

論文の内容の要旨

論文題目 強相関係に対する第一原理電子構造計算の拡張と
遷移金属酸化物への応用

氏 名 小林 正治

遷移金属酸化物が示す豊かな物性は古くから注目を集めており、その電子状態を解明しようという試みは実験的、理論的に長らく行われてきた。加えて近年では、変化が激しいエレクトロニクス産業においても遷移金属酸化物の物性を積極的に利用するようになってきており、新しい物質、新しい物性を検証したいという要求はますます高まるばかりである。そのため、検証や解析を迅速かつ低コストで行うことが出来る理論計算手法の充実は急務となっている。

一方、電子状態を求めることが難しいのも遷移金属酸化物の特徴である。固体の電子状態を第一原理的に計算するための代表的な方法である密度汎関数法、及びその局所近似 (LDA) は様々な物質に適用され、凝集エネルギーや核間距離など様々な量の評価に成功を収めてきたが、遷移金属酸化物のように電子相関が強い系に対しては電子の遮蔽効果を十分正確に記述することが出来ず、その結果として絶縁体を金属と評価してしまうなど状態を正しく記述出来ないことがある。この問題に対し、近年では GW 近似のように動的な遮蔽効果を取り入れた手法が用いられるようになった。LDA が基底状態に対する変分法であるのに対し、GW 近似では Dyson 方程式を解いて素励起エネルギーを求めているため、種々のスペクトル量を原理的に正しく扱えるようになることも GW 近似の利点である。しかし、遷移金属酸化物のように電子相関が強い系に対しては依然として正しい描像を与えないこともあり、必ずしも全ての問題に対して解決の道を与えるものではなかった。

そこで本研究では、遷移金属酸化物における GW 近似の適用範囲の拡張を行うことを第一の目的とする。また、GW 近似およびこれらの拡張した手法を用いて、遷移金属酸化物の電子構造の解析を行うことが第二の目的である。

具体的には以下のことを行った。

1) GW 近似の拡張

第一の目的に基づき、遷移金属酸化物に特有の問題を解決するために GW 近似の拡張を行った。

L(S)DA など変分原理に基づいた手法では基底状態しか取り扱えないのに対して、GW 近似は多体相関の影響を受けた準粒子の状態を記述することで様々な物理量の取り扱いを可能にし、励起状態についても記述することが出来る強力な手法である。ただしこのとき、準粒子の状態は Dyson 方程式を摂動展開することによって摂動論的に求められている。そのため GW 近似の結果は、摂動の出発点となる無摂動状態、すなわち基底状態の表現の良し悪しに大きく左右されることになる。基底状態の表現が間違っていたり、現実の状態からかけ離れた状態になっていると、その摂動として表される準粒子の状態、すなわち GW 近似によって求められる物理量も正しいものとならない。従来、GW 近似の基底状態が L(S)DA 法によって記述されていることを考えると、このことは相関が強い系において特に問題となる。

そこで我々は今回、このような問題に対しては基底状態の記述方法にも注意を払う必要があると考え、より適切に基底状態を表現出来る手法を考案することで電子状態を正しく表現することを目指した。具体的には、遷移金属など電子の局在性が特徴的である系を取り扱うための手法であり、GW 近似の静的極限に相当する L(S)DA+U 法によって求めた基底状態が GW 近似の基底状態により適していると考え、L(S)DA+U 法と GW 近似を組み合わせた取り扱い (U-GW 法) を新たに提案する。この手法では、基底状態について L(S)DA 法の代わりに L(S)DA+U 法を用いることで基底状態の波動関数を大きく変更し、現実の状態に近付けることが出来る。ただし、L(S)DA+U 法の計算に用いる U 、 J の値には任意性があるため、 U 、 J の値をどのように決定するかが問題となる。U-GW 法ではこの U 、 J について、Constrained LDA の値、および遮蔽された相互作用ポテンシャルの静的極限の値を用いて、物理的に適切な描像を与える U 、 J を導く枠組みを用意した。この U-GW 法によって、L(S)DA 法を用いて基底状態を計算する従来の GW 近似では記述出来なかった系に対して GW 近似による取り扱いを適用出来るようになる。

2) 遷移金属酸化物への応用

第二の目的に基づき、遷移金属酸化物の電子構造の解析を行う。初めに、従来の GW 近似が適用可能である二酸化ジルコニウム (ZrO_2) について、電子構造の解析を行う。次に、従来の GW 近似を適用出来ない例として三酸化二バナジウム (V_2O_3) を取り上げ、U-GW 法の適

用を行い、その電子構造について考察する。

2-1) ZrO_2 の電子構造計算

ZrO_2 はセラミックスやセンサー、触媒、次世代のトランジスタのゲート酸化膜材料など、工業的に広く用いられている重要な物質である。そのため、 ZrO_2 の物性を知ろうとする取り組みは長らく行われてきた。第一原理計算によって電子状態を求める取り組みも数多く行われている。しかしその多くは LDA によるものであり、バンドギャップを過小評価してしまうという問題がある。この問題に対しては GW 近似を用いることで、バンド描像を適切に得ることが出来る。ただし、 ZrO_2 のような遷移金属酸化物では複雑な状態遷移が起きるため、プラズモンポール近似のような簡便な近似を用いて GW 近似を行うことは出来ない。一方実験面では、電子エネルギー損失スペクトル (EELS) から ZrO_2 の電子構造を求めようという試みが多く行われている。GW 近似を用いると、一電子バンドや状態密度に加えてこの EELS についても求めることが出来る。EELS や誘電関数は占有状態から非占有状態への遷移を求めことで計算されるが、 ZrO_2 のような物質ではバンド間遷移とプラズマ振動が複雑に重なっているため、やはり簡便な近似を用いることが出来ず、状態遷移を出来る限り正確に計算しなければならない。加えて、結晶の非一様性が高いために、結晶の局在場効果を考慮して計算する必要がある。

そこで我々は GW 近似の計算においてプラズモンポール近似などの簡便な近似は用いず、乱雑位相近似 (RPA) を用いることにより、占有状態から非占有状態への遷移を適切に取り込めるようにして ZrO_2 の電子構造の計算を行った。この計算により、一電子バンドや状態密度、および EELS について、測定結果をよく再現するような結果を得られた。

一方、EELS は物質の構造解析に広く用いられており、バルクだけでなく界面の構造解析にも用いられるなど、応用範囲も広がっている解析方法である。構造解析を行うには、EELS の各ピークの起源を知ることが必要である。そのためには誘電関数のピークの解析を行う必要があるが、 ZrO_2 の場合は EELS 及び誘電関数の形が複雑であるため、どのピークがどのような遷移に相当するものか判断することが出来ず、実験家の間でも意見が分かれていた。そこで本研究では GW 近似による計算結果から各々の状態遷移が EELS のどのピークに対応しているかの対応付けを行い、論争に決着をつけることが出来た。

2-2) U-GW 法の V_2O_3 への適用

V_2O_3 はモット絶縁体転移を示す物質として知られているが、その電子構造についてはわかっていないことも多く、研究が続けられている。特に、常磁性金属相と反強磁性絶縁相の間の金属絶縁体転移において、電子相関が電子構造に対して与えている影響がどのようなものか、議論が継続している。また、反強磁性絶縁相は特殊なスピン構造をしているが、この構造が引き起こす物性についても明確にはわかっていない。スピン構造は異方的な構造を持

つため、L(S)DAのように局所的なポテンシャルに置き換えたり、DMFTのように自己エネルギーの空間依存性を無視したりすると、異方的な効果を十分に取り入れた計算を行えない可能性がある。そのため、GW近似によって電子相関を評価することで電子構造を解釈することが望まれていた。しかし、 V_2O_3 に対して従来のGW近似を適用しても、正しい結果が得られない。例えば V_2O_3 の反強磁性絶縁相について、LDAを用いて電子状態を計算するとバンドギャップが開かず金属となり、この状態を基底状態としてGW近似の計算を行っても金属のままとなる。そのため、従来のGW近似を用いて電子構造の計算を行うことが今まで出来なかった。

この問題を解決する手法が1)で述べたU-GW法である。我々はU-GW法を用いて、 V_2O_3 の常磁性金属相および反強磁性絶縁相の電子状態について一連の計算を行い、実験結果と整合した結果を得ることに成功した。例えば一電子バンド描像については、従来のGW近似では金属状態を示していたものが、U-GW法による計算では絶縁状態になり、バンドギャップは0.95eVと、実験結果(0.66eV)に近い結果を与えている。またこのU-GW法により、動的遮蔽効果の異方性も示された。これはスピン構造の異方性が反映されたものであり、静的極限の計算ではわからなかったものである。このことから、U-GW法による見積もりの有用性を示すことが出来た。