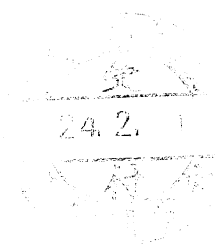


修士論文

遷移金属不純物を含む酸化物の
構造相安定性と光学的性質



平成23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

ナノサイエンス・ナノテクノロジー領域

北岡 幸恵

目次

第1章 序論	3
1.1 背景	3
1.2 光の吸収と発色	6
1.3 d軌道多重項の電子状態と光学的遷移	8
1.4 酸化物中における遷移金属元素の吸収スペクトル	12
1.5 遷移金属酸化物における電子相関の問題	15
1.6 研究の目的	16
第2章 第一原理FLAPW計算	17
2.1 はじめに	17
2.2 密度汎関数法	18
2.2.1 Hohenberg-Kohnの定理	18
2.2.2 Kohn-Sham方程式	19
2.2.3 局所密度近似	20
2.2.4 局所スピン密度近似	21
2.2.5 LDA+U	22
2.3 FLAPW法	23
2.4 第一原理計算の光学的性質	25
2.4.1 誘電率と伝導率	25
2.4.2 クラマース・クローニヒの関係式	26
2.4.3 誘電率の量子論	26
2.4.4 光学遷移の物理的意味	27
2.5 電子密度行列に関する拘束	28
2.6 おわりに	29
第3章 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系の構造相安定性	30
3.1 はじめに	30
3.2 計算モデル	31
3.3 規則相と不規則相の過剰エネルギー	34
3.4 規則相の原子間距離	37

3.5	電子状態密度	39
3.6	平衡状態図	45
3.7	おわりに	46
第 4 章	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系の光学的性質	47
4.1	はじめに	47
4.2	混晶系の吸収スペクトル	48
4.3	Al_2O_3 における Cr 不純物の吸収スペクトル	52
4.4	Al_2O_3 における Cr 不純物の局在性	55
4.5	おわりに	56
第 5 章	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$ の電子構造と光学的性質	57
5.1	はじめに	57
5.2	計算モデル	58
5.3	電子構造	60
5.3.1	励起状態 2E_g	60
5.3.2	励起状態 ${}^4T_{2g}$	61
5.4	全エネルギー差	65
5.5	おわりに	67
第 6 章	結論	68
	参考文献	69

第1章 序論

1.1 背景

1960年代後半に人工ルビーによる固体レーザーが出現して以来、1970年代はその強い光、コヒーレントな光に対する材料物性への興味が多く、光学結晶を生み出した。光学結晶は「光エレクトロニクス結晶」とも称され、近紫外から赤外にわたる広い波長領域における(透明な)酸化物誘電体結晶が主役である。光学結晶は多様な結晶構造(結晶の対称性)をとることから、特徴的な誘電的、光学的性質が決まり、多岐にわたる現象と光の相互作用機能が期待されている。[1] 光エレクトロニクスのこれからの行く先は、次世代に期待されている高度情報通信・処理といったIT(情報技術)への展開である。

特徴的な物性を示す代表的な物質として、コランダム型結晶構造 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が知られている。酸化アルミニウム (Al_2O_3) は電気絶縁性が高く、耐摩耗性、化学的安定性も高く比較的安価のため、ファインセラミックスの代名詞的な材質である。さらに融点が高く、耐熱性に優れているため、工業製品として広く利用されている。高温で安定な状態(コランダム型結晶構造)のため、例えば、高温炉の耐火物や化学燃料発電などに利用されている。他にも、古くから電子デバイス分野の誘電材料として、半導体製造装置や液晶製造装置などのチャンバー内での絶縁部品として使用されている。近年ではワイドギャップ光学材料として注目され、光吸収層を酸化亜鉛に酸化アルミニウムを添加することにより、可視光や紫外線などの長波長の光を吸収せずに、紫外線のみに感度をもつ紫外線センサが研究されている。

Al_2O_3 に遷移金属不純物をドーブした際、様々な物性を示すことが研究で報告されており、[2] この酸化物中の遷移金属不純物のドーブ種やその濃度により良質な光学材料を得られることが期待されている。例えば、遷移金属不純物としてCr濃度が3%以下では赤色(ルビー結晶)に、一方、Cr濃度が増えると緑色に変化することが知られている。他にも、TiやFe不純物が添加された場合は、青色や緑色(サファイア結晶)になる。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系を形成した際の構造相安定性に関する実験結果がRoyらによって報告されている。[3] Al_2O_3 の融点は $2,020^\circ\text{C}$ 、 Cr_2O_3 の融点は $2,435^\circ\text{C}$ であるため、この平衡状態図(図1.1)から、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系は固溶体形成が可能であることが示唆されている。 Al_2O_3 と Cr_2O_3 共にコランダム型結晶構造の安定状態を保ち、高い熱的安定性を持つことがわかる。この性質を活かしたものにガルバーニ電池が挙げられる。例えば、Pt, Cr

+ $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ThO}_2/\text{Cr} + \text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$, Pt 電池では起電力の測定値から 800 - 1,320 °C が測定される。[4] $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系は高温でも安定状態を保つことが可能なため、上述の電池の電極として利用されている。以上のように、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 混晶など異なる酸化物を組み合わせた酸化物混晶系では、組成比による調整可能な光学的性質及び構造的特性に興味が注がれている。しかし、これら酸化物混晶系の物性発現に関する基礎研究は、半導体や金属に比べ、あまり行われていないのが現状であり、また理論的研究においては、酸化物中における遷移金属の強電子相関の複雑さゆえに、未だ十分な議論がなされていない。

酸化物中における遷移金属不純物での光学的性質の起因は、遷移金属原子の d 軌道多重項にある。その中でも、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系での遷移金属不純物に関する実験及び理論の研究は古くから行われてきた。第一原理計算でも多くの研究がされており、局所密度近似 (local density approximation, LDA) ないしは一般勾配近似 (generalized gradient approximation, GGA) の範囲内でも実験値と良い一致を示すことが知られている。[5] 一方、最近の研究からコランダム型結晶構造の遷移金属酸化物 (Cr_2O_3 など) の構造相安定性や光学的性質は電子相関の効果が無視できず、例えばオンサイト相関を考慮した $+U$ 効果の導入が不可欠であることが示されている。[6, 7] そのため、遷移金属不純物を含む $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の構造相安定性及び光学的性質を、LDA+ U のもと、再検討をする必要がある。

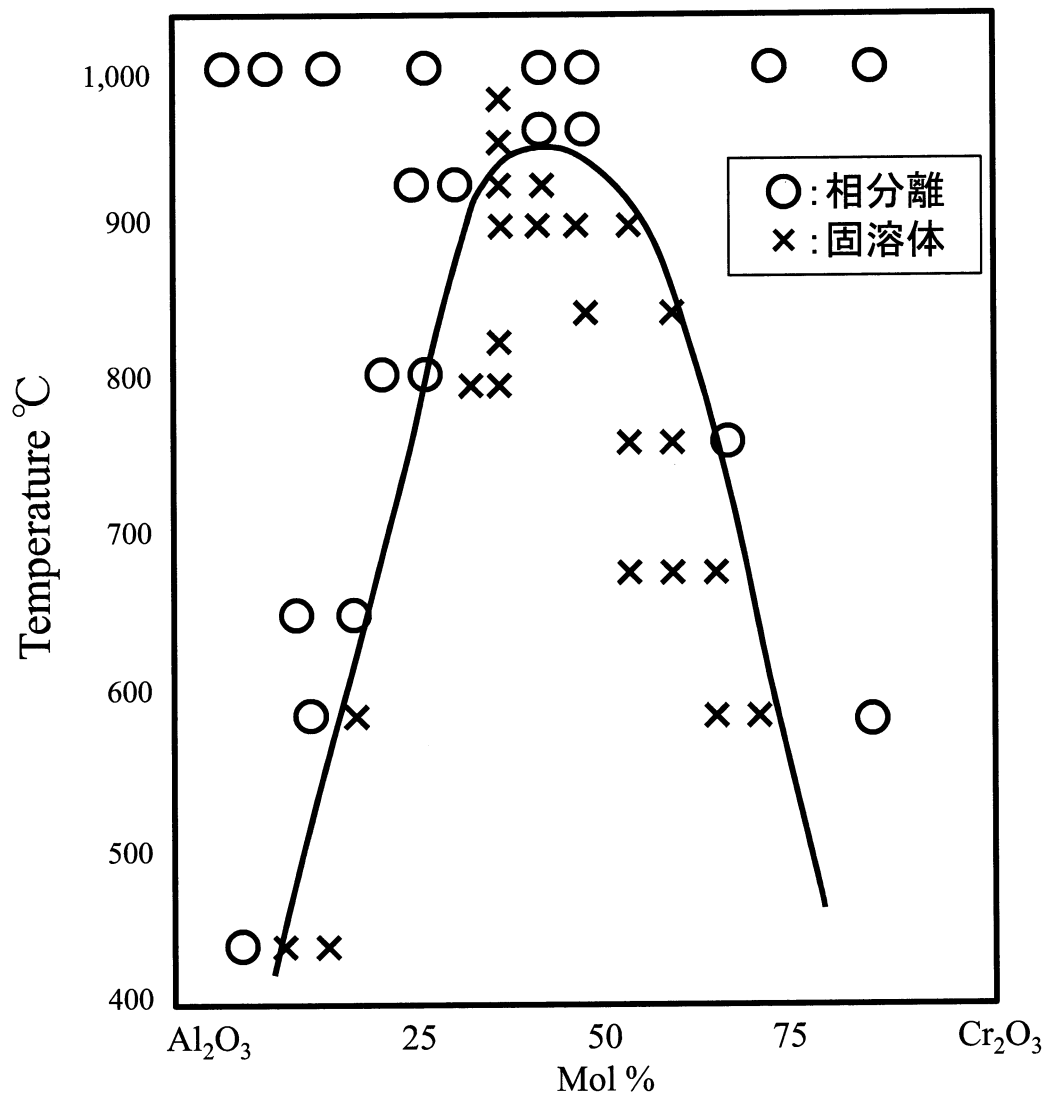


図 1.1: Al_2O_3 - Cr_2O_3 酸化物混晶系の平衡状態図. \bigcirc は $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ 固溶体を、 \times は Al_2O_3 と Cr_2O_3 の相分離を示す. [3]

1.2 光の吸収と発色

光が物質と関わる第一段階は、物質が光を取り込む過程つまり光の吸収である。物質が持つそれぞれのエネルギーは連続ではなく不連続であり、不連続な各状態のエネルギーをエネルギー準位という。図 1.2 のように 2 つの状態 1 および 2 のエネルギーを E_1 , E_2 ($E_1 < E_2$) とすると、物質が $h\nu$ というエネルギーを持った光を吸収して状態 2 に上がるためには、2 つの状態間のエネルギー差 $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ でなければならない。ここで、 h はプランク定数、 $\nu = c/\lambda$ で c は光の速さ、 λ は光の波長を表している。物質がエネルギー的に取りうる状態のうち、エネルギー的に最低の状態を基底状態、それよりも高い状態を励起状態と呼ぶ。光吸収によって基底状態から励起状態に上がるとき、基底状態の電子が 1 個励起状態に上がることを電子遷移という。

光吸収 (電子遷移) の強度を議論する上で吸収スペクトルが用いられ、通常、縦軸を吸収度、横軸を波長 (または波数) で表す。吸収度 D は、試料に光が入射する強度 (入射光強度) I_0 、透過光の強度 I との間に成り立つ関係式 (ランバード・ベールの法則) によって次式が成り立つ。

$$I = I_0 e^{-\alpha c d} \quad (1.1)$$

$$D = \log \frac{I_0}{I} = \alpha c d \quad (1.2)$$

c は光を吸収する中心 (イオン) のモル濃度 (mol/l)、 d は光が試料を通過する長さで光路長

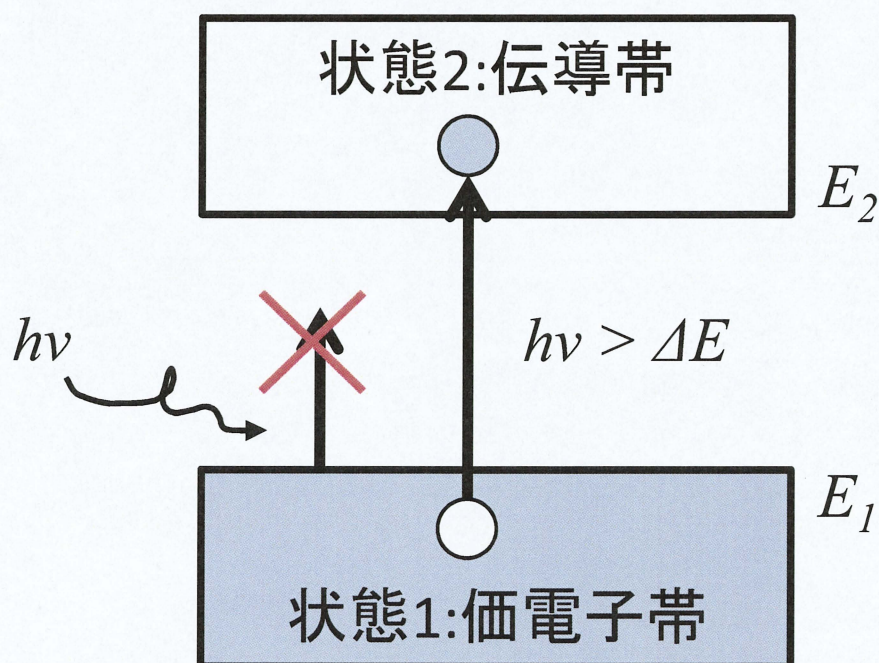


図 1.2: 光の吸収.

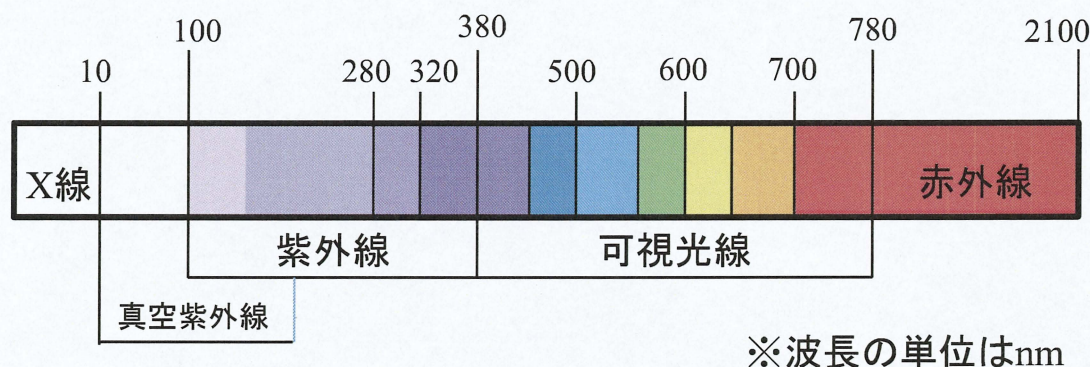


図 1.3: 波長の種類.

紫外線：～380 nm (肌が焼ける波長)

可視光線：380 nm ～780 nm (目に見える光の波長)

赤外線：780 nm ～2100 nm (物を温める波長)

といい、資料の入った容器の幅に相当する。また α は物質に特有の定数でモル吸収係数という。吸収スペクトルは一般に山のように幅の広い形をした吸収帯を持つ。

人間が目に見えることのできる光、いわゆる可視光線の波長は 380～780 nm の範囲にある。物質に照射された可視光線が吸収されたり散乱されることによって物質は着色する。可視光領域すべての波長を吸収してしまう物質は黒く見え、ある特定の領域の波長を吸収すると、物質はその波長の色の補色に相当する色に着色して見える。例えば、赤い光 (680 nm) の光を吸収する物質は青緑色に見える。どの波長領域の光を吸収するか、ということには、物質を構成する原子内の電子軌道エネルギーが深く関わっている。宝石などの鉱物 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) は、ほとんどがイオン結合性の化合物であるが、発色に寄与するのは、Cr や Fe などの d 軌道に電子を持つ遷移金属元素である。この d 軌道のエネルギー準位は、イオンの原子価、配位数、周囲に存在する陰イオンとの結合の強さ、などにより変化する。

1.3 d 軌道多重項の電子状態と光学的遷移

物質は原子で構成されており、その原子を構成する電子は、原子核を取り巻く電子軌道に従って規則的に配列する。電子軌道には s 軌道、 p 軌道、 d 軌道などがあり、遷移金属原子を含む酸化物の光学的性質は d 軌道多重項間遷移に基づく電子遷移に起因する。 d 軌道は量子数 $l=2$ で、5 個の磁気 (方位) 量子数 $m=2, 1, 0, -1, -2$ で表される。図 1.4 に、実空間に変換した波動関数 $d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ を示す。後述するように、正八面体及び正四面体の結晶場では、空間分布が軸方向に広がっている $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ と、軸間に広がっている d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} に分裂する。

d 軌道が自由電子の場合、電子軌道は球対称となり、5 重に縮退している状態をとるため電子遷移 (光の吸収) が起こらない。しかし、 O^{2-} などの配位子が遷移金属原子の周りに配位すると、配位子による結晶場 (例えば、静電場) の影響で d 軌道の縮退が解け、エネルギー準位が分裂する。例えば、配位子が 6 個の正八面体配位 (図 1.5(a)) について注目すると、この配位子は直交軸上にあり、軸上に分布する $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ 軌道と反発する。 d 軌道電子と配位子の非共有電子対が接近すれば、その d 軌道は静電エネルギーの上昇により d 軌

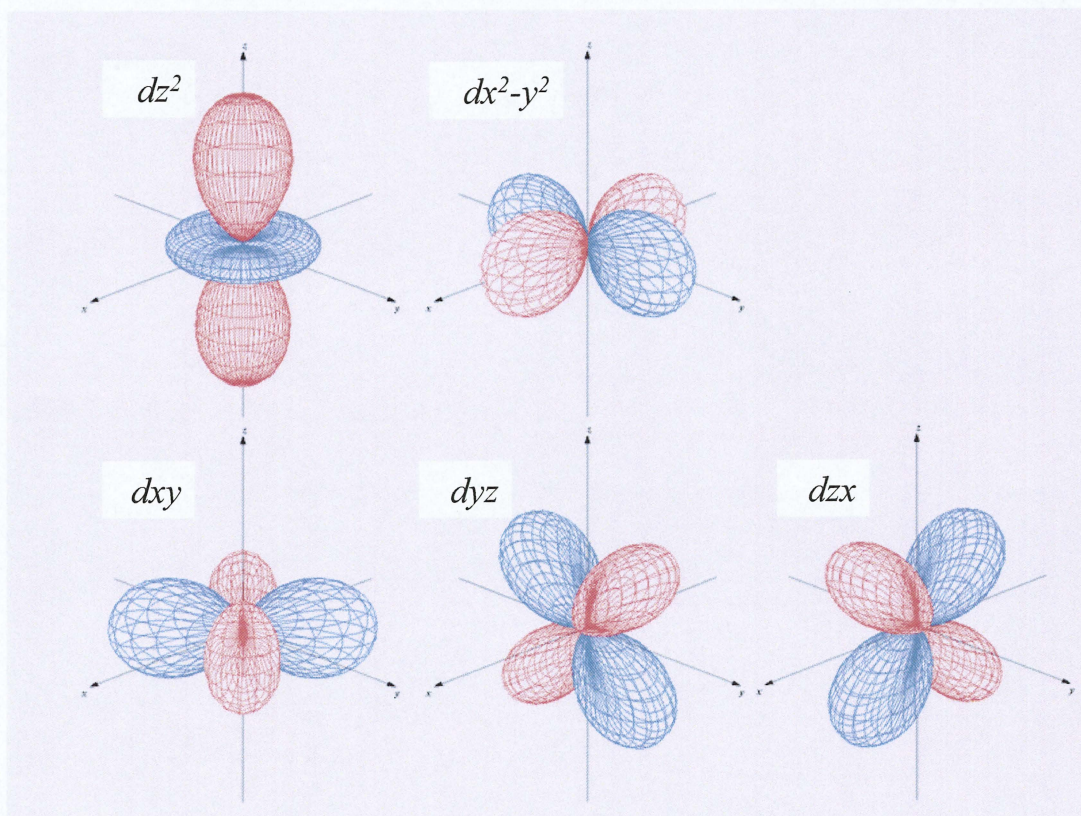


図 1.4: d 波動関数の空間分布.

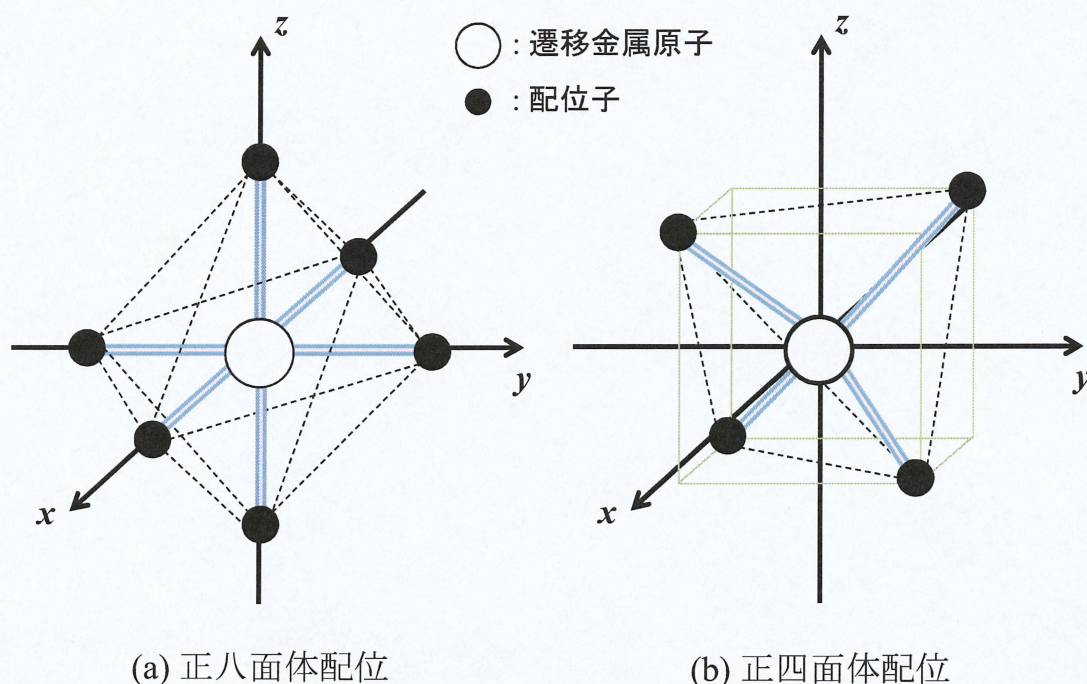


図 1.5: 遷移金属原子の周りのイオン配位.

道のエネルギー準位は上がる。この結果、同じエネルギーを持つ 5 つの d 軌道は、エネルギーの低い d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} 軌道とエネルギーの高い $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ 軌道に分裂する。(図 1.6) 3 重縮退している方を t_{2g} 軌道、2 重縮退している方を e_g 軌道という。一方、正四面体配位の図 1.5(b) の場合には、配位子は軸と軸の間に存在する。そのため配位子と t_{2g} 軌道が接近し、正八面体とは逆で、 t_{2g} 軌道の方が高エネルギーになる。このような d 軌道の分裂に伴って、エネルギー準位差が生じ光を吸収する。

遷移金属元素 d 電子は空間的に原子核のすぐ近くに局在しているため、固体中であっても 1 電子的なバンド描像では表せず、多電子系の取り扱いを必要とする。一方、酸素などのアニオンの価電子は結晶全体に広がっているため、遷移金属元素を含む結晶では、空間的に狭い領域に局在した電子系と広がった電子系が共存していることになる。共存系の中の光学遷移を取り扱うのは難解であるが、絶縁体材料における d 電子系が関与する光学遷移は空間的にみると比較的狭い領域で起きているので、電子系を局在近似で扱って実験結果をよく説明できる。例えば、遷移金属元素の周りにアニオンの p 電子系から 1 個の遷移金属元素の d 電子系に光励起されたとすると、 p 電子系にできたホールと励起された d 電子との間にクーロン力が働いている励起子が形成される。しかし、 d 電子が原子に強く束縛されているために、励起子は自由に動けない状態になっている。このため、この光励起を局在近似で取り扱える。したがって、たいいていの場合、遷移金属元素を中心とし隣接す

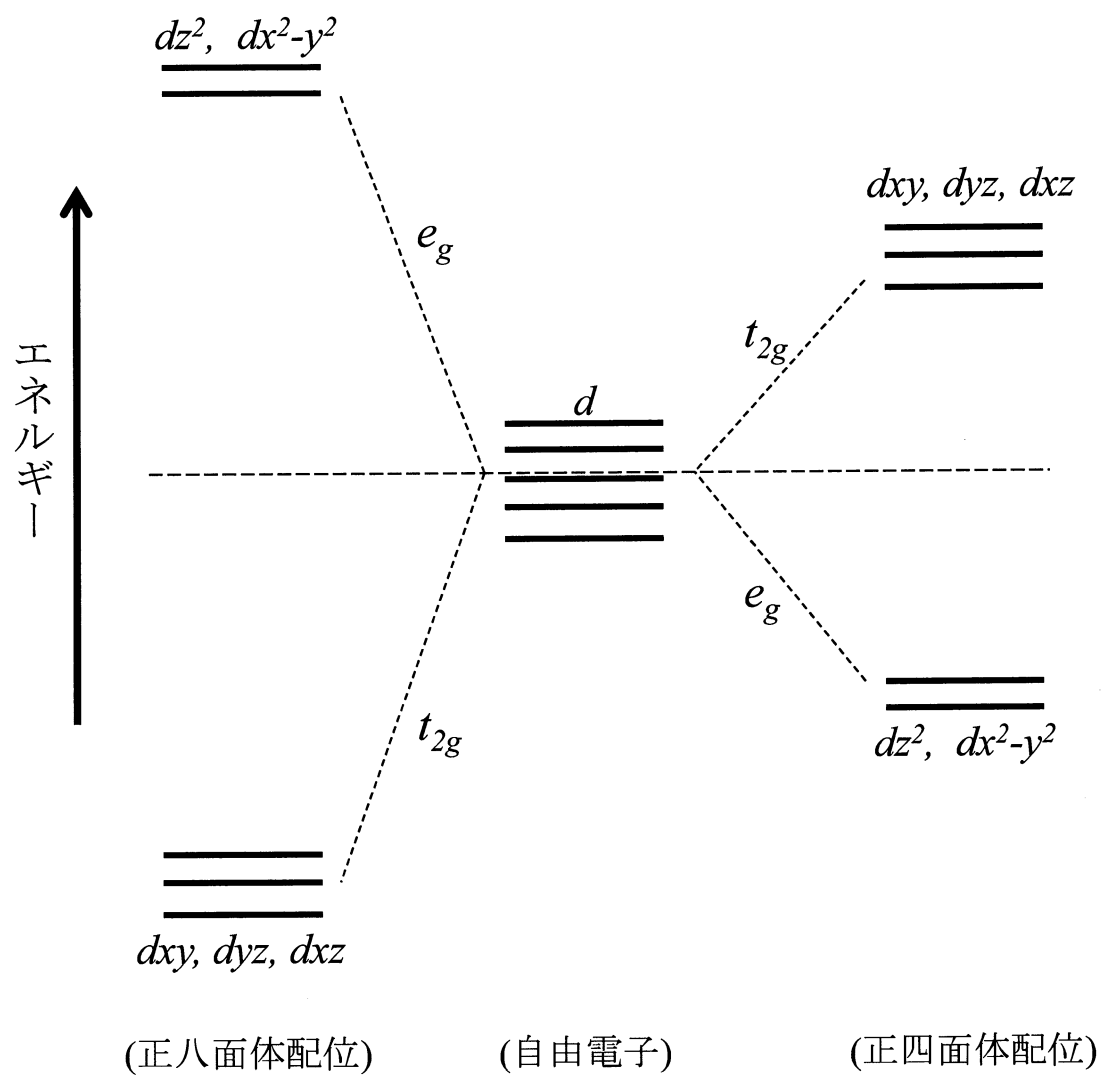


図 1.6: d 軌道の分裂.

るアニオン(配位子)まで含めたクラスターを考え、その中での分子軌道で1電子状態を求めて、これをベースとして多重項のエネルギー準位を求めるやり方で多くのスペクトルが説明される。このようなクラスターの電子状態間の光学遷移を考えると、大きく分けて3種類の吸収パターン(遷移)がある。

(1) 配位子場遷移(結晶場遷移、 $d-d$ 遷移ともいう)

遷移金属元素の d 軌道に由来した準位間の遷移である。この遷移は同じパリティ(s 電子と d 電子は偶、 p 電子と f 電子は奇)をもつ電子軌道間の遷移であるため、本来は禁止されているのであるが、 p 電子との混成および奇パリティのフォノンとの結合によってはじめて許容される弱い遷移である。この遷移は局所的に起きるので、多重項間の遷移として取り扱う。代表的な例としてルビーがある。詳細は次節で述べる。

(2) 電荷移動遷移

配位子の p 電子に由来する準位から遷移元素の d 電子系への遷移である。この遷移において p 軌道に由来する奇パリティ状態から d 軌道に由来する偶パリティ状態への遷移が起きるので、パリティ許容となり、非常に強い振動子強度の吸収をもたらす。この型の遷移においては d^n 電子系から d^{n+1} 電子系への電子数の変化と同時に、 p 電子からなる価電子帯に残されたホールとのクーロン相互作用も考慮せねばならない。

(3) 軌道推進型遷移

遷移元素の d 電子系から、高いエネルギーをもつ s, p 電子系への遷移である。遷移元素の s, p 軌道と配位子の s, p 軌道は混成して伝導帯を形成しているから、この遷移においてもパリティ許容遷移が存在しうる。この遷移によって d^n 電子系から d^{n-1} への変化が起きるが、このことのほかに伝導帯に励起された電子と d^n 系に残されたホールとの間にクーロン相互作用についての考慮の必要がある。

1.4 酸化物中における遷移金属元素の吸収スペクトル

代表的な例として、本論文で取り扱うルビー結晶の電子遷移と光学的性質を配位子場理論に基づいて定性的に説明する。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶に不純物として 0.1 % 程度 Cr^{3+} が入ったルビーでは、 Cr^{3+} と Al^{3+} は置換する。 Cr^{3+} が置換すると、Cr の周りには 6 個の O が配位し八面体配位を形成する。その際に配位子場の影響で、Cr の d 軌道のエネルギー準位が t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂する。この配位子場の影響によって分裂した大きさを、歴史的に $10Dq$ と表記される。配位子場分裂した t_{2g} 軌道と e_g 軌道に n 個の電子を配置した場合の多電子状態のエネルギー準位は、結晶場パラメータ Dq のほか、原子内クーロン相互作用のパラメータ（ラカーのパラメータ） B, C を使って記述できる。このような理論的手続きは、結晶場（または配位子場）理論と呼ばれている。

図 1.7 は、 d 軌道多重項のエネルギー準位が配位子場の大きさとともにどのように変化するかを示している。横軸は配位子場の大きさ Dq をラカーのパラメータ B で規格化したものの、また、縦軸は準位のエネルギー E を B で規格化したものである。この図を田辺・菅野ダイヤグラムと呼び、一連の遷移金属イオンについて系統的にまとめられている。 $Dq=0$ のとき（左端の状態）が孤立イオンの極限である。結合が大きくなる（つまり Dq が増える）につれてエネルギーが変化していく。図の基底状態は群論における点群の既約表現を使って ${}^4A_{2g}$ と表される。この状態は Cr^{3+} イオンの 3 個の電子がスピンをそろえてエネルギーの低い t_{2g} 状態に入った状態である。左肩の数字はスピン多重度 $2S+1$ を表す。 Cr^{3+} イオンの 3 個の電子の全スピン S は $3/2$ であるから、スピンの z 成分（量子化方向の成分）は、 $+3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ の 4 個の状態をとり得る。これがスピン多重度である。 Dq/B としてルビーなどにおける典型的な値 2.5 をとると、励起状態は下から順に ${}^2T_{1g} + {}^2E_g, {}^4T_{2g}, {}^2T_{2g}, {}^4T_{1g} \cdots$ となる。これらはいずれも同じ 3 個の $3d^3$ 電子からなる多電子状態である。このようにして、局在電子系ではそのエネルギー状態は多電子エネルギー準位で表され、多電子状態の基底状態と励起状態の間の光学遷移を配位子場遷移、または、結晶場遷移と呼ぶ。

図 1.8 のルビーの吸収についてみると、R, U, B, Y と呼ばれる吸収はいずれも 3 個の d 電子の多電子状態の間の光学遷移によるもので、R 線は ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g} + {}^2E_g$ に、U 帯は ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, B 線は ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$, Y 帯は ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ という遷移にそれぞれ指定されている。始状態も終状態も、偶パリティの d^3 状態なので、遷移は余り強くない。R と B の吸収は始状態と終状態のスピンが異なるため特に弱く、また、幅の狭い鋭い吸収線となる。さらに、ルビーの場合、対称性は正八面体 O_h ではなく、 $\langle 111 \rangle$ 方向に伸びた形をしていて C_3 の対称性をもっている。このため、R 線や B 線には低対称場による分裂が加わる。また、 $\langle 111 \rangle$ 方向に異方性を生じ、偏光選択性が現れる。 C_3 軸方向に垂直に光を送って吸収スペクトルをとった場合、光が C_3 軸方向に直線偏光をしているとき（光の電気ベクトル $E \parallel C_3$, このときのスペクトルを π スペクトル）と C_3 軸に垂直に偏っているとき（ $E \perp C_3$,

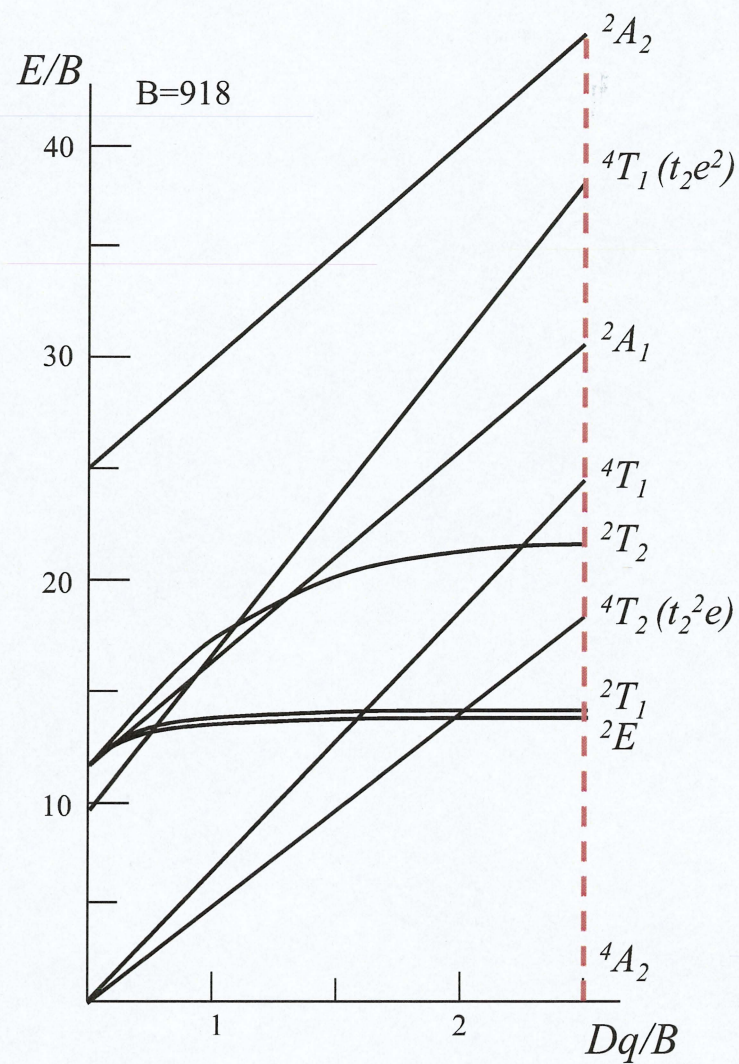


図 1.7: 八面体 O_h における Cr^{3+} イオンの田辺・菅野ダイアグラム. [8]

σ スペクトル) とで光吸収のスペクトルが異なる。このように結晶場スペクトルは、結晶の局所的な対称性を敏感に反映する。

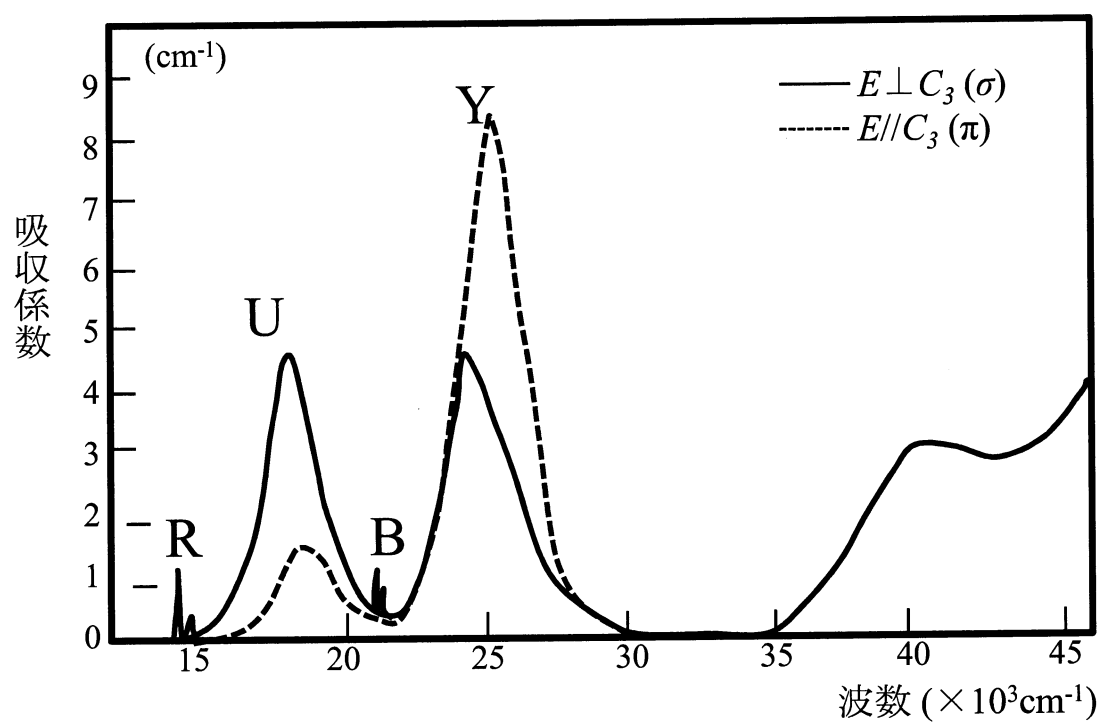


図 1.8: ルビーの吸収スペクトル. [9]

波数 $35,000 \text{ cm}^{-1}$ より短波長側は自然光による吸収曲線.

1.5 遷移金属酸化物における電子相関の問題

Cr_2O_3 は古くから磁性体材料として知られており、この材料の持つ電気磁気効果 (Magnetoelectric, ME 効果) など新たな物理や応用の可能性を求めて古くから研究の対象とされてきた。その中でも、 Cr_2O_3 のバルクモデルでの第一原理計算を用いた研究は数多く、Kohn-Sham 方程式の多電子問題を解く近似方法として LDA, GGA 共に計算が行われてきた。次章で Kohn-Sham 方程式や LDA などに関して詳細を述べるが、簡単に言うと、LDA は多体問題を一体問題にするために (つまり一電子近似とする)、注目する電子に対して他の電子は電子密度平均として与える近似である。しかし、遷移金属を含む酸化物 Cr_2O_3 などの局在した電子が存在する系に対しては、電子間の相互作用が大きくなるため、LDA では実験結果を反映することが難しいと報告されている。[10] GGA でも同様の結果が得られている。[11] そこで $+U$ の補正項を導入し、Cr の持つ局在した $3d$ 軌道間の有効クーロン相互作用を考慮することで、この問題を解決できた。[6, 7] 表 1.1 に Cr_2O_3 の LDA, GGA, GGA+ U , LDA+ U の計算結果と実験値の比較を示す。

	$V (\text{\AA}^3/\text{atom})$	c/a	$m_a (\mu_B/\text{atom})$	$E_g (\text{eV})$
Expt.	9.599	2.74	3.8 2.48	3.4
LDA	8.9			0.9
GGA	9.746	2.798	2.68	1.2
LDA + U	9.6	2.74	2.86	3.07

表 1.1: 各近似方法による体積、 c/a 、磁気モーメント、バンドギャップの変化。

1.6 研究の目的

これまでに述べてきたように、遷移金属不純物を含むコランダム型結晶構造 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) の物性研究は盛んに行われてきた。物理的性質として、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の遷移金属の振る舞いが重要となっている。しかし、異なる酸化物を組み合わせた酸化物混晶系 (例: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 混晶など) の構造相安定性に関する研究は、半導体や金属と比較してあまり行われていないのが現状である。さらに、最近の研究から Cr_2O_3 など、コランダム型結晶構造の遷移金属酸化物の構造相安定性や光学的性質は電子相関が無視できないことがわかった。そのため、オンサイト相関を考慮した $+U$ 効果を導入し、この系における構造相安定性及び光学的性質を再検討をする必要がある。そこで本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 混晶の構造相安定性及びコランダム型結晶構造 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) における Cr 不純物の光学的性質を、LDA+ U のもと、第一原理計算 FLAPW 法 (full-potential linearized augmented plane wave method) により解析した。

以下、本論文の構成を示す。第 2 章では、本研究で用いた第一原理計算の手法について述べる。ここでは、密度汎関数法に基づき、局所密度近似及び FLAPW 法 [17] について記す。第 3 章では $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系の構造相安定性について述べる。第 4 章では同様の系における光学的性質について着目し、第 5 章では Al_2O_3 における Cr 不純物の電子構造及び光学的性質の考察をする。第 6 章では結論として本研究のまとめを述べる。

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。次節では基礎となる密度汎関数理論と、実際に計算機で解く Kohn-Sham 方程式を示す。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 (LDA) とオンサイトクーロン相互作用 ($+U$) を示し、FLAPW 法について説明する。次に第一原理計算における光学的性質を求める方法として、量子論での誘電率について言及する。最後に本研究で新たに改良した計算手法である、拘束場を考慮した電子密度行列について説明する。

2.2 密度汎関数法

密度汎関数法 (Density Functional Theory)[12] 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で、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に基づいたものである。

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 [13] に基づくエネルギーの定式化と Kohn-Sham 方程式 [14] 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、系の基底状態の全エネルギーが電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 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

密度汎関数理論の基礎を成す定理は、Hohenberg-Kohn の定理である。Hohenberg-Kohn の定理の基本は、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 $\nu_{ext}(\mathbf{r})$ は、一電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 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 $\nu_{ext}(\mathbf{r})$ に対して、

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

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 universal な $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数であり、 $\nu_{ext}(\mathbf{r})$ とは独立である。そして、 $E[\rho(\mathbf{r})]$ は正しい基底状態の $\rho(\mathbf{r})$ に対して最小になる。このとき、基底状態の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は全エネルギーを極小とする変分原理から決定される。ここでは、 $F[\rho(\mathbf{r})]$ は単に universal な $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数とだけ与えた。つまり、この時点では $F[\rho(\mathbf{r})]$ は未知である。式 2.1 は、外部ポテンシャル $\nu_{ext}(\mathbf{r})$ 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 $\nu_{ext}(\mathbf{r})$ 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 $\rho(\mathbf{r})$ 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 $\rho(\mathbf{r})$ 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 においての universal な汎関数 $F[\rho(\mathbf{r})]$ を次のように分解する。

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

ここで、 $-e(<0)$ は電子の電荷である。また、式 2.2 の第一項 $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ 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。 $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ 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 $\rho(\mathbf{r})$ 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 $\nu_{ext}(\mathbf{r})$ 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 $\nu_{nuc}(\mathbf{r})$ 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。

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

次に、 $\rho(\mathbf{r})$ 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になる。

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

式 2.4 を制約条件として、変分

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

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

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

ここで、

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

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.9)$$

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 $\nu_{eff}(\mathbf{r})$ 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 $\rho(\mathbf{r})$ 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 までは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。これらの一連の式を Kohn-Sham 方程式という。

ひとたび $\rho(\mathbf{r})$ が求められれば

$$E = \sum \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \nu_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

に従って系の基底状態のエネルギーが計算される。

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 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ 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 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ および $\rho(\mathbf{r})$ 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 \mathbf{r} の近傍ではその点の電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 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 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ は、電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の一様な電子ガスの粒子当たりの交換相関エネルギー $\epsilon_{xc}(\rho)$ を用い、 ρ に $\rho(\mathbf{r})$ を代入し、

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \approx \int \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

で評価することができる。この近似を局所密度近似 (Local Density Approximation) と呼ぶ。従って、式 2.8 で与えられている交換相関ポテンシャルは $\nu_{xc}(\mathbf{r})$ は、

$$\nu_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{d\epsilon_{xc}(\rho)\rho}{d\rho}\bigg|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} = (1 + \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \epsilon_{xc}(\rho))\bigg|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \quad (2.12)$$

で与えられる。このようにして、 $\rho(\mathbf{r})$ 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、 $\epsilon_{xc}(\rho)$ 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 ν_{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 ν_{xc} を Hedin-Lunqvist が示した交換相関ポテンシャル $\nu_{xc}(\mathbf{r})$ を用いる。[12]

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 と minority-spin の電子密度をそれぞれ $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ と $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ として、交換相関エネルギーを

$$E_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})) \quad (2.13)$$

と近似する。これを局所スピン密度近似 (Local Spin Density Approximation) と呼ぶ。[15] $\epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}))$ 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し、例えば majority-spin に対しては、

$$\begin{aligned} \nu_{xc}^{\uparrow} &= \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_{\uparrow}(\mathbf{r})} \\ &= \epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})}{\partial \rho} \bigg|_{\rho_{\uparrow}=\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}=\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})} \end{aligned} \quad (2.14)$$

ただし、

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

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

$$[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \nu_{eff}^{\alpha}(\mathbf{r})]\Psi_{i\alpha}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\alpha}\Psi_{i\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

$$\nu_{eff}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \nu_{nuc}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \nu_{xc}^{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\Psi_{i\alpha}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.18)$$

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 [16] を用いる。

2.2.5 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 の全エネルギーは次の式で表される。

$$E^{tot}(\rho, \hat{n}) = E^{LDA}(\rho) + E^{ee}(\hat{n}) - E^{dc}(\hat{n}) \quad (2.19)$$

$E^{LDA}(\sigma)$ は全電子スピン密度 $\rho^\sigma(r)$ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) 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。

$$\begin{aligned} E^{ee} = & \frac{1}{2} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4}^{\sigma, \sigma'} n_{m_1, m_2}^\sigma (< m_1, m_3 | V^{ee} | m_2, m_4 > \\ & - < m_1, m_3 | V^{ee} | m_4, m_2 > \delta_{\sigma, \sigma'}) n_{m_3, m_4}^{\sigma'} \end{aligned} \quad (2.20)$$

V^{ee} はクーロン相互作用、 $< | >$ は角積分を示す。 F_k はスレーター積分、 $| lm >$ は $d(f)$ の球形波長、 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。

$$\begin{aligned} < m_1, m_3 | V^{ee} | m_2, m_4 > = \sum_k a_k(m_1, m_2, m_3, m_4) F_k \quad (2.21) \\ a_k(m_1, m_2, m_3, m_4) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-1}^k < lm_1 | Y_{kq} | lm_2 > \times < lm_3 | Y_{kq}^* | lm_4 > \end{aligned} \quad (2.22)$$

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

$$E^{dc}(\hat{n}) = \frac{U}{2} n(n-1) - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} n^{\sigma} (n^{\sigma} - 1) \quad (2.23)$$

U と J は次のように与えられる。

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m_1, m_3} < m_1, m_3 | V^{ee} | m_1, m_3 > \quad (2.24)$$

$$J = U - \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m_1, m_3} [< m_1, m_3 | V^{ee} | m_1, m_3 > - < m_1, m_3 | V^{ee} | m_3, m_1 >] \quad (2.25)$$

2.3 FLAPW 法

FLAPW 法 [17, 18] 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。まず LAPW 法 [19] 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 [20] 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。

$$\Psi_n(r, k) = \sum_i C_{ni}(k) \psi_i(r, k) \quad (2.26)$$

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ばよい。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マフィンティン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値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 $1 Ry$ 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マフィンティン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 はマフィンティン球面での与えられた境界条件（それは動径波動関数 $R_i(r; E)$ についての対数微分、 $D_i = [r d \ln R_i(r; E) / dr]_{r=S}$ で与えられる）を満足するマフィンティン球内波動関数を、あるエネルギー軌道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、マフィンティン球面上で、それと一次微分まで連続になるマフィンティン球内の波動関数が容易に与えられ、マフィンティン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 2.26 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、マフィンティン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 $1 R_y$ 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マフィンティン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 法で用いたマフィンティン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。

2.4 第一原理計算の光学的性質

2.4.1 誘電率と伝導率

誘電率や伝導率は電子状態間の光学遷移を解析する際に用いられる。誘電率は、物質の光による分極を中心に光学現象を見る場合に便利であり、光の吸収を中心に光学現象を見る場合には伝導率を使った方が便利である。

誘電率テンソルは物質に固有の量であり、物質中の電子構造や光学遷移の行列式に直接結び付けることができる。連続媒体中の光の伝わり方はマクスウェルの方程式を用いて表すことができる。すなわち、

$$\text{rot} \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.27)$$

$$\text{rot} \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (2.28)$$

ここに、光の電界ベクトルを \mathbf{E} V/m、電束密度ベクトルを \mathbf{D} C/m²、磁界ベクトルを \mathbf{H} A/m、磁束密度ベクトルを \mathbf{B} T(テスラ)、電流密度を \mathbf{J} A/m² を表す。このとき媒体の応答を与えるのが、誘電率 ϵ または伝導率 σ である。

誘電率は電束密度 \mathbf{D} と電界 \mathbf{E} の関係を与える量であり、 $\epsilon\epsilon_0$ (ϵ_0 は真空の誘電率であり、 ϵ は比誘電率である) で与えられ、

$$\mathbf{D} = \tilde{\epsilon}\epsilon_0\mathbf{E} \quad (2.29)$$

なる関係が成り立つ。同様に伝導率 σ も電流密度 \mathbf{J} と電界 \mathbf{E} の関係を次式で表される。

$$\mathbf{J} = \tilde{\sigma}\mathbf{E} \quad (2.30)$$

比誘電率テンソル $\tilde{\epsilon}$ は、

$$\tilde{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.31)$$

と成り、 $\tilde{\epsilon}$ の成分は一般に複素数なので、

$$\epsilon_{ij}(\omega) = \epsilon_{ij}^{(1)} + i\epsilon_{ij}^{(2)} \quad (2.32)$$

のように表すことにする。一方、伝導率テンソル $\tilde{\sigma}$ は

$$\tilde{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.33)$$

で与えられる。 $\tilde{\sigma}$ の成分も一般に複素数であるから、

$$\sigma_{ij}(\omega) = \sigma_{ij}^{(1)} + i\sigma_{ij}^{(2)} \quad (2.34)$$

で表す。また、 ϵ の成分 ϵ_{ij} と σ の成分 σ_{ij} との間には次の関係が成り立つ。

$$\epsilon_{ij} = \delta_{ij} + i \frac{4\pi\sigma_{ij}}{\omega} \quad (2.35)$$

すなわち、伝導率 σ の実数部は比誘電率 ϵ の虚数部に対応し、伝導率 σ の虚数部は比誘電率 ϵ の実数部に対応する。ここに、 δ_{ij} は、クロネッカーのデルタと呼ばれるもので、 $i = j$ (テンソルで表した場合の対角成分) であれば 1、 $i \neq j$ (非対角成分) ならば 0 を表す。比誘電率 ϵ と伝導率 σ のいずれを用いて記述してもよいのであるが、一般に金属を扱うときは σ の方を、絶縁体であれば ϵ を用いるのが普通である。

2.4.2 クラマース・クローニヒの関係式

誘電率など外場に対する線形の応答を示す ω の関数の実数部と虚数部の間には、クラマース・クローニヒの関係式が成り立つ。この関係式は固体についての光学実験の解析の基本である。誘電率の虚数部は電磁波がある特定の周波数 ω_0 を中心とした山形のスペクトルを示す。これは ω_0 付近の周波数を選択的に吸収することを表している。これに対して、実数部は ω_0 付近で正から負に符号を変える分散型の形状を示す。線形応答関数 $f(\omega) = f'(\omega) + if''(\omega)$ の実数部 f' と虚数部 f'' とのあいだに、

$$f'(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int \frac{\omega' f''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.36)$$

$$f''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int \frac{f'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.37)$$

の関係式が成立する。第一式は、虚数部のスペクトルが $(0, \infty)$ の範囲で知られておれば、実数部が計算で求められることを表している。第二式はその逆のプロセスが可能であることを示す。 P は積分の主値を表す。

2.4.3 誘電率の量子論

誘電率は、光の電界の摂動を受けて基底状態の電子の波動関数に励起状態の波動関数が混じることにより、電子の空間的分布が変化する過程を表している。

無摂動系のハミルトニアンを H_0 とし、基底状態の波動関数を $\phi_0(\mathbf{r})$ とする。また j 番目の励起状態の波動関数を $\phi_j(\mathbf{r})$ とすると、

$$H_0 \phi_0(\mathbf{r}) = \hbar\omega_0 \phi_0(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

$$H_0 \phi_j(\mathbf{r}) = \hbar\omega_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

が成り立つ。光の電界 $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0(t)(\exp(-i\omega t) + cc.)$ ($cc.$ は複素共役をあらわす) を受けたときの摂動のハミルトニアンは $H' = P \cdot \mathbf{E}(t)$ で与えられる。ここで、電子双極子 $P = q\mathbf{r}$ で

ある。摂動を受けた系のハミルトニアン $H = H_0 + H'$ の (時間を含む) 固有関数を $\psi_j(\mathbf{r}, t)$ で表すと、シュレディンガー方程式は、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = H\psi(\mathbf{r}, t) \equiv [H_0 + H']\psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.40)$$

と書くことができる。式 2.39, 2.39 から式 2.40 を用いて固有関数を求め、それを使って電気分極 P の期待値を計算すると、

$$\begin{aligned} \langle P_x \rangle &= \langle Nqx(t) \rangle \\ &= Nq \sum_j [\langle 0|x|0 \rangle \\ &\quad + \langle j|x|0 \rangle c_{xj} \exp(i\omega_{j0}t) + \langle 0|x|j \rangle c_{xj}^* \exp(-i\omega_{j0}t) + \cdots] \\ &= Nq^2 \left[\sum_j \frac{|\langle j|x|0 \rangle|^2}{\hbar} \cdot \left(\frac{1}{\omega_{j0} - \omega} + \frac{1}{\omega_{j0} + \omega} \right) \right] E_x(t) \end{aligned} \quad (2.41)$$

が得られる。ここで入射角の角周波数と同じ成分 (x 成分) のみ考慮する。また $\langle j|x|0 \rangle$ は基底状態から励起状態への電気双極子遷移の遷移行列、 $\omega_{j0} = \omega_j - \omega_0$ は励起に要するエネルギーである。 $P_x(\omega) = \epsilon_{xx}\epsilon_0 E_{0x}$ であるから、誘電率テンソルの対角成分 $\epsilon_{xx}^{(1)}$ は次式のように得られる。

$$\epsilon_{xx}^{(1)} = 1 + \frac{Nq^2}{\hbar\epsilon_0} \sum_j |\langle j|x|0 \rangle|^2 \left[\frac{1}{\omega_{j0} - \omega} + \frac{1}{\omega_{j0} + \omega} \right] \quad (2.42)$$

上式は実数の応答を表している。虚数部は式 2.42 よりクラマース・クロニヒの関係式を用いて、

$$\epsilon_{xx}^{(2)} = 1 + i\pi \frac{Nq^2}{\hbar\epsilon_0} \sum_j |\langle j|x|0 \rangle|^2 [\delta(\omega_{j0} - \omega) + \delta(\omega_{j0} + \omega)] \quad (2.43)$$

となる。

2.4.4 光学遷移の物理的意味

光学遷移は、光の電界の摂動を受けて基底状態の波動関数に励起状態の波動関数が混じってくる様子を表している。混じりの程度を表す係数は、両状態間の電気双極子遷移の確率に比例し、 $\omega_{j0} - \omega$ (ω_{j0} は基底状態と励起状態のエネルギー差) の逆数に比例する。 $\omega = \omega_{j0}$ のとき共鳴が起きる。このときは δ 関数的な発散が起きるが、現実には摩擦項の存在のためピークとなる。このとき実の過程として遷移が起き、エネルギーが消費される。これに対して $\omega < \omega_{j0}$ のとき、基底状態には仮想過程として部分的に励起状態が混じる。このプロセスはエネルギーの消費を伴わないが、波動関数の形状が変わることによって電気分極を生じる。これが誘電率の実数部、したがって光の屈折の原因になる。

2.5 電子密度行列に関する拘束

ここでは電荷分布に拘束を入れ、電子構造をセルフコンシステントに求める計算方法を紹介する。

まず、前述した密度汎関数法を改良し、全エネルギーを式 2.44 のようにする。

$$E[\rho(r)] = E_{LDA}[\rho(r)] + \sum_{mm'} \mu_{m'm}^{\alpha} (n_{mm'}^{\alpha} - N_{mm'}^{\alpha}) \quad (2.44)$$

ここで、 $E_{LDA}[\rho(r)]$ は局所密度近似 (LDA) の全エネルギー、 $n_{mm'}^{\alpha}$ は原子 α における電子軌道の電子密度行列、 $N_{mm'}^{\alpha}$ は拘束を入れた際の占有電子数である。また、 $\mu_{m'm}^{\alpha}$ はラグランジュの未定乗数法のパラメーター [21] を示しており、電子軌道の多重項構造を拘束するために用いられる拘束場を表している。このように電子密度行列 $n_{mm'}^{\alpha}$ にラグランジュパラメーター $\mu_{m'm}^{\alpha}$ を導入することで、占有電子数をセルフで決定することができる。電子密度行列 $n_{mm'}^{\alpha}$ は LAPW 法から導出される式であり、部分空間 Y_{lm} [22] を用いて次式のよう定義できる。

$$n_{mm'}^{\alpha} = \sum_{k,b} f_{k,b} \langle \Phi_{k,b} | P_{mm'}^{\hat{\alpha}} | \Phi_{k,b} \rangle, \quad (2.45)$$

$$P_{mm'}^{\hat{\alpha}} = |u_l^{\alpha} Y_{lm} \rangle \langle u_l^{\alpha} Y_{lm}| + \frac{1}{\langle \dot{u}_l^{\alpha} Y_{lm} | \dot{u}_l^{\alpha} Y_{lm} \rangle} |\dot{u}_l^{\alpha} Y_{lm} \rangle \langle \dot{u}_{lm'}^{\alpha} Y_{lm'}|, \quad (2.46)$$

k はブリルアンゾーンでの k 点を示し、 b は各 k 点上に電子の取り得る固有状態 (バンド) を表す。

式 2.44 の最小値をとることで、Kohn-Sham 方程式は次のように書き換えることができる。

$$[H_{LDA} + \sum_{mm'} \mu_{m'm}^{\alpha} P_{mm'}^{\hat{\alpha}}] \Phi_{k,b} = \epsilon \Phi_{k,b}. \quad (2.47)$$

第二項は、拘束場を用いて電子構造をセルフコンシステントに求める計算を示しており、これは第二変分法を用いる。すなわち、ハミルトニアン H_{LDA} を基となる固有関数 $\phi_{k,b}$ で対角化することで得ることができる。

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 (LDA) と局所スピン密度近似 (LSDA) について説明し、本研究で用いる FLAPW 法に関する説明をした。そして最後に、誘電率と電子密度における拘束場の導入について説明した。

第3章 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系の構造相安定性

3.1 はじめに

Al_2O_3 はバンドギャップが大きく (絶縁体材料)、また誘電率が高いことから古くから電子デバイス分野では誘電材料として利用されている。 Cr_2O_3 も強誘電性を持ち、近年ではこの物質がもつ電気磁気効果が注目されている。この二つの酸化物は融点が高く、高温域でも高い化学的安定性があることが知られている。すなわち、高純度の状態が安定状態に落ち着いており、化学反応もしにくい状態である。 Al_2O_3 と Cr_2O_3 では、共通してコランダム型結晶構造を示す。第1章でも述べたように、実験報告 [3] より $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系では固溶体を形成することができる。また、 Al_2O_3 と Cr_2O_3 の格子不整合が小さく (格子定数 a, c 共に約 4 %)、そのため体積比 c/a で見ると、0.23 % と非常に小さい差となる。このことから、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系への可能性が示唆され、応用が期待されている。しかし、酸化物中における遷移金属の強電子相関の複雑さゆえに、未だ十分な議論がなされていない。本章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系の構造相安定性の解析を行うために、FLAPW 法から求めた全エネルギーから各組成での過剰エネルギーを見積もった。さらに原子・電子構造の観点から議論を行い、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系の構造特性を理解する。最後に計算結果と実験結果の比較を行うために、平衡状態図も作成し比較する。

3.2 計算モデル

本研究で扱う $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ の結晶構造はコランダム型結晶構造 (図 3.1) を持ち、酸素 O(anion) の層と Al または Cr(cation) の層が交互に現れる。また、Al(または Cr) は O に対して 6 配位となり、逆に O は Al(Cr) に対して 4 配位となる。三重回転対称 ($3C_3$) の性質を示し、単位胞は菱面体晶 (三方晶) で 4 個の Al(または Cr) 原子と 6 個の O 原子からなる。(図 3.1(a))

一般的に結晶構造は以下のように表すことができる。

$$(\text{空間格子}) + (\text{単位胞}) = (\text{結晶構造})$$

よって、空間格子にあたる基本格子ベクトルと単位胞の座標を指定することで結晶構造を再現する事ができる。コランダム型結晶構造の基本格子ベクトルは次のように表される。

$$a_1 = -\frac{1}{\sqrt{3}}a \cdot X + 0 \cdot Y + \frac{1}{3}c \cdot Z \quad (3.1)$$

$$a_2 = \frac{1}{2\sqrt{3}}a \cdot X - \frac{1}{2}a \cdot Y + \frac{1}{3}c \cdot Z \quad (3.2)$$

$$a_3 = \frac{1}{2\sqrt{3}}a \cdot X + \frac{1}{2}a \cdot Y + \frac{1}{3}c \cdot Z \quad (3.3)$$

また、単位胞 (各原子) の座標は表 3.1 にまとめる。ここで、 a と c は格子定数、 z と x_0 は原子の変位を表わす定数である。

今回、混晶系 $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ において組成 $x=0.0, 0.083, 0.25, 0.50, 0.75, 0.92, 1.0$ の規則相を FLAPW 法を用いて計算を行った。 Al_2O_3 の格子定数は $a=4.758 \text{ \AA}$, $c=12.990 \text{ \AA}$ 、 Cr_2O_3 の格子定数は $a=4.951 \text{ \AA}$, $c=13.566 \text{ \AA}$ とし、実験値をそれぞれ採用した。[23, 6] また、混晶系 $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ では、組成における格子定数の変化はベガード則に準ずることが実験により報告されているため、[3] 本研究では、それぞれの格子定数を表 3.2 のように決定した。なお、組成 $x=0.083$ と $x=0.92$ の結晶構造は六方晶を用い、原子 30 個 (12 個の Al または Cr, 18 個の O) で計算を行った。(図 3.1(b))

Cr_2O_3 の Cr 原子の持つ磁気モーメントは中性子回折法によって決定されており、磁気構造は $[0001]$ 方向に沿って $+-+- \dots$ である。また磁気モーメントは、 $[0001]$ 方向に対して平行であるためお互いに磁気モーメントを相殺し合って反強磁性となる。本研究では、各組成における規則相の磁気構造は、全エネルギーが最も低い最安定状態を採用した。

酸化物中の Cr の強電子相関を考慮するために、本研究では、Cr に対して $+U$ による補正項を導入した。ここでは論文値 $U=4.0 \text{ eV}$, $J=0.58 \text{ eV}$ を採用した。[6] MT 球の半径を O は 1.20 a.u. , Al と Cr は 2.20 a.u. 、基底関数 (平面波) のカットオフを 3.9 a.u.^{-1} とした。

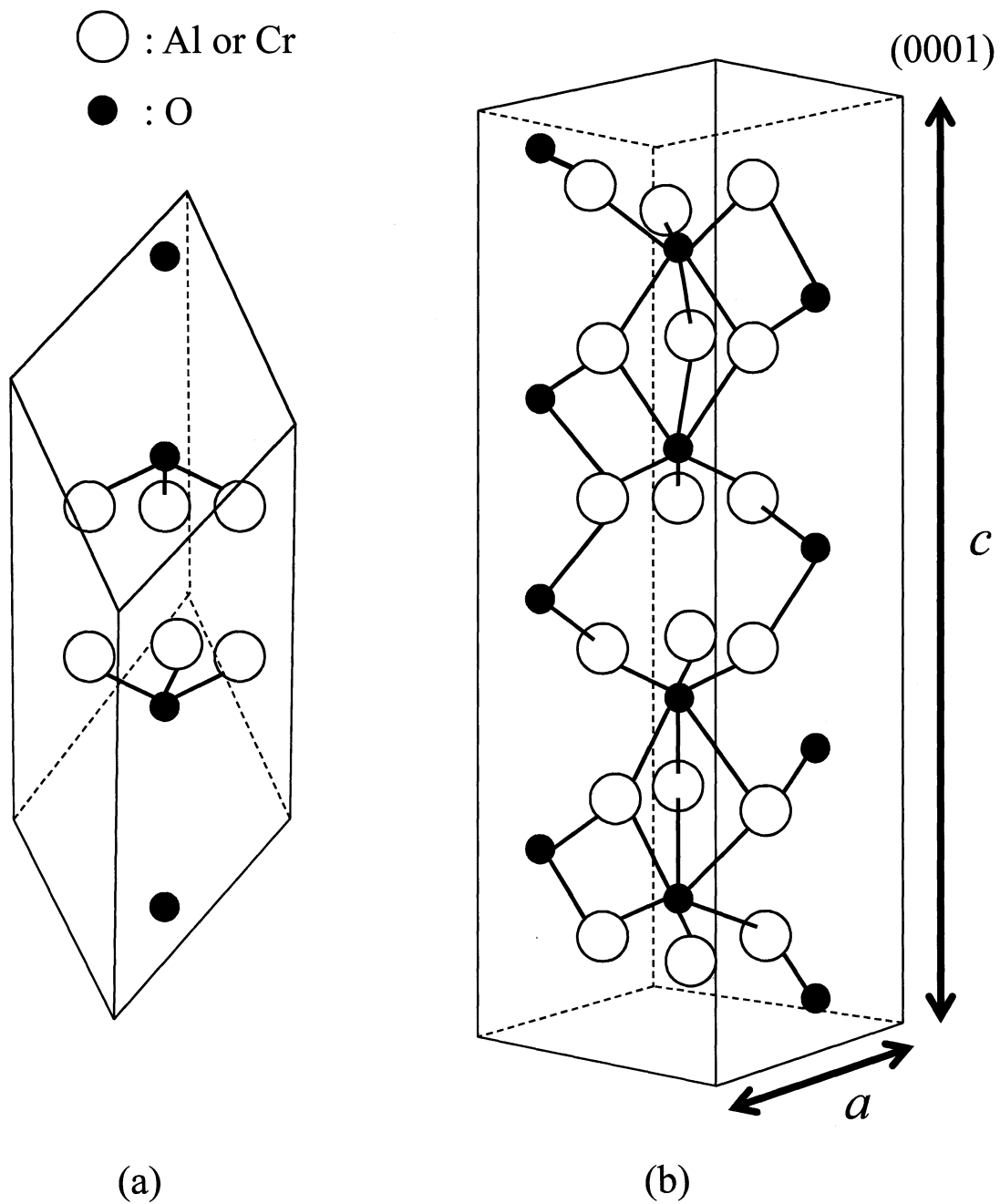


図 3.1: コランダム型結晶構造 (α - Al_2O_3) の菱面体構造の単位胞 (a) 及び六方晶構造の単位胞 (b).

	internal position		
site	X	Y	Z
Al(Cr)-1	z	z	z
Al(Cr)-2	$-z$	$-z$	$-z$
Al(Cr)-3	$0.5 + z$	$0.5 + z$	$0.5 + z$
Al(Cr)-4	$-0.5 - z$	$-0.5 - z$	$-0.5 - z$
O-1	$0.25 - x_0$	$0.25 + x_0$	0.25
O-2	$-0.25 + x_0$	$-0.25 - x_0$	-0.25
O-3	$0.25 + x_0$	0.25	$0.25 - x_0$
O-4	$-0.25 - x_0$	-0.25	$-0.25 + x_0$
O-5	0.25	$0.25 - x_0$	$0.25 + x_0$
O-6	-0.25	$-0.25 + x_0$	$-0.25 - x_0$

表 3.1: 基本格子ベクトル及び各原子の座標.

組成 x	a	c	z	x_0
0.0	4.758	12.990	0.352	0.306
0.083	4.766	13.014	0.352	0.306
0.25	4.806	13.135	0.351	0.306
0.50	4.854	13.277	0.350	0.306
0.75	4.903	13.423	0.349	0.305
0.92	4.943	13.542	0.348	0.305
1.0	4.951	13.566	0.348	0.305

表 3.2: $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ の組成 x における格子定数.

3.3 規則相と不規則相の過剰エネルギー

各組成 x での規則相の全エネルギーを FLAPW 法により計算し、次式を使って過剰エネルギーを見積もった。

$$\delta E_x = E_x - [(1-x)E(\text{Al}_2\text{O}_3) + xE(\text{Cr}_2\text{O}_3)] \quad (3.4)$$

その結果を表 3.3 及び図 3.2 に示す。また、全エネルギーを計算する際、原子に働く力の計算に基づき構造の最適化も行った。

図 3.2 中の◆は本研究の計算結果を示しており、黒色が原子 10 個、白色が原子 30 個の単位胞による計算結果である。全組成領域において過剰エネルギーが正の値を示し、規則相はエネルギー的に不安定になることがわかった。つまり、相分離傾向にある。

次に、この規則相の過剰エネルギーの計算結果から、不規則相における過剰エネルギーを次式に基づいて見積もった。

$$\delta E_D(x) = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \epsilon_{ijkl} \omega_{ijkl} \quad (3.5)$$

ここで、 ω_{ijkl} は菱面体構造の単位胞での原子配列 $i-j-k-l$ (カチオンサイト) の存在確率を表しており、 $\omega_{ijkl} = x_i x_j x_k x_l$ の平均場近似を用いた。 $(x_i$ は i 番目のカチオンサイトのモル比率) また ϵ_{ijkl} は、規則相の各組成での過剰エネルギーを再現するように決定した。計算結果を図 3.2 の曲線で示す。不規則相でも規則相と同様に、全組成領域で過剰エネルギーが正の値を示し、相分離の傾向を示すことがわかった。

ここで、実験結果と比較してみる。図の破線は混合粉末成形体 (Al_2O_3 , Cr_2O_3) における焼結法の実験結果 [24] を表しており、固溶曲線は非対称性を示している。本研究の計算結果でも、 Al_2O_3 サイド (Cr 組成が低い場合) の値が大きくなる非対称性を示しており、実験を再現している。

組成 x	Excess enthalpy (meV/cation)
0	0
0.083	9.989
0.25	40.261
0.5	27.854
0.75	30.277
0.92	21.539
1	0

表 3.3: $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ の組成 x における規則相の過剰エネルギー.

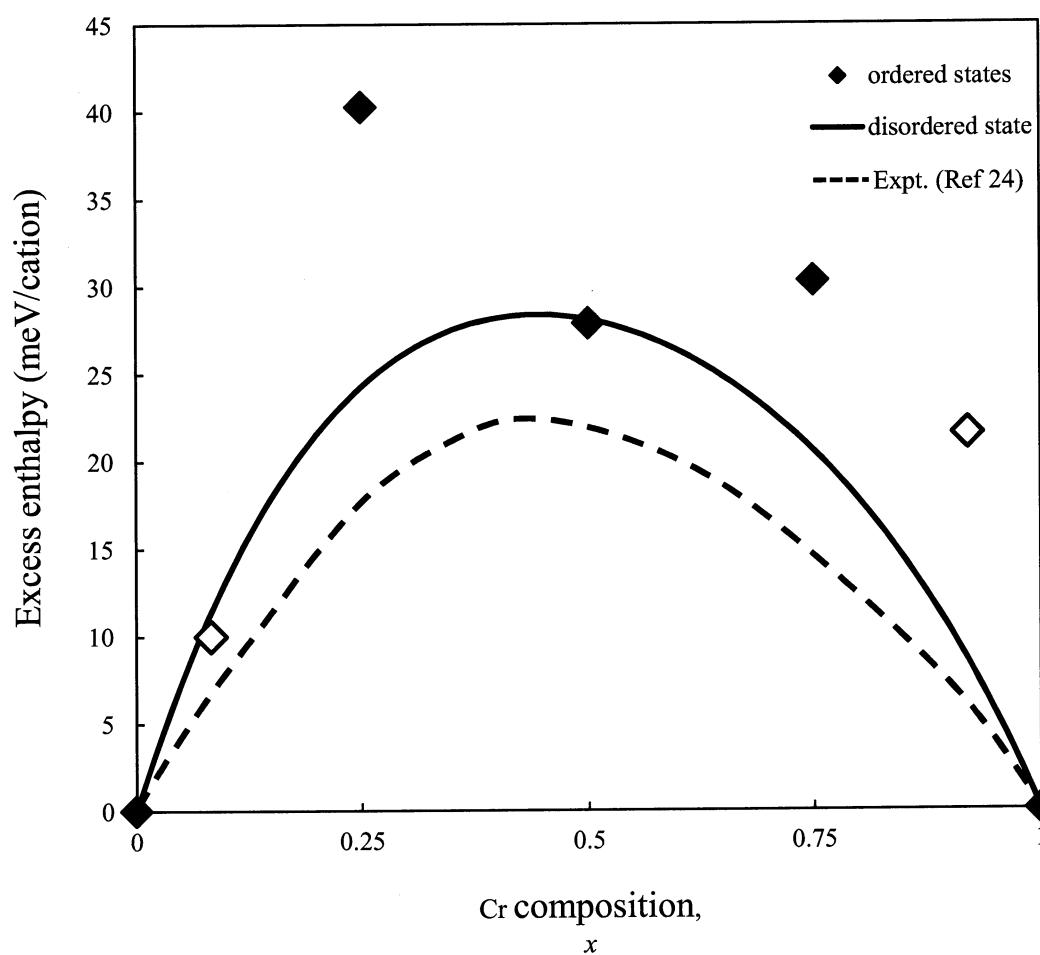


図 3.2: $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ の組成 x における規則相及び不規則相の過剰エネルギー.

3.4 規則相の原子間距離

コランダム型結晶構造の配位子場を図 3.3 に示す。配位子場は八面体配位をしており、二つの Al (Cr)-O 原子間距離を形成している。表 3.4 に各組成 x での第一近接 (d_{Al-O1} , d_{Cr-O1})、第二近接 (d_{Al-O2} , d_{Cr-O2}) のそれぞれの原子間距離をまとめる。 $x=0.0$ (Al_2O_3) では、 $d_{Al-O1}=1.86 \text{ \AA}$, $d_{Al-O2}=1.96 \text{ \AA}$ となり、これは実験値の 1.85 \AA , 1.97 \AA とほぼ一致した。また、 $x=1.0$ (Cr_2O_3) でも原子間距離は $d_{Cr-O1}=1.96 \text{ \AA}$, $d_{Cr-O2}=2.01 \text{ \AA}$ となり実験結果を再現した。Cr 濃度が希薄な状態の $x=0.083$ でも同様の結果と言える。表 3.4 から、 $x=0.0$ から Cr 組成 x を増加させたとき原子間距離が変化しない、ということがわかった。さらに、常に $d_{Cr-O} > d_{Al-O}$ の状態が保たれることが示された。通常、混晶系での最近接原子間距離は、ベガード則に従って濃度の変化に伴い原子間距離も変化する。しかし Al_2O_3 - Cr_2O_3 酸化物混晶系では、濃度に変化しても原子間距離は変わらず一定に保たれるため、歪みエネルギーの寄与が小さいと考えられる。

次に、電子構造の観点から $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$ の構造相安定性について議論していく。

組成 x	第一近接 [\AA]		第二近接 [\AA]	
	Al-O1	Cr-O1	Al-O2	Cr-O2
0.0	1.86		1.96	
	1.85 ^a		1.97 ^a	
(0.03)		1.92 ^b		2.01 ^b
0.083	1.84	1.95	1.96	2.00
0.25	1.87	1.97	1.97	2.01
0.50	1.84	1.98	1.96	2.01
0.75	1.85	1.98	1.97	2.00
0.92	1.86	1.98	1.97	2.02
1.0		1.96		2.01
		1.96 ^c		2.01 ^c

^{a,b,c}実験値

表 3.4: $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$ における原子間距離の組成依存性. [25, 26, 27]

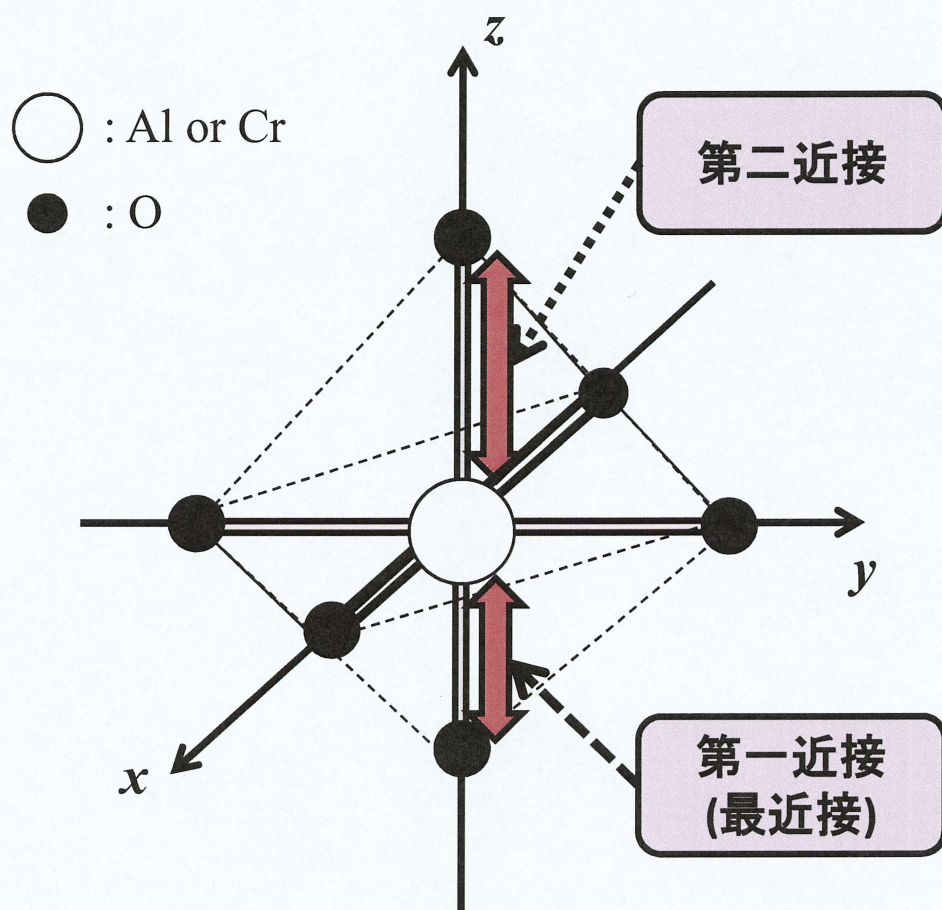


図 3.3: Al(or Cr) における O の配位子場 (八面体配位).

3.5 電子状態密度

図 3.4, 3.5 と 3.6 に $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ 混晶系の組成 x ごとの全状態密度 (Total Density of States) を示す。エネルギー $E=0$ (真空を基準) を境に、負の側が価電子帯 (電子が占有状態)、正の側が伝導帯 (電子が非占有状態) である。 $x=0.0(\text{Al}_2\text{O}_3)$ では、価電子帯が O_{2p} 軌道、伝導帯が Al 軌道で形成されており、価電子帯と伝導帯のエネルギー差 (バンドギャップ) E_g は 5.64 eV となった。実験値の $E_g=8.7$ eV[28] と比較して、過小評価する結果となった。酸化物系の材料では、LDA 近似で計算を行うと、バンドギャップが低く見積もられることは周知の事実である。この系に対する他の理論研究の結果でも、 Al_2O_3 のバンドギャップは $E_g=6.36$ eV[29] と報告されている。

Al_2O_3 に Cr を置換させていくと、 Al_2O_3 のバンドギャップ中に Cr の準位が形成されることがわかった。 $x=0.083$ の結果を見ると、価電子帯の O 軌道の上位に Cr 準位が出現し、伝導帯の Al 軌道の下位にも Cr 準位が現れた。さらに Cr , O 間での d - p 軌道の混成が確認でき、 Cr - O 間で強い結合が生じている。 Al_2O_3 では O - Al 軌道間でのバンドギャップを形成していたが、 Cr を添加させると Cr - Cr 軌道間でバンドギャップが出来、それに伴いバンドギャップが大幅に減少した。組成 x におけるバンドギャップの変化を図 3.7 にまとめる。 $x=1.0(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ を見ると、バンドギャップ $E_g=3.04$ eV となり実験値の 3.4 eV[6] と良い一致を示すことがわかった。これは、 Cr の局在した $3d$ 軌道間の有効クーロン相互作用を正しく表現するために $+U$ の補正項を導入したことで、実験値を再現できたと考えられる。

ここで、 Cr - O 間の混成軌道の詳細を調べるために、電子密度差分布を調べた。まず、 $x=0.0(\text{Al}_2\text{O}_3)$ と $x=0.083$ の電荷密度を計算し、その差 $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}) - \rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$ を求めた。その結果を図 3.8 に示す。図 3.8 は Cr - O - Al を通る平面の断面図を示しており、値の 0 を境に、正の値では電子濃度が増加し、負の値では電子濃度が減少することを表している。 Cr サイトでは電子濃度が増加していることがわかる。これは、 Cr と Al 原子の電子数の違いによるものである。今度は、 Al - O , Cr - O 間の電子密度差分布に注目する。 Al - O 間では電子濃度の変化がないことがわかった。これに対して、 Cr - O 間では電子濃度が減少している。 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ では Cr - O 間で混成軌道を形成していることから、結合と反結合状態が存在する。電子濃度が減少しているため、この反結合状態に電子が入ることが示された。この Cr - O 間で反結合的混成軌道を形成することが、混晶系での過剰なエネルギーを持たせることに起因すると考えられる。

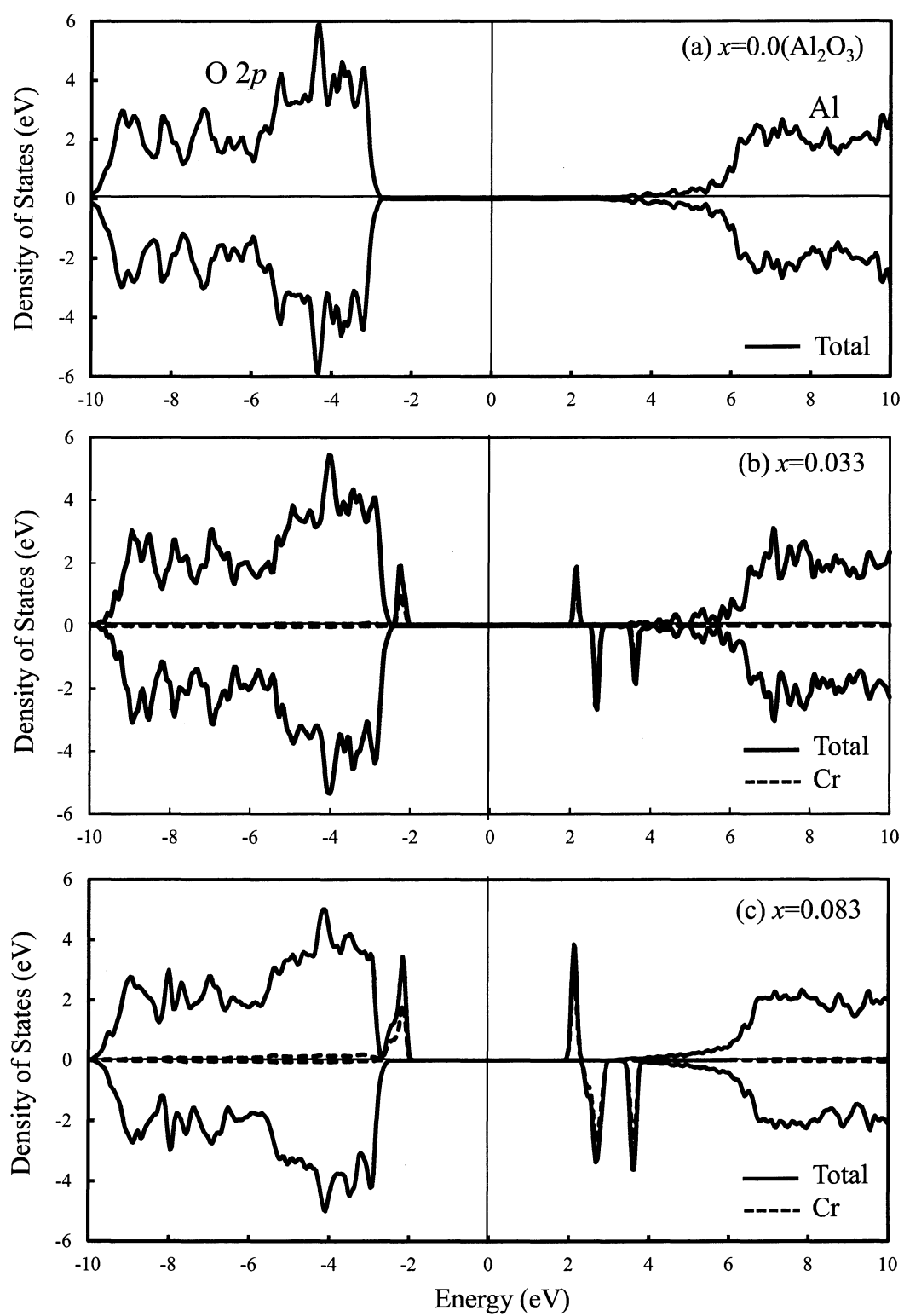


図 3.4: $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ の組成 x における状態密度 (1).

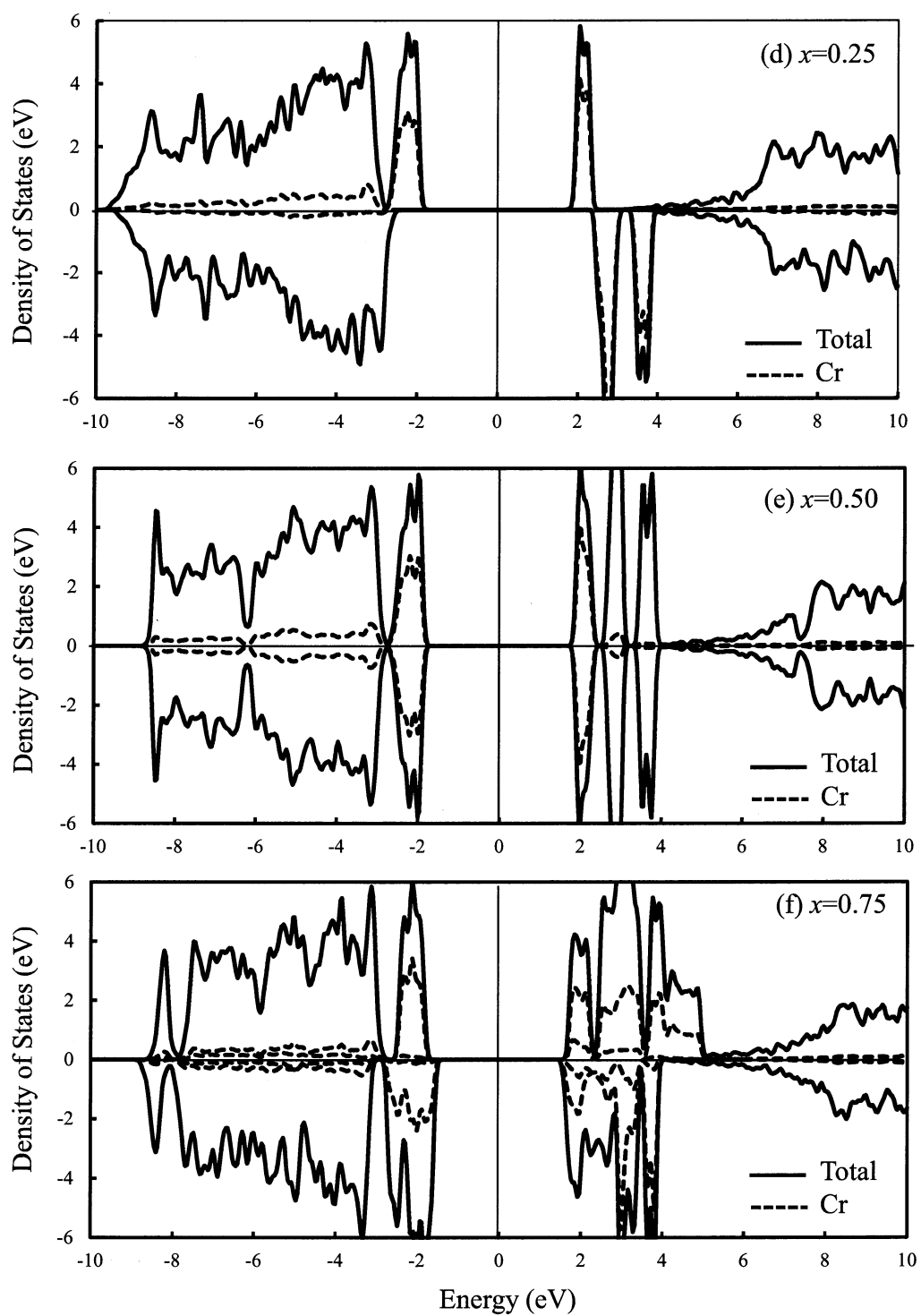


図 3.5: $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ の組成 x における状態密度 (2).

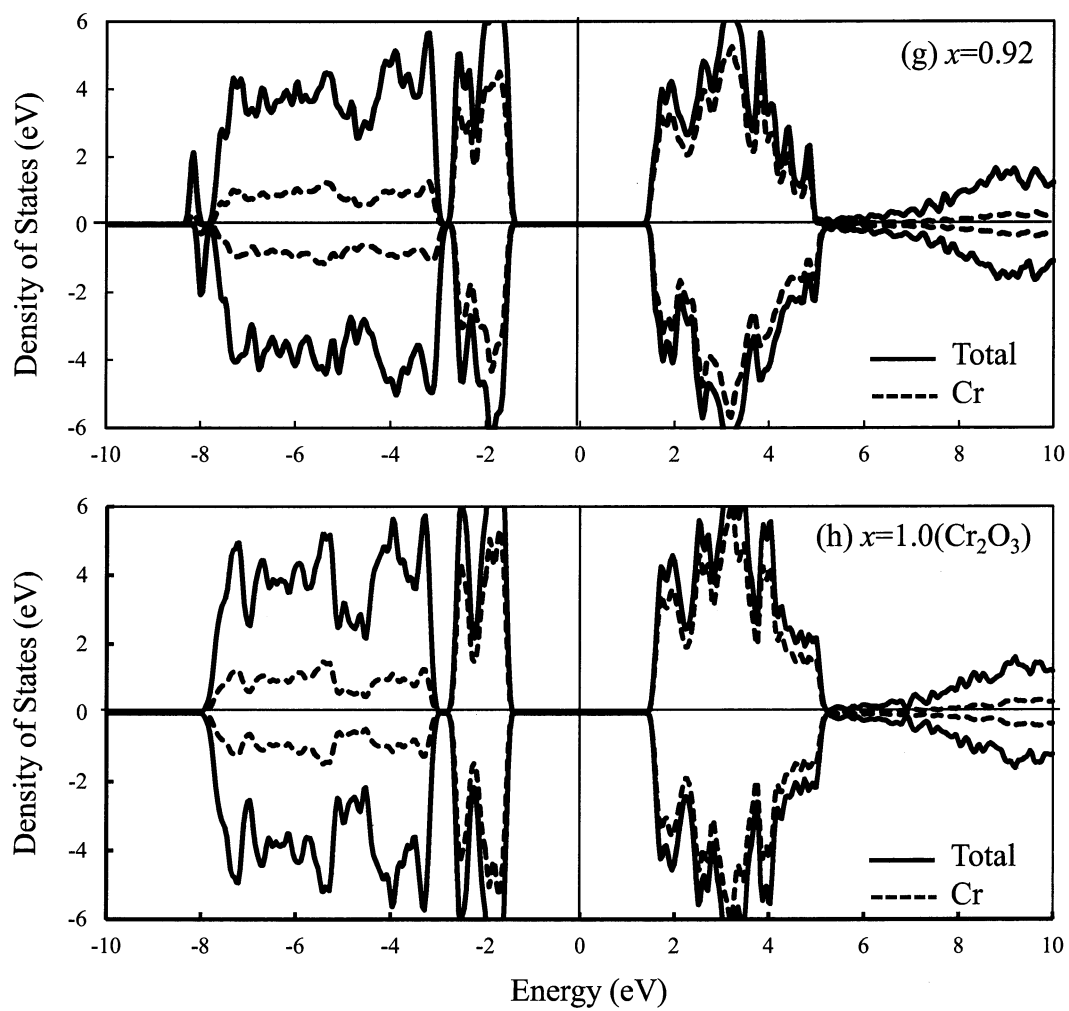


図 3.6: $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ の組成 x における状態密度 (3).

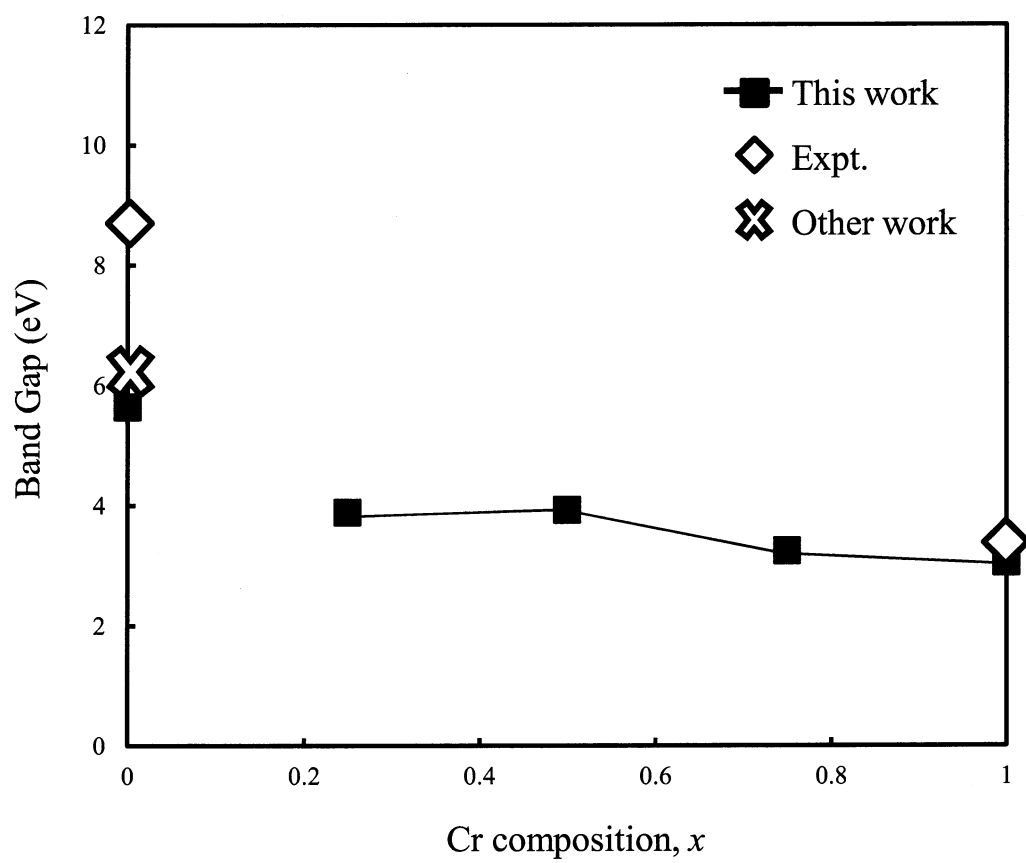


図 3.7: $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ におけるバンドギャップの組成依存性.

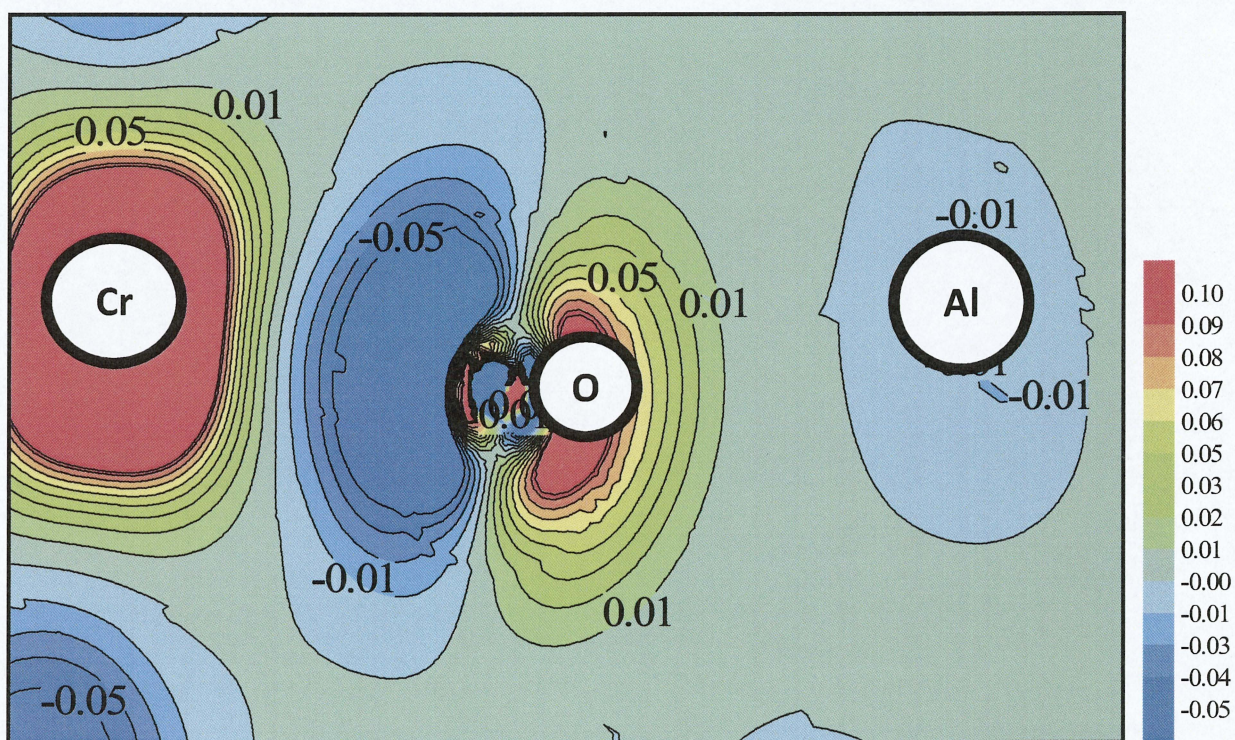


図 3.8: $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}) - \rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$ の電子密度差分布.

3.6 平衡状態図

最後に、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系の平衡状態図を求めた。ここで、自由エネルギー $F(x)$ は、式

$$F(x) = \delta E_D(x) - k_B T S_D(x) \quad (3.6)$$

を用い、 $S_D(x)$ は混合エントロピーを表しており、平均場近似 $-k_B[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$ を仮定した。図 3.9 に $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ における全組成領域の状態図を示す。本研究の計算結果は実線の曲線で、□は実験値 [30]、破線は現象論 [31] を表している。固溶曲線より低い領域は Al_2O_3 と Cr_2O_3 の二相分離で、高い領域は固溶体になるため、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系では相分離型相安定性を示し、実験と同様の、非対称曲線になることがわかった。Cr 組成 25 % で臨界温度は約 1300 K を示し、実験結果を再現している。

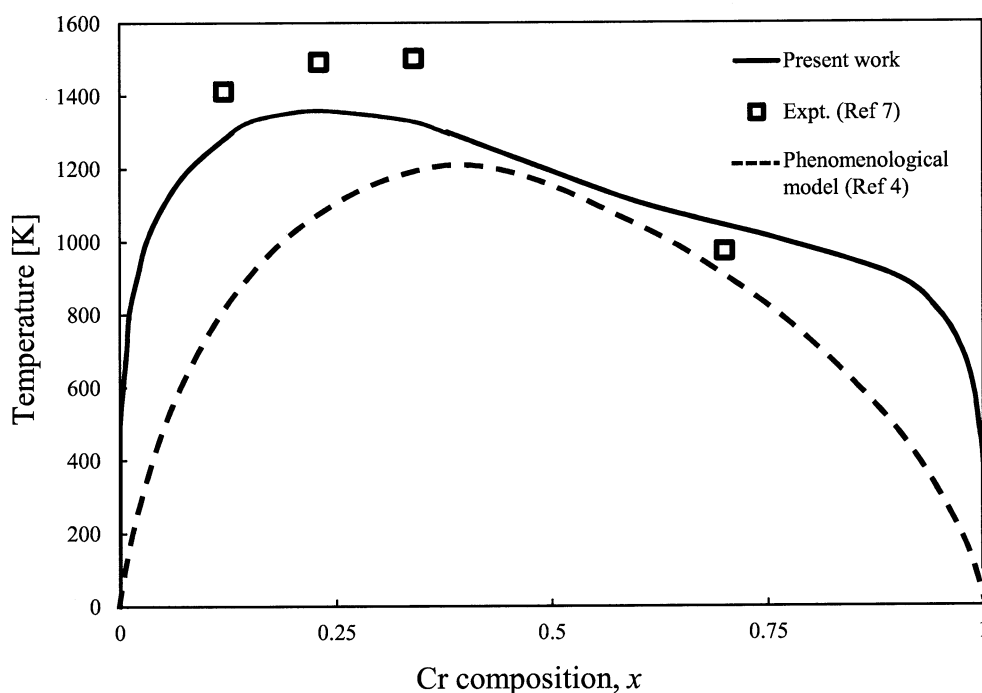


図 3.9: $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ の平衡状態図.

3.7 おわりに

本章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系について、規則相と不規則相の過剰エネルギー、原子間距離、電子構造及び平衡状態図による解析結果について報告した。規則相と不規則相ともに全組成領域で過剰エネルギーが正の値を示した。これは Cr-O 間で強い混成軌道を形成し、反結合状態に電子が存在することで、エネルギー的に不安定になったからだと考えられる。また平衡状態図を計算することによって、計算の妥当性を示した。

第4章 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系の光学的性質

4.1 はじめに

本章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系の光学的性質について検討する。 Al_2O_3 は宝石母材として知られており、純粋な Al_2O_3 は無色透明であり、Cr を少量ドーピングすると赤色に、そして Cr_2O_3 になると緑色になる。このように Cr 濃度の変化により色が変わる光学的性質を持つ。低 Cr 濃度では、ルビーと呼ばれる宝石結晶を持ち、ルビーに関する実験的研究は古くから行われている。しかし、理論的観点からの研究は数少ないのが現状であり、また、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 混晶系の Cr 濃度変化における光学的性質の変化はあまり議論されていない。そこで本研究では、吸収スペクトルを用いて、混晶系の光学的性質について調べた。さらに、低 Cr 組成の吸収スペクトルについても議論する。

4.2 混晶系の吸収スペクトル

($\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x$) $_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系の光学的性質を調べるために、各組成 x での吸収スペクトルを FLAPW 法を用いて計算を行った。図 4.1 に組成 $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0$ の計算結果をまとめる。組成 $x=0.0(\text{Al}_2\text{O}_3)$ では、紫外線領域にスペクトルが存在しているため、 Al_2O_3 は無色である事実と一致した。また組成 $x=1.0(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ では、バンドギャップが 3.04 eV となり、可視光線領域 (紫色の波長) と合致している。そのため Cr_2O_3 は、紫色の補色である緑色に見えるという原理である。

混晶系 ($x=0.25, 0.50, 0.75$) では、紫外線及び可視光線領域に吸収スペクトルが確認できた。一つは、 Cr_2O_3 と同様の可視光線領域にピークが出ており、図 4.2 に示す。ピークは基底状態から励起状態のエネルギー差が 3~8 eV の間にあり、状態密度 DOS の計算結果と比較してみると、このエネルギー間隔にあるのは Cr の電子軌道のみであるため、Cr から

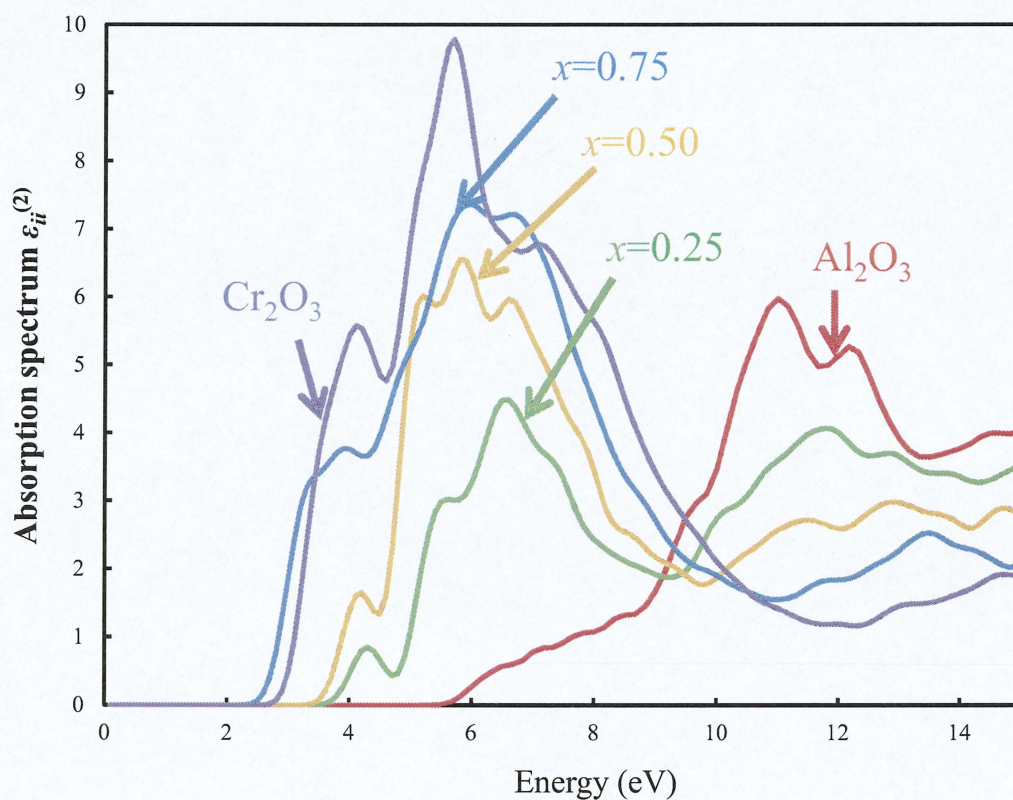


図 4.1: ($\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x$) $_2\text{O}_3$ の組成 x における吸収スペクトル。

Cr の電子遷移が起こっていると考えられる。本来の電子遷移では、同じ電子同士での遷移は許可されていない。[32] しかし例外はいくつかあり、今回では Al_2O_3 中の Cr は Cr-O 混成軌道を形成しているため、同電子間での遷移が許容された。すなわち、可視光線領域では、 $d-d$ 遷移が起こっている。もう一つは、 Al_2O_3 と同様の紫外線領域にピークが出ており、図 4.3 に示す。この領域でのエネルギー差は 9.5 eV 頃にピークが出現しており、 Al_2O_3 バンドでの遷移と同様の電子遷移が起こっている。状態密度に示した通り、O ($2p$) から Al ($3s$) の電子軌道へ遷移しており、混晶系でも p から s の電子軌道間で遷移が起こると考えられる。この遷移をバンド間遷移と呼ぶ。

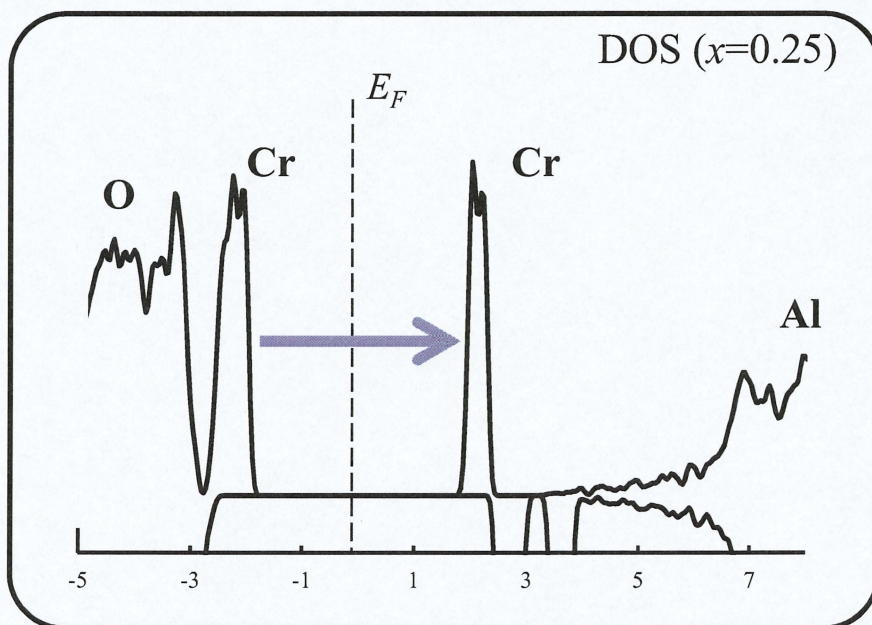
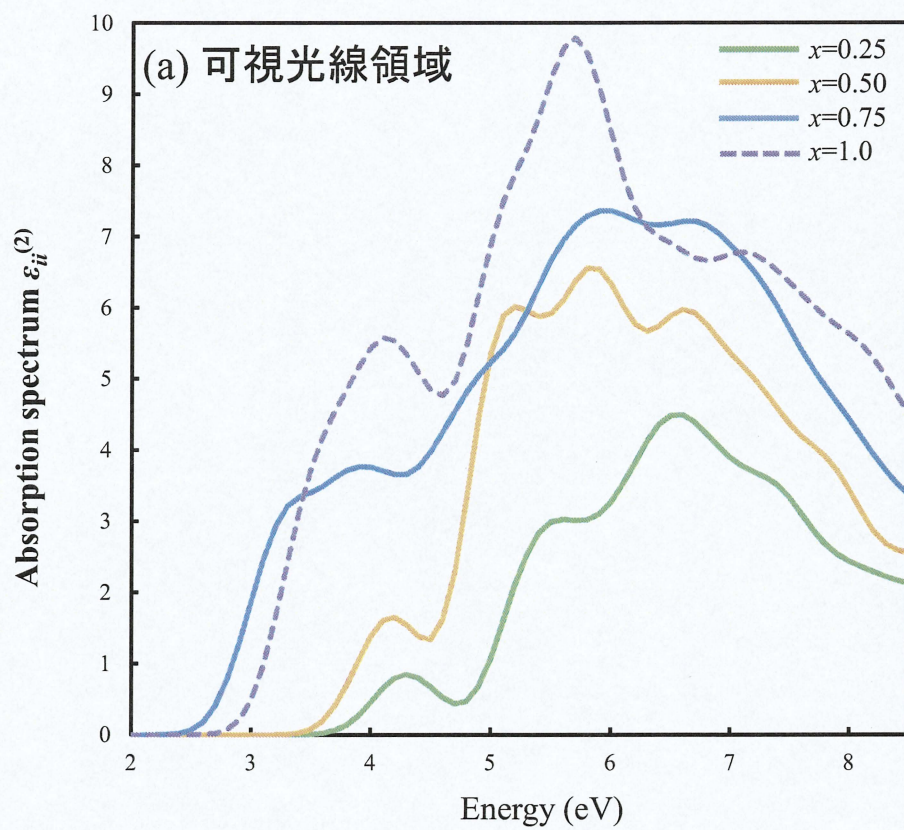


図 4.2: 可視光線領域における $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ の吸収スペクトル.

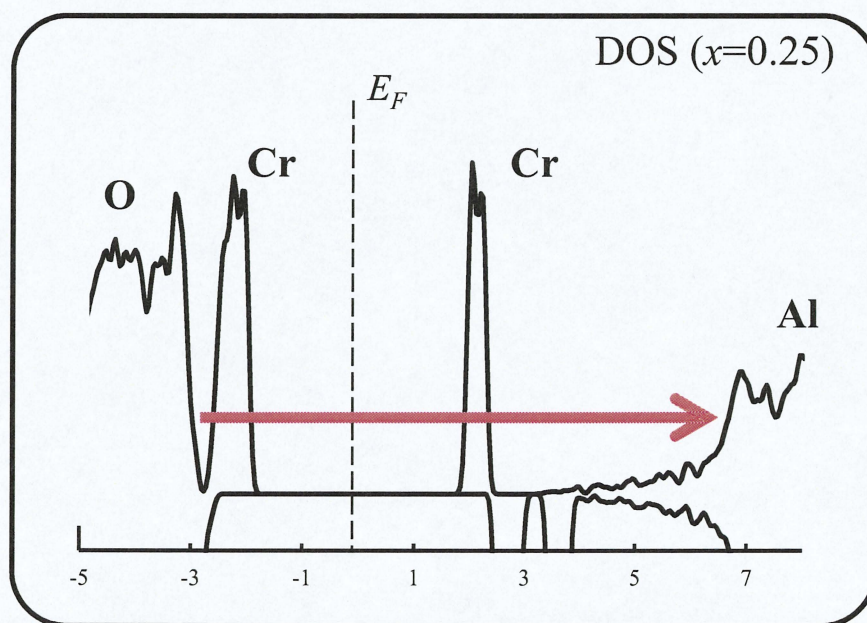
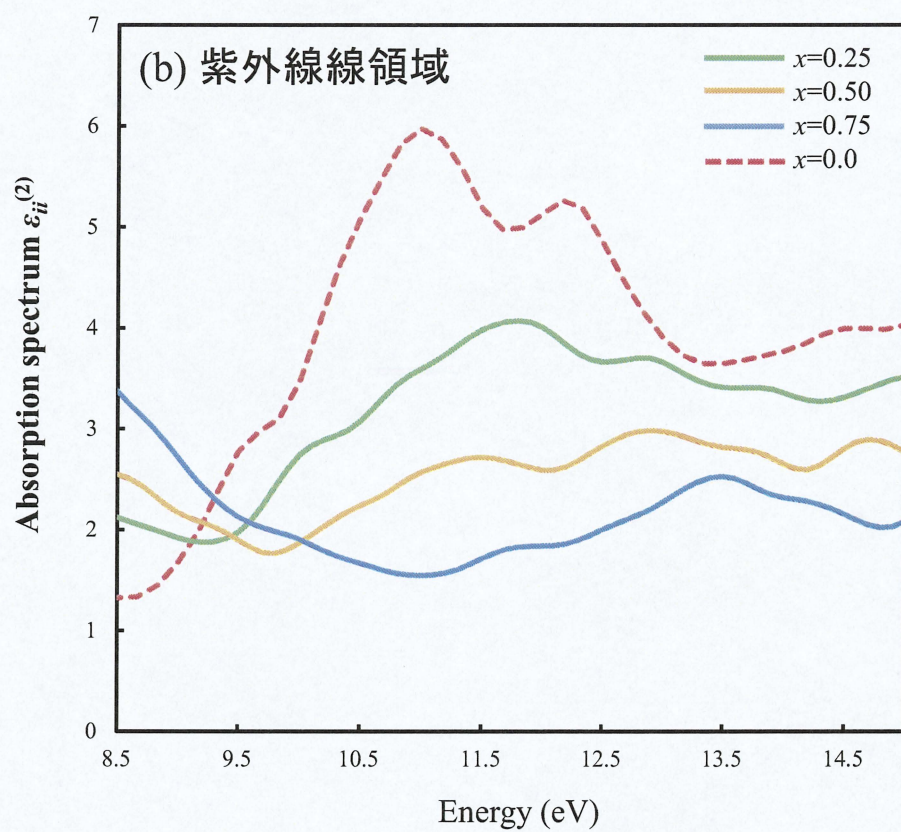


図 4.3: 紫外線領域における $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ の吸収スペクトル.

4.3 Al_2O_3 における Cr 不純物の吸収スペクトル

次に低 Cr 濃度領域について着目する。 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ はルビー結晶となり、4つの吸収(電子遷移)を持つことは第一章で言及した。Cr d 電子における多電子状態間での遷移によるもので、基底状態 $^4A_{2g} \rightarrow$ 励起状態 2E_g (R 線)、 $^4T_{2g}$ (U 帯)、 $^2T_{2g}$ (B 線)、 $^4T_{1g}$ (Y 帯) の順番で励起する。U 帯と Y 帯はスピン多重度 $2S+1=4$ となり、基底状態からのスピン状態が保存されているのに対して、R 線と B 線ではスピン多重度 2 のためスピン反転をする。図 4.4 は状態密度 (Cr 組成 $x=0.03$) の計算結果であり、2つの吸収(U 帯, R 線)の模様を示した。本研究の結果では、エネルギー差から遷移の行われる順は、U 帯 \rightarrow R 線 だと考えられ、実験と異なる結果となった。

また、図 4.5(a) は Cr 不純物における吸収スペクトルの計算結果である。R 線は確認できなかったが、U 帯を再現することは出来、基底状態と励起状態のエネルギー差はそれぞれ 4.26 eV となった。実験におけるルビー結晶の吸収スペクトル(図 4.5(b)[9])では、エネルギー差は U 帯では 2.23 eV、Y 帯では 3.01 eV となり、それぞれ緑色と青色の波長を吸収する。ルビー結晶が赤色に見えるのは、赤色の補色である緑色と青色を吸収しているから

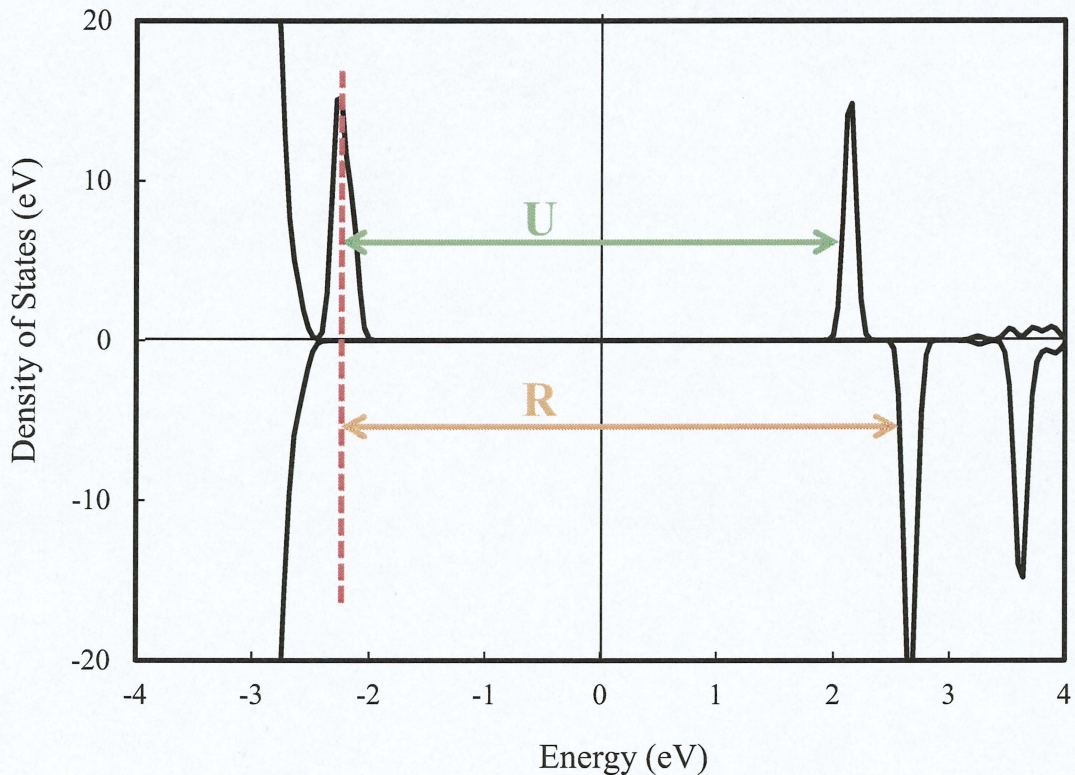


図 4.4: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ における電子遷移.

である。本研究の計算結果は実験値のエネルギー差を過大評価する結果となり、さらに可視光領域 (1.9～3.1 eV) で吸収帯を持たないということで、明らかに異なった結果である。

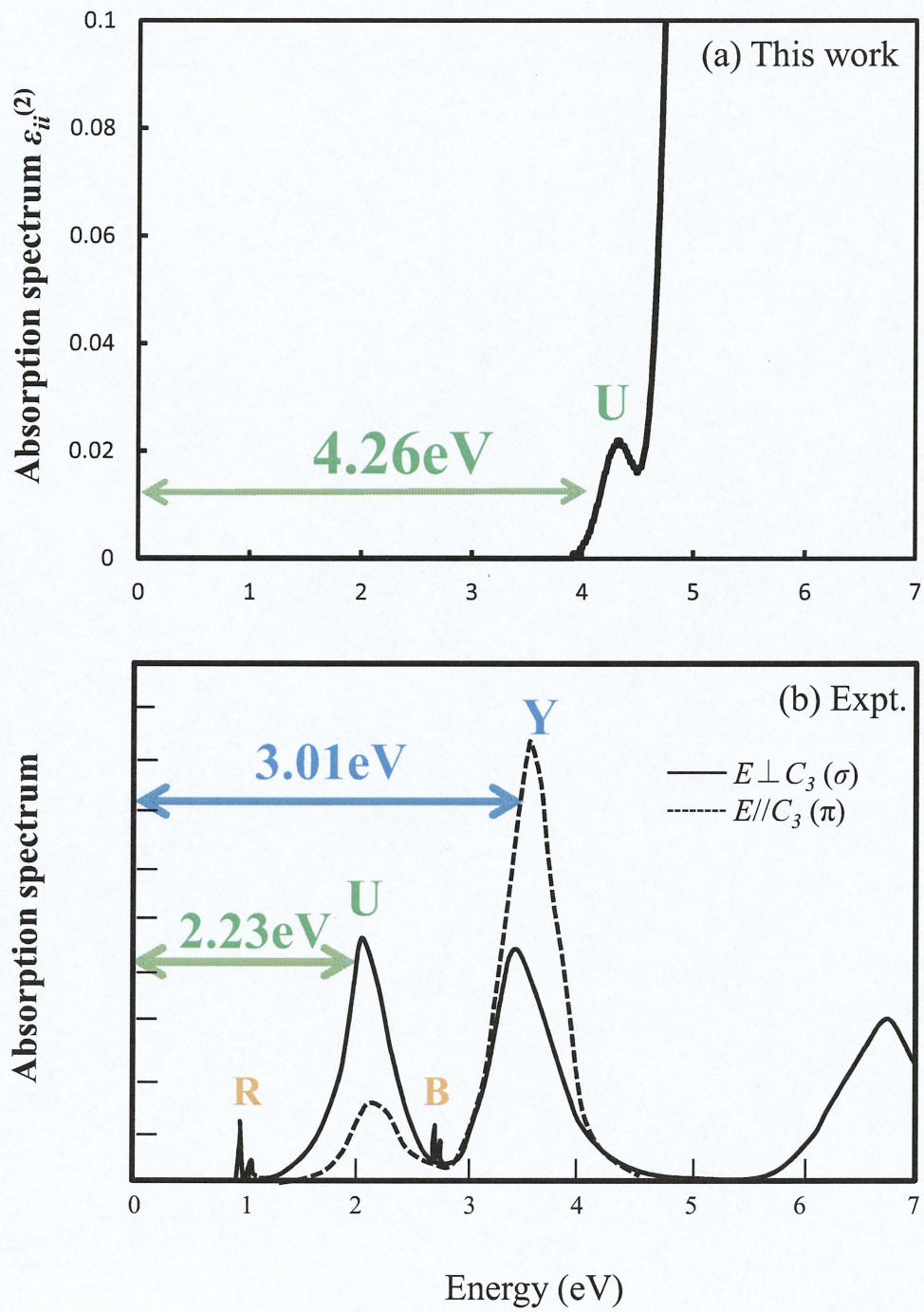


図 4.5: Al_2O_3 における Cr 不純物の吸収スペクトルの計算結果 (a) 及び実験結果 [9](b).

4.4 Al_2O_3 における Cr 不純物の局在性

遷移金属を含む酸化物では強電子相関を無視できないため、構造相安定性や光学的性質を議論する際に U の補正項を導入する必要がある。第一章で述べた通り、 Cr_2O_3 において LDA+ U を用いることで、格子定数比 c/a やバンドギャップが実験値と良い一致を示すことができる。しかし、前節における低 Cr 濃度の結果では、遷移の起こる順番やエネルギー差 (基底-励起状態間) において実験と異なった結果となった。 U の補正項を導入して Cr の電子相関を考慮したのに、何故、このような結果になったのだろうか？

第一原理計算では、基底状態の電子分布をリジッドバンドモデルと仮定して、シミュレーションを行う。そのため、局在性が強い d 電子系における励起状態でのエネルギーの議論をしてはいけない、という暗黙のルールがあった。しかし、 U の補正項の導入などで様々な近似法が確立されていき、第一原理計算でも実験値と合うエネルギー差を見積もることを可能とした。 Cr_2O_3 も LDA+ U で改善されたのだが、今回、遷移金属元素が希薄な状態 (Cr 不純物) ではそれが不可能だった。この原因として、 Cr_2O_3 と $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ の電子構造の違いにある。図 4.6 に示すように、 Cr_2O_3 のバルクモデルでは Cr のバンド幅が広がっているため、 d 電子系ではあるが局在性が弱まっていると考えられる。局在性が弱いと、例えば、電子を 1 個励起した際に生じるホール緩和効果が小さいため、励起状態を見積もるのに大した問題ではない。一方、 Al_2O_3 における Cr 不純物では、 Al_2O_3 のバンドギャップ中に Cr 不純物準位が形成されているため、局在性がより強くなっている。そのため、電子が励起したときに生じるホール緩和が大きくなり、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ での励起状態を議論する際、電子分布の再配列を行う必要がある。

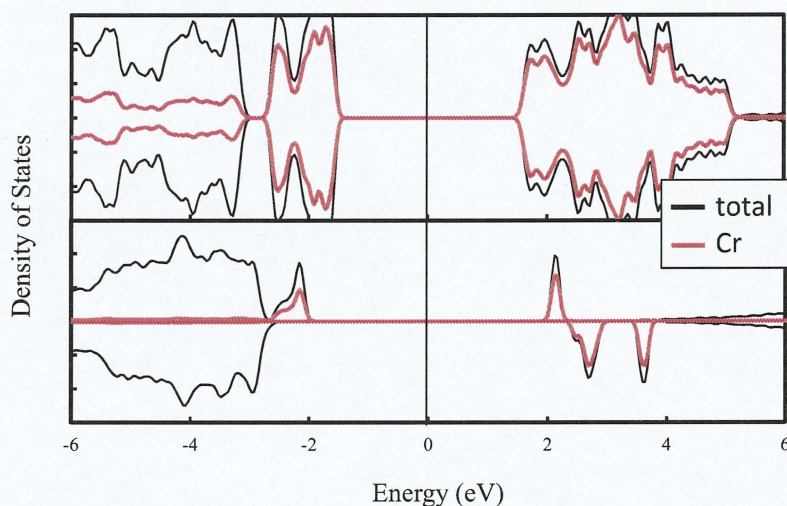


図 4.6: Cr_2O_3 と $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ の状態密度.

4.5 おわりに

本章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系と Al_2O_3 における Cr 不純物の光学的性質について第一原理計算により解析した。まず $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系では、可視光線及び紫外線領域にて吸収が起こることがわかった。可視光線領域では Cr_2O_3 と同様の $d-d$ 遷移が起こり、紫外線領域では Al_2O_3 と同様のバンド間遷移が起こっていた。以上の結果から、混晶系を形成することで、光吸収する波長を制御できる可能性を示唆した。また、 Al_2O_3 の Cr 不純物 (ルビー) では、吸収帯 (U band, Y band) の定性的な解析を行うことができたが、光学遷移に重要な基底状態と励起状態のエネルギー差は実験値を過大評価する結果となった。原因として、本研究で扱っている第一原理計算では、基底状態の電子分布をリジッドバンドモデルと仮定にしているからだと考えられる。そのため励起状態における電子分布の緩和を考慮することが必要なため、次章で (電子密度行列に拘束場を入れた) 新たな計算手法に取り組む。

第5章 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ の電子構造と光学的性質

5.1 はじめに

前章において、低 Cr 濃度における Al_2O_3 の吸収スペクトルを用いて光学的性質の解析を行ったが、基底状態と励起状態間のエネルギー差を過大評価するという課題が残った。ルビー結晶 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) では、エネルギー差が青色～緑色の光の波長と一致し吸収が起こるため、その補色である赤色に発光する。このように光学的性質を議論する上で、基底状態と励起状態間のエネルギー差はとても重要である。そのため、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ の光学的性質を解析するためには、この問題を解決する必要がある。問題は、従来の第一原理計算では基底状態の電子分布をリジッドバンドモデルに仮定していることであつた。遷移金属不純物では電子が局在化しているため、励起状態の議論を行う際、励起状態での電子分布の再配列を考慮する必要がある。本章では電子密度行列に拘束場を導入して、励起状態の電子構造をセルフコンシステントに求める。占有電子数と全エネルギー差を用いて、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ における最安定状態 (基底状態) と準安定状態 (励起状態) を議論する。

5.2 計算モデル

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ は三方晶系であり、配位子場は八面体配位をとるため、結晶電場による d 軌道準位の分裂が生じる。立方晶では3重縮退の ${}^2T_{2g}$ (波動関数 xy, yz, zx) と2重縮退の 2E_g (波動関数 $z^2, x^2 - y^2$) を形成し、三方晶では、さらに ${}^2T_{2g}$ が軌道分裂して2重縮退 (波動関数 yz, zx) と縮退なし (波動関数 xy) に変化する。その過程を図 5.1 に示す。

今回、Cr の d 軌道における多重項構造の電子分布を拘束することによって、図 5.2 の励起状態 2E_g と ${}^4T_{2g}$ を再現した。図 5.2 はリジッドバンドモデルでの電子状態を基準にしている。基底状態ではマジョリティスピンの d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} 軌道に3つの電子が存在し、1つの電子がスピン状態を保ったまま $d_{z^2}, x^2 - y^2$ 軌道に励起した状態が ${}^4T_{2g}$ である。励起状態 2E_g はスピン状態が保持されず、スピン反転をし、マイノリティスピンの d_{xz}, d_{yz}, d_{xy} 軌道に励起した状態である。この2つ励起状態の電子構造を、ラグランジュパラメーターを用い電子密度行列を拘束することでセルフコンシステントに求める。

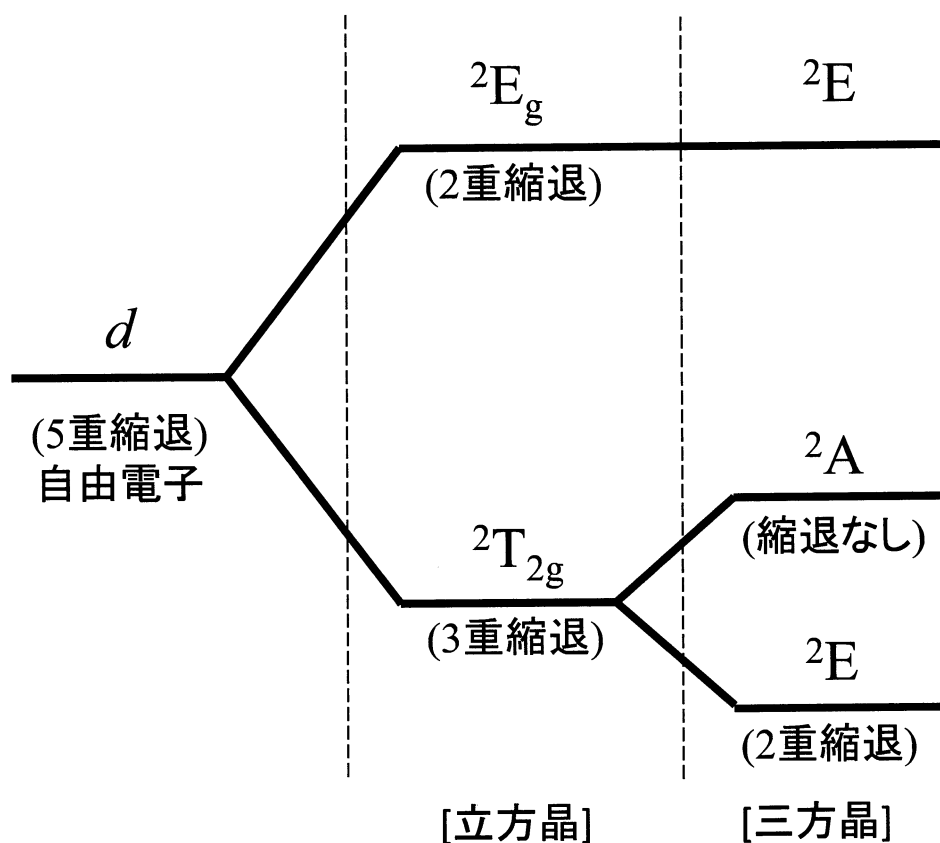


図 5.1: 八面体配位における d 軌道準位の結晶電場による分裂。

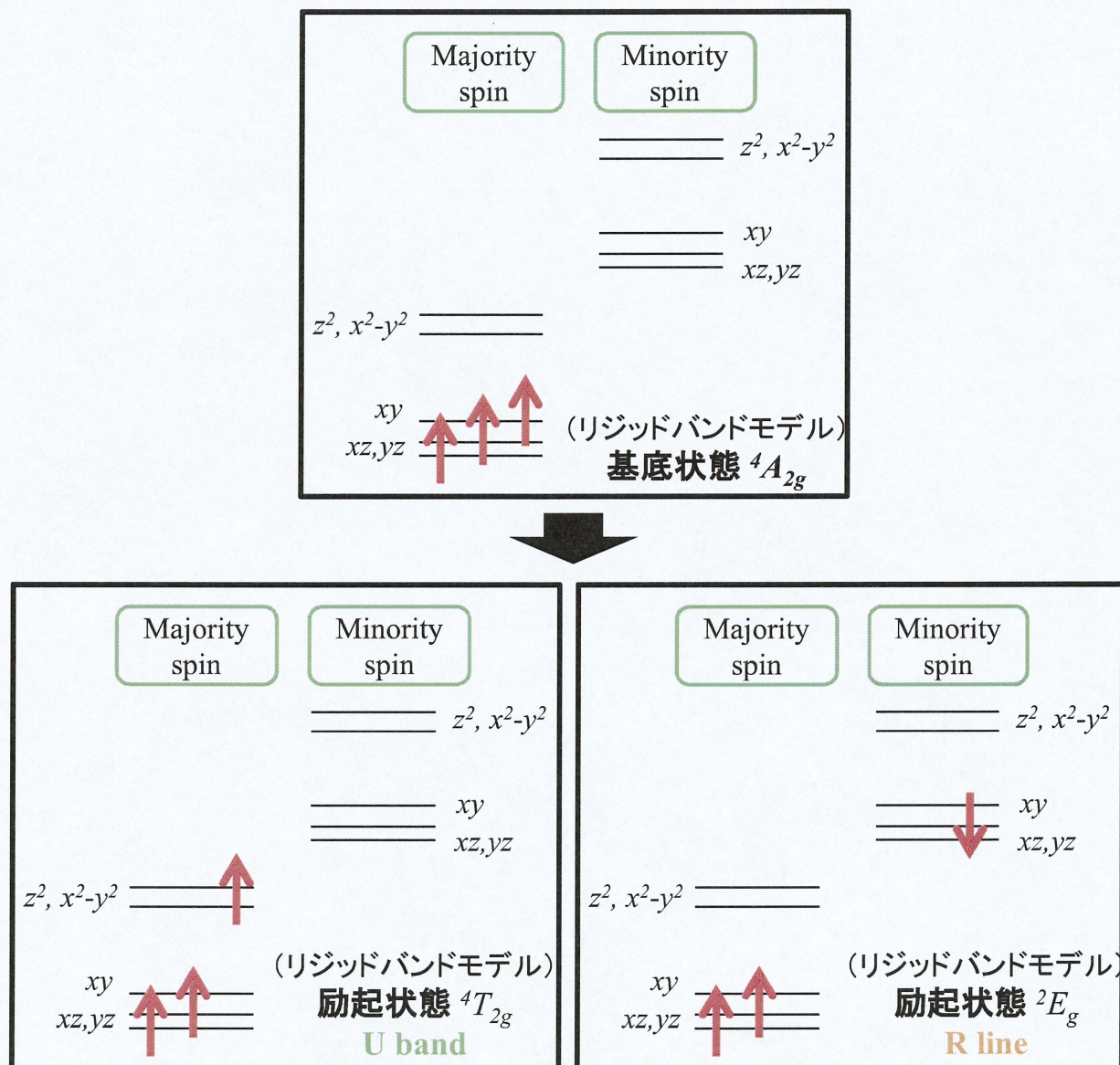


図 5.2: ルビー ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) での基底状態と励起状態の d 軌道多重項構造.

5.3 電子構造

電子分布拘束を考慮した際の電子構造に注目する。ラグランジュパラメーター μ を変化させて求めた電子占有数 n と状態密度の結果を図 5.3, 5.4 と図 5.5 に示す。 $\mu=0.0$ eV では、全 d 軌道の電子分布に力を与えていないことから、基底状態と再現した結果になる。状態密度の結果 (図 5.5(a)) を見ると、マジョリティスピンにおける価電子帯の Cr 準位は d_{xz+yz} (二重縮退)、 d_{xy} (縮退なし) が出現しており、伝導帯は $d_{z^2+(x^2-y^2)}$ (二重縮退) で形成されている。マイノリティスピンでは全ての d 軌道は伝導帯に出現しているが、エネルギー準位の分裂の仕方はマジョリティスピンと同じである。この結果は、以前の計算方法 (ラグランジュ未定乗数法を用いない) と同様の結果である。

5.3.1 励起状態 2E_g

まず、励起状態 2E_g (R line) を再現する。マイノリティスピンにおける縮退をしていない d_{xy} 軌道のエネルギー準位を変化させた。ラグランジュパラメーター μ_{xy}^\downarrow を正に変化させると d_{xy}^\downarrow の占有電子数が減り、負に変化させると d_{xy}^\downarrow の占有電子数が増える。今回はマイノリティスピンでの d_{xy} の占有電子数 n_{xy}^\downarrow を増やし、伝導帯から価電子帯にエネルギー準位を変化させるため、 μ_{xy}^\downarrow を負に変化させた。ラグランジュパラメーター μ の変化に伴う d 軌道における占有電子数 n の変化を図 5.3 に示す。

占有電子数 n_{xy}^\downarrow では、 $\mu_{xy}^\downarrow=0.0$ eV (矢印の始点) のときはほぼ 0 electrons であり、 $\mu_{xy}^\downarrow=-5.4$ eV になったら急激に値が増加し (~ 0.92 electrons)、非占有状態から占有状態になった。また $\mu_{xy}^\downarrow=-5.4$ eV の解の状態を基に μ_{xy}^\downarrow を 0 に戻したとき、占有状態が保持された。すなわち、準安定状態に安定になったことがわかった。マイノリティスピンにおける他の d 軌道ではあまり変化が見られず、 n_{xz+yz}^\downarrow と $n_{z^2+(x^2-y^2)}^\downarrow$ の非占有状態のままであった。今度は、マジョリティスピンにおける占有電子数 $n_{mm'}^\alpha$ の変化に注目する。 n_{xz+yz}^\uparrow は占有状態のまま、 $n_{z^2+(x^2-y^2)}^\uparrow$ は非占有状態のままで変化がなかった。しかし、 d_{xy}^\uparrow では占有状態 ($n_{xy}^\uparrow=0.91$ electrons) であったのが、 $\mu_{xy}^\downarrow=-5.4$ eV で非占有状態となった。そこで、また μ_{xy}^\downarrow を 0 eV に戻すと、定常解のまま保たれた。このように d 軌道での占有電子数 $n_{mm'}^\alpha$ が変化した際のエネルギー準位の変動を見るために、図 5.5(b) の状態密度で確認をする。ラグランジュパラメーター μ_{xy}^\downarrow を変化させたことで、価電子帯及び伝導帯を形成する d 軌道準位が基底状態から変化した。価電子帯は d_{xz+yz}^\uparrow と d_{xy}^\downarrow で形成された。励起状態 2E_g (R line) の多重項構造を再現できた。

5.3.2 励起状態 ${}^4T_{2g}$

次に、励起状態 ${}^4T_{2g}$ (U band) に注目する。ラグランジュパラメーター μ_{xy}^\uparrow を正に変化させて、 d 軌道のエネルギー準位を変化させた。まずマジョリティスピンでの d_{xy} 軌道の占有電子数 n_{xy}^\uparrow (~ 0.91 electrons) を励起させた。その影響を受けて、非占有状態である $d_{z^2+(x^2-y^2)}^\uparrow$ が 0.65 electrons の電子数を持ち占有状態となった。他の d 軌道では、マジョリティスピン及びマイノリティスピンで変化は見られなかった。この結果での占有電子数 n 変化に伴うエネルギー準位の変化を見るために、図 5.5(c) で確認をする。価電子帯に d_{xz+yz}^\uparrow が形成されているのは基底状態と変わらないが、 d_{xy}^\uparrow が励起され伝導帯に形成された。また、 $d_{z^2+(x^2-y^2)}^\uparrow$ はフェルミ準位を介する位置に形成されており、価電子帯にも存在することがわかった。励起状態 ${}^4T_{2g}$ (U band) の多重項構造を再現できた。

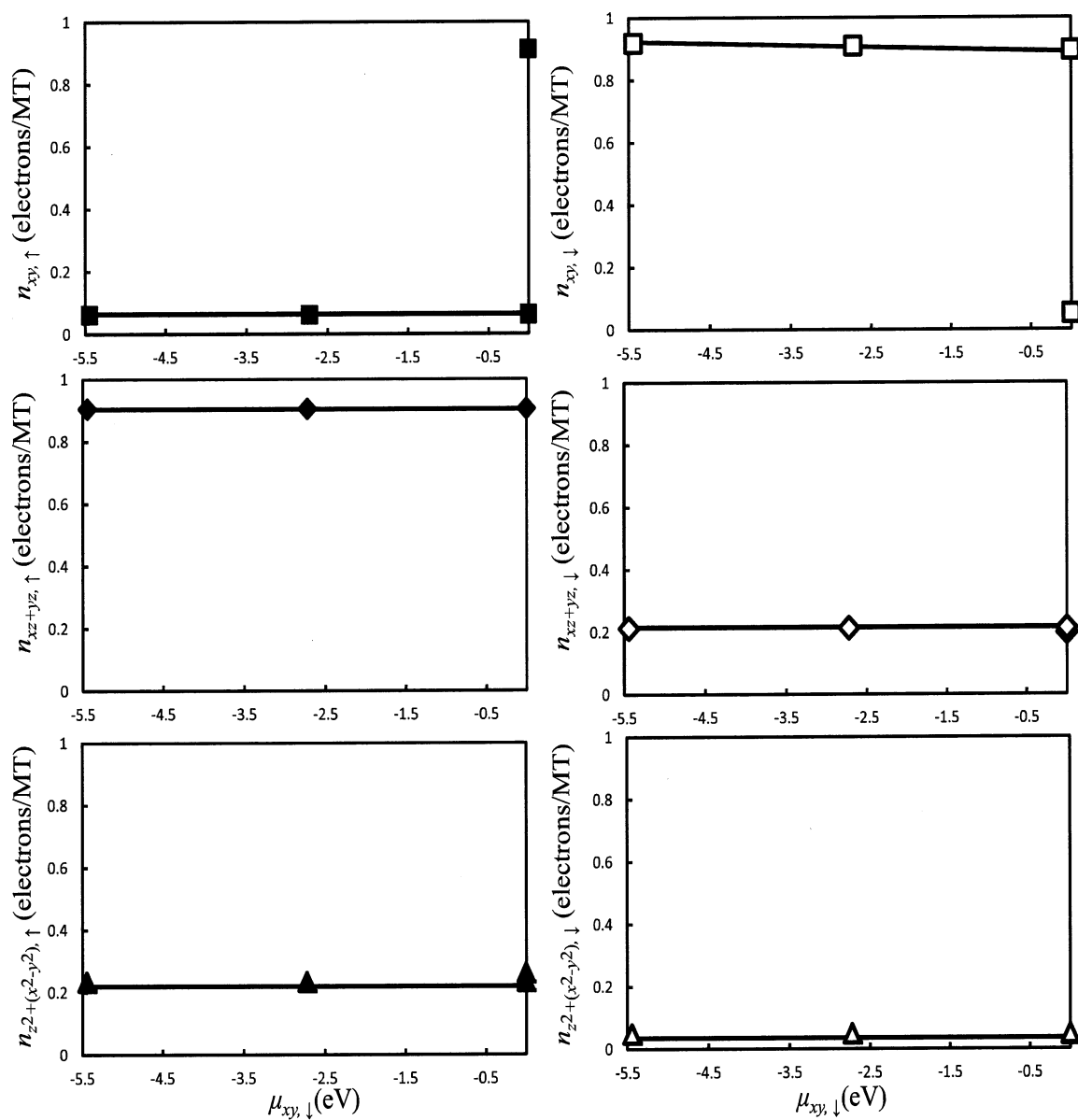


図 5.3: ラグランジュパラメーター μ_{xy}^{\downarrow} 変化に伴うマジョリティとマイノリティスピンでの d 軌道の占有電子数 n .

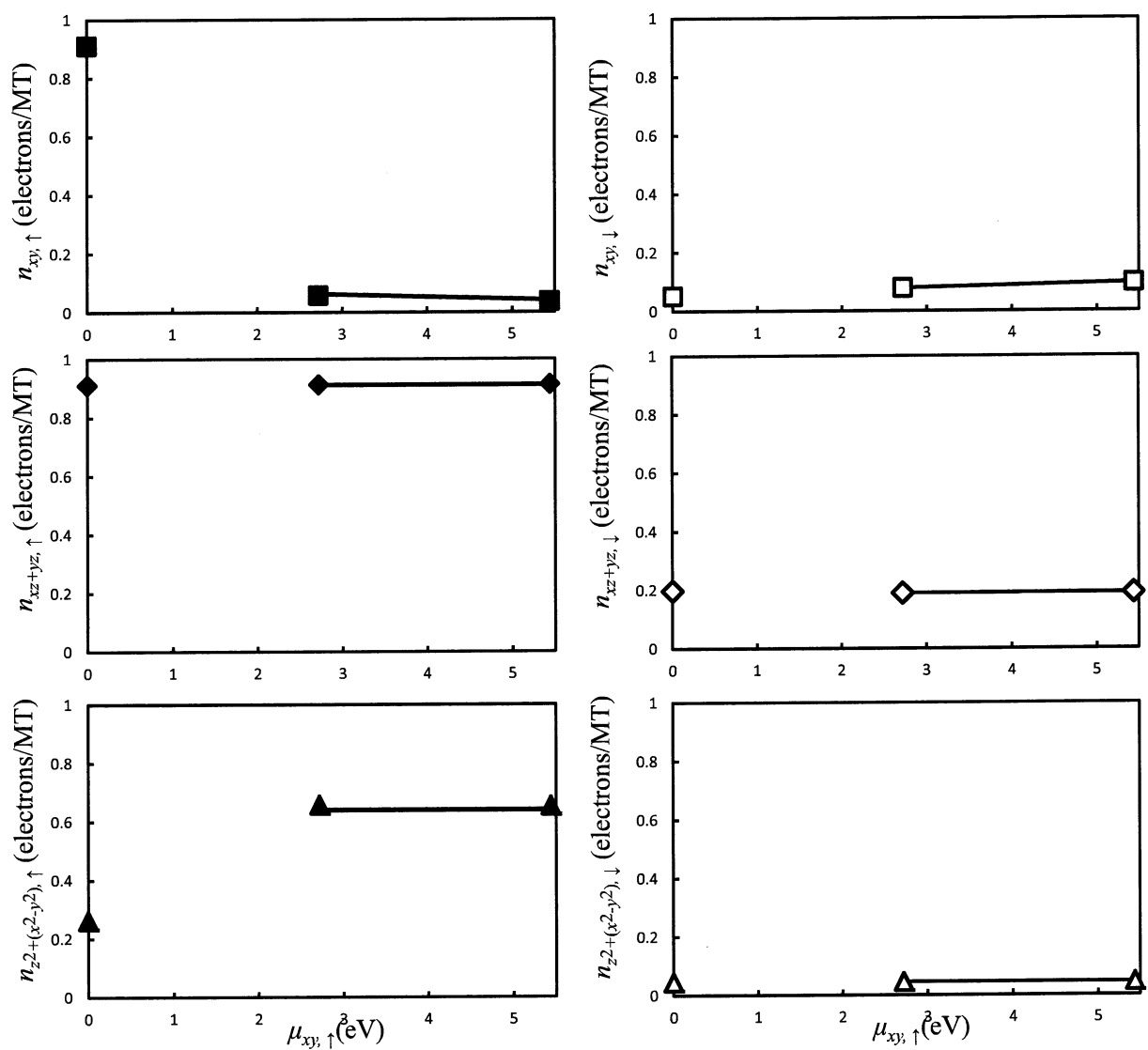


図 5.4: ラグランジュパラメーター $\mu_{xy,\uparrow}^{\uparrow}$ 変化に伴うマジョリティとマイノリティスピンでの d 軌道の占有電子数 n .

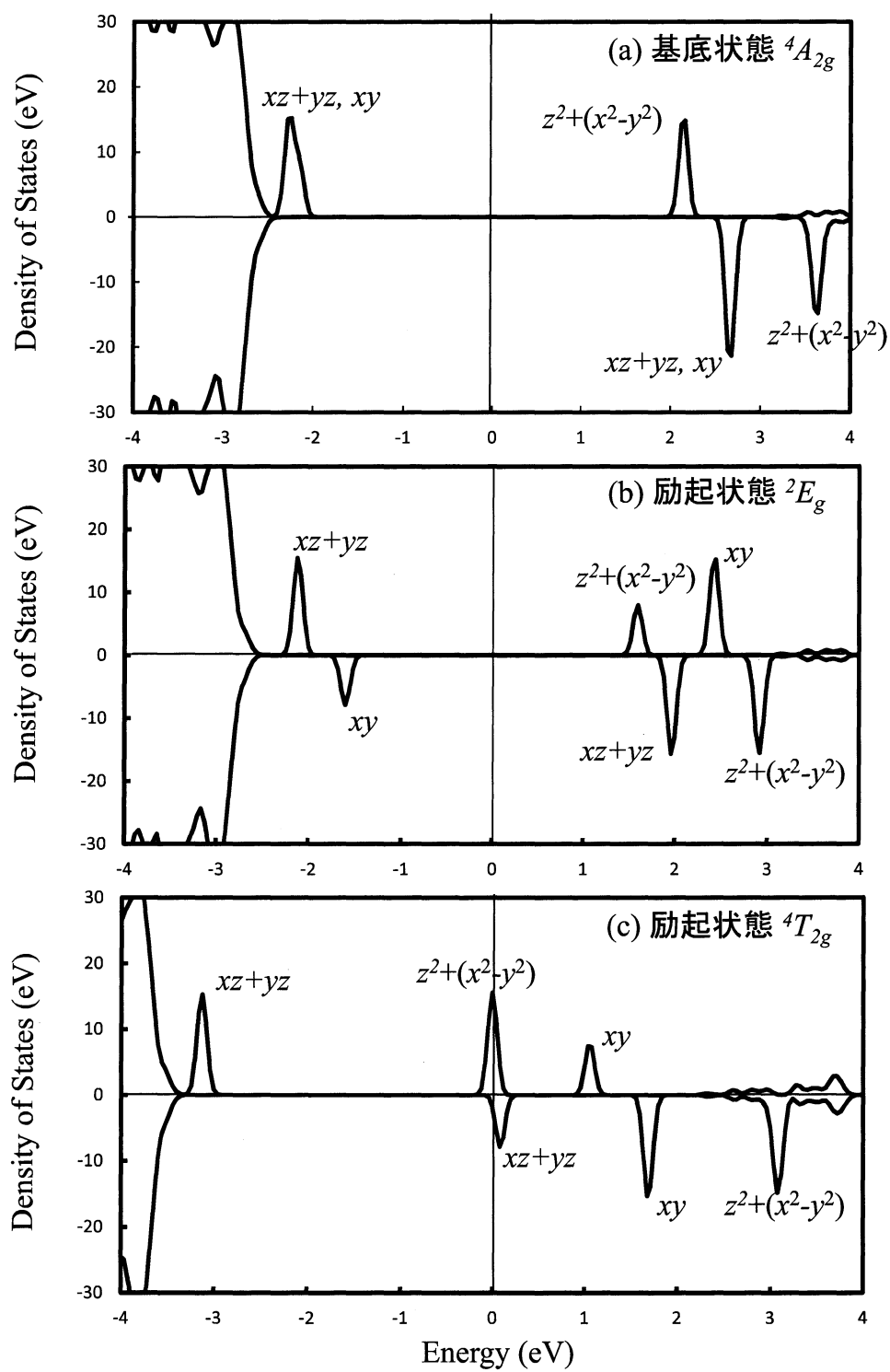


図 5.5: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ での拘束場を導入した状態密度 (a) 基底状態 $^4A_{2g}$ (b) 励起状態 2E_g (c) 励起状態 $^4T_{2g}$.

5.4 全エネルギー差

前の段落では、ラグランジュパラメーター μ を変化させて求められた励起状態 (R line, U band) の電子状態について言及した。ここでは全エネルギー差を見積もることで、最安定、準安定状態について考えていく。ラグランジュパラメーター μ を変化させた際の、それぞれの全エネルギー差 $\delta E = E_\nu - E_{\mu_0}$ を図 5.6 に示す。

まず図 5.6 では、励起状態 2E_g (R line) の多重項構造を再現した μ_{xy}^\dagger の変化に注目する。図 5.3 と同様に、電子状態が急激に変動したラグランジュパラメーター $n\mu_{xy}^\dagger = -5.4$ eV のとき全エネルギー差 δE も急激に変化した。全エネルギーが高くなり、また μ を 0 eV に戻す作業を行ったところ、全エネルギーは高い状態を維持した。これは $\delta E = 0$ eV では最安定状態 (基底状態 ${}^4A_{2g}$)、約 $\delta E = 1.0$ eV では準安定状態に定常解に落ち着いていることがわかった。今回の準安定状態の多重項構造は 2E_g であることから、 ${}^4A_{2g}$ - 2E_g 間の全エネルギー差 δE は、ルビーにおける吸収帯 (R line) のバンドギャップ (基底状態-励起状態のエネルギー差) と同じ意味を示していると考えられる。本研究の計算では、リジッドバンドモデルでのバンドギャップ (マジョリティ-マイノリティスピン間) $E_g = 5.73$ eV に対して、電子分布をセルフコンシステントに求めた今回の計算結果では $\delta E = 0.97$ eV となった。実験では R line のバンドギャップ $E_g = 1.79$ eV [33] であり、リジッドバンドモデルの計算結果を違い、実験値に近い値になったことがわかった。

次に励起状態 ${}^4T_{2g}$ (U band) の多重項構造を再現した全エネルギー差 δE についてである。(図 5.6) この結果においても、最安定状態 (${}^4A_{2g}$) と準安定状態に定常解を持った。図 5.5 から、 $\mu_{xy}^\dagger = 5.4$ eV での準安定状態は ${}^4T_{2g}$ の多重項構造だとわかる。これはルビーの吸収帯 (U band) のことを示しており、実験でのバンドギャップは $E_g = 2.23$ eV となる。[33] リジッドバンドモデルでの計算結果は $E_g = 4.26$ eV (マジョリティ-マジョリティスピン間) となり、今回の計算結果は $\delta E = 2.9$ eV となった。

励起状態の電子構造をセルフコンシステントに求めることによって、基底-励起状態間のエネルギー差を再現できた。また、遷移が起こる順番の改善もされ、励起状態のエネルギーを見積もることを可能とした。

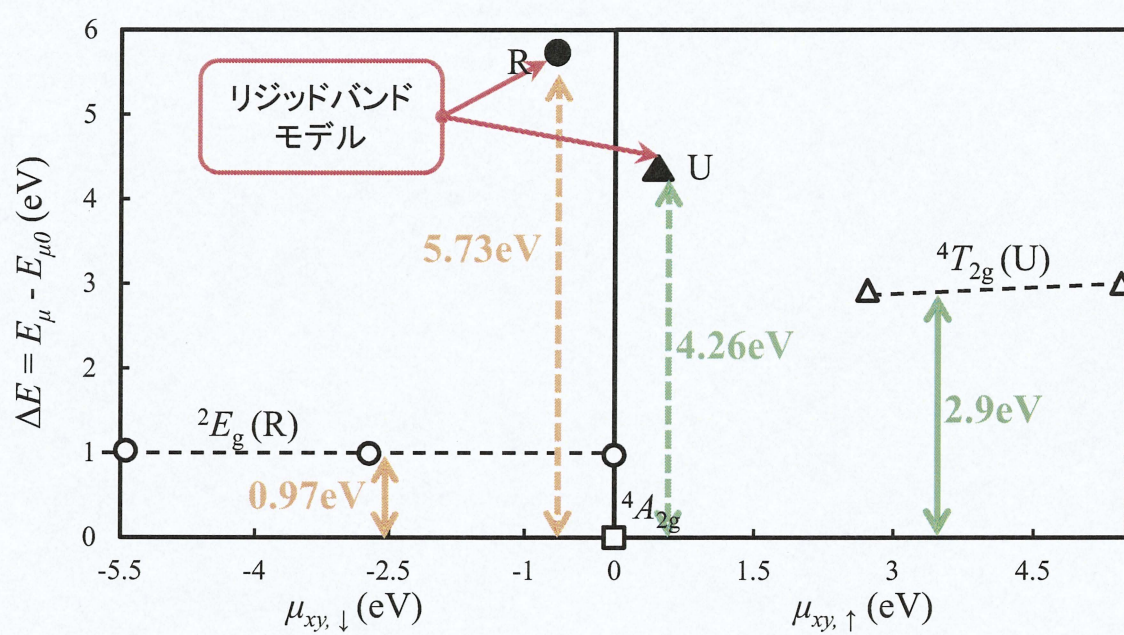


図 5.6: ラグランジュパラメーター $\mu_{m'm}^\alpha$ の変化に伴う励起状態 2E_g , $^4T_{2g}$ と基底状態 $^4A_{2g}$ の全エネルギー差.

5.5 おわりに

本章では、電子密度行列に拘束場を導入することで、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ での励起状態の電子構造をセルフコンシステントに求めた。電子構造と全エネルギー差の観点から考察を行った。励起状態 2E_g , $^4T_{2g}$ 共にそれぞれの d 軌道の電子占有数を再現でき、また最安定状態と準安定状態のエネルギー差は、以前の計算手法の基底状態の電子構造をリジッドバンドモデルに仮定した結果に比べ実験値に大幅に近くなった。今回改良した計算手法は、課題となった電子相関効果を考慮しながら、遷移金属不純物の解析を行うことができた。

第6章 結論

本研究では、遷移金属 Cr を含む酸化物 Al_2O_3 に着目し、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系の構造相安定性と光学的性質及び低 Cr 濃度における Al_2O_3 の電子構造と光学的性質を第一原理 FLAPW 法を用いて解析した。以下、その成果を記す。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 酸化物混晶系は、規則相及び不規則相で全組成領域において過剰エネルギーが正の値に示すことがわかった。そのためエネルギー的に不安定になり、相分離型の相安定性となる。混晶系を形成するとエネルギーが不安定になるのは、Al が Cr に置換すると Cr-O 間の電子軌道が混成し、反結合的混成軌道を形成するからであることがわかった。また、それぞれの原子間距離 $d_{\text{Al-O}}$, $d_{\text{Cr-O}}$ は組成に依存せず、常に $d_{\text{Al-O}} < d_{\text{Cr-O}}$ の関係が保たれることが明らかとなった。さらに混晶系の吸収スペクトルを計算した結果、混晶系では可視光線及び紫外線領域に吸収帯を持つことを示した。可視光線領域では Cr^{3+} の $d-d$ 遷移が起こり、紫外線領域では Al_2O_3 のバンド間遷移が起こることがわかった。

低 Cr 濃度における Al_2O_3 の吸収スペクトルの計算結果では、2つの吸収帯 (U band, Y band) を再現した。U-Y バンド間のエネルギー差は実験値と一致し定性的な解析は行えたのだが、光学的性質に重要な基底状態と励起状態間のエネルギー差を過大評価した。原因として、第一原理計算では基底状態の電子分布をリジッドバンドモデルに仮定しているからだと考えた。そのため励起状態の電子構造をセルフコンシステントに求める計算手法を開発することで、励起状態の電子分布の緩和を考慮し、励起状態 ${}^2E_g(\text{R line})$ 及び ${}^4T_{2g}(\text{U band})$ を求めた。ラグランジュパラメーター μ を導入することによって、占有状態 \rightarrow 非占有状態ないしは非占有状態 \rightarrow 占有状態に電子状態を変化させることが可能となり、それぞれの励起状態 (2E_g , ${}^4T_{2g}$) の電子占有数及び状態密度を再現した。また、ラグランジュパラメーター μ 変化に伴う全エネルギー差を見積もったところ、 $\delta E=0.0, 0.97, 2.9$ eV に定常解をもち、準安定状態を求めることが可能となった。以上のことから、新たな計算手法は、酸化物中の遷移金属における d 軌道多重項間遷移による光学的性質のための定量的な理論的予測を可能とすることができた。

参考文献

- [1] 宮澤信太：光学結晶 (培風館, 1995).
- [2] E. Gaudry, D. Cabaret, P. Saintavit, C. Brouder, F. Mauri, J. Goulon and A. Rogalev, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) 5467.
- [3] D. M. Roy and R. E. Barks, *Nature (London) Phys. Sci.* **235** (1972) 118.
- [4] K. T. Jacob, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 175.
- [5] V. V. Mazurenko, A. N. Varaksin, V. G. Mazurenko, V. S. Kortov and V. I. Anisimov, *Physica B* **344** (2004) 385.
- [6] A. Rohrbach, J. Hafner and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 125426.
- [7] S. Shi, A. L. Wysocki and K. D. Belashchenko, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 104404.
- [8] 田辺行人、日本物理学会誌、**43** (1988) 12.
- [9] 上村洸、菅野暁、田辺：配位子場理論とその応用 (裳華房, 1969).
- [10] S. Shi, A. L. Wysocki and K. D. Belashchenko, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 104404.
- [11] A. Rohrbach, J. Hafner and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 125426.
- [12] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys.* **C4** (1971) 2064.
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) 864.
- [14] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) 1133.
- [15] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist and S. Lundqvist, *Solid State Comm.* **11** (1972) 149.
- [16] J. von Barth and L. Hedin, *J. Phys.* **C5** (1972) 1629.
- [17] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 864.

- [18] M. Weinert, E. Wimmer and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **26** (1982) 4571.
- [19] O. K. Andersen, Phys. Rev **12** (1972) 3060.
- [20] T. L. Louchs, The Augmented-Plane Wave Method (Benjamin, New York) (1967).
- [21] P. H. Dederichs, S. Blugel, R. Zeller and H. Akai, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 2512.
- [22] A. B. Shick, A. I. Liechtenstein and W. E. Pickett, Phys. Rev. B **60** (1999) 10763.
- [23] W. K. Seong, J. Y. Huh, W. N. Kang, J. W. Kim, Y. S. Kwon, N. K. Yang and J. G. Park, Chem. Vap. Deposition **13** (2007) 680.
- [24] K. T. Jacob, J. Electrochem. Soc. **125** (1978) 175.
- [25] H. d' Amour, D. Schiferl, W. Denner, H. Shulz and W. B. Holzapfel, J. Appl. Phys. **49** (1978) 4411.
- [26] E. Gaudry, A. Kiratisin, P. Sainctavit, C. Brouder, F. Mauri and A. Ramos, Phys. Rev. B **67** (2003) 094108.
- [27] L. W. Finger and R. M. Hazen, J. Appl. Phys. **51** (1980) 5362.
- [28] R. W. Grimes, J. Am. Ceram. Soc. **77** (1994) 378.
- [29] E. Gaudry, A. Kiratisin, P. Sainctavit, C. Brouder, F. Mauri and A. Ramos, Phys. Rev. B **67** (2003) 094108.
- [30] W. Sitte, Mat. Sci. Mono. **28A** (1985) 451.
- [31] K. T. Jacob, J. Electrochem. Soc. **125** (1978) 175.
- [32] 佐藤勝昭：現代人の物理 1 光と磁気 (朝倉書店, 2007).
- [33] W. M. Fairbank, Jr. , G. K. Klauminzer and A. L. Schawlow, Phys. Rev. B **11** (1975) 60.

謝辞

本研究を行うにあたり、終始、多大なるご指導を賜りました伊藤智徳教授、平松和政教授、中村浩次准教授、秋山亨助教に深く感謝の意を表します。また山下智樹さん、同期の斉藤康高君、三宅正浩君には研究活動や授業においての助言等、様々な議論をして頂きました。最後に、研究室の生活においてお世話になりましたナノデザイン研究室院生、学部生に感謝します。