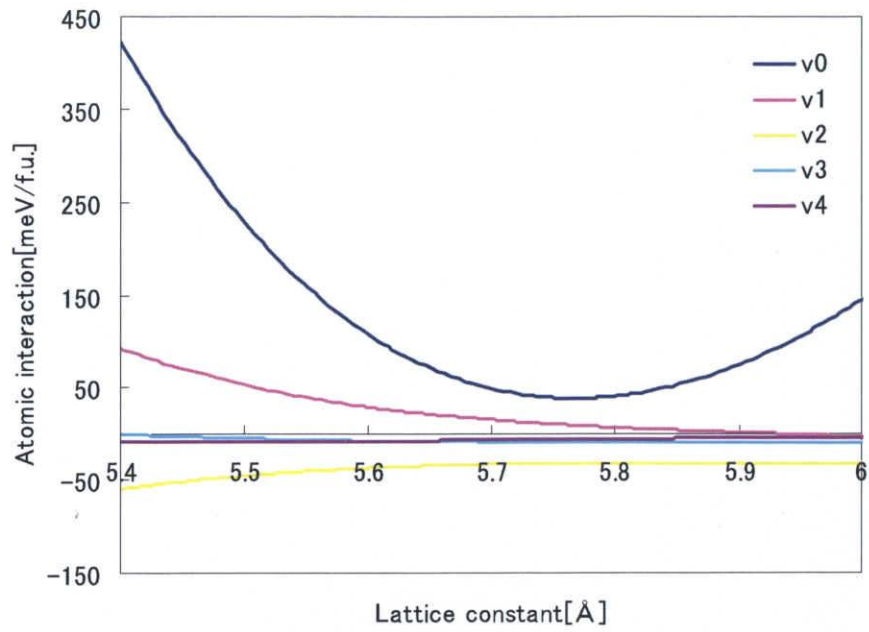


図 4-5 GGA における多体有効相互作用と格子定数の関係

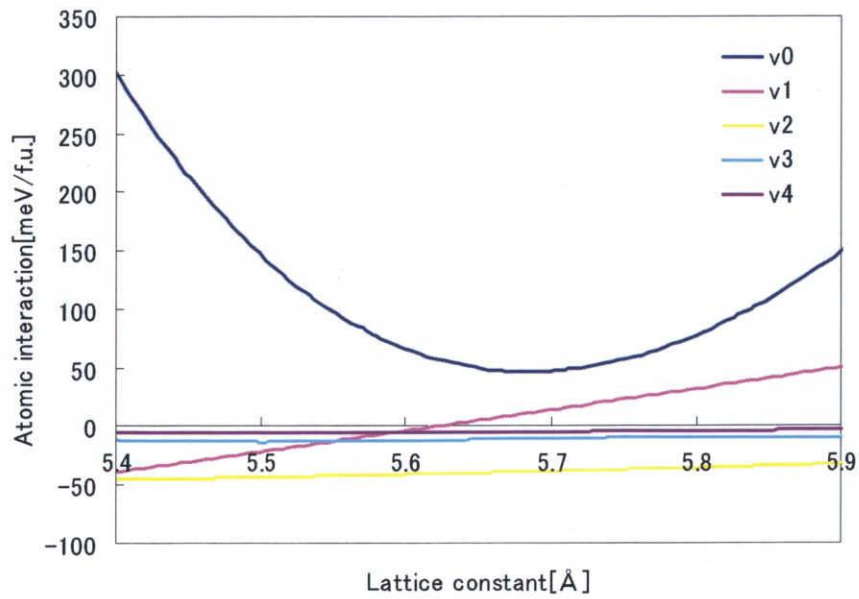


図 4-6 LDA+U における多体有効相互作用と格子定数の関係

4.4 固溶体の格子定数と過剰エネルギーの関係

各組成で、不規則固溶体におけるエネルギーの最小値である平衡格子定数を求めた。それを図4-7に示した。LDAで得られたGAsの格子定数は5.64ÅでMnAsの格子定数は5.49Åであった。LDAによるGAsの格子定数は実験値のGAsの格子定数5.65Åとほぼ一致したが、MnAsの格子定数はGAsの格子定数より小さく、実験で観測されたGAs基板に成長した閃亜鉛鉱型のMnAsドット(5.69~5.73Å)の値より小さいことが明らかになった。また、GGAのGAsの格子定数は5.78Åであり、MnAsの格子定数は5.74Åが得られた。GGAによるGAsの格子定数は実験値よりかなり大きい値となったが、MnAsの格子定数は実験値に近い値を示した。しかし、GAsの格子定数よりMnAsの格子定数のほうが小さいため実験を再現しているとはいえない。一方、LDA+UによるGAsの格子定数はLDAと同様に5.64Åであり、MnAsの格子定数は5.72Åが得られ、実験で観測された閃亜鉛鉱型MnAsドットの格子定数とよく一致している。さらに、Mn組成が増加するにつれて格子定数も増加していることから、LDA+Uは定性的に $Ga_{1-x}Mn_xAs$ の実験を再現している。ここで、表4-2よりLDA+Uで格子定数が増大した理由として、Mn3d電子が反結合状態に入りやすくMn原子とAs原子が近づくと不安定になるため、Ga-Asのボンダ長よりMn-Asのボンダ長が大きくなったためであると考えられる。

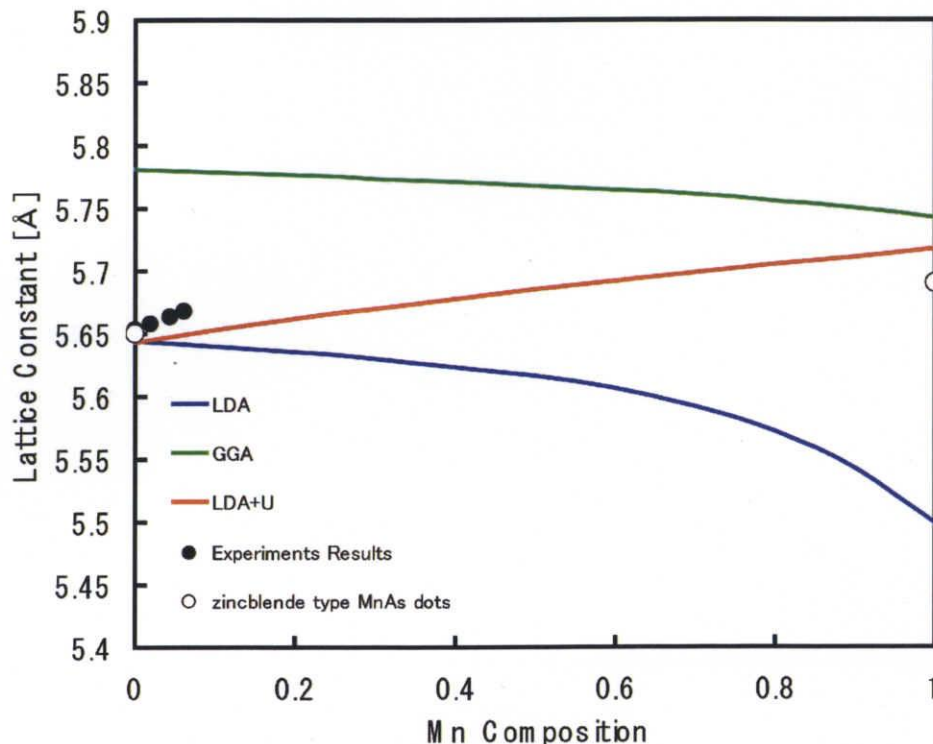


図4-7 不規則状態のLDA,GGA,LDA+Uにおける組成依存による格子定数

表 4-2 LDA,GGA,LDA+Uにおける Ga-As と Mn-As のボンド長

n	structure	Lattice constant(Å)			$d_{\text{Ga-As}}(\text{Å})$			$d_{\text{Mn-As}}(\text{Å})$		
		LDA	GGA	LDA+U	LDA	GGA	LDA+U	LDA	GGA	LDA+U
0	f c c	5.645	5.781	5.645	2.445	2.510	2.445			
1	L12	5.633	5.777	5.670	2.447	2.511	2.453	2.418	2.473	2.470
2	L10	5.619	5.766	5.686	2.441	2.510	2.445	2.421	2.480	2.485
3	L12	5.606	5.762	5.703	2.449	2.539	2.444	2.420	2.480	2.481
4	fcc	5.499	5.742	5.717				2.380	2.484	2.480

各近似による過剰エネルギーを図 4-8 に示す。この図では規則相の過剰エネルギーと不規則相の過剰エネルギーを示している。図 4-8 より、すべての計算結果において規則-不規則状態のエネルギーは Mn 全組成域で正の値を示した。LDA,GGA,LDA+U の計算結果から $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ は相分離傾向にあることが明らかとなった。また、各近似は非対称性を示し、LDA は GGA,LDA+U と異なる非対称性を示し過剰エネルギーの大きさも GGA,LDA+U に比べて大きくなった。これは、図 4-7 より LDA によって求められた GaAs と MnAs の格子定数差が約 3% と十分大きい値のため、ひずみエネルギーが大きく影響しているものと思われる。このため過剰エネルギーを議論するには GaAs と MnAs の格子定数差は重要なファクターといえる。しかし、GGA,LDA+U の格子定数差は約 1% で過剰エネルギーを議論するには、ほとんど寄与せず重要なファクターとはいえない。

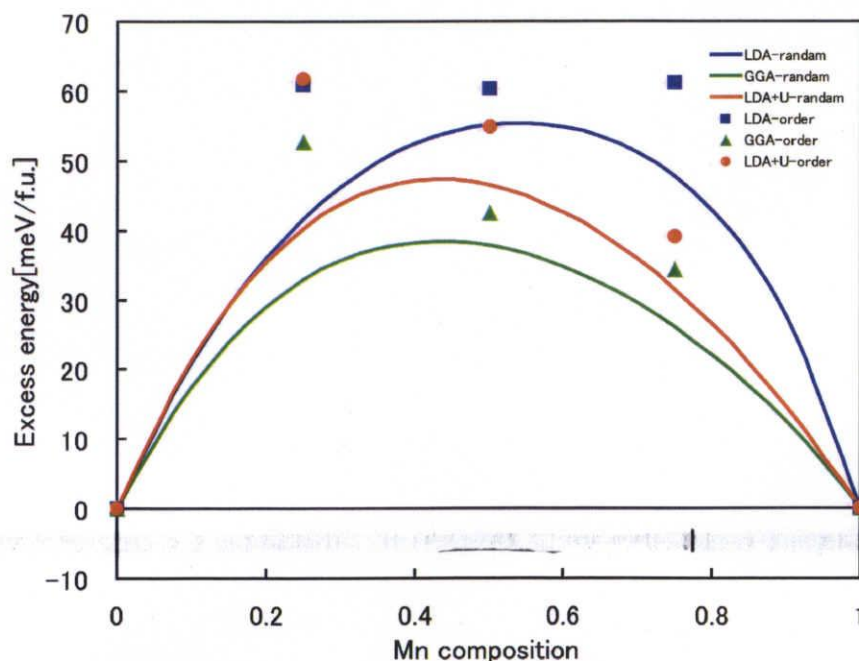


図 4-8 規則状態と不規則状態における LDA,GGA,LDA+U の過剰エネルギー

さらに、実験結果を再現している LDA+U の过剩エネルギーにおいて相分離の起因を議論するために不規則状態における过剩エネルギーを弾性的なエネルギーと化学的なエネルギーに分解した。各々のエネルギーは次式で表した

$$E^{el}(x, r_D) = (1-x)E_{GaAs}(r_D) + xE_{MnAs}(r_D)$$

$$E^{chem}(x, r_D) = E_D(x, r_D) - E^{el}(x, r_D)$$

で議論した。

弾性的なエネルギー E^{el} は平衡格子定数に至るまでの膨張や収縮に費やされたエネルギーを表し、化学的なエネルギー E^{chem} は分離された 2 つの相からランダムな原子配列を形成するのに費やされたエネルギーを表している。

図 4-9 より、弾性的なエネルギーと化学的なエネルギーはともに、正の値であるが、化学的なエネルギーは弾性的なエネルギーよりはるかに大きいことがわかる。これは GaAs と MnAs の格子定数差は約 1% ほどであるから弾性的なエネルギーの寄与は非常に小さい。そのため、过剩エネルギーが正の値である起因は、化学的なエネルギーの寄与によって引き起こされているから相分離はほとんど化学的なエネルギーによって引き起こされている。すなわち、 $Ga_{1-x}Mn_xAs$ は本質的に同種の原子同士で固まりやすくクラスターがしやすい物質であることが明らかとなった。

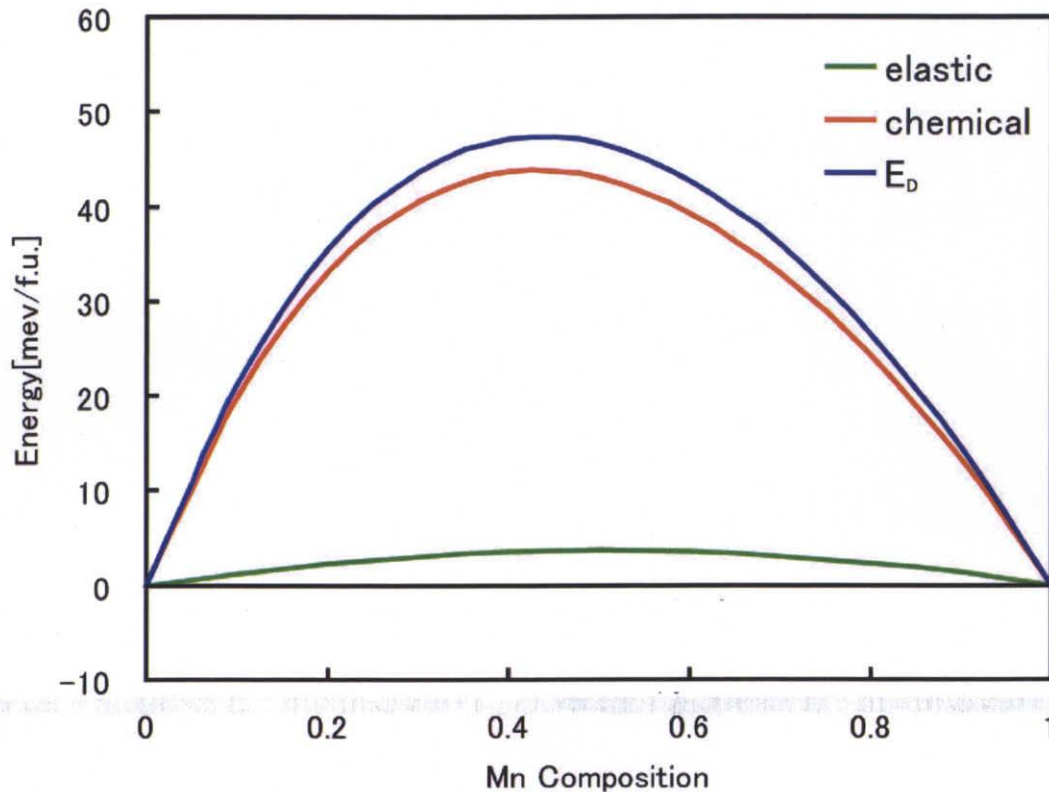


図 4-9 LDA+U における弾性的なエネルギーと化学的なエネルギーの寄与

4.5 おわりに

本章では、第一原理計算 FLAPW 法の LDA,GGA,LDA+U の計算結果からクラスター展開法によって多体有効相互作用力、不規則状態における格子定数と過剰エネルギーを求め、さらには過剰エネルギーに起因しているものも調べた。LDA,GGA,LDA+U の多体有効相互作用は同様な傾向が見られたが、LDA,GGA の v_1 は減少していき LDA+U の v_1 は増加していった。次に、格子定数依存性と不規則状態における過剰エネルギーを求めたところ LDA,GGA による計算は Mn 組成増加するにしたがって格子定数は減少した。一方、LDA+U による計算では Mn 組成増加に伴い格子定数も増加した。これは Ga-As のボンド長と Mn-As のボンド長を比べ、格子定数が減少した LDA,GGA の計算では Ga-As のボンド長が大きく、格子定数が増加した LDA+U では Mn-As ボンド長のほうが大きかった。このため、格子定数増加の原因は Mn-As のボンド長が Ga-As のボンド長より大きくなったことが考えられる。また、不規則状態の過剰エネルギーを求めたところ、LDA,GGA,LDA+U の全組成で正の値を示し、相分離傾向にあることが分かった。また、非対称性をもつことが分かった。さらに、実験結果の格子定数を再現した LDA+U の過剰エネルギーを弾性的なエネルギーと化学的なエネルギーに分解したところ、弾性的なエネルギーは非常に小さく化学的なエネルギーがほとんど過剰エネルギーに起因していることも明らかになった。

第5章 モンテカルロ法による平衡状態図

5.1 はじめに

ここでは、実験の格子定数を再現した LDA+U の計算結果から導き出された有効多体相互作用のパラメーターを用い、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の相安定性のシミュレーションを行う。まず、モンテカルロ法の説明をし、本研究で用いたモンテカルロ法のアルゴリズムを説明し、最後に計算結果であるケミカルポテンシャルと組成の関係、温度と組成の平衡状態図を示す。

5.2 有効多体相互作用エネルギーとケミカルポテンシャル

原子間には引力と斥力の有効多体相互作用エネルギーが働いている。有効多体相互作用は最近接原子に対して同種原子または異種原子の入りやすさを表している。また、ケミカルポテンシャルはある原子の入りやすさを表すパラメーターで、自由エネルギーの関数の接線を表している。

本研究では以下のハミルトニアンを用いて相安定性について考察する。

$$H = v_i(r) \sum \xi_i - \mu \sum \xi_i \quad (5.1)$$

ここで、 v は格子定数 r の関数で表した有効多体相互作用エネルギー、 ξ は相関関数、 μ はケミカルポテンシャルを表している。

5.3 モンテカルロ法

モンテカルロ法は粒子の配列をある確率法則のもとに乱数を用いて作成していく確率論的な方法である。粒子の位置を計算機で発生させた乱数による確率過程に従って、次々に変えていき、そこから結晶構造を導き出す。ここでは、平衡な結晶構造を決定するため、メトロポリスモンテカルロ法を用いる。以下にその説明を示す。

5.3.1 メトロポリスモンテカルロ法

メトロポリスモンテカルロ法は、ある温度 T における系のエネルギーの平衡状態を調べる方法である。ここでは、ランダムに選んだ原子のエネルギーを E_i 、乱数を用いて、原子を入れ替えたときのエネルギーを E_j とする。このエネルギーの差を $\Delta E = E_j - E_i$ とし、

ΔE が負ならば、原子を j に変更する。 ΔE が正ならば原子の種類を変更する確率を $\exp(-\Delta E/k_B T)$ とする。ここで k_B はボルツマン定数、 T は温度を示している。この1回の手続きえを1モンテカルロステップと呼び、適当な長さのモンテカルロステップのあと、系は平衡状態を得ることが示されている。図5-1に E_i 、 E_j を決定するための模式図を示す。

以下にモンテカルロステップ内のシミュレーションの流れを示す。

- (1) 系の原子を無作為に選ぶ
- (2) (1)により選ばれた原子のエネルギー E_i を決定する
- (3) 選ばれた原子に対し、原子を入れ替え、エネルギー E_j を決定する。
- (4) E_i と E_j を比較し、新しい結晶構造のエネルギーが低いのであれば、その結晶構造を採用する。
- (5) 現構造のエネルギー E_i のほうが低いのであれば、ある乱数 $w(0 < w < 1)$ を選び、温度効果の確率 $\exp(-\Delta E/k_B T)$ と比較する。
- (6) $\exp(-\Delta E/k_B T) < w$ ならば、現構造を採用する。 $\exp(-\Delta E/k_B T) > w$ ならば新しい構造を採用する。

以下のようにシミュレーションを行うことで、最終的にある一つの系の配列が得られるが、確率過程であるので一度の計算では正しいとはいえない。この一連の流れを繰り返し、その平均を最終的な結果とすることで、十分信頼できる結果が得られる。

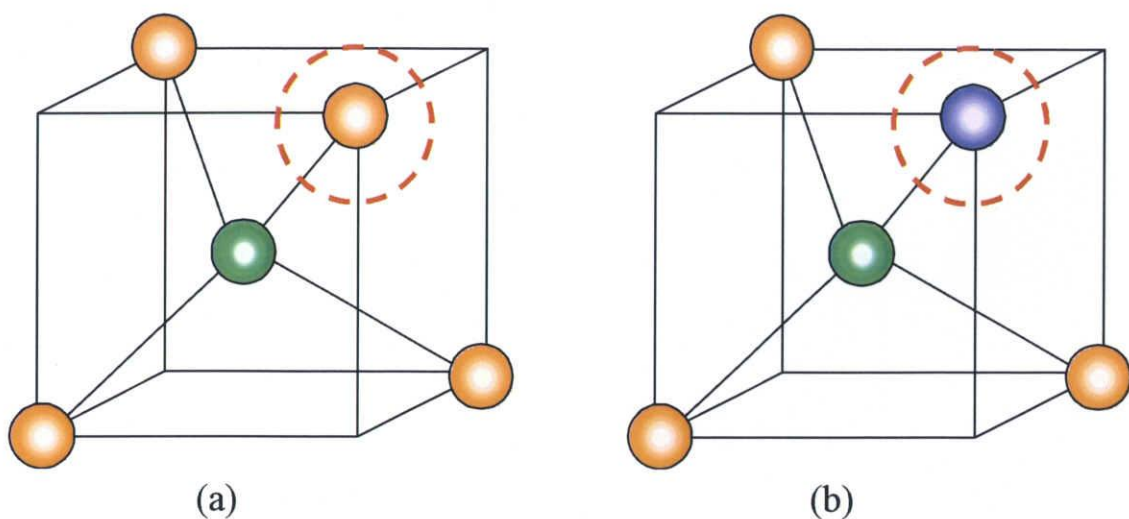


図 5-1 メトロポリスモンテカルロ法における結晶構造決定の模式図。(a)は現構造、(b)は新しい構造。(a)、(b)のエネルギーを計算し安定な構造を決定する。赤丸はランダムで選んだ原子を示す。

5.4 計算方法

5.4.1 計算モデル

モンテカルロ法の計算モデルは、fcc ユニットセルで x 軸 20 層、y 軸 20 層、z 軸を 20 層のバルクモデルを用い、x 軸、y 軸、z 軸は周期境界条件を用い、多体有効相互作用は第一近接である四面体のクラスターまで考慮した。

5.4.2 モンテカルロシミュレーションのアルゴリズム

図 5-2 に本研究におけるモンテカルロシミュレーションのフローチャートを示す。まず、系の大きさ（格子数）を決め、ある原子の初期状態 $\{S_i\}_m$ を決定する。さらに、体積を乱数によって変化させ、ある体積を決定する。次に、式 (5.1) で表されるハミルトニアン H により系全体のエネルギーを計算する。モンテカルロ法によって選ばれた原子に対して $w = \exp(-\Delta E/k_B T)$ の重みをかけ、新しい状態を決定する。平衡状態になるまでモンテカルロステップを行ったあと、平均の原子組成を計算し、結晶構造を決定する。

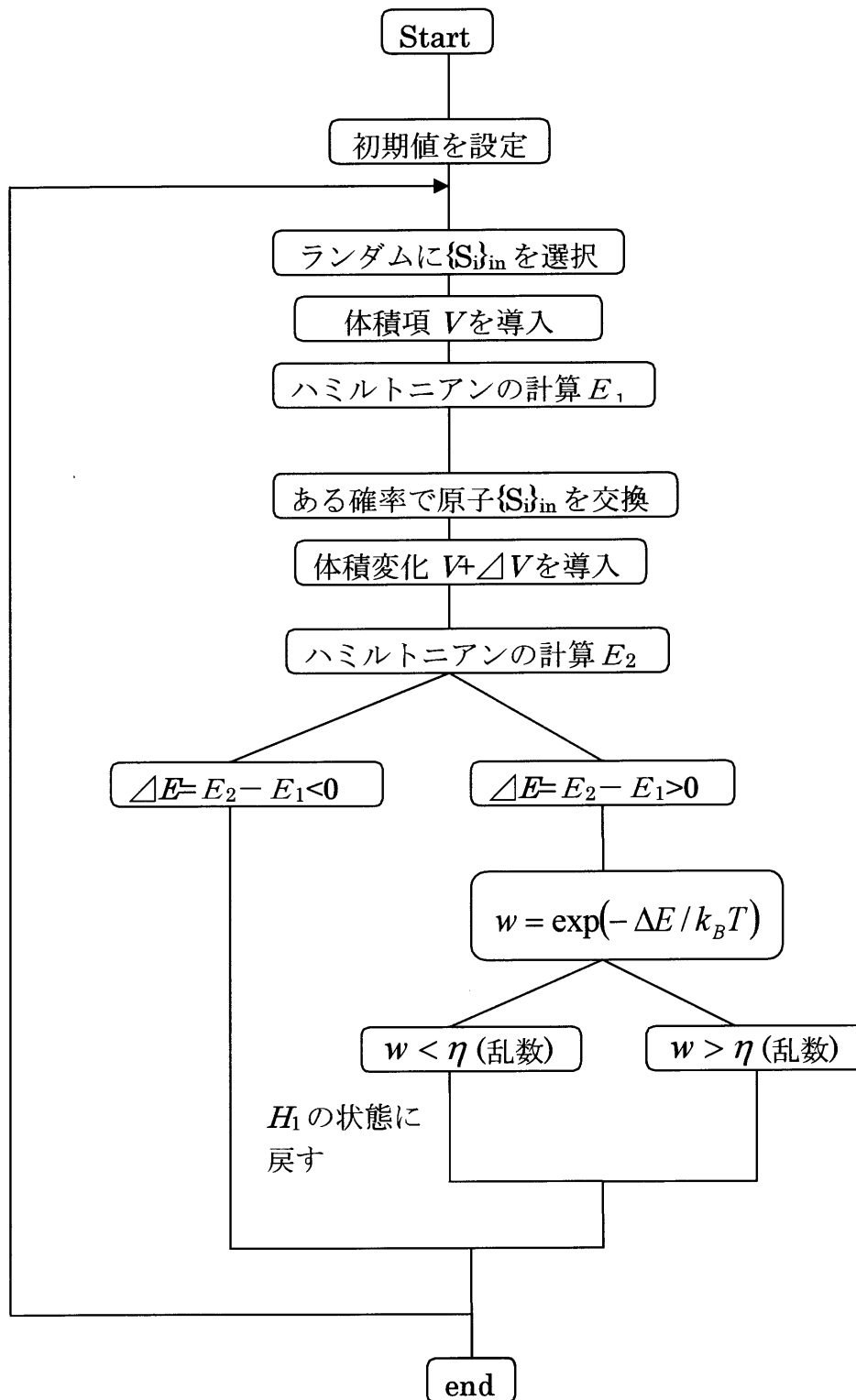


図 5-2 : モンテカルロシミュレーションのフローチャート

5.5 計算結果と考察

5.5.1 Mn substitutional における状態図

図 5-3~5-7 は各温度の組成とケミカルポテンシャルの関係を示した。ケミカルポテンシャルを導入することで、GaAs と MnAs の共存する組成を調べることが可能である。

GaAs の状態からケミカルポテンシャルを徐々に低くしていき、モンテカルロシミュレーションによって平衡状態である組成をプロットしていった。MnAs の状態からも同様な操作を行った。このとき、ケミカルポテンシャルを変化させていったときに組成が急激に変化する点が相分離の境界となる。

その結果、 $T=200\text{K}$ では大きいヒステリシスができたが、温度を高くしていくとそのヒステリシスは小さくなった。また、GaAs の状態からケミカルポテンシャルを小さくしていった場合と、MnAs の状態からケミカルポテンシャルを大きくしていった場合、共存する組成が異なり、非対称なヒステリシスとなった。これは Ga と Mn が持つポテンシャルの違いによるものであるため、相分離が起こるケミカルポテンシャルの値が一致しないと考えられる。

さらに、図 5-7 より $T=1000\text{K}$ では相分離する境界が見られないことから、 $T=1000\text{K}$ でランダムに原子が固溶している状態であることがいえる

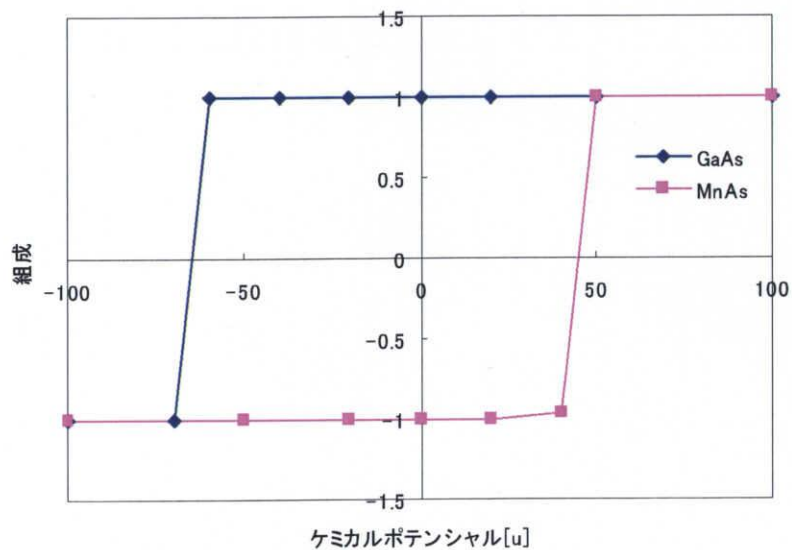


図 5-3 $T=200\text{K}$ における組成とケミカルポテンシャルの関係

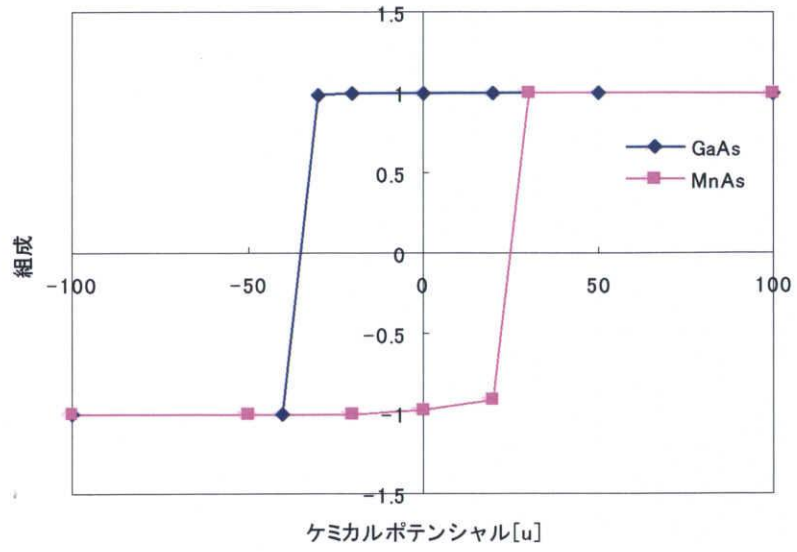


図 5-4 T=400K における組成とケミカルポテンシャルの関係

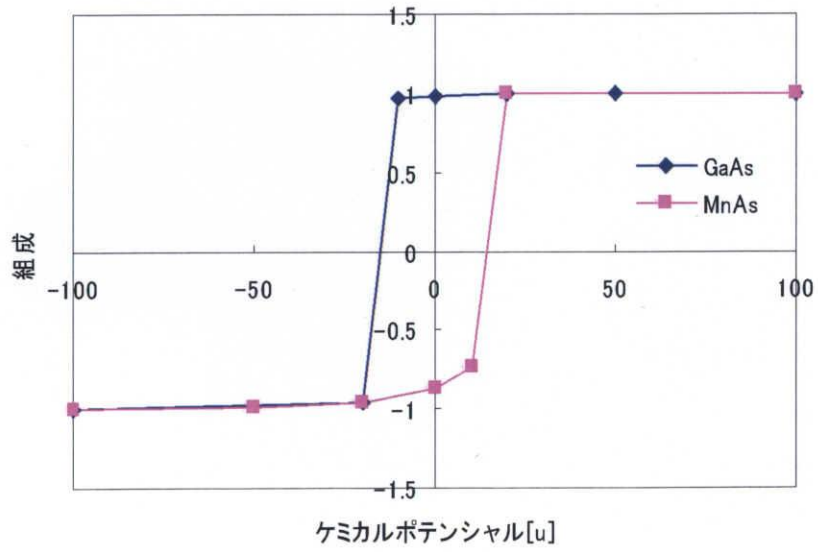


図 5-5 T=600K における組成とケミカルポテンシャルの関係

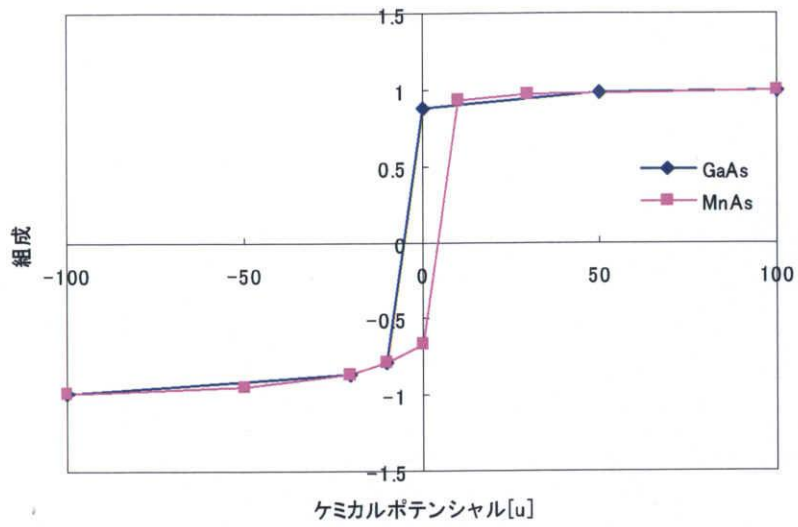


図 5-6 T=800K における組成とケミカルポテンシャルの関係

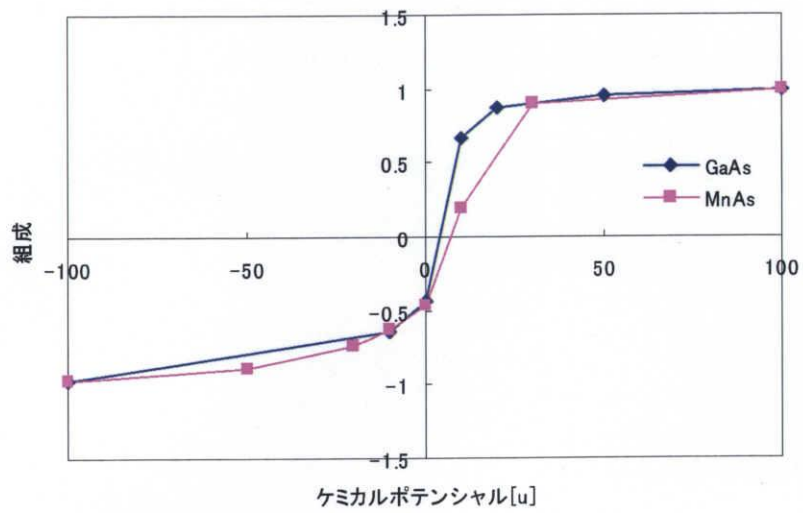


図 5-7 T=1000K における組成とケミカルポテンシャル

図 5-8 は $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ における全組成域の状態図を示す。温度 600K 以下では、GaAs に対する Mn 固溶限はほとんどないため、600K 以下では Mn は固溶しないことが分かる。

しかし、600K で約 1%の固溶限が得られた。そして、それ以上の温度では固溶限は増大していき 800K では約 6%の固溶限をもつことが明らかとなった。

さらに、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の状態図は非対称となり、Mn 組成 40%で臨界温度約 1000K を示した。

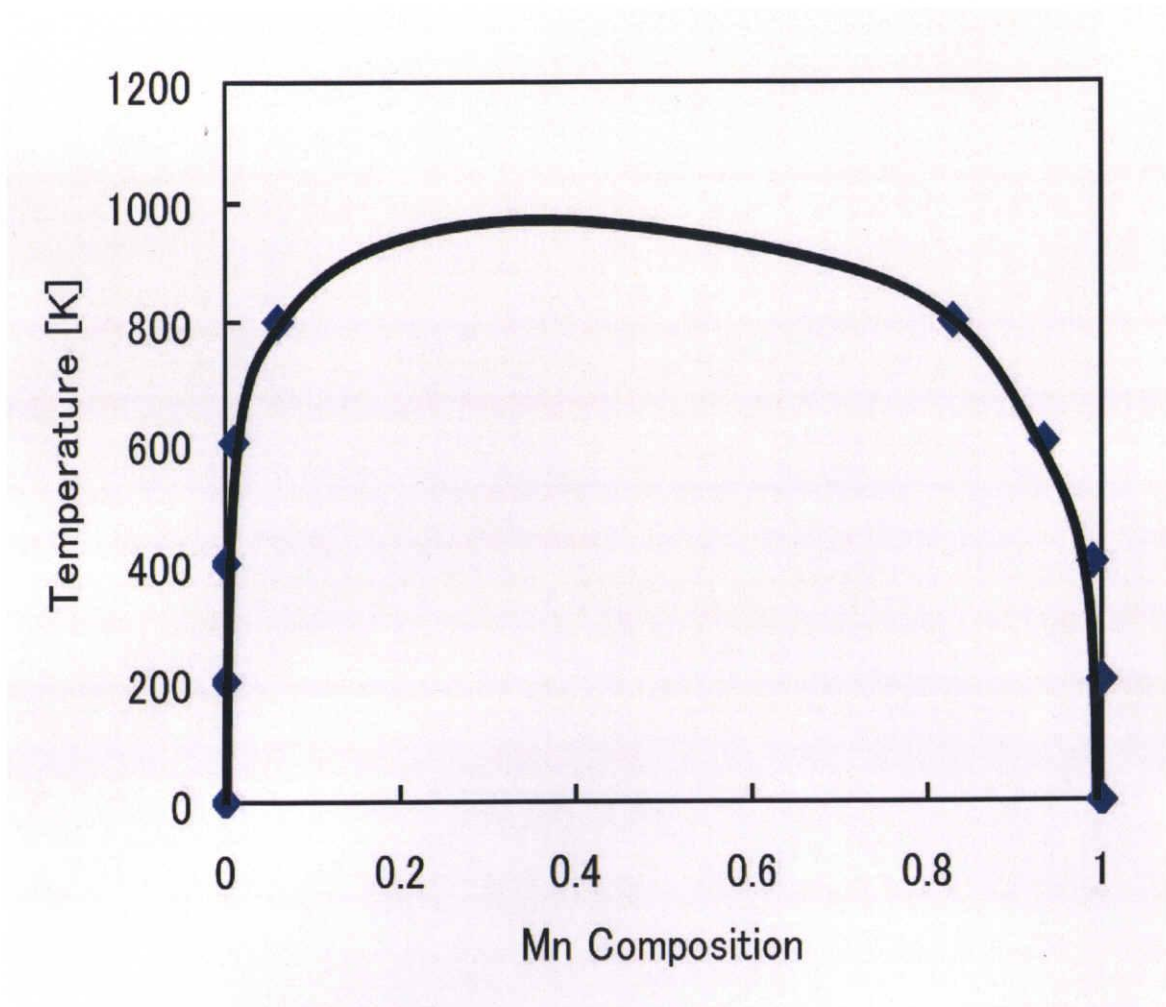


図 5-8 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の平衡状態図

5.5.2 格子定数の温度依存性

図 5-9 より、モンテカルロシミュレーションにより温度における格子定数の依存性を示した。低温では、ほとんど格子定数の変化はみられないが 800K を超えたあたりから、格子定数が膨張し、1000K では低温時にくらべかなり膨張した。特に GaAs、MnAs の格子定数の変化はほとんどなかったが、GaAs に Mn が固溶している領域では大きな変化がみられた。これは高温によって格子振動が活発になるため、平衡格子定数が大きく見積もられた結果である。

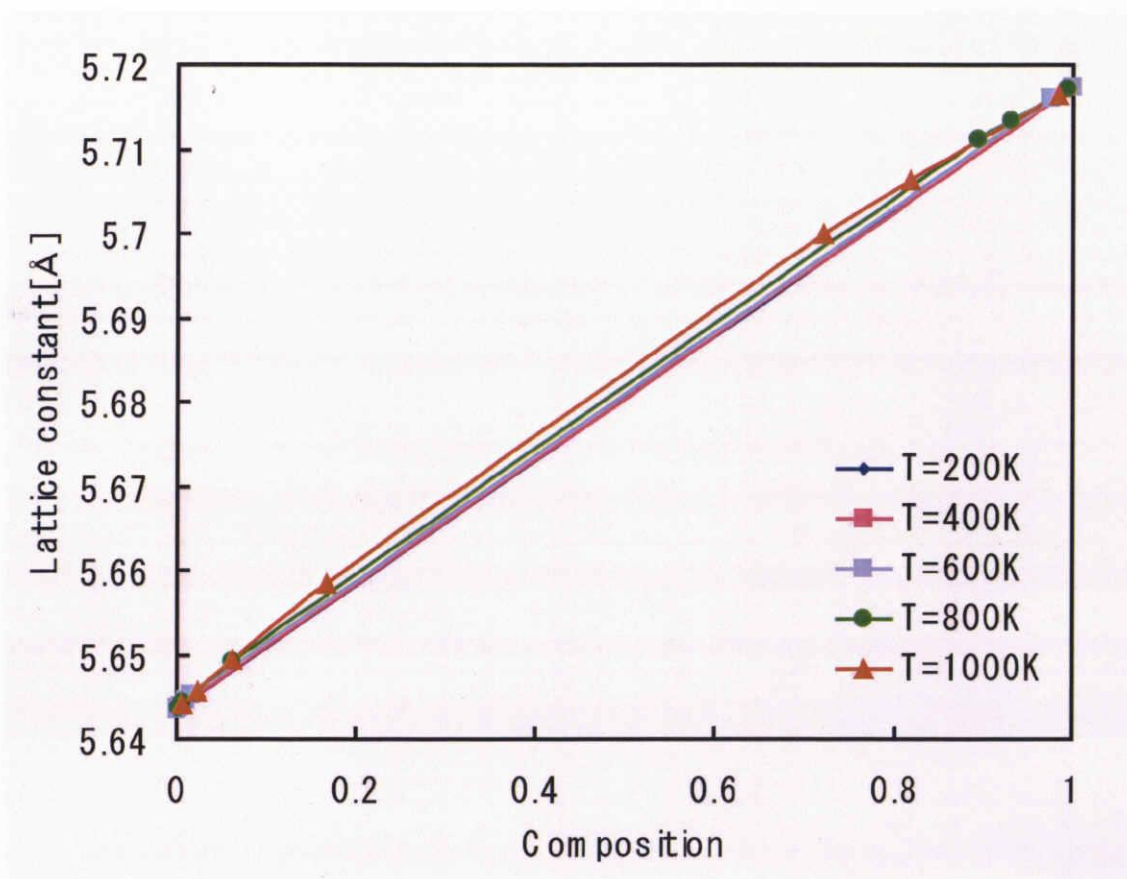


図 5-9 格子定数と温度依存性の関係

5.5 おわりに

本章では、メトロポリスモンテカルロ法によって $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の平衡状態図を作成した。メトロポリスモンテカルロ法は原子種の入れ替えのエネルギーだけでなく、Ga 原子か Mn 原子が入り込むことによる格子定数の変化も考慮して議論した。

その結果 $T=200\text{K}$ から $T=800\text{K}$ では相分離の境界が見られたが、 $T=1000\text{K}$ では相分離の境界が見られず原子がランダムに固溶していることがわかった。それに基づいて平衡状態図を作成すると約 600K で数%の Mn 固溶限があり、臨界温度は約 1000K であることが明らかとなった。さらに、温度依存による格子定数の変化を見たところ、温度による格子定数の変化はほとんど見られなかった。

第6章 結論

本研究では、第一原理 FLAPW 法および Connolly-Williams によるクラスター展開法を用いて、閃亜鉛鉱型 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 固溶体の格子定数の組成依存性及び相安定性を解析した。第一原理 FLAPW 法には、LDA、GGA 及び電子の局在性を再現することが可能なオンサイトクーロン相互作用 LDA+U を用いた。さらに、メトロポリスモンテカルロ法を用いて状態図を作成し、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の相安定性を検討した。

第一原理計算の結果、LDA を用いた計算では GaAs の格子定数とほぼ一致し、GGA を用いた計算では、実験で観測された GaAs 基板に成長した閃亜鉛鉱型の MnAs ドットとよい一致を示した。しかし、LDA 及び GGA を用いた計算では従来の理論的予測と同じく、Mn 組成が増加するに伴い固溶体の格子定数は減少する傾向にあった。一方、LDA+U を用いた計算では実験の GaAs, MnAs の格子定数とよい一致を示し、格子定数が増加する結果が得られ、実験結果を再現することができた。これは、LDA+U を用いた計算では Ga-As のボンド距離より Mn-As のボンド距離が大きくなったためであると考えられる。続いて、LDA, GGA, LDA+U の計算結果に基づいて過剰エネルギーを見積もった結果、全組成域において相分離型の相安定性を示した。LDA による過剰エネルギーは GGA, LDA+U に対して非対称であり、エネルギーの大きさも GGA, LDA+U に比べて大きい値を示した。この違いは GaAs と MnAs の格子不整合度によるもので、LDA によって得られた格子定数は格子不整合度が GGA, LDA+U より非常に大きいためと考えられる。また、相分離の起因を議論するために、得られた過剰エネルギーを弾性的なエネルギーと化学的なエネルギーに分解したところ、弾性的なエネルギーの寄与は非常に小さく、相分離の原因は化学的なエネルギーの寄与によって引き起こされることが明らかとなった。

次に LDA+U の結果に基づき、メトロポリスモンテカルロ法を用いて $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の相安定性を検討した。ここで温度と Mn 原子組成による平衡状態図を作成したところ、600K 以下ではほとんど固溶せず、Mn 原子の固溶限は 600K でわずか数%程度を示し、臨界温度が約 1000K であり、格子定数は温度にほとんど依存しないことが解明された。

以上により、LDA+U の計算方法により希薄磁性半導体である $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ の相安定性を再現することができた。

参考文献

- [1] H. Ohno, *Science* **281** (1998)951
- [2] 宮崎照宣 著「スピントロニクス」(日刊工業新聞社 2004)
- [3] T. Dietl, J. Cibert, P. Kossacki, D. Ferrand, S. Tatarenko, A. Wasiela, Y. Merle d'Aubigne, F. Matsukura, N. Akiba, H. Ohno, *Physica E*, **7**, 967 (2000)
- [4] H. Ohno, *J. Magn. Mater.***200** (1999) 110.
- [5] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 363.
- [6] J. Masek, J. Kudrnovsky, and F. Maca, *Phys. Rev. B***67** (2003) 153203.
- [7] L. X. Zhao C. R. Staddon, K. Y. Wang, K. W. Edmonds, R. P. Campion, B. L. Gallagher, and C. T. Foxon, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005)071902.
- [8] J. Okabayashi et al., *Phys. Rev. B***59**, R2486(1998).
- [9] K. Nakamura *et al.*, *Phys. Rev. B* **67**, 14405 (2003).
- [10] J. W. D. Connolly and A.R. Williams, *Phys. Rev. B* **27** (1983) R5169
- [11] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C***5** (1972) 1629
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**(1996) 3865.
- [13] J. H. Park, S. K. Kwon and B. I. Min, *Physica B* 281-282 (2000) 703.
- [14] L. M. Sandratskii, P. Bruno and J. Kudrnovsky, *Phys. Rev. B* **69**, (2004) 195203.
- [15] A. B. Shick, J. Kudrnovsky, and V. Drchal, *Phys. Rev. B* **69**,(2004) 125207.
- [16] D.P.Landau et al., *A Guide to Monte Carlo Simulations in Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [17] K. Sato, P. H. Dederichs, H. Katayama-Yoshida, J. Kudrnovsky, *Physica B* 340-342, 863 (2003).
- [18] J. A. Gaj, 'Semiconductors and Semimetals, vol.25, Diluted Magnetic Semiconductors', Chapter 7 'Magneto-optical Properties', p275.
- [19] D. E. Bliss, W. Walukiewicz, J. W. A. III, E. E.Haller, K. T. Chan, and S. Tanigawa, 1992, *J. Appl. Phys.* **71**, 1699.
- [20] R. P. Campion, K. W. Edmonds, L. X. Zhao, K. Y. Wang, C. T. Foxon, B. L. Gallagher, and C. R. Staddon, 2003, *J. Cryst. Growth* **247**, 42.
- [21] K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, I. Kuryliszyn, X. Liu, Y. Sasaki, and J. K. Furdyna, 2002, *Phys. Rev. B***65**, 201303.
- [22] Chiba, D., M. Yamanouchi, F. Matsukura, and H. Ohno, 2003b, *Science* **301**, 943.
- [23] J.Masek, I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnovsky, and F. Maca, 2002, *Acta Phys. Polon. A* **102**, 673.
- [24] Edmonds, K. W., N. R. S. Farley, T. K. Johal, G. van der Laan, R. P. Campion, B. L. Gallaher, and C. T. Foxon, 2005, *Phys. Rev. B* **71**, 064418.
- [25] J. Masek, and F. Maca, 2003, *Phys. Rev. B* **69**, 165212.
- [26] R. A. Swalin :固体熱力学(コロナ社, 1965)

- [27] L. Hedin, and B. I. Lundqvist, *J. Phys.* **C4**, 2064 (1971).
- [28] P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
- [29] W. Kohn, and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [30] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, and S. Lundqvist, *Solid State Comm.* **11**,149 (1972).
- [31] J. von Barth, and L. Hedin, *J. Phys.* **C5**, 1629 (1972).
- [32] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24**, 864 (1981).
- [33] M. Weinert, E. Wimmer, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **26**, 4571 (1982).
- [34] O. K. Andersen, *Phys. Rev* **12**, 3060 (1972).
- [35] T. L. Louchs, *The Augmented-Plane Wave Method* (Benjamin, New York) (1967).

謝辞

本研究を行うにあたり、終始懇切なる御指導、御助言を賜りました伊藤智徳教授に深く感謝の意を表します。また中村浩次助教授には、研究のご指導、御助言だけでなく奨学金の申請書類及び免除申請などの推薦理由にありがたいお言葉を頂いたことに深く感謝いたします。また、秋山亨助手には、適切な御教示だけでなく夕ご飯をご一緒頂き、常に学生の緊張感を持たせていただいたことに謹んで感謝いたします。同期の城秀典君には深夜に及ぶ研究活動だけでなく、私生活においてもいろいろとお世話になりました。水野直樹君は同じ研究グループであり、さまざまな助言、さらには深夜に及ぶ研究活動と大変お世話になりました。佐野孝典君には、論文投稿での助言やパソコンの使い方の助言、そして佐野君が入れてくれるコーヒーで心が癒され、彼の一言で研究室の雰囲気は白にも黒にもなりました。前田祥吾君には、地元の紀州梅を頂くなど食料面で大変お世話になりました。中村友幸君には、研究活動の議論だけでなく、パソコンの使いかたの助言もしていただきました。最後に、ナノデザイン研究室院生、学部生に感謝いたします。