

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	第一原理および分子シミュレーション法による誘電性無機結晶の研究
Title(English)	
著者(和文)	神谷利夫
Author(English)	TOSHIO KAMIYA
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第2967号, 授与年月日:1996年12月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第2967号, Conferred date:1996/12/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成8年度 学位論文

第一原理および
分子シミュレーション法による
誘電性無機結晶の研究

東京工業大学工学部
無機材料工学科

神 谷 利 夫

目次

	頁
第1章 緒論	1
1-1 本研究の目的および研究計画	1
1-1-1 目的	1
1-1-2 研究計画	2
1-2 材料科学における計算機シミュレーションの位置付け	2
1-3 分子シミュレーションの既往の研究	4
1-3-1 分子シミュレーションの概略	4
1-3-2 分子シミュレーションの特長	5
1-3-3 分子動力学法の基礎	5
1-3-3-1 モデル	5
1-3-3-2 運動方程式の数値解法	7
1-3-3-3 Coulomb 相互作用の計算	8
1-3-4 分子シミュレーションで用いられる原子・分子間ポテンシャルの決定方法	8
1-3-5 分子シミュレーションおよび経験ポテンシャルの問題	14
1-4 分子軌道法の既往の研究	16
1-4-1 分子軌道法の概略	16
1-4-2 分子軌道計算法の基礎	16
1-4-2-1 Shrödinger 方程式	16
1-4-2-2 Hartree-Fock 法	18
1-4-2-3 Slater の $X\alpha$ 法	20
1-4-2-4 DV- $X\alpha$ 法	22
1-4-2-5 密度汎関数法	24
1-4-2-6 密度汎関数法と Hartree-Fock 近似の比較	25
1-4-3 分子軌道計算手法の種類	25
1-4-3-1 分子軌道計算	25
1-4-3-2 バンド計算法	26
1-4-3-3 クラスタ計算	27
1-4-3-4 各種分子軌道計算法のまとめ	27
1-4-4 基底関数	28
1-4-5 その他の分子軌道計算法	28
1-5 材料科学における計算機シミュレーションの長所と問題点	29
参考文献	30
付録 計算材料学についての参考書籍	33
図表	34
第2章 格子力学法による $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 固溶体の結晶構造と誘電特性の解析	38
2-1 本研究の背景および目的	38
2-1-1 Perovskite型酸化物の研究	38
2-1-2 材料科学への分子シミュレーション手法の応用	39

2-1-3	Pb(Zr,Ti)O ₃ の誘電特性	40
2-1-4	本研究の目的	40
2-2	計算方法	40
2-2-1	誘電率の計算	40
2-2-2	フォノンの固有振動モードの計算	42
2-2-3	イオン間ポテンシャルの決定	42
2-3	Pb(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ の合成と誘電特性および結晶構造の解析	43
2-4	結果及び考察	43
2-4-1	誘電率の測定結果	43
2-4-2	結晶構造解析	43
2-4-3	格子力学計算による、単純酸化物の計算	44
2-4-4	PZTの誘電率とフォノンモードの計算	44
2-4-5	MPB近傍における誘電率の異常増大の微視的メカニズム	45
2-5	第2章のまとめ	45
2-6	第2章における問題点	45
2-7	本章で作成した、あるいは用いたプログラム	46
	参考文献	47
	図表	49
第3章	Pb(Zr,Ti)O ₃ の圧電特性に及ぼすMnO ₂ 添加効果	64
3-1	本研究の背景および目的	64
3-1-1	Perovskite型強誘電体の圧電特性	64
3-1-2	不純物添加による特性の改質	65
3-2	圧電特性の評価方法	65
3-2-1	圧電基本式	65
3-2-2	共振反共振法と山谷比補正	67
3-3	Mn添加PZTの合成	68
3-4	結果及び考察	69
3-4-1	キャラクターゼーション	69
3-4-2	圧電特性	70
3-4-3	Mn添加効果のメカニズム	70
3-5	第3章のまとめ	71
3-6	第3章における問題点	71
	参考文献	72
	図表	73
第4章	Pb(Zr,Ti)O ₃ の不純物添加効果と結晶構造の関係	
	— DV-X α 法による解析 —	86
4-1	本研究の背景および目的	86
4-2	不純物添加PZTの合成	87
4-3	DV-X α 法による不純物添加Pb(Zr,Ti)O ₃ の電子構造計算	87

4-4 結果及び考察	87
4-4-1 PZT中の立方および正方(MO_6) ⁿ クラスターの電子状態	87
4-4-2 不純物添加PZTの格子定数と軸率 c/a 比	88
4-4-3 ドナー添加物を加えたPZTの c/a 比の変化	89
4-5 第4章のまとめ	90
4-6 第4章における問題点	90
参考文献	92
図表	93
 第5章 DV- $X\alpha$ 法を用いた酸化物結晶のTight bindingバンド計算	101
5-1 本研究の背景および目的	101
5-2 Rutile型結晶とPerovskite型結晶のバンド計算の現状	102
5-3 計算方法	103
5-3-1 分子軌道、結晶軌道の一般表現	103
5-3-2 DV- $X\alpha$ 法(Discrete Variational $X\alpha$ method)を用いたTight Binding計算	103
5-3-3 結晶の状態密度計算	104
5-4 光電子分光スペクトルの測定	104
5-5 結果及び考察	104
5-5-1 Rutile型結晶のバンド構造計算	104
5-5-2 Perovskite型結晶のバンド計算と超格子化による バンドキャラクターの変化	105
5-6 第5章のまとめ	106
5-7 第5章における問題点	106
5-8 本章で作成した、あるいは用いたプログラム	107
参考文献	108
図表	109
 第6章 第一原理バンド計算による結晶の誘電・圧電特性の計算	123
6-1 本研究の背景および目的	123
6-1-1 前章までの問題点	123
6-1-2 ウルツ鉱型結晶の物性についての既往の研究	123
6-2 第一原理バンド計算の概略	124
6-3 結晶構造・誘電・圧電特性の計算方法	125
6-4 結果及び考察	127
6-4-1 窒化アルミニウム	127
6-4-2 酸化亜鉛	127
6-4-3 AlNとZnOの比較	128
6-5 第6章のまとめ	128
6-6 第6章における問題点	128
6-7 本章で作成した、あるいは用いたプログラム	128
参考文献	130

図表	132
第7章 第一原理バンド計算による原子間ポテンシャルの決定と 分子シミュレーションへの応用	142
7-1 本研究の背景および目的	142
7-2 計算方法	145
7-2-1 第一原理 Hartree-Fock バンド計算	145
7-2-2 原子間ポテンシャルの決定	145
7-2-3 2体ポテンシャルを用いた格子力学法による誘電率の計算	146
7-2-4 分子動力学計算	146
7-3 結果および考察	147
7-3-1 第一原理による物性計算	147
7-3-2 第一原理により決定した2体ポテンシャル	147
7-3-3 静的モデルおよび分子動力学による計算結果	147
7-4 第7章のまとめ	148
7-5 第7章における問題点	149
7-6 本章で作成した、あるいは用いたプログラム	149
参考文献	150
図表	151
第8章 総括と今後の研究課題	159
8-1 総括	159
8-2 今後の課題	160
付録A 計算プログラムの入手先一覧	162
参考文献	164
本研究に関連した論文	165
英文要旨	166
謝辞	167

第1章 緒論

1-1 本研究の目的および研究計画

1-1-1 目的

セラミックス材料科学は、無機化学、固体物理学、固体反応論、プロセッシングなど、様々な学問の上に成立している。従来の材料研究は、主に、至極簡単なモデル・近似を用いて基礎的な物質の特性を理解・解析する理論と、実際に材料を合成し測定・解析をする実験によって行われてきた。しかしながら、理論的アプローチでは現実の物質を非常に単純にモデル化することで物性の基本的な理解に大きな貢献をしてきたが、現実には扱っている材料は非常に複雑であり、その特性を理解するには不十分な点が多い。特にセラミックス材料では扱う物質の組成が複雑なことや、理論的に扱うのが困難な数十 nm $\sim$ μ m の微細組織・構造が物性に大きな影響を与え、理論的アプローチが困難であったため、従来研究においては実験の占める比重が高く、高性能、あるいは新機能材料の開発は実験-測定-解析-実験のように試行錯誤的なプロセスの繰り返しによって行われてきた。

近年、科学技術の急速な発達に伴い、各種電子デバイスの高機能化と共に、デバイスを構成する材料の高性能化が急務となってきており、従来のような試行錯誤的なアプローチではこのような急激なニーズに応えるのに限界があることが認識されている。しかしながら、この数年間に計算機能力が飛躍的に向上し、また、高効率の計算手法が開発され発達したことによって、従来理論で扱われていたよりもはるかに現実に近い系を、物理理論に忠実に従い、いわば強引に数値解析をする計算機シミュレーションを用いた材料設計が実用的になってきている。既に有機材料においては、Gaussian[G1; G2], MOPAC[M1]などの優れた商用の量子化学計算パッケージが存在し、これらを用いて計算機上で分子設計が行われている。また、金属材料においても、自由電子理論が適用しやすいこと、密度汎関数法や原子埋め込み法などの手法が整備されつつあることから、合金の設計などが実際に行われるようになってきた。各種半導体においては第一原理擬ポテンシャル法[H1; B1; I1; P1]や Tight binding 法[S1, H2]によって安定構造や凝集エネルギー、他の諸性質が高精度に計算され、点欠陥や転位、表面、界面、超格子、アモルファス等の構造や性質への適用が進展している[K1; K2; W1]。また、Car-Parrinello 法[C1]や共役勾配法[P2]の開発により、表面や界面、アモルファスなど多原子複雑系の第一原理分子動力学計算が行われている。

これに対して、セラミックス材料—いわゆる無機材料—では結晶構造が複雑なことで、重原子を含むこと、また、材料の微細組織が材料の本質的な機能に大きな影響を与えることなど、有機・金属・半導体材料と比べて非常に複雑な系であり、そのためにこのような材料設計技術が遅れを取っている。つまり、無機材料では対象とする現象や機能・特性が、サイズでは電子・原子レベルの 10^{-10} m から微細構造の 10^{-6} m、ビル・橋などの構造物の 100 m オーダーまで、時間では格子振動周期の 10^{-12} 秒からクリープの 10^8 秒などのように、非常に広い領域が影響を与える。さらにその中に多種多様な因子、たとえば結晶粒の強度についてみても、完全結晶としての強度、固溶元素、析出物の効果や転位密度等の欠陥の効果を考慮しなければならない。また、多結晶体の強度では、粒度、粒度分布、テクスチャーなどの組織要因、粒界構造、粒界偏析の効果なども考慮しなければならない。このため、無機材料では実際の材料をモデル化する際に、時間、空間的に階層化して取り扱う必要があり、それに応じて計算・解析手法も量子論、原子論、連続体力学、あるいは熱力学的現象論といったように基礎理論においても階層化されている。このため、対象とする現象や機能・特性に応じてどのような階層のモデル・手法を用いるかが重要である。また、最終的に材料の特性を理解するためには、これらの階層毎に材料をモデル化し、各階層間を互いに関係づける必要があるが、現在のところそのような手法が少ないことや計算機能力の限界から、実用的な段階にはいたっていない。しかし、個々の階層においては精力的に計算・解析手法の研究が行われている。

無機材料では強誘電性、圧電性、電気光学効果、非線形光学特性をはじめとする様々な優れた電気・光学特性を示す物質が多く確認されている。このような物性を理解し、また、特性を改善して行くためにはこれら物性を原子・電子論的視点から理解する事が必要である。近年の計算機技術の

発達により、分子動力学法や分子軌道法などの物理学的基盤に基づく計算機シミュレーション手法が無機材料でも実用的になってきているが、前述のような理由から、無機材料で現実に使われているような複雑な系へ応用するためには解決すべき問題も多い。

本研究では、複雑な結晶構造を持つ結晶の物性を解析する有効な計算材料学的手法を開発し、主に無機結晶の誘電・光学的特性を電子・原子論的視点から解析すること、また、これらの手法を物性の機構解明に応用し、結晶構造が物質の誘電・光学特性に及ぼす影響を解析、材料開発にフィードバックすることを目的とした。特に結晶構造と物性の関係について議論することを目的とするため、電子論および原子論に基づく分子軌道法および分子シミュレーション手法と両者の融合・連携による計算手法について検討し、無機材料の持つ微細組織が関与する側面、現象論的な理論的アプローチについての検討は対象外としている。

1-1-2 研究計画

本研究における具体的な目標は以下の通りである。

1. 無機結晶の結晶構造・誘電・圧電物性を原子論・電子論的に理解するため、目的に適したシミュレーション手法を検討・開発する。

特に、固溶体のような複雑な系において、原子論的に誘電特性を評価する方法、また、非経験的に評価する方法について検討する。

2. 従来、経験的・半経験的手法で行われていた tight-binding 法や分子シミュレーションに非経験的・第一原理的手法を連携・融合することによって、経験データに頼らず、大規模・複雑系のシミュレーションが可能な手法を開発する。
3. 計算機シミュレーション技術をセラミックスの材料開発に応用する際の可能性と解決すべき課題を明らかにする。

本研究の概要を Fig.1-1、概念図を Fig.1-2 に示すが、以下で具体的に説明する。

まず、第1章「緒論」では、計算機シミュレーションの材料研究における現状を説明し、問題点を明らかにし、本研究の目的を示す。第2章では $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の $x \sim 0.53$ 付近の相境界付近でおこる誘電率の異常増大に着目し、その機構を原子論的に解明することを試みる。そのため、経験ポテンシャルを用いた分子シミュレーションによる静的誘電率の計算手法および、経験ポテンシャルパラメータを決定する方法を開発する。第3章においては添加物が $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ の圧電特性に与える影響を調べ、Mn イオンの価数、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ の結晶構造と圧電特性との関係を明らかにする。第4章においては第3章の結果に関連して、非経験分子軌道法の一つである DV- $X\alpha$ 法を用いて添加物イオンの電子状態と結晶構造の関係について調べ、間接的に添加物が $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ の結晶構造に与える効果を予測する方法について検討し、また、イオンの電子状態と結晶構造との関係について検討する。第5章においては従来、粒界のような複雑系に応用されていた半経験的な tight binding バンド計算法に非経験分子軌道法である DV- $X\alpha$ 法の手法を取り込み、経験によらず、また、半経験的 tight binding 法の長所を失わずに複雑系の電子構造を計算する手法を開発する。さらに、この手法を人工超格子構造の電子構造計算に応用する。第6章、第7章では、5章まで検討してきたシミュレーション手法の問題点を再検討し、克服する指針を摸索する。そのため、現状では単純な系に限られるが、非経験的に、直接物性を計算することを試みる。第6章においては、非経験的に誘電・圧電特性を計算する手法を開発する。第7章ではこの方法によって原子間ポテンシャルを決定し、分子シミュレーションへフィードバックすることにより、非経験的に動的に無機結晶の計算が可能な計算手法について検討する。第8章では本研究を総括し、今後の検討課題について検討する。

1-2 材料科学における計算機シミュレーションの位置付け

近年の計算機能力の著しい発達に伴い、単純化したモデルを理論的に解析するのではなく、より現実的な系において、基礎物理理論に忠実に従いつつ、数値解析を用いて系の理論解析をする手段として、計算機シミュレーションが用いられるようになってきた。「現実的な系」を直接的に理論

的に解析する意味において、計算機シミュレーションは理論、実験に続く第3の研究手段と位置付けられる。新機能、高機能材料の開発において、だんだんと取り扱う材料が多様化・複雑化し、物理学的基盤に基づく物性予測・材料設計手法が望まれていること、また、原子オーダーの制御が不可欠な超薄膜・人工クラスターなどの系に新材料探索の興味が集まっていることから、特に電子・原子論に基づくシミュレーション手法が注目されている。まずは、このようなシミュレーション手法の発展背景を概観してみる。

まず、このようなシミュレーション手法は、(a)古典力学か量子力学 (b)経験法、半経験法か非経験法 (c)静的な計算か動的な計算 (d)周期性を仮定するか、しないか といったことで分類できる。古典力学か量子力学かという点は、現状ではほぼ、電子スケールか原子・分子スケールの計算機シミュレーションかということと同義である。

古典力学に基づく原子・分子スケールの計算機シミュレーションは一般に分子シミュレーションと呼ばれ、Monte Carlo 法、分子動力学法、分子力学法を含む。あるいは、静的な分子動力学法、あるいは周期結晶の分子力学法として、格子力学を含めることもできる。これらは、物質を原子・分子などの粒子からなる系とみなし、多数の粒子を含む系について粒子間の相互作用を用いてシミュレーション計算を行う手法である。これらの手法では、従来、原子間ポテンシャルを経験的に決定してシミュレーションが行われてきた。原子間ポテンシャルは、結晶構造、弾性定数などの実験値を再現するように決定されており、アルカリハライドでは Fumi, Tosi[F1; F2]、また、アルカリ土類金属などの Catlow, Sangster ら[C2; S2; H3]の研究がある。分子動力学法では実験的に直接観測することが困難な超高温、超高压化の物質の振る舞いや原子領域の構造を直接観察することができるという特徴から、融体・ガラスのシミュレーションが盛んに行われているが、そのため、シリケート系の原子間ポテンシャルは精力的に研究されている[W2; M2]。特に、より高精度な計算を目的として、多体ポテンシャルについての研究も進んでおり、最近では第一原理計算によるポテンシャル決定も注目されている[T1]。

しかしながら、経験ポテンシャルを用いると、(a)既知データが必要 (b)原子配置が大きく異なる系への応用の限界 (c)結合性状が大きく異なる系への応用の限界 (d)共有性の強い系、結合の異方性の大きい系への応用の限界 などが問題となり、実験データの乏しい系、あるいは未知系では適用範囲が制限されてしまう。そのため、最近では第一原理計算を分子動力学計算と同時に行う第一原理分子動力学法が精力的に研究されている[C1; P2]。しかしながら、その応用は現状では Si 程度にとどまっており、特に酸素イオンや重原子を含む無機結晶では計算機能力の限界から、未だに応用が限られている。

量子計算を基盤とする場合にも、経験パラメータを必要とする Hückel 法、Tight-binding 法などの経験・半経験的方法と、FLAPW, OLCAO 法などの非経験（第一原理）的方法に分類できる。前者では、特に有機系について、MOPAC などの優秀なパッケージソフトウェア[M1]が流通しており、また、H-S のような一般的な原子についてはパラメータが与えられていることから広く普及しており、また、これらの系においては第一原理計算よりも優れた計算結果を出す事も認められている。しかしながら、やはり分子シミュレーションと同様、パラメータがその系について適用可能かどうかを常に検証する必要がある、その意味においては第一原理計算と併用していく必要がある。

以下では主に古典力学を基盤とした分子シミュレーションと、量子力学を基盤とした分子軌道法について、既往の研究について述べる。

1-3 分子シミュレーションの既往の研究

1-3-1 分子シミュレーションの概略

物質の性質を原子・分子の集合体として、原子論の視点から理解する目的で、分子動力学(Molecular Dynamics -MD-)法、モンテカルロ(Monte Carlo -MC-)法や格子力学(Lattice Dynamics -LD-)法などが注目されている。ガラスや融体のような物質は結晶とは違い、整然とした構造をとらず、局所構造が物性に与える影響も大きい、そのような局所構造を実験的に解析する手段は少なく、このようなコンピュータシミュレーションが注目される一因になっている。これらのシミュレーション法は分子を単位とするため、「分子シミュレーション」と呼ばれる。分子シミュレーションは物理基盤によって大きく2つに分類できるが、Newton 力学に基づいたシミュレーションを単に「分子シミュレーション」、第一原理計算に基づいたシミュレーションを「第一原理分子シミュレーション」などと呼ぶ。

古典的な Newton 力学に従って原子・分子の運動を解析する手法として、分子シミュレーションが始められたのは、Metropolis et al.[M3]からである。古典力学の多体問題を Monte Carlo 法で解くという研究が Teller、Rosenbluth らによって始められた。その後、Alder ら[A1]によって 1955 年頃から Molecular dynamics 法の研究が始められ、1956 年に初めて剛体球についての結果が発表された。さらに、MD 法と MC 法の計算結果を照合しながら研究を進めた結果が 1957 年に発表され、Alder 転移と呼ばれる剛体球の相転移を見出した[W3]。

その後、Rahman による Lennard-Jones ポテンシャルによる液体 Ar の本格的な MD 計算が行われ、他の系にも拡張されていった[R1]。1970 年代には Rahman と Stillinger による水の MD 計算の研究があり、水の物性の分子論的理解が飛躍的に進んだ[R2; R3; S3]。日本においては、1973 年に田中実らによる液体金属ナトリウムの MD による研究が行われた[T2]。

それから現在まで、様々な分野で分子動力学法が応用されてきた。例えば、材料に中性子などの放射線が入射すると、入射中性子が材料内部の原子エネルギーを与えつつ、内部で反射・散乱する。さらに、エネルギーを与えられた原子もまた他の原子にエネルギーを与えつつ反射・散乱を繰り返す。このような過程を実験的に捕らえる方法はほとんど無く、また、周期性も無く、比較的大きな系を扱う必要があるため理論的な解析が難しい。このような事情から、分子動力学シミュレーションによる放射線損傷の研究が活発に行われている。1960 年に Gibson らは fcc 金属の Cu 放射線損傷の分子動力学シミュレーションを行った[G3]。彼らは、500 個の原子を含むモデル結晶に適当な表面力を加えることで、その結晶の外側に本来ある原子群からの力を置き換えている。原子間ポテンシャルとしては 2 体ポテンシャル[T3]が使われており、原子間距離が 10 分の数Å以下、つまりポテンシャルが数 keV 以上のところでは、Thomas-Fermi あるいは Thomas-Fermi-Dirac 近似によるポテンシャルを用いている。ただし、放射線損傷ではエネルギーが 0~数 keV の領域のポテンシャルが重要であるが、この領域のポテンシャルは前述の 2 種類のポテンシャルを内挿して決定している。また、超イオン導伝体と呼ばれる α -AgI や CaF_2 といった化合物では融点よりずっと低い温度で高いイオン伝導度($>10^{-3} / \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)を持つ。このようなイオンの伝導もやはり、実験・理論からだけでは不明な部分が多く、分子シミュレーションが有効な分野である。Fukumoto ら[F3]はソフトコア斥力とクーロン力の 2 項からのみなるポテンシャル

$$\phi_{ij}(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{r} \right)^n + \frac{z_i z_j (fe)^2}{r} \quad (1-1)$$

を α -AgI に適用し、分子動力学法により α 相をシミュレートし、拡散係数の温度依存性、 Ag^+ の密度分布をほぼ再現できることを示した。この結果は、超イオン伝導相が実現されるのに分散力や分極力のような短距離引力は重要でなく、斥力部分が重要であることを示している。また、 Ag^+ がIの格子の間隙を縫うようにして通り抜け、拡散していること、 Ag^+ の運動が液体的であること、 Ag^+ は比較的低いI格子の格子振動に影響されながら動いていることなどが分かった。 Ag^+ はIの作る4面体の辺が長くなった時に拡散することがわかった。 CaF_2 ではFは単純立方構造を保ったままサイト間

で跳躍的に拡散し、拡散の80%以上が<100>方向に起こることがわかった[D1; K4]。このようなFの拡散は、あるFが長い時間サイトを離れ、それに誘発されるかのようにまわりのFがサイト間を移動し始め、拡散の連鎖が起こるというように、単純な玉突きではなく、強い相関を持った跳躍拡散であることが分かった。また、 MgSiO_3 [M4; M5]のMDシミュレーションや、量子補正を施したMgOのシミュレーション[M6]が報告されている。高い誘電率をもち、電子セラミックスとして用いられている TiO_2 についても計算が行われており[M7]、更に $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶系についてはFukudaらによって報告されている[F4]。

1-3-2 分子シミュレーションの特長

分子シミュレーションでできることは、理論的には統計力学によって取り扱いが可能である。ただし、理論的に解析しようとする、ほとんどの場合は近似理論を導入する必要があるが、分子シミュレーションではそうした近似を用いらずに系の性質を調べることが出来る。このため、理論的に解析が困難な系で、より現実的な計算結果が得られる。また、実験的に観測・検証が困難な $\sim 10\text{\AA}$ の原子スケール領域や $\sim \text{ps}$ 程度の極短時間の運動の時間変化を視覚的に把握し易く、現象を理解する助けにもなる。実際には計算時間の制限から ~ 10 万ステップ($0.1\mu\text{s}$)以内の時間変化に限られてしまいが、このような特長から、融体や非晶質固体のように、実験的に局所構造を決定することが困難な系において特に、有益な情報を与えてくれる。また、相転移や非平衡から熱平衡状態への移行を観察しながら理解できるなど、従来の実験と理論中心の研究手法では困難であった分野への応用が可能である。さらに、極端な温度・密度・圧力・濃度条件での実験的に困難な条件における物性予測などが期待できる。計算機上でのことに限れば、分子の自由度や分子間相互作用モデルを比較的自由に設定できるため、分子の特性を変えた時の物性予測などができるという特徴がある。しかしながら、これらは逆の見方をすれば分子シミュレーションで得られた微視的情報を実験的に検証することが困難であることを意味している。そのため、シミュレーション内部で矛盾が無いこと、類似系でのシミュレーション結果と実験の比較・検証などを十分行う必要がある。

分子シミュレーションにおいては、MC法とMD法が広く用いられているが、(a)MCでは時間に依存する量が求められない (b)MDは古典力学に従って粒子を動かすが、MCでは乱数を用いた確率過程に従って配置を決めていくのでMCの方が平衡に達するのに計算時間がかかる (c)MCでは温度一定の条件が、MDでは内部エネルギー一定の条件が実現しやすい (d)MDはステップ数を重ねていくと誤差が蓄積されていくが、MCは試行を繰り返すほど精度が良くなる といった特徴があり、対象の系、目的に応じて使い分ける必要がある。

1-3-3 分子動力学法の基礎

1-3-3-1 モデル

MD計算においては、対象物質は 10^{23} 個程度の原子・分子から構成されるが、多くの場合、計算機能力の制限のため、このうちの一部を取り出して、基本セル内に配置するモデルを取る必要がある。この場合、表面効果を避けるため、3次元周期条件を用いる方法が一般的に用いられている。周期境界条件の影響をなるべく小さくするためには、なるべく多くの原子数の単位格子を用いる必要がある。

実際の実験においては、温度一定、圧力一定といった条件下で実験を行うことが多い。分子動力学法では、計算の簡易さと現実系とのモデルの精度から、どのような条件下でシミュレーションを行うかによって、幾つかのアンサンブルがあり、シミュレーションを実行する前にアンサンブルを選ぶ必要がある。

(a)NVE アンサンブル (小正準集合)

粒子数(N)、体積(V)、エネルギー(E)を一定に保つ孤立系。

(b)NVT アンサンブル (正準集合)

粒子数(N)、体積(V)、温度(T)を一定に保つ系。熱留とエネルギーのやり取りをする。

(c)NPH アンサンブル

粒子数(N)、圧力(P)、エンタルピー(H)を一定に保つ孤立系。基本セルの体積が変化する。

(d) NPT アンサンブル (T - P 集合)

粒子数(N)、圧力(P)、温度(T) を一定に保つ孤立系。熱留とエネルギーのやり取りをし、基本セルの体積が変化する。

(d) μIV アンサンブル (大正準集合)

平衡実験で観察される系であり、相平衡や化学平衡を考察するためには本来この系を用いる必要がある。成分の化学ポテンシャル μ が一定であることが条件となり、粒子数は変化する。粒子の消長を伴うモンテカルロ法で低密度液体などについて行われている。

初期の分子動力学シミュレーションではもっともモデルの簡単な NVE アンサンブルが行われていた。1980 年以降、温度、圧力一定の MD 計算が、速度、体積 Scaling による方法や Nosé の方法[N1; N2] によって可能となり、 NPH , NVT , NPT アンサンブルの分子動力学法が開発され、結晶の構造相転移やガラス転移や結晶化過程などのシミュレーションができるようになった[N3]。前者は、一定値にする温度・圧力と現在の温度・圧力の比を用いて全粒子の速度とセルの格子定数を調整する方法であり、後者では、系全体のハミルトニアンを

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\{\mathbf{r}_i\}) + \frac{1}{2} Q v_Q^2 + 3Nk_B T \log s \quad (1-2)$$

として運動させることにより、定温条件を実現する。ここで U は粒子系のポテンシャルエネルギー、 Q , v_Q は熱浴の質量と速度に相当し、 s は熱浴と粒子のエネルギー授受を受け持つ変数である。これから、

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, & \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{dU}{d\mathbf{r}_i} - v_Q \mathbf{p}_i \\ \frac{dv_Q}{dt} = \frac{1}{Q} \left(\sum \frac{p_i^2}{m_i} - 3Nk_B T \right), & \frac{1}{s} \frac{ds}{dt} = v_Q \end{cases} \quad (1-3)$$

が得られる。ここで、 Q をうまく選ぶことによって、早く定温状態へ収束させることが出来る。Andersen による圧力一定の MD 法では[A2]、

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\{\mathbf{r}_i\}) + \frac{p_V^2}{2M_V} + P_{ex} V \quad (1-4)$$

となる。 p_V と M_V は拡張された部分系の運動量と質量に相当する。これによって、

$$\begin{cases} m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\frac{dU}{d\mathbf{r}_i} - \frac{1}{3} \left(m_i \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right) \left(\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} \right) \\ M_V \frac{d^2 V}{dt^2} = \frac{1}{3V} \left(\sum \frac{p_i^2}{m_i} - \sum \mathbf{r}_i \frac{dU}{d\mathbf{r}_i} \right) - P_{ex} \end{cases} \quad (1-5)$$

となるので、仮想質量 M_V を与えてやれば良い。これを平行六面体に一般化したものが Parrinello-Rahman 法[P3; P4]である。

このような MD 法は比較的高温、相互作用の弱い系では十分有効であるが、古典論を基盤としている限り、例えば定温での比熱などは $0K$ で $3Nk_B$ となり、実験事実と整合しない。そのため、自由エネルギーを Planck 定数 h で展開し、

$$F = F_{CL} + \Delta F(h^2) + \Delta F(h^4) + \dots \quad (1-6)$$

とする。ここで、 F_{CL} は古典的な自由エネルギーである。この展開式から、圧力、モル体積、比熱、熱膨張率などの補正式を用いて古典的 MD 法で求めた値を補正する、いわゆる量子補正の方法が用いられる。また、室温付近では F の量子補正項はほぼ運動エネルギーの補正に帰せられるとされている。そのため、室温程度以上では、準古典的 MD 法を用いることが出来る。この場合は、先の

Helmholts の自由エネルギーの替わりに、運動エネルギー K に関して、次の展開式を用いればよい。

$$K = \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{h^2}{96 \pi^2 k_B T} \left\langle \sum \frac{\nabla_i^2 U}{m_i} \right\rangle + O(h^4) \quad (1-7)$$

1-3-3-2 運動方程式の数値解法

MD 法では、原子間ポテンシャルから力を計算し、運動方程式に従って運動させる。この際、解析的に運動方程式を解くことは現実的には不可能である。MD 法では～数万の連立 2 階微分方程式を～数十万ステップにわたって正確に計算する必要がある。一方でこのような計算方法はステップ数を経る毎に誤差を蓄積していく。また、精度を求めるれば計算時間がかかり、計算ステップ数、つまり得られる統計母集団が小さくなり、結果的に統計的平均値としての物性値の精度が得られなくなる。これらの理由から、必要な計算精度を確保したうえで、効率の良い数値解法が提案されている。

もっとも良く使われる方法としては Verlet 法[V1; T4]がある。この方法では、次式のように過去の 2 点の座標から次のステップの座標を計算する。

$$R_i(t + \Delta t) = 2R_i(t) - R_i(t - \Delta t) + \Delta t F_i(t) / m_i \quad (1-8)$$

Verlet 法では $t + \Delta t$ の位置を求めるのに位置の差を使うため、計算誤差が大きくなるが、次の蛙飛び (Leap Flog) 法[H4]を用いると、

$$\begin{aligned} R_i(t + \Delta t) &= R_i(t) + \Delta t v_i(t + \Delta t / 2) \\ v_i(t + \Delta t / 2) &= v_i(t - \Delta t / 2) + \Delta t F_i(t) / m_i \end{aligned} \quad (1-9)$$

となり、和計算のみになるために、精度が高くなる。この方法で

$$v_i(t - \Delta t / 2) = \frac{\{R_i(t) - R_i(t - \Delta t)\}}{\Delta t} \quad (1-10)$$

とすると Verlet 法と同じになるが、桁落ちによる計算誤差がなくなる点で蛙飛び法の方が有利である。次式で表される Beeman 法[B2]

$$\begin{aligned} R_i(t + \Delta t) &= R_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{2}{3} \frac{(\Delta t)^2 F_i(t)}{m_i} - \frac{1}{6} \frac{(\Delta t)^2 F_i(t - \Delta t)}{m_i} \\ v_i(t + \Delta t / 2) &= v_i(t) + \frac{1}{3} \frac{\Delta t F_i(t + \Delta t)}{m_i} + \frac{5}{6} \frac{\Delta t F_i(t)}{m_i} - \frac{1}{6} \frac{\Delta t F_i(t - \Delta t)}{m_i} \end{aligned} \quad (1-11)$$

では、Verlet 法より速度の精度が良いが、描く軌跡は同じになる。Berendsen ら[B3]は

$$v_i(t + \Delta t) = \frac{v_i(t - \Delta t) + v_i(t + \Delta t)}{2} + \frac{\Delta t}{12} \frac{F_i(t - \Delta t) - F_i(t + \Delta t)}{m_i} \quad (1-12)$$

が時間反転対称な形をしており、Beeman 法よりも精度が良く速度が計算できることを報告している。ただし、Beeman のアルゴリズムは複雑で計算時間がかかるため、今ではあまり用いられていない。

より精密な計算が必要な場合には、予測子-修正子法(predictor-corrector method)といわれる方法が用いられる。この方法では、(1)($n+1$)ステップでの位置 $x(n+1)$ において働く力 $F(x(n))$ か、あるいは過去の情報を用いて次のステップの仮の位置 $y(n+1)$ を予測する (2) $F(y(n+1))$ を計算する (3) それを用いて仮の位置 $y(n+1)$ を修正し、 $x(n+1)$ を求める というプロセスを繰り返す。一旦、次のステップの原子位置と力を計算し、それを用いて次の原子位置を修正するので、1 ステップの間に 2 回、力を計算することになり、計算量に関して不利になる。そのため、力の計算を 1 回だけにした Gear のアルゴリズムが用いられる。

$$\text{予測子: } \mathbf{y}_{n+1} = \mathbf{A} \mathbf{x}_{n+1} \quad (1-13)$$

$$\text{修正子: } \mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{y}_{n+1} + \mathbf{a} \Delta t^2 \frac{\mathbf{F}(\mathbf{y}_{n+1}) / m - \mathbf{y}_{n+1}}{2} \quad (1-14)$$

5 次の予測子-修正子法では、予測行列 $\mathbf{A}$ と修正ベクトル $\mathbf{a}$ は次の様に表される。

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 323/180 & -22/15 & 53/60 & -19/90 \\ 0 & 1 & 55/12 & -59/12 & 27/12 & -3/4 \\ 0 & 0 & 4 & -6 & 4 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{a} = \begin{pmatrix} 3/20 \\ 251/360 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1-15)$$

ただし、 $\Delta t > 1\text{fs}$ ではむしろ Verlet 法の方が精度が良いことが知られている。

1-3-3-3 Coulomb 相互作用の計算

クーロン相互作用が r^{-1} に比例してしか減少しない長距離力であるため、単純な和の収束は非常に遅い。そのため、計算時間を短縮するために Ewald 法[E1; K5]が広く用いられている。

$$\Phi_i = \Phi_i^I + \Phi_i^{II} - \Phi_i^{III} \quad (1-16)$$

$$\Phi_i^I = q_i \sum_j q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |r_{ij}|)}{|r_{ij}|} \quad (1-17)$$

$$\Phi_i^{II} = \frac{q_i}{\pi V} \sum_{n(n')} \frac{1}{|n|^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 |n|^2}{\alpha^2}\right) \cdot \left\{ \cos(2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_i) \sum_j q_j \cos(2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) - \sin(2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_i) \sum_j q_j \sin(2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_j) \right\} \quad (1-18)$$

$$\Phi_i^{III} = \frac{q_i^2}{\sqrt{\pi}} \quad (1-19)$$

この他にも Coker 法[C3]など、長距離相互作用の和計算の効率を上げる方法が提案されている。

1-3-4 分子シミュレーションで用いられる原子・分子間ポテンシャルの決定方法

我々の扱う材料は分子の集合体であり、分子は原子から構成され、さらに原子は電子と原子核から構成されている。通常、分子シミュレーションを行う際にはこれら原子・分子などの相互作用の具体的な形が必要である。また、原子・分子にもこのような内部自由度があるため、分子シミュレーションを行う際に、どこまでの運動を追いかけるかによって、さまざまなモデルがある。以下にいくつかの例をあげる。

A. 剛体モデル

多原子分子間の相互作用を考える場合、分子内の振動の自由度があるが、化学結合距離が変化する運動や結合角が変化するような運動は高い振動数を持っているため、分子間相互の位置が変化するような分子単位の運動よりも分子内の運動の方がはるかに速い周期になる。そこで、比較的小さな分子については、第一近似として、変形しない剛体分子として扱うことができる。

B. 二面角を用いたモデル。

分子形状が容易に変わるような大きな分子では剛体分子近似は良くない。そのため、一重結合の周りの回転角などを変数として、分子中の原子が相対的に運動できるモデルを用いる。

C. 全原子座標を用いたモデル。

もっとも一般的なポテンシャルとして、分子内のそれぞれの原子の座標が独立に動くとしたモデル。

D. 電子の自由度

古典的に電子の分極を取り入れる例として、shell model がある。また、電子の自由度を量子論で扱い、古典力学と量子力学を統一的に扱う方法[C1; O1]がある。後の方で述べた例ほどモデルの近似は良くなっていく。ただし、自由度を増やすことによって(a)変

数の数が増えて必要なメモリーが増える (b)必要な計算量、データ量が増える (c)必要な相互作用の種類が増える (d)解析が複雑になる などのデメリットが増える。分子動力学法では他に(e)自由度が増える結果、計算の時間刻みを細かくする必要がある(f)そのため、分子動力学ステップ数が増えるといったことデメリットが出てくるため、計算の能率とモデルに必要な精度を考慮して最終的に計算のモデルを決める必要がある。例えば、炭素原子に直接結合した水素原子などは独立に扱わず、炭素原子に含めてしまう(united atom)といった取り扱いが広く行われている。

分子シミュレーションではポテンシャルパラメータによってのみ各原子が区別される。そのため、まず、対象とする系について用いるポテンシャル形状を決定し、原子毎あるいは原子対毎のパラメータを決定する必要がある。分子シミュレーションに使われるポテンシャルにはさまざまな形があるが、(1)現実にとどこまで近いか(精密性)、(2)パラメータの決定が簡単か(簡便性)、(3)一つの関数でどれだけ多くの物質が扱えるか(汎用性)、などを基準に決定する必要がある。2体中心ポテンシャルが簡便さのために使われるが、共有性、異方性の大きな物質では多体ポテンシャルを使う必要があるなど、対象とする系によって適当なポテンシャルを選ぶ必要がある。

次にポテンシャル形状を決めるためには、大きく分けて次の2つが考えられる。

(a)熱力学量などの実験データを元に決める

結晶構造、弾性特性、誘電特性、熱膨張などの実験データを再現するように経験的に決定する。Lennard-Jones ポテンシャル、Born-Mayer-Huggins ポテンシャルなど。

(b)量子力学計算の結果から求める

第一原理分子軌道法計算によりポテンシャル曲面を直接計算する。水、生体高分子などの複雑なポテンシャルで主流になっている。

以下では、代表的なポテンシャルの種類と、実際のポテンシャルの決定例を述べる。

A. ハードコア (剛体) ポテンシャル

$$\begin{aligned}\phi(r) &= \infty & r \leq \sigma \\ &= 0 & r > \sigma\end{aligned}\tag{1-20}$$

半径 σ の剛体球ポテンシャルである。 σ より内部では ∞ のポテンシャルを持つため、半径 σ の表面で全ての粒子が弾性反射する。

B. ソフトコアポテンシャル

$$\phi(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n\tag{1-21}$$

ハードコアポテンシャルの球内部のポテンシャルを緩やかにして、弾性を持たせたもの。 ε はポテンシャルの深さ、 σ は原子の大きさに関係する定数、 n はポテンシャルの硬さを表し、大きいと硬いポテンシャル、小さいと柔らかいポテンシャルとなる。斥力項のみからなる。

C. Lennard-Jones(LJ)ポテンシャル

$$\phi_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right\}\tag{1-21}$$

引力及び斥力を含むポテンシャル。そのまま使えるのは希ガス固体・液体のみだが、他のポテンシャルと組み合わせて利用される。 r^6 の項は分散力であるが、斥力項が r^{-12} でなければいけない理由はないが、分散力の2乗になっており、数学的に扱い易いために良く使われる。12, 6乗の組み合わせ以外の場合も Lennard-Jones ポテンシャルと呼ぶ。

また、近接反発相互作用を表す関数としては、

$$\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \quad : \text{Born 型}(n=5-12) \quad (1-22)$$

の他に

$$A \exp \left(-\frac{r}{\rho} \right) \quad : \text{Born-Mayer 型} \quad (1-23)$$

などをとるポテンシャルも使われる。

パラメータは普通、気体の第2ビリアル係数の実験値から決定される[K6; B4]。また、同種原子間のパラメータから異種原子間のパラメータを決めるための組み合わせ法則が提案されており、

(i) Lorentz-Berthelot の組み合わせ法則

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \quad (1-24)$$

(ii) Kong の組み合わせ法則[K7]

$$\varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^{12} = \frac{\varepsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12}}{2^{12}} \left\{ 1 + \left(\frac{\varepsilon_{jj} \sigma_{jj}^{12}}{\varepsilon_{ii} \sigma_{ii}^{12}} \right)^{1/13} \right\}^{13} \quad (1-25)$$

$$\varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^6 = \left(\varepsilon_{ii} \sigma_{ii}^6 \varepsilon_{jj} \sigma_{jj}^6 \right)^{1/2} \quad (1-26)$$

などがある。

D. Born-Manyer-Huggins(BMH)ポテンシャル

BMH ポテンシャルは、アルカリ金属ハライド、アルカリ土類金属ハライドなどのイオン結合性物質やイオン性の溶融塩など、Coulomb 力が支配的な系のシミュレーションに使われる。

$$\phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + A_{ij} b \cdot \exp \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho} \right) - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8} \quad (1-27)$$

第1項がCoulomb力、第2項は斥力、第3、4項が双極子-双極子、双極子-四重極子相互作用で、分散力と呼ばれる。 b は斥力の大きさを表すパラメータで、 σ_i はイオンの大きさに対応するパラメータ、 ρ はソフトネスパラメータと呼ばれる。Pauling 因子 A_{ij} は陽イオン間で斥力を大きめに、する因子で、

$$A_{ij} = \left(1 + \frac{z_i}{n_i} + \frac{z_j}{n_j} \right) \quad (1-28)$$

であり、 n はイオンの最外殻の電子数である。 C_{ij}, D_{ij} は量子力学から分極率の実験値を用いて

$$C_{ij} = \frac{3}{2} \alpha_i \alpha_j \frac{E_i E_j}{E_i + E_j} \quad D_{ij} = \frac{9}{4e^2} C_{ij} \left(\frac{\alpha_i E_i}{N_i} + \frac{\alpha_j E_j}{N_j} \right) \quad (1-29)$$

と見積もられる[L1; M8]。 N はイオンの全電子数である。 E は第一イオン化エネルギーであり、

$$\alpha_i = \frac{N_i e^2 \hbar^2}{m E_i^2} \quad (1-30)$$

から計算できる。Tosi, Fumi[F1; F2]は、 $A_{ij}, b, \sigma_i, \sigma_j, \rho$ をヒルデブランドの状態方程式

$$\left(\frac{\partial W_L}{\partial V} \right)_T = - + \frac{\alpha T}{\kappa_T} \quad (1-31)$$

$$\left(\frac{\partial^2 W_L}{\partial V^2} \right)_T = \frac{1}{V \kappa_T} \left[1 + \frac{T}{\kappa_T} \left\{ \left(\frac{\partial \kappa_T}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\alpha}{\kappa_T} \right)_T \right\} \right] \quad (1-32)$$

から決めた。ここで、 W_L は格子エネルギー、 κ_T は等温圧縮率、 α は熱膨張係数である。このポテンシャルによって液体状態の溶融塩の物性値も良く再現できるが、溶融状態での異符号イオン間距離

がX線回折、中性子回折から得られる値より10-30pm程度短くなることが知られている。
(これらのパラメータについては英国原子力研究所のレポート[S4]を参照)

E. Kawamuraの方法[H5]

なるべく多くの結晶構造を再現するように、

$$U_{ij} = \frac{z_i z_j}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) e^{\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right)} + \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (1-33)$$

の各パラメータを試行錯誤で決定する。結晶構造の再現性は、結晶構造データの原子位置からの平均自乗変位が0.01-0.02Å²程度以内になるようにし、できれば圧力、密度-格子定数-温度-圧力関係なども再現させるというものである。また、Si-Oのように共有性の大きな原子間のポテンシャルにはMorseポテンシャル項を加えた

$$\begin{aligned} \phi_{ij}(r) = & \frac{z_i z_j e^2}{r} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r}{b_i + b_j}\right) \\ & + D_{ij} \left[\exp\left[-2\beta_{ij}(r - r^*)\right] - 2 \exp\left[-\beta_{ij}(r - r^*)\right] \right] \end{aligned} \quad (1-34)$$

を用いている。

F. 多体ポテンシャル

分子の場合、Lennard-Jones+Coulomb相互作用のポテンシャルを各原子において、分子の多体ポテンシャルとして扱う方法がとられる。2分子間の距離、配位角などを考慮した多体ポテンシャルや、Coulomb相互作用だけでなく電気的雙極子・四重極子を置いてより複雑なモデルを使うこともある。Jorgensen[J1]は原子に固有のtransferableなパラメータを提案しており、分子間の相互作用はこの原子のパラメータを組み合わせることで作ることが出来る。

G. 水分子のポテンシャル

Naim, Stillinger によって Ben-Naim Stillinger ポテンシャルで水分子のポテンシャルが決定されている[B5; R4]。彼らの方法では、氷の結晶構造から

$$\phi(r, \theta, \psi, \omega_1, \omega_2) = V_{LJ}(r) + S(r) V_{el}(r, \theta, \psi, \omega_1, \omega_2) \quad (1-35)$$

$$S(r) = 0 \quad 0 < r \leq R_1$$

$$= \frac{(r - R_1)^2 (3R_2 - R_1 - 2r)}{(R_2 - R_1)^3} \quad R_1 < r < R_2 \quad (1-36)$$

$$= 1 \quad R_2 \leq r$$

のポテンシャルと、正四面体の頂点に電荷±neをおいたモデルを用いて、パラメータη, R₁, R₂を決定した。また、気体の第二ビリアル係数および、氷の圧縮率と計算結果を比較し、ポテンシャルの妥当性を検証している。

H. Siのポテンシャル

完全共有性のSi, Geなどの半導体では、2体力だけでは不十分で、3体力以上の多体力の導入が必要となる。Siの古典ポテンシャルとしては数多く提案されているが[T7]、Siの各種の配位数の構造にも適用できる高精度なものとして、Stillinger-Weberポテンシャルや Tersoffポテンシャルなどが開発され、液体やアモルファス、固液界面、薄膜形成などの分子動力学計算に適用されている。また、フラーレンなど炭素材料についても類似のポテンシャルが提案されている。

(a) Stillinger-Waber (SW)ポテンシャル[S5]

主としてSi結晶の融解や溶融状態をシミュレーションするため、4配位以外でも使え、かつ4配

位構造で最安定になるような3体力を含むポテンシャルである。結合距離、凝集エネルギー、融点などを再現するようにパラメータを決めている。

$$\phi = \sum_{i < j} \phi_2(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} \phi_3(r_i, r_j, r_k) \quad (1-37)$$

第一項は2体力項、第二項が3体力項である。

$$\phi_2(r_{ij}) = \varepsilon f(r_{ij}/\sigma)$$

$$f(x) = \begin{cases} A \left(\frac{B}{x^p} - \frac{1}{x^q} \right) \exp\left(\frac{1}{x-a}\right) & x < a \\ 0 & x \geq a \end{cases} \quad (1-38)$$

$$\phi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \varepsilon g\left(\frac{\mathbf{r}_i}{\sigma}, \frac{\mathbf{r}_j}{\sigma}, \frac{\mathbf{r}_k}{\sigma}\right) \quad (1-39)$$

$$g(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k) = h(x_{ij}, x_{ik}, \theta_{jik}) + h(x_{ji}, x_{jk}, \theta_{ijk}) + h(x_{ki}, x_{kj}, \theta_{ikj}) \quad (1-40)$$

$$h(x_{ij}, x_{ik}, \theta_{jik}) = \begin{cases} \lambda \exp\left(\frac{\gamma}{x_{ij}-a} + \frac{\gamma}{x_{ik}-a}\right) \left(\cos\theta_{jik} + \frac{1}{3}\right)^2 & x_{ij} < a \text{ and } x_{ik} < a \\ 0 & x_{ij} > a \text{ or } x_{ik} > a \end{cases} \quad (1-41)$$

ここで、 θ_{jik} は i を頂点とした時に $\mathbf{x}_j$ と $\mathbf{x}_k$ がなす角である。

SW ポテンシャルはこのように、正四面体構造を安定にするポテンシャルなので、ダイヤモンド構造を取るもの以外には使えない。A, B, p, q, a, γ , λ がパラメータであり、Si, Ge については (i) ダイヤモンド構造の格子エネルギーを最低にする (ii) 融点を再現する (iii) 液体の構造因子が実験値と一致する の条件を満たすように決められている。

(b) Biswas-Hamann (BH) ポテンシャル

ポテンシャルエネルギーを3体ポテンシャルまでの和で表し、3体ポテンシャルを球面調和関数で展開する。具体的な関数形とパラメータは、Si の各種結晶構造につき密度汎関数法で第一原理的に計算された全エネルギーの計算値などを再現するように決めている。

(iii) Tersoff ポテンシャル [T6]

結合の強さが周りの原子配置(結合数)に依存するポテンシャル。系のエネルギーは2体ポテンシャルの和で表すが、2体ポテンシャルの内部に原子対の周囲の原子の存在の効果を含む項を持つため多体力が取り入れられる。パラメータは各種の構造、性質を再現するように決められ、Si の表面をうまく再現できるという特徴がある。

$$\phi = \sum_{i < j} f_c(r_{ij}) \left\{ A \exp(-\lambda_1 r_{ij}) - B_{ij} \exp(-\lambda_2 r_{ij}) \right\} \quad (1-42)$$

$$B_{ij} = B_0 \exp\left(\frac{-Z_{ij}^\eta}{b}\right) \quad (1-43)$$

$$Z_{ij} = \frac{\sum_{k \neq i, j} \{w(r_{ik}) / w(r_{ij})\}^n}{c + \exp(-d \cos \theta_{jik})} \quad (1-44)$$

$$w(r_{ij}) = f_c(r_{ij}) \exp(-\lambda_2 r_{ij}) \quad (1-45)$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & r < R - D \\ \frac{1 - \sin(\pi(r - R) / 2D)}{2} & R - D \leq r \leq R + D \\ 0 & R + D < r \end{cases} \quad (1-46)$$

B_{ij} が結合の強さ、 Z_{ij} はボンド(ij)と競合するボンドの位置に相当する。 B_{ij} は Z_{ij} の指数関数で減少するため、競合するボンドの数が多くなると、急速に小さくなり、結合が飽和した状態になる。 $A, B_0, c, d, n, \lambda_1, \lambda_2$ を Si の凝集エネルギー、格子定数などを再現するように決定されている[T6; D2]。

I. SiO₂系についての Tsuneyuki モデル

Tsuneyuki ら[T1; T7]は非経験的分子軌道法を用いて、SiO₂ 結晶・融体の原子間相互作用モデル

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j}{r_{ij}} + (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (1-47)$$

を導入した。この場合には c が非常に大きいため、短距離力の総和のための打ち切り距離を大きくするか、打ち切り距離から無限遠までの寄与を連続体で近似・積分して、内部エネルギーと圧力を補正しなければならないことが指摘されている。

J. 金属のポテンシャル(長距離振動ポテンシャル)

金属の長距離におけるポテンシャルは

$$U(r) \approx \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \quad (1-48)$$

k_F : Fermi 定数

と表される。これに近接反発相互作用を含めたものが使われる。実用的には LRO-2'モデルによる、Born-Mayer 型の反発相互作用を含めた

$$U(r) = \varepsilon \psi(r / \sigma) \quad (1-49)$$

$$\psi(x) = A x^{-3} \cos(2k_F \sigma x + B) + E \exp[F - G(\sigma / r_0)x]$$

が使われる。

K. 挿入原子法 (EAM: Embedded Atom Method)

金属の凝集エネルギー U_{tot} が、自由電子あるいは外殻電子の海の中に原子を挿入するエネルギー F_i と、イオンあるいは核間の Coulomb エネルギー u_{ij} の和で表す事が出来ると仮定する。

$$U_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} u_{ij}(r_{ij}) \quad (1-50)$$

$$\rho_{h,i} = \sum_j \rho_j^a(r_{ij}) \quad j \neq i$$

ここで、全電子密度分布が原子の電子分布の足し合わせで記述できるとする。 ρ_j^a は原子 j の外殻電子密度である。 ρ_j^a は孤立電子の原子軌道計算あるいはバンド計算から求められる。関数 F については、実際には、格子定数、弾性定数、昇華エネルギーなどを用いて算出する。これまで、種々の物性のほか、点欠陥、表面構造緩和、表面偏析、結晶粒界などのシミュレーション計算が行われている(関、1993)。

L. 北浦-諸熊のエネルギー分割法[K8; Y1]

Kitaura らは分子軌道計算から分子間の相互作用エネルギー成分を分離・評価する方法を提案している。この方法によって、静電相互作用(原子核と電子雲の古典的クーロン相互作用)、交換反発相互作用(分子の電子雲が重なることによる Pauli の交換反発相互作用:斥力)、電荷移動相互作用(ある分

子の被占有軌道にある電子が、他の分子の空軌道に移動する相互作用(引力)、分極相互作用(ある分子の被占有軌道にある電子がその分子の空軌道に移る相互作用:引力)、MIX の5つの相互作用エネルギーに分割できる。MIX は他の4つの相互作用の複合したものである。エネルギー分割法は、SCF 分子軌道計算の範囲内で相互作用を分割するため、電子相関の寄与を考慮しようとする。Configuration Interaction(CI)法、Møller-Plesset(MP)の摂動法で評価する必要がある。この相互作用がおおよそ分散力相互作用に対応するため、例えば炭化水素分子対の SCF 計算を行っても引力的相互作用を得ることはできず、電子相関を考慮に入れて初めて分子間の凝集力が働くことが指摘されている。

M. 他の非経験的分子軌道法によるポテンシャル定数の決定

非経験的量子化学計算をすることによって、分子の配位状態を変えながら全エネルギー変化を計算することで原子間ポテンシャルを計算できる。単純な2体ポテンシャルについては分子軌道計算により、塩化リチウムの Li-Cl について、イオン基底を仮定したもの(MIDI4)、3-21G 基底を用いたもの等が計算されている[T4, p.141]。

多体ポテンシャルの決定においては、計算の都合上、出来るだけ簡潔なポテンシャル関数の形にまとまっていることが望ましく、あらかじめ関数形を仮定し、そこに含まれる定数を量子化学計算から決める方法が用いられることが多い。例えば、水分子間では有名な Matsuoka-Clementi-Yoshimine (MCY)ポテンシャル[M9]では数百の分子配置について量子計算を行い、相互作用エネルギーを

$$\phi(r, \theta, \psi, \omega_1, \omega_2) = \sum_I \sum_J \frac{q_I q_J}{r_{IJ}} + \sum_I \sum_J \psi_{AB}(r_{IJ}) \quad (1-51)$$

$$\psi_{OO}(r) = A_1 \exp(-B_1 r)$$

$$\psi_{HH}(r) = A_2 \exp(-B_2 r) \quad (1-52)$$

$$\psi_H(r) = A_3 \exp(-B_3 r) - A_4 \exp(-B_4 r)$$

から決定している。

また、MO 法でパラメータまでは決められないとしても、実験ではわからないポテンシャル関数の形を決定する手段として大きな役割を演じると考えられる。密度汎関数(DFT)法、 $X\alpha$ 法、拡張 Hückel 法などでは、4 中心積分を計算する必要が無いため、HF 法に較べて計算時間で有利であるが、MD 法に MO 法を取り入れる場合、本質的には原子配置が変わる毎にポテンシャル関数を修正する必要があるため、主流は DFT に展開しつつある。

N. Car-Parrinello 法

Car-Parrinello[Cl]は、密度汎関数理論(DFT)と分子動力学(MD)法を結び付けて、系の安定な原子構造と電子構造を同時に効率よく計算する新しい方法を提案した。この方法では

$$K = \sum_I \frac{1}{2} M_I \left| \dot{R}_I \right|^2 + \sum_I \frac{1}{2} \mu \int \left| \dot{\psi}_I \right|^2 d\mathbf{r}^3 + \sum_v \frac{1}{2} \mu_v \dot{\alpha}_v^2 \quad (1-53)$$

として仮想的な運動エネルギーを定義し、Lagrange 方程式を解くことで、 $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ の規格直交条件のもとで $\{\mathbf{R}_I\}$ 、 $\{\psi_i(\mathbf{r})\}$ 、 $\{\alpha_v\}$ それぞれに対する運動方程式を得られる。ここで、 μ と μ_v は仮想的な質量である。これらの運動方程式を解くことで、原子の位置と波動関数を同時に解くことが出来る。

しかしながら、局所密度近似法は系の安定結晶構造や全エネルギー計算などにおいて極めて高精度の結果を与える一方で、半導体のバンドギャップは実験値の 30-50% になってしまうなど、主として励起状態にかかわる計算において誤差が大きい。このため、交換相関エネルギーへ非局所効果を取り入れたり、自己相互作用補正(SIC: Self-Interaction Correction)や1電子 Schrödinger 方程式(Kohn-Sham 方程式)の軌道エネルギーでなく準粒子のエネルギーを直接計算する試みなどがされている。

1-3-5 分子シミュレーションおよび経験ポテンシャルの問題

分子シミュレーションの問題点としては、(a)用いるポテンシャルの良否に結果の良否が大きく左

右され、様々な物性値を同時に良く再現できるようなポテンシャルを見つけることはいまだに難しい (b)粒子の数が現実の系に較べて圧倒的に少ない (c)計算できる時間範囲が、 $\sim$ ns と非常に短い (d)量子効果のある現象を再現することは困難であり、電子の移動を伴う化学反応現象の追跡は通常のやり方では難しい などがある。特にポテンシャルの決定は、経験的要素が強く、しかも実用上重要な物質は数多くの種類の原子から構成されているので、いっそう困難である。

分子シミュレーションでは個々の分子の運動状態やエネルギー状態を追っていくことで原子領域を直接観察できる顕微鏡的な使い方が出来る、あるいは、アンサンブルの統計平均として、通常の実験と同じく巨視量も観測できるといった長所がある一方で、現状の分子シミュレーションでは、現実で観測されるよりもはるかに短い時間、少ない原子数、狭い空間領域での結果でしかないというのをいつも意識する必要がある。このことは、格子振動周期よりはるかに長い時間の平均値として得られる物性、例えば誘電特性などでは、分子動力学法によって時間平均として物性値を計算しても精度が得られないことを意味している。

1-4 分子軌道法の既往の研究

1-4-1 分子軌道法の概略

17世紀にNewtonの力学が確立されて以来、19世紀のMaxwellの電磁気学成立まで、Newton力学とMaxwellの電磁気学は自然現象を完全に記述できる物理学の基礎理論と考えられていた。しかしながら、19世紀末にはNewton力学やMaxwell電磁気学で説明できない現象—黒体輻射スペクトル、固体の低温比熱の温度依存性など—が確認された。この問題は1900年のPlanckのエネルギー量子仮説、1905年のEinsteinの光電子効果の理論、固体比熱のEinsteinモデルなどによって、光、格子振動があたかも粒子のように振る舞うことが確認され、さらに、Heisenbergの行列力学、Shrödingerの波動方程式の発見により、電子のような極微小の素粒子にはNewton力学では十分な記述ができず、量子力学と呼ばれる原理に則った物理法則を適用しなければいけないことが明らかとなった。

Shrödinger方程式によって、水素原子のような極単純な系における解は解析的に得られるが、He原子以上の多体系では、厳密解が得られない。そのため、多体系の近似解法として原子価結合法、分子軌道法などが発達した。また、 N 電子系のShrödinger方程式は $3N$ 次元の偏微分方程式になり、近似的にも解くことが非常に困難であるが、Hartree-Fockによって、平均場近似を用いることでHartree-Fock一電子方程式を解くことに還元されることが示され[H6]、多電子原子の分子軌道計算が可能となった。しかしながら、Hartree-Fock法では、交換相互作用に4つの波動関数の積の積分—4中心積分—が含まれるため、軌道関数の4乗に比例して計算量が増加し、多電子系の計算には限界があることが認識された。これに対して、Slaterは平面波の波動関数で得られる結果から、交換相互作用を電子密度の $1/3$ 乗で近似し、各原子毎に最適な係数 α を導入する、いわゆるSlaterの $X\alpha$ 法[S6; S7]を導入し、計算を非常に簡略化した。この近似法により多電子系の分子軌道計算が飛躍的に発展した。係数 α は、Hartree-Fock計算の結果を再現するように決定された。Hermann-Skillmann[H7]はこの方法に従って原子の波動関数を求めた。

分子軌道法に $X\alpha$ 近似を用いた例として、Multiple scattering $X\alpha$ 法とDiscrete variational $X\alpha$ 法がある。Slaterの $X\alpha$ 法は、その後、Kohn-Shamによって密度汎関数理論[H8; K9]として発展し、現在も広く用いられている。密度汎関数理論では、主に計算やモデルの簡便さから、局所密度を用いた局所密度汎関数法(Local Density Approximation-LDA-)が用いられてきたが、電子相関の強い系近似が悪く、例えば強磁性などの物性を再現できないことがあるなどの問題が確認されており、電子密度勾配を用いたBecke補正[B6; B7; B8]など、非局所密度汎関数法が期待されている。

このように初期には、原子や簡単な分子の電子状態を記述するため、分子・クラスターの分子軌道法が発達したが、Blochの定理の発見以来[B9]、結晶のような周期性を持つ完全結晶の電子構造-バンド構造-の理論が発展した[B10; W4]。分子軌道法でHückel近似のような半経験的手法が簡便性のために用いられたように、結晶においてもSlaterによって強結合近似-Tight binding method-が提案され[S1]、その簡便性のために広く用いられてきた。しかしながら、これらの半経験的手法では、計算に必要なパラメータを実験データ、あるいは、他の第一原理計算によって得られた結果を再現するように決めるため、これらデータが乏しい系、あるいは未知の構造をもつ形での有用性に乏しいという欠点がある。一方で第一原理計算では、原子配位などの最低限のデータから、最終的な電子構造を計算できるという点で、半経験法の短所を補う事が出来るが、莫大な計算時間、計算機の記憶容量などが必要になるという短所を持つ。このことは、また、計算可能な系の大きさが制限されることをも意味している。このため、半経験法も第一原理法も、目的に応じて使い分けられている。

この後で、本研究に関係のある代表的な分子軌道法について概観することにする。

1-4-2 分子軌道計算法の基礎

1-4-2-1 Shrödinger 方程式

物質中に N 個の原子核 $R_1(X_1, Y_1, Z_1), R_2(X_2, Y_2, Z_2), R_3(X_3, Y_3, Z_3), \dots, R_N(X_N, Y_N, Z_N)$ と n 個の電子 $r_1(x_1,$

$y_1, z_1), r_2(x_2, y_2, z_2), r_3(x_3, y_3, z_3), \dots, r_n(x_n, y_n, z_n)$ があるとすると、これら全粒子の運動は Shrödinger 方程式

$$H^{total} \psi^{total} = E^{total} \psi^{total} \quad (1-101)$$

を解くことで得られる。 H^{total} は全ハミルトニアンで、運動エネルギーを表す演算子とポテンシャルエネルギーとの和である。すなわち

$$H^{total} = K^{total} + V^{total} \quad (1-102)$$

K^{total} : 全運動エネルギー V^{total} : 全ポテンシャルエネルギー

となる。全系の波動関数は

$$\psi^{total}(R_1, R_2, \dots, R_N; r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (1-103)$$

と表される。運動エネルギー K^{total} は原子核の運動量を $P_1, P_2, \dots$ 、電子の運動量を $p_1, p_2, \dots$ とすれば

$$K^{total} = \frac{P_1^2}{2M_1} + \frac{P_2^2}{2M_2} + \dots + \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + \dots) \quad (1-104)$$

M_i : 原子核の質量 m : 電子の質量

$$V^{total} = -\sum_{v=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_v}{r_{iv}} + \sum_i \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_v \sum_{\mu<\nu} \frac{Z_\mu Z_\nu e^2}{R_{\mu\nu}} \quad (1-105)$$

である。 r_{iv} は原子核 v と電子 i との距離、 r_{ij} は電子 i と j との距離、 $R_{\mu\nu}$ は原子核 μ と ν の距離である。第 1 項が原子核と電子との引力、第 2 項が電子間反発、第 3 項は原子核間の反発を表している。最初の式は

$$\left[\frac{P_1^2}{2M_1} + \frac{P_2^2}{2M_2} + \dots + \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + \dots) + V^{total} \right] \psi^{total}(R_1, R_2, \dots; r_1, r_2, \dots) = E^{total} \psi^{total}(R_1, R_2, \dots; r_1, r_2, \dots) \quad (1-106)$$

と書けるが、この式は $3(N+n)$ の座標を変数として含む偏微分方程式であり、このような多体問題を正確に解くことは不可能である。

そのため、まず、Born-Oppennheimer 近似 (断熱近似) と呼ばれる近似によって原子核と電子の自由度を分離して扱う。この近似は、原子核が電子よりもはるかにゆっくり運動しているという事実に基づいている。例えば、水素原子の場合、原子核が $1\text{\AA}$ 動く間に電子は 150 回原子核のまわりを周ることになる。つまり、原子核が運動していても、電子はすぐに核の運動に追従し、あたかも核が静止しているように近似できるので、原子核の運動エネルギーおよび原子核間の反発ポテンシャルを H^{total} から切り離し、電子系のハミルトニアン H^{el} を独立に扱うことが出来る。そのため、Shrödinger 方程式および波動関数は電子のみの座標を用いて

$$H^{el} \psi^{el} = \varepsilon \psi^{el} \quad (1-107)$$

ε : 全電子系のエネルギー

$$H^{el} = \frac{1}{2m}(\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2 + \dots + \mathbf{p}_n^2) - \sum_{v=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_v e^2}{r_{iv}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1-108)$$

$$\psi^{el}(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

となる。Shrödinger 方程式はこの式に

$$\mathbf{p}_i = -i\hbar \nabla_i = -i\hbar \left(i \frac{\partial}{\partial x_i} + i \frac{\partial}{\partial y_i} + i \frac{\partial}{\partial z_i} \right) \quad (1-109)$$

の置き換えをすることで得られる。したがって、式(1-108)は

$$H^{el} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \dots + \nabla_n^2) - \sum_v \sum_i \frac{Z_v e^2}{r_{iv}} + \sum_i \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1-110)$$

と書くことができる。原子単位

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529177 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$e = 4.803242 \times 10^{-10} \text{ esu}$$

$$\varepsilon_0 = \frac{e^2}{a_0} = 4.359814 \times 10^{-11} \text{ erg} = 27.211605 \text{ eV}$$

$$m = 9.109534 \times 10^{-28} \text{ g}$$

を用いると、(1-110)式は

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_v \sum_i \frac{Z_v}{r_{iv}} + \sum_i \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1-111)$$

と簡単化される。今後、 H^{cl} のことを H と略記する。

1-4-2-2 Hartree-Fock 法

実際には(1-110)式は $3n$ 個の変数を持つ偏微分方程式であり、この方程式を解くことは甚だしく困難である。そのため、Hartree によって、多電子の Schrödinger 方程式を他の電子の作る平均的な場の中を運動する一電子方程式として解く方法が提案された[H6]。ある各電子は他の電子と原子核の作る平均的な電荷密度によって作られる静電場の中を独立に運動をする。まず、全電子系の多電子系波動関数 ψ を独立な一電子軌道関数の積で表す(一電子近似、Hartree 積)。

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \cdots \phi_n(r_n) \quad (1-112)$$

$\phi_i(r_i)$: i 番目の電子の一電子波動関数

この近似によって、波動方程式を変数分離して一電子の波動方程式に還元することが出来る。ハミルトニアンは有効一電子ハミルトニアン $\bar{H}$ の和として

$$H(r_1, r_2, \dots, r_n) = \sum_i h_i(r_i) = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i \right) \quad (1-113)$$

と書ける。ここで、 V_i は電子 i に作用する有効一電子ポテンシャルで、他の電子による平均場を含む。これによって、各波動関数は

$$h_i(r_i) \phi_i(r_i) = \varepsilon_i(r_i) \quad (1-114)$$

を解くことで得られる。また、ここで得られた $\phi_i(r_i)$ から、全電子密度 $\rho(r)$ は

$$\rho(r) = |\psi|^2 = \prod_i |\phi_i|^2 \quad (1-115)$$

と表されるが、このようにして得られた電子密度と V_i で使われている電子密度が等しくなるように、計算した波動関数から電子密度、 V_i を計算し、 V_i からまた波動関数を計算し直し、両者が同じになるまで繰り返し計算を行う。このような方法を自己無撞着(Self-consistent)法という。Self-consistent 法にも、電荷密度によって判断する Self-consistent charge-SCC-法と Self-consistent Field-SCF-法があるが、通常は近似の精度の高い SCF 法の事をさす。

Self-consistent な場における一電子有効ポテンシャルは

$$V_i(r) = V_N(r) + V_C(r) + V_{Xi}(r) \quad (1-116)$$

と書ける。 $V_N(r)$ は原子核による引力ポテンシャル、

$$V_N(r_1) = - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} \quad (1-117)$$

$V_C(r)$ は全電子が作る平均電荷密度、すなわち電子雲との反発ポテンシャル

$$V_C(r_1) = \sum_j \int \frac{\rho_j(r_2)}{r_{12}} dr_2 \quad (1-118)$$

であり、 ρ_j は軌道 j の電子の電荷密度

$$\rho_j(r) = f_j |\phi_j(r)|^2 \quad (1-119)$$

である。 f_j は軌道 j の電子数である。 $V_C(r_1)$ の静電ポテンシャルには、自分自身の電荷によるポテンシャルとの自己相互作用を含む。最後の V_{Xi} がこの補正項であり、

$$V_{X_i}(\mathbf{r}_1) = -\int \frac{\rho_i(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \quad (1-120)$$

となる。結局、

$$V_i(\mathbf{r}_1) = -\sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \sum_{j \neq i} \int \frac{\rho_j(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \quad (1-121)$$

となり、全ハミルトニアンは

$$H = \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{iv}} + \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \right\} \quad (1-122)$$

となる。Shrödinger 方程式の左から ψ^* をかけて積分すれば

$$\varepsilon = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (1-123)$$

として全電子系のエネルギーが求まる。波動関数として式(1-112)を用いると、

$$\varepsilon = \sum_k \int \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \frac{1}{2} \sum_l \int \frac{\rho_l(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_k(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right\} \phi_k(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

となる。ここで、 $\phi_k(\mathbf{r})$ は規格化されているとした。{}内の第1項は運動エネルギー、第2項は原子核の引力ポテンシャル、第3項、4項は電子間反発ポテンシャルである。

ハミルトニアンが与えられると、その期待値を最低にすることでもっとも近似の良い波動関数が得られる(変分原理)。 ϕ_k が $\delta\phi_k$ だけ変化した時に、全エネルギーの変分 $\delta\varepsilon$ は

$$\begin{aligned} \delta\varepsilon = \int \delta\phi_k^*(\mathbf{r}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \sum_l \int \frac{\phi_l^*(\mathbf{r}_2) \phi_l(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - \int \frac{\phi_k^*(\mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right\} \phi_k(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ + \text{C.C.} + O(\delta\phi_k(\mathbf{r}))^2 \end{aligned} \quad (1-124)$$

となる。また、 $\phi_k + \delta\phi_k$ の規格直交条件から

$$\delta \int \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = 0 \quad (1-125)$$

および未定乗数 ε_k を導入し、

$$\delta \left\{ \varepsilon - \varepsilon_k \int \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \right\} = 0 \quad (1-126)$$

となるようにすればよい。結局、

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \sum_l \int \frac{\phi_l^*(\mathbf{r}_2) \phi_l(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - \int \frac{\phi_k^*(\mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \right\} \phi_k(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}_1) \quad (1-127)$$

を解くことで ε を最低にする $\phi_k(\mathbf{r})$ を求めることになる。この式から、

$$h_k(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \sum_l \int \frac{\phi_l^*(\mathbf{r}_2) \phi_l(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - \int \frac{\phi_k^*(\mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \quad (1-128)$$

となり、Hartree 近似が得られる。

Pauli の排他原理では、電子が存在する場所には、他の電子が近づかないとされており、波動関数が電子の置換について反対称であることが要求されるが、Hartree の波動関数(1-112)ではこの条件を満たさず、電子間の位置の相関関係が全く無視されている。そこで、反対称な波動関数として次のような Slater 行列式

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \phi_1(r_3) & \dots & \phi_1(r_n) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \phi_2(r_3) & \dots & \phi_2(r_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(r_1) & \phi_n(r_2) & \phi_n(r_3) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (1-129)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i \delta_{p_i} p_i \{ \phi_1(r_1) \phi_2(r_2) \dots \phi_n(r_n) \}$$

p_i : 交換演算子 δ_{p_i} : 偶置換に対して1、奇置換に対して-1

を導入することで、Pauli の排他律を満たす波動関数を作る事が出来る。最終的な方程式は

$$\varepsilon = \sum_k \left[\int \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} \right\} \phi_k(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \sum_l \iint \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_l^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_l \iint \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_l^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_l(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right] \quad (1-130)$$

となる。この右辺第3項が Hartree の式とは異なる。結局、変分原理により、

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \sum_l \int \frac{\phi_l^*(\mathbf{r}_2) \phi_l(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{X_k}(\mathbf{r}_1) \right\} \phi_k(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}_1) \quad (1-131)$$

を解けばいいことが解る。ここで、 $V_{X_k}(\mathbf{r}_1)$ は

$$V_{X_k}(\mathbf{r}_1) = - \frac{\sum_l \int \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_l^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_l(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2}{\phi_k^*(\mathbf{r}_1) \phi_l^*(\mathbf{r}_1)} \quad (1-132)$$

であり、交換ポテンシャルと呼ばれる。この近似が Hartree-Fock 法である。

1-4-2-3 Slater の $X\alpha$ 法

Hartree-Fock 法では、Pauli の排他律を満たす解を得られ、同じ向きのスピンを持つ電子同士が近づかないという交換相互作用は取り入れられている。しかしながら、違う向きのスピンを持つ電子同士も静電相互作用で近づかないはずであるが、Hartree-Fock 法ではこのような相関相互作用を考慮していない。また、交換相互作用の計算は、4 中心積分となるため、非常にメモリー、計算時間を浪費する大変な計算になる。Slater はこの項を平面波の波動関数で得られる結果を元に、交換相互作用が電子密度の $1/3$ 乗に比例することを見出し、計算を非常に簡略化した[S6; S7]。さらに各原子毎に係数 α を導入し、Hartree-Fock 計算の結果を再現するように α を決定することを提案した。これが、Slater の $X\alpha$ 近似と呼ばれるものである。以下で $X\alpha$ 法について説明する。

交換ポテンシャルは(1-130)式のように複雑な形で表されているが、物理的な意味は電子の周りには一つ分の電子の電荷が不足した空間ができるため、時間平均された電荷密度の作る静電ポテンシャルから不足分の静電ポテンシャルを差し引くことを意味している。簡単のため一様に分布した電子電荷を仮定する。空間中に電子が1個存在すると仮定すると、その周りには Fermi 孔が存在する。その電荷の空洞の半径を R とすると、その空洞に分布していたはずの電子1個分の電荷 $\bar{\rho}_\uparrow$ が素の中心の一点に集まったと考えられる。

$$\frac{4\pi}{3} R^3 \bar{\rho}_\uparrow = 1 \quad (1-133)$$

である。ここで、 $\uparrow$ は上向きスピンを表している。空洞内に一様な電荷が分布している時、静電ポテンシャルは

$$\int_S \frac{\bar{\rho}_\uparrow}{r} d\mathbf{r} = 2\pi\bar{\rho}_\uparrow R^2 \quad (1-134)$$

となり、結局、静電ポテンシャルは

$$\int_S \frac{\bar{\rho}_\uparrow}{r} d\mathbf{r} = 2\pi\bar{\rho}_\uparrow R^2 = \frac{3}{2} \left(\frac{4\pi}{3} \bar{\rho}_\uparrow \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1-135)$$

となる。すなわち、交換相互作用は近似的に電子密度の $1/3$ 乗に比例し、この静電ポテンシャルを全静電ポテンシャルから引くことに相当することが解る。

Slater[S6]は自由電子ガスの場合について計算した結果から、

$$V_{Xc\uparrow}(\mathbf{r}) = -3 \left[\frac{3}{4\pi} \rho_\uparrow(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1-136)$$

であることを示した。その後、Gaspar, Kohn, Sham ら[G4; K9]が一般的な理論に展開し、密度汎関数法を作り上げ、この $V_{Xc\uparrow}$ に因子 $2/3$ をかけなければいけないことを示した。さて、この $V_{Xc\uparrow}$ を用いると全電子系のエネルギーは

$$\begin{aligned} \varepsilon = \sum_k f_k \int \phi_k^*(\mathbf{r}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} \right\} \phi_k(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ - \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \left\{ \rho_\uparrow(\mathbf{r}_1)^{\frac{4}{3}} + \rho_\downarrow(\mathbf{r}_1)^{\frac{4}{3}} \right\} d\mathbf{r}_1 \end{aligned} \quad (1-137)$$

とかかれる。ここで、 $\rho_\uparrow(\mathbf{r})$ 、 $\rho_\downarrow(\mathbf{r})$ は上向き、下向きスピンを持つ電子の電荷密度である。 $\rho(\mathbf{r}) = \rho_\uparrow(\mathbf{r}) + \rho_\downarrow(\mathbf{r})$ は全電荷密度である。この式から、変分法によって次式の一電子方程式が得られる。

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \int \rho(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - 2 \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho_\uparrow(\mathbf{r}_1) \right\}^{\frac{1}{3}} \right] \phi_{k\uparrow}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_{k\uparrow} \phi_{k\uparrow}(\mathbf{r}_1) \quad (1-138)$$

この式中の交換相互作用は自由電子ガスの場合のものであるが、Slater はこれにある係数 α を掛けた方がより正確なポテンシャルが得られることを指摘した。これによって、

$$V_{Xc\uparrow} = -3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho_\uparrow(\mathbf{r}_1) \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (1-139)$$

とし、一電子方程式は

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \int \rho(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - 3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho_\uparrow(\mathbf{r}_1) \right\}^{\frac{1}{3}} \right] \phi_{k\uparrow}(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_{k\uparrow} \phi_{k\uparrow}(\mathbf{r}_1) \quad (1-140)$$

となる。ここで、自由電子ガスでは $\alpha = \frac{2}{3}$ となる。また、K. Schwarz[S8; S9]は多くの原子について最適な α を求め、軽原子から重原子まで、0.75 から 0.69 まで α が変化することを見出した。また、Herman と Skillman[H7]はすべての原子について、 $X\alpha$ ポテンシャルを用いた計算を行った。ただし、彼らの方法では $\alpha=1$ として計算している点と、現在ではしない方が良いことが分かっている。Latter の修正[L2]をしている点に注意が必要である。参考までに、後述の DV- $X\alpha$ 法では一般的な値として $\alpha=0.7$ が広く用いられていることを指摘しておく。

1-4-2-4 DV-X α 法

分子中の電子状態の計算は、分子に対する Shrödinger 方程式を解く問題となる。例えば、Slater の X α 法では(1-114)式の一電子方程式

$$h(\mathbf{r}_1)\phi_k(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}_1) \quad (1-141)$$

を解いて分子軌道 $\phi_k(\mathbf{r})$ を求めれば良い。分子軌道法では、 $\phi_k(\mathbf{r})$ を幾つかの関数の線形結合として表すことによって、(1-141)式の解 $\phi_k(\mathbf{r})$ を求めることができる。この際、関数として平面波のような非局在化した関数を用いる方法-OPW、LAPW、LMTO 法など-と、原子位置に局在化した原子基底関数を用いる LCAO 法-Linear Combination of Atomic Orbital Method-がある。後者では、一電子波動関数は原子基底関数 $\chi_i(\mathbf{r}_1)$ を用いて

$$\phi_k(\mathbf{r}_1) = \sum_i c_{ik} \chi_i(\mathbf{r}_1) \quad (1-142)$$

と表される。ここで、係数 c_{ik} を決めれば分子軌道が決定できる。(1-141)式の左から $\chi_i(\mathbf{r}_1)$ をかけて積分すると

$$\sum_j c_{jk} \int \chi_i^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_k \sum_j c_{jk} \int \chi_i^*(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (1-143)$$

となる。ここで

$$H_{ji} = \int \chi_i^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1, \quad S_{ji} = \int \chi_i^*(\mathbf{r}_1) \chi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \quad (1-144)$$

とおくと、

$$(H - \varepsilon S)C = 0 \quad (1-145)$$

の永年方程式を解くことで係数行列 C によって分子軌道が、固有値 ε によって軌道エネルギーが決まる。この方程式は、変分原理によって得られたので、一電子ハミルトニアン近似と LCAO 近似のもとで全電子エネルギーが最小になる軌道が求まったことになる。

さて、X α ポテンシャルを用いた分子軌道法としては K. H. Johnson, F. C. Smith, Jr.らによる MS(multiple scattering -多重散乱-)X α 法(あるいは、scattered wave, SW 法)[J2; J3]および、Ellis, Adachi らによる DV(discrete variational)-X α 法が広く用いられている。以下では、DV-X α 法について述べる。

DV-X α 法でもやはり、分子軌道は LCAO で表される。基底関数としては、解析的に積分可能な Slater 型軌道(STO)や Gauss 関数型軌道(GTO)が良く用いられているが、これらの関数は単体では最適な原子基底関数とは異なる。DV-X α 法では数値的に積分を行うため、これらの解析的な関数を持つ軌道に制限されずに最適な原子基底関数を使えるという特徴がある。この方法では、任意の空間の点(discrete point)で変分原理

$$h(\mathbf{r}_1)\phi_k(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}_1) \quad (1-146)$$

が成り立つということに基づいているため、'discrete variational'法と呼ばれる。まず、3次元空間に幾つかのサンプル点を選び、その各点で式(1-146)が成り立つことから、その点での原子軌道やポテンシャルの値を求め、各点の重みをかけて全サンプル点について和をとる。つまり、

$$H_{ij} = \sum_k \omega(\mathbf{r}_k) \chi_i^*(\mathbf{r}_k) h(\mathbf{r}_k) \chi_j(\mathbf{r}_k) \quad (1-147)$$

$$S_{ij} = \sum_k \omega(\mathbf{r}_k) \chi_i^*(\mathbf{r}_k) \chi_j(\mathbf{r}_k) \quad (1-148)$$

として計算に必要な行列要素を計算する。ここで、 $\omega(\mathbf{r}_k)$ はサンプル点 $\mathbf{r}_k$ における重みである。さて、行列要素を計算するには、

$$-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \int \rho(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - 3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho_\uparrow(\mathbf{r}_1) \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (1-149)$$

の各項を計算できれば良い。基底関数として実際の原子軌道、つまり、原子 v についての Shrödinger 方程式

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^v(r)\right]\chi_i^v(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^v \chi_i^v(\mathbf{r}) \quad (1-150)$$

の Self-consistent 解を用いると、(1-149)式の第1項は

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \chi_i^v(\mathbf{r}) = [\varepsilon_i^v - V^v(\mathbf{r})]\chi_i^v(\mathbf{r}) \quad (1-151)$$

で置き換えることができる。これから、 H_{ij} を次式として計算できる。

$$H_{ij} = \sum_k \omega_k(\mathbf{r}_k) \chi_i^v * (\mathbf{r}_v) [\varepsilon_j^v - V^\mu(r_\mu) + V(\mathbf{r})] \chi_j^\mu(\mathbf{r}_\mu) \quad (1-152)$$

ここで、軌道*i*は原子*v*、軌道*j*は原子*μ*に属する。 $\mathbf{r}_v$ 、 $\mathbf{r}_\mu$ は*v*および*μ*の原子核位置から見た $\mathbf{r}_k$ の座標である。 V^μ は原子*μ*のポテンシャル、 V は分子のポテンシャルである。

DV-X α 法では実際に H_{ij} 、 S_{ij} を求めるために、擬似乱数を利用して3次元積分を行う。具体的には $(\sqrt{2}k, \sqrt{3}k, \sqrt{5}k)$ で $k=1, 2, 3, \dots, N$ として、小数部分のみを取り出して擬似乱数系列 (a_k, b_k, c_k) を作る。この時、極座標での体積積分は

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty G(r_A, \theta_A, \phi_A) r_A^2 \sin(\theta_A) dr_A d\theta_A d\phi_A \quad (1-153)$$

$$\cos(\theta_A) = 2b - 1$$

$$\phi_A = 2\pi c$$

$$a = \frac{\beta r_A + \log\{1 + \exp(\beta R_0)\} - \log\{\exp(\beta r_A) + \exp(\beta R_0)\}}{\log\{1 + \exp(\beta R_0)\}} \quad (1-154)$$

から、

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty G(r_A, \theta_A, \phi_A) 4\pi r_A^2 \left(\frac{dr_A}{da}\right) da db dc \quad (1-155)$$

として積分を行うことが出来る。

実際の計算においては、クラスターに2000-10000点程度のサンプル点を用いて、1原子当たり、数百～数千点のサンプル点で積分を行う。この積分点は通常の3次元空間積分法と比較すると非常に少ないのであるが、実際にはこの程度の積分点で1電子軌道エネルギー値は約0.1eV以下の精度で求めることができる。このように、DV法では比較的少ない積分点数でも十分な積分精度が得られる。これは、一般の数値積分法では満たされない、次のような理由による。関数 $f(x)$ が演算子 $Q(x)$ の固有関数である場合、つまり、

$$Q(x)f(x) = qf(x) \quad (1-156)$$

を満たしている場合には、

$$\int f(x)Q(x)f(x)dx = q \sum f(x)f(x) \quad (1-157)$$

となり、

$$q = \frac{\int f(x)Q(x)f(x)dx}{\sum f(x)f(x)} \quad (1-158)$$

となるが、右辺が正確な $Q(x)$ の固有値であることに注意すると、 $f(x)$ が正確な固有関数である場合は、原理的にはたった一点だけでの積分でも正しい q 値を得ることができるとわかる。同様にDV-X α 法では、LCAO近似の各原子軌道が原子核付近で固有関数になっているため、積分精度が向上し、数百点の積分点で精度の高い固有値を得ることが出来る。しかしながら、力や双極子モーメントなどの計算では、原子基底がそれらの演算子の固有関数になっていないため、同程度のサンプル点では積分精度が上がらず、このことがDV-X α 法で全エネルギーを十分な精度で計算できない一因ともなっている。

1-4-2-5 密度汎関数法

Hartree-Fock 法では、Coulomb 相互作用の計算は電子の数 N の 2 乗、全エネルギーは N^4 に比例して計算量が増える。一方、 $X\alpha$ 法のような密度汎関数法では Coulomb 相互作用は N 、全エネルギーも N^2 に比例して計算量が増えるに過ぎない。そのため、計算量の大幅な軽減という意味でのアドバンテージが大きい。それとは別に、Hartree-Fock 近似では無限系の金属の電子状態を求める場合、フェルミ準位における状態密度を 0 と計算し、その結果、金属の伝導度を 0 と見積もってしまうという欠点がある。この問題は金属のように励起エネルギーが 0 の場合は、多くの Slater 行列式を考慮して電子間の相関効果（多電子配置効果: configuration interaction -CI-）を取り入れる必要があることを示している。しかしながら、CI 法では考えられるすべての電子配置をとりこんで計算する必要がある、電子・軌道数が増えるに従い、計算量が莫大になる。これらの問題の解決方法の一つとして、多電子配置の効果をポテンシャルに押し付けて繰り込んだハミルトニアンを導入するという、密度汎関数法の考え方が発展してきた。

密度汎関数法は系の基底状態の全エネルギーを電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数として表すことが出来ると言う数学的定理に基づいている。つまり、運動エネルギーや交換相互作用を電子密度の関数として表現できれば基底状態が求まることになる[G5]。

$$T[\rho] = c_0 \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} \quad (1-159)$$

$$c_0 = 2.871234$$

しかしながら、原子・分子のような系では運動エネルギーについて精度の良い汎関数形を求めることは困難である。そのため、運動エネルギーは演算子のまま残し、有効一電子ポテンシャル中の一体問題にすり替えた Schrödinger 方程式(Kohn-Sham 程式)を解く方法が提案された。この方法では系の凝集エネルギーや磁気モーメントが数%以下、結晶の格子定数や固体表面上への吸着原子間距離が 0.5%以下の精度で求められることが知られている[J2; J4; J5; S10; S11]。特に固体中では、電子の数が非常に多くなり、密度汎関数法の精度がよくなる。しかしながら、励起状態の縮重した多重項状態をどのように密度汎関数で記述し、どの程度の精度で結果が得られるかは現在、発展模索中であり、今後の問題として残されている。

前述の $X\alpha$ 法もポテンシャルが

$$V_{xc} = -3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}} = -0.04923725 (\rho(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}} \quad (\alpha = 0.7) \quad (1-160)$$

として表されることから、局所密度汎関数法の一つであると考えられる。他にも Hedin、Lundqvist らは自由電子の相関エネルギーを計算し、

$$V_{corr} = -0.0255 \log \left(1 + 33.8537671 \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \right) \quad (1-161)$$

を、Gunnarsson は

$$V_{corr} = -0.03329334 \log \left(1 + 18.37671 \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \right) \quad (1-162)$$

を理論的に得ている。しかしながら、LDA では(a)半導体や絶縁体のバンドギャップが実験値の約半分にしかならない (b)鉄の常温常圧での安定状態は体心立方構造で強磁性であるのにも関わらず、LDA では面心立方構造で非磁性(あるいは弱い反強磁性)になってしまうなどの問題点が指摘されている。こうした例は 3d 元素を含む化合物の幾つかについても知られており、3d 状態が空間的に局在しているための強い電子相関の効果が LDA では十分には考慮されていないことによると考えられている。 $X\alpha$, Kohn-Sham, Wigner, Gunnarsson-Lundqvist の方法では、電荷密度が無限遠方で指数関数的に減衰する性質を持つので、全ポテンシャルも指数関数的に小さくなる。実際には一電子ポテンシャルは $r \rightarrow \infty$ で $-1/r$ になるべきである。つまり、これら局所密度汎関数法では自らの電子との相互作用(self-interaction)が入ってしまっていることを意味している。これを完全に消し去った密度汎関数を作るこ

とは困難であるが、その解決法として(a)非局所密度理論[G6] (b)密度勾配展開法[B11] (c)自己相互作用(self-interaction correction -SIC-)補正[S12]などが考えられている。Becke や Perdew-Wang らにより提案された密度勾配展開法[B6; B7; B8]では場所 r の関数 $\rho(r)$ だけではなく、その勾配 $\nabla\rho(r)$ を含み、 $r \rightarrow \infty$ で $1/r$ になる交換相互作用を用いる。Becke の方法では、交換ポテンシャルエネルギーは

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} - b \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6bx_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} dv + E_X^{NL}$$

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}}, \quad b = 0.0042a.u. \quad (1-163)$$

と与えられる。

非局所密度汎関数は種々の分子に適応され、重い原子・分子にはやや問題があるようであるが、大部分の分子で計算結果が改良されることが分かっている。

1-4-2-6 密度汎関数法と Hartree-Fock 近似の比較

Hartree-Fock 法では Koopmans の定理[K10]によって、1 電子軌道エネルギーは i 番目の電子軌道から電子 1 個を抜き取るエネルギーに等しい。また、 i 番目の軌道から j 番目の軌道への励起エネルギーには、 $\epsilon_j - \epsilon_i$ だけではなく、電子配置変化による電子・正孔相互作用が働く。ところが、実際にはさらに、電子配置変化に対して、他の電子配置やそれらの軌道の形も変化する(軌道緩和)ため、エネルギー値もずれる。

それに対して、密度汎関数法による 1 電子軌道エネルギー ϵ_i は Janak の定理[J6]により

$$\epsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} \quad (1-164)$$

が成り立つ。従って、1 電子軌道エネルギーは、1 電子を取り去る、あるいは付け加えるエネルギーとは異なることになる。

この意味で、密度汎関数法と Hartree-Fock 法での軌道エネルギーの意味が異なり、また、軌道緩和の意味も異なることになる。[S13]

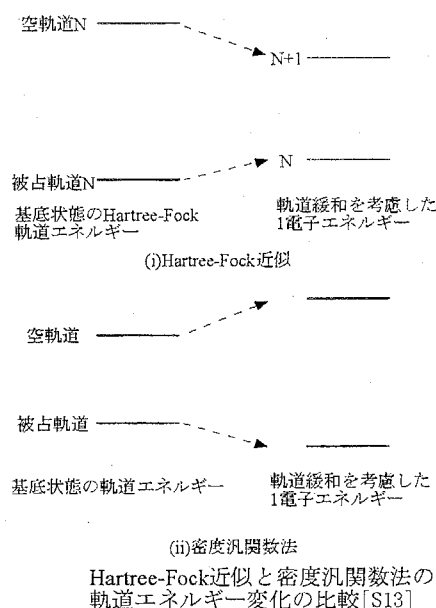
Hartree-Fock 法では、詰まった軌道に対して電子を 1 個取り去ると、 $N-1$ 電子系になることに対して軌道が変化し、全エネルギーが、軌道緩和を考慮しない時の全エネルギーに対して、より下がる。従って、1 電子軌道エネルギーはエネルギーの高い方にシフトする。また、開いた軌道に対して、電子を 1 個付け加えると、 $N+1$ 電子系に対して軌道が変化し、全エネルギーが軌道緩和を考慮しない時の全エネルギーに対して、より下がる。従って、1 電子軌道エネルギーはエネルギーの低い方にシフトする。

それに対して、密度汎関数法では、詰まった軌道から電子を 1 個取り去るエネルギー(空いた軌道に電子を 1 個付け加えるエネルギー)は始状態・終状態の平均電子配置での、1 電子エネルギーにほぼ等しいことが知られている。そこで、詰まった軌道エネルギーは低い方に、空いた軌道エネルギーは高い方にシフトする。そのため、終状態の軌道緩和を考慮すると、空いた軌道と詰まった軌道のエネルギー差は Hartree-Fock 近似では狭まり、密度汎関数法では広がる。別の表現を使えば、基底状態でのバンドギャップは密度汎関数法では小さく、Hartree-Fock 法では大きく見積もることになる。

1-4-3 分子軌道計算手法の種類

1-4-3-1 分子軌道計算

ここまで見てきたように、分子軌道計算は各種の近似、特に密度汎関数近似の開発と計算機能力の向上に伴って飛躍的に発展した。それと共に単純な原子・分子から結晶、表面・界面、あるいは



より複雑な系が計算の対象となってきた。

1-4-3-2 バンド計算法

分子とは異なり、結晶の電子構造を精確に記述するためには $\sim 10^{23}$ 個の原子を考慮する必要がある。しかしながら、このような大きな系の計算は現実的には不可能である。

F.Bloch は結晶のように周期性のあるポテンシャルに対する Schrödinger 方程式の解は Bloch の定理を満たさなければならないことを示した。つまり、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

を満たす波動関数のみが結晶の波動関数となれる(Bloch 関数)。ここで、 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は $\mathbf{T}$ を結晶の並進ベクトルとして、 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$ を満たす関数であり、結晶と同じ周期性を持つ。 $\mathbf{k}$ は任意のベクトルで、Bloch の波数ベクトルと呼ばれ、結晶内の電子の結晶運動量を表す量である。この定理によって、結晶の電子状態の計算は、ごく少数の $\mathbf{k}$ の組それぞれに対して結晶格子中の原子だけを含む分子軌道-結晶軌道-を計算する問題に還元することができ、1960 年代には密度汎関数法の発展と相まって、バンド計算手法が飛躍的に発展した。

Bloch の定理を満たす関数の一つに平面波があるが、平面波のみでは原子核付近で急激に変わる波動関数を表現するためには途方もなく多くの数の平面波が必要となる。Herring(1940)が発展させた直交平面波(Orthogonalized Plane Wave -OPW-)法では、原子核付近の各波動関数に直交させた平面波基底を用いることで、計算に必要な波動関数の数を大幅に減らすことに成功した。OPW 法は主に F. Herman とその共同研究者によって発展された[H9]。M. L. Cohen は擬ポテンシャルを3個程度のごく少数のパラメータを使って経験的擬ポテンシャルを表し、パラメータを光学スペクトルを再現するように調整した。この方法によって Chelikowsky と Cohen がダイヤモンド構造と閃亜鉛鉱構造を持つ11種類の半導体のバンド構造を計算した[C4]。

分子軌道計算において、Hartree-Fock 近似、又は $X\alpha$ 法を用いたとしても、計算は複雑で時間やコストがかかる。そのため、LCAO の形式で、必要な行列要素は実験的・試行錯誤的に求める・経験・半経験的手法-が用いられる。Hoffmann の拡張 Hückel 近似[H10]は経験パラメータを用い、近接原子との間の相互作用のみを考慮すると言った大胆な近似をすることで、分子の電子状態を計算する方法である。これらの方法によって特定の原子を含む分子については、良い結果が得られ、分子設計や、スペクトル解析などに応用されている。この方法は Blyholder, Coulson[B12]や Gilbert[G7]が行っているが、

$$\langle \beta | H | \alpha \rangle = GS_{\beta\alpha} \frac{\epsilon_{\alpha} + \epsilon_{\beta}}{2}$$

として、重い分子の諸性質に合うように尺度因子 G (通常 1.75)を導入し、また、エネルギーを α と β が対称になるように平均をとっている。拡張 Hückel 近似やそれから派生した CNDO 法などは、理論化学においてかなりの成功を収めてきた。

Slater は同様の近似を固体の問題に導入する方法-tight binding method-を提案した[S1]。また、Harrison は行列要素 V_{nm} を半経験的に求めることにより計算を大幅に単純化する方法を検討した。彼の最初の試み[H1]では、Phillips[P5]に倣って誘電率の実験値から主要な行列要素 V_2 を求め、 V_2 は物質が変わるとともに原子間距離 d の2乗に反比例することを見出した[H2, H3, P1]。次の試み[H11]では、後で触れる共有性固体の光学的反射率の主なピークを主要行列要素の基準としてとったが、これから V_2 は物質が変わるとともに原子間距離 d の2乗に極めて正確に反比例することが発見された。Patelides らの価電子バンドの研究[P6]では、それと光学的反射のピークから決定した V_2 とを組み合わせて、共有性固体の完全な原子間行列要素の組が得られたが、これらも物質が変わるとともにほぼ d^2 に比例して変化することが分かった。この理由に関しては Froyen と Harrison[F5]による共有性固体のバンドの研究で明らかにされた。つまり、LCAO バンドと自由電子バンドの両極限で得た特定のエネルギー差を等しいと置くことにより、すべての原子間行列要素に対して、この d^2 依存性を持った公式

$$V_{ll'm} = \frac{\eta_{ll'm} \hbar^2}{md^2}$$

が導かれた。ここで d は原子核間距離である。 $\hbar^2/m = 7.62 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^2$ であり、例えば、 $\eta_{ll'm}$ は単純立方構造で $-\pi^2/8 = -1.23$ 、四面体型構造で $-9\pi^2/64 = -1.39$ となる。実際の計算では、両者の差を小さいとして、例えば調整値を -1.40 として使われる。このような係数としては、上記の[F5]、Harrison[H12]、Chadi と Cohen[C5] などがある。また、軌道エネルギーの値は Herman and Skillman[H7] などから入手できる。あるいは、Fischer[F6] による Hartree-Fock の値もある。このような原子間行列要素 $V_{ll'm}$ と、Slater と Koster[S2] によって与えられたいわゆる Slater-Koster 表によって、任意の配置の原子間の行列要素を $V_{ll'm}$ を 2 中心パラメータと 2 原子間の方向余弦ベクトルから計算できる。さらに、 f 軌道まで含めた表は Sharna[S8] によって与えられている。このようにして、原子間行列要素を比較的少数の経験パラメータを用いて計算することにより、簡単な計算で、大規模系・複雑系の電子構造を計算することが可能になった。

1-4-3-3 クラスタ計算

1960 年代には密度汎関数法によって周期性を持った無限系固体のバンド計算が主流になったが、1970 年代中頃になると、実験・観測技術の進歩に伴い固体の内部だけでなく、表面の特性を利用したデバイスの開発・研究が盛んになり、表面の電子状態の計算も多く行われるようになった。当初、表面の垂直方向に周期性が無いために従来のバンド計算法が使えず、半経験的なパラメータによる定性的な計算が多かった。しかし、スーパーセル法のように、表面垂直方向に周期性をいれ、格子単位を長く取るといった方法で表面の計算も行われた。しかしながら、計算時間がかかることや、単位格子が小さい時にはセル間の相互作用が加わると行った欠点がある。同様な事情が、セラミックス粒界のような界面や、結晶中の不純物の電子状態を計算しようとする際にも問題になる。

このようなバンド計算、スーパーセル法の欠点を避けるため、固体中から一部を切り出したクラスタを計算対象とする方法で、多くの物質の電子状態が計算されるようになった。クラスタ法で得られた電子状態に適当な幅をつけたものがバンド計算による状態密度のよい近似になることが知られているが、クラスタを切り出すため、周囲原子との結合が無くなり、ダングリングボンドが作られることになるため、クラスタの選び方に工夫が必要になる。特に、Si やダイヤモンドなどでは、ダングリングボンドを H 原子でターミネーションする必要があることが知られている。あるいは、クラスタ周囲を結晶の環境に置き換えて静電ポテンシャルを考慮したり、分子軌道計算に含めない原子を電子密度分布の形で置き換えるなどの工夫もされている。クラスタ計算によるアプローチの例としては、Johnson, Peppe[J7] が AlO_6^{2-} に Fe, Ni, Cu, Ag を付着させたクラスタについて MS-X α 計算を行い、 Al_2O_3 と遷移金属の接合性について報告している。このような計算例は Al_2O_3 ・遷移金属系[A3; N4]のみならず SiC・金属系[A4; L3]でも行われている。ただし、クラスタ法では現実の系の中のごく少数の限られた原子だけを抜き出しているため、モデルがどの程度妥当であるかは問題が残る。同様に界面の効果を取り込む方法としては、Yamamoto, Kohyama らによって 2 次元周期性を考慮した tight-binding バンド計算によるアプローチがなされており、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 面上に Nb を積層させたモデルの電子構造が計算されている[Y2; K11]。

1-4-3-4 各種分子軌道計算法のまとめ

以上のように、バンド計算、クラスタ計算にはそれぞれ短所と長所の両面を兼ね備えており、目的に応じて使い分ける必要がある。例えば、クラスタ計算は局所的な性質、例えば吸着量の少ない初期吸着状態の研究、バンド計算は周期的な吸着状態やグローバルな、例えば電気伝導など、の性質を研究するために適しているといえよう。一方で、クラスタ計算はダングリングボンドやクラスタモデルの影響などが計算の信頼性を大きく左右すること、バンド計算法では欠陥、界面などを扱うことが困難などの特性を理解する必要がある。

1-4-4 基底関数

これまで述べてきた分子軌道法では、基底関数として原子の波動関数を用い、LCAO によって分子軌道を表している。他にも分子軌道法では平面波型関数(PTO)、Slater 型原子軌道関数(STO)、Gauss 型原子軌道関数(GTO)、数値型軌道関数(NTO)などが基底関数として用いられる。良く使われる基底を table.1-1 にまとめておく。

平面波は自由電子の波動関数でもあり、Bloch の定理も満たすことから、当初、平面波法として金属のバンド計算に用いられた。しかしながら、この場合には原子殻付近で波動関数が急激に変化するため、内殻から価電子まですべての軌道を精度良く記述するためには、波動ベクトル G の展開数は膨大な数を必要とする。そこで、内殻の原子軌道と直交する平面波(orthogonalized plane wave -OPW-)を基底とする OPW 法が開発された[H13]。この方法では、価電子帯の基底関数は内殻と最初から直交しているため、基底関数として価電子軌道のみを使うことができ、内殻部分を擬ポテンシャルとしてとりこむ擬ポテンシャル(pseudo-potential)法へと発展した。しかしながら、波動関数が平面波に近い半導体などの計算には有効であるが、 d 軌道を考慮する必要がある遷移金属などの系ではやはり G の展開数が莫大になる欠点がある。

他方で、空間を原子内球とその他の部分に分離して考え、原子球内では原子の波動関数を用いてセル間で連続に波動関数が繋がる条件から電子構造を計算する、セル法[W5]を起源とする手法がある。バンド計算における APW, KKR, LMTO 法、分子における MS(Multiple-Scattering)-X α 法などがこの流れをくんでおり、当初は原子球内で原子のポテンシャル、原子球外ではポテンシャル 0 とする muffin-tin ポテンシャルを用いていたが、最近では原子球外も精確なポテンシャルを用いる FLAPW, FLMTO 法が開発されている。

本研究で用いる DV-X α 法などは LCAO 法を採用しており、原子軌道が基底関数となっている。原子軌道を基底とする場合にも、DV-X α 法のように原子の波動関数を直接解いて得た数値型軌道関数(NTO)、Slater 型関数 $\exp(-ar)r^n$ で原子軌道を展開した STO 基底、Gauss 型関数 $\exp(-ar^2)r^n$ で展開した GTO などが用いられている。原子軌道を基底として用いる場合、原子核の付近では基底関数が実際の原子軌道関数に近いので、平面波等の他の基底関数よりも収束が早い。しかしながら、多中心積分が解析的に求められないという困難があった。Ellis[E2]が開発した DV-X α 法では 3 次元空間積分の積分点を、波動関数が急激に変化する原子核付近に密に分布する擬似乱数積分を取り入れることでこの問題点を解決した。DV-X α 法では 1 電子エネルギーが 0.1eV の精度で効率良く計算することが出来る。しかしながら、全エネルギーを計算するには精度が十分でなく、分子の安定性などの議論をするのは困難であった。T. Ziegler[Z1]は可能な限り解析的に分子積分を求め、できない部分を乱数積分を行った。また、誤差が相殺されるように結合エネルギーのみを計算する工夫をして計算精度を上げ、多くの分子の安定構造を計算できるようにした。また、Boys[B13]は GTO 基底を用いて積分計算が解析的に行えることを示し、以来、GTO 基底関数が広く用いられるようになった。

1-4-5 その他の分子軌道計算法

主な分子軌道計算法を table1-2 に示す[F7]。

1-5 材料科学における計算機シミュレーションの長所と問題点

計算機シミュレーションを行うことによって、(a)直接観測できない空間・時間領域の現象をコンピュータ画面上に視覚化することができる (b)単純化したモデルでシミュレーションすることにより、現象に本質的な部分を抜き出すことができる (c)直接観測できない現象についても、原子や電子の動きを調べることができるため、機構の解明に役立つ (d)理論・実験の詳細な数値計算を行うことによって基礎理論の妥当性、信頼性を検証できる (e)簡単なモデルに基づくシミュレーションにより材料開発・改良の指針について手掛かりがつかめる (f)複雑な物理現象の視覚的イメージから現象の物理的本質を洞察する事が出来る (g)仮想的な条件、あるいは実験的に困難な条件でのシミュレーションを行うことにより、実際に実験するよりも効率的に実験条件を決定できる などの利点がある。このような利点から、従来の理論・実験では困難であった領域の研究に有効であり、また、現実に近いモデルを取り扱えることから、理論と実験の中間領域を埋め、両者を融合する役割も持っている。

先に述べた様に、特にセラミックスのような無機材料においては、物性などがその微構造に大きく影響を受けるため、シミュレーション手法も完全結晶のみならず、粒界、表面、欠陥を含む系でも応用可能であることが要求される。これまで、界面の格子緩和計算では、Duffy らによって、NiO の対称傾角粒界、ねじり粒界のシミュレーションが行われている[D4; D5]。また、原子空孔や不純物イオンの粒界での形成エネルギーも統計熱力学的に解析されている[D6]。格子緩和計算では、計算の始状態が緩和構造に大きな影響を与えるため、有限温度での粒界モデルのシミュレーションでは、これらのような準静的な緩和計算よりも、分子動力学計算が行われることが望ましい。Chen らは NaCl について $\Sigma=5$ 粒界の分子動力学計算を行った[C1]。他にも、完全共有結合性の Si の粒界について、tight binding 法による格子緩和計算[K1; K12]による研究が行われている。イオン結合と共有結合の中間的な SiC についても、tight binding 法によって[K2]、同種原子同士の共有結合と静電反発エネルギーの効果をとりいれて粒界構造を再現することに成功している。しかしながら、これらの tight binding 法ではまず、経験パラメータを決定する必要がある、この経験パラメータの決定が計算結果を大きく左右するという問題がある。

これまで述べてきたことから、無機材料に計算機シミュレーション技術を応用するためには

1. 従来、計算機シミュレーションではほとんど扱われなかった誘電特性・圧電特性などの物性を電子論・原子論的に計算する手法の開発。
2. 経験・半経験的手法において必要な経験パラメータ・ポテンシャルの汎用的かつ有効な決定手続きの開発。第一原理に基づいて決められるのが望ましい。
3. 非経験的・第一原理的手法においてはいまだに適用可能な系の種類・大きさに厳しい制限がある。
非経験的手法自体の改良と共に、非経験的手法との連携・融合によって、複雑な構造を持つ系に対しても適用可能な手法の開発。

などが必要である。本研究ではこのような問題点の克服を課題として、1-1-2 節で述べた方針で研究を行った。

最後に計算材料学についての参考文献を付録にあげておく。

参考文献

- [A1] B. J. Alder and T. F. Weinwright; J. Chem. Phys., 27(1957)1208
- [A2] H. C. Anderson; J. Chem. Phys., 72[4](1980)2384-2393
- [A3] A. B. Anderson, Ch. Ravimohan and S. P. Mehandru; Surf. Sci. 183 (1987)438
- [A4] A. B. Anderson and Ch. Ravimohan; Phys. Rev. B, 38(1988)974
- [B1] G. B. Bachelet, D. R. Hamman and M. Schluter; Phys. Rev., B26(1981)4199
- [B2] D. Beeman; J. Comput. Phys., 20(1976)130
- [B3] H. J. C. Berendsen and W. F. Van Gunsteren; *Proceeding, Enrico Fermi School on Molecular Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems*, (ed. G. Ciccotti and G. Hoover, North Holland, 1986), p.43
- [B4] N. Bernardes; Phys. Rev., 112(1958)1534
- [B5] A. Ben-Naim, F. H. Stillinger, *Structure and Transport Processes in Water and Aqueous Solutions*, (ed. R. A. Horne, Wiley-Interscience, 1972), p.295
- [B6] A. D. Becke; Int. J. Quantum Chem., 23(1983)1915
- [B7] A. D. Becke; J. Chem. Phys., 84(1986)4524; 85(1986)7184
- [B8] A. D. Becke; Phys. Rev. A, 38(1988)3098; J. Chem. Phys., 96(1992)2155
- [B9] F. Bloch; Z. Physik, 52(1928)555
- [B10] L. Brillouin; Compt. Rend., 191(1930)198; J. Phys. Radium, 1(1930)377
- [B11] P. Bagno, O. Jepsen and O. Gunnarsson; Phys. Rev. B, 40(1989)1997
- [B12] G. Blyholder and C. A. Coulson; Theor. Chem. Acta, 10(1968)316
- [B13] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. Lond. A, 200(1950)542
- [C1] R. Car and M. Parrinello; Phys. Rev. Lett. 55(1985)2471
- [C2] C. R. A. Catlow and R. James; Phys. Rev. B, 25(1982)1006
- [C3] Howard Coker; J. Phys. Chem., 87(1983)2512-2525
- [C4] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen; Phys. Rev. B, 14(1976)556
- [C5] D. J. Chadi and M. L. Cohen; Phys. Status Solidi B, 68(1975)405
- [C6] L. Q. Chen and G. Kalonji; Phil. Mag. A, 66(1992)11
- [D1] M. Dixon and M. J. Gillan; J. Phys. C 11 (1978) L 165;
- [D2] B. W. Dodson; Phys. Rev. B, 35 (1987)2795
- [D3] B. Delley, D. E. Ellis; J. Chem. Phys., 76(1982)1949
- [D4] D. M. Duffy and P. W. Tasker; Phil. Mag. A, 47(1983)817
- [D5] D. M. Duffy; J. Phys. C, 19(1986)4393
- [D6] D. M. Duffy and P. W. Tasker; Phil. Mag. A, 50(1984)155
- [E1] P. P. Ewald; Ann. Physik, 64(1921)253
- [E2] D. E. Ellis and G. S. Painter; Phys. Rev. B, 2(1970)2887
- [F1] F. G. Fumi and M. P. Tosi; J. Phys. Chem. Solids, 25(1964)31
- [F2] M. P. Tosi and F. G. Fumi; J. Phys. Chem. Solids, 25(1964)45
- [F3] A. Fukumoto, A. Ueda and Y. Hiwatari; J. Phys. Soc. Jpn., 51(1982)3966
- [F4] K. Fukuda, I. Fujii and R. Kitoh; Acta Cryst., B49(1993)781
- [F5] S. Froyen and W. A. Harrison; Phys. Rev. B, 20(1979)2420
- [F6] C. F. Fischer; At. Data, 4(1972)301
- [F7] フロンティアセラミックス研究会: フロンティアセラミックスの研究 -機能フロンティアの2次元設計-, (フロンティアセラミックス研究会, 1994)
- [G1] Gaussain 94/DFT: Gaussian, Inc., Pittsburg, 1994
- [G2] Gaussian 80: Quantum Chemistry Program Exchange(QCPE) program No. 525
- [G3] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram and G. H. Vineyard; Phys. Rev., 120(1960)1229
- [G4] R. Gasper; Acta Phys. Akad. Sci. Hung., 3(1954)263
- [G5] R. G. Gordon and Y. S. Kim; J. Chem. Phys., 56(1972)3122
- [G6] O. Gunnarsson and R. O. Jones; Physica Scripta, 21(1980)394
- [G7] T. L. Gilbert, T. L. *Sigma Molecular Orbital Theory*, (Sinanoglu, O., and Wiberg, K. B., eds., Yale University Press, New Haven, 1970), p.244
- [H1] D. R. Hamman, M. Schluter and C. Chiang; Phys. Rev. Lett., 43(1979)1494
- [H2] Walter Ashley Harrison; *Electronic Structure and the Properties of Solids The Physics of the Chemical*

Bond, (W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980), 邦訳「固体の電子構造と物性 - 化学結合の物理 -」(現代工学社, 1983)

- [H3] J. H. Harding and A. H. Harker: *Philos. Magazine B*, 51[2](1985)119
[H4] R. W. Hockney: *Methods Comput. Phys.*, 9(1970)135
[H5] 平尾一之・河村雄行: *パソコンによる材料設計*, (裳華房, 1994)
[H6] D. R. Hartree: *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24(1928)89, 111, 426
[H7] Frank Herman and Sherwood Skillman: *Atomic Structure Calculations*, (Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1963)
[H8] P. Hohenberg and W. Kohn: *Phys. Rev. B*, 136(1964)864
[H9] C. Herring: *Phys. Rev.*, 57(1940)1169
[H10] R. Hoffmann: *J. Chem. Phys.*, 39(1963)1397
[H11] W. A. Harrison and S. Ciraci: *Phys. Rev. B*, 10(1974)1516
[H12] W. A. Harrison: *Bull. Am. Phys. Soc.*, 21(1976)1315
[H13] C. Herring: *Phys. Rev.* 57(1940)1169
[I1] J. Ihm, A. Zunger and M. L. Cohen: *J. Phys. C* 12(1979)4409
[J1] W. L. Jorgensen: *J. Am. Chem. Soc.*, 103(1981)335
[J2] K. H. Johnson: *J. Chem. Phys.*, 45(1966)3085
[J3] K. H. Johnson and F. C. Smith: *Phys. Rev. Lett.*, 24(1970)139
[J4] K. H. Johnson and F. C. Smith: *Phys. Rev. B*, 5(1972)831
[J5] K. H. Johnson: *Adv. Quant. Chem.*, 7(1973)143
[J6] J. F. Janak: *Phys. Rev. B*, 18(1978)7165
[J7] K. H. Johnson and S. V. Pepper: *J. Appl. Phys.* 53(1982)6634
[K1] M. Kohyama and R. Yamamoto: *Phys. Rev. B*, 49(1994)17102; 50(1994)8502
[K2] M. Kohyama et al.: *J. Phys.: Condens. Matter* 2 (1990)7809; 3(1991)7555
[K3] 香山正憲、*NCPP法およびCG法のノート*, 私信
[K4] Y. Kaneko and A. Ueda: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 57(1988)3064
[K5] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics* 2nd ed., (Wiley)Appendix A
[E1] P. P. Ewald: *Ann. Physik* 64(1921)253;
[K6] 木原太郎: *分子間力*, (岩波書店, 1976), p.80
[K7] C. L. Kong: *J. Chem. Phys.*, 1(1933)270
[K8] K. Kitaura and K. Morokuma: *Int. J. Quantum Chem.*, 10(1976)325
[K9] W. Kohn and L. J. Sham: *Phys. Rev. A*, 140(1965)1133
[K10] T. Koopmans: *Physica*, 1(1933)104
[K11] M. Kohyama, Y. Ebata, S. Kose, M. Kinoshita and R. Yamamoto: *J. Physique* 51(1990)C1-861
[K12] 香山正憲、山本良一: *応用物理*, 59(1990)1648
[L1] F. London: *Z. Phys.*, 63(1930)245
[L2] R. Latter: *Phys. Rev.*, 99(1955)510
[L3] S. Li, R. J. Arsenault and P. Jena: *J. Appl. Phys.* 64(1988)6246
[M1] MOPAC 93: FUJITSU LIMITED, Tokyo, 1993
[M2] Y. Matsui and K. Kawamura: *Nature*, 285(1980)648
[M3] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller: *J. Chem. Phys.*, 21[6](1953)1087-1092
[M4] Masanori Matsui, Masaki Akaogi and Takeo Matsumoto: *Phys. Chem. Minerals*, 14(1987)101
[M5] Masanori Matsui: *Phys. Chem. Minerals*, 16(1988)234
[M6] Masanori Matsui: *J. Chem. Phys.*, 91[1](1989)489
[M7] Masanori Matsui and Masaki Akaogi: *Molecular Simulation*, 6(1991)239
[M8] J. E. Mayer: *J. Chem. Phys.*, 1(1933)270
[M9] O. Matsuoka, E. Clementi and E. Yoshimine: *J. Chem. Phys.*, 64(1984)1351
[N1] S. Nose: *J. Chem. Phys.*, 81[1](1984)511
[N2] S. Nose and M. L. Klein: *Mole. Phys.*, 52(1984)255
[N3] 能勢修一: *温度・圧力一定条件の分子動力学法*, 田中実・山本良一編、*計算物理学と計算化学*, (海文堂, 1988), p.25
[N4] K. Nath and A. B. Anderson: *Phys. Rev. B*, 39(1989)1013
[O1] 小口多美夫、佐々木泰造: *固体物理*, 25(1990)857

- [P1] W. E. Pickett; *Comp. Phys. Rep.* 9(1989)115
- [P2] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos; *Rev. Mod. Phys.*, 64(1992)1045
- [P3] M. Parrinello and A. Rahman; *Phys. Rev. Lett. A*, 45[14](1980)1196
- [P4] M. Parrinello and A. Rahman; *J. Appl. Phys.*, 52[12] (1981)7182
- [P5] J. C. Phillips; *Rev. Mod. Phys.*, 42(1970)317
- [P6] S. T. Patelides and W. A. Harrison; *Phys. Rev. B*, 11(1975)3006
- [R1] A. Rahman; *Phys. Rev. A*, 136(1964)405
- [R2] A. Rahman and F. H. Stillinger; *J. Chem. Phys.*, 57(1972)1281
- [R3] A. Rahman and F. H. Stillinger; *J. Am. Chem. Soc.*, 95(1973)7944
- [R4] A. Rahman and F. H. Stillinger; *J. Chem. Phys.*, 55(1971)3336
- [S1] J. C. Slater and G. F. Koster; *Phys. Rev.*, 94(1954)1498
- [S2] M. J. L. Sangster; *J. Phys. Chem. Solids*, 34(1973)355
- [S3] F. H. Stillinger and A. Rahman; *J. Chem. Phys.*, 60(1974)1545
- [S4] A. M. Stoneham; *Handbook of Interatomic Potentials I Ionic Crystals*, (AERE R-9598, 1981)
- [S5] F. H. Stillinger and T. A. Waber; *Phys. Rev. B*, 31 (1985)5262
- [S6] J. C. Slater; *Phys. Rev.*, 81(1951)385
- [S7] John C. Slater: *The Calculation of Molecular Orbitals*, (John Wiley & Sons, Inc. 1979), 邦訳: スレーター一分子軌道計算, (管野暁 監訳/足立裕彦・塚田捷 訳, 東京大学出版会 1982)
- [S8] K. Schwarz; *Phys. Rev. B*, 5(1972)2466
- [S9] K. Schwarz and J. W. D. Connolly; *J. Chem. Phys.*, 55(1971)4710
- [S10] F. C. Smith and K. H. Johnson; *Phys. Rev. Lett.*, 22(1969)1168
- [S11] J. C. Slater and K. H. Johnson; *Phys. Rev. B*, 5(1972)844
- [S12] A. Svane and O. Gunnarsson; *Phys. Rev. B*, 37(1988)9919
- [S13] 管野暁 監修, 里子允敏, 大西橋平 著: *密度汎関数法とその応用 分子・クラスターの電子状態*, (講談社, 1994)
- [T1] S. Tsuneyuki, M. Tukada, H. Aoki and Y. Matsui; *Phys. Rev. Lett.* 61[7](1988)869
- [T2] 田中実、福井芳彦、竹内栄; *日本金属学会誌*, 37 (1973)907
- [T3] I. M. Torrens; *Interatomic Potentials*, (Academic Press, New York, 1972)
- [T4] 田中実・山本良一編; *計算物理学と計算化学*, (海文堂, 1988)
- [T5] V. J. B. Torres and A. M. Stoneham; *Handbook of Interatomic Potentials III. Semiconductors*, (AERE R-11947, 1985)
- [T6] J. Tersoff; *Phys. Rev. Lett.*, 56(1986)632
- [T7] S. Tsuneyuki, Y. Matsui, H. Aoki, and M. Tsukada; *Nature* 339(1989)209
- [V1] L. Verlet; *Phys. Rev.*, 159(1967)98
- [W1] Yuichi WATANABE, Shuichi KANEKO, Hiroshi KAWAZOE and Masayuki YAMANE, *Phys. Rev. B* 40[5](1989)3133
- [W2] L. V. Woodcock, C. A. Angell and P. Cheeseman; *J. Chem. Phys.*, 65(1976)1565
- [W3] W. W. Wood and J. D. Jacobson; *J. Chem. Phys.*, 27(1957)1207
- [W4] A. H. Wilson; *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 133(1931)458; 134(1931)277; 138(1932)594
- [W5] E. Wigner and F. Seitz; *Phys. Rev.* 43(1933)804
- [Y1] 米澤貞次郎、永田親義、加藤博史、今村詮、諸熊奎治: *量子化学入門* 第10章, (化学同人, 1983)
- [Y2] R. Yamamoto, M. Kohyama, Y. Ebata and M. Kinoshita; *Proc. MRS Int. Mtg. on Advanced Materials*, Vol.8 (Materials Research Society, 1989)p.183;
- [Z1] T. Ziegler and A. Rauk; *Thor. Chim. Acta*, 46(1977)1

付録 計算材料学についての参考書籍

- [A1] 足立裕彦: 量子材料化学入門 -DV-X α 法からのアプローチ-, (三共出版, 1991)
- [B1] Max Born and Huang Kun: *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, International Series of Monographs on Physics, (Oxford University Press 1954)
- [C1] C. R. A. Catlow and W. C. Mackrodt: *Computer Simulation of Solids*, Lecture Notes in Physics 166, (Springer-Verlag 1982)
- [E1] W. Eckstein: *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*, (Springer-Verlag, 1991)
- [H1] 平尾一之, 河村雄行: パソコンによる材料設計, (裳華房, 1994)
- [H2] 平野恒夫, 田辺和俊 編: 分子軌道法MOPAC ガイドブック, (海文堂, 東京, 1991)
- [H3] Hellmut Haberland (Ed.): *Clusters of Atoms and Molecules*, (Springer-Verlag, 1994)
- [H4] S. Fuzinaga: *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, (Elsevier, 1984)
- [H5] Warren J. Hehre, Leo Radom, Paul v. R. Schleyer and John A. Pople: *AB Initio Molecular Orbital Theory*, (John Wiley & Sons, Inc., 1986)
- [M1] Madeleine Meyer and Vassilis Pontikis: *Computer Simulation in Materials Science Interatomic Potentials, Simulation Techniques and Applications*, (Kluwer Academic Publishers, 1991)
- [N1] 永宮健夫, 久保亮五 編: 固体物理学 第2版, (岩波書店, 1961)
- [N2] 日本物理学会 編: 計算物理学, (培風館, 1991)
- [O1] 大澤映二 編, 大澤映二, 平野恒夫, 本多一彦 著: 計算化学入門, (講談社サイエンティフィック, 計算化学シリーズ, 講談社, 東京, 1994)
- [O2] 大澤映二 編, 木原寛, 内田希, 生田茂 著: 分子軌道法, (講談社サイエンティフィック, 計算化学シリーズ, 講談社, 東京, 1994)
- [O3] 大澤映二 編, 町田勝之輔 著: 分子力学法, (講談社サイエンティフィック, 計算化学シリーズ, 講談社, 東京, 1994)
- [O4] 大澤映二 編, 片岡洋右 著: 分子動力学法とモンテカルロ法, (講談社サイエンティフィック, 計算化学シリーズ, 講談社, 東京, 1994)
- [O5] 岡田勲, 大澤映二 編: 分子シミュレーション入門, (海文堂, 1989)
- [P1] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems*, Lecture Notes in Chemistry 48, (Springer-Verlag 1988)
- [P2] Robert G. Parr and Weitao Yang: *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, (Oxford Univ. Press, Oxford, 1989)
- [P3] John A. Pople and David L. Beveridge: *Approximate Molecular Orbital Theory*, (McGraw-Hill, 1970)
- [S1] 篠島妥, 香山正憲, 妹尾充史, 神藤欣一: (社団法人 企業研究会 CAMM アカデミー 1990)
- [S2] John C. Slater: *The Calculation of Molecular Orbitals*, (John Wiley & Sons, Inc. 1979), 邦訳: スレーター分子軌道計算, (管野暁 監訳/足立裕彦, 塚田捷 訳, 東京大学出版会 1982)
- [S3] 管野暁 監修, 里子允敏, 大西楷平 著: 密度汎関数法とその応用 分子・クラスターの電子状態, (講談社, 1994)
- [S4] H. L. Skriver: *The LMTO Method Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure*, (Springer-Verlag, 1984),
- [T1] 田中寛, 山本良一 編: 計算物理学と計算化学, (海文堂, 1988)
- [T2] 朝永振一郎 著: 量子力学I, II, (物理学大系 基礎物理篇 VIII, みすず書房 1952)
- [Y1] F. Yonezawa: *Molecular Dynamics Simulations*, Springer Series in Solid-State Sciences 103 (Springer-Verlag 1990)
- [Y1] 山本良一: 材料物性研究, (東京大学工学部金属材料学科 1988)
- [X1] 航空・電子等技術審議会諮問第21号「原子・分子レベルの現象、機能の解明のための計算科学技術に関する総合的な研究開発の推進方策について」答申
- [X2] 通商産業省工業技術院大阪工業技術誌険所、平成3年3月「物質・材料設計支援のための理論計算・シミュレーションに関する調査研究報告書」

第1章 緒論

第2章 格子力学法による $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 固溶体の結晶構造と誘電特性の解析

PbTiO_3 - PbZrO_3 固溶系の異常誘電率変化
Rietveld法による結晶構造解析
格子力学法による誘電率計算
結晶構造変化と誘電率変化のメカニズム

第3章 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ の圧電特性に及ぼす MnO_2 添加効果

第4章 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ の不純物添加効果と結晶構造の関係

-DV- $X\alpha$ 法による解析-

不純物添加の $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ の圧電特性への影響
X線回折法による結晶構造変化の解析
DV- $X\alpha$ 分子軌道計算による解析
不純物原子と結晶構造の関係

第5章 DV- $X\alpha$ 法を用いた酸化物結晶のTight-bindingバンド計算

大規模系の計算が可能な経験的Tight binding法
第一原理的な計算が可能なDV- $X\alpha$ 法
酸化物超格子などの大規模系の計算が可能なバンド計算手法
超格子による特性変化の予測

第6章 第一原理バンド計算による結晶の誘電・圧電特性の計算

第一原理による物性計算
結晶構造、誘電率、圧電特性

第7章 第一原理バンド計算による原子間ポテンシャルの決定と分子シミュレーションへの応用

第一原理による原子間ポテンシャルの決定

第8章 総括

Fig.1-1 Flow chart of this work

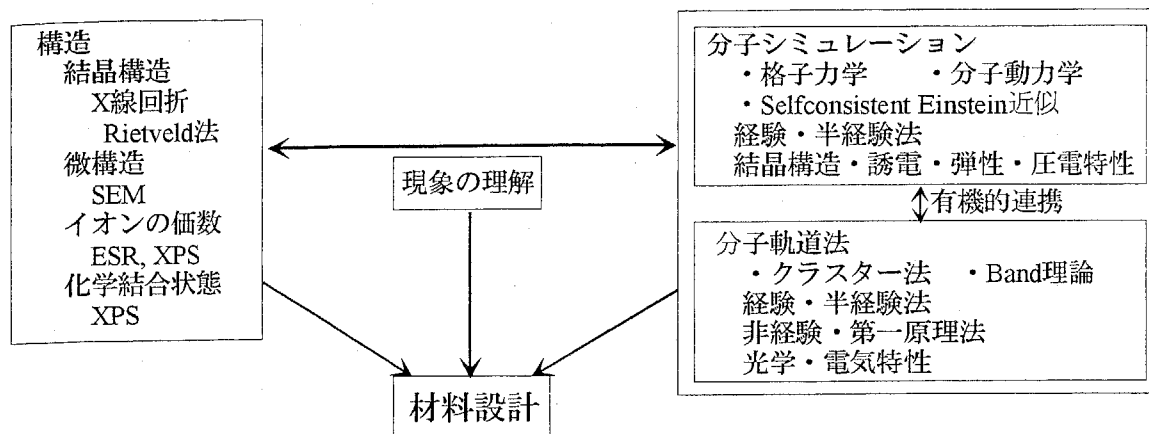


Fig.1-2 Concept of this work

Table 1-1 いろいろな基底関数による計算方法[S13, p.15]

NTO	G. S. Painter, D. E. Ellis (DV- $X\alpha$, 1970)
	B. Delley (DMol-program, Biosym)
MTO	O. Gunnarson, J. Harris, R. O. Jones (LCMTO, 1977)
STO	E. J. Baerends, D. E. Ellis (HFS-LCAO, 1973)
	T. Ziegler (LCAO-HFS-program, Polygen)
GTO	H. Sambe, R. H. Felton (LCGTO-LSD, 1975)
	B. I. Dunlap (DMon-program, University of Motreal)
	J. Andzelm, E. Wimmer (Dgauss-program, Cray)
日本	
	C. Satoko (MS- $X\alpha$, 1974)
	H. Adachi, M. Tsukada, C. Satoko (DV- $X\alpha$, 1978)
	C. Satoko (LCAO- $X\alpha$ -Force, 1981)
	S. Ohnishi, N. Watari (LCPSAO, 1993)

NTO: 数値型 MTO: Muffin-Tin 型 STO: Slater 型
 GTO: Gauss 型 LCPSAO: ノルム保存擬ポテンシャル導入

Table1-2 各 MO 法の特徴と適用範囲の現状[H5, p.66]

方法	内 容 と 特 徴	適 用 範 囲
ab initio 法	・ハミルトニアン:非相対論的に正しい ・波動関数:単一電子配置 ・MO:LCAO(原子軌道の線形結合)	・分子の全エネルギー計算、構造最適化、反応座標計算など ・通常、汎用コンピュータを利用し、原子数は 30 個程度まで
ab initio HF/MP 法	・ab initio HF 法の解を摂動法により補正する(電子相関の考慮)	・HF 法の適用分野での信頼性を高める ・通常、汎用コンピュータを利用し、原子数は 10 個程度まで
ab initio CI 法	・ハミルトニアン:非相対論的に正しい ・波動関数:複数又は全ての電子配置の線形結合 ・MO:LCAO ・波動関数の最適化により解を得る	・分子の基底状態と励起状態の全エネルギー、電子スペクトル、光学定数などを計算 ・通常、汎用コンピュータを利用し、原子数は 10 個程度まで
MCSCF 法	・ハミルトニアン:非相対論的に正しい ・波動関数:複数の電子配置の線形結合 ・MO:LCAO ・波動関数と MO を同時にさいてきかすることにより解を得る。	・分子の基底状態と励起状態の全エネルギーを計算 ・通常、汎用コンピュータを利用し原子数は 10 個程度まで
半経験的方法 (CNDO, MNDO)	・ab initio HF 法を近似、モデル化、積分をパラメータとし、実験データを再現するように調節してある ・安価、適用範囲は限られる。	・有機分子の基底状態の安定構造、生成熱、双極子モーメントの計算など ・通常、汎用コンピュータ、パーソナルコンピュータを用い、原子数は 50 個程度まで
密度汎関数理論 (DFT)	・ハミルトニアン:非相対論的に正しい ・波動関数:求まらない ・MO:Kohn-Sham 軌道 ・分子の基底状態の電子密度分布と全エネルギーを正確に求める理論。通常、局所密度近似を用いる。	・マイクロクラスター、α-Si の安定構造の計算など ・通常、汎用、スーパーコンピュータを利用し、原子数は 10 個程度まで
X α 法	・DFT の局所密度近似をもっとも簡単にした方法 ・解法として、MO を LCAO とするもの(DV-Xα 法)と MO を数値的に扱うもの(MS-Xα 法)とがある。	・マイクロクラスターのほかに重金属錯体の安定構造、反応性、電子スペクトルなどの計算 ・通常、汎用コンピュータを利用し、原子数は 50 個程度まで
拡張 Hückel 法	・ハミルトニアン:有効ハミルトニアンの和 ・波動関数:単一電子配置 ・MO:LCAO ・近似は荒いが、適用範囲が広く、もっとも安価な MO 法である。	・重原子を含む大きな分子・原子集団の軌道エネルギー、反応性などを計算 ・軌道概念を利用する電子構造解析、反応解析 ・通常、汎用コンピュータ、パーソナルコンピュータを用い、原子数は 100 個程度まで

HF: Hartree-Fock, LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals,

MP: Möller-Plessett, CI: Configuration Interaction,

MCSCF: Multi-Configuration Self-Consistent-Field,

DFT: Density Functional Theory

Table 1-3 主なバンド計算法

分類	主な方法
第一原理的方法	KKR 法、APW 法、LMTO 法、LAPW 法、FLAPW 法、第一原理的 LCAO 法、ノルム保存擬ポテンシャル法
半経験的方法	経験的擬ポテンシャル法 強結合近似法

第2章 格子力学による $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 固溶体の結晶構造と誘電特性の解析

2-1 本研究の背景および目的

2-1-1 Perovskite型酸化物の研究

ABO_3 の組成を持つ酸化物の多くは、Fig.2-1に示すようなPerovskite型構造を持つことが知られている。Perovskite型構造では、比較的大きなイオン半径を持つ Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} などの陽イオンが結晶格子の頂点のAサイトを、比較的小さなイオン半径を持つ Ti^{4+} , Zr^{4+} などが格子の中心にあるBサイトを占め、 O^{2-} イオンが面心の位置を占めている。このようなPerovskite型酸化物は多彩な特性を示すことで知られている。例えば BaTiO_3 は $\sim 130^\circ\text{C}$ までの温度で強誘電性・圧電性を示し、 ϵ_{11} で ~ 3000 、 ϵ_{33} で ~ 1000 と非常に大きな誘電率を示す(Fig.2-2[M3])。このような高誘電率を活かして、 BaTiO_3 やその固溶体はセラミックスコンデンサーとして広く用いられている。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ -PZT- は、誘電率は ~ 700 と BaTiO_3 に較べれば小さいものの、大きな圧電性を示すことから、圧電アクチュエータ、SAWデバイス、圧電トランスなど、様々な用途に用いられている(応用例は[O1, U1, II]、物性データについては[L1]などに詳しい)。最初に、これらPerovskite型酸化物の既往の研究について述べる。

1941年にThurnauerとDeaderick [T1]が $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ 混合物の異常な誘電的性質を発見した。その後、1942年にアメリカのvon Hippel, E. Wainer and A. N. Salomon [H1-H4]が TiO_2 とアルカリ土類酸化物の混合系誘電体の研究を行い、 BaTiO_3 の誘電率の温度特性にピークがあることを発見した(Fig.2-3[W1])。ほとんど同時期に日本ではOgawa, Wakuが、そしてソ連でB. M. Vul [V1]が BaTiO_3 を発見した[T2]。彼らは、 BaTiO_3 が室温で1000-3000という高誘電率を持つ材料であることを、そして、1947年にはRobertsが圧電性を示すことを報告した。 BaTiO_3 はFig.2-2に示すように、 120°C (現在では 130°C とされている)以上では立方晶Perovskite構造を持つ常誘電体である。特徴的なのは、温度を下げてくると、 130°C 付近で正方晶系に相転移し、強誘電体となる[K1]。後述するが、 BaTiO_3 などのPerovskite型強誘電体は、従来知られていた強誘電体であるKDPなどの秩序-無秩序型相転移とは区別して、変位型強誘電体と呼ばれている。 BaTiO_3 では、さらに温度を下げていくと、 0°C , -90°C (フラックス法のデータではそれぞれの T_c は上から393, 278, 183K[K1])付近で斜方晶、菱面体晶への逐次相転移を起こす。特に 130°C での相転移は大きな誘電率増大を伴うため、相転移を利用した高誘電率材料などの開発も可能であるという特徴がある。

BaTiO_3 の発見以来、類似系の材料探索が盛んに行われた。後に、Shirane, Suzukiによって $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ が[S1]、Takagi[T3]によって PbZrO_3 が調べられた。特に PbZrO_3 は同じPerovskite型構造でありながら、強誘電体ではなく、反強誘電体であることが報告された。また、Shirane, Suzukiは $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 系についても研究し[S2]、1953年にはSawaguchi [S3]によって $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ の相図が報告された(Fig.2-4)。現在では、さらに F_a 相の低温側に別の強誘電体相が存在することが知られている(Fig.2-5[J5])が、これによって、 $(1-x)\text{PbTiO}_3-x\text{PbZrO}_3$ 系(PZT)では室温において、 $x \sim 0.55$ 付近に正方晶と菱面体晶の相境界-Morphotropic Phase Boundary: MPB-があることが明らかとなった。そして、この相境界付近において、誘電率が非常に大きくなることが報告された。また、1955年にはJaffeら[J1]によってMPB付近の組成を持つ固溶体-PZT-が非常に優れた圧電特性を示すことが発見され、以来、PZTは圧電材料として広く応用されてきた。特に、MPBのような組成変化に伴う構造転移点での誘電特性や圧電特性は、温度変化に伴う相転移とは異なり、温度変化の影響を受けにくく、広い温度範囲にわたって優れた圧電特性の状態を維持しているという特徴がある。また、PZTではCurie温度が BaTiO_3 の 130°C に較べて、 300°C 以上と高く、室温付近での特性の温度依存性が小さいという点でも有利である。更に、Perovskite化合物は、AサイトとBサイトのイオンを容易に他イオンで置換できることから、PbをSr, Ca, Biなど、(Zr, Ti)をNb, Feなどで置換した材料などが広く調べられた。その後、Clevite社の特許に抵触するPZTに代わる材料として $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ と $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ の固溶体 -通称 PCM- が発見された。

これらPerovskite型強誘電体では、それまで知られていたロッシェル塩やKDP- KH_2PO_4 -などの秩序無秩序型強誘電体とは挙動が異なることや、水晶などの、それまで知られていた圧電体と較べて構造が単純なことなどから、発見当時より BaTiO_3 の理論が精力的に研究されてきた。Masonと

Matthias[M1]はPerovskite型強誘電体の相転移を従来の秩序無秩序型転移とする理論を提出したが、Lorentz場の係数を非常に小さくとらなければ説明できないことなどが問題となり、現在は秩序無秩序転移としては説明されていない。Van Vleckは、Clausius-Mosottiの関係式から、いわゆる $4\pi/3$ 崩壊の可能性を指摘した。誘電体の誘電率は、Lyddane-Sachs-Teller[L2]、Cochran, Cowley[C1]、Kurosawa[K2]によって理論的に

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(0) \prod_{v=1}^{N-1} \frac{\omega_{LO,av}^2 - \omega^2}{\omega_{TO,av}^2 - \omega^2}$$

ω_{TO} : 横光学フォノンの振動数

ω_{LO} : 横光学フォノンの振動数

と表されることが分かっている。この関係式は純粋に因果律からのみ導かれるものであり、このことは、誘電率が大きな値をとる場合にはある横光学フォノンモードの振動数が0に近づくことを意味している。Devonshire [D1]はLandau[L3]に従って自由エネルギーから強誘電相転移を理解し、また、Born-Fowler式のモデル理論で取り扱うことによって、 BaTiO_3 がイオンのわずかな変位によって生じるという変位型強誘電性の考えに到達した。さらに、Slater [S4]はこの考えを発展させ、Perovskite化合物では、内部電界が強くなる構造であるために、Van Vleckのいわゆる $4\pi/3$ 破局よりも、破局が容易に訪れることを示した。また、格子の非線形性が強誘電発現に重要であることを指摘した。後にこれらの理論はソフトモードの考えへと発展した[C2-C4, T4]。さらに、Takahashiは BaTiO_3 の 120°C での相転移が純粋な変位型では説明できず、秩序無秩序型相転移の挙動を含むことを指摘した。現在では、このようなソフトモードの凍結によって、強誘電相転移のみならず、反強誘電、あるいは SrTiO_3 の 105°K 相転移なども説明されている。格子力学による変位型強誘電体の格子不安定性の理論についてはKvyatkovskiらによるレビュー[K3]に詳しい。

このような理論的アプローチは、単純なPerovskite型化合物である BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 SrTiO_3 などでは積極的に行われている。しかしながら、固溶系である PbTiO_3 - PbZrO_3 などでの原子論的な理論的アプローチはほとんど無い。また、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ などの多くの複合ペロブスカイト酸化物は散漫相転移を示し、Relaxorと呼ばれており、巨大な誘電率を示すことと、誘電率の温度変化がブロードで温度特性に優れていることからキャパシタ材料として用いられている。誘電率は温度ピークを示すものの、純粋な強誘電体と異なり、 ε_{max} 付近では誘電率の温度依存性はCurieの法則に従わず、 $C/(T-T_0)^2$ に従い[U2]、また、 ε_{max} が大きな周波数依存性を持ち、誘電率の周波数分散が大きなことが特徴である[W2]。このようなRelaxorの特異な物性を理解するためにも、原子論的なアプローチが必要と考えられるが、Relaxorのほとんどが複合Perovskiteか、それに匹敵するほど複雑な系であるため、理論的なアプローチが可能な手法はほとんど無い。

2-1-2 材料科学への分子シミュレーション手法の応用

近年では計算機能力の向上とともに、いわゆる分子シミュレーション法が実験、理論に続く材料研究の一手段として用いられるようになってきている。そのうちの一つである分子動力学法では、イオン間に比較的簡単なポテンシャルを仮定し、Newtonの運動方程式に従ってイオンを運動させ、イオン位置、速度の時間変化を調べる事ことで、融解を含む相転移現象、熱的特性、拡散係数などを計算することができる。同じように、イオン間ポテンシャルを仮定し、静的な格子力学計算を行うことで、弾性定数、誘電率などが計算できる[C5]。Catlowらは格子力学理論に基づいて結晶の誘電・弾性定数を計算しており、あるいは、それによって原子間ポテンシャルを決定し、欠陥生成エネルギーなどの計算に応用している。従来、2体ポテンシャルとしてはイオンの電子分極を考慮しないRigid Ion modelが用いられている。あるいは電子分極の効果を含めるため、Catlowらのように等方的な一次の分極を含むShell modelなどが用いられてきたが、他にもBilzらは、Perovskite構造中で酸素イオンや硫黄イオンが2配位で異方性が大きいことから、酸素イオンに非線形で非等方的な分極を含むNonlinear Anisotropic Polarizability modelによって様々な強誘電体のフォノン分散などの計算を行った[B1]。また、更に複雑なモデルとして、複数の方向への非線形分極までを考慮したMultipolar Ion modelもJacksonらによって[J2]検討されている。また、Polarizability modelによる報告もある[B2]。

2-1-3 Pb(Zr,Ti)O₃の誘電特性

前述のように、PbTiO₃とPbZrO₃の固溶体Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT)は室温において正方晶と菱面体晶の構造を持つ組成を有し、その相境界はMorphotropic Phase Boundary (MPB)と呼ばれている(Fig.2-5)。PZTはMPB ($x \sim 0.53$)付近で優れた誘電・圧電特性を示し、この組成の材料がもっとも広く用いられている。このような固溶系に対する理論的アプローチとでは、例えば、MatsubaraらがPerovskite固溶系についてDevonshire理論[D1]を基盤として、現象論的に相図を計算した(Fig.2-6~8 [M1])例がある。Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃系においてはKuwataら[K12]が、PZT系[A1]はAminらが計算しており、相図、特性を現象論的に説明することに成功している、さらに阿部ら[A2]はPb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃の誘電・圧電特性を計算した(Fig2-9~10)。

しかしながら、PZT固溶系において何故、MPB付近で誘電率が異常増大するのかは、微視的観点からの説明はなされていない。量子論的なアプローチとしては、R. E. Cohen [C6]がBaTiO₃の強誘電相の安定性をLinearized Augmented Plane Wave (LAPW)法を用いて調べ [Fig2-11, 12]、完全結晶のBaTiO₃の性質として強誘電性が発現されていること、強誘電相の出現は格子体積、つまり圧力に非常に敏感であることを報告している。しかしながら、BaTiO₃のような単純な組成を持つペロブスカイト型化合物については研究例は多いが、固溶系の研究についてはほとんど無いのが現状である。

物質の特性と結晶構造には大きな相関があることが知られているが、Perovskite型化合物の結晶構造についても古くから調べられており、ShiraneらによってPbTiO₃[S5]が、BaTiO₃ではEvans, Känzig, Pepinsky, Shiraneらによって[N3]、JonaらによってPbZrO₃の構造が[J3]調べられている。固溶体であるPZTについては粉末X線回折法によるRietveld解析[R1]による[N1]報告がある。

2-1-4 本研究の目的

本研究では、PZTのMPB付近における誘電異常の起源を原子論の視点から調べることを目的とした。まず、結晶構造をRietveld法[R1]によって精密化し、精密化された結晶構造から原子間ポテンシャルを決定した。Rietveld解析にはRIETAN[I2-I4]を用いた。得られた原子間ポテンシャルを静的な格子力学計算に用いることで誘電率を計算した。また、長波長近似によるTOフォノンの振動モードの計算を行い、Burns et al.[B3]によるRamanスペクトルの測定結果との比較を行い、MPB付近における誘電率の異常な増大の機構について、原子論的観点から検討した。

2-2 計算方法

2-2-1 誘電率の計算

Catlow et al.[C5]は経験的な原子間ポテンシャルを用いた静的・動的な分子シミュレーションを行っている。彼らは原子間ポテンシャルパラメータを決定するために結晶構造、誘電・弾性率の計算を行い、欠陥生成エネルギーなどのシミュレーションに応用している。以下では、彼らの誘電率の計算方法に従って誘電率の計算方法について述べる。

電子分極とイオン分極がイオン結晶の誘電物性を決定していることは良く知られている。電子分極率は結晶によって大きくは異ならないため、大きな誘電率を示すイオン性結晶ではイオン分極が主要な役割をしている。そのため、本研究では、とりあえず電子分極の寄与を無視する。

まず、原子間ポテンシャルを2体中心ポテンシャルとして扱う。基準となる格子中の k イオンと、それから $\mathbf{n}=(n_1, n_2, n_3)$ だけ並進した格子中の k' イオン間の原子間ポテンシャルを $U_{kk'n}$ とすると、 k イオンの持つポテンシャルエネルギー U_k は

$$U_k = \sum_{k'} \sum_n U_{kk'n} \quad (2-1)$$

となる。これから結晶の全エネルギー $U_{\text{lattice},0}$ は

$$U_{\text{lattice},0} = \frac{1}{2} \sum_k U_k \quad (2-2)$$

と表される。結晶格子は、外部電界がかかると、イオンと電界の相互作用のためイオンが変位する。この変位は結晶の格子エネルギーを変えるが、系の全エネルギーは格子エネルギーと、イオンと電界の相互作用エネルギーの和として得られる。

$$U_{\text{lattice}} = U_{\text{lattice},0} - \sum q_i \delta x_i E_i \quad (2-3)$$

q_i : Charge of i -th ion

δx_i : Ionic displacement under the field

E_i : External electric field

U_{lattice} : Lattice energy under the field

δx_i は非常に小さいので、 U_{lattice} は δx_i に関して展開することが出来る。調和近似を用いて

$$\Delta U = U - U_{\text{lattice},0} = \frac{1}{2} W_{iki'k'} \delta x^{ik} \delta x^{i'k'} - \sum_i q_i g_{ij} \delta x^{ik} E^j \quad (2-4)$$

$U_{\text{lattice},0}$: 電場の無い時の格子エネルギー

$g_{ij} = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$: 結晶の計量テンソル

$\mathbf{E} = E^i \mathbf{a}_i$: 電界ベクトル

$$W_{iki'k'} = \frac{d^2 U_{\text{lattice},0}}{dx^{ik} dx^{i'k'}}$$

となる。ここで、以下の式も含めて、式中で上下に共通に出てくる添字については、明示しなくても和をとることとする(Einstein's summation convention)。添字の上下はテンソルの記法に従い、基本ベクトルと同じ変換則に従う共変テンソル成分は下に、座標と同じ変換則に従う反変テンソル成分は上に付けるが、テンソルの添字ではない k, k' などについてはこれに制限されないものとする。

さて、平衡条件は(2-4)式において、 U_{lattice} の一次微分係数が零になることである。

$$\frac{\partial \Delta U_{\text{lattice}}}{\partial x^{ik}} = W_{iki'k'} \delta x^{i'k'} - q_i g_{ij} E^j = 0 \quad (2-5)$$

$$\delta x^{i'k'} = W^{iki'k'} q_i g_{ij} E^j \quad (2-6)$$

$W^{iki'k'}$: $W_{iki'k'}$ の逆行列

ただし、 $W_{iki'k'}$ の逆行列を求める際、結晶の並進対称性のために $W_{iki'k'}$ が $3N-3$ のランク(N : 格子中の原子数)しかなく、逆行列が存在しない点に注意する必要がある。そのため、並進の自由度が無くなるように、例えば系の重心を固定するなどすることによって、 $W_{iki'k'}$ の逆行列を求めることが必要である。電場によって誘起されたイオン分極 $\mathbf{P} = P^i \mathbf{a}_i$ は

$$P_i = \frac{\sum q_i \delta x^{ik}}{V} = \frac{1}{V} W^{iki'k'} q_k q_{k'} g_{i'j} E^j \quad (2-7)$$

V : 単位胞体積

となる。これらの式から、誘電率の最終的な表式は次のようになる。

$$\epsilon^j_j = \delta^j_j + \frac{1}{\epsilon_0 V} \sum q_k q_{k'} g_{i'j} W^{iki'k'} \quad (2-8)$$

最終的に共変誘電テンソルは

$$\epsilon_{ij} = \delta_{ij} + \frac{1}{\epsilon_0 V} \sum q_k q_{k'} g_{i'j} g_{i'i} W^{iki'k'} \quad (2-9)$$

本研究では $W^{iki'k'}$ を計算するために、Kawamuraらが用いているBorn-Mayer型の原子間ポテンシャル関数[K13]を用いた。このポテンシャルは次のように表される。

$$U_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + f_0 (b_i + b_j) \exp\left(-\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) \quad (2-10)$$

ここで、 a_i と b_i はイオン個々に特有のパラメータであり、 a_i はイオン半径に相当し、 b_i はイオンの圧縮率に関係する量である。 b_i が大きいほど反発ポテンシャルが緩やかに変化し、柔らかいイオンを表現する。これらパラメータは各々の結晶構造が安定になるように最小自乗法で決定した。

ただし、 r^{-1} で減衰するCoulomb力が長距離力であるために、全格子での和を効率的に取るためには工夫が必要であり、その方法が幾つか提案されている。Coker法[C7]は比較的効率、安定性が良いと

のことであるが、今回は計算効率もよく、これまでに応用例の多いEwald法[E1, S6]を用いた。他に、任意次元の格子和をとる方法[S7]なども提案されている。

さて、(2-9)式を単純にすると、ポテンシャルの曲率 W を用いて

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{V} \frac{q}{W} \quad (2-11)$$

となることから、誘電率はポテンシャルの曲率に反比例することが分かる。このことは、ポテンシャル形状と誘電率には深い関係があることが示唆しているが、それらの関係をFig.2-13, Table2-1に示す。

2-2-2 フォノンの固有振動モードの計算

長波長極限を用いると、結晶の並進操作に対して等価な格子中の原子の変位が等しい格子振動パターンだけになり、計算が単純化される。さらに調和近似を用いると、結晶のHamiltonianは次のように表される。ここで、 i 番目イオンの質量を m_k 、変位を u^{ik} とする。

$$H = \sum \frac{1}{2} \frac{P^{ik^2}}{m_k} + \frac{1}{2} \sum W_{iki'k'} u^{ik} u^{i'k'} \quad (2-20)$$

Hamiltonの運動方程式を用いると、次式が得られる。

$$m_k \frac{d^2 u^{ik}}{dt^2} = - \sum g^{il} W_{lki'k'} u^{i'k'} \quad (2-21)$$

この解は平面波となる。長波長極限において、

$$u^{ik} = \frac{U^{ik}}{\sqrt{m_k}} \exp(j\omega t) \quad (2-22)$$

を仮定すると、次式の固有方程式を得られる。

$$\omega^2 U^{ik} - \sum_j \frac{1}{\sqrt{m_k m_{k'}}} g^{jl} W_{ilki'k'} U^{i'k'} = 0 \quad (2-23)$$

フォノン振動数と振動パターンはこの方程式の固有値 ω^2 と固有ベクトル U^{ik} として得られる。

2-2-3 イオン間ポテンシャルの決定

経験ポテンシャルとしては、アルカリハライドでFumi and Tosi[F1, F2]が報告している。また、アルカリ土類酸化物については、Catlowらが報告している [C8]。これに対して、ポテンシャルパラメータをイオン対毎でなく、イオン固有のパラメータとして決定する方法については、Hessの報告がある[H5]。

本研究では、原子間ポテンシャルを結晶構造から決める際、経験的に知られている結晶構造を安定にする条件を用いた。つまり、格子定数 $l_i = (a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ と原子座標 x^{ik} を安定条件

$$\frac{\partial U}{\partial l_i} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial x^{ik}} = 0 \quad (2-30)$$

を満たすように決定した。ここで、 U は原子間ポテンシャルから求めた格子エネルギーである。結局、目的関数 S

$$S = \sum_{i=1}^6 \left(\frac{\partial U}{\partial l_i} \right)^2 + \sum_{i,k} \left(\frac{\partial U}{\partial x^{ik}} \right)^2 \quad (2-31)$$

を最小化すればよいことになる。原子間ポテンシャルにパラメータ p_i を含む場合は、

$$S_i = \frac{\partial S}{\partial p_i} = 0 \quad (2-32)$$

を最小にするパラメータ p_i の組を探せば良いが、この連立方程式はNewton法によって解くことができる。Newton法では、 S の2次微分 S_{ij}

$$S_{ij} = \frac{\partial^2 S}{\partial p_i \partial p_j} \quad (2-33)$$

を用いて、(2-32)式を逐次的に解いていく。あるパラメータの組 p_i が与えられれば、より解に近いパラメータ p_i' が

$$p_i' = p_i - \sum_j (S^{-1})_{ij} S_j \quad (2-34)$$

で得られる。ただし、Newton法は収束は早い、パラメータが発散し易いこと、偽の極値に陥り易い事が知られているため、場合によっては、より収束が安定なDFP法や収束は遅いが偽の極値に陥りにくい共役勾配法、Simplex法などを使う方が良いこともある。

本研究では $W^{aki'k}$ を計算するために、(2-10)式の原子間ポテンシャル関数を用いた。このポテンシャルでは原子種毎に a_i, b_i の各2つずつのパラメータを上述のNewton法で決めれば良いことになる。

2-3 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃の合成と誘電特性および結晶構造の解析

特級試薬 PbO, ZrO₂とTiO₂をPb(Zr_xTi_{1-x})O₃ ($x=0 \sim 0.90$)の組成となるように、エタノール中で湿式混合した。混合粉は乾燥後、1000C、7時間で仮焼した。仮焼粉を振動ミルで再粉碎後、20mmφの金型を用いて約640kg/cm²で一軸加圧成形し、1500kg/cm²の静水圧下でペレットにした。焼成はアルミナるつぼ中にPbZrO₃に10wt%のZrO₂粉(PbZrO₃は1000C、7hで仮焼したもの)を混合したものを雰囲気粉として、酸素雰囲気中で1250C、12時間で行った(るつぼ中の試料配置と雰囲気焼成炉の概略をFig.2-14,2-15に示す)。焼結後のペレットはダイヤモンドカッターで3×13×1mmに整形し、電気測定の試料とした。試料の残りを粉碎し、XRD測定に用いた。誘電率の測定にはベクトルインピーダンスアナライザ(YHP4192A)を用いた。また、20kV/cmで120°Cのオイルバス中で10分間分極処理した試料について、分極軸に平行な誘電率成分を測定した。

XRD測定は、2θ=20°~150°の範囲で、0.02° (2θ)毎に各10秒かけてステップスキャン測定を行った。結晶構造解析にはFORTRAN言語で書かれたプログラムRIETAN[I2, I3]を用いてRietveld解析を行った。また、Si 内部標準を用いてサンプリングステップ0.002°、スキャン速度0.1°/minで連続スキャン測定し、得られた回折ピーク角度から最小自乗法(東京大学5020 UNICSのサブルーティンRSLC-3をC言語に移植したもの。移植は安岡氏(現 九州工業研究所)による)によって格子定数を求めた。但し、菱面体晶の試料については、軸角αが90°に非常に近く、精度良く格子定数を決定できないため、Rietveld法によって格子定数を精密化した。

2-4 結果及び考察

2-4-1 誘電率の測定結果

誘電率の測定結果をFig.2-16に示した。同様の結果はJaffeとRoth et al.(Fig.2-17[I4])によって報告されている。誘電率の測定値は $x=0.6, 0.8$ の組成で小さくなっているが、これは試料の焼結密度が低いためと考えられる。 $x=0.5$ の試料で、分極処理を施した後に誘電率を測ったところ、誘電率は640 (1MHz)にまで減少した。PZTでは良質な単結晶が得られないため、誘電率の異方性についての測定データは無いが、この結果は、PZTでもBaTiO₃と同様に ϵ_{33} の値が ϵ_{11} よりも低いことを示唆している。

2-4-2 結晶構造解析

Rietveld法で精密化した結晶構造パラメータをTable 2-2に示す。また、この結晶構造から計算した原子間距離をTable 2-3に示す。Figure 2-18は理想ペロブスカイト型構造からのイオンの変位様式を示している。PbTiO₃の結晶構造はShirane, PepinskyとFrazer[S5]によって報告されているものを引用した。最終的な信頼度因子R.Fはすべての試料で1~3%であった。R.Fは比較的良いが、PZTは非常に重いPbイオンを含んでいるため、X線散乱能の小さいO-イオンのパラメータの精度は良くないと考えられる。

正方晶領域では、Bサイトイオンの理想立方ペロブスカイト構造の位置からの変位は組成 x と共に増大しているが、菱面体晶領域ではほとんど変化していない。O⁻の変位は正方晶領域では x と共に増大している。Pb²⁺の熱振動パラメータは非常に大きいことが解る。この現象の理由については次節において説明する。

また、Yamamoto, Okazaki[Y1]は収束電子線散乱法によって、MPB付近のPZTでは正方晶と菱面体晶の物が共存していることを確認した。本研究においても、 $0.4 < x < 0.55$ の試料において、XRDプロフィール中に組成の不均一が原因と考えられる混晶が確認されたが、以下で主に扱う $x < 0.5$ では混晶菱面体晶の量は少なく、無視して議論を進める。

2-4-3 格子力学計算による、単純酸化物の誘電率の計算

前述の誘電率の計算方法とポテンシャルモデルの妥当性を検証するため、NaCl型構造を持つ無機化合物の誘電率を計算した。結果はTable 2-4に示している。誘電率への電子分極の寄与を計算に考慮していないため、全誘電率としては屈折率の測定値 n から電子分極の寄与を単純に足して求めた。Table 2-4中で、 $\epsilon_0(\text{cal})$ は電子分極の寄与を無視した誘電率の計算値であり、 $\epsilon(\text{obs})$ は $\epsilon_0(\text{cal})$ と n^2-1 の和である。ポテンシャルパラメータ a_i と b_i はアルカリハライドについてはFumi, Tosi [F1]の報告しているパラメータを、酸化物についてはKawamura [K1]とCatlow et al.[C5, H6]が報告しているパラメータを用いた。Liハライドを除けば、アルカリハライドでの計算値は実測と良く一致していることが解るが、これによって、計算の正当性が確認できた。酸化物については、Kawamuraの完全イオン性ポテンシャルでは誘電率を低く見積もりすぎることが分かる。これは、Kawamuraがポテンシャルを決定する時、なるべく多くの結晶の結晶構造を再現することを第一とし、陽イオン、陰イオンの b パラメータを0.08、0.085と固定したために、イオンの圧縮率を硬く見積もっていることが原因であると考えられる。それに対して、Catlowらのパラメータを用いると、実験値の再現性は良いことがわかる。Fumi, TosiやCatlowらは、結晶構造のみならず、弾性率などの物性データをも再現するようにポテンシャルを決定していることが反映されており、この種の計算シミュレーションにおいては、原子間ポテンシャルの決定が計算結果の信頼性に非常に強く影響を与えることが認められる。

2-4-4 PZTの誘電率とフォノンモードの計算

精密化した結晶構造から誘電率を計算するために、正方晶領域では結晶の構造パラメータが化学組成に対して線形に変化すると仮定した。モデル化した結晶の構造パラメータはTable 2-5とFig.2-18の実線に示した。ポテンシャルパラメータ a_i , b_i は全組成の結晶構造と、組成 $x=0.5$ での誘電率の値を再現するように決定し、 b_i は組成 x に対して変化しないものとし、それぞれの $x < 0.5$ の組成において a_i を結晶構造を安定化するように決定した(Table 2-6)。焼結体の誘電率は単純に誘電テンソルの対角成分の加算平均として評価した。

PZTでの計算結果をFig.2-19に示す。計算結果と測定結果は良い一致を示していることが判る。しかしながら、小さい x の領域では計算値が測定値よりも大きくなっている。 ϵ_{33} の計算値はすべての領域で ϵ_{11} よりも非常に小さく、また、ほとんど変化していない。 ϵ_{33} が小さい理由は、強誘電相で発生する強力な内部電界Lorentz場とイオン間反発力によって、イオンが押さえつけられ、動きが束縛されているためとして説明できる。

また、この結果から、MPBに近づくに従ってイオンが変位し易くなり、誘電率が増大することがわかる。式(2-8)から、イオンが変位し易くなるということは、イオンの感じるポテンシャルの曲率がある特定の変位モードの時に、MPBに近づくにつれて急激に小さくなっていることを意味している。このことから、MPB付近では非常に低い周波数のフォノンモードが存在することが予想される。実際に、PZTのRamanスペクトルの測定がGerald Burns et al. [B3]によって報告されており、MPBに近づくに従って急激に振動数が0に近づく2重縮退の横光学フォノンモードが存在することが確認されている。本研究でフォノンモードを計算した結果でも、 $10 \sim 20 \text{ cm}^{-1}$ の非常に低いフォノンモードが存在することが示された(Fig.2-20)。計算結果と実測の結果の一致は良くないが、非常に低い周波数の

フォノンモードが存在することが裏付けられた。この不一致は結晶構造をモデル化したこと、純粋なCoulomb相互作用によるイオン間ポテンシャルを仮定したこと、電子分極を無視したことなどに起因すると考えられる。

計算によって求められたソフトモードフォノンの振動パターンをFig.2-21に示す。ソフトモードフォノンの変位が a, b 軸方向であるのに対し正方晶PZTでのイオンの自発変位は c 軸方向であるという違いはあるものの、両者の変位パターンは酷似していることが解る。PbイオンはOイオンとBサイトイオンに対して逆方向に変位しており、このため、Pbサイトの熱振動パラメータが大きくなっていると考えられる。

2-4-5 MPB近傍における誘電率の異常増大の微視的メカニズム

結晶構造解析およびフォノンモードの結果から、 Pb^{2+} イオン熱振動は非常に大きく、PbイオンがPZTの誘電特性に大きな影響を及ぼしていることが示唆された。フォノンモード解析の結果、あるフォノンモードの周波数がMPBに近づくにつれて急激に小さくなることがわかった。正方晶領域において、PZT格子中のイオンは $[001]$ 方向への自発変位を起こす。自発変位が $[001]$ 方向であることと、ソフトモードの変位が $[100]$ 方向に起こることの違いはあるが、この変位パターンはFig.2-20に示す振動パターンと同じである。菱面体晶領域では、イオンの自発変位は $[111]$ 方向に起こる。イオンの変位を100, 010, 001の3方向に分離し、それぞれの変位が正確に正方晶でのイオン変位と等しいとしよう。つまり、001方向への自発変位と100, 010方向へのソフトモードフォノンの変位パターンに分離できるのである。このことは、PZTの菱面体晶格子は100, 010方向のソフトモードフォノンの振動パターンが凍結され、その変位が正方晶格子の001方向への自発変位パターンに重なり合っ、菱面体晶における $[111]$ 方向への自発変位が生じているとして理解できる。強誘電体のソフトモード理論では、常誘電相の立方晶から、強誘電相である正方晶への相転移はCurie温度 T_c で001方向のソフトモードフォノンが凍結されることで説明される。PZTの場合、類似の現象が $x \sim 0.53$ の組成で起こり、菱面体晶への構造変化は組成変化によって引き起こされる。

これらの結果から、MPB付近で起こる誘電率の急激な増大は正方晶格子から菱面体格子への構造変化に伴う前駆現象であると結論できる。あるフォノンモードの振動数がMPBに近づくにつれ、急激に減少し、 $x \sim 0.53$ の組成においてほぼ零となり、正方晶格子中のソフトモードの振動パターンを凍結させる。このソフトモードは100, 010方向のみに起こるため、正方晶領域においては ϵ_{33} の大きな変化は見られない。

2-5 第2章のまとめ

本章では、 $x\text{PbZrO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$ 系固溶系において、 $x \sim 0.53$ -MPB-付近で誘電率が異常増大する機構について、格子力学法に基づく計算によって調べた。Rietveld法によって精密化した結晶構造を元に $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 系のポテンシャルパラメータを決定し、誘電率の組成変化を計算し、結晶構造と誘電特性の関係について考察してきた。その結果、 $x \sim 0.53$ に近づくに従い、わずかな結晶構造変化に伴い急激に誘電率の値が増大する現象を再現できた。この誘電率の増大は組成が $x \sim 0.53$ に近づくに従い、 a, b 軸方向のある光学フォノンモードの周波数が零に近づき、その結果として起こることが分かった。この光学フォノンモードの変位は正方晶PZTにおける c 軸方向への自発変位パターンと一致しており、正方晶から菱面体晶への構造変化は組成変化に伴い、自発変位パターンと同じ a, b 軸方向の光学フォノンのソフト化が起こり、 $x \sim 0.53$ においてこの光学フォノンモードが a, b 軸方向で同時に凍結されるために起こること、そして、誘電率の急激な増大は正方晶格子から菱面体晶格子への構造変化に伴う前駆現象としてソフト化が起こることによるものであることが明らかになった。

2-6 第2章における問題点

しかしながら、本研究では本手法には幾つかの改善すべき問題点があることも明らかになった。

(1) 原子間ポテンシャルの決定方法について。

経験ポテンシャルの決定を、本研究では結晶構造から決定したが、他の物性を含めて決定すべきである。また、2 体ポテンシャルが良い近似であるのかという点は常に気をつけておかなければならない。

さらに、実験データに依存せずに、第一原理的に原子間ポテンシャルを決定する方が望ましい。原子間の反発力は電子雲の重なりにより、Pauli の排他率に伴うものとされているため、量子力学的基礎にのっとり計算する必要がある。このようなアプローチとしては、第一原理計算を分子動力学計算と同時に行う Car-Parrinello 法、第一原理計算をフォノンの振動パターンに沿って行い、物性を計算する Frozen Phonon 法などのアプローチがあるが、密度汎関数法や Hartree-Fock 法などの第一原理法によって原子間ポテンシャルを決定する試みもされている。

(2) 電子分極の効果について。

本章では、電子分極をイオン分極と完全に独立に扱ったが、モデルの精度向上のためには、電子分極を含めた計算をする必要がある。そのためには、shell model を使うことが考えられる。shell model では、イオンを原子核と電子雲に分解し、原子核と電子雲は互いにばね定数 k で相互作用させる [C9; H7; S8]。イオンの反発ポテンシャルは電子雲同士のポテンシャルとして与える (Fig.2-21)。そして、原子核と電子雲を運動方程式に従って運動させれば良い。これによって、調和振動のポテンシャルを含み、独立な粒子数を増やすだけで、全く同じアプローチで電子分極を考慮したシミュレーションが可能になる。さらに複雑なモデルとして Breathing Shell model [N4]、電荷移動モデル [V2; S9]、電子分極以外の変形分極を考慮した変形イオンモデル [J6] や、非線形で非等方的な分極を含む Nonlinear Anisotropic Polarizability model [B1]、複数の方向への非線形分極までを考慮した Multipolar Ion model [J2] などが挙げられる。Kinase は非線形分極項を考慮することで、古典論で BaTiO₃ の圧電特性、非線形光学特性、電気光学特性を計算することができることを示した [K5-K11] が、同様に、非線形効果を含む Shell model によって、これら物性を計算することが可能であると考えられる。

(3) 温度依存性をどのようにして考慮するか？

今回の静的な計算では、原子の運動に伴うエントロピーが計算に含まれず、絶対零度における物性を計算することになる。これに対して、分子動力学法や Monte Carlo 法では有限温度における計算が可能になるが、どちらも、非常に多くの計算ステップの平均値として測定可能量としての物性値が統計的に近似的な値として得られるに過ぎない。そのため、精度を高くするためには、母集団一系の大きさ、時間、計算ステップ数—を大きくするしかなく、計算効率が悪い。一方で、エントロピーを原子振動、あるいは格子振動として考慮することで自由エネルギーを計算する Self-Consistent Einstein Approximation あるいは Self-Consistent Phonon Approximation によって有限温度における物性値を計算できる [N2]。しかしながら、この方法では各温度で Self-Consistent に格子振動周波数を計算するものの、基本的に調和振動子近似における自由エネルギーを計算しているため、高温、特に融点近くでの計算精度は良くない。しかしながら、分子動力学法などと較べると、直接時間・空間的な平均値としての物性値を計算できる点で優れている。

また、温度依存性を計算すると言うことは、結局、自由エネルギーを求めることと同義になるが、熱力学で出てくる量は、マクロな現象論的な量にすぎず、原子論と結び付ける接点が必要になる。この意味においても、分子動力学法や Self-Consistent Einstein Approximation などが、マクロ理論である熱力学とミクロ理論である分子シミュレーションをつなぎ合わせる役目を負うものと期待できる。

2-7 本章で作成した、あるいは用いたプログラム

本研究では格子力学に基づき格子エネルギー・誘電率を計算するプログラム、あるいは既知の結晶構造からポテンシャルを決定するためのプログラムなどを用いた。それら相互の関係を Fig.2-22 に示す。

参考文献

- [A1] A. Amin, M. J. Haun, B. Badger, H. McKinstry and L. E. Cross: *Ferroelectrics*, 65(1985)107
- [A2] Abe Kazuhide, Furukawa Osamu and Imagawa Hiroshi: *Ferroelectrics*, 87(1988)55
- [B1] H. Bilz, G. Benedek, and A. Bussmann-Holder: *Phys. Rev. B*, 35[10](1987)4840
- [B2] A. Bussmann-Holder, H. Bilz and G. Benedek: *Phys. Rev. B*, 39[13](1989)9214
- [B3] G. Scott Burns: *Phys. Rev. Lett.*, 25(1970)1191
- [C1] W. Cochran and R. A. Cowley: *J. Phys. Chem. Solids*, 23 (1962) 447
- [C2] W. Cochran: *Phys. Rev. Letters*, 3 (1959)412
- [C3] W. Cochran: *Adv. Physics (Phil. Mag. Suppl.)*, 9(1960)387; *ibid.* 10 (1961)401
- [C4] W. Cochran: *Proc. Roy. Soc. A*, 253(1959)260; *Advanc. Phys.*, 9(1960)387
- [C5] C. R. A. Catlow and R. James: *Phys. Rev. B*, 25(1982)1006
- [C6] R. E. Cohen: *Ferroelectrics*, 111 (1990)57
- [C7] Howard Coker: *J. Phys. Chem.*, 87(1983)2512
- [C8] C. R. A. Catlow, K. M. Diller and M. J. Norgett: *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 10(1977)1395
- [C9] W. Cochran: *Crit. Rev. Solid State Sci.*, 2(1971)[1]
- [D1] A. F. Devonshire: *Phil. Mag.*, 40(1949)1040
- [E1] P. P. Ewald: *Ann. Physik* 64(1921)253; C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics* 2nd ed., (Wiley)Appendix A.
- [F1] F. G. Fumi and M. P. Tosi: *J. Phys. Chem. Solids*, 25(1964)31
- [F2] M. P. Tosi and F. G. Fumi: *J. Phys. Chem. Solids*, 25(1964)45
- [H1] A. von Hippel, R. G. Breckenridge, A. P. de Bretteville, Jr., J. M. Brownlow, F. G. Chesley, G. Oster, L. Tisza and W. B. Westphal: *High dielectric constant ceramics*, NDRC Report, No.300 (Aug.1944)
- [H2] A. von Hippel, R. G. Breckenridge, A. P. de Bretteville, Jr. And J. M. Brownlow: *Titania ceramics*, NDRC Report, No. 540 (Oct.1945)
- [H3] A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley and L. Tisza: *Industr. Engng. Chem.*, 38 (1946)1097
- [H4] A. von Hippel: *Rev. Mod. Phys.*, 22(1950)221
- [H5] Felix Hess: *J. Phys. Chem. Solids*, 46[12](1985)1455
- [H6] J. H. Harding and A. H. Harker: *Philos. Magazine B*, 51[2](1985)119
- [H7] J. R. Hardy: *Dynamical Properties of Slids*, (ed. G. K. Horton and A. A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, 1974)Vol.1, p.157
- [I1] 一ノ瀬昇 監修: *圧電セラミックス新技術*, (オーム社1991)
- [I2] 泉富士夫: *鉱物学雑誌*, 17[1](1985)37
- [I3] F. Izumi: *J. J. Crystal.*, 27(1985)23
- [I4] F. Izumi: *The Rietveld Method*, (ed. By R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, 1993) Chap.13; Y.-I. Kim and F. Izumi: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 102 (1994)401
- [J1] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo: *J. Res. Nat. Bureau. Standards*, 55[5](1955)239
- [J2] Mark D. Jackson: *Ferroelectrics*, 111(1990)49
- [J3] F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi, and R. Pepinsky: *Phys. Rev.* 105[3](1957)849
- [J4] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo: *J. Appl. Phys.*, 25(1954)809
- [J5] B. Jaffe, W. J. Cook and H. Jaffe: *Piezoelectric Ceramics*, (Academic Press, London, 1971)p.136
- [J6] S. S. Jaswal: *J. Phys. C*, 11(1978)3559
- [K1] C. Kittel 著, 宇野, 森田, 津谷, 山下共訳: *固体物理学入門*, (丸善, 1958)
- [K2] T. Kurosawa: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 16(1961)1299
- [K3] O. E. Kvyatkovskii and E. G. Maksimov: *Sov. Phys. Usp.*, 31[1](1988)2
- [K4] Y. Kawamura: Ph.D. Thesis, (Univ. Tokyo, 1984)
- [K5] Wataru Kinase, Jinzo Kobayashi and Noboru Yamada: *Phys. Rev.*, 116[2](1959)348
- [K6] Wataru Kinase: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 17[1](1962)70
- [K7] Wataru Kinase, Yoshihiro Ishibashi and Shuichi Hyakubu: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 20[8](1965)1438
- [K8] Wataru Kinase, Yoichiro Uemura and Masataka Kikuchi: *J. Phys. Chem. Solids*, 30(1969)441
- [K9] Wataru Kinase and Kazushige Mori: *Ferroelectrics* 29(1980)235
- [K10] Wataru Kinase, Nobukazu Ohnishi, Masanori Yoshikawa and Kazushige Mori: *Ferroelectrics*, 56(1984)165
- [K11] Wataru Kinase, Masanori Yoshikawa and Nobukazu Ohnishi: *Ferroelectrics* 67(1986)159

- [K12] Jun Kuwata, Kenji Uchino and Shoichiro Nomura: *Ferroelectrics*, 37(1981)579
- [K13] 河村和孝, 岡田勲: *科学の領域*, 31(1977)842
- [L1] Landolt-Börnstein: III/3 (1969), III/9 (1975), III/16 a (1981), III/16 b (1982), III/28a, III/28b
- [L2] R. H. Lyddane, R. G. Sachs and E. Teller: *Phys. Rev.*, 59 (1941)673
- [L3] ランダウ, リフシツ: *統計物理学*, (小林, 小川, 富永, 浜田, 横田屋久, 岩波書店)
- [M1] W. P. Mason and B. J. Matthias: *Phys. Rev.*, 74(1948)1622
- [M2] Takeo Matsubara and Koji Yoshimitsu: *Prog. Theor. Phys.*, 64[2](1980)380
- [M3] W. J. Merz: *Phys. Rev.* 76(1949)1221
- [N1] Y. S. NG: *Ferroelectrics Letters*, 3(1985)133
- [N2] Shinji Nambu and Masaki Oiji: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59[12](1990)4366
- [N3] 長宮建夫, 久保亮五: *固体物理学*, (岩波書店, 1961)
- [N4] V. Nüsslein and U. Schröden: *Phys. Status Solidi*, 21(1967)309
- [O1] 岡崎清: *セラミック誘電体工学 第3版*, (学研社, 1983)
- [R1] H. M. Rietveld: *J. App. Cryst.*, 2(1969)65
- [S1] G. Shirane and K. Suzuki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 6 (1951)274
- [S2] G. Shirane and K. Suzuki: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 7(1952)333
- [S3] E. Sawaguchi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 8(1953)615
- [S4] J. C. Slater: *Phys. Rev.*, 78 (1950)748
- [S5] G. Shirane, R. Pepinsky and B. C. Frazer: *Acta Crysta.* 9 (1956)131
- [S6] J. C. Slater: *Quantum Theory of Molecules and Solids*, (McGraw-Hill) Vol. III p.215
- [S7] Surjit Singh and R. K. Pathria: *J. Phys. A: Math. Gen.* 22(1989)1883
- [S8] R. Srinivasan and K. Srinivasan: *J. Phys. & Chem. Solids*, 33(1972)1079
- [S9] S. C. Goyal, R. Parakash and S. P. Tripathi: *Phys. Status Solidi B*, 85(1978)477
- [T1] H. Thurnauer and J. Deaderick: US Patnt 2, 429, 588(Oct. 21, 1947): filed Oct. 2, 1941; H. Thurnauer: *The Rochester Engineer*, 21(1942)74,77
- [T2] 高木豊, 田中哲郎 監修: *驚異のチタバリ 世紀の新材料・新技術*, (丸善, 1990)
- [T3] Y. Takagi: *Phys. Rev.*, 85(1952)315
- [T4] H. Takahasi: *J. Phys. Soc. Jpn.* 16(1961)1686
- [U1] 内野研二: *圧電・電歪アクチュエータ*, (森北出版, 1986)
- [U2] K. Uchino et al.: *J. Appl. Phys.*, 51(1980)1142
- [V1] V. M. Vul: *J. Am. Ceram. Soc.*, 29(1946)303
- [V2] M. P. Verma and S. K. Agarwal: *Phys. Rev. B*, 8(1973)4880
- [W1] E. Wainer: *Trans. Electrochem. Soc.*, 98(1946)331
- [W2] 脇谷尚樹, 水谷惟恭: *セラミックス*, 31[3](1996)241
- [Y1] Takashi Yamamoto and Kiyoshi Okazaki: *Ferroelectrics*, 81(1988)331

Table2-1 Relationship between curvature near potential minimum, potential parameters and dielectric constants

		緩やかなポテンシャル	急峻なポテンシャル
ポテンシャルの曲率	W	小さい	大きい
イオンの変位	δx	大きい	小さい
パラメータ	b	大きい	小さい
誘電率	ϵ	大きい	小さい

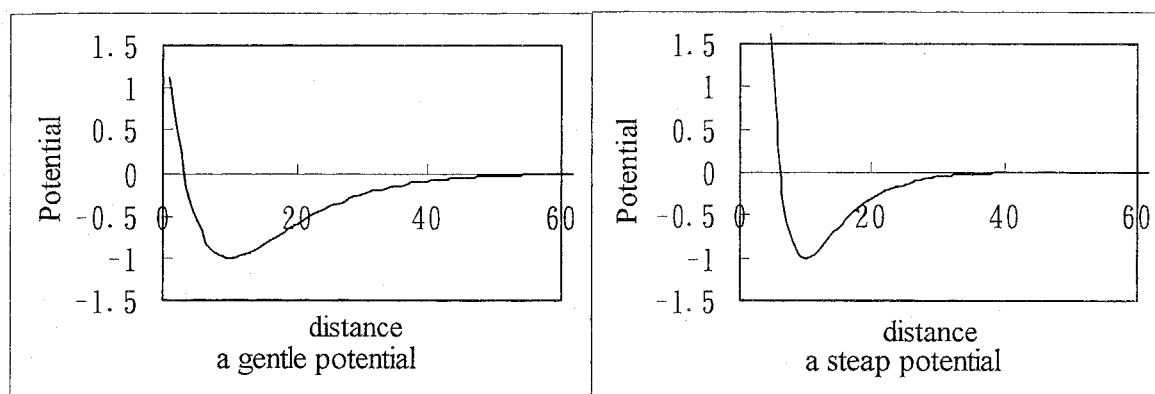


Fig.2-13 Comparison the shapes of interatomic potential with different parameters

Table 2-2 Crystal structure parameters of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ refined by Rietveld method.

X	Lattice parameters ²⁾		R.F ⁴⁾ (%)	Coordinates			Thermal vibration parameters B_j ³⁾			
	a(nm)	c(nm) or a(deg)		z1	z2	z3	Pb	Zr,Ti	O(1)	O(2)
0 ¹⁾	0.3904	0.4152		0.540	0.612	0.112				
0.20	0.3953(0.00003)	0.4146(0.00004)	1.27	0.546(0.006)	0.627(0.011)	0.118(0.016)	0.97(0.15)	0.25(0.37)	0.83(1.9)	0.94(1.3)
0.30	0.3977(0.00005)	0.4145(0.00006)	1.31	0.549(0.004)	0.627(0.008)	0.111(0.013)	1.08(0.11)	0.27(0.21)	0.97(1.4)	0.64(0.9)
0.40	0.4003(0.00003)	0.4150(0.00003)	2.79	0.552(0.006)	0.633(0.015)	0.113(0.023)	1.21(0.19)	0.37(0.41)	1.26(2.7)	0.75(1.7)
0.42	0.4010(0.00008)	0.4145(0.00007)	---	-----	-----	-----				
0.45	0.4016(0.00003)	0.4147(0.00003)	1.30	0.552(0.005)	0.627(0.012)	0.120(0.020)	1.40(0.18)	0.28(0.33)	2.07(2.6)	0.34(1.4)
0.48	0.4026(0.00005)	0.4146(0.00006)	1.25	0.552(0.006)	0.628(0.014)	0.118(0.020)	1.43(0.20)	0.25(0.35)	0.87(1.2)	0.87
0.50	0.4031(0.00006)	0.4148(0.00005)	2.29	0.556(0.006)	0.620(0.016)	0.102(0.029)	1.40(0.24)	0.18(0.44)	1.77(3.6)	0.20(1.8)
0.55	0.4077(0.00003)	89.68 (0.006)	1.29	0.541(0.004)	0.575(0.015)	0.067(0.021)	1.41(0.28)	-1.0 (0.55)	1.58(2.3)	
0.60	0.4089(0.00002)	89.68 (0.005)	1.19	0.539(0.003)	0.581(0.008)	0.058(0.015)	1.80(0.19)	-0.2 (0.35)	1.03(1.3)	
0.80	0.4126(0.00002)	89.69 (0.005)	1.37	0.541(0.007)	0.583(0.006)	0.057(0.011)	1.52(0.13)	-0.04(0.2)	0.67(0.9)	
0.90	0.4142(0.00002)	89.71 (0.005)	1.30	0.541(0.002)	0.589(0.005)	0.048(0.010)	1.60(0.11)	0.11(0.20)	1.39(0.8)	

Atomic coordinate: Tetragonal PZT(x<0.53)

Space group:P4mm

Pb 0, 0, 0
Zr, Ti 0.5,0.5,z1
O(1) 0, 0.5,z2
O(2) 0.5,0.5,z3

Rhombohedral PZT(x>0.53)

Space group:R3m

Pb 0, 0, 0
Zr, Ti z1, z1, z1
O z2, z2, z3

Standard deviation of parameters are shown in the parentheses.

Crystal structures at x=0.8,0.9 were refined as an averaged structure, though they have reported to be a super lattice structure.

1) Crystal structure of PbTiO_3 was taken from Shirane et al.

2) 'c' or α' means the value of c-axis(nm) in tetragonal region and that of α (degree) in rhombohedral region.

3) Isotropic thermal vibration parameter B_j is defined as next equation.

$$Ti = \exp \left(- \frac{B_i \sin^2(\theta)}{\lambda^2} \right)$$

$$R.F = \frac{\sum_k [I_k('o')]^{1/2} - [I_k(c)]^{1/2}}{\sum_k [I_k('o')]^{1/2}}$$

4) R-factor, R.F, is defined as follows.

$I_k('o')$: Observed intensity of k-th peak. $I_k(c)$: Calculated intensity of k-th peak by Rietveld method.

Table 2-3 Interionic distances in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Composition x	Zr,Ti-O(1) nm	Zr,Ti-O(2) nm	Pb-O(1) nm	Pb-O(2) nm
0	0.178	0.197	0.280	0.249
0.2	0.178	0.200	0.284	0.254
0.3	0.181	0.202	0.285	0.255
0.4	0.182	0.203	0.287	0.258
0.45	0.179	0.203	0.288	0.257
0.48	0.180	0.204	0.289	0.258
0.50	0.188	0.203	0.288	0.256
0.55	0.194		0.247	
0.6	0.198		0.244	
0.8	0.201		0.246	
0.9	0.206		0.242	

Table 2-4 Dielectric constants calculated for crystals with NaCl type structure.

Crystal	a	Potential	A	B	C	ϵ_{ion}	ϵ_{elec}	ϵ_{cal}	ϵ_{obs}
CaO	0.480	Kawamura	5.273707e-014 1.171570e-013 2.485513e-013	0.160 0.165 0.170		2.93	3.28	6.21	11.8
CaO	0.480	Catlow	0 1.889448e-016 3.647245e-015	0.3401 0.149	0 0 3.263635e-018	7.57	3.28	10.85	11.8
MgO	0.420		0 3.475155e-016 1.165744e-016	0.2681 0.350		9.00	2.95		9.8
MgO	0.420	Catlow	0 2.043097e-016 3.647245e-015	0.3012 0.149	0 0 3.263635e-018	7.55	2.95	10.45	9.8
MgO	0.420	Kawamura	2.231823e-015 2.528424e-014 2.485513e-013	0.160 0.165 0.170		3.44	2.95	6.4	9.8
SrO	0.514	Catlow	0 1.522229e-016 3.647245e-015	0.3736 0.149	0 0 3.263635e-018	8.25	3.31	11.56	13.3
KBr	0.660	F&T	2.586120e-016 4.397144e-016 2.188001e-015	0.3356 0.3356 0.3356	2.430000e-018 6.000000e-018 2.060000e-017	3.33	1.33	4.66	4.78
KCl	0.6292	F&T	2.511547e-016 2.886646e-016 3.110406e-016	0.3367 0.3367 0.3367	2.430000e-018 4.800000e-018 1.245000e-017	3.82	1.13	4.95	4.68
KF	0.534	F&T	2.439124e-016 8.418574e-017 2.724046e-017	0.3378 0.3378 0.3378	2.430000e-018 1.950000e-018 1.860000e-018	7.99	0.85	8.84	6.05
KI	0.706	F&T	1.619308e-016 4.530967e-016 1.188567e-015	0.3546 0.3546 0.3546	2.430000e-018 8.200000e-018 4.030000e-017	3.30	1.69	4.99	4.94
LiI		F&T				24.5 9	2.80	27.4	11.0 3
LiCl	0.514	F&T	7.935074e-018 5.152565e-017 2.654492e-016	0.3425 0.3425 0.3425	7.300000e-021 2.000000e-019 1.110000e-017	13.9	1.75	15.7	11.0 5
NaCl	0.564	F&T				4.19	1.25	5.44	5.62

A, B, C は、上から、陽イオン-陽イオン、陽イオン-陰イオン、
陰イオン-陰イオン間のポテンシャルパラメータ

$$\phi_{ij}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_i Z_j}{r} + A_{ij} e^{-r/B_{ij}} + \frac{C_{ij}}{r}$$

F&T Fumi and Tosi(Fumi, F. G. and Tosi, M. P. :

J.Phys.Chem.Solids,25(1964)31)

Kawamura(Kawamura,Y., : Ph.D.Thesis,Univ. Tokyo,(1984))

Catrow(Catlow, C. R. A. and James, R. : Phys. Rev. B, 25,
2(1982)1006; Harding, J. H. and Harker, A. H. : Philos.
Magazine B, 51, 2(1985)119)

Table 2-5 Modeled crystal structures of PZT

x	Lattice parameter ²⁾		Atomic coordinate		
	a	c or α	Zr, Ti	O(1)	O(2)
0	3.903	4.150	0.5403	0.1123	0.6159
0.20	3.954	4.149	0.5458	0.1143	0.6223
0.30	3.979	4.148	0.5485	0.1153	0.6255
0.40	4.004	4.147	0.5513	0.1163	0.6287
0.45	4.017	4.147	0.5527	0.1168	0.6303
0.48	4.025	4.146	0.5535	0.1171	0.6313
0.50	4.030	4.146	0.5540	0.1173	0.6319

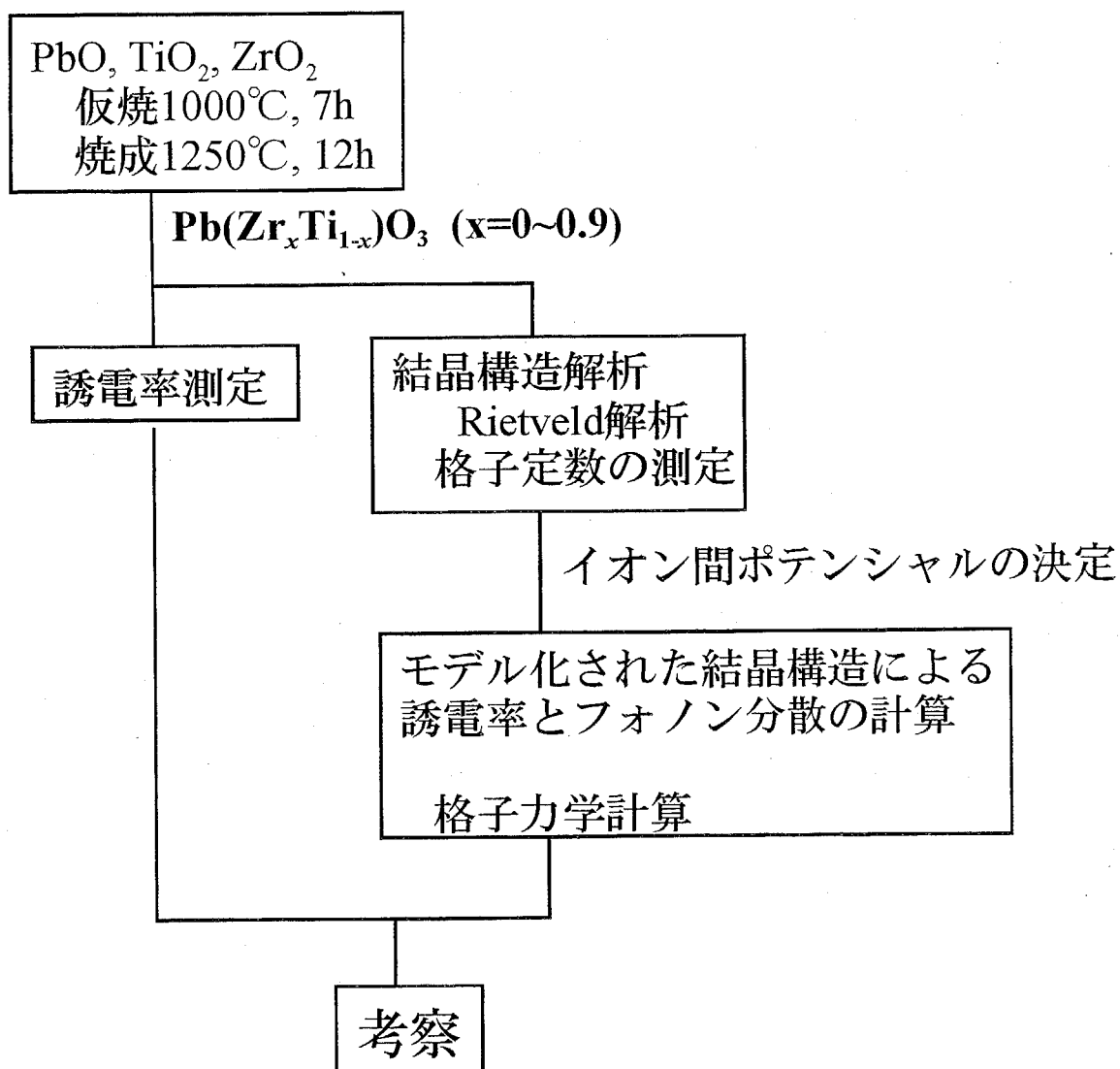
Modelled coordinates of oxygens are obtained by means of least square method in the range of $x=0$ to 0.48, and those of other ions are in the range of $x=0$ to 0.50.

Table 2-6 Interatomic potential parameters and dielectric constants calculated for $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Zr content x	Potential parameter a_i			Dielectric constant	
	Pb	(Zr, Ti)	O	ϵ_{11}	ϵ_{33}
0	1.6759	1.6438	2.1775	271	15.0
0.2	1.6641	1.6325	2.1974	416	14.1
0.3	1.6590	1.6278	2.2065	535	13.6
0.4	1.6545	1.6237	2.2149	685	13.2
0.45	1.6520	1.6214	2.2195	827	13.0
0.5	1.6495	1.6189	2.2241	1113	12.8

The values of b_i :

Pb	0.105
(Zr, Ti)	0.08
O	0.26



Flow chart of this work

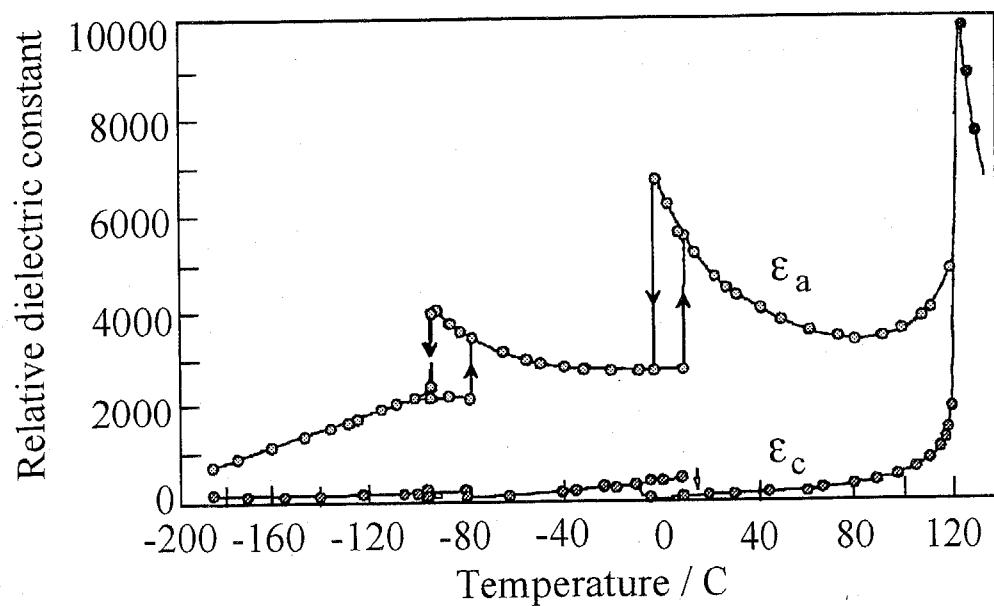


Fig.2-2 Temperature dependence of dielectric constants of BaTiO₃ [M3]

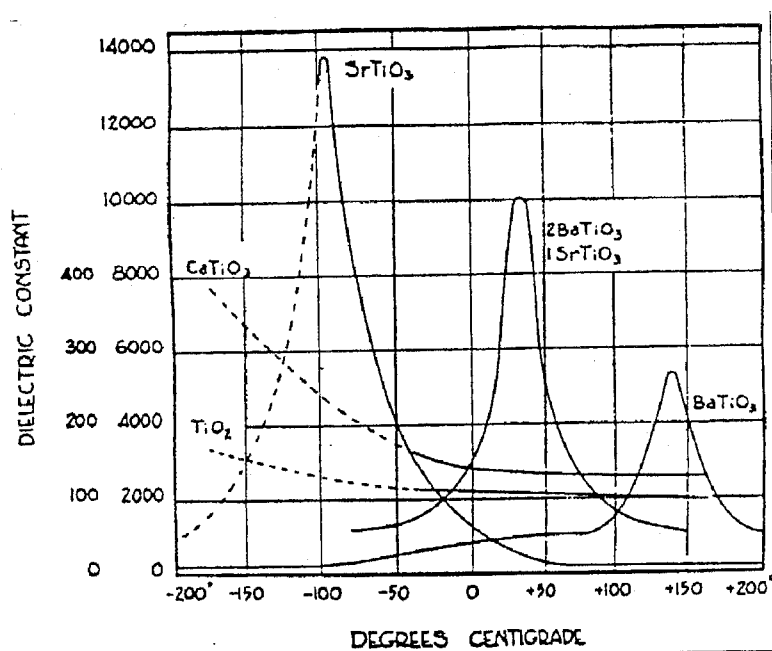


Fig.2-3 Dielectric constant vs. temperature of rutile and titanate bodies. The dielectric constant values of TiO₂ and CaTiO₃ are based on lower scale; all others refer to high scale. All values are at one megacycle per second. [W1]

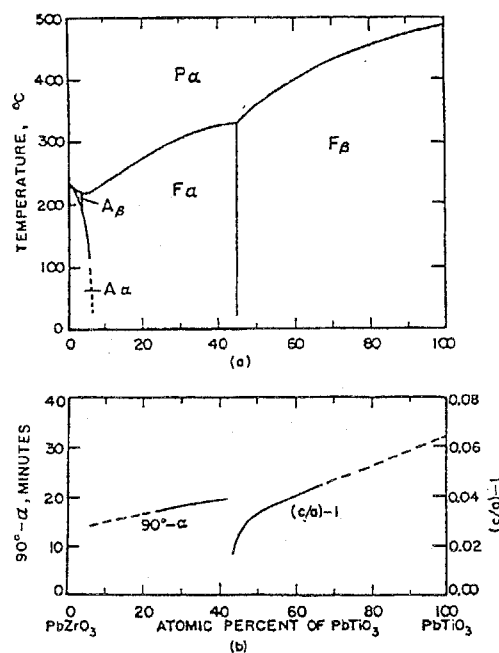


Fig. 2-4 a-Solid-state phase diagram for PbTiO₃-PbZrO₃ solid solutions. b-Crystallographic parameters showing distortion from ideal cubic perovskite structure, giving deviation of rhomb angles, from 90° in rhombohedral range and tetragonal distortion in tetragonal range. [S3]

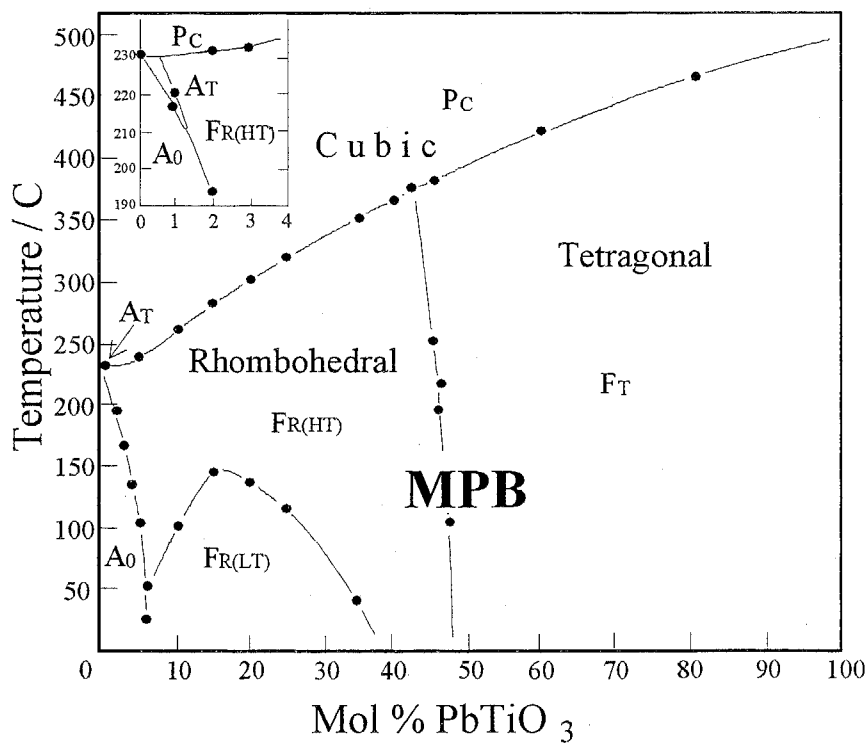


Fig. 2-5 Phase diagram of PbTiO₃-PbZrO₃ system. [J5]

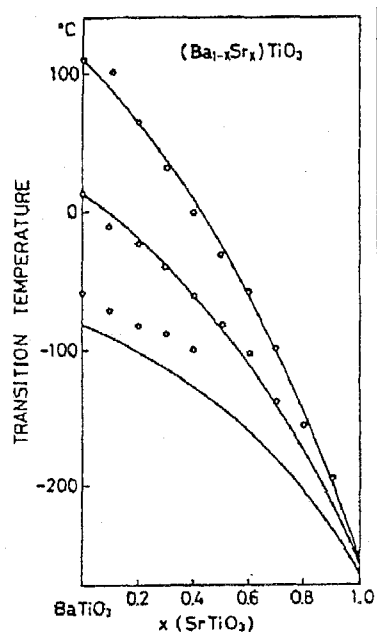


Fig. 2-6 Theoretical phase diagram for $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ [M1]

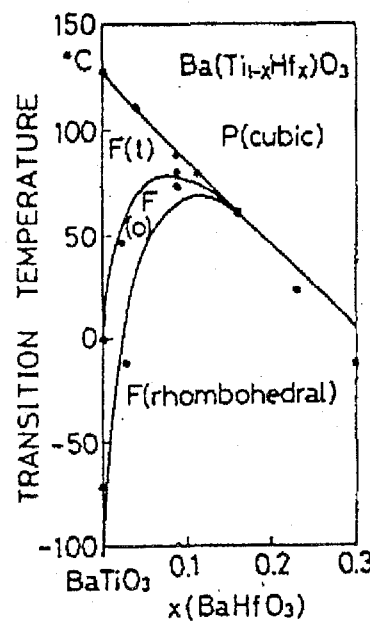


Fig.2-7 Theoretical phase diagram for $(\text{Ba}_{1-x}\text{Hf}_x)\text{TiO}_3$ [M1]

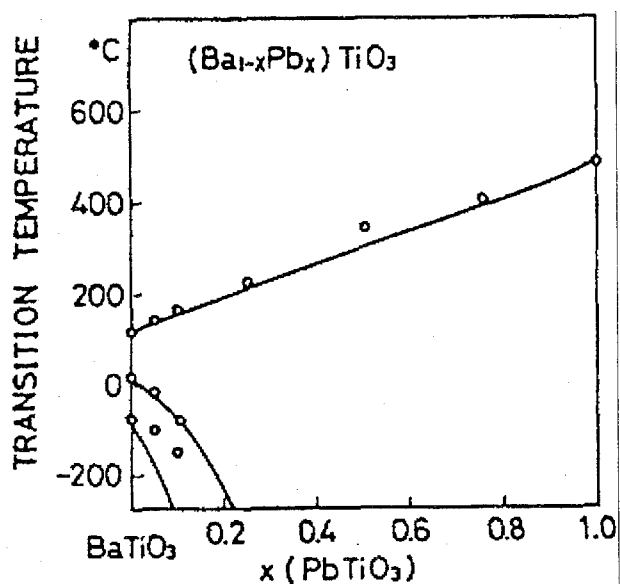


Fig. 2-8 Theoretical prediction for the phase diagram of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{TiO}_3$. Small circles represent the experimental points. [M1]

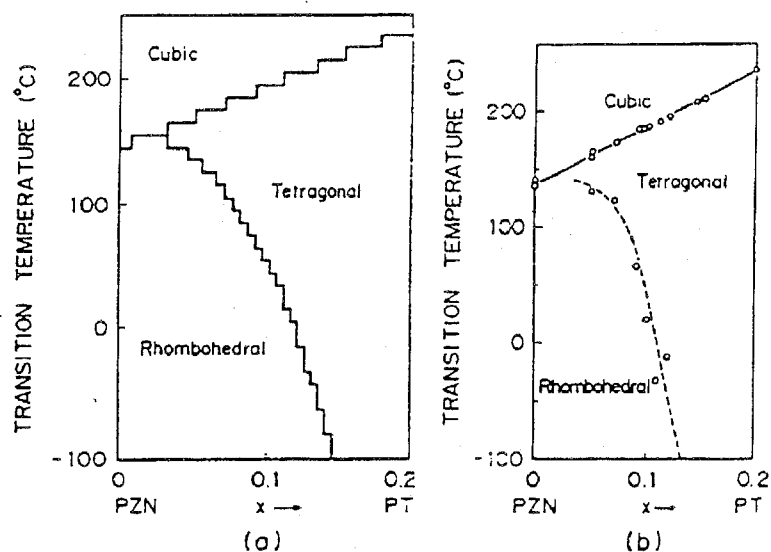


Fig. 2-9 Phase diagram for $(1-x)\text{PZN}-x\text{PT}$; (a) calculation, (b) experiment[A2]

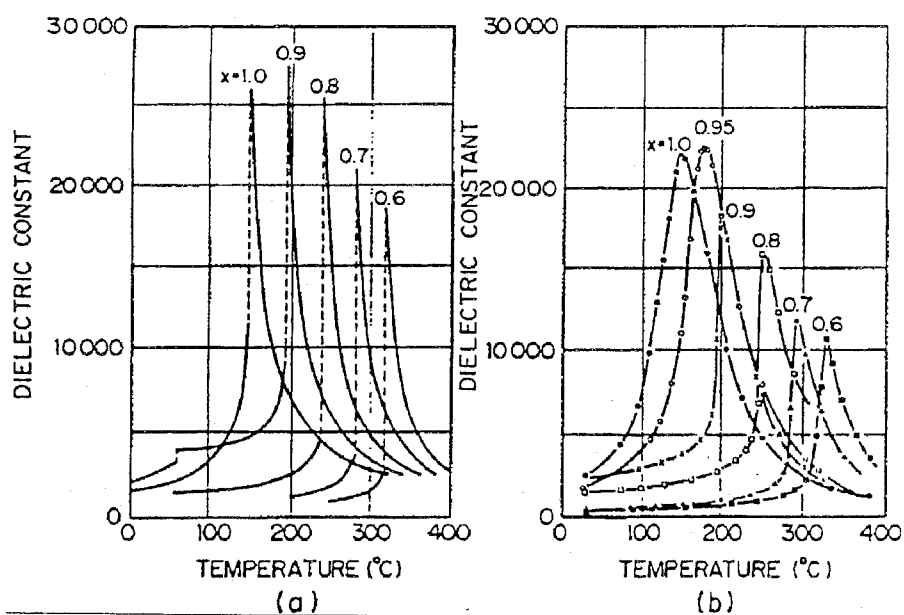


Fig. 2-10 Temperature dependence of dielectric constant for $x\text{PZTN}-(1-x)\text{PT}$; (a) calculation, (b) experiment. [A2]

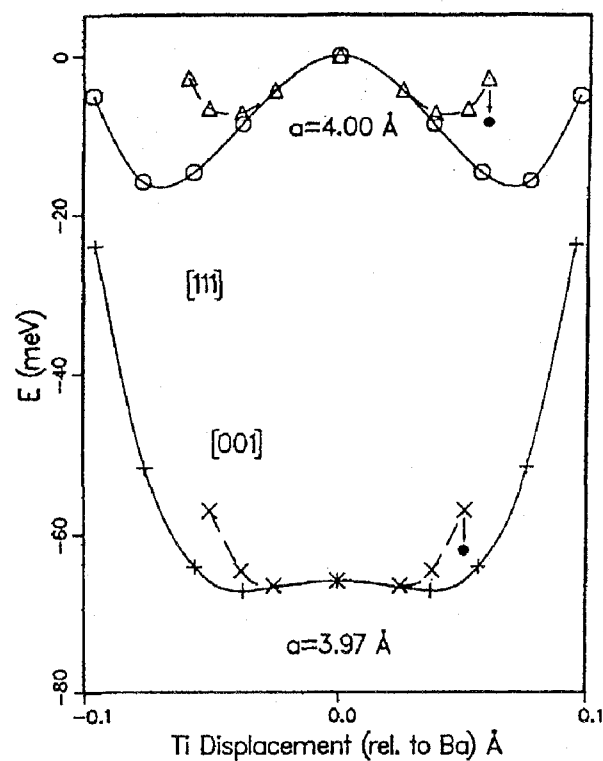


Fig. 2-11 Energy versus displacement for the lowest frequency mode at two volumes. The solid curves are for the distortion in the rhombohedral [111] direction, and the dashed line is for the tetragonal [001] direction. The arrows and dots indicate the minimum energy for the distortion when the tetragonal c/a strain is included. [C6]

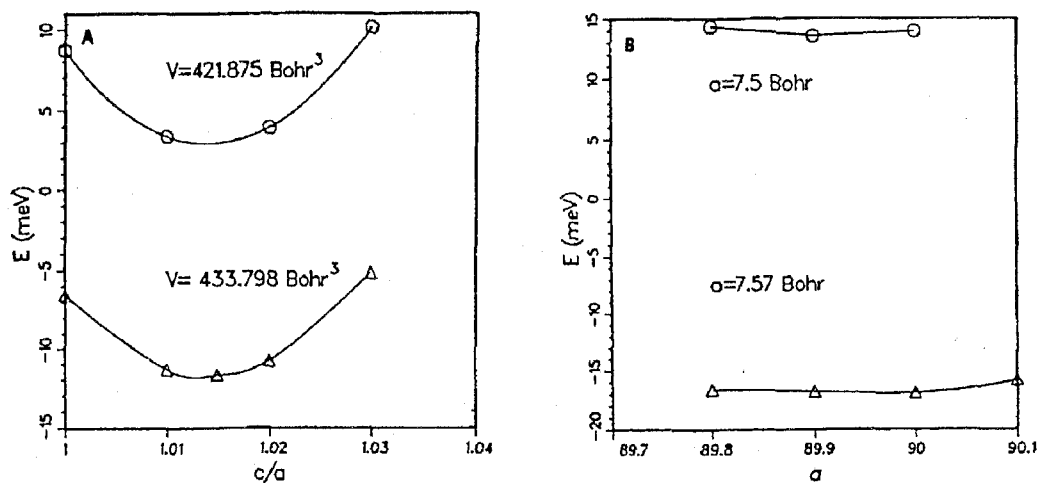
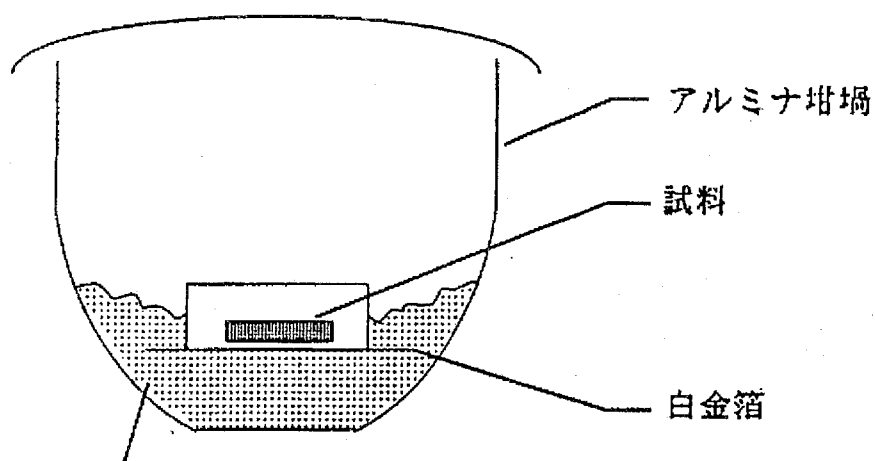


Fig. 2-12 Energy versus strain for the tetragonal and rhombohedral structures of BaTiO_3 with experimental atomic displacements. The energies are given relative to the cubic phase at each volume.

a) Tetragonal c/a strain at constant volume. B) Rhombohedral strain at constant lattice constant.



雰囲気粉末 (PZ)

Fig. 2-14 Schematic diagram of arrangement of a specimen and atmosphere powder in a crucible

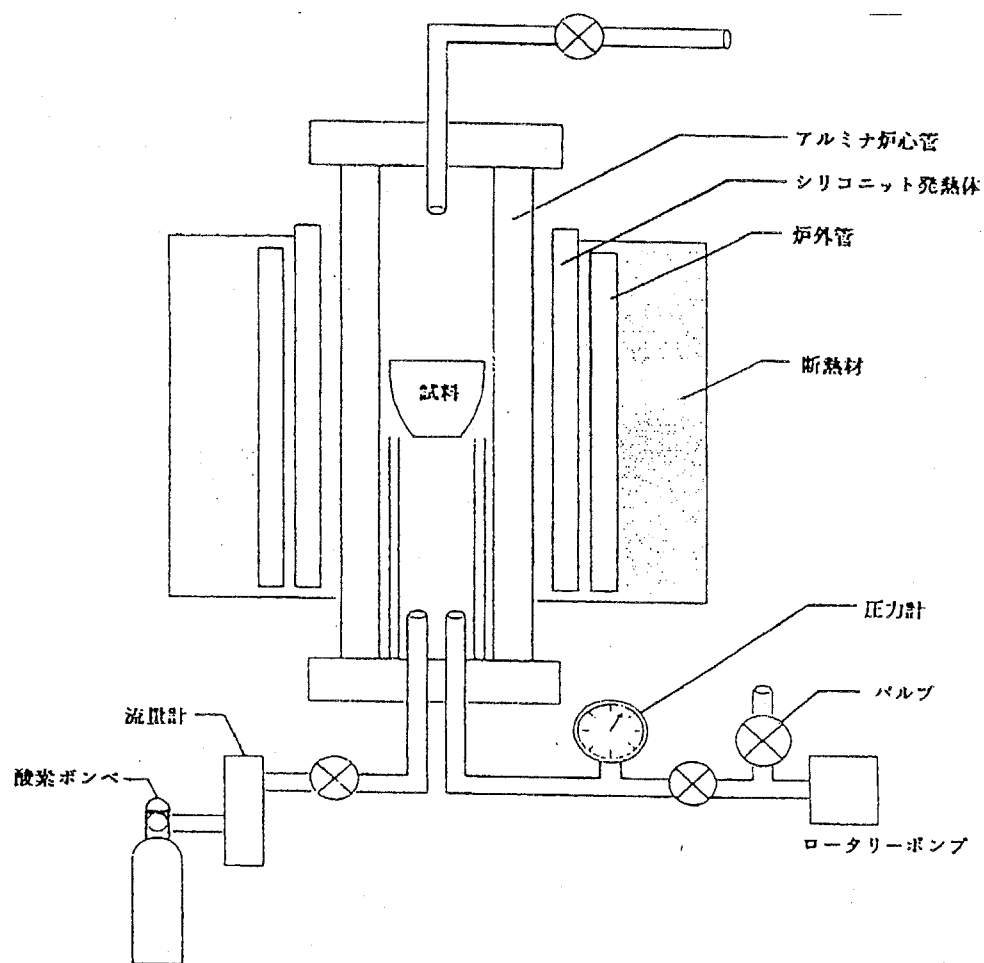


Fig. 2-15 Schematic diagram of a gas-controlled furnace.

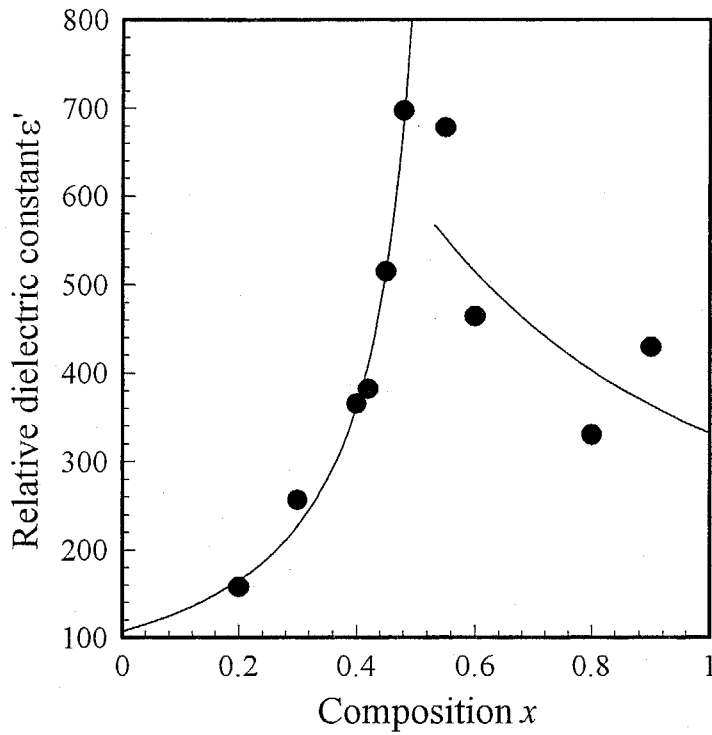


Fig.2-16 Dielectric constants of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ at 100kHz

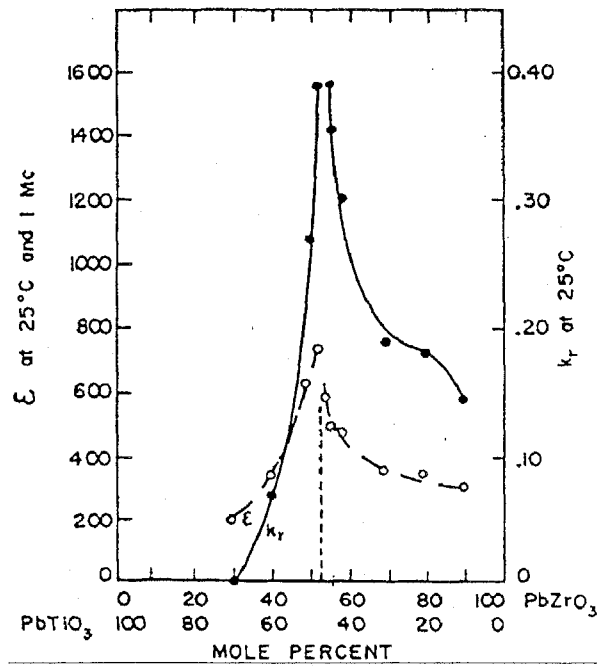


Fig. 2-17 Dielectric constant (ϵ) and the radial coupling coefficient (k_r) at 25°C and 1Mc, for PbTiO_3 - PbZrO_3 solid-solution ceramics. [J4]

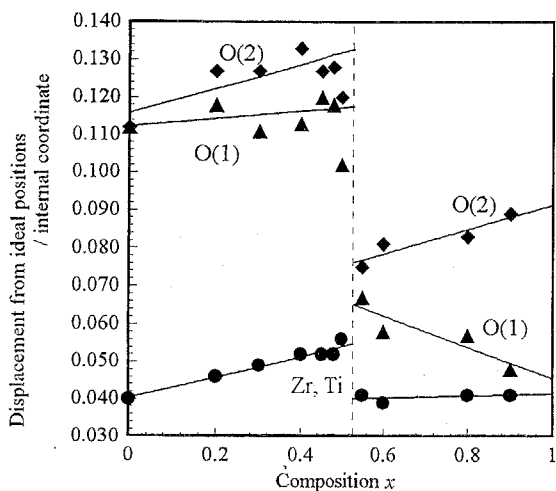


Fig. 2-18 Ionic displacements from ideal perovskite structure in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

The displacement is shown as the change of internal coordinate.

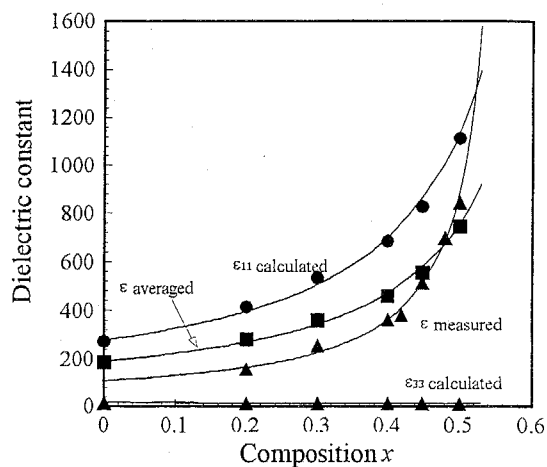


Fig.2-19 Dielectric constants measured and calculated.

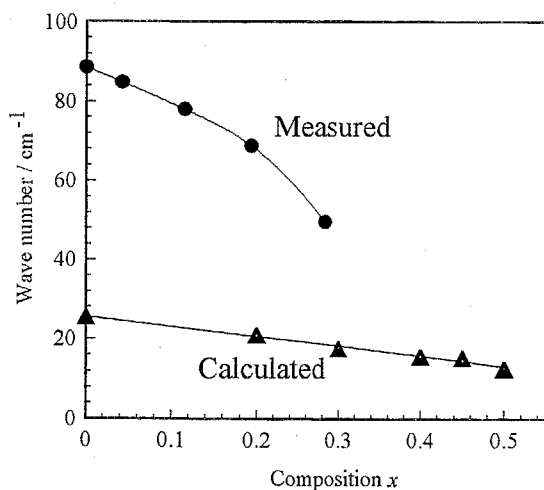


Fig. 2-20 Frequencies of softening TO phonon mode in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

Observed results are taken from ref.[B3]

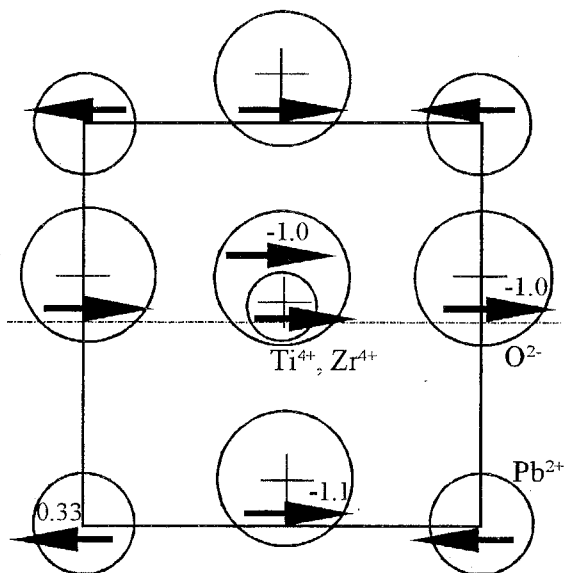


Fig.2-21 Vibration pattern of softening TO phonon mode.

The numbers in the figure indicate the displacement of ions expressed with relative value

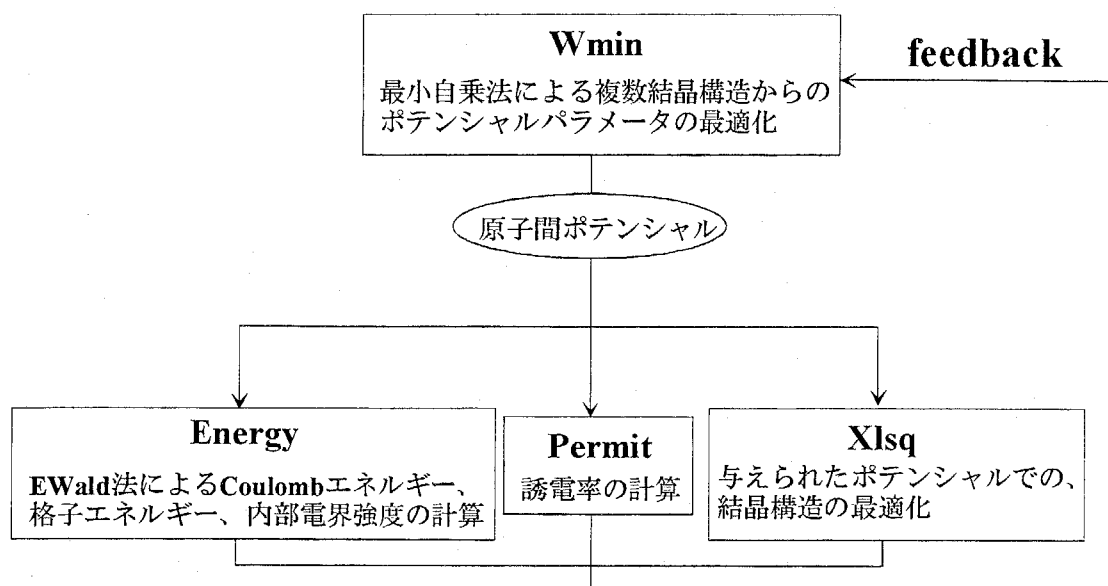


Fig. 2-22 Programs developed in this work

第3章 Pb(Zr,Ti)O₃の圧電特性におよぼすMnO₂添加効果

3-1 本研究の背景および目的

3-1-1 Perovskite型強誘電体の圧電特性

第2章では、PbZrO₃-PbTiO₃固溶体の誘電特性について調べたが、これらPerovskite型強誘電体はまた、誘電特性のみならず、圧電特性においても優れた特性を示すことが知られている。圧電性とは、Fig.3-1に示すように、ある種の物質に電界を印加すると、電界に比例した歪を生じる特性である。歪が2階対称テンソル、電界が1階テンソルで表されるため、圧電テンソルは

$$s_{ij} = \sum_k d_{ijk} E_k \quad (3-1)$$

s_{ij} : 歪テンソルの i, j 成分 E_k : 電界ベクトルの k 成分

d_{ijk} : 圧電テンソルの i, j, k 成分

と表される。このように、圧電定数は3階のテンソルであり、物質系に対称中心がないことが圧電性発現の必要条件となる。通常は2階対称テンソルの添え字 ij を簡略表現して、 $(i, j)=(1,1), (2,2), (3,3), (1,2), (1,3), (2,3)$ を $(i)=(1), (2), (3), (6), (5), (4)$ と表記し、 d_{ij} と書く。BaTiO₃やPbZrO₃-PbTiO₃固溶体は室温で強誘電体であり、空間群 $P4mm$ に属するため、単結晶であれば c 軸方向への電界印加により圧電性を示す。しかしながら、通常セラミックスとして得られる焼結体では焼結過程において各結晶粒がランダムな方位を向くため、マクロには等方体となり、圧電性を示さない。そのため、一軸方向に直流電界を印加し、各結晶粒の分極軸方向(PZTなどでは結晶の c 軸方向)を配向させ、マクロな分極を発生させることにより圧電性を発現させる必要がある(分極処理-poling-)。ただし、絶縁破壊・放電しない程度の電界で分極処理をしなければいけないことと、高温のほうが分極反転しやすいといった理由から、通常はシリコンオイルバス中で、強誘電相転移温度 T_c 以下のなるべく高い温度で分極処理を施し、電界を印加したまま冷却することで分極処理効果を高める工夫がなされている。

Fig.3-1は矩形板上の両面に電極を形成した圧電体試料で、厚さ方向に分極処理を施した場合に電界をかけた状態の模式図である。分極処理によって試料には厚さ方向に残留分極が形成される。この分極と平行・同じ向きに電界を印加することによって電界と垂直方向には縮み、平行方向には伸びる。長さ方向、幅方向に x, y 軸を、厚さ方向に z 軸をとると、面内、垂直方向の歪に対してそれぞれ

$$d_{31} = s_{11} / E_3 \quad (3-2)$$

$$d_{33} = s_{33} / E_3 \quad (3-3)$$

によって、圧電定数 d_{31}, d_{33} を定義できる。通常、前述の伸び、縮みに対応して d_{31} は負、 d_{33} は正の値となる。また、応力、つまり歪を与えた時に試料表面に分極が発生する効果を正圧電効果、式(3-1)のように電界を与えて歪が生じる現象を逆圧電効果と呼ぶ。この意味において、 d_{ij} は正確には逆圧電定数と呼ばれる。

このような圧電性によって、電気エネルギーを機械エネルギーに、あるいは機械エネルギーを電気エネルギーに変換することが可能となり、圧電アクチュエータや圧電モーターなどに応用されている。圧電変位が非常に微小($d_{31}=10^{-10}$ C/Nで $E=1$ MV/mの時、10mmの試料の変形は1 μ m)で安定していることから、STEMなどの $\sim$ nmオーダーの精密微動素子としても用いられており、先端技術には欠かせない材料となっている。また、微小な変形を増幅するバイモルフ型アクチュエータ、積層アクチュエータなどの開発も精力的に行われており、カメラのシャッター、インクジェットプリンターのヘッドなどへも応用されている。現在では電気-電気変換素子として、超小型の圧電トランスが盛んに研究されている。特に圧電特性に優れる相境界付近の組成を持つPb(Zr_xTi_{1-x})O₃($x \sim 0.53$)を基材とした材料が主に使われているのが現状である。

3-1-2 不純物添加による特性の改質

このようにある種のPerovskite型酸化物は優れた誘電・圧電特性を示すが、これらの特性を改質したり、あるいは新機能を発現するために、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ などといった材料に比較的少量の添加物を加えることが行われている。例えば、 BaTiO_3 に0.1-0.3mol%のLa, Ce, Sm, Dy, Yなどの希土類元素を添加すると BaTiO_3 を半導体化させることが出来る[S1]。このような原子価制御型の半導体化 BaTiO_3 では、 T_c 付近で電気抵抗が急増し、常温付近の1000-100000倍となる異常抵抗増加現象(positive temperature coefficient -PTC- (Fig.3-2[A1]))が見られ、正抵抗サーミスタ、無接点温度スイッチなどに用いられている。また、 BaTiO_3 に SrTiO_3 、 CaSnO_3 、 BaSnO_3 、 BaZrO_3 などを添加すると T_c を低下させ、温度特性を多少フラットにすることができる(シフト)[O1]。これに対して、 CaTiO_3 や MgTiO_3 を添加すると相転移が散漫化し、温度特性が更に平坦になる(デプレッサ)。あるいは、 $\text{Bi}_2(\text{SnO}_3)_3$ [C1]や NiSnO_3 などを添加することで誘電率の温度特性を改善することも行われている。また、 PbTiO_3 を添加することで T_c を高温側に移動させることも出来る。 $\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ に対して、 Pb^{2+} を Ba^{2+} や Sr^{2+} で置換すると、 T_c が低下し、 ϵ_s が大きくなる[K1]。このような微量添加物がPerovskite型物質の誘電・圧電特性に与える影響については、多くの研究がなされてきた。 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 などの3価あるいは5価の酸化物を1-3wt%添加すると抗電界が下がり、分極処理が容易になって、0.5以上の高い電気機械結合係数 k_p を持つ圧電体を作る事が出来る。ただし、この場合には電気抵抗率が増大し、機械的品質係数 Q_m が低下し、いわゆるソフト圧電体になる[G1, D1]。それに対して Fe_2O_3 を添加すると、抗電界が高く、結合係数が小さくなり、いわゆるハード圧電体となる(Fig.3-3[W1])。さらに、 Cr_2O_3 、 U_2O_3 を添加すると周波数定数の温度特性を改善でき、また、 $(\text{Pb}_x\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ の x を制御することにより、共振周波数の温度係数を調整できると報告されている[S1]。

これらの材料を大別すると、(1)低損失(high Q)材料： Q_m が300以上(超音波発生用途など) (2)高結合(high coupling)材料：結合係数が大きく、圧電定数も大きい(ピックアップ、マイクロホンなどの素子に適している) (3)高安定(high stability)材料：周波数定数の温度係数が小さく、経時変化特性(aging)に優れた材料(セラミックフィルタなど)に分類できる。また、 PbTiO_3 - PbZrO_3 二元系に複合Perovskite型酸化物を添加することによって、圧電特性の良い材料が得られることが報告されている[I1, T1, O2, O3]。このような三成分のセラミックスでは、圧電特性は向上するが、抗電界が小さく、損失の大きな材料になりやすい。これに対して、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 系材料に MnO_2 を添加することで損失が著しく改善されることが見出されている[O4]。

このように、Perovskite、特に $\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ 系では、様々な化合物と固溶体を容易に生成し、添加物を加えることによって、非常に広い範囲で特性を制御できる。しかしながら、一般的にハード圧電体とソフト圧電体という分類がされているように、圧電定数が大きく結合係数が大きい材料では損失が大きく、結合係数が小さい材料では損失が小さいなど、両者の長所を両立させるような制御は困難である。一方で、Kim et al.[K3]は $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ への MnO_2 の添加効果を調べ、微量の MnO_2 添加によって機械的品質係数 Q_m と電気機械結合係数 k_p が高くなることを報告している(Fig.3-4)。

このように不純物添加効果については多くの実験的研究が報告されているが、微視的理論から検討した研究は少ない。特に、 MnO_2 は添加物の中でも特異な特性を示す[U1]が、その特性改質の機構については明らかになっていない。

本研究では MnO_2 添加が $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)の圧電特性に及ぼす影響を調べ、その特性改善の機構を明らかにすることを目的とした。まず、添加量を変えてMn添加PZTの圧電特性を調べた。結晶構造、微構造、PZT中のMnイオンの電子状態を明らかにし、圧電特性に及ぼすMn添加効果のメカニズムについて検討した。

3-2 圧電特性の評価方法[I2]

3-2-1 圧電基本式

Fig.3.5に示したように、IRE(IEEE)スタンダードの厚さ $t=1\text{mm}$ 、幅 $b=3\text{mm}$ 、長さ $l=12\text{mm}$ の試料のYZ面の両面に電極を形成し、X方向に交流電界 E を印加したとする(ZカットX棒の振動)。この時、試料は交流電界の周波数に従って伸縮振動をするが、この振動数が試料の固有振動数と一致する時、つまり、Fig.3-6で示したように印加電界周波数の音波の波長が試料の固有長さの1/2の時、3/2の時

…に共振現象をおこし、電気的アドミッタンスを測定すると Fig.3-7 のような共振型スペクトルが得られる。このような共振・反共振現象を測定し、解析することで試料の圧電特性・弾性特性・誘電特性を測定することが可能である。以下にその原理について述べる。

Fig.3-5 の試料で、Y, Z 方向には一様に振動し、外力がないとする、また、YZ 面内で印加電界は一様であるという条件が適用できる。

$$T_1 = T_3 = 0, \quad \frac{\partial E_1}{\partial x_2} = 0 \quad (3-11)$$

T_i : 応力テンソルの対角成分

E_i : 印加電界ベクトル

圧電基本式

$$S_2 = s_{22}^E T_2 + d_{12} E_1 \quad (3-12)$$

$$D_1 = \varepsilon_{11}^T E_1 + d_{12} T_2 \quad (3-13)$$

S_i : 歪テンソルの対角成分

D_i : 電束密度ベクトル

d_{ij} : 圧電テンソル

ε_{ij} : 誘電テンソル

より、(3-12)式を用いて

$$T_2 = \frac{1}{s_{22}^E} S_2 - \frac{d_{12}}{s_{22}^E} E_1 \quad (3-14)$$

が得られる。今、Y 方向への伝播波を考える。Y 方向への変位を u_2 とすると、運動方程式は

$$\rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 T_2}{\partial x_2^2} \quad (3-15)$$

であるから、(3-11)式を考慮すると

$$\rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = \frac{1}{s_{22}^E} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_2^2} \quad (3-16)$$

が得られる。Y 軸方向では、両端が自由端であることから、

$$T_2(x_2 = \pm l/2) = 0 \quad (3-17)$$

である。つまり、

$$S_2(x_2 = \pm l/2) = d_{12} E_1 = d_{12} \frac{V}{t} \quad (3-18)$$

V: 印加電圧

となる。

$$u_2 = \frac{d_{12}}{\omega / v} \frac{V \sin(\omega x_2 / v)}{t \cos(\omega l / 2v)}, \quad v = \frac{1}{\sqrt{\rho s_{22}^E}} \quad (3-19)$$

が得られる。(3)式から T_2 を消去して、

$$D_1 = \varepsilon_{11}^{LS} E_1 + \frac{d_{12}}{s_{22}^E} S_2 \quad (3-20)$$

が得られる。ここで、LS は長さ束縛-lengthwise clamped-を意味し、長さを束縛した時の誘電率が ε_{11}^{LS} に相当する。

$$\varepsilon_{11}^{LS} = \varepsilon_{11}^T (1 - k_{12}^2) \quad k_{12} = \frac{d_{12}^2}{s_{22}^E \varepsilon_{11}^T} \quad (3-21)$$

k_{12} が電気機械結合係数である。アドミッタンス Y は

$$Y = \frac{I}{V} = \frac{1}{V} j\omega \int D_1 dx_2 dx_3 = Y_0 + Y_p \quad (3-22)$$

$$Y_0 = j\omega C_0 \quad C_0 = \frac{\varepsilon_{11}^{LS} b l}{t}$$

$$Y_p = j\omega C_0 \frac{k_{12}^2}{1 - k_{12}^2} \frac{\tan \alpha}{\alpha}, \quad \alpha = \frac{\omega \cdot l}{2v}$$

となる。ここで、

$$\alpha = \frac{\omega_n l}{2v} = \frac{n\pi}{2}, \quad n = 2m-1 \quad (m = 1, 2, \dots) \quad \text{の時、} \quad Y \rightarrow \infty$$

$$1 + \frac{k_{12}^2}{1 - k_{12}^2} \frac{\tan \alpha}{\alpha} = 0 \quad \text{の時、} \quad Y \rightarrow 0 \quad (3-23)$$

となり、それぞれを共振、反共振と呼ぶ。 Y_0 は長さを束縛した状態、つまり、圧電振動が抑えられた状態でのアドミッタンスであり、 Y_p が圧電振動に伴う付加的なアドミッタンスとなっていることが分かる。角周波数 ω が共振周波数よりも十分大きくなると、 Y_p は0になり、 Y_0 のみ残る。

弾性、誘電定数に損失がある場合には、各定数を複素数化することで損失を考慮する事が出来る。

$$c^P = c' + jc'' = c^P (1 + j\psi) \quad \text{弾性スティッフネス} \quad (3-24)$$

$$\chi^S = \chi' - j\chi'' = \chi^S (1 - j\varphi) \quad \text{誘電感受率} \quad (3-25)$$

$$Q^{-1} = c''/c' \quad \text{機械的損失係数} \quad (3-26)$$

$$Q_e^{-1} = \chi''/\chi' \quad \text{電氣的損失係数} \quad (3-27)$$

この場合、圧電基本式は

$$T_1 = \frac{1}{s_{11}^E} \left(1 + j\psi' \left(s_{11}^E \right) \right) S_1 - \frac{d_{31}}{s_{11}^E} \left(1 - j\varphi' \left(\varepsilon_{33}^{LS} \right) \right) E_3 \quad (3-28)$$

$$D_3 = \varepsilon_{33}^{LS} \left(1 - j\varphi' \left(\varepsilon_{33}^{LS} \right) \right) E_3 + \frac{d_{31}}{s_{11}^E} \left(1 - j\psi' \left(s_{11}^E \right) \right) S_1 \quad (3-29)$$

となる。複素化された波動方程式の解は

$$u_1 = \frac{d_{31} V (1 - j\varphi')}{(j\omega t / v') (1 + j\psi'/2)} \frac{\sinh \gamma' x}{\cosh(\gamma' l / 2)} \quad (3-30)$$

$$\gamma' = j \frac{\omega}{v'} \left(1 - j \frac{\psi'}{2} \right), \quad v' = \frac{1}{\sqrt{\rho s_{11}^E}}$$

結局、アドミッタンス Y は

$$Y = Y_0 + Y_p \quad (3-31)$$

$$Y_0 = j\omega C_0 (1 - j\varphi')$$

$$Y_p = \omega C_0 \frac{k_{12}^2}{1 - k_{12}^2} (1 - j2\varphi') \left(1 - j \frac{\psi'}{2} \right) \frac{\tanh(\gamma' l / 2)}{\alpha'}$$

$$\frac{\gamma' l}{2} = j\alpha' \left(1 - j \frac{\psi'}{2} \right), \quad \alpha' = \frac{\omega l}{2v'}$$

となる。

3-2-2 共振反共振法と山谷比補正

今、一つの共振点付近の挙動だけを考える。このとき、高次の圧電振動に伴う付加容量も C_0 に含めることができるため、制動および動アドミッタンスを Y_d, Y_{mot} として、

$$Y = Y_d + Y_{mot} \quad (3-32)$$

$$Y_d = j\omega C_0 (1 - j\varphi) \quad Y_{mot} = \frac{1 - j2\varphi}{j(\omega L - 1/\omega C_p) + R}$$

と表すことができる。ここで、 L, C, R は圧電等価回路のインダクタンス、キャパシタンス、抵抗成

分である。 $|Y|$ の最大値、最小値 Y_m, Y_n をとる角周波数 ω_m, ω_n は実験的に容易に決められる。これに対して、共振、反共振周波数 ω_R, ω_A は

$$\omega_m < \omega_R < \omega_A < \omega_n$$

の関係にある。実際には ω_R, ω_A から

$$\omega_R^2 = \frac{1}{LC_p} \quad \omega_A^2 = \frac{1}{L} \left(\frac{1}{C_p} + \frac{1}{C_0} \right) \quad (3-33)$$

、機械的損失係数 Q_m は

$$Q_m^{-1} = \omega_R C_p R \quad (3-34)$$

、電気機械結合係数 k は

$$\frac{k^2}{1-k^2} = \frac{\pi \omega_A}{2 \omega_R} \tan \left(\frac{\pi \omega_A - \omega_R}{2 \omega_R} \right) = -\frac{\pi \omega_A}{2 \omega_R} / \tan \left(\frac{\pi \omega_A}{2 \omega_R} \right) \quad (3-35)$$

で諸定数を決められるが、 ω_R, ω_A を直接測定することは困難である。また、 ω_m, ω_n を ω_R, ω_A の代わりに用いるのは、意外に大きな誤差を生じる。たとえば、 k^2 に 1% の精度を必要とすれば、山谷比 $r = |Y_n|/|Y_m|$ は 6/1000 以下でなければならない。そのため、 r を用いて諸定数を求める方法が提案されている。 Q が小さく $M \sim (1-r)/r$ が小さい時には中心を通る近似 (through-the-center approximation) が提案されている。

$$K = \alpha \frac{1-\rho}{1+\rho} \quad \frac{\omega_A}{\omega_R} = \sqrt{1+K} \quad (3-36)$$

$$\frac{k^2}{1-k^2} = \frac{\pi \omega_A}{2 \omega_R} \tan \left(\frac{\pi \omega_A - \omega_R}{2 \omega_R} \right)$$

$$Q^{-1} = \alpha \frac{\sqrt{\rho}}{1+\rho} \quad (3-37)$$

$$-\delta_m = \alpha \frac{\rho}{1+\rho} \quad \alpha = \frac{\beta}{1+\beta \cdot \rho / (1+\rho)} \quad \beta = w^2 - 1$$

$$\rho = \frac{r}{w^2} \quad w = \frac{\omega_n}{\omega_m}$$

$M=10, Q=300$ 程度で $r \sim 1/100$ ならば、山谷比を考慮しない時は K の誤差は 2% (k の誤差は 1%) 程度であるが、この近似によって K の誤差は $\sim 10^{-7}$ になる。ただし、 $M, Q \sim 1$ となると、近似の程度は悪くなるが、このような状況では共振反共振法自体の限界と考えるべきである。

弾性コンプライアンス s_{11}^E と圧電定数 d_{31} は

$$s_{11}^E = \frac{1}{\rho(2l \cdot \omega_R / 2\pi)^2} \quad (3-38)$$

$$d_{31} = \frac{k_{31}}{\sqrt{\epsilon_{33}^T s_{11}^E}} \quad (3-39)$$

から求められる。

3-3 Mn 添加 PZT の合成

PbO, ZrO₂, TiO₂ と MnCO₃ を Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃+xMnO₂ ($x=0 \sim 0.8$ wt%) の組成となるようにエタノール中で湿式混合した。混合粉を乾燥後、1000°C、4 時間で仮焼した。仮焼粉は振動ミルで粉碎後、10MPa の一軸加圧成形を行い、150MPa で静水圧成形してペレットとした。得られたペレットは 1250~1260°C で 8 時間焼成した。

このようにして得た焼結体をダイヤモンドカッターで $3 \times 12 \times 1$ mm³ に整形し、電気測定に用いた。残りをアルミナ乳鉢で粉碎し、粉末 X 線回折 (XRD) 測定に用いた。幾つかの試料については、窒素

および酸素雰囲気中で 800°C で 15 時間熱処理を行い、還元・参加処理の効果を調べた (Fig.3-8 に雰囲気焼成炉の概略を示す)。格子定数は、サンプリング幅 0.01 度(2 θ)で、走査速度 1 度/min で粉末 X 線回折測定を行い、2 θ <70°の範囲の独立な回折ピークの回折角度から最小自乗法を用いて決定した。

次に試料を塩酸で 50-80°C、1 分間、化学処理を行い、操作型電子顕微鏡 (SEM)で観察を行った。電子スピン共鳴分光 (ESR)測定を行い(JES-FE2XG、日本電子機器、基準周波数 8.8-9.6GHz)、Mn イオンの価電子状態を調べた。測定の際、試料の誘電率が非常に大きいため、測定感度を上げる目的で試料を粉砕して、SiO₂ で希釈して測定を行った(SiO₂/PZT 重量比は 1/1)。測定は室温で行い、共振周波数約 9.45GHz、磁場掃引幅 3360 $\pm$ 2500G、磁場変調周波数 100KHz、磁場変調幅 6.3G、レスポンス 0.1s の条件で測定した。

圧電測定用の試料にはイオンコーターを用いて試料表面に Au 電極を形成した。試料はオイルバス中で 120°C、10 分間、10-25 kV/cm の直流電界を印加して分極処理を行った。圧電共振はインピーダンスアナライザ (YHP4192A) を用いて測定した。圧電共振の測定には、試料を自由振動させるため、スプリングコンタクトプローブ(RM-12、理化電子工業製)を点接触電極として用いた (Fig.3-9)。測定は、まず、5Hz-13MHz の範囲を走査しながら複素アドミッタンスを測定し、最も低い周波数に現れる圧電共振ピークの位置を特定する。次に、圧電共振ピークの範囲だけで測定点が 500 点以上になるように測定周波数間隔を細かくして複素アドミッタンスを測定した。測定したアドミッタンスデータから、最大アドミッタンス周波数 ω_m と最小アドミッタンス周波数 ω_n を求め、山谷比 $r=|Y_n|/|Y_m|$ の補正を用いた。電気機械結合係数 k_{31} と機械的品質係数 Q_m は共振版共振法およびアドミッタンスサークルフィッティング法で評価した[I3, T2]。

Curie 温度は 10kHz における誘電率の温度依存性から求めた。誘電率の温度変化は、電気炉中で 1°C/min で昇温しながら、250°C から 500°C まで 2°C おきに 5Hz から 13MHz まで Log 掃引して誘電率を測定した(Fig.3-10 に高温電気特性測定装置を示す。参考までに Fig.3-11 に高温での圧電特性測定装置の概略を示す)。

3-4 結果及び考察

3-4-1 キャラクターゼーション

まず、純粋な PZT と 0.2wt%MnO₂ 添加 PZT の粉末 X 線回折図形を Fig.3-12, 13 に示す。この組成の PZT は正方晶であり、視認できる範囲では菱面体晶の混晶は確認できず、存在しているとしても、わずかであることが分かる。 a, c 軸長の変化を Fig.3-14 に示すが、 a, c ともに MnO₂ 添加量に伴って減少することが分かる。これは、Zr⁴⁺よりもイオン半径の小さい Mn³⁺, Mn⁴⁺の固溶に起因すると考えられる。また、MnO₂ 添加量に対する格子軸率 c/a 比の変化を Fig.3-15 に示すが、 c/a 比は MnO₂ 量とともに減少しており、PZT の正方晶性 (tetragonality)は MnO₂ を加えることで減少することがわかった。

Fig.3-16 は塩酸でケミカルエッチング処理した PZT および 0.2wt%MnO₂ 添加 PZT の SEM 写真である。SEM 写真から測定した粒径と MnO₂ 添加量の関係を Fig.3-17 に示す。平均粒径は直径法により求めた。これより、Mn 添加 PZT の平均粒径は純粋な PZT よりも小さくなっていることが解る。粒成長は微量の MnO₂ の添加により抑制され、平均粒径が減少するが、0.2wt%以上では顕著な粒成長抑制効果はないことが分かる。このような粒径の違いが PZT の電気機械的性質に影響を与えることも考えられる。しかしながら、圧電特性に粒径が及ぼす影響は Okazaki and Nagata[O5]が調べており、粒径が異なっても Q_m にはほとんど影響を与えないことが報告されている(Fig.3-18, 3-19)。そのため、以下で述べる圧電特性の変化を微構造から説明することは困難であると考えられる。

次に、焼成雰囲気が Mn の価数に与える影響を調べるために、ESR 測定を行った。Figure 3-20 は 0.2wt%の MnO₂ を添加した PZT および、それを還元した試料の ESR スペクトルである。1500G 付近の幅広いピークは Mn⁴⁺のピークであり 3400Gauss 付近の鋭いピークが Mn²⁺に対応している[H1]。Mn⁴⁺や Mn²⁺の存在は ESR で容易に確認できるが、Mn³⁺は困難である。しかしながら、これらの図から、還元処理によって Mn⁴⁺は減少しているのに対して、Mn²⁺の変化はそれほど大きくないことが分かる。このことは、PZT 中の Mn³⁺が還元処理によって増加していることを意味している。Mn²⁺量は

大きな変化をしていないことから、今回行った程度の還元雰囲気下では、雰囲気が Mn^{2+} 量へ与える影響は小さいことが分かる。Hennings ら[H1]は、単結晶 PbTiO_3 へ MnO_2 を添加した時の Mn 価数について報告しているが、 $P_{\text{O}_2}=1\text{atm}$ 、 PbO 雰囲気焼成では Mn は B サイトに 4 価で存在すること、 $P_{\text{O}_2}=10^{-5}\text{atm}$ の低酸素分圧、 PbO 雰囲気下では Mn は A サイトに 2 価、A, B サイトに 3 価として存在すると報告している。また、 BaTiO_3 についても Lanbek ら[L1]により同様の報告がされている。本研究の結果もこれら報告とよく一致しており、 MnO_2 添加 PZT についても、Mn は 4, 3, 2 価で存在している。イオン半径が $\text{Pb}^{2+}=0.120\text{nm}$, $\text{Zr}^{4+}=0.079\text{nm}$, $\text{Ti}^{4+}=0.068\text{nm}$ であり、 $\text{Mn}^{2+}=0.08\text{nm}$, $\text{Mn}^{3+}=0.060\text{nm}$, $\text{Mn}^{4+}=0.060\text{nm}$ [S3]を考慮すると、 Mn^{3+} , Mn^{4+} イオンは主に B サイトに存在するものと考えられる。

3-4-2 圧電特性

MnO_2 添加に伴う電気機械的諸定数、電気機械結合係数 k_{31} (Fig.3-21)、誘電率 ϵ_{33}^T (Fig.3-22)、圧電定数 d_{31} (Fig.3-23)、ヤング率 $1/s_{11}^E$ (Fig.3-24)、機械的品質係数 Q_m (Fig.3-25)の変化を示した。 MnO_2 添加量の増大に伴って、誘電率は大きな変化をしないが、機械的品質係数 Q_m は 0.3wt%程度までの添加量とともに増大し、機械的損失の改善が顕著であることが分かる。ただし、0.5wt%を越えると Q_m は減少するが、これは、 MnO_2 の PZT への固溶限界が 0.5wt%程度と報告されていること[K2]から、固溶限界を越えたことに起因するとして説明できる。 k_{31} , d_{31} も 0.2wt%までは MnO_2 添加量と共に増大し、 Q_m と同様に 0.5wt%を越えると減少している。

Figure 3-26 は MnO_2 添加 PZT の k_{31} の分極処理電界依存性を表している。純粋な PZT では 22kV/cm 以上の電界では試料が絶縁破壊してしまうため、分極処理はできなかった。この分極電界までの条件では、純粋な PZT の k_{31} は飽和していない。 MnO_2 を 0.5wt%まで添加した試料では低分極処理電界で k_{31} が増大したことから、 MnO_2 添加によって PZT の抗電界が低下していることが分かる。つまり、 MnO_2 を添加することで PZT がソフト圧電体になっているということになる。逆に、 Q_m が MnO_2 の添加によって増大することは、 MnO_2 の微量添加によって PZT の圧電性がハード化していることを示している。これらの結果から、Mn 添加 PZT はソフト圧電体とハード圧電体の両方の特徴を兼ね備えた材料であることが分かる。このような特徴は他の不純物を添加した PZT では見られないものである。

Fig. 3-27 に窒素、酸素雰囲気中で熱処理した 0.2wt%MnO₂ 添加 PZT の k_{31} のポーリング電界依存性の変化を示す。低分極処理電界における k_{31} は還元焼成した時には小さくなり、酸化焼成した時には大きくなった。また、Fig.3-25 から Q_m は還元雰囲気中でアニールすることによりかなり高くなり、酸素雰囲気中でアニールすると若干低下している。このことから、 MnO_2 添加 PZT の圧電特性は還元によってハード化し、酸化によってソフト化することがわかる。

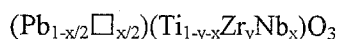
Fig.3-28 に 250°C~500°C における誘電率の温度依存性を示す。Figure 3-29 はこれを Curie 温度に着目してまとめた図であるが、Curie 温度は MnO_2 添加量とともに減少し、ピークが若干ブロード化している様子が分かる。

3-4-3 Mn 添加効果のメカニズム

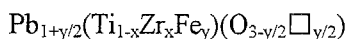
3-1-2 で述べたように、PZT への添加物は通常、2つのグループに分類できる。一つは「ドナー型」添加物であり、 k_{31} を高く、 Q_m を低くし、ソフト圧電体にするものである。もうひとつは「アクセプター型」添加物であり、 k_{31} を低く、 Q_m を高くし、ハード圧電体にする。典型的な例として、 Nb^{5+} , Ta^{5+} や La^{3+} が前者に、 Fe^{3+} , Mg^{2+} や Al^{3+} が後者に属するが、Mn 添加は k_{31} と Q_m の両方を高くするため、どちらのグループにも属さないことが確認できた。

まず、0.3wt%以下では MnO_2 添加量の増大とともに粒径は小さく、 Q_m は高くなったが、既往の報告から、 Q_m は粒径にほとんど依存しないことが知られている[O5]ことは先に述べた。また、 k_{31} , d_{31} の粒径依存性も今回の測定結果とは逆の傾向を示すため、 MnO_2 添加が PZT の圧電特性に及ぼす影響は粒径変化では説明できないことが分かった。また、 MnO_2 で特徴的なのは、 MnO_2 添加に伴い、 k_{31} が高く高結合性、そして、 Q_m も高く低損失という両面性を有している点である。そこで、以下では、これらの2点について考察することにする。

まず、アクセプター型の添加物の効果は、例えば Ti^{4+} を Nb^{5+} で置換する場合には Pb^{2+} 位置に鉛空孔を生じ、



によって、鉛欠陥によって分極壁の移動が容易になるとしてソフト化が説明されている。また、 Ti^{4+} に対する Fe^{3+} のようなアクセプター型添加物では



のように生じた酸素欠陥と Fe^{3+} が作る欠陥双極子が分極構造に沿って配向することで分極壁の移動を妨げる、いわゆる分極壁のピンニング効果によって説明されている。本研究の前節までで MnO_2 添加によって Q_m は大きく、また、還元処理によってさらに大きくなることを明らかにした。また、酸化処理では逆に Q_m が小さくなることも明らかにした。これらの結果と ESR の測定結果から、このような圧電特性の変化と Mn^{3+} 量に密接な関係があることがわかるが、 Mn^{3+} が Ti^{4+} に対して、上述のようなアクセプターとして働き、ピンニングによって PZT をハード化していると考え、これらの現象を理解できる。

次に、高結合性の側面について考える。 MnO_2 添加量が増加するに従い、PZT の c/a 比は減少し、正方晶性は増大する。結晶化学的な観点から、ペロブスカイト型強誘電体の飽和電界は格子の正方晶性の現象とともに減少し、低電界における k_{31} を大きくすると考えられる。Roy-Chowdhury and Deshpande[R1]、Singh ら[S4]はいろいろなペロブスカイト型強誘電体の Curie 温度が正方晶性と共に低下することを報告している(Fig.3-30)。これはソフト型添加物の多くが Curie 温度を低くするという事実[T3]と合わせて考えると、ソフト化する添加物では、正方晶性が小さく、結晶構造が立方晶に近い構造になっていると考えられる。そのため、添加物によるソフト化の原因は、添加物がドナー型かアクセプター型かで決まるといよりも、結晶構造が立方晶に近づくということが、圧電特性の高結合化に大きな影響を与えていると考えられる。

このように、 MnO_2 添加 PZT を空气中で焼成した場合には、ハード化させる Mn^{3+} 、 Mn^{2+} の効果と、結晶構造を立方晶化してソフト化させる効果がバランス良く作用し、ハード・ソフト両面で良い特性を持つ圧電体となっていると考えられる。本研究の結果から、 MnO_2 添加 PZT を還元あるいは酸化処理すると、ハード、あるいはソフトな特性の片方が強調されて、一般的なハード圧電体あるいはソフト圧電体としての材料になってしまうことがわかったが、以上のような機構を考えることによってこのような現象を説明できる。

3-5 第3章のまとめ

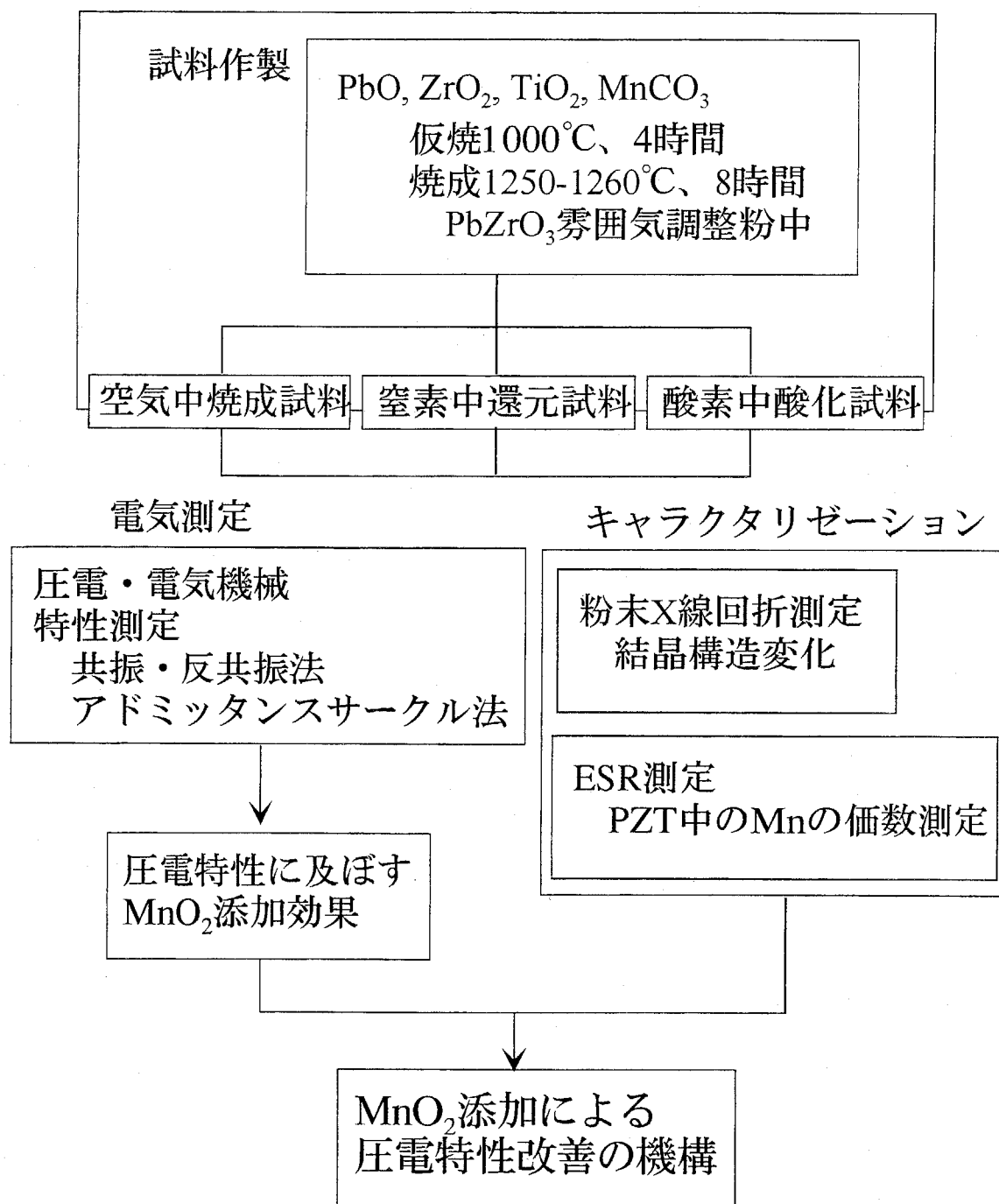
本研究では PZT の圧電特性に及ぼす MnO_2 添加効果を電気機械的測定によって明らかにし、SEM, ESR, XRD などによってその特性改善機構について調べた。PZT へ MnO_2 を添加することで、低損失・高結合圧電体を得ることができた。還元処理によって MnO_2 添加 PZT はハード化し、酸化処理によってソフト化した。ESR 測定より空气中で焼成した MnO_2 添加 PZT には、2, 3, 4 価の Mn イオンが共存し、還元処理によって Mn^{4+} が減少し、 Mn^{3+} が増加することが分かった。このような Mn^{2+} や Mn^{3+} が存在することで Q_m が高くなったが、このような低損失化の原因は、 Mn^{3+} 、 Mn^{2+} といったアクセプターイオンのピンニング効果で説明できた。また、Mn 添加は c/a 比を小さくし、 k_{31} を高くする。添加された Mn イオンの特徴は PZT への添加によって正方晶性を減少させ、圧電特性をソフト化すると考えられる。 MnO_2 添加 PZT を空气中で焼成した場合にいろいろな価数の Mn^{n+} が適度な比率で共存することによって、 k_{31} と Q_m の両方を高くし、ハード・ソフト両面を兼ね備えた良質の圧電体を得られることが明らかとなった。

3-6 第3章における問題点

本研究によって PZT の圧電特性に及ぼす MnO_2 添加効果を電気機械的測定によって明らかにした。しかしながら、その微視的機構については不明な点も多い。具体的に、鉛、酸素欠陥の生成がどのように分極壁のピンニングに影響を与えているのか、あるいは、 MnO_2 添加がどのようにして正方晶性を減少させるのかなどを、物理学的基盤に基づいて明らかにする必要がある。

参考文献

- [A1] E. Andrich: Electronic Applications, 26(1954)26
- [C1] W. W. Coffeen: J. A. C. S., 37(1954)480
- [D1] M. Dorvsek: Sci. Ceram. 14(1951)
- [G1] R. Gerson: J. Appl. Phys., 31[1](1960)188
- [H1] D. Hennings and H. Pomplun: J. Am. Ceram. Soc. 57(1974)527
- [I1] 一ノ瀬昇: 圧電セラミックス新技術, (オーム社, 1991)
- [I2] 池田拓郎: 圧電材料学の基礎, (オーム社, 1984)
- [I3] 市原高志: 修士論文, (東京工業大学工学部無機材料工学科, 昭和63年)
- [K1] F. Kulcsar: J. Am. Ceram. Soc., 42[1](1959)49; ibid. 42[7](1959)343
- [K2] J. S. Kim, K. H. Yoon, B. H. Choi, J. O. Park and J. M. Lee: J. Korean Ceram. Soc. 27(1990)187
- [L1] P. V. Lambeck and G. H. Jonker: J. Phys. Chem. Solids, 47[5](1986)453
- [O1] 岡崎清: セラミックス誘電体工学, (学研社, 1949)
- [O2] H. Ouchi, K. Nagano and S. Hayakawa: J. Am. Cer. Soc. 48[12](1965)630
- [O3] 小谷野昭夫: $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ 磁器の圧電的性質, 昭和44年電気四学会連合大会予稿(1966)1579
- [O4] H. Ouchi, M. Nishida, S. Hayakawa: J. Am. Cer. Soc., 49[11](1966)577
- [O5] K. Okazaki and K. Nagata: Trans. IECE Jpn., 53-C(1970)815.
- [R1] P. Roy-Chowdhury and S. B. Deshpande: J. Mater. Sci., 22(1987)2209
- [S1] O. Saburi: J. Am. Ceram. Soc., 44[2](1961)54
- [S2] 佐川, 管場, 松尾, 高島: チタバリ研究会資料, XIII-71-448(1964)11
- [S3] R. D. Shannon and C. T. Prewitt: Acta Cryst. B, 25(1969)925
- [S4] K. Singh and D. K. Bopadikar: Ferroelectrics, 61(1984)281
- [T1] 田中陽一: ジルコン・チタン酸鉛系圧電磁器, 通研研究実用化報告, 14[5](1965)897
- [T2] T. Tsurumi, T. Ichihara, K. Asaga and M. Daimon: J. Am. Ceram. Soc., 73(1990)1330
- [T3] S. Takahashi: Ferroelectrics, 41(1982)143
- [T4] Sadayuki Takahashi and Masao Takahashi: Jpn. J. App. Phys., 11[1](1972)31
- [U1] 内野研二: セラミストのための電気物性入門, (内田老鶴圃, 1984)
- [W1] T. B. Weston, A. H. Webster: J. Am. Ceram. Soc., 52[5](1969)253.



Flow chart of this work

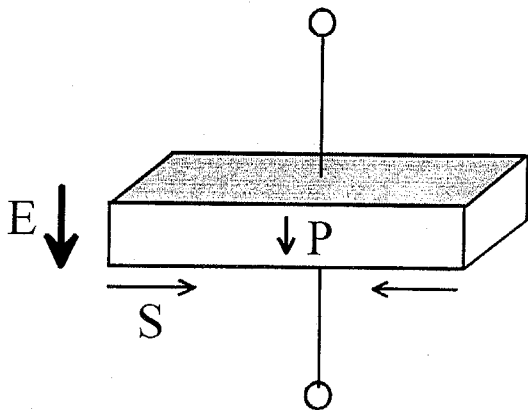


Fig. 3-1 Schematic diagram of field induced strain of piezoelectric materials

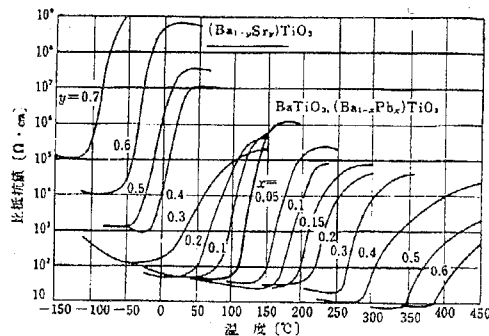


Fig.3-2 Temperature dependence of resistance for Pb or Sr substituted BaTiO₃ ceramics. [A1]

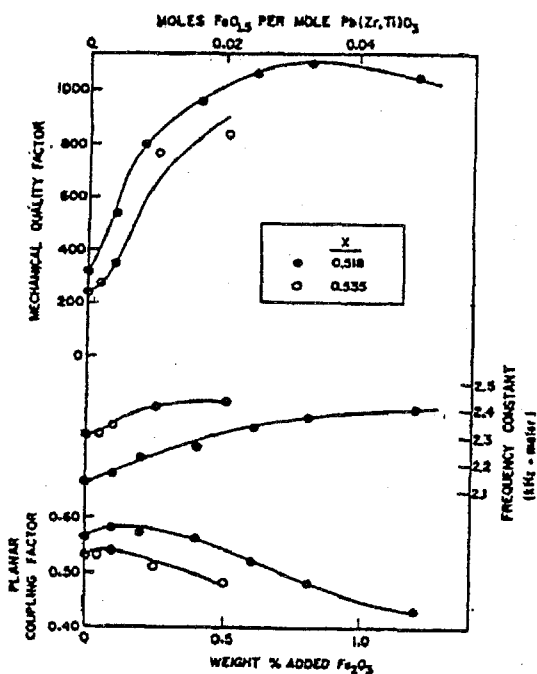


Fig. 3-3 Effect of Fe₂O₃ addition on the mechanical quality factor, frequency constant, and planar electromechanical coupling factor of lead zirconate-lead titanate ceramics. [W1]

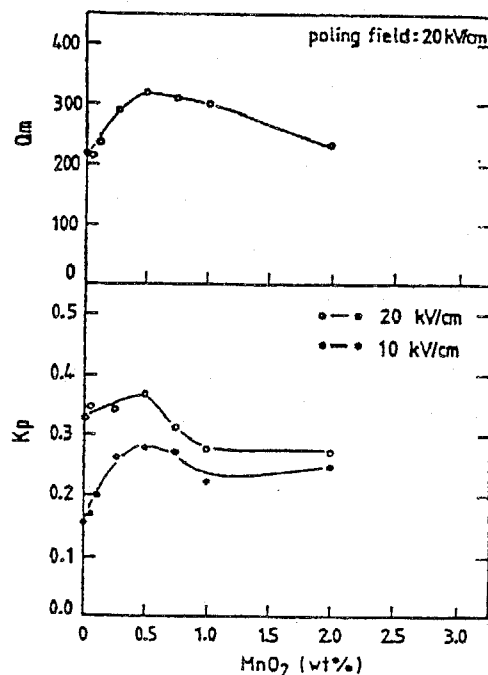


Fig. 3-4 Variation of K_p and Q_m with MnO₂ addition. [K3]

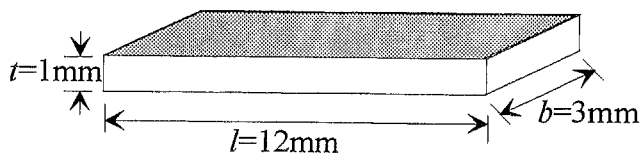


Fig.3-5 Dimension of a specimen for resonance anti-resonance method measurement.

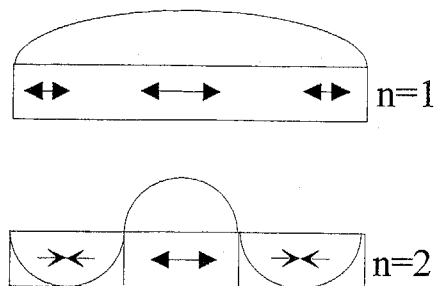


Fig.3-6 Schematic diagram of wave propagation for resonance states.

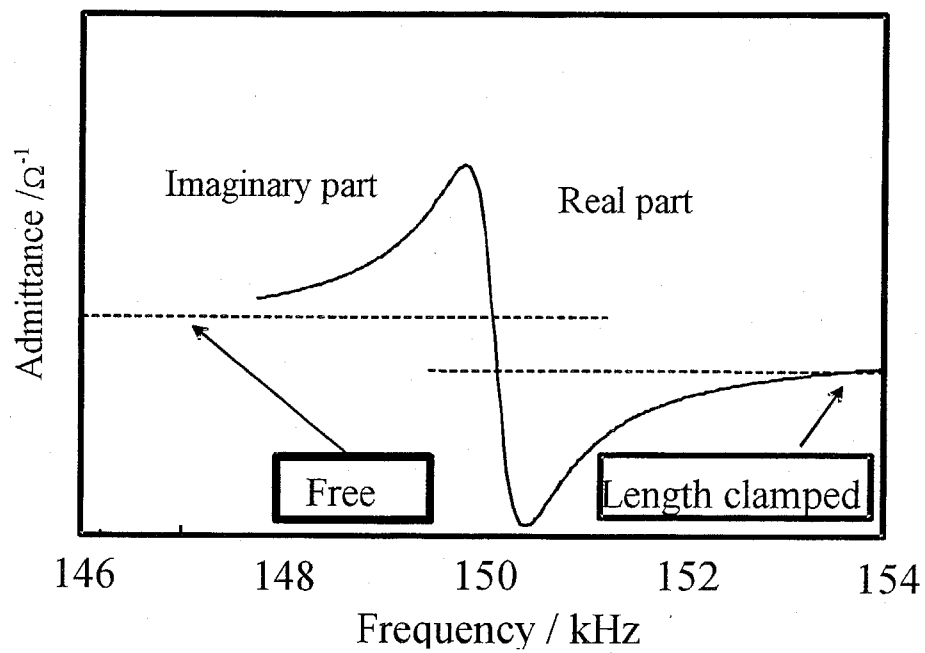


Fig.3-7 Admittance curve of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ near resonance frequency

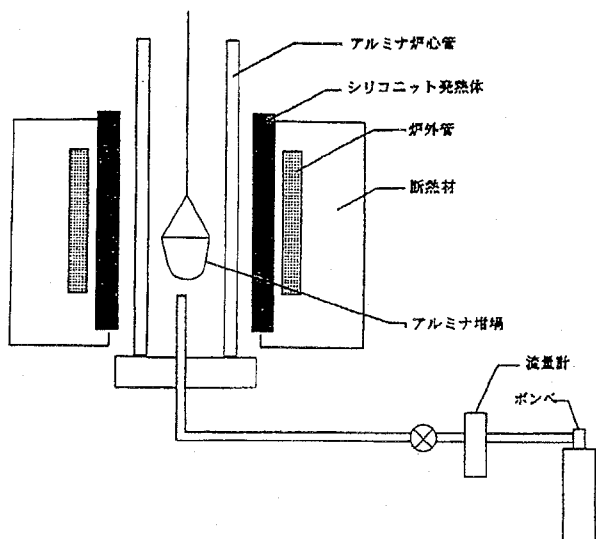


Fig. 3-8 Schematic diagram of atmosphere controlled furnace.

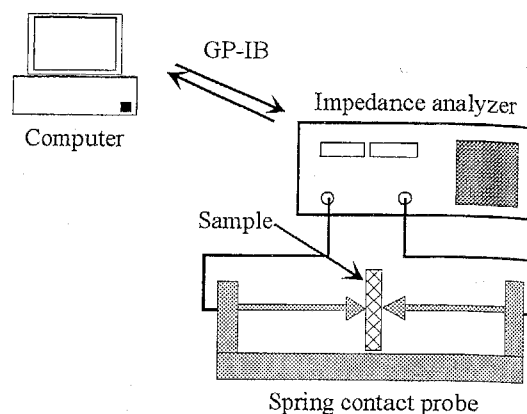


Fig. 3-9 Schematic diagram of a device for electric measurement including resonance-antiresonance method.

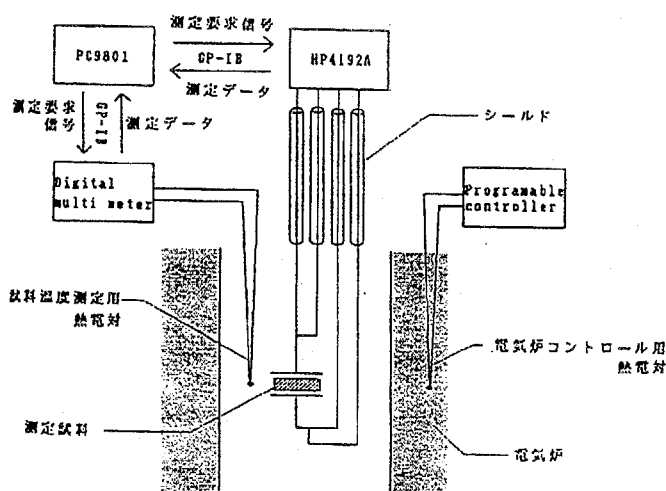


Fig. 3-10 Schematic diagram of a device for measuring temperature dependence of dielectric properties.

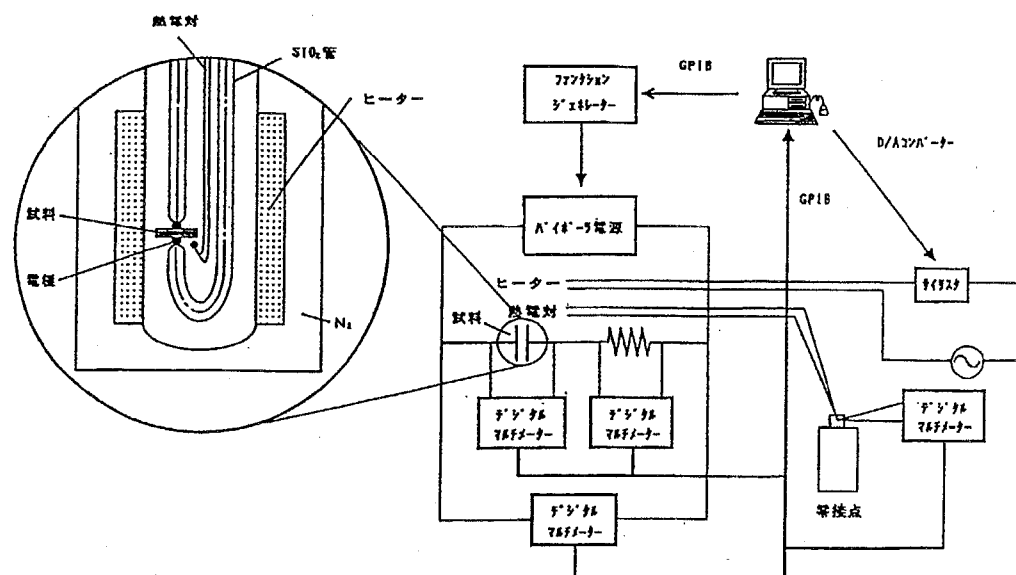


Fig. 3-11 Schematic diagram of a system for measuring piezoelectric properties using a resonance-antiresonance method at high temperatures.

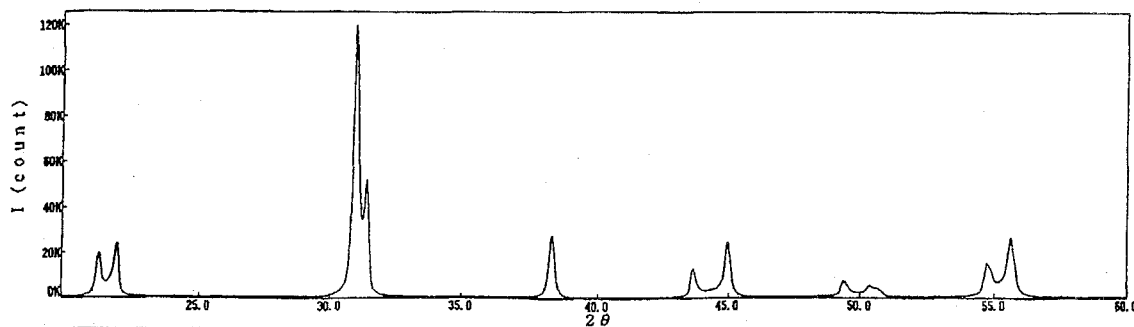


Fig.3-12 XRD profile of pure PZT

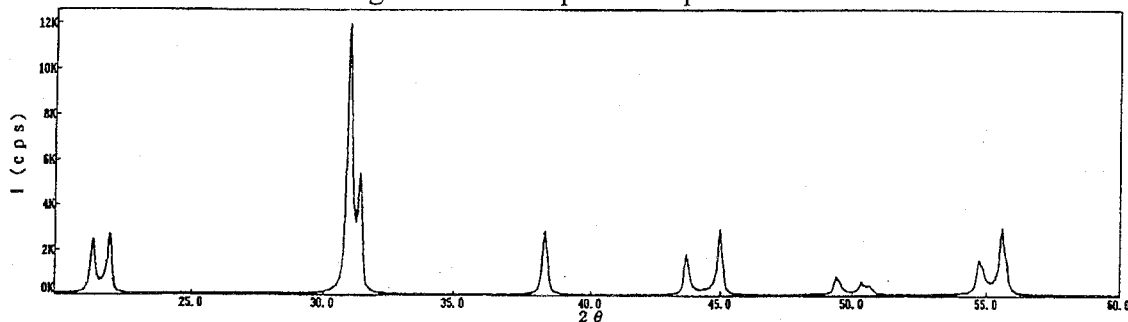


Fig.3-13 XRD profile of 0.2wt%MnO₂ doped PZT

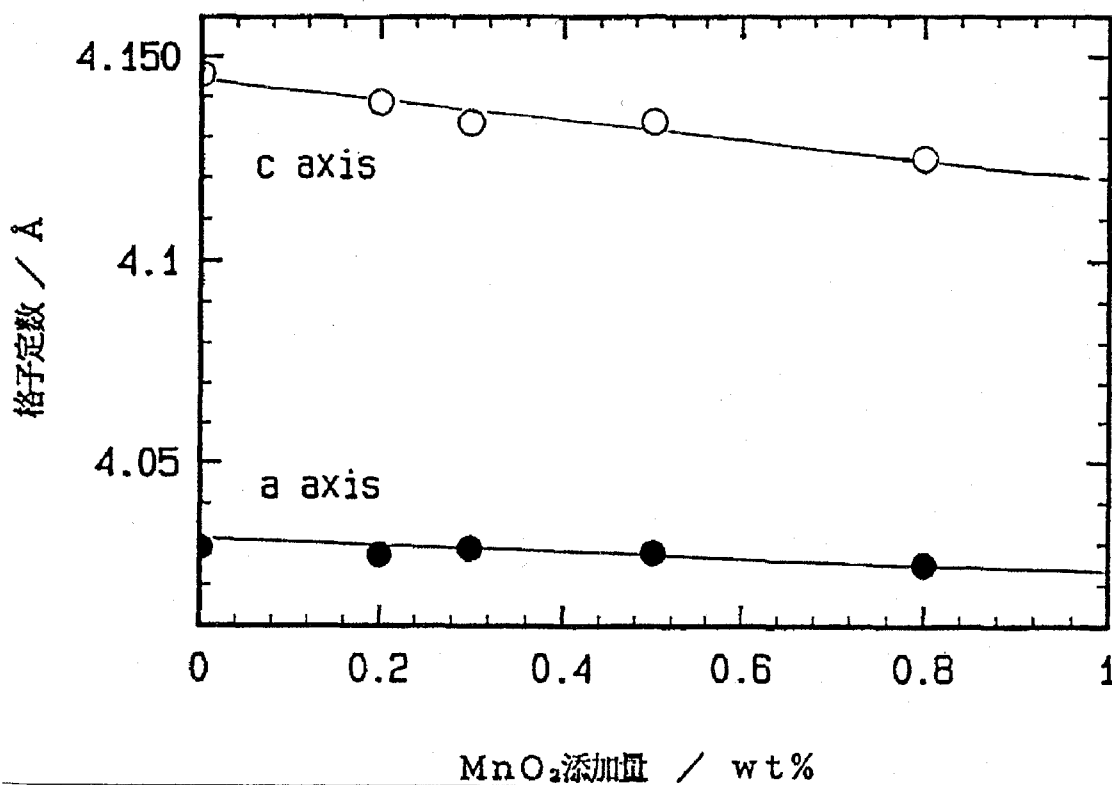


Fig. 3-14 Variation of lattice parameters of PZT with MnO₂ addition

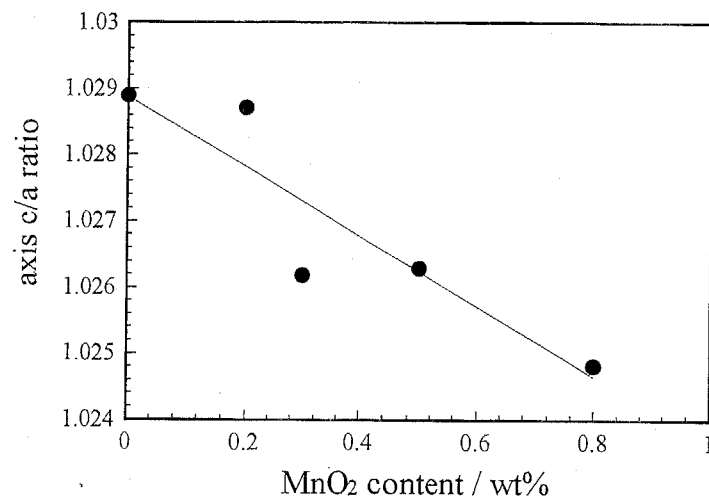
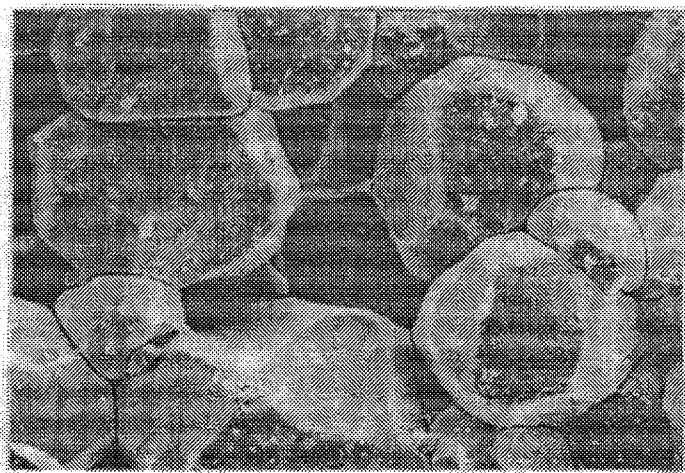
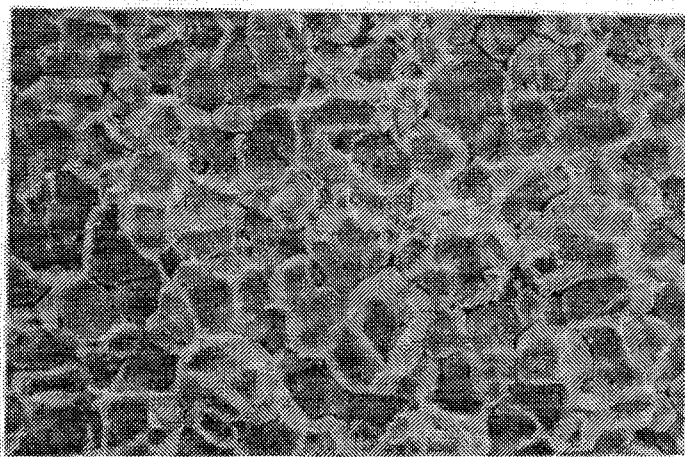


Fig. 3-15 Change of axis c/a ratio with variation of MnO_2 content.



(a)



(b)

10 μm

Fig. 3-16 SEM photomicrographs of (a) pure PZT and (b) 0.2wt%MnO₂ doped PZT.

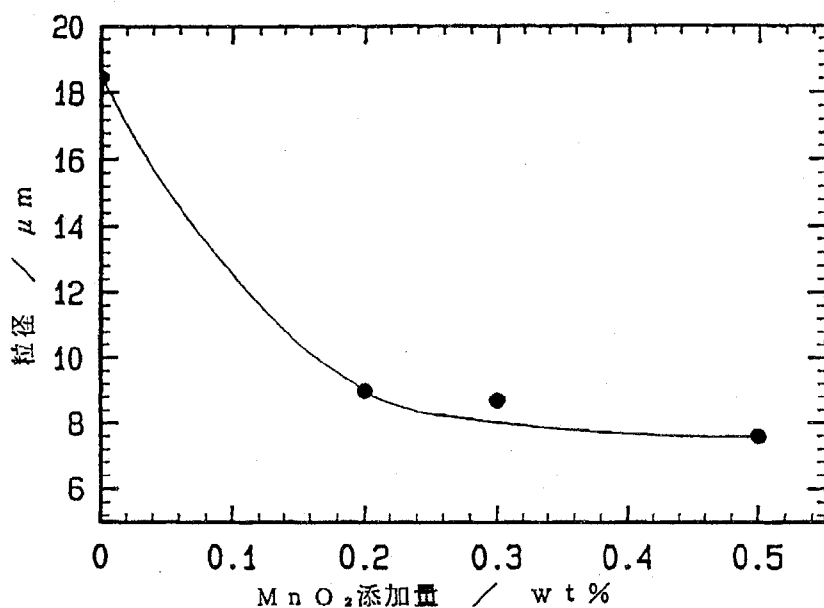


Fig. 3-17 Change of grain size of PZT with variation of MnO₂ content.

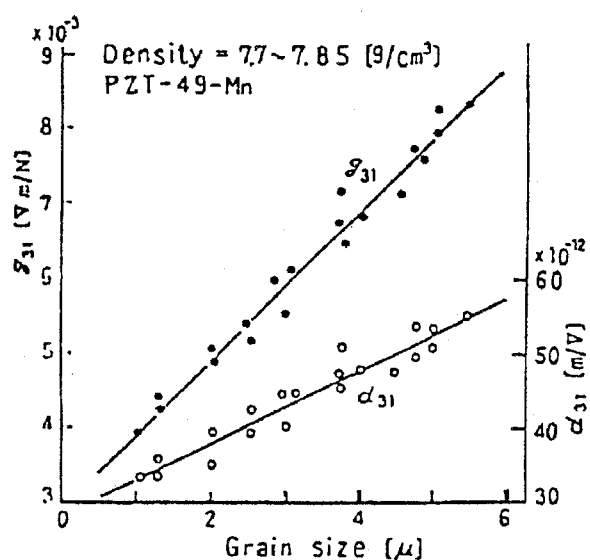


Fig. 3-18 Piezoelectric voltage constant (g_{31}) and strain constant (d_{31}) as a function of grain size. [O5]

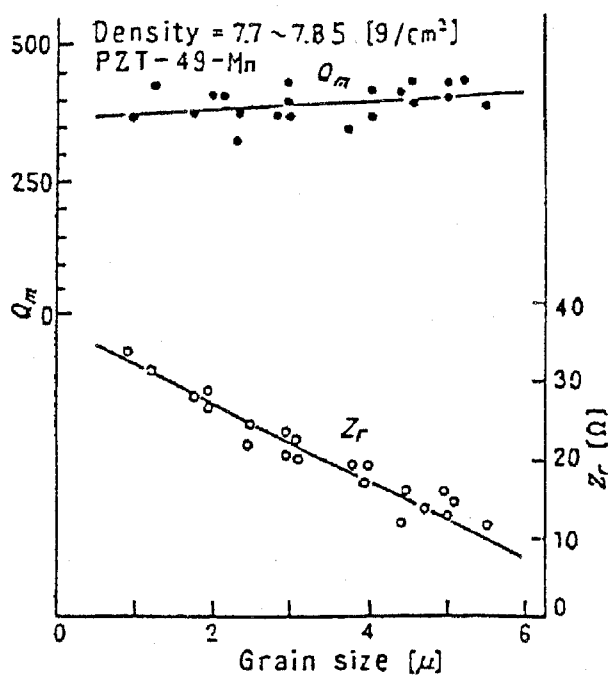


Fig. 3-19 Mechanical quality factor (Q_m) and resonant impedance (Z_r) as a function of grain size. [O5]

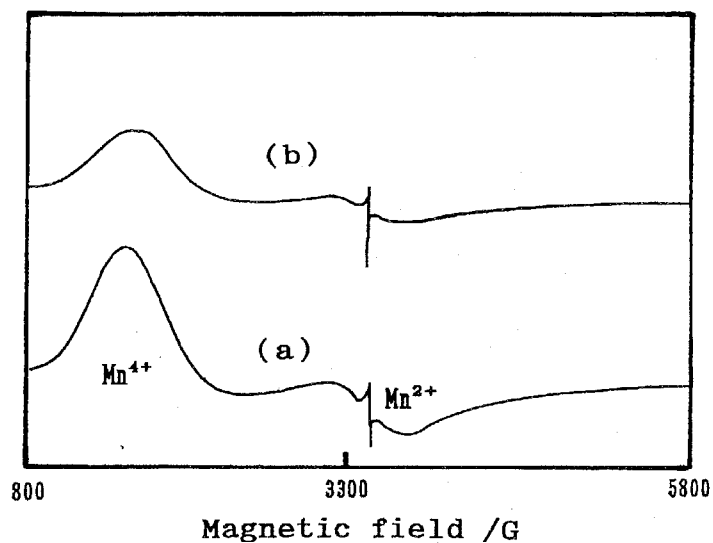


Fig. 3-20 ESR spectra of 0.2wt%MnO₂ doped PZT fired in atmosphere and annealed in N₂.

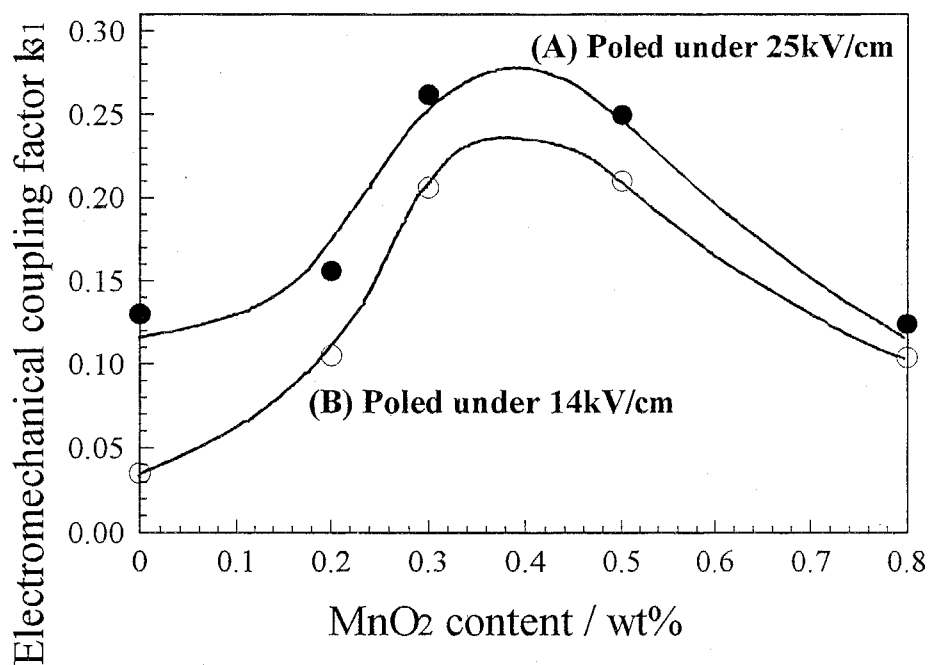


Fig. 3-21 Change of electro-mechanical coupling factor k_{31} of PZT with variation of MnO₂ content.

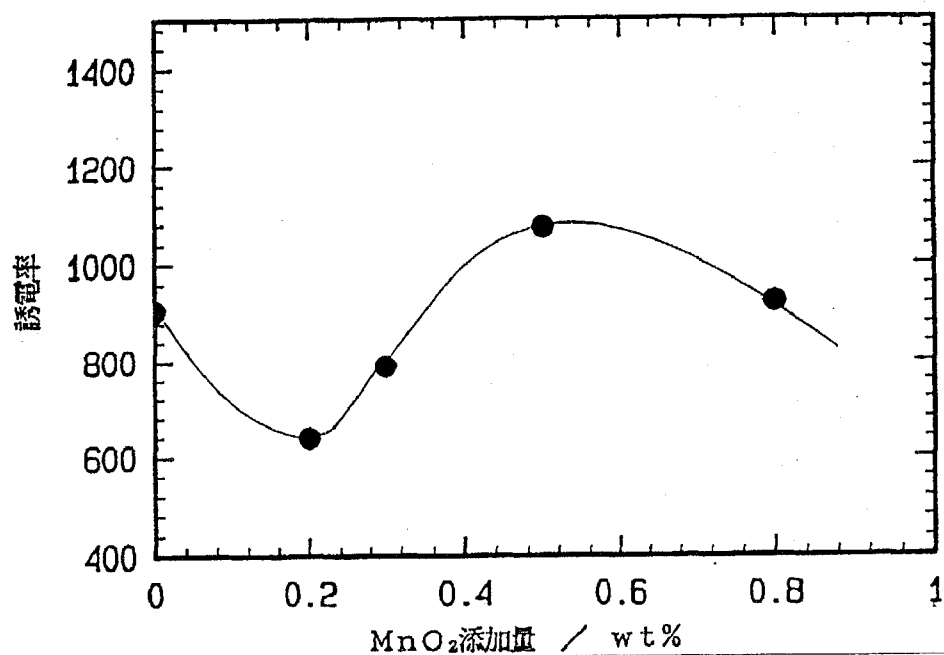


Fig. 3-22 Change of dielectric constant ϵ_{33}^T with variation of MnO₂ content.

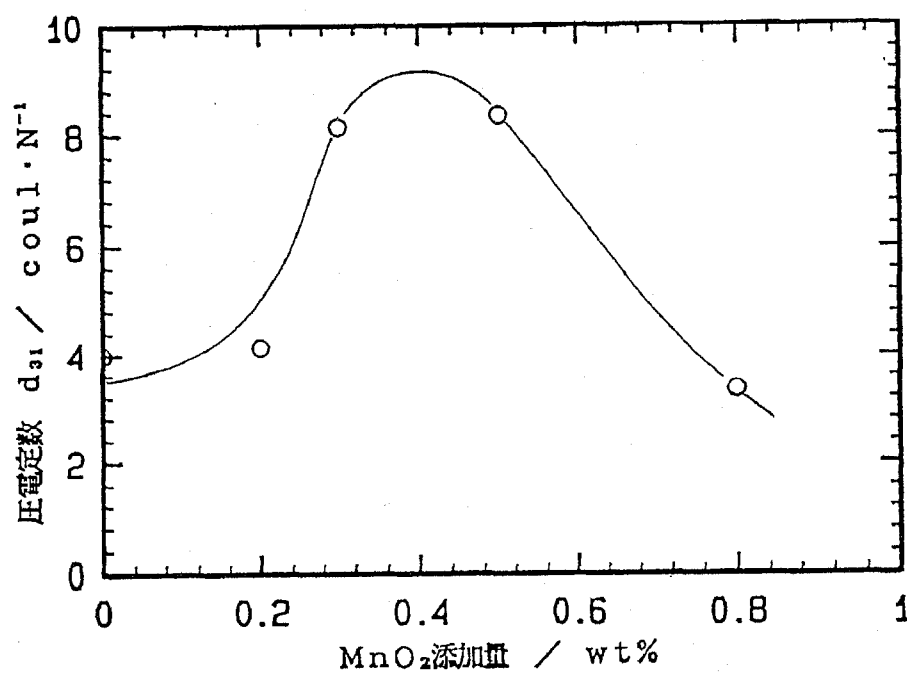


Fig. 3-23 Change of piezoelectric constant d_{31} with variation of MnO₂ content.

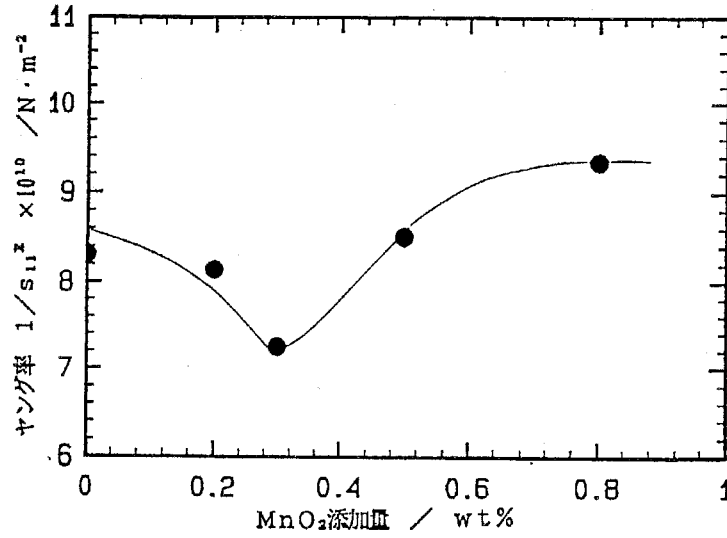
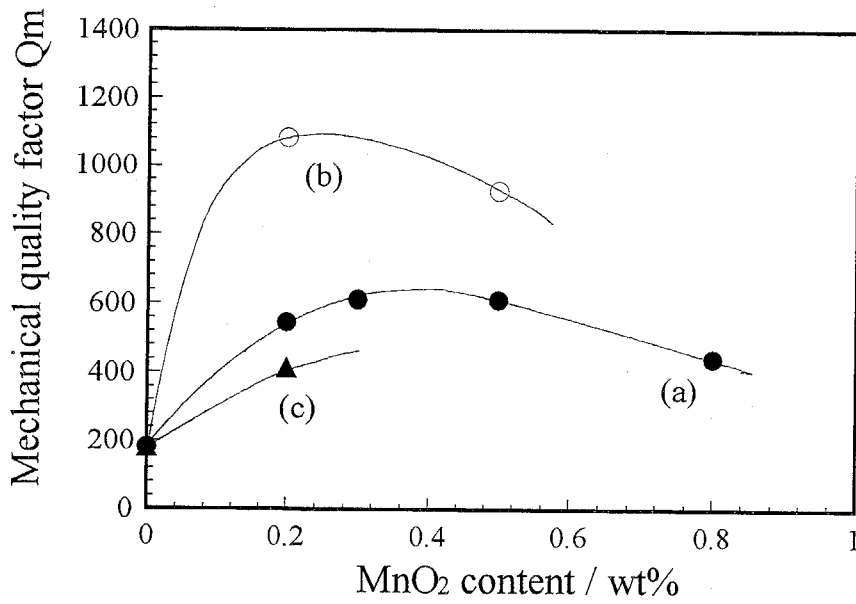


Fig. 3-24 Change of $1/s_{11}^E$ with variation of MnO_2 content.



- (a) fired in air at 1250°C for 8h
- (b) annealed in N_2 at 800°C for 8h
- (c) annealed in O_2 at 800°C for 8h

Fig. 3-25 Effect of annealing condition on mechanical quality factor Q_m of MnO_2 doped PZT.

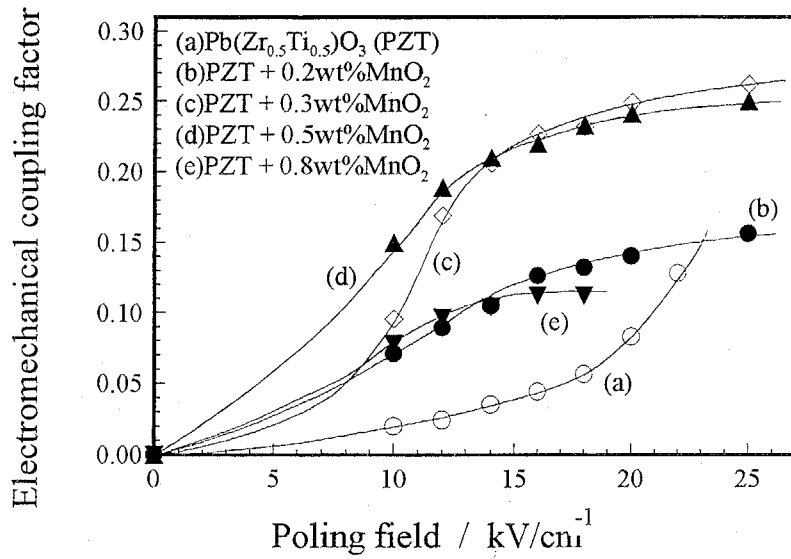


Fig. 3-26 Change of electromechanical coupling factor k_{31} with variation of poling field

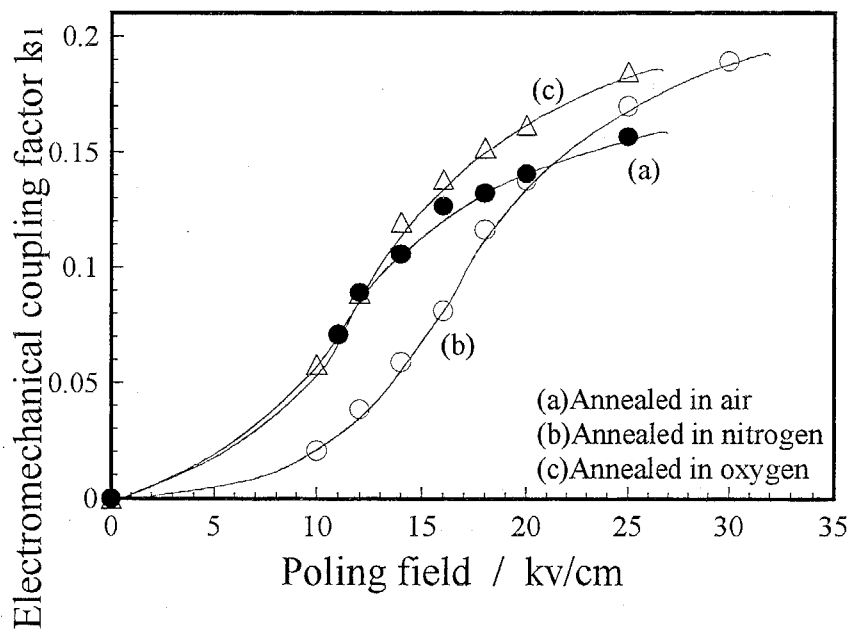


Fig. 3-27 Change of electromechanical coupling factor due to anneal condition

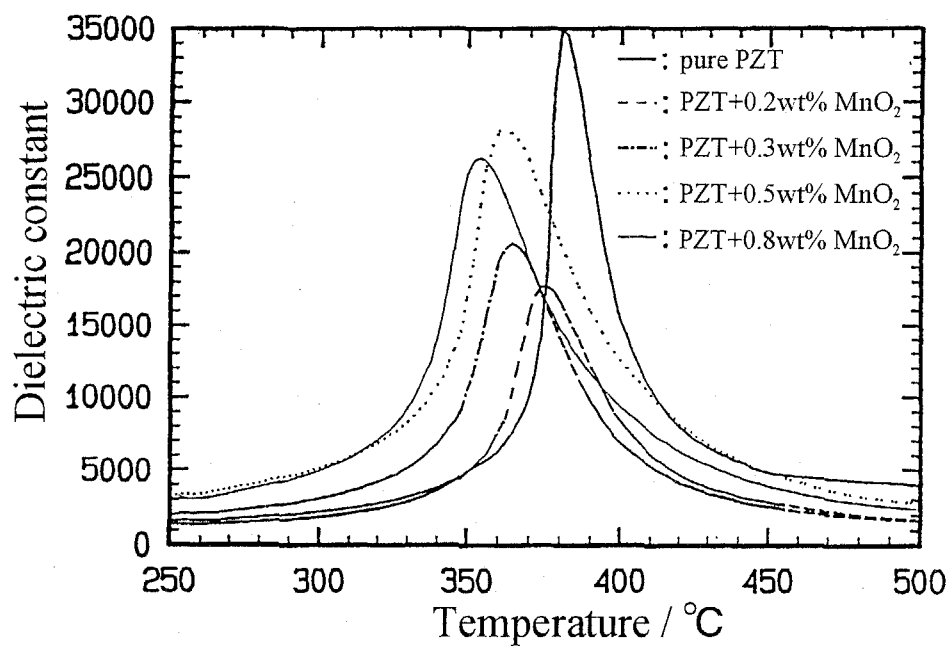


Fig. 3-28 Relationship between temperature dependence of dielectric constant and MnO_2 content for PZT

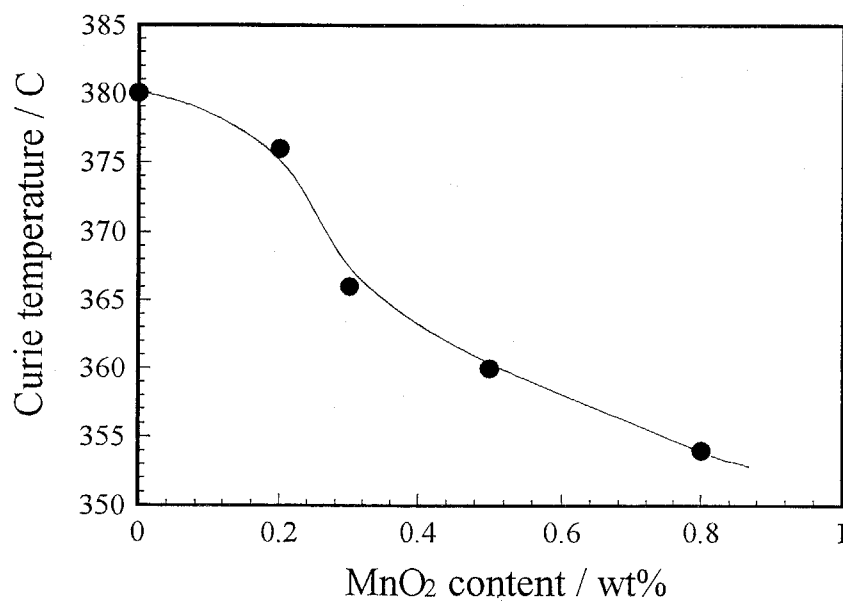


Fig. 3-29 Change of Curie temperature with MnO_2 content.

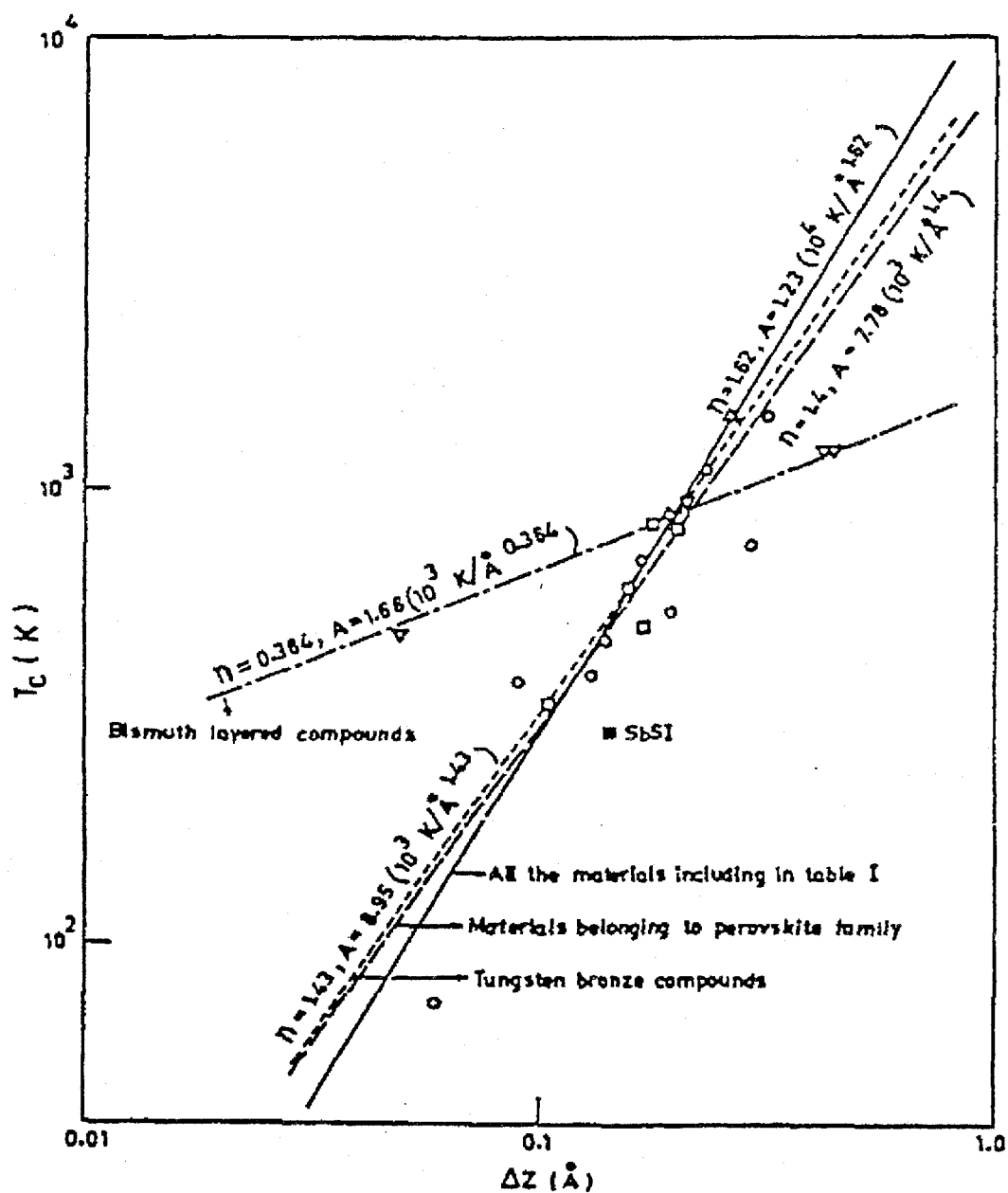


Fig. 3-30 Log-log plot of Curie temperature (T_c) versus atomic displacement (Δz). Least-squares fit for (i) all the materials included in Table I, solid line (ii) materials belonging to Perovskite family, dashed line (iii) Tungsten bronze compounds, dotted line and (iv) Bismuth layered compounds, dot-dash line. [S4]

第4章 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ の不純物添加効果と結晶構造の関係

— DV- $X\alpha$ 法による解析 —

4-1 本研究の背景および目的

第3章で、PZTの圧電特性の応用に際して、 MnO_2 や Nb_2O_5 といった酸化物が圧電・電気特性を制御する目的で添加物として使われていることを述べた。このように、PZTの圧電特性に及ぼす添加物の影響は、実験的に精力的に調べられている[T1, I1, W1, R1, Z1]。また、Perovskite型強誘電体の格子軸率 c/a 比がCurie温度と深い関係があることも報告されている[S1]。これらの事実はPerovskite型酸化物の強誘電・圧電特性が結晶構造、特に c/a 比と深い関係があることを意味している。そのため、物性を制御する目的において、 c/a 比を決定している要因を調べるのが重要である。あるいは、計算機シミュレーションによって誘電・圧電特性を直接計算できないまでも、添加物添加による c/a 比の変化を予測できれば、間接的にはあるが、添加物添加による誘電・圧電特性の変化を予測できるのではないかと期待される。

強誘電性のメカニズムについては、多くの研究者によって現象論[D1]、原子論[C1, C2]によって研究されている。これらの研究は様々な実験事実を説明するのには成功しているが、これらの理論では経験的なパラメータ、例えば原子間ポテンシャルや熱力学的な定数など、を必要とする。

これに対して、第一原理に基づく量子化学計算法では経験パラメータを必要とせずに強誘電特性を理解することが可能になる。CohenとKrakauer[C3]は正方晶 BaTiO_3 の安定性をLinearized Augmented Plane Wave (LAPW)法で計算し、完全結晶で BaTiO_3 の正方格子がエネルギー的に立方格子よりも安定であることを報告している(Fig.4-1, 4.2)。Xu et al.は第一原理Orthogonalized Linear Combinations of Atomic Orbitals (OLCAO)法で SrTiO_3 のバンド構造を計算している(Fig.4-3[X1])。これらのバンド計算手法は3次元の完全周期性を仮定して効率的・精確に電子構造を計算できるため、完全結晶には非常に有効である。しかしながら、結晶格子中の不純物のように完全結晶とは全く異なる系の電子構造を調べるためには、クラスターモデルを用いる分子軌道計算の方がこれらバンド計算手法よりも適している。Moretti et al.(Figs.4-4, 4-5[M1])は立方晶 BaTiO_3 中の不純物クラスターの電子状態をMultiple Scattering $X\alpha$ (MS- $X\alpha$)法で計算した。同じように、 $X\alpha$ 近似を用いるクラスター計算手法として、基底関数を原子の波動関数として求め、数値積分によって行列要素を計算するDiscrete Variational $X\alpha$ (DV- $X\alpha$) 法がある。DV- $X\alpha$ 法は、EllisとPainter[E1]によって完全結晶のバンド構造を計算する目的で開発された。この方法では、(a)それまで一般的にAPW法、OPW法で行われていたような球対称なmuffin-tinポテンシャルでなく、実際のポテンシャルを用いる (b)ポテンシャルや波動関数に解析的な単純な関数を仮定せず、実際の波動関数を解いた結果を用いる (c)変分計算に必要な行列要素の計算を数値積分によって計算する (d)交換ポテンシャルとしてSlaterの $X\alpha$ ポテンシャル[S3]を採用する、といった特徴がある。そのため、球対称からずれたポテンシャル中の波動関数を精度良く計算できる、交換相互作用を比較的簡単な計算で取り入れる事が出来る、LCAOに最適な基底関数を使うことができ、基底関数の数が少なく、self-consistentプロセスの収束が早いといった長所を持つ[A2]。また、 $X\alpha$ 近似を導入したために α パラメータを決定する必要があるため、完全な第一原理計算ではないが、経験上、 α パラメータを計算対象によってほとんど変える必要が無いことが確認されているため、実質的に非経験的な分子軌道計算が可能である。ただし、全エネルギーの計算精度が十分でなく、安定な分子・クラスターの構造を決定したりする目的には向いていない。そのため、直接構造・物性を計算するよりはむしろ、化学結合性状、電子構造に関する知見を得、間接的に物性を評価・予測することに適している。このような事情から、XPS、EELS、XAFS、XANESなどのスペクトル同定や、これらスペクトルからの局所構造解析などにも使われている。

Waberら[W2]はDV- $X\alpha$ 法をクラスターの電子状態の計算に適用し、Ni表面の吸着COの電子状態を調べた。この方法は、 TiO_2 [T2]、 MgO [S2, T3]、 SrTiO_3 (Fig.4-6[T4])など、多様な酸化物クラスターにも応用されており、最近では超伝導酸化物の局所電子構造解析にも応用されている[H1]。これらの計算結果はUPS、XPSなどの実験データからもその精度が検証されており、また、X線分光(X-ray

emission spectra, X-ray absorption spectra) スペクトルについても、ピークエネルギー、ピーク強度が定量的に実験と一致することが検証されている[A1]。このように、DV-X α 法では有機分子、金属・無機クラスターなどの電子構造を精度良く計算でき、また、～数千電子までの系を全電子波動関数を用いて計算できるなど、優れた特徴を持っている。結晶中のクラスターについてもクラスター周囲に電子の拡がりを持つポテンシャルイオンを配置したり、点電荷としてMadelungポテンシャルを考慮したりするなどの工夫がされており、特に酸化物強誘電体のように重金属元素を含む無機結晶中のクラスターの電子構造解析には非常に有力な手段と考えられる(DV-X α 法の文献リストについては文献[D2]を参考)。

このような背景を鑑み、本研究ではPb(Zr,Ti)O₃(PZT)中の不純物イオンの電子状態をDV-X α 法で計算し、その電子構造と格子軸率 c/a 比との関係について検討した。まず、様々な不純物を含むPZTを合成し、粉末X線回折法により格子定数を測定した。得られた格子定数を元に、DV-X α 計算を正方・立方格子を持つPZT中の(MO₆)ⁿクラスターについて行った。また、遷移金属イオンの価数を変えた場合についてもDV-X α 計算を行った。さらに、ドナーを添加したPZTやPbTiO₃(PT)にFeやMgイオンを添加した場合についての計算・測定を行い、PZTへのFe添加効果が及ぼす c/a 比への影響について、そのメカニズムについて調べた。

4-2 不純物添加 PZT の合成

Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ (PZT)、(Pb_{0.98}La_{0.02})TiO₃ (PLT)、PbTiO₃(PT)を基材とした試料を作成した。Bサイトを金属イオンMでxだけ置換したPb(Zr_{0.5-x/2}Ti_{0.5+x/2}M_x)O₃ (x=0~0.012) (M=Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Mn⁴⁺, Nb⁵⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, M doped-PZT) と (Pb_{1-y}La_y)(Ti_{1-x}M_x)O₃ (x=0~0.03, y=0~0.02) (M doped-PT)の組成となるようにPbO, La₂(CO₃)₃, ZrO₂, TiO₂, MnCO₃, Nb₂O₅, MgO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, NiO, Co(CH₃COO)₂とAl₂O₃を混合し、1000°C、7時間で仮焼後、1250°C、7時間で焼成した。Si内部標準を用いて粉末X線回折測定 (XRD)を行い、2 θ <70°の範囲の回折角度から格子定数を最小自乗法で求めた。純粋なPZTの結晶構造はRietveld法[R2]で精密化した。解析にはプログラムRIETAN[I2]を用いた。また、Fe, Ni, Coを添加したPZTを10⁻⁵Torrの真空中で800°C、10時間アニールし、格子定数の測定を行った。

4-3 DV-X α 法による不純物添加 Pb(Zr, Ti)O₃ の電子構造計算

DV-X α 法では原子基底関数の一次結合を用いて分子軌道を表現する。原子基底関数は中心力ポテンシャルを用いて計算している。Figure 4-7とTable 4-1は(MO₆)ⁿの立方および正方晶クラスターの原子配位を示している。正方晶クラスターの原子配位はRietveld法によってPb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃について精密化したものを用いた。一方、立方晶クラスターの原子配位は0.4064nmの格子定数を持つ仮想的な立方ペロブスカイトの配位を用いた。計算に用いた原子基底関数はTable 4-2に上げてある。これらのクラスターは±2.6格子中の点電荷から作られるMadelung potential中に埋め込んで計算を行った。イオンの電荷はPb, Bサイトイオン、Oイオンのそれぞれに形式電荷である+2e, +4e, -2e (e=1.602×10⁻¹⁹C)を割り当てている。

4-4 結果及び考察

4-4-1 PZT中の立方および正方(MO₆)ⁿクラスターの電子状態

PZTの正方格子の安定性を議論するためには、本来、全エネルギー計算によって安定な構造を計算できればよい。しかしながら、DV-X α 法では全エネルギー計算による構造緩和計算が困難なため、本研究では正方晶と立方晶の(MO₆)ⁿクラスターのエネルギーを比較する方法をとる。しかしながら、零でない電荷を持つモデルクラスターを用いると、静電相互作用の分だけエネルギー原点が移動するため、エネルギーの絶対値の比較が困難になる。同じ原子の軌道であっても最高占有準位(Highest occupied molecular orbital -HOMO-)付近の軌道エネルギーは化学結合の状態によって大きく変化するが、十分深い準位の軌道エネルギーは異なるクラスターであってもほとんど変わらないと考えられる。特に、Perovskite構造の場合、Bサイトイオン同士を2配位の酸素が架橋する構造であるため、PZT

中の(TiO₆)、(ZrO₆)クラスターと不純物イオンの(MO₆)クラスターの持つ酸素はそれぞれのクラスターで共通であり、酸素イオンの1s軌道のエネルギーを異なるクラスター同士で同じと近似することができる。そこで本研究では、DV-Xα法によって各クラスターのエネルギー準位を求め、酸素 1s 軌道のエネルギーをエネルギーの基準としてクラスター間の電子構造を比較した。

Figure 4-8は立方および正方(MO₆)ⁿ⁻クラスターの状態密度(Density Of States -DOS-)をO1sエネルギーを基準にして合わせたものを示している。この図中では、各エネルギー準位を0.05eVの半値半幅を持つGauss関数を用いてコンボリューションを取ることでDOSを求めている。実線は被占有準位のDOSを、点線は非占有準位のDOSを示している。すべてのクラスターで、O2s準位はほぼ同じエネルギー(約-15eV)にある。O2sのように比較的深いエネルギーレベルの軌道も化学結合の影響をあまり受けないと考えられるため、この結果から、O1s準位を使ってエネルギー順位をあわせていることが妥当であることが解る。0eV付近の広いバンドはO2pとBサイトイオンのd 軌道の混成軌道である。正方晶クラスターのO2pバンドは対称性が低くなるため、立方晶におけるエネルギー準位の縮退が解けて、立方晶クラスターのバンドよりも広がっている。全ての遷移金属クラスター(MO₆)ⁿ⁻ (n=Fe³⁺, Cr³⁺, Co²⁺, Mn⁴⁺, Ni²⁺)のスピンの配位はhigh spin状態となっている。

x≤0.53のPZTは室温においても、また、極低温においても安定相が正方晶であることが確認されている。このことは立方晶のPZTよりも正方晶のPZTの方が安定であることを意味しているが、計算結果からは立方晶クラスターの最高被占有準位は正方晶のHOMOよりも低くなっており、現実の状態を反映していないことが分かる。これはクーロン相互作用を有限な領域で打ち切っていることに起因すると考えられる。しかしながら、正方晶と立方晶のクラスターのHOMO付近のDOSには大きな差が見られ(Fig.4-9)、このようなHOMO付近の電子状態の差がクラスターの安定性に大きな影響を与えていることを示唆している。そこで、次式で表される ΔE 値を全エネルギーの代わりに正方晶PZTの格子安定性の指標として用いた。

$$\Delta E = \sum_{E_{\text{tet}} > E_{\text{cub,HOMO}}} n \cdot (E_{\text{tet}} - E_{\text{cub,HOMO}})$$

ここで、nは占有している電子数で、E_{cub,HOMO}は立方晶クラスターのHOMOエネルギー準位を、E_{tet}は正方晶クラスターでのエネルギー準位を意味している。このようにすると、ΔE値が小さい程正方晶格子が立方晶格子と較べて相対的に安定であると考えられる。その結果、ΔE値が小さい添加物のPZT程正方晶性c/a比が大きくなると予想される。

4-4-2 不純物添加PZTの格子定数と軸率c/a比

Figure 4-10はPZTの組成に対する格子定数の変化を示している。添加物がNi, Mg, Co, Alの場合には、x=0.005までは添加量に伴って a軸が伸びて c軸が縮み、x=0.005以上ではほとんど変化していない。Nbの場合には、a軸とc軸は単調な変化を示していない。 x=0.005までは増大し、その後減少している。c/a比はどの不純物を添加しても減少している。

c/a比とΔEの関係をFig.4-11に示す。これらの図の実線に表されている様に、閉殻構造を持つイオンと、Cr, Mnイオンのクラスターでは、c/a比がΔE値の増大と共に減少している。この関係は不純物添加に伴うc/a比の変化がΔE値を用いて評価できることを意味している。しかしながら、純粋なPZTと遷移金属(Fe, Co, Ni)を添加したPZTではこの関係からずれている。純粋なPZTはかなり大きなc/a比を持っているが、遷移金属添加では小さなc/a比になっている。以下で、この原因について検討する。

純粋なPZTの場合、このような不一致の原因を考えるためには、まず、強誘電性のメカニズムについて考慮する必要がある。変位型強誘電体の格子中に不純物イオンが入った場合の効果については次の3つが考えられる。(a)価数やイオン半径の異なる不純物イオンの置換によるエネルギー変化、(b)局所Lorentz場と不純物イオンの価数の違いによる相互作用、(c)不純物イオンによる協調的な格子振動を乱す効果 である。DV-Xα法では、(a)の要素と、部分的に(b) (±2.6格子分のLorentz場を考慮している)を考慮しているが、(c)については全く考慮していない。強誘電相転移では第2章で述べたように、格子振動の協調振動、つまりソフトモードフォノンが重要な役割を持っていることが知られ

ている。異種のイオンが結晶構造中にいると、協調振動を阻害し、強誘電性を抑制すると考えられる。そのため、純粋なPZTの c/a 比は不純物を添加したPZTよりも大きくなっていると考えられる。

Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} を添加したPZTの場合、 c/a 比に影響を与える原因として2つのことを考える必要がある。一つは異なる価数のイオンが共存すること、もうひとつはアクセプター添加によって生じていると考えられる酸素欠陥の問題である。

そこで、まず、価数の効果について検討した。Figure 4-12は Mn^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} などの遷移金属イオンの価数を変えた場合の ΔE 値の変化を示している。 ΔE 値はイオン価数の減少に伴って小さくなっている。 Fe^{2+} では負の ΔE 値が得られた。しかしながら、このような ΔE の値は、正方晶を安定化させ、 c/a 比が大きくなることを示唆しており、上述の関係からのずれを説明することはできない。

同様の計算を酸素欠陥を含む立方晶の原子配置を持つ $(\text{FeO}_5)^{7-}$ クラスター(Fig.4-13)でも行った。Mulliken電荷解析の結果から約2個の電子がFeの5p軌道を占めており、5s軌道は占有していないことがわかった。酸素の欠損はFe位置に強い電場を作り、欠陥位置に電子を引き付けている。そのため、欠陥クラスター中の電子は欠陥の無いクラスターでは占められていないFe5p軌道を占有することになる。また、このような欠陥による強い内部電界により、軌道エネルギーが高くなり、Fig.4-14に見られるように、欠陥クラスターでは ΔE 値が非常に大きくなる。このことはアクセプター型不純物を添加することで酸素欠陥が生じ、正方クラスターを不安定化することでアクセプター添加PZTの c/a 比が小さくなることを説明できる。

欠陥クラスターのように非等方性が強い場合には、 d, f 軌道などの大きく分極した軌道を計算に含めること、また、非常に大きなクラスターを組む必要がある。さらに、欠陥の構造を知る必要があるが、欠陥構造を決定することは困難である。分極軌道については、'欠陥軌道'を含めることで計算精度を向上させることが可能であると考えられるが、現時点ではこれらのことを全て考慮して計算をするのは困難であり、以下では実験によって酸素欠陥の影響を調べる。

4-4-3 ドナー添加物を加えたPZTの c/a 比の変化

前節では、 Fe^{3+} の添加は本質的に c/a 比を増大させるが、PZT中に Fe_2O_3 を添加させた場合には生成される酸素欠陥によって c/a 比が減少することが示唆された。 Fe^{3+} と同時にドナーを添加することで酸素欠陥生成を制御すると考えられる。このことから、酸素欠陥生成がFeあるいはMgイオンを添加したPZTの c/a 比に与える影響を調べるため、ドナー添加物であるLaあるいはNbが c/a 比に与える影響について調べた。ドナーとしては Pb^{2+} に対して La^{3+} 、 Ti^{4+} に対して Nb^{5+} を用いた。試料としては、FeとLaを同時添加した PbTiO_3 (PT)、FeとNbを同時添加したPZTとMgとLaを同時添加したPTを対象とした。La添加PZT[H2]への不純物効果については調べられていること、PTではPZTに比べ、 c/a 比が非常に大きく、純粋な結晶の c/a 比の影響を対比して比較できるため、La添加の対象としてPTを選んだ。

Figure 4-15はFe添加PTの c/a 比変化を示している。LaとFeのどちらもドーブした時に、PTの c/a 比は減少する。 $(\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02})\text{TiO}_3$ (PLT)にFeを添加すると、Fe量が1.2%まではPLTの c/a 比は増大し、その後、2.0%以上までは c/a 比が減少する。ペロブスカイト型構造では、 La^{3+} はAサイトの Pb^{2+} と置換する。Feを純粋なPTに添加すると酸素欠陥が生じるが、PLTに添加された場合には、電荷の中性条件から、La添加量よりもFe添加量が少ない場合には酸素欠陥は導入されないと考えられる。このことから、Fe量がLa添加量よりも大きくなったために酸素欠陥が導入されて c/a 比が小さくなったことを示している。 ΔE と価数の関係についての前述の議論から、ドナーを添加したPLTへのFeを添加すると容易に低い価数のFeイオンが生成するために c/a 比を増大させると考えられる。Figure 4-16はFe、Co、Niを添加したPZTおよびFe添加PLTを N_2 中で800°C、10時間、還元した際の c/a 比変化の結果である。還元によって全ての c/a 比が小さくなっていることがわかる。還元することによって酸素欠陥を導入し、添加物イオンの価数を小さくすると考えられるが、より小さな価数のイオンの存在は ΔE 値を考えると、 c/a 比を増大させるはずである。この結果から、酸素欠陥がPZTの c/a 比を小さくし、 c/a 比と ΔE の関係からずれる原因であると考えられるとこれらの現象をうまく説明できる。また、同様に、 $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (PLZT)の c/a 比もFe添加に伴い、増大することが報告されている[H2]。

Fig. 4-17も同様の結果を示している。この図で、 Nb^{5+} が La^{3+} の代わりにドナーとして用いられている。不純物イオンの性質を考えると、FeとNbを添加したPZTの c/a 比は増大している。これらの結果から、Feはドナーを添加したPZT、PTに対しては c/a 比を増大させることがわかる。逆に、Mg、Laを添加したPTでは c/a 比は不純物の特性をそのまま反映した形で変化している(Fig. 4-18)。

これらの結果から、ドナーイオンを同時添加すれば、つまり、酸素欠陥が導入されなければ、Fe添加によってPZTやPTの c/a 比が増大することが明らかになった。一方、Mg添加PZTではドナーイオン、つまり酸素欠陥の存在は c/a 比に対してこのような影響を与えていない。Mgイオンは安定な閉殻構造を取るのに対し、Feイオンは d 電子を持っている。MgイオンとFeイオンの効果の違いはこのような電子構造の差に起因すると考えられるが、現状で説明することは困難であり、その機構解明のためには更なる研究が必要である。

以上の結果は、もし酸素欠陥が導入されなければ、PLZTやドナーを添加したPZTと同様にFe添加PZTの c/a 比は大きくなるであろうことを意味している。しかしながら、実際にはFe添加と同時に酸素欠陥が生成されるために正方晶PZTが不安定化され、 c/a 比が小さくなっていると考えられる。一方で、Mgを添加したPZTの c/a 比はほとんど変化していない。これらのことを考えると、Fig. 4-11、12の ΔE 値と c/a 比の関係を理解することが出来る。

4-5 第4章のまとめ

本研究では、不純物添加によるPZTの圧電特性変化に重大な影響を与えている結晶構造変化について、量子化学的な視点から検討した。クラスターの非経験的Hartree-Fock-Slater法の一つであるDV-X α 法を用いてPZT中の不純物クラスター(MO_6)の電子構造を計算した。その結果、閉殻構造を持つ典型元素の添加物については正方クラスターと立方クラスターのエネルギー準位の差から得られる ΔE 値を用いることで不純物添加による結晶構造変化を評価できることが示された。しかしながら、Fe、Co、Niといった遷移金属を添加した場合は、単純にこのような関係が認められない。これは、ドナーを同時添加したPZTの結晶構造変化と合わせて考察した結果、酸素欠陥がアクセプター添加によって導入されるため、生成した酸素欠陥が正方クラスターを不安定化させることが原因であると考えられた。

4-6 第4章における問題点

(1)欠陥の高精度な取り扱い

本研究では、欠陥を含むクラスターについての計算も行った。しかしながら欠陥クラスターのようないくつかの強い非等方性の強いクラスターの電子構造を記述するためには、 d, f 軌道といった大きく分極した軌道を含めるか、あるいは、より精度の必要な計算には欠陥に局在化した‘欠陥軌道’を含める必要があると考えられる。しかしながら、現状ではそのような能力を持った量子化学計算手法は少なく、その整備が望まれる。

(2)周期結晶の取り扱い

現在広く用いられているDV-X α 法のプログラムでは、クラスターの計算のみを対象としている。これは既知の完全結晶に対するバンド計算理論が既に成熟期にあり、研究の対象が表面・界面・あるいは超微粒子・欠陥などの周期性を前提にできない系に移っているためであるが、次章で述べるように、近年では結晶の周期性を人工的に制御することが可能となっており、バンド計算が再び重要になると考えられる。

本研究ではPZTの電子状態を計算する際に、HOMO近辺で大きな影響の無いAサイトイオンを無視して計算を行った。これはクラスター計算を行うには対称性を考慮すると最小のクラスターでも(A_6TiO_6)クラスターをとらなければならない、これはA=Pbの場合には700個近い電子を持つクラスターになってしまう。この程度であればDV-X α 法の守備範囲に十分入るが、モデルをより高精度化しようとしてもっと大きなクラスターを作ろうとすればすぐに限界にぶつかることが予想される。このことは、クラスターモデルによる計算が場合によっては結晶のバンド計算よりも非効率的になることを意味しており、特に重原子をAサイトに持つようなPerovskite型結晶ではバンド計算が有効にな

ると考えられる。あるいは、Si、C(ダイヤモンド)などの共有性結晶では、結晶からクラスターを切り出す際、一番外側の原子がダングリングボンドを作り、クラスター全体の電子状態をバルクのものから非常に異なるものにしてしまうことが知られており、クラスター計算の適用が困難であり、あるいはモデルクラスターの妥当性について非常に注意を払わなければならない。

このような事情から、クラスターモデルのみならず、効率的なバンド計算手法も同様に重要であると考えられる。しかしながら非経験法に基づくバンド計算手法で汎用的かつ一般的に利用可能なプログラムなどは非常に限られているため、この分野での充実と適用性の拡大が望まれる。さらに、DV- $X\alpha$ 法で扱えるほどの大規模系に適用可能な計算手法となるとほとんど無い。

(3) 積分精度、全エネルギー計算精度の向上

DV- $X\alpha$ 法では変分計算に必要な積分を数値積分で求めること、また、空間の各点に変分原理が成立することを利用して少ない積分点で軌道エネルギー準位の精度を出すことを可能としている。また、Wellポテンシャルと呼ばれるmuffin-tinポテンシャル中にクラスターを閉じ込めることで安定した計算をすることを可能としているが、これらの長所は一方では系の全エネルギーや分極を高精度で計算することを困難としている。そのため、数値積分を用いず、しかしながら、クラスター中で最適な原子基底関数を用いるというDV- $X\alpha$ 法の利点を失わずに積分精度を向上させる努力が必要である。現状では(1)原子基底関数をSlater, Gauss型関数で表現し、数値積分でなく解析積分を行う[Y1, Y2, K1]、(2)数値積分法自体を検討しなおし、高精度積分法を開発・応用する[F1-F6]などの研究が行われている。

参考文献

- [A1] 足立裕彦, 中松博英, 向山毅: X線分析の進歩, 23(1991)19
- [A2] 足立裕彦: 量子材料化学入門, (三共出版, 1991)
- [C1] W. Cochran: Phys. Rev. Lett., 3[9](1959)412
- [C2] W. Cochran: Adv. Phys., 9(1960)387; 10(1961)401
- [C3] R. E. Cohen and H. Krakauer: Ferroelectrics, 111(1990)57
- [D1] A. F. Devonshire: Phil. Mag., 40(1949)1040; 42(1951)1065
- [D2] DV-X α 研究協会会報 6[2](1993)187
- [E1] D. E. Ellis and G. S. Painter: Phys. Rev. B 2[8](1970)2887
- [F1] 藤間一美, 岩沢美佐子, 石川英明, 山本一雄: X α 法を用いた分子軌道計算の高精度化の試み I
—目標と実現の方法—, DV-X α 研究協会会報, 7[2](1994)183
- [F2] 山本一雄, 石川英明, 岩沢美佐子, 藤間一美: X α 法を用いた分子軌道計算の高精度化の試み II
—中心三次元数値積分法と原子のエネルギー計算—, DV-X α 研究協会会報, 7[2](1994)187
- [F3] 石川英明, 山本一雄, 藤間一美, 岩沢美佐子: X α 法を用いた分子軌道計算の高精度化の試み III
—高精度多中心三次元数値積分法—, DV-X α 研究協会会報, 7[2](1994)192
- [F4] 岩沢美佐子, 藤間一美, 石川英明, 山本一雄: X α 法を用いた分子軌道計算の高精度化の試み IV
—Beckeの勾配補正を導入した原子の全エネルギー計算—, DV-X α 研究協会会報, 7[2](1994)197
- [F5] 藤間一美, 石川英明, 岩沢美佐子, 山本一雄: X α 法を用いた分子軌道計算の高精度化の試み V
—多中心積分の特徴とその実行—, DV-X α 研究協会会報, 8[2](1995)294
- [F6] 岩沢美佐子, 藤間一美, 石川英明, 山本一雄: X α 法を用いた分子軌道計算の高精度化の試み VI
—モデル分子への適用と評価—, DV-X α 研究協会会報, 8[2](1995)297
- [H1] H. Hidaka, J. Sugiyama, H. Yoshikawa, H. Yamauchi and H. Adachi: Mol. Cryst. Liq. Cryst., 184(1990)279
- [H2] K. H. Hardtl: J. Am. Ceram. Soc., 64[5](1981)283
- [I1] Toru Izaki, Hajime Haneda, Akio Watanabe, Yoshishige Uchida, Junzo Tanaka and Shin-ichi Shirasaki: Jpn. J. Appl. Phys., 31(1992)3045
- [I2] F. Izumi: *The Rietveld Method*, (ed. By R. A. Young, Oxford University Press, Oxford, 1993), Chap.13; Y.-I. Kim and F. Izumi, J. Ceram. Soc. Jpn., 102, 401 (1994)
- [K1] 神谷利夫, 坂井悦郎, 大門正機: DV-X α 研究協会会報, 8[2](1995)290
- [M1] P. Moretti and F. M. Michel-Calendini: Phys. Rev. B 36(1987)3522
- [R1] Phanibhusan Roy-Chowdhury and Subhash B. Deshpande: J. Mater. Sci., 22(1987)2209
- [R2] H. M. Rietveld: J. App. Cryst., 2(1969)65
- [S1] K. Singh and D. K. Bopadikar: Ferroelectrics, 61(1984)281
- [S2] C. Satoko, M. Tsukada and H. Adachi: J. Phys. Soc. Jpn., 45(1978)1333
- [S3] John C. Slater: *The Calculation of Molecular Orbitals*, (John Wiley & Sons, 1979): 邦訳: 管野暁 監訳, 足立裕彦, 塚田捷 訳: スレーター分子軌道入門, (東京大学出版, 1982)
- [T1] S. Takahashi and M. Takahasi: Jpn. J. Appl. Phys. 11(1972)31
- [T2] M. Tsukada, C. Satoko and H. Adachi: J. Phys. Soc. Jpn., 44(1978)1043
- [T3] Masaru Tsukada, Chikatoshi Satoko and Hirohiko Adachi: J. Phys. Soc. Jpn.
- [T4] M. Tsukada, C. Satoko and H. Adachi: J. Phys. Soc. Jpn., 48(1980)200
- [W1] T. B. Weston, A. H. Webster and V. M. McNamara: J. Am. Ceram. Soc., 52(1969)253
- [W2] J. T. Waber, H. Adachi, F. W. Averill and D. E. Ellis: Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2, part2, Proc. 2nd Intern. Conf. On Solid Surfaces (1974)695
- [X1] Y. N. Xu, W. Y. Ching and R. H. French: Ferroelectrics, 111(1990)23
- [Y1] 向山毅, 安井潤: DV-X α 研究協会会報, 6[1](1993)155
- [Y2] Jun Yasui, Takeshi Mukoyama and Tai-ichi Shibuya, DV-X α 研究協会会報, 7[2](1994)202
- [Z1] W. L. Zhong: Ferroelectrics Lett., 2(1984)13

Table 4-1 Configurations of cubic and tetragonal (MO₆)ⁿ⁻ clusters
(1a.u. = 0.052918nm)

	cubic			tetragonal		
	x	y	z	x	y	z
M	0	0	0	0	0	-0.502
15.1	0	0	3.840	3.809	0	0
15.2	0	0	-3.840	-3.809	0	0
15.3	3.840	0	0	0	3.809	0
15.4	-3.840	0	0	0	-3.809	0
15.5	0	3.840	0	0		3.778
15.6	0	-3.840	0	0		-3.778

Table 4-2 Atomic basis functions used in the present calculations.

atom	basis function used
O	1s-2p
Ti	1s-4p
Zr, Cr, Fe, Mn, 1s-5s (4f is excluded)	
Co, Ni	
Al, Mg	1s-3p
Nb	

試料作製

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, $(\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02})\text{TiO}_3$, PbTiO_3

添加物 PbO , ZrO_2 , TiO_2 , $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$
 MnCO_3 , Nb_2O_5 , MgO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3
 NiO , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Al_2O_3

仮焼 1000°C 、7時間

焼成 1250°C 、7時間

PbZrO_3 雰囲気調整粉中

DV-X α 法による
電子構造解析

粉末X線回折測定
結晶構造変化

不純物添加効果
焼成雰囲気の効果
ドナー添加効果

不純物添加による
結晶構造変化の機構

Flow chart of this work

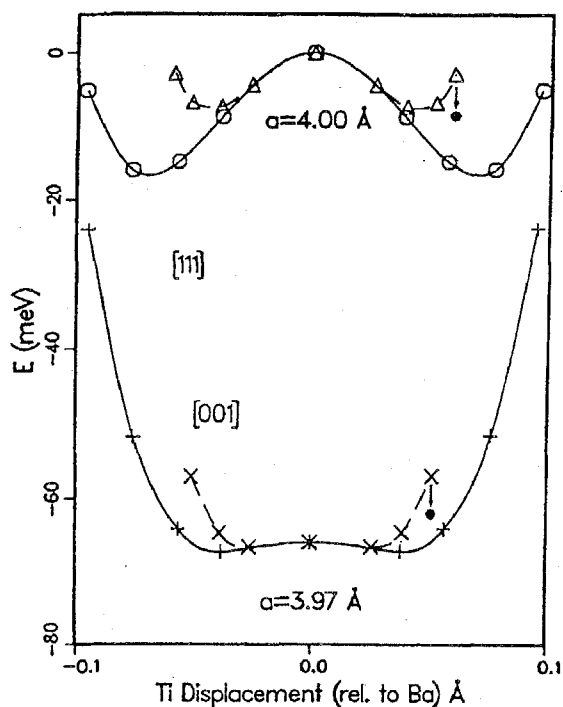


Fig. 4-1 Energy vs. Displacement for the lowest-frequency mode at two volumes. The solid curves are for the distortion in the rhombohedral (111) direction, and the dashed line is for the tetragonal (001) distortion. The arrows and dots indicate the minimum energy for the distortion when the tetragonal c/a strain is included. [C3]

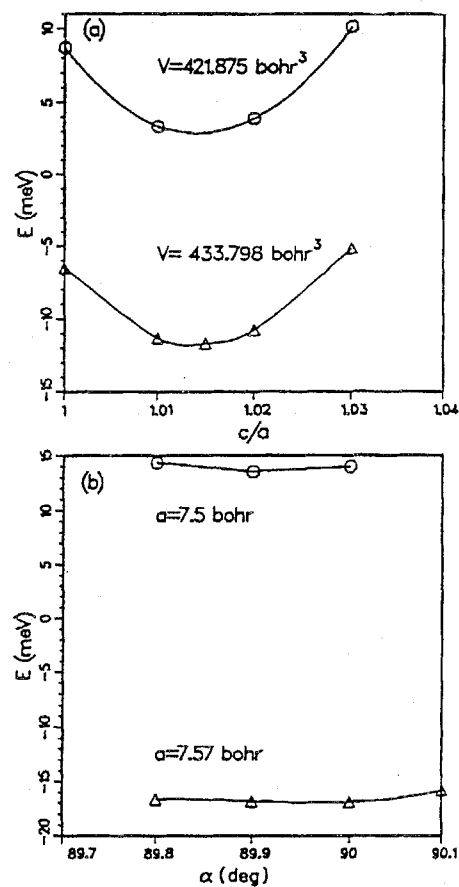


Fig. 4-2 Energy vs. Strain for the tetragonal and rhombohedral structures of BaTiO_3 with experimental atomic displacements. The energies are given relative to the cubic phase at each volume. (a) Tetragonal c/a strain at constant volume. (b) Rhombohedral strain at constant lattice constant. [C3]

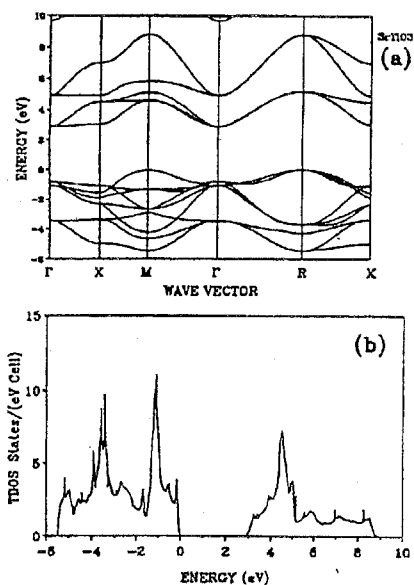


Fig. 4-3 Band structure and density of states of $c\text{-SrTiO}_3$ calculated by the OLCAO method. [X1]

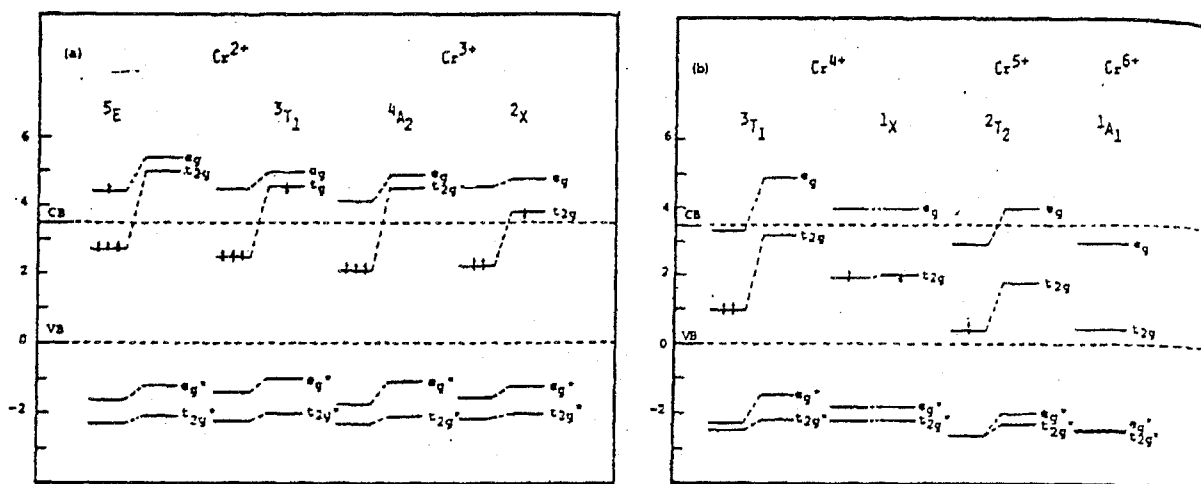


Fig. 4-4 (a) (b) Energy diagrams of the 3d bonding (*) and antibonding states of Cr^{n+} ions in cubic BaTiO_3 , for high- and low-spin configurations. All energies are in eV and are measured from the cluster valence edge, VB. ^1X and ^2X are the term admixtures, ^1E and $^1T_2$, ^2E , $^2T_1$ and $^2T_2$, respectively. [M1]

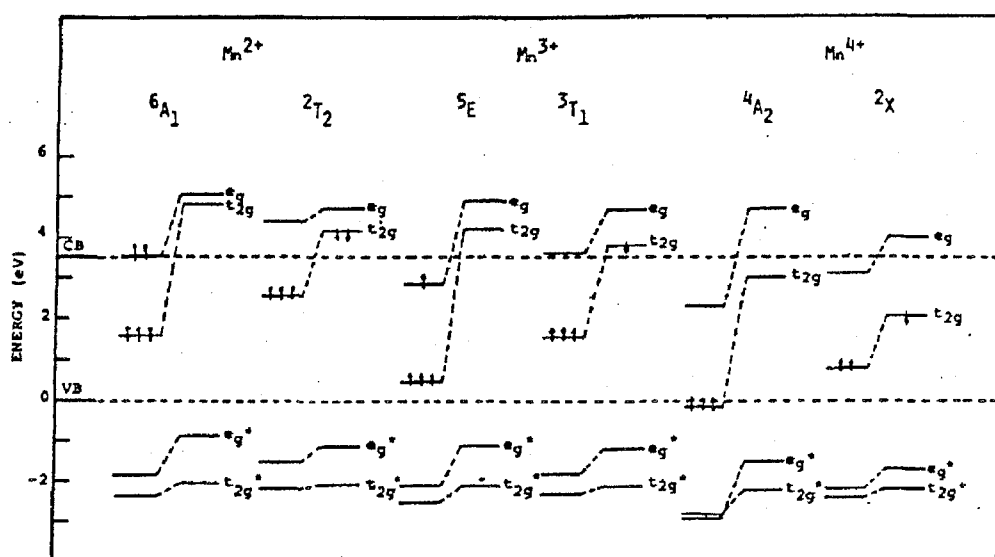


Fig. 4-5 Energy diagrams of the 3d bonding (*) and antibonding states of Mn^{n+} ions in cubic BaTiO_3 , for high- and low-spin configurations. All energies are in eV and are measured from the cluster valence edge, VB. ^2X denotes the term admixtures, ^2E , $^2T_1$, and $^2T_2$. [M1]

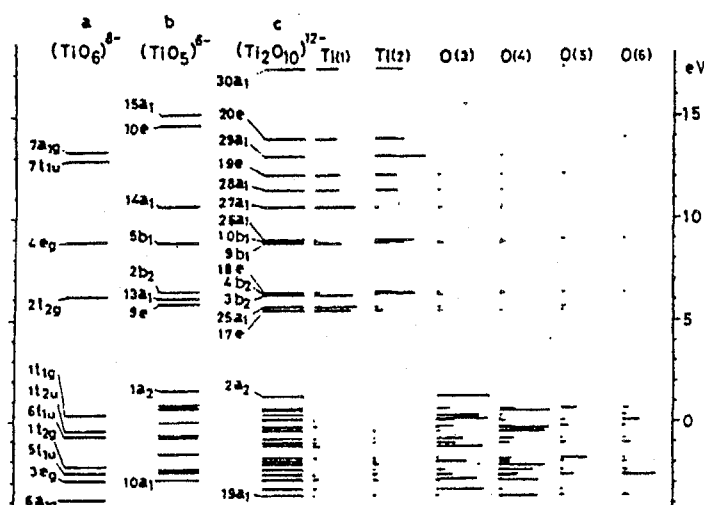


Fig. 4-6 Level structures of cluster a) $(\text{TiO}_6)^{8-}$, b) $(\text{TiO}_5)^{6-}$, c) $(\text{Ti}_2\text{O}_{10})^{12-}$ and the orbital components for the levels of $(\text{Ti}_2\text{O}_{10})^{12-}$. [T4]

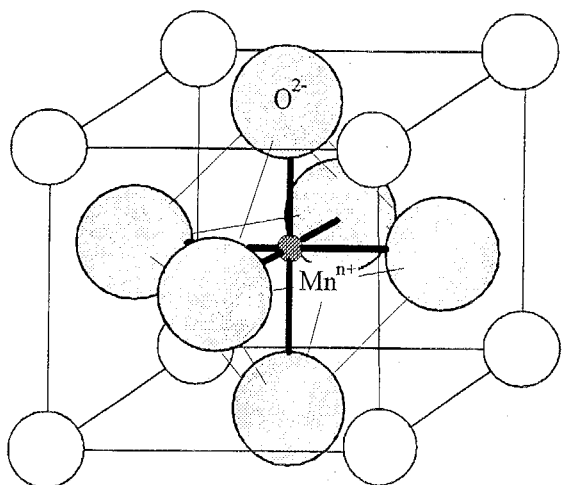


Fig. 4-7 $(\text{MO}_6)^{n-}$ cluster model in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$.

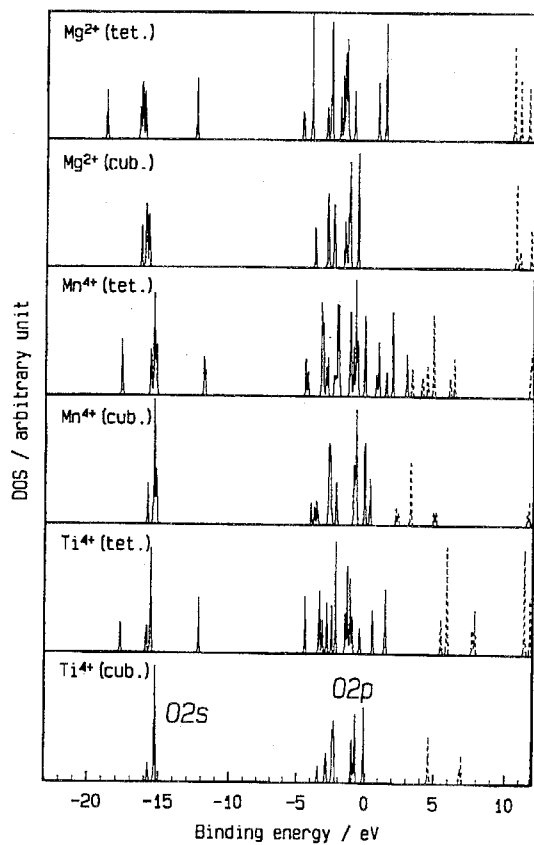


Fig. 4-8 DOS of $(\text{MO}_6)^{n-}$ clusters.
Solid line : occupied states
Dashed line: unoccupied states

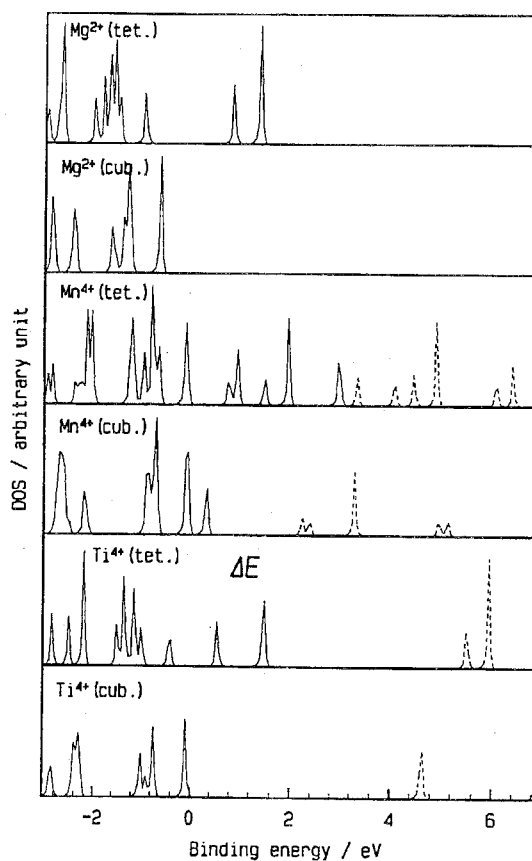


Fig. 4-9 DOS in the vicinity of valence band of $(\text{MO}_6)^{n-}$ clusters.
Solid line : occupied states
Dashed line: unoccupied states

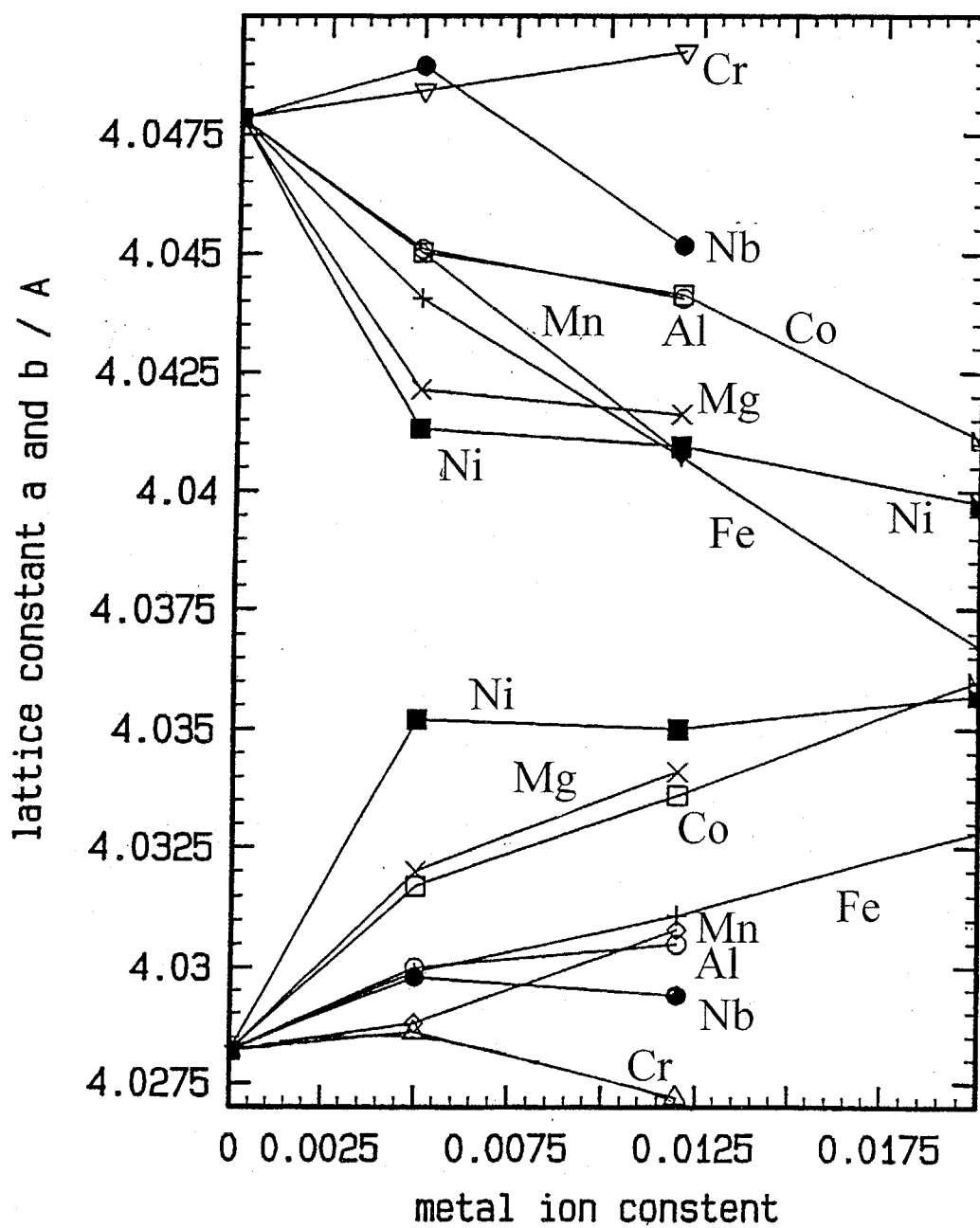


Fig. 4-10 Change of lattice constants of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ with various additives.

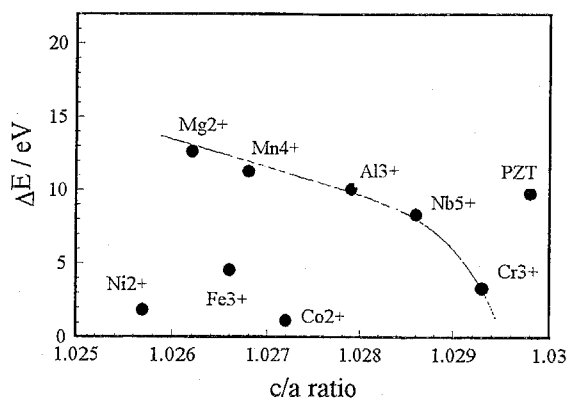


Fig. 4-11 Relationship between c/a ratio and ΔE for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3+1.2\%\text{MO}_n$.

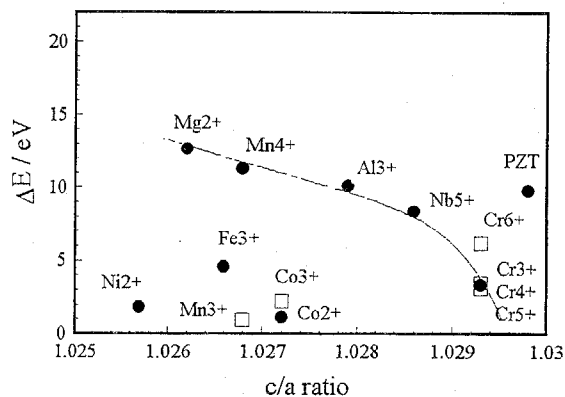


Fig. 4-12 Relationship between c/a ratio and ΔE for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3+1.2\%\text{MO}_n$ with various valence clusters.

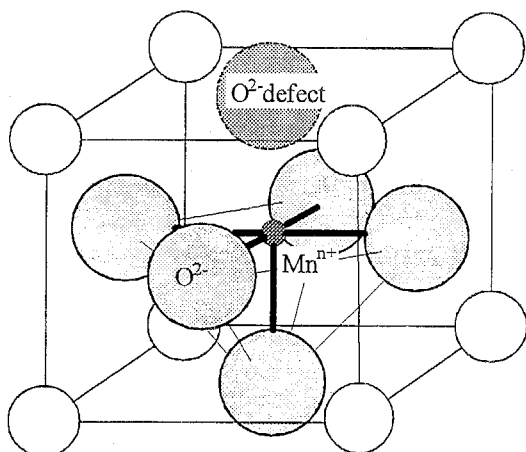


Fig. 4-13 Model of MO_5 defect cluster in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$.

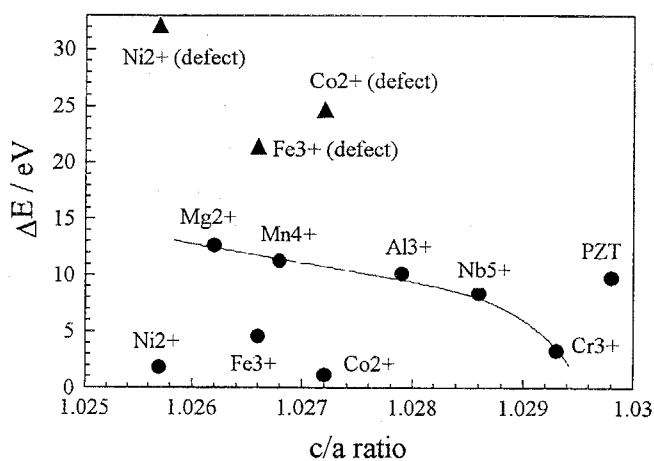


Fig. 4-14 Relationship between c/a ratio and ΔE for $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3+1.2\%\text{MO}_n$ compared with defect clusters.

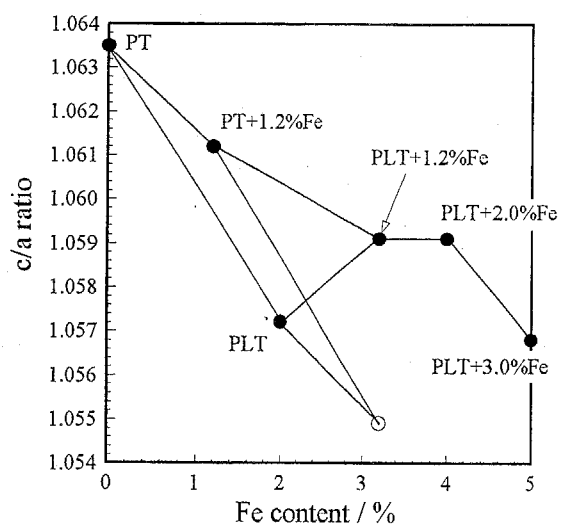


Fig. 4-15 Change of c/a ratio with Fe content for $(\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02})\text{TiO}_3$ (PLT).

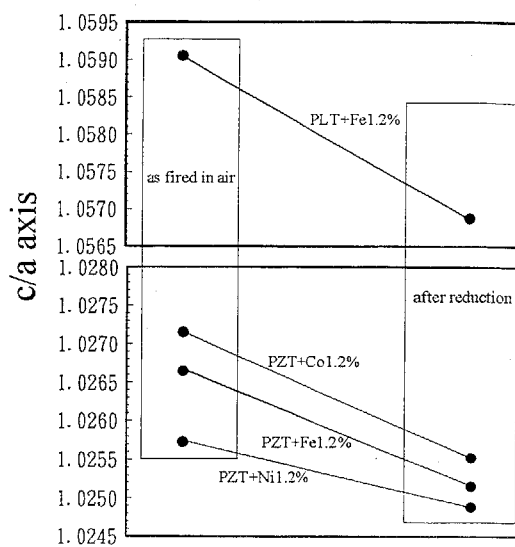


Fig. 4-16 Change of c/a ratio with Fe, Co, or Ni doped PZT by reduction.

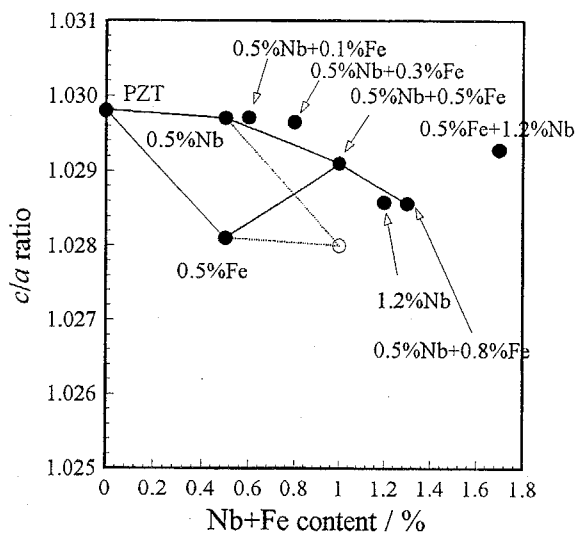


Fig. 4-17 Change of c/a ratio with Fe content for Nb doped $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (PZT).

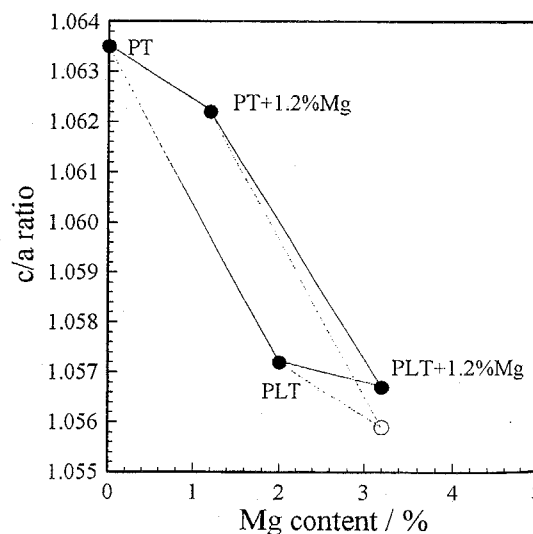


Fig. 4-18 Change of c/a ratio with Mg content for $(\text{Pb}_{0.98}\text{La}_{0.02})\text{TiO}_3$ (PLT).

第5章 Tight Binding 法による超格子のバンド計算

5-1 本研究の背景および目的

第2~4章で検討してきた BaTiO_3 , SrTiO_3 をはじめとするPerovskite型結晶構造を有する物質は優れた電氣的・光学的特性を示す。 BaTiO_3 は高誘電率で、圧電性を示すなどの他、電気光学効果、フォトリフラクティブ効果など、光学的にも特異で有用な特性を示す。また、 SrTiO_3 は BaTiO_3 のように強誘電体ではなく、常誘電体であるが、半導体セラミックスコンデンサ[S1, G1, W1]や容量性バリスタ[Y1]などとして使われている。これらの材料は固溶体を作ることによって広い範囲で特性を制御することが可能であることもこれまで述べた通りである。しかしながら、このような組成制御・固溶系での材料探索・研究は現在では成熟しており、従来のような新材料研究方法の限界が認識されるようになってきている。一方で、近年、超薄膜作成技術の向上とともに、原子層単位で構造を制御した人工超格子の作成が可能になっている[I1, Y2, K1]。このように人工的に構造を制御することで、優れた材料、あるいは新規な機能を有する材料の設計・開発が可能になると期待されるが、そのためには人工超格子のような系で、電子構造を計算する手段が必要になる。

前章では、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 中の不純物の電子構造を調べるために、DV- $X\alpha$ 法を用いた。しかしながら、DV- $X\alpha$ 法が第一原理的手法の中でも最も大きなクラスターを扱える手法であるにもかかわらず、Perovskite型酸化物のようにA, Bサイトに重原子イオンを含む構造の電子構造を計算するためには不十分であることもわかった。つまり、たとえ $X\alpha$ ポテンシャルを用いたとしても、計算は複雑で時間・コストがかかり、大規模系の計算には限界がある。

有機分子の電子構造計算では、Hückel近似のような、経験パラメータを用いて近接原子との間の相互作用のみを考慮するといった大胆な近似をする方法-半経験法-が広く用いられている。これらの方法によって特定の原子を含む分子については、良い結果が得られ、分子設計や、スペクトル解析などに応用されている。LCAOバンド計算法においても、LCAOの形式は使うが、必要な行列要素を経験的あるいは半経験的に求めることにより計算を大幅に簡単化することが出来る。SlaterとKoster[S2]は2原子軌道間の積分 V_{lm} を結合ベクトルの要素を用いて表現することで、結晶においてもHückel近似のような簡略化した計算法-Tight Binding法-が可能であることを示した。Tight Binding法では(1)重なり行列を単位行列とみなす、あるいは直交している基底関数を用いていると仮定する、(2)ハミルトニアン行列の計算においては2中心積分のみを考慮し、さらに高次の多中心積分を無視する、(3)2中心積分は2原子間の配置によって計算する、(4)ハミルトニアン行列の計算は有限の距離、最も荒い近似では最近接原子間で打ち切る、などの仮定・近似をしている。Harrisonらは行列要素 V_{lm} を半経験的に求めることにより計算を大幅に簡単化する方法を検討した。彼らの最初の研究[H1]では、誘電率の実験値から主要な行列要素 V_2 を求め、 V_2 は物質が変わるとともに原子間距離 d の2乗に反比例することを見出した[H2, H3, P1]。このような原子間行列要素 V_{lm} と、SlaterとKoster[S2]によって与えられたいわゆるSlater-Koster表によって、任意の配置の原子間の行列要素を2中心パラメータと2原子間の方向余弦ベクトルから計算できる。さらに、 f 軌道まで含めた表はSharna[S8]によって与えられている。

このようにして、原子間行列要素を比較的少数の経験パラメータを用いて計算することにより、簡単な計算で、大規模系・複雑系の電子構造を計算することが可能になる。Watanabeらは In_2Se_3 の電子伝導機構について検討しており[W2]、また、Kohyamaらはsuper cellを用いたTight Binding法により、格子緩和計算を行い、Si, SiCの粒界の構造を調べた(Fig.5-1, 5-2[K2, K3])。

このように、Tight Binding法は、Shrödinger方程式を解く際に必要で、多くの計算時間を費やす積分をパラメータ化した簡単な表式に置き換えることで計算を簡単化し、~数百原子の系での電子構造計算を可能にしている。しかしながら、従来のTight Binding法では、計算に必要なパラメータを経験的に決定する必要がある。これらパラメータは、分光データなどの実験データや、第一原理計算で得られた電子構造を再現するように決定されているが、この過程を試行錯誤的に行う必要があること、データの乏しい未知系には適用が困難なこと、複雑な結晶においてはパラメータを決定す

るための第一原理計算が困難、あるいは非効率的であるため、Tight Binding 法の適用範囲が制限されてしまうという問題がある。また、無機化合物のように、組成・結晶構造によって結合性状が共有結合からイオン結合まで幅広く変わるような場合、すべての系で信頼性を持って使えるパラメータは存在しない。

前章で説明した DV- $X\alpha$ 法では、分子軌道計算で最も多くの時間を費やす交換相互作用の部分で Slater の $X\alpha$ 近似 [S6, S7] を用いることで大幅に簡略化し、また、クラスター中で self-consistent な原子基底関数を用いることで収束性、計算精度を向上させている。そのため、計算時間が他の第一原理法に比べて早く、～数千電子系までの計算が可能で、エネルギー準位が精度良く求められるという特徴がある。また、計算には原子配位以外のパラメータは実質的には必要が無い非経験的計算手法である。しかしながら、現状ではクラスターの計算しかできず、バンド構造の計算はできない。Ellis らが DV- $X\alpha$ 法でバンド構造を計算している[E1]が、この場合にも結晶の規模が大きくなれば計算できる系の大きさには限界がある。そのため、Tight Binding 法に必要な積分パラメータを比較的小さなクラスターの DV- $X\alpha$ 法で計算し、その結果を Tight Binding 法に利用することで、計算可能な系の大きさを犠牲にせず、また、経験的にパラメータを決定せずにバンド構造を計算できる tight binding 計算が可能になると考えられる。

本研究では、人工超格子構造や、複雑な結晶の超格子構造をはじめとする大規模系への応用を念頭に、非経験的分子軌道法に基づいた Tight Binding バンド構造計算手法を開発することを目的とした。また、実際にこの手法を、代表的な Rutile 型酸化物、Perovskite 酸化物のバンド構造計算へ応用した。

5-2 Rutile 型結晶と Perovskite 型結晶のバンド計算の現状

本研究では構造の簡単な単純酸化物結晶である、Rutile 型結晶と複合酸化物の代表として Perovskite 型結晶を対象とした。

Fig.5-3 は Rutile 型結晶構造を持つ代表的な酸化物である TiO_2 および SnO_2 の結晶構造を、Table 5-1 には結晶構造と誘電率の値を示す。ここに示したように、同じ Rutile 型構造を有していても、 TiO_2 と SnO_2 では大きく特性が異なる。特に、 TiO_2 では c 軸方向の誘電率が a 軸方向よりもかなり大きく、また、その誘電率の値も非常に大きい。これは、他の Rutile 型結晶と比較してみても、 TiO_2 にのみ見られる特異な特徴である。また、 SnO_2 は高い移動度を持ち、透明電極などに応用されている。

Rutile 型結晶が単純な構造をもつため、早くから理論的研究が精力的に行われてきた。 TiO_2 のバンド構造計算では、Vos による Tight Binding 計算により間接遷移型のバンド構造を持つことが明らかにされた (Fig.5-4[V1])。Daude らは誘電率の大きい結晶に適していると言われる RBKS (Robinson-Bassani-Knox-Schrieffer) 交換ポテンシャルを用いて Tight Binding 計算を価電子バンドに、また、擬ポテンシャルを伝導バンドに用いてバンド構造を計算した [D1]。この結果、間接遷移バンドギャップは 2.91 eV (実験では 3.029 eV) を得た。また、Glassford (Fig.5-5[G1]) や、擬ポテンシャル Hartree-Fock 法による Silvi ら [S3] の報告など、計算例は多い。 SnO_2 については Jacquemen が KKR 法による HFS モデルによる半経験計算によって 4.5 eV の直接遷移型であると報告した (Fig.5-6) が、Aringhaus (Fig.5-7[A1]) の APW 法による HFS 計算の結果-R, M 点から Γ 点の 2.62 eV の間接遷移型-と食い違いを見せた。Robertson [R1] による Tight Binding 計算の結果は直接遷移型、5.0 eV であると報告され、実験的に確認されている 3.596 eV の直接遷移 (Nagasawa, Shionoya (1968, 1971), Agekyan (1977)) と整合する結果を得ている。他の Rutile 型結晶のバンド計算については、Xu ら [X1]、化学結合については Sorantin ら [S4] の報告がある。

Perovskite 型酸化物については、Soules ら [S5] が KNiF_3 , SrTiO_3 , KMoO_3 , KTaO_3 などのバンド構造を APW 法で計算している。Self-Consistent Tight Binding 法での計算例としては、古くは Mattheiss [M1] の報告がある (Fig.5-8)。最近では、Xu らは SrTiO_3 と BaTiO_3 のバンド構造を OLCAO 法で計算し、XPS スペクトルとの比較をしている (Fig.5-9, 5-10[X2])。

5-3 計算方法

5-3-1 分子軌道、結晶軌道の一般表現

n 電子を含む分子では、Hamiltonian H は次式で表現される。

$$H = \sum_{i=1}^n -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) \quad (5-1)$$

ここで $\hbar$ はPlanck定数 h を 2π で割った値であり、 m_e は電子の質量、 ∇_i は i 番目の電子の座標に関する偏微分、 $V(\mathbf{r})$ は電子-原子核、電子-電子間相互作用を含む $\mathbf{r}$ 点でのポテンシャルである。

実際の計算では、計算を簡略化するために、上のHamiltonianを一電子近似し、分子軌道としてLCAO法を用いる。この場合には、分子軌道 $|\Psi\rangle$ は i 番目の基底関数 $|\Psi_i\rangle$ を用いて次のように表される。

$$|\Psi\rangle = \sum_i C_i |\Psi_i\rangle \quad (5-2)$$

DV-X α 法では $|\Psi_i\rangle$ として、原子の波動関数を用いる。パラメータ C_i は変分原理によって以下のようにして求められる(以下、積分の表現にDiracのbracket表記を用いる)。

$$HC = \epsilon SC \quad (5-3)$$

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{1n} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{n1} & S_{n2} & \cdots & S_{nn} \end{pmatrix}, \quad C = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix}$$

$$H_{ij} = \langle \Psi_j | H | \Psi_i \rangle, \quad S_{ij} = \langle \Psi_j | \Psi_i \rangle \quad (5-4)$$

周期性のある系では、Blochの定理によって、計算に含まれる電子の数を単位格子内の電子のみに減らすことが出来る。Tight Binding法では、Blochの定理をみたす次の $|\Psi_i(\mathbf{k})\rangle$ を基底関数として用いる。

$$|\Psi_i(\mathbf{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_i}} \sum_{\substack{\text{all lattice} \\ \text{vector } \mathbf{R}}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} |\Psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{R})\rangle \quad (5-5)$$

ここで、 $\mathbf{k}$ はBloch波数であり、 $\mathbf{R}$ は格子の並進ベクトルであり、 $|\Psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)\rangle$ は j 番目の原子位置 $\mathbf{r}_j$ にある i 番目の原子基底関数であり、 N_i は(5-5)式に含まれる基底関数の数である。結局、以下の固有方程式を ϵ 、 C を解くことで結合エネルギーと結晶軌道を $\mathbf{k}$ の関数として得られる。

$$H(\mathbf{k})C = \epsilon(\mathbf{k})C \quad (5-6)$$

$$H_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_i N_j}} \sum_{i', j'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{j'})} H_{i' j'}, \quad S_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_i N_j}} \sum_{i', j'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{j'})} S_{i' j'} \quad (5-7)$$

ここで i' と j' は i, j 原子について全ての等価な原子の和をとることを意味している。

5-3-2 DV-X α 法(Discrete Variational X α method)を用いたTight Binding計算

DV-X α 法は基底関数として原子の波動関数を用い、その解はself-consistencyを満たしている。さらに、原子基底を計算したり、収束性を良くするために必要な井戸型ポテンシャルの形や、 α 係数といった幾つかの些細なパラメータを除いては経験パラメータを必要としない。

DV-X α 法によって、結晶格子を作っているクラスターの電子構造を計算できれば、 H_{ij} や S_{ij} といった、Tight Binding法に必要な行列要素が第一原理に基づいて計算できる。しかし、第4章で指摘したように、それぞれのクラスターは零でない電荷を持つため、エネルギーの絶対値の比較はできない。そのため、第4章と同じように、それぞれのクラスターのエネルギーの原点を一致させるために、酸素の1sエネルギーがそれぞれのクラスターで同じであると仮定し、(5-3)式にエネルギーシフト ϵ_0 を加

えた。

$$(H + \varepsilon_0 S)C = (\varepsilon + \varepsilon_0)S \quad (5-8)$$

H と S を $(H + \varepsilon_0 S)$ と S に置き換えた(5-6)式の解がDV-X α 法によるバンド構造を与える。Fig.5-11に概略を記す。

5-3-3 結晶の状態密度計算

GilatとRaubenheimer[G3]は正確な状態密度を計算する方法を提案している。彼らはBrillouin zoneを平行六面体に分割し、それぞれの頂点での電子状態を計算した。六面体の中の電子状態は線形内挿して次のように表される。

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + A_x k_x + A_y k_y + A_z k_z \quad (5-9)$$

ここで、 E_0 , A_x , A_y , A_z は頂点の $E(\mathbf{k})$ を計算値に合うように決められる。本研究では、計算の簡略化のために、以下の表式を用い、各パラメータを決定し、状態密度を計算した。

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + A_x k_x + A_y k_y + A_z k_z + A_{xy} k_x k_y + A_{yz} k_y k_z + A_{zx} k_z k_x \quad (5-10)$$

5-4 光電子分光スペクトルの測定

光電子分光(XPS)測定をSrTiO₃, BaTiO₃について行った。装置はULVAC Phi ESCA model 5500を用いた。試料は大気中で破断した後真空チャンバーに導入した。0.3kVの加速電圧で1-5分間、5mPaのArイオンスパッターによって試料表面を洗浄した。

5-5 結果及び考察

5-5-1 Rutile型結晶のバンド構造計算

まず、Rutile型結晶構造を持つ代表的な酸化物であるTiO₂およびSnO₂について計算を行い、本バンド計算手法の精度と適用範囲について検討した。Fig.5-3にRutile型結晶構造の図を示した。これから分かるように、最近接原子間の積分のみを考慮しようとするれば、 M^{4+} ($M=Ti, Sn$)を中心としたMO₆クラスターについてDV-X α 計算を行い、M-O間の行列要素 S_{ij} , H_{ij} を計算すれば良い。DV-X α 計算の基底関数としては、O原子に(1s)(2s)(2p)を、Ti原子に(1s)(2s)(2p)(3s)(3p)(3d)(4s)(4p)を、Sn原子に(1s)(2s)(2p)(3s)(3p)(3d)(4s)(4p)(4d)(5s)(5p)を用いた。Tight Binding計算にはO原子に(2s)(2p)、Ti原子に(3p)(3d)(4s)、Sn原子に(4d)(5s)(5p)を用いた。

次に、DV-X α 法で計算した状態密度をFig.5-11に示した(各エネルギー準位はGaussian functionでコンボリューションをとっている)。鎖線はO2p、点線はTi3dあるいはSn5s軌道の部分状態密度であり、実線が全状態密度である。TiO₆クラスターのバンドギャップは3.84eV、SnO₆クラスターのバンドギャップは7.97eVであった。実測値としてはそれぞれ3.05eV、3.60eVとされており、TiO₆では少し小さくなっているが、SnO₆ではクラスター計算によるバンドギャップが非常に大きくなっている。この理由については後で説明する。

Fig.5-12, 5-13は今回のTight Binding法で計算したTiO₂とSnO₂のバンド構造を、既報の文献(TiO₂: [G2] SnO₂: [R1])と比較したものである。TiO₂では、バンドの全体的な特徴は良く再現されていることが分かる。ただし、GlassfordのLDA-pseudopotentialの結果もそうであるが、バンドギャップが2eV以下と、実測値よりもかなり小さくなっている。密度汎関数理論を使うとでバンドギャップを小さく見積もることが知られているが、その影響が現れているものと考えられる。SnO₂では価電子バンドは良く再現されているが、伝導バンドの形は全く一致しない。SnO₂の価電子バンドは広がったSn4s軌道同士の重なりによって大きなmobilityを生じていると考えられているが、今回の計算ではSn-Sn間の相互作用を考慮していないため、このような結果になったと考えられる。また、先のSnO₆クラスターでは、部分的にしかSn-Sn相互作用が入らないため、励起軌道計算の精度がでず、8eV程度の大きなバンドギャップとなったものと考えられる。

Fig.5-14, 5-15はTight Binding法でHOMO(Highest occupied molecular orbital)付近の状態密度と、XPSの

測定結果の比較を計算したである。TiO₂, SnO₂とも、両者は良く一致していることが分かり、Tight Binding計算によって、価電子バンドの電子状態が精度良く計算できることが分かる。注目すべきは、SnO₆クラスターでは価電子帯の3本のピークのうち、もっともエネルギーの高いピークと中央のピークの強度が同程度であるのに対し、バンド計算による状態密度ではもっとも高いエネルギーのピークが一番大きく、XPSの測定結果を良く再現している点である。これも、SnO₂では、孤立したSnO₆クラスターでは結晶のモデルとしては不十分で、バンド計算によって拡がりを考慮したモデルが必要であることを表している。

以上のように、本研究で行っているTight Binding計算によって、比較的精度良くバンド構造を非経験法に基づいて計算できることが分かった。しかしながら、TiO₂ではバンドギャップを小さく見積もること、また、SnO₂ではSn-Sn間の相互作用を考慮しないと伝導バンドを再現できないことが明らかにになった。

5-5-2 Perovskite型結晶のバンド計算と超格子化によるバンドキャラクターの変化

Fig.5-16にPerovskite構造の結晶構造図を示す。これに示されるようにSrTiO₃結晶はTiO₆とSrO₁₂クラスターを含んでいる。強誘電相のBaTiO₃の場合は、SrTiO₃中のSrイオンをBaイオンで置き換えて、Table 5-2に示すように格子を正方格子に歪ませれば良い。最初に、DV-X α 計算を(TiO₆)⁸⁻, (ZrO₆)⁸⁻, (SrO₁₂)²²⁻ および (BaO₁₂)²²⁻ クラスターについて行った。クラスターは ± 3.6 格子中のイオン価数に相当する点電荷から作られるCoulombポテンシャル中に置いている。点電荷の電荷は形式電荷(つまり、Ti, Zrについては+4e, Sr, Baについては+2e, Oについては-2e ($e=1.602\times 10^{-19}\text{C}$)). (TiO₆)⁸⁻ および (BaO₁₂)²²⁻ クラスターでは立方および正方晶のBaTiO₃で計算を行った。(ZrO₆)⁸⁻ではSrTiO₃と同じ原子配位を用いている。今回の計算ではTable 5-3に挙げた原子基底関数を用いた。

Figure 5-17は(TiO₆)⁸⁻と(SrO₁₂)²²⁻クラスターの状態密度(DOS)を示している(各エネルギー準位は0.2eVの幅を持つGaussian functionでコンボリューションをとっている)。また、エネルギーの原点はTiO₆クラスターの最高被占有準位(HOMO)に取っている。TiO₆クラスターでは、バンドギャップは4.7eVであり、HOMOはO2p軌道がほとんどで、少しTi3d軌道が混成している。最低非占有準位(LUMO)はTi3d軌道が主要成分である。SrO₁₂クラスターの場合は、バンドギャップは16.2eVであり、HOMOはほとんどO2p軌道が作っており、LUMOはSr5s軌道で作られている。SrO₁₂クラスターのDOSのO2pバンドはエネルギーの深い方へテールをひいているが、これはO2pの波動関数が(SrO₁₂)²²⁻の大きな負電荷の影響で外側へ広がっているためである。

Tsukadaら[Ti]はSrTiO₃のHOMO近くの電子状態はSrイオンの無いクラスターでも十分に正確に再現できることを報告している。そこで、我々は最初にSrTiO₃のモデルクラスターとして(TiO₆)⁸⁻クラスターを採用した。つまり、このクラスターではH, S行列には最近接のO-O, Ti-Oの寄与しか含まれていない。Figure 5-18は正方晶のBrillouin zone (B. Z.)の対称点の表記を示している。対称点とk_z方向の対称線は立方晶ではk_x, k_yと同じである。Figure 5-19は今回の方法で計算したSrTiO₃のバンド構造を示している。 Γ 点における直接遷移のバンドギャップは3.7eVで、間接遷移のバンドギャップは2.2eVであり、 Γ 点のHOMOと、M点とR点のLUMO間での遷移である。 Γ 点におけるLUMOの有効質量は[001]と[111]方向で大きな異方性を持っている。O2pバンドの幅は6eVであった。SrTiO₃のバンド構造は多くの研究者によって報告されているが、特にXu et al.[X2]がself-consistent OLCAO法で計算した結果はSrTiO₃のUV spectrumの測定結果を良く再現している。今回のバンド構造の特徴は彼らの結果と良く一致しているが、間接遷移のバンドギャップは彼らが2.88eVと報告しているのに対し、2.2eVとかなり小さく計算している。

正方晶BaTiO₃のバンド構造もSrTiO₃と同様に計算した。この場合は、格子定数と対称性がSrTiO₃とは異なっているため、BaTiO₃のエネルギー準位は正方晶に歪んでいることを反映して分裂し、SrTiO₃よりも間接遷移のバンドギャップがわずかに小さくなるが、バンド構造は非常に良く似ている。しかしながら、XPSスペクトル (Fig.5-20) はO2pバンドの形が大きく異なっている。SrTiO₃の場合には、

XPSスペクトルには2本の主要ピークがあり、計算したDOS (Fig. 5-21)とよく一致しているが、BaTiO₃のXPSスペクトルには重なり合った3本のピークがある(この結果は Hudson et al.[H4] が報告している結果と一致している)。Figures 5-22と5-23はBa-Oの寄与を考慮した正方晶BaTiO₃のバンド構造とDOSを示している。これらの結果はXu et al.[X2] が報告しているバンド構造やXPSスペクトルの測定結果と良く一致している。SrTiO₃のバンド構造はSr-Oの寄与を含めてもほとんど変化しない。BaTiO₃の場合には、Ba-Oの寄与を含めて計算するとΓ点でのΔ方向のHOMOの有効質量が小さくなり、DOSの-2.5eV付近に新しいピークが出現している。また、立方晶と正方晶のバンド構造を比べると、対称性の違いによる準位の分裂が見られるが、DOSの形には大きな差は認められない。これらの結果から、SrTiO₃とBaTiO₃のXPSスペクトルの違いは結晶構造の差というよりも、Sr-OとBa-Oの化学結合性状の違いに起因していることがわかった。

SrTiO₃のバンド構造から、価電子帯のHOMOはM, R点にあり、伝導帯のLUMOはΓ点にあることが解る。これは、もしも[011]か[111]方向への2倍超格子を組めば、B.Z.の大きさがB.Z.の中央で畳み込まれて半分になり、Γ点で直接遷移を示すことを意味している。Figure 5-24は[111]方向のSrTiO₃/SrZrO₃ 2倍超格子の結晶構造を示している。この図でx, あるいはx, y方向にのみTi/Zrが交互に配置された場合が[001], [011]超格子になる。[011]と [111]超格子は正確にはそれぞれ斜方晶、三方晶の対称性を持つが、擬似正方晶と擬似立方晶として、SrTiO₃の原子配位で計算を行った。Figure 5-25は[001], [011]と[111]方向のSrTiO₃/SrZrO₃超格子について計算したバンド構造を示している。[001]と[011]超格子では、主にTi3d軌道から作られている伝導帯が正方晶の対称性のため分裂している。また、特に[111]超格子で伝導帯の分散がSrTiO₃と比較して小さくなっている。超格子では、Tiイオンの半分以上をZrイオンで置換しているが、ZrイオンとTiイオンのLUMOの準位が大きく異なるため、Zrイオンでの置換によって超格子軸方向でのTi-O-Ti結合ネットワークを壊しているためである。これはTi軌道同士の相互作用を弱め、結果として伝導帯の分散を小さくしている。一方で、価電子帯の分散はSrTiO₃と良く似ているが、これはZrイオンの置換によっては価電子帯を主に構成しているO2p同士の結合にほとんど影響を与えていないためである。[001]超格子は元のSrTiO₃と同様に間接遷移型のバンド構造を示す。[011], [111]超格子はΓ点において直接遷移型のバンド構造を示す。これはもとの結晶格子においてはΓ点のHOMOと、M点とR点のLUMO間での間接遷移であったのが、超格子を組むことで元の格子のM, R点が超格子構造でのΓ点に折り返された結果である。Γ点における[111]超格子のバンドギャップは2.7eVであり、SrTiO₃の間接遷移型バンドギャップに一致している。

以上の結果は超格子薄膜の層構造を制御することで電子構造・光学特性を制御できる可能性を示唆している。

5-6 第5章のまとめ

本研究において、DV-Xαクラスター計算を利用したバンド計算手法を開発した。TiO₂、SnO₂、SrTiO₃とBaTiO₃のバンド構造を計算した。SnO₂では、Sn-Snの相互作用を考慮しないために伝導バンドの再現性が悪かったが、全体的に、良い精度でバンド構造を計算できた。SrTiO₃の計算結果はOLCAO法で報告されたバンド構造と良く一致した。SrTiO₃のO2pバンド付近のDOSはSrイオンを無視してもXPS spectrumを良く再現したが、BaTiO₃ではBaイオンを考慮しないとXPS spectrumを再現できず、BaTiO₃の結合性状においてBaイオンが重要な役割を担っていることを示唆した。さらにSrTiO₃/SrZrO₃超格子のバンド構造を計算し、[011]、[111]超格子では直接遷移型のバンド構造を示すことを明らかにした。

5-7 第5章における問題点

第4章でも指摘したように、DV-Xα法では

$$H\varphi = \epsilon S\varphi$$

を解く際には、空間各点で変分原理が成立している限り、誤差が相殺して数値積分の積分点に比較して良い精度での軌道エネルギーが計算できる。しかしながら、全エネルギーを計算する場合には、このような相殺機構が存在せず、積分精度によって全エネルギーの精度が支配される。また、有限

電荷、特に負に帯電したクラスターでは、電子を閉じ込めておくために、クラスターをWellポテンシャル中において計算する必要がある。しかしながら、Wellポテンシャルにかかる波動関数部分からのエネルギーへの寄与は非常に大きく、分子の最適構造計算などをしようとすると、この部分のエネルギーによって大きく結果が左右されてしまう。このような事情はTight Binding法を用いても変わらず、結果として、本手法では電子構造や光学物性の定性的な見積もりには十分と考えられるものの、結晶の安定構造の計算、あるいは他の弾性率などの物性計算への応用は非常に困難である。

5-8 本章で作成した、あるいは用いたプログラム

本研究ではDV-X α 法に基づくTight Bindingバンド計算プログラム、状態密度計算およびその結果を可視化するプログラムを作成し、用いた。それら相互の関係をFig.5-28に示す。

参考文献

- [A1] F. J. Aringhaus: J. Phys. Chem. Solids, 35(1974)931
- [D1] Daude N, Gout C and Jouanin L, Phys. Rev. B 15(1977)3229
- [E1] D. E. Ellis and G. S. Painter, Phys. Rev. B 2[8](1970)2887
- [G1] R. M. Glaister, Int. Electrical Engineers, 109 B, Suppl. No. 22(1961)423
- [G2] K. M. Glassford, N. Troullier, J. L. Martins and J. R. Chelikowsky: Solid State Comm., 76(1990)635
- [G3] G. Gilat and L. J. Raubenheimer: Phys. Rev. 144[2](1966)390.
- [H1] Harrison, W. A. (1973), Phys. Rev. B 8, 4487
- [H2] Harrison, W. A., and Ciraci, S. (1974), Phys. Rev. B 10, 1516
- [H3] Harrison, W. A., and Ciraci, S. (1974), Phys. Rev. B 10, 1516
- [H4] L. T. Hudson, R. L. Kurtz, S. W. Robey and D. Temple and R. L. Stockbauer: Phys. Rev. B 47[3](1993)1174.
- [I1] K. Iijima, T. Terashima, Y. Bando, K. Kamigaki and H. Terauchi, J. Appl. Phys. 72[7](1992)2840
- [K1] H. Koinuma, M. Yoshimoto, H. Nagata and T. Tsukahara, Solid State Communications, 80[1](1991)9)
- [K2] M. Kohyama and R. Yamamoto; Phys. Rev. B. 49(1994)17102; 50(1994)8502
- [K3] M. Kohyama et al. ; J. Phys.: Condens. Matter 2 (1990)7809; 3(1991)7555
- [M1] L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B 6[12](1972)4718
- [P1] Patelides, S.T., and Harrison, W.A. (1975), Phys. Rev. B 11, 3006
- [R1] J. Roberson: J. Phys. C: Solid State Phys., 12(1979)4767
- [S1] O. Saburi, J. Phys. Soc. Jpn., 14(1959)1159
- [S2] Slater, J. C. and Koster, G.F. (1954), Phys. Rev. 94, 1498
- [S3] B. Silvi, N. Fourati, R. Nada and C. R. A. Catlow, J. Phys. Chem. Solids, 52[8](1991)1005
- [S4] Peter I. Sorantin and Karlheinz Schwarz, Inorg. Chem, 31(1992)567
- [S5] Thomas F. Soules, Edward J. Kelly and David M. Vauht, Phys. Rev. B 6[4](1971)1519
- [S6] J. C. Slater, Phys. Rev., 81, 385, 1951
- [S7] John C. Slater, The Calculation of Molecular Orbitals, John Wiley & Sons, 1979(邦訳: 管野暁 監訳/ 足立裕彦・塚田捷 訳、「スレーター分子軌道入門」、東京大学出版、1982)
- [S8] R. R. Sharna: Phys. Rev. B19 (1979) 2813
- [T1] M. Tsukada, C. Satoko and H. Adachi: J. Phys. Soc. Jpn. 48[1](1980)200.
- [V1] K. Vos, Phys. C: Solid State Phys., 10(1977)3917
- [W1] 和久茂、電気通信学会雑誌、49(1966)1285
- [W2] Yuichi WATANABE, Shuichi KANEKO, Hiroshi KAWAZOE and Masayuki YAMANE, Phys. Rev. B 40[5](1989)3133
- [X1] J. H. Xu, T. Jarlborg, A. J. Freeman, Phys. Rev. B 40[11](1989)7939
- [X2] Yong-Nian Xu, W. Y. Ching and R. H. French, Ferroelectrics, 111(1990)23
- [Y1] N. Yamaoka, J. Am. Ceram. Soc., 68[11](1985)C300-C303
- [Y2] M. YOSHIMOTO, H. NAGATA, S. GANDA, J. P. GONG, H. OHKUBO and H. KOINUMA, Physica C 190(1991)43

Table 5-1 Crystal structure and dielectric properties of rutile-type TiO_2 and SnO_2 .

	Lattice parameter a / nm	Lattice parameter c / nm	Oxygen coordinate u	$\epsilon_{0,11}$	$\epsilon_{0,33}$	$\epsilon_{\infty,11}$	$\epsilon_{\infty,33}$
TiO_2	0.459	0.296	0.305	89	173	6.0	7.2
SnO_2	0.474	0.319	0.307	14	9.9	3.8	4.2

Space group:

Metal atom: (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2)

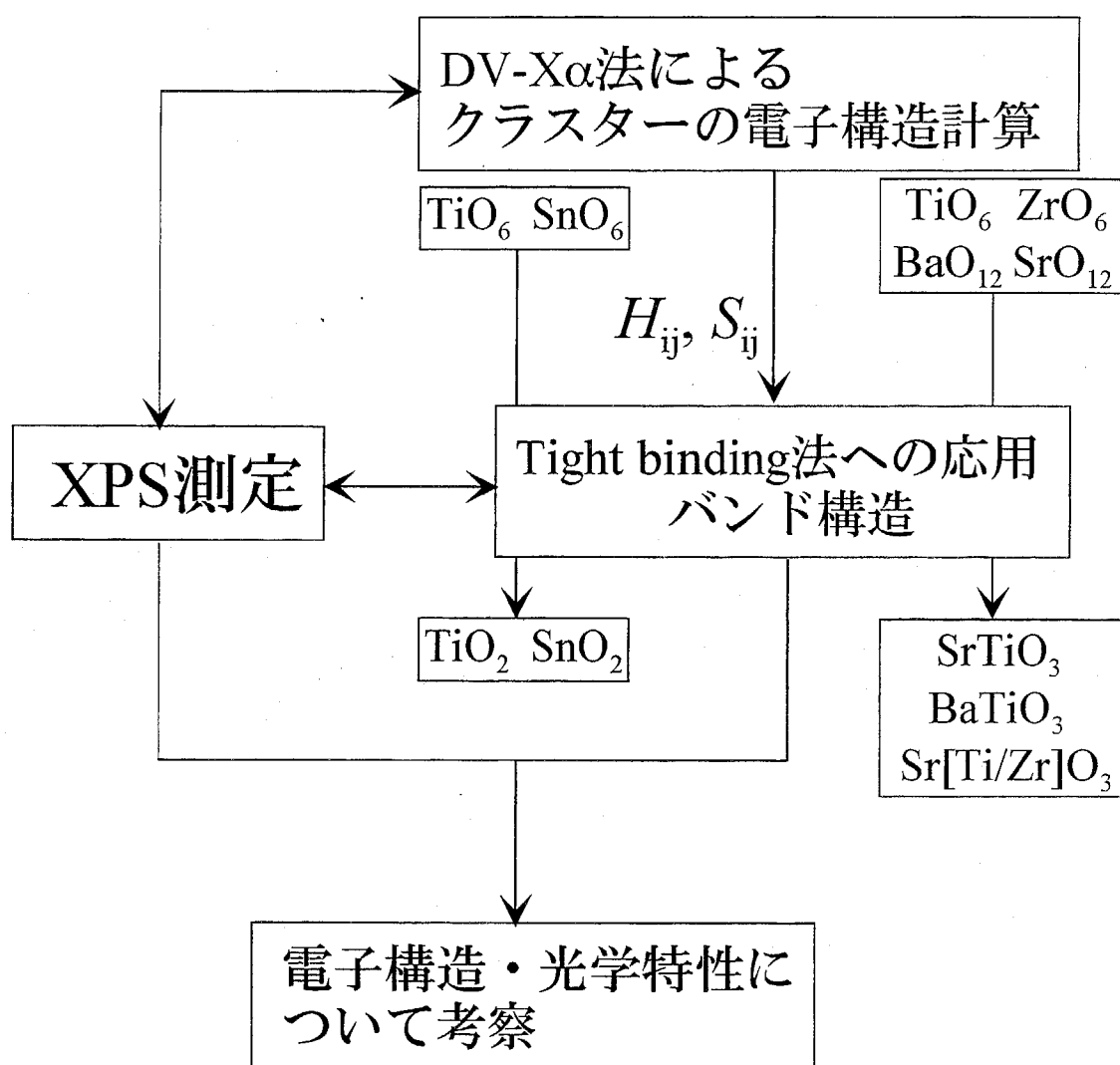
Oxygen atom: (u , u , 0), (1- u , 1- u , 0), ($u+1/2$, - $u+1/2$, 1/2), (- $u+1/2$, $u+1/2$, 1/2)Table 5-2 Crystal structures of SrTiO_3 and BaTiO_3

	Symmetry	Lattice parameters / $\text{\AA}$		atomic coordinates (crystal unit)		
		a	c	Z(O1)	Z(O2)	Z(Ti)
SrTiO_3	Cubic	3.96	equal to a	0	0	0
BaTiO_3	Cubic	4.00	equal to a	0	0	0
BaTiO_3	Tetragonal	3.99	4.03	-0.012	-0.022	0.012

Atomic coordinates in crystal unit: Sr, Ba (0.0, 0.0, 0.0)
O1 (0.5, 0.0, 0.5+Z(O1)), (0.0, 0.5, 0.5+Z(O1))
O2 (0.5, 0.5, Z(O2))
Ti (0.5, 0.5, 0.5+Z(Ti))

Table 5-3 Atomic orbitals used in the present calculation.

	DV-Xa procedure	Tight binding procedure
O	(1s)(2s)(2p)	(2s)(2p)
Ti	(1s)(2s)(2p)(3s)(3p)(3d)(4s)(4p)	(3s)(3p)(3d)(4s)(4p)
Sr	(1s)(2s)(2p)(3s)(3p)(3d)(4s)(4p)(4d)(5s)(5p)	(4s)(4p)(4d)(5s)(5p)
Ba	(1s)(2s)(2p)(3s)(3p)(3d)(4s)(4p)(4d)(5s)(5p)(5d)(6s)(6p)	(5s)(5p)(5d)(6s)(6p)
Zr	(1s)(2s)(2p)(3s)(3p)(3d)(4s)(4p)(4d)(5s)(5p)	(3p)(3d)(4s)(4p)(4d)(5s)(5p)



Flow char of this work

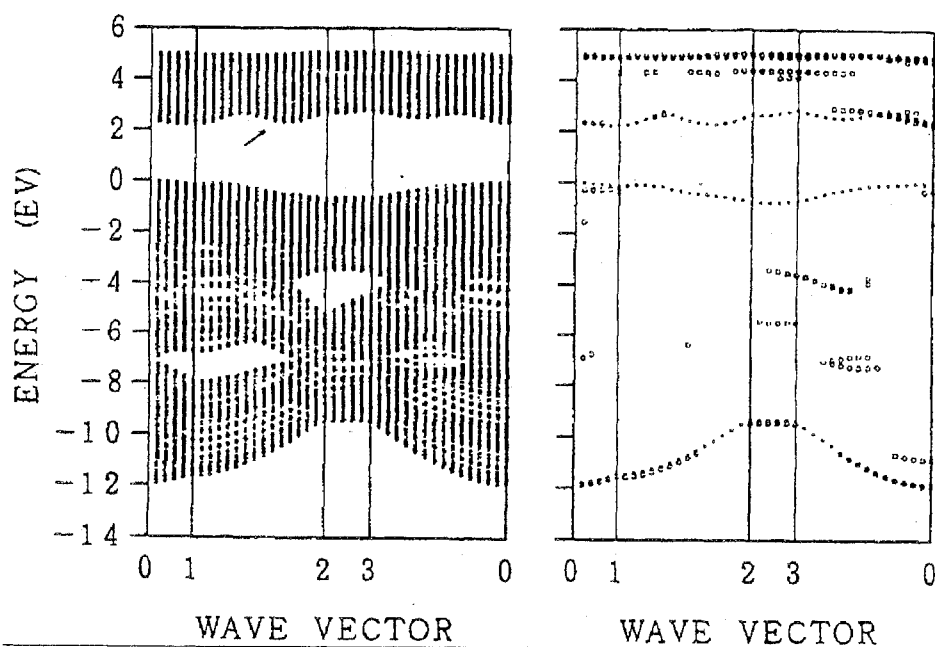


Fig. 5-1 Interfacial band structure of Si {122}Σ=9 grain boundary. [K2]

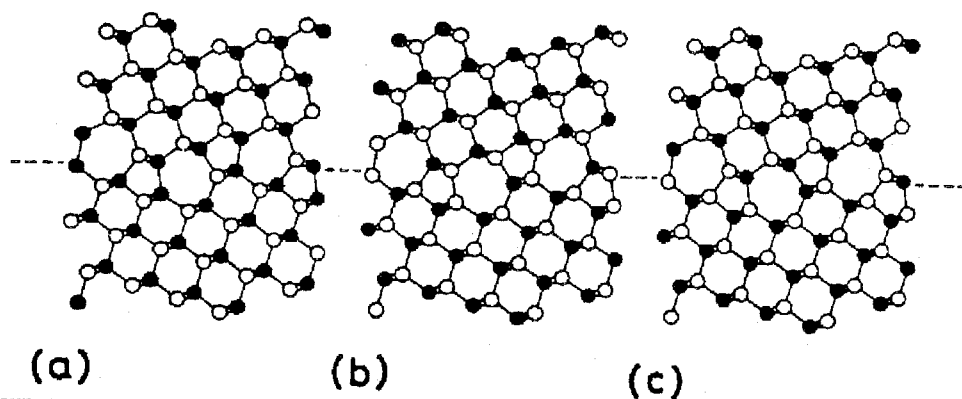


Fig. 5-2 Grain boundary structure of β -SiC {122}Σ=9 grain boundary simulated by tight-binding method. [K3]

(a) N-type polarized boundary, (b) P-type polarized boundary,
(c) Non-polarized boundary.

Open circle: Si Close circle: C

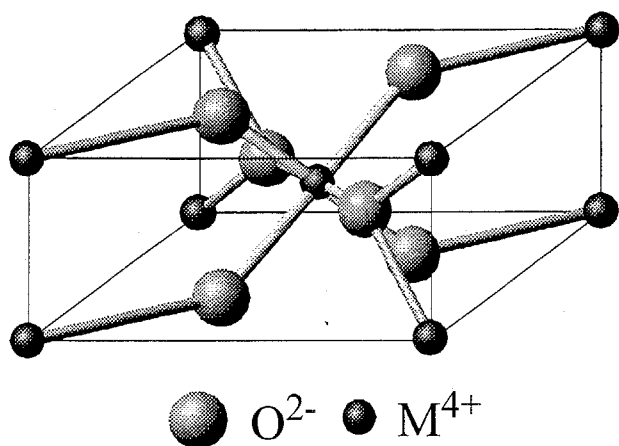


Fig. 5-3 Structure of rutile-type crystals.

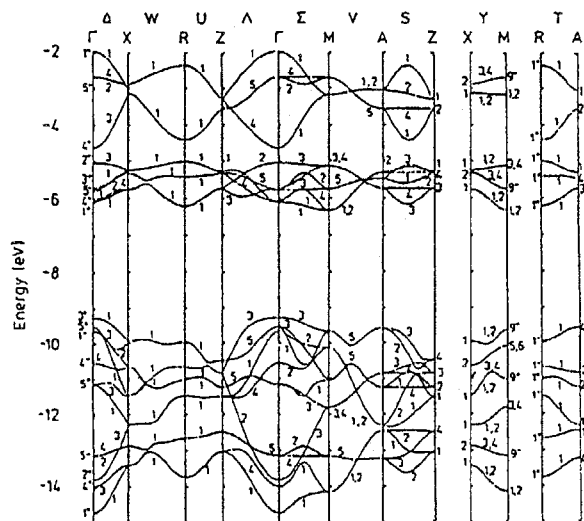


Fig. 5-4 Band structure of rutile TiO_2 calculated by tight-binding method. [V1]

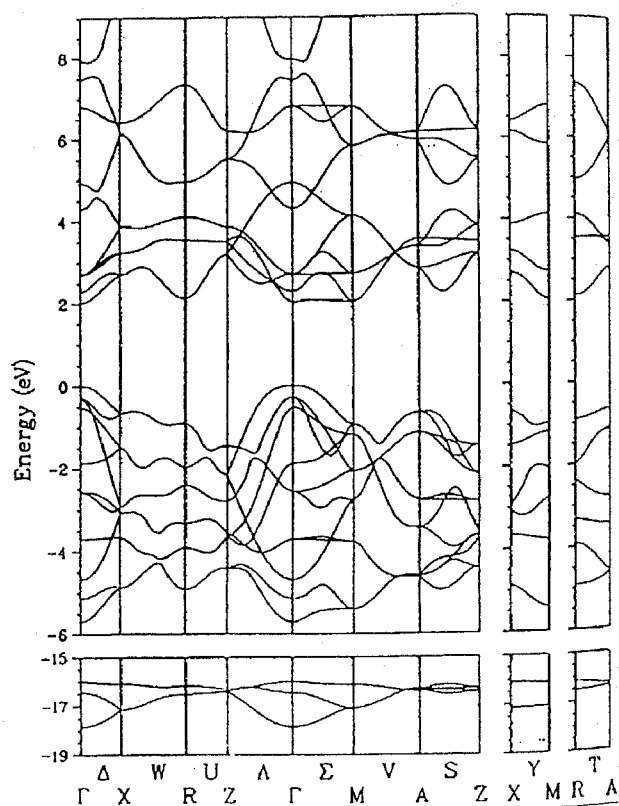


Fig. 5-5 Band structure of rutile TiO_2 . [G1]

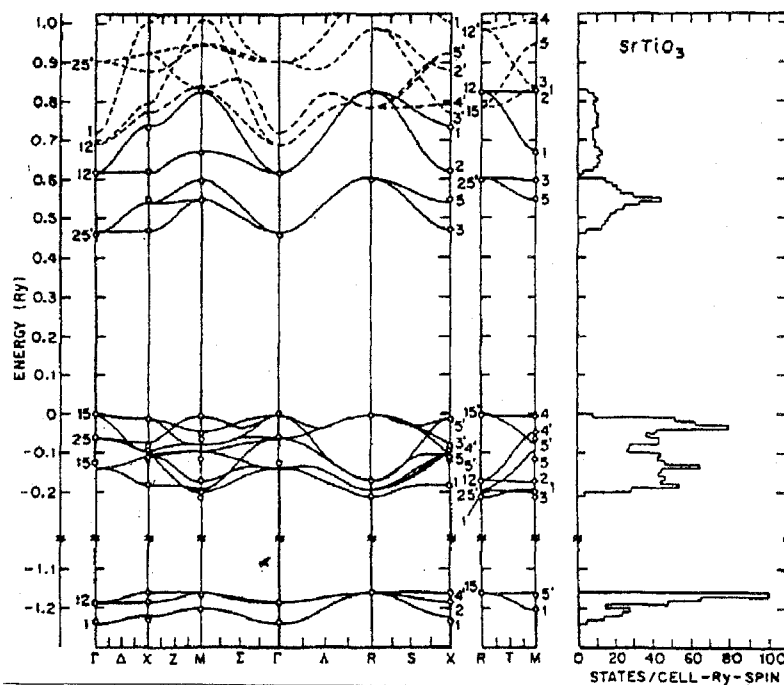


Fig. 5-8 LCAO band structure and density of state for SrTiO_3 . [M1]

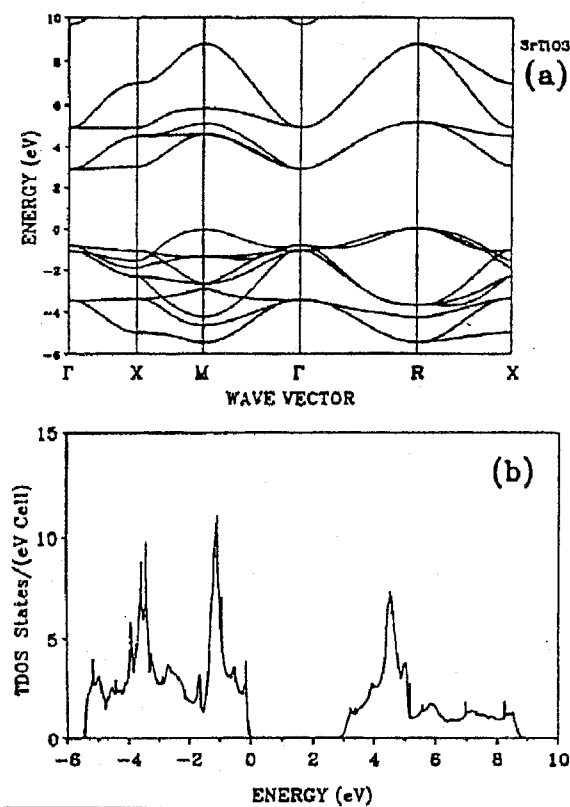


Fig. 5-9 Band structure and density of states of c-SrTiO_3 calculated by the OLCAO method. [X2]

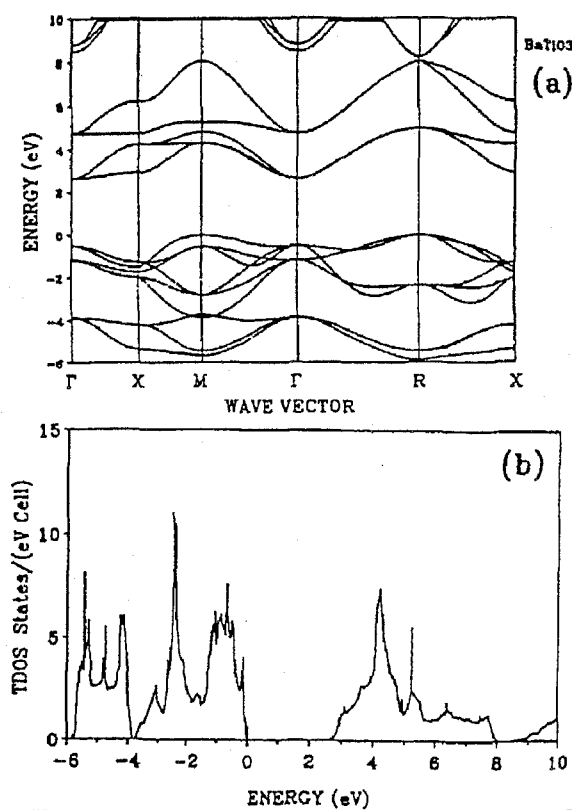


Fig. 5-10 Band structure and density of states of c-BaTiO_3 calculated by the OLCAO method. [X2]

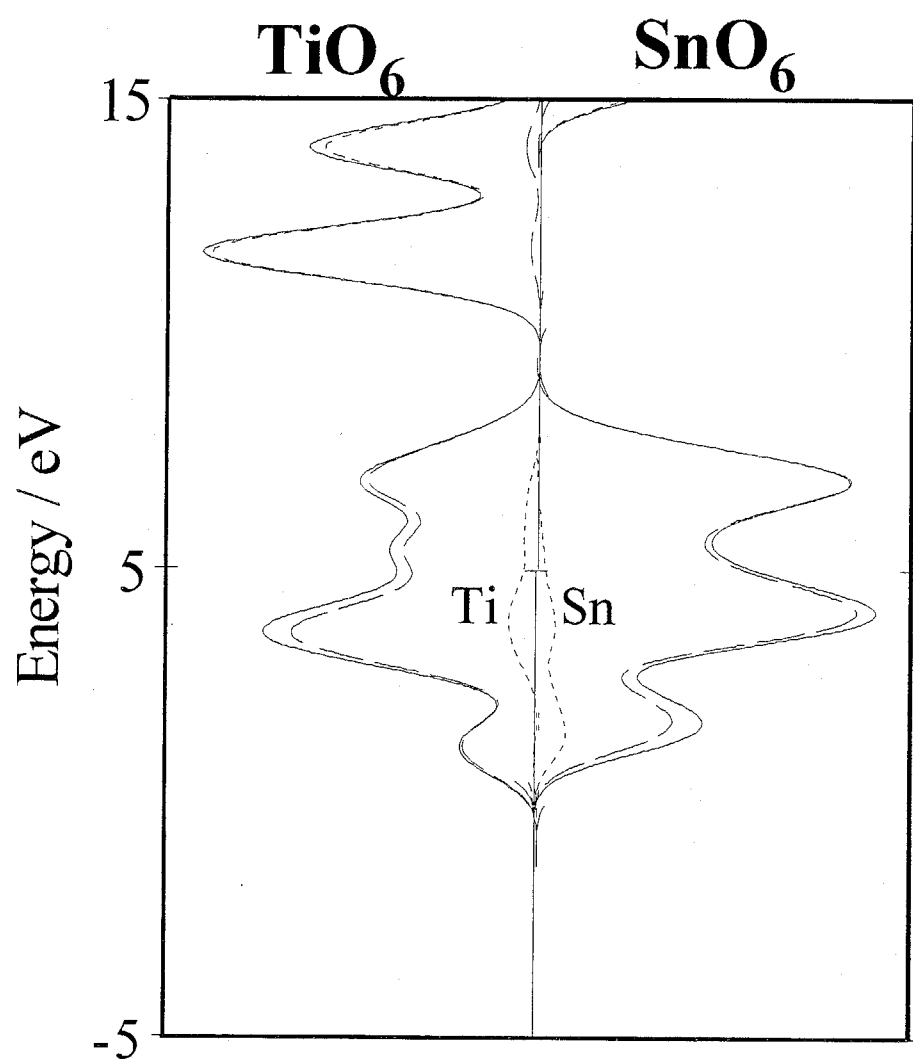


Fig. 5-11 Partial density-of-states of MO_6 cluster calculated by DV- $X\alpha$ method.

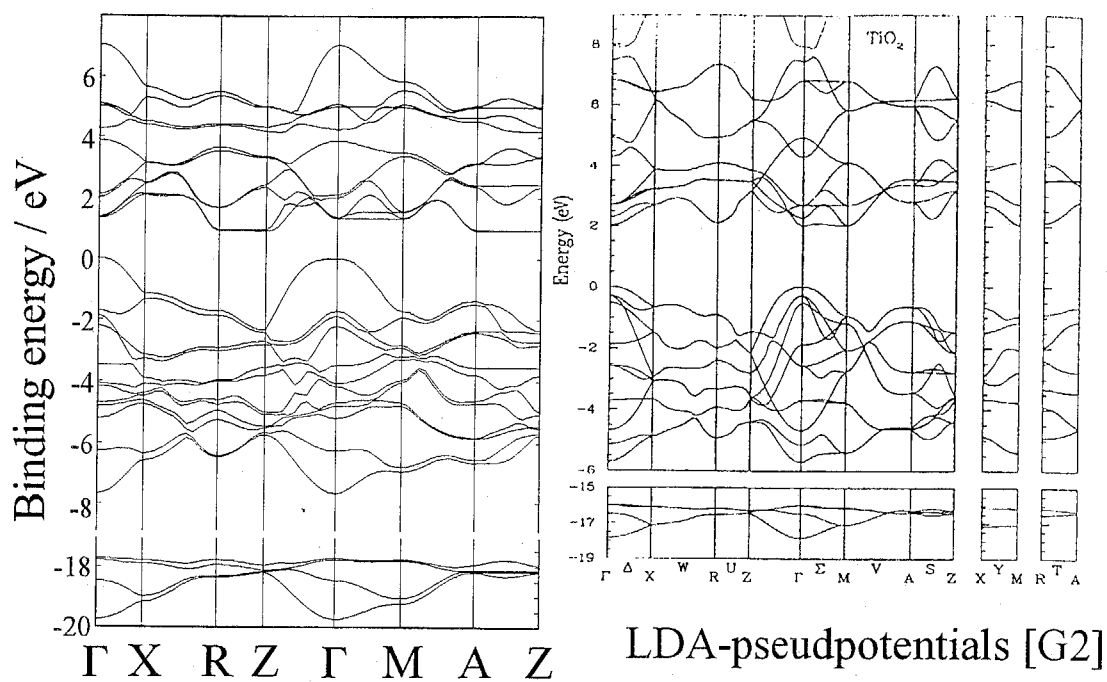


Fig. 5-12 Band structure calculated for TiO_2

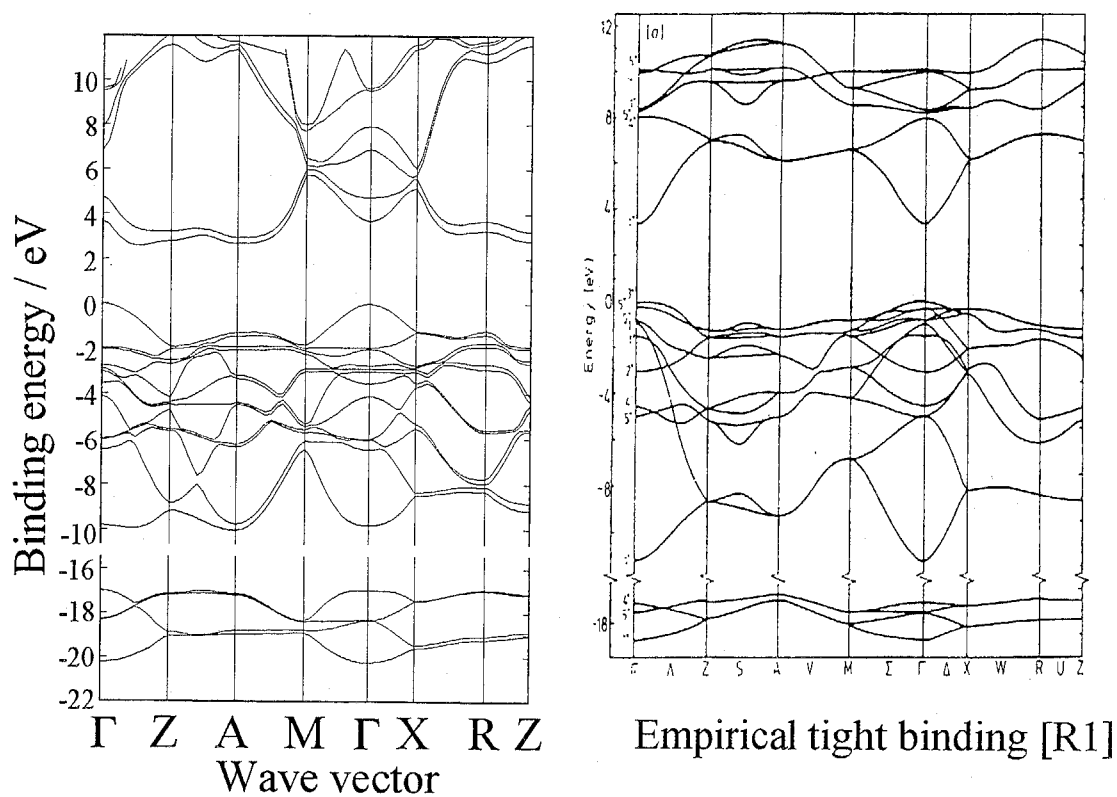


Fig. 5-13 Band structure calculated for SnO_2

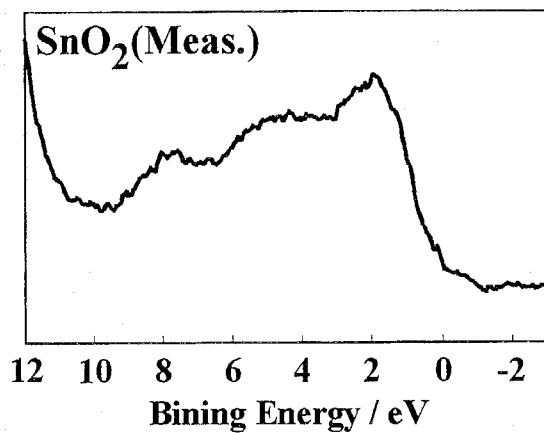
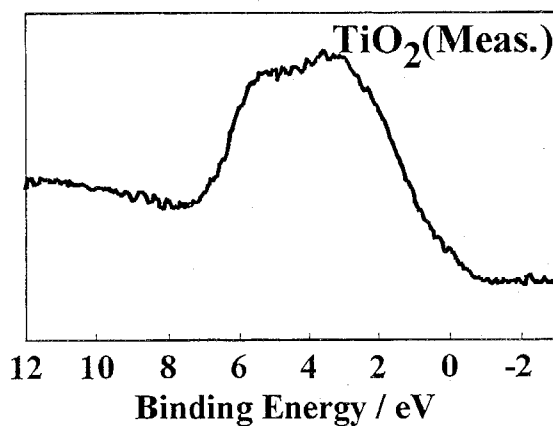
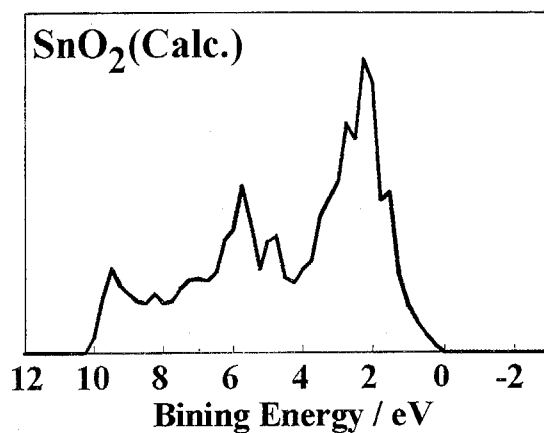
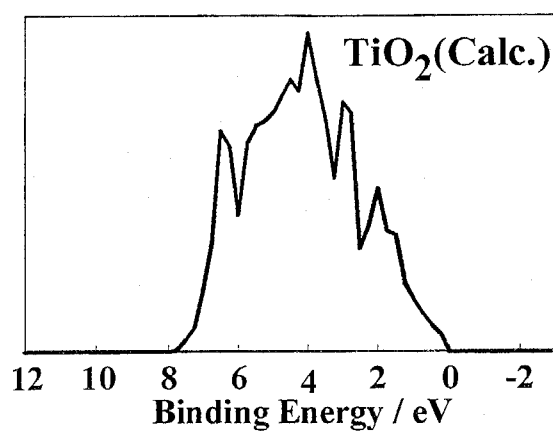


Fig. 5-14 Density-of-states calculated and XPS spectra measured in the vicinity of valence band for TiO₂

Fig. 5-15 Density-of-states calculated and XPS spectra measured in the vicinity of valence band for SnO₂

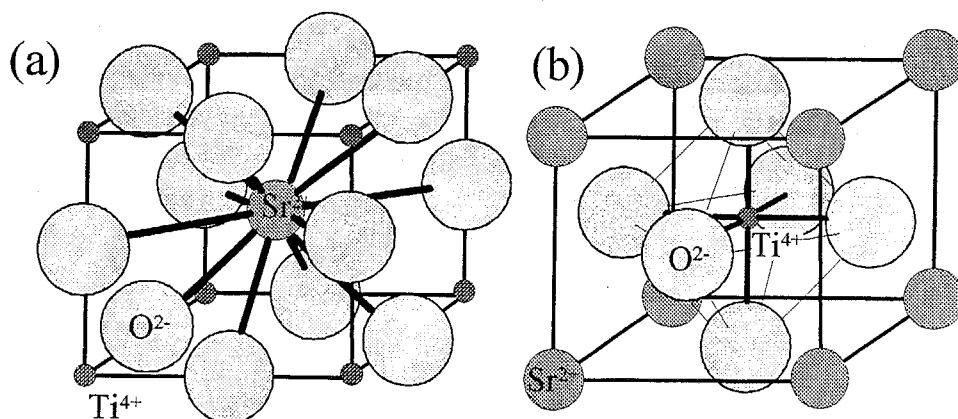


Fig. 5-16 (a) $(\text{TiO}_6)^{8-}$ and (b) $(\text{SrO}_{12})^{22-}$ clusters SrTiO_3 lattice.

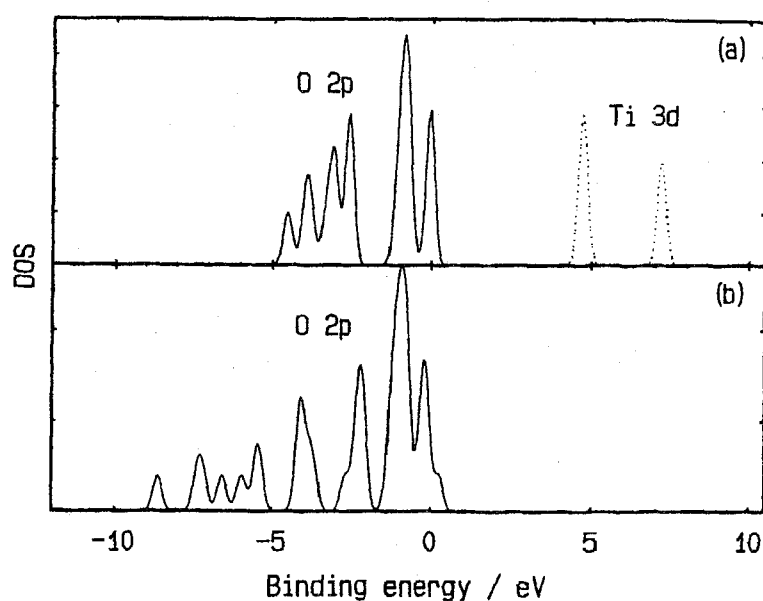


Fig. 5-17 DOS of (a) $(\text{TiO}_6)^{8-}$ and (b) $(\text{SrO}_{12})^{22-}$ clusters.

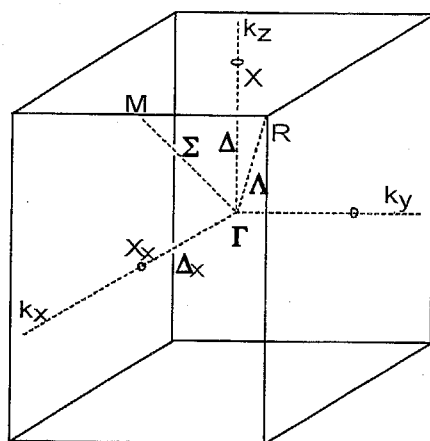


Fig. 5-18 Notation at symmetrical points in the first Brillouin zone of tetragonal lattice.

Unique axis is assumed to k_z direction.

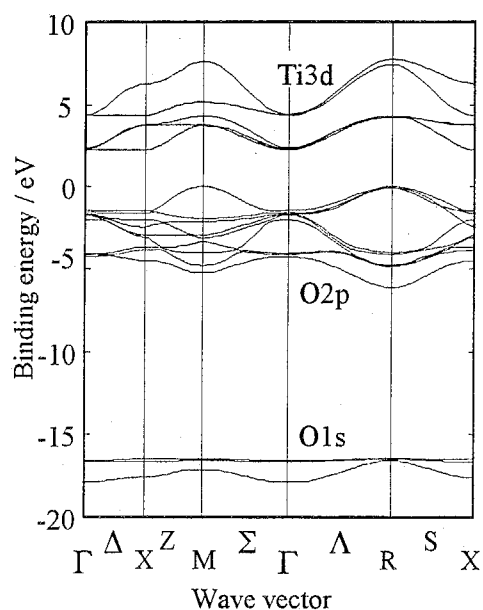


Fig. 5-19 Band structure of SrTiO₃.
Sr ion is neglected in the calculation.

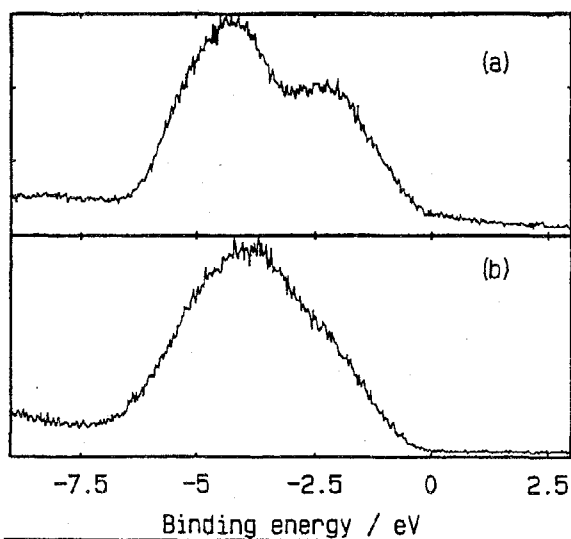


Fig. 5-20 XPS spectra of O2p band for (a) SrTiO₃ and
(b) BaTiO₃.

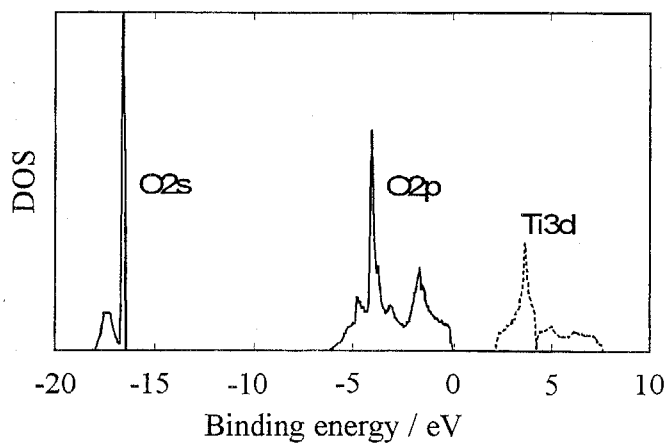


Fig. 5-21 Calculated DOS of SrTiO₃.
Sr ion is neglected in the calculation.

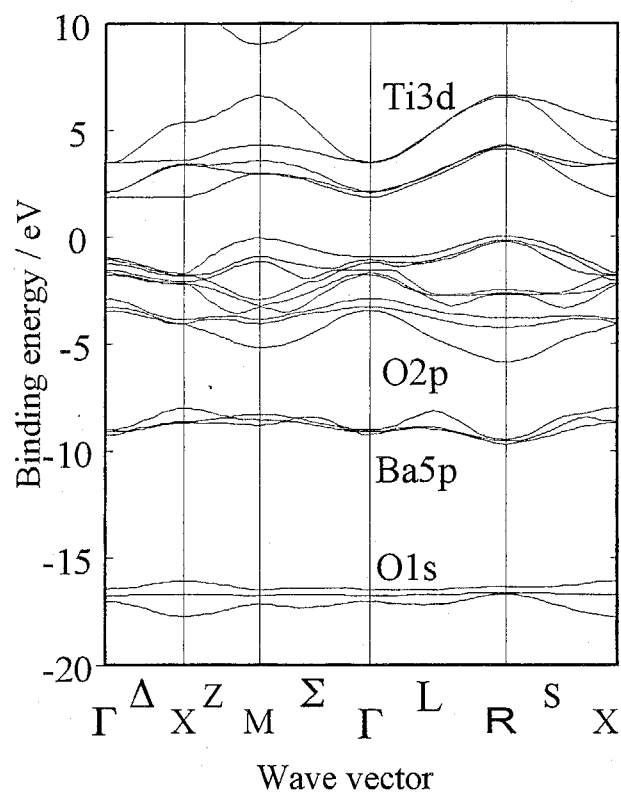


Fig. 5-22 Band structure of tetragonal BaTiO_3 .
Ba ion is incorporated.

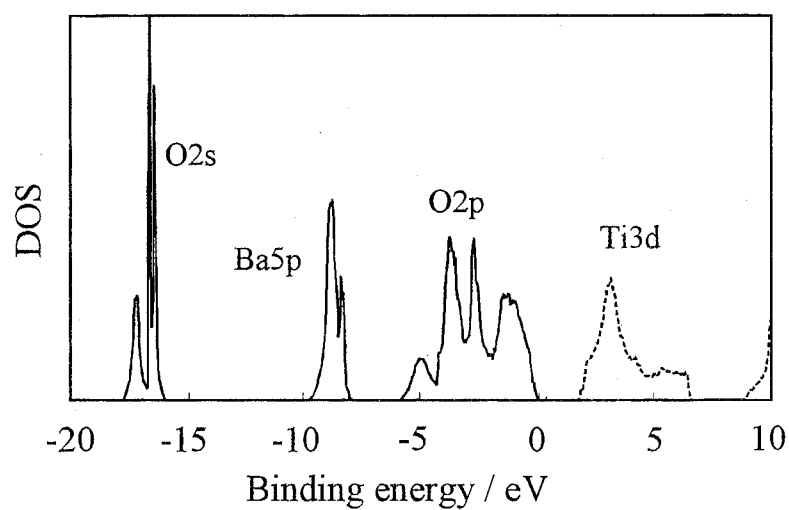


Fig. 5-23 Calculated DOS of tetragonal BaTiO_3 .

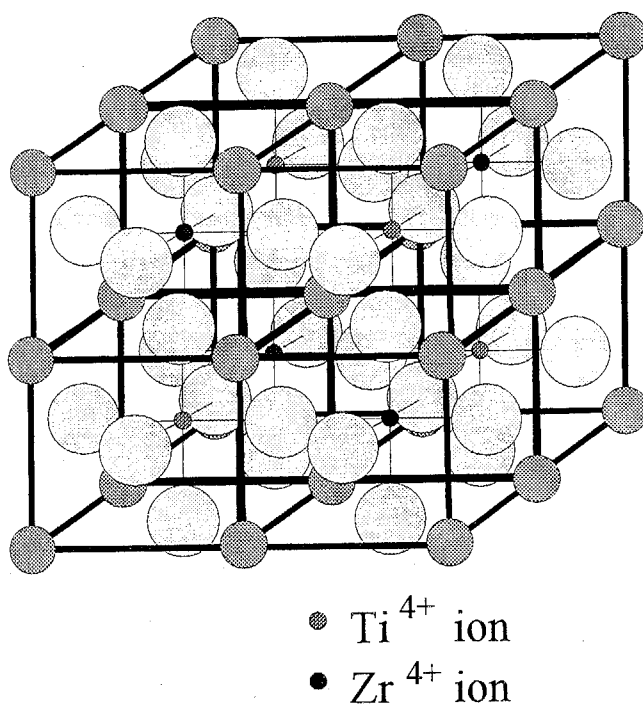


Fig. 5-24 Crystal structure of $\text{SrTiO}_3/\text{SrZrO}_3$ superlattice

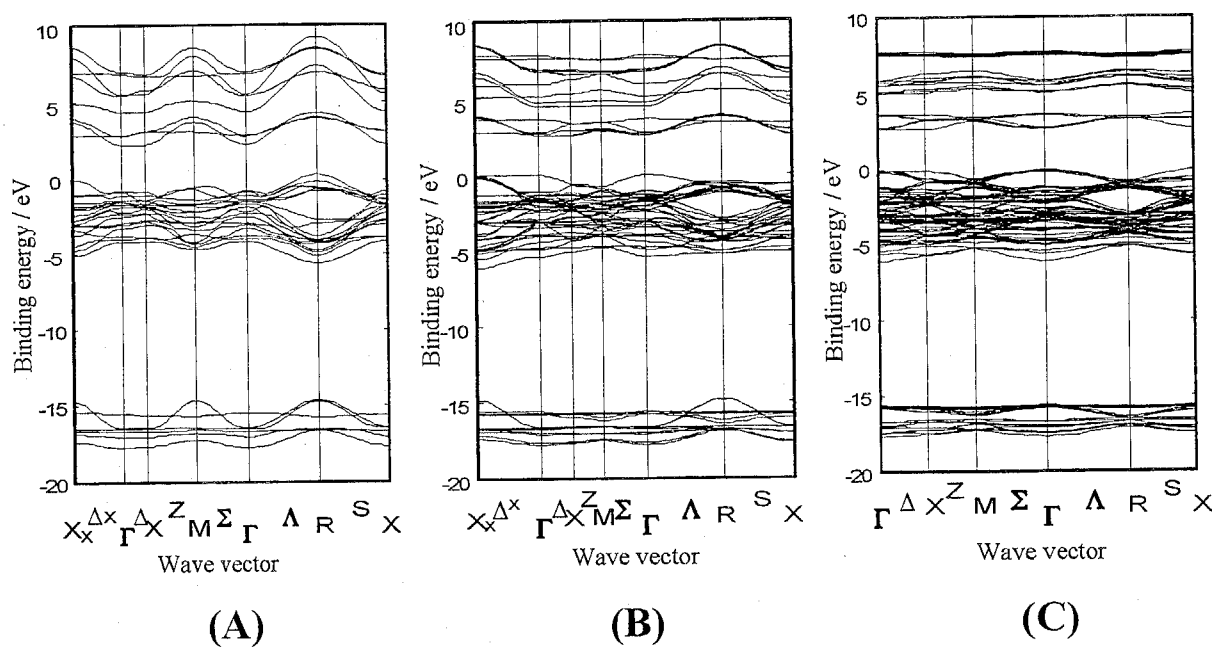


Fig. 5-25 Band structures of $\text{SrTiO}_3/\text{SrZrO}_3$ superlattices along (A)[001], (B) [011] and (C) [111] directions.

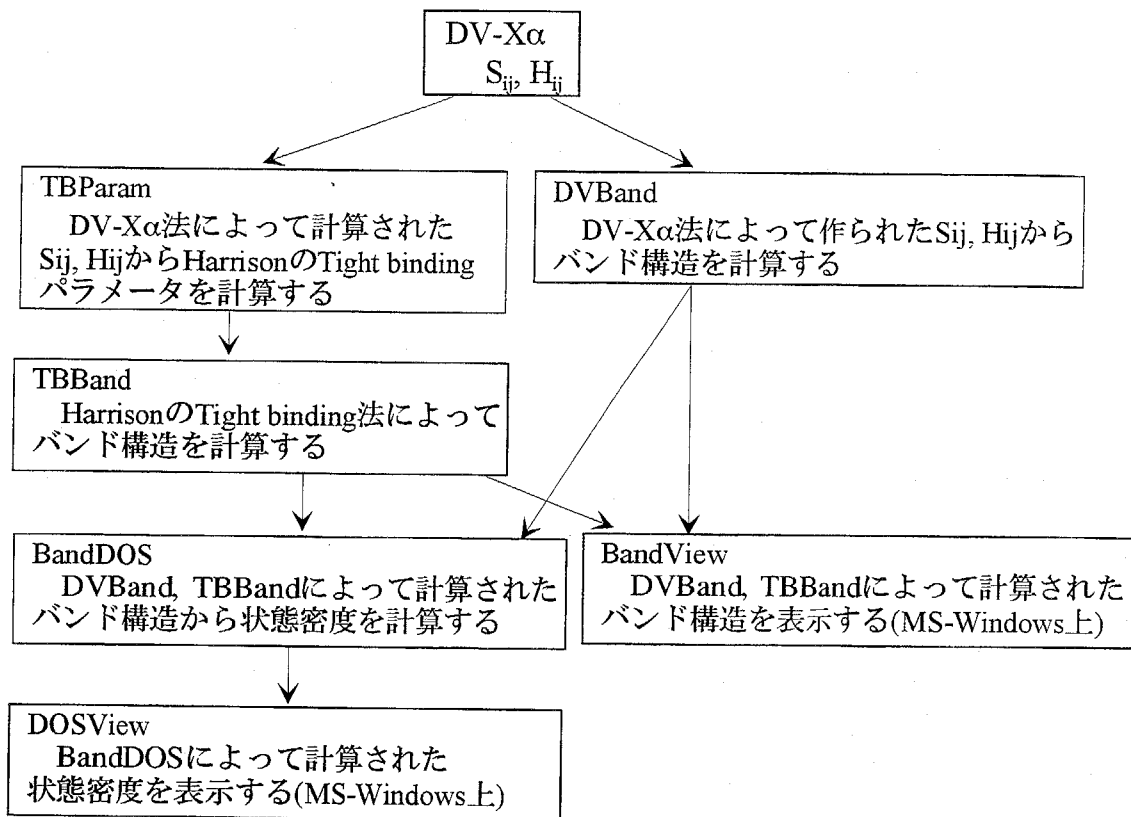


Fig. 5-26 Programs developed and used in this work

第6章 第一原理バンド計算による結晶の圧電・誘電特性の計算

6-1 本研究の背景および目的

6-1-1 前章までの問題点

これまで、第2章で経験ポテンシャルを用いた格子力学法、第4章では非経験分子軌道法によるシミュレーションによって結晶の誘電・圧電特性を評価する方法を検討してきた。また、第5章においては、経験的手法に非経験的手法を導入することで、それぞれの短所を克服して、非経験的に複雑な構造のバンド計算ができることを示した。このように、経験法では、複雑な系の計算、動的な計算が可能などの長所があるが、経験ポテンシャル・パラメータの選択によって計算結果が大きく影響されるという問題点もある。また、DV-X α 法では全エネルギーの計算精度が不十分なため、結晶構造や物性を直接計算することは困難である。それに対して、全エネルギー計算が可能な第一原理法ではこのような問題はないが、計算が複雑なため、単純な系での計算に限られる、誘電・圧電特性が計算された例がない、動的なシミュレーションは困難などの問題があります。最近ではCar-Parrinello法のように、第一原理計算と分子動力学計算を同時に、効率よく行う方法が開発されているが、それでも、酸素や重原子を含む無機物質の動力学シミュレーションに応用するには、計算機能力が未だに不十分であり、実用的な段階には至っていない。

そこで、第6章、第7章においては、前章までで検討してきたシミュレーション手法の問題点を克服する方法について検討する。特に、非経験的に無機結晶の物性を直接予測することを目的として、第一原理法に基づくシミュレーション手法を検討・開発する。そのため、第6章においては、第一原理法では計算例のない誘電・圧電特性の計算を試み、同時に第一原理法の物性計算への適用可能性について検討する。第7章ではさらに、第一原理法を分子シミュレーションに応用することで、非経験的に無機結晶の動的なシミュレーションが可能な方法について検討する。

6-1-2 ウルツ鉱型結晶の物性についての既往の研究

窒化アルミニウム AlN や酸化亜鉛 ZnO など、ウルツ鉱型結晶構造を持つ多くの無機化合物は絶縁体で圧電性を示す。これらの物質では、熱処理雰囲気や添加物によって、半導性などの機能を発現する。このような特性を利用して、例えば AlN については Kline[K1]、ZnO については Wang and Lakin[W1]が、また、Foster ら[F1]は CdS, ZnO など、多くの研究者によって薄膜による acoustic wave resonators への応用が行われている。また、半導体化した ZnO が印加電圧の増大に対して電気抵抗値が急激に減少するバリスター特性を示すことが Matsuoka[M1] によって報告され、以来、サージアブソーバ[K1]などのデバイスに応用されている。また、AlN は熱伝導率が $\sim 320 \text{ W/m K}$ (推定値、実際の焼結体では $\sim 260 \text{ W/m K}$)であり、Cu の80%程度、 Al_2O_3 の3-9倍以上、と大きく[S1]、低誘電率、高電気抵抗、高絶縁耐圧といった特徴も持っていることからスーパーコンピュータや高速 VLSI 用の基板材料として注目されている[I1]。また、第4章まで取り扱ってきた変位型強誘電体である Perovskite 型結晶では、比較的低温(PbTiO_3 で $\sim 490^\circ\text{C}$)で常誘電体相に相転移し、強誘電性、圧電性を示さなくなるのに対し、ウルツ鉱型構造ではこのような対称性の向上を伴う相転移が存在せず、高温でも安定して圧電性を発現する(Fig.6-1[K4])こと、誘電特性の温度依存性なども小さい(Fig.6-2[K4], Fig.6-3[I1, T2])ため、高温におけるトランスデューサーとしての応用も期待されている[P1]。

このように、ウルツ鉱型構造を持つ材料は、多彩な特性を示すにも関わらず結晶構造が単純なため、多くの理論研究がされてきた。初期には、Hejda(Fig.6-4[H1])が Orthogonalized Plane Wave 法によって AlN のバンド構造を計算している。彼の結果では、Herman and Skillmann[H2]の原子基底関数を用いた計算の結果、直接遷移バンドギャップを 2.35 eV と、Pastrnák and Roskovec[P2, P3]らの実験値 5.74 eV (直接遷移)、 3.5 eV (間接遷移)よりもかなり小さく見積もっている。この点については、Herman and Skillman の基底関数でなく、Hartree-Fock 基底関数を用いることで直接遷移バンドギャップが 3.91 eV と実測値に近くなること[H3] が確かめられ、AlN における原子基底関数の不十分さが指摘された。Solanki らは Linear Muffin-Tin Orbital method (LMTO)法を用いて光学的誘電関数を計算し[S2]、また、Chen らは局所密度汎関数理論、擬ポテンシャルを用いた Plain Wave 法で窒化物(BN, AlN, GaN)

の非線形光学系数を計算している[C1]。さらに、16GPa 付近の高圧下において AlN は NaCl 型構造に相転移する[G2, V1, U1]が、高圧下における NaCl 型構造の AlN の電子構造についても Pandey らによって検討された[P4]。Bloom and Ortenburger(Fig.6-5[B1])は経験的擬ポテンシャル法によって ZnO のバンド構造と反射スペクトルを計算し、実験的に得られた反射率ピークの帰属に成功した。また、Kobayashi ら[K2]は半経験 tight-binding 法により、ZnO のバンド構造を計算している。

格子振動のようなイオンの動的な特性についても、Frozen Phonon アプローチによって、第一原理に基づく光学フォノンモードの計算が様々な結晶について行われている。Ruiz ら[R1]は Hartree-Fock モデルによるバンド計算(Fig.6-6)を行い、基底関数選択が計算結果に与える影響について考察し、弾性定数、光学フォノンモードについての計算を行っている。Gorczyca ら[G2]は Self-Consistent Full-Potential LMTO(FP-LMTO [M3])法によって静水圧下における光学フォノンモードの挙動を調べた。

これらの報告は第一原理計算が結晶構造、弾性特性、あるいは光学フォノンモードなどを精度良く計算できることを示している。静的誘電率や圧電特性については、Ogawa[O1, O2]が単純な Linear Chain model の計算を行っており、また、他にも経験的な 2 体ポテンシャルを用いた計算例[C1] がある。しかしながら、これらの手法では、解析に既知の物性や経験ポテンシャルが必要である。前述のように、ウルツ鉱型構造を持つ結晶は様々なデバイスに応用され、その性能向上が期待されるが、材料設計の観点から、経験的な構造、ポテンシャルなどを必要とせずに第一原理的に誘電、圧電特性を予測することが必要である。しかしながら、誘電特性、圧電特性を第一原理から計算した例はない。

Szigeti[S3]は有効電荷 e^* を縦光学フォノン (Transverse Optical (TO) Phonon) の角周波数 ω_t 、静的比誘電率 $\epsilon(0)$ と光学誘電率 $\epsilon(\infty)$ を次式で結び付けた。

$$e^* = \sqrt{(\epsilon(0) - \epsilon(\infty))\epsilon_0\mu V} \frac{3\omega_t}{\epsilon(\infty) + 2} \quad (6-1)$$

もし、TO フォノン振動数と有効電荷が第一原理に基づいて計算できれば、静的誘電率は光学誘電率の実験値を用いて計算できることになる。さらに、結晶格子中のイオンを TO フォノンの振動パターンに従って変位させ、それに伴う安定な結晶格子の格子定数変化を計算できれば、圧電定数が計算できる。

以上のような現状を鑑み、本研究では、第一原理計算によって結晶の誘電・圧電特性を計算・予測する方法について検討した。圧電性を有し結晶構造の比較的単純なウルツ鉱型結晶を例として、代表的な化合物である AlN と ZnO の誘電・圧電特性の計算に応用し、第一原理計算の物性計算への有用性について検討した。

6-2 第一原理バンド計算の概略

これまで、非経験的分子軌道計算手法として DV-X α 法、半経験法として Tight Binding 法について述べてきたが、さらに、 α パラメータのような経験パラメータを一切必要としない、いわゆる「第一原理 (ab-initio)」計算も可能になってきている。結晶の分子軌道計算、いわゆるバンド計算手法では、経験・半経験的方法として経験的擬ポテンシャル法や Tight Binding 法があり、第一原理的方法には OPW 法、APW 法、LMTO 法、第一原理擬ポテンシャル法(ノルム保存擬ポテンシャル法)などが含まれる。1970 年代半ばまではバンド計算手法は APW 法、KKR 法、OPW 法、経験的擬ポテンシャル法、Tight Binding 法などに限られていたが、その後、Andersen[A1]による線型化法(LMTO 法[S8]、LAPW 法)、密度汎関数法、第一原理擬ポテンシャル法の開発と計算機の発達に伴い飛躍的に発展した[O3]。

結晶のバンド構造を計算する際、結晶に特有の特質として、深いエネルギー準位にある分子軌道は原子位置に局在化し、原子の波動関数でよく表されるのに対し、ある種の分子軌道は特定の位置に局在化せず、結晶全体に広がった波動関数となることである。特に金属や半導体の伝導帯軌道では重要であり、局在と非局在をどのように扱うかがバンド計算のひとつの課題でもあった。そのため、バンド計算手法は一つは平面波を基底として非局在状態を表現する Plain Wave 法、OPW 法から、

擬ポテンシャル法へとつながる流れがあり、また、セル法を出発として APW 法、KKR 法、線型化した LAPW 法、LMTO 法、FLAPW 法へ繋がる流れがある。OPW 法では内殻軌道に原子軌道を仮定し、価電子バンドを内殻軌道に直交する平面波として表現するため、Plain Wave 法よりも格段に少ない平面波基底で精度が出せること、非局在状態の軌道を表現するのに適しているという特徴がある。後者の場合、空間を原子球で埋めていき、原子球の中を原子のポテンシャル、外をポテンシャル零とするいわゆる Muffin-Tin ポテンシャルを使うため、原子のパッキングが稠密な金属、化合物については多大な成功を収めているが、Muffin-Tin 球の充填が疎な場合、あるいは Muffin-Tin 近似の妥当でない半導体結晶などには適さない。このうち、LAPW 法では、Muffin-Tin 球外を平面波で表すのに対し、LMTO 法では球面波を用いており、LMTO 法では Muffin-Tin 球外の波動関数の精確さは犠牲になるが、Muffin-Tin 球で空間全体を埋め尽くす原子球近似(ASA 近似)などによりこの問題は回避されている。これらの方法では基底の数が少なくて済み、線型化法によって計算時間が短くて済むという長所があるが、LAPW, LMTO 法ともに線型化の過程で特定のエネルギー E_0 を持つ波動関数を用いるため、有効な計算範囲が E_0 から 1Ry(13.6eV)付近のエネルギー範囲に限られる。

さらに、3 番目の流れとして、分子の量子化学計算で発達した、LCAO -Linear Combination of Atomic Orbitals- 法がある。結晶中においては、原子基底関数を用いると、離れた結晶格子中の原子間においても軌道間の重なり部分の積分を計算する必要があり、膨大な計算時間が必要であった。そのため当初は第 5 章で述べた Tight Binding 近似が広く用いられてきたわけであるが、計算機の進歩によって第一原理的 LCAO 法が使われるようになっていく。原子基底関数を適切にとることで精度を出すのに必要な基底数を少なくできること、局在状態を精度良く計算できること、LAPW, LMTO 法のように計算対象のエネルギー範囲が狭くなく、内殻軌道のエネルギー準位も計算できるなどの利点がある。

Crystal [D1, P5]は Pisani らによって 1980 年頃から開発が始められた第一原理 Hartree-Fock LCAO 法のプログラムである。量子化学プログラムは、近年では、QCPE, JCPE や、商用ベースでは Gaussian Inc. などから入手できるが、第一原理ベースのバンド構造計算のできる一般に入手可能なプログラムは少なく(他には FLAPW, Pseudo-potential Plain Wave 法などがある)、それらの中でも整備されたシステムといえる。1988 年に QCPE で公開された Crystal88 では Hartree-Fock 近似を採用し、Gauss 関数基底(Gaussian Type Orbital -GTO-)を原子基底関数として用いているため、DV-X α 法のような数値基底とは異なり、精度よく積分計算を実行できる。また、波動関数から得られる電荷分布と、結晶内のポテンシャルが一致するまでくり返し計算を行う Self-Consistent 法を用いている。このため、全エネルギーなどが精度良く計算ができる。基底関数として用いている GTO 基底は、変分計算に必要な電子-電子相互作用、交換相互作用などの積分を解析的に実行できるため、計算が早く、積分精度が高いために、様々な分子軌道計算に用いられている。特に、Slater Type Orbital や、動径方向の Schrödinger 方程式を解いた解としての原子波動関数をいくつかの GTO を用いて表した短縮 Gauss (Contracted Gaussian Type Orbital -CGTO-)関数基底が広く用いられている。後で述べるが、近年では Hartree-Fock 近似よりも計算量が少なく、電子の相関相互作用を取り込める密度汎関数理論にも GTO が使われているが、交換相互作用に Gauss 関数をフィッティングさせる際に誤差がでやすいなどの問題もあり、比較的基底関数の数が少ない場合には Hartree-Fock 近似の方が適当になる。

実際に GTO を基底とした Crystal88 などでは、まず CGTO 基底関数を決める必要がある。水素原子の波動関数は、その対称性から $s, p, d, \dots$ 軌道に分類できる。これに対応して、primitive Gaussian 関数(GTF -Gaussian Type Function-)も

$$\begin{aligned} g_s(\alpha; r) &\approx e^{-\alpha r}, & g_p(\alpha; r) &\approx r e^{-\alpha r}, \\ g_d(\alpha; r) &\approx r^2 e^{-\alpha r} \end{aligned} \quad (6-11)$$

などと表記される。 s, p, d 型の原子基底の動径関数は

$$R_{ns}(r) \equiv \sum_{l=1} a_{ns,l} g_s(\alpha_{s,l}; r), \quad R_{np}(r) \equiv \sum_{l=1} a_{np,l} g_p(\alpha_{p,l}; r)$$

$$R_{nd}(r) \equiv \sum_{i=1} a_{nd,i} g_a(\alpha_i; r) \quad (6-12)$$

と、primitive GTF の一次結合-CGTO-で表すことができる。係数は数値的に解かれた動径関数 (Hermann-Skillmann など)などに合うように、最小自乗法で決定する事が出来る。最終的には、さらに、変分原理により系の全エネルギーが最小になるパラメータを探索することで、最適な係数、つまり、CGTO 基底を決定する[H4]。そのため、Crystal88 や Gaussian プログラムでもまず CGTO 基底を選択し、CGTO 基底のパラメータを全エネルギーについて最小化することで最適な基底関数形を構築する事が出来る。特に CGTO 基底を用いる第一原理法では基底の選択が計算結果に大きな影響を与えることが知られており、基底関数の選択が非常に重要になる。

6-3 結晶構造・誘電・圧電特性の計算方法

第一原理バンド計算は Pisani らが開発した Crystal88[D1, P5]を用いて行った。Al, N, Zn と O の基底関数は refs. [G3], [B2], [C3], [H4]で報告されているものを用い、外殻の軌道については split valence とし、指数パラメータを全エネルギーが、Heinz らによって報告されている結晶構造[S5, S6]で最小になるように最適化しなおした。最終的に得られた基底関数を table 6-1, 6-2 に示した。

Figure 6-7 はウルツ鉱型結晶(space group: $P6_3mc$)の結晶構造図である。AlN と ZnO 結晶では、Al, Zn イオンが 2(b) sites ($2/3, 1/3, 0$)と($1/3, 2/3, 1/2$)を占め、N, O イオンが 2(b) sites ($1/3, 2/3, 1/2+u$)と($2/3, 1/3, u$)を占めている。格子定数 a, c と陰イオンの z 座標 u が構造パラメータである。 A_1 対称を持つ TO フォノンモードの振動パターンを Fig.1 に矢印で示す(このパターンは陰イオンの z 座標 u をずらすことで再現できる)。最初に、結晶の全エネルギーを格子定数 a, c あるいは座標 u を変えながら計算し、安定な結晶構造を計算した。有効電荷は Mulliken population analysis[M3] の結果を用いた。 A_1 TO フォノン周波数 ω_t は 'Frozen Phonon'法[W2, W3]に従って力定数 k (全エネルギーのイオン変位に関する 2 次微分係数)を求め、次式から計算した。

$$\omega_t = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6-21)$$

ここで、 μ は換算質量である。比誘電率 $\epsilon(0)$ は Szigeti 式 (6-1) から、

$$\epsilon(0) = \epsilon(\infty) + \left(\frac{\epsilon(\infty) + 2}{3\omega_t} \right)^2 \frac{e^{*2}}{\epsilon_0 \mu V} \quad (6-22)$$

有効電荷 e^* を第一原理計算で得られた Mulliken population analysis の結果と等しく置くことで得られる。

AlN や ZnO などの圧電性結晶の場合は、外部電場によってイオンが変位し、この変位が格子を不安定化し、歪 s_i ($i=1, \dots, 6$)を伴う格子変形を生じる。第 3 章で述べたように、圧電定数 d_{ji} は次式で定義される。

$$s_i = \sum_j d_{ji} E_j \quad (j=x, y, z) \quad (6-23)$$

外部電場 E が c 軸に平行に印加されたとしよう。イオンの電荷と格子の対称性を考えると、結晶格子中の陰イオンは c 軸と平行に、逆方向に変位する。これによって、次式のように格子が歪み、格子定数 a, c は $\delta a, \delta c$ だけ変化する。

$$s_1 = \frac{\delta a}{a} = d_{31} E_3, \quad s_3 = \frac{\delta c}{c} = d_{33} E_3 \quad (6-24)$$

圧電歪み定数 d_{31} と d_{33} は印加電界 E 下での平衡格子定数 a と c を計算できれば求められる。しかしながら、プログラムの制約上、電界をかけての計算はできないため、陰イオン座標 u を TO フォノンモードに従って変化させながらその構造を安定化する平衡格子定数 a と c を計算した。陰イオン座標の変化 δu に伴う格子定数の変化 δa と δc から比例定数 C_{31} と C_{33} が求められる。

$$s_1 = C_{31} P_{ion}, \quad s_3 = C_{33} P_{ion} \quad (6-25)$$

ここで P_{ion} はイオン変位によって発生するイオン分極密度である。

$$P_{ion} = \frac{1}{V} \sum_{unit\ cell} e^* \cdot c \cdot \delta u \quad (6-26)$$

V : unit cell volume

電子分極の分極への寄与を考えて、

$$P_{ion} = \chi_{ion} E, \quad P_{elec} = \chi_{elec} E \quad (6-27)$$

$$P = P_{ion} + P_{elec} = (\chi_{ion} + \chi_{elec}) E \quad (6-28)$$

圧電定数 d_{31} と d_{33} は次のように求められる。

$$d_{31} = C_{31} \cdot \chi_{ion}, \quad d_{33} = C_{33} \cdot \chi_{ion} \quad (6-28)$$

電気感受率 χ_{ion} と χ_{elec} は誘電率 $\epsilon(0)$ と $\epsilon(\infty)$ の測定値あるいは計算値から得られる。

圧電性結晶では、非常に高い周波数の交流電場が印加されると、イオンは電場変化に従って変位するが、格子は電場の変化に追従できなくなる。この場合には定歪み条件での誘電率 ϵ_{33}^e が定義される。一方、共振周波数よりも十分に低い周波数ではイオンが電場に従って変位し、格子も一緒に変形する。この場合には定応力条件での誘電率 ϵ_{33}^x が定義される。定歪み条件の力定数 k^e は全エネルギー変化を格子定数を固定した条件下で u を変化しながら計算することで計算できる。また、定応力条件の力定数 k^x は、与えられた u においてエネルギーが最少になる格子定数を求め、その時の全エネルギー変化から計算できる。 k^x と k^e が計算できれば、 ϵ_{33}^x と ϵ_{33}^e は式(6-21)、(6-22)から求められる。電気機械結合係数 k_{33} は ϵ_{33}^x と ϵ_{33}^e から次の関係式[12]から求められる。

$$1 - k_{33}^2 = \frac{\epsilon_{33}^e}{\epsilon_{33}^x} \quad (6-29)$$

6-4 結果及び考察

6-4-1 窒化アルミニウム

Fig.6-8, 6-9 に格子定数を変化させた時の AlN の全エネルギー変化を示す。この極小点から平衡格子定数が求められるが、このようにして見積もった値を table 6-3 に実測値と共に示す。エネルギー最小の条件から求めた格子定数 a と c は絶対温度 0K での格子定数に相当するが、室温の実測値より約 0.1% 大きな値であったが、計算による再現性は良い。Fig.6-9 中の丸印は、実測の格子定数を用いた時の窒素の内部座標 u に対する全エネルギー変化の計算結果である。エネルギー最小における窒素座標は $u=0.3824$ であり、経験値 0.3821 とよく一致する。このことから、第一原理計算によって AlN の結晶構造を高い精度で計算できることが確認できる。経験値の窒素座標 $u=0.3821$ における全エネルギーのイオン変位に対する 2 次微分係数から求めた A_1 TO phonon mode (fig.1) は 692cm^{-1} であった (table. 6-4)。この結果は実測値よりも約 5% 大きい。光学誘電率と Szigeti 電荷の文献値を用いて、静的比誘電率は 10.20 となり、実測値 9.14 よりも 12% 大きな値が得られた。Sanjurjo *et al.* は AlN の Szigeti 電荷を $1.2e$ と報告しているが、これと比べると計算値 $1.39e$ は 16% 大きくなっており、誘電率の計算値を大きくする要因となっている。Ruiz *et al.* [R1] は AlN のイオン電荷に基底関数が及ぼす影響を報告しているが、6-21G 基底では $1.934e$ 、 d -型分極関数を Al, N に加えた 6-21G* 基底では $1.451e$ となる。本研究では Crystal88 プログラムの制限から、 d -型分極関数は計算結果に大きな寄与をしない N 原子については省略し、比較的大きく影響する Al 原子にのみ含めている。この場合でも、計算結果は Ruiz らとほぼ同じ結果が得られている。これらの結果は、Hartree-Fock LCAO 法では Mulliken population 解析によって得られるイオン電荷は、Szigeti 有効電荷よりも大きく見積もる傾向があることを示唆している。静的誘電率の計算に Szigeti 電荷 $1.2e$ を用いると、計算値は 8.84 となり、TO phonon 周波数を大きく見積もった影響で、誘電率を小さく見積もることになる。Figure 6-10 の▲は窒素座標を変えながら、格子を緩和させ、その時のエネルギー変化を調べたものである。格子を緩和させて計算した結果から計算した ϵ_{33}^x の値は 11.9 であり、定歪み条件下での誘電率 ϵ_{33}^e よりも 17% 大きくなった。

Figure 6-11, 6-12 は c 軸方向に窒素を変位させた時の格子定数の変化を示している。これから、窒

素原子が c 軸方向に変位すると $u=0.876\sim0.888$ の範囲でほぼ直線的に a 軸は伸び、 c 軸は縮むことがわかる。この u の範囲は外部印加電界に換算して 435 kV/mm に相当する(誘電率の実測値 9.14 を使って評価した)が、例えば $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ のような強誘電体では分極処理や実際の応用に関してもせいぜい 6 kV/mm の印加電界下で使われる。このことは、 AlN では実用電界よりも2桁大きい電界下でも格子歪みはほぼ電界に比例し、電歪効果は無視できることを意味している。同じ様な状況は後の節で述べる ZnO でも見られる。さて、窒素原子を u の大きい方へ変位させると、負の分極を生じることから、計算の結果、 $d_{31}<0$ と $d_{33}>0$ であることが分かる。有効電荷と、実測した誘電率から圧電定数 d_{31} と d_{33} を計算した結果を table 6-5 に示した。 d_{31} と d_{33} の計算値はオーダーでは実測値と一致するが、34-36%大きな値となった。 ϵ_{33}^x と ϵ_{33}^o から計算した電気機械結合係数 k_{33} は 0.38 であり、経験値 ~ 0.3 よりもかなり大きい。電気機械結合係数 k_{33} は弾性コンプライアンス s_{11}^E を用いて次のように表される[12]。

$$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{s_{33}^E \epsilon_{33}^T}} \quad (6-30)$$

この式から、 k_{33} が d_{33} に比例することが解る。そのため、 k_{33} の計算誤差の多くの部分は d_{33} の誤差に起因すると考えられる。 AlN については良質の単結晶育成の困難さから、信頼できる実験データは少ないため、正確な比較は困難であるが、以上の結果から、本研究の計算結果は圧電定数を大きく目に見積もることがわかった。

6-4-2 酸化亜鉛

Fig.6-12, 6-13 に格子定数を変えた時の ZnO の全エネルギー変化を、Table 6-6 に計算した結晶構造を示す。計算結果は1%以内の誤差で経験的な結晶構造を再現しているおり、格子定数 c は実測値に良くあっているが、 a の誤差は c 軸長や AlN の計算結果と比べると比較的大きい。また、酸素座標 u も AlN の結果と比べると、誤差が大きい。Figure 6-14 は定歪み条件(●、格子定数は室温での経験値を用いた)、定応力条件(▲)でのエネルギーの酸素座標依存性を示している。定歪み条件では、エネルギー最小の条件は $u=0.3824$ となったが、定応力条件では $u=0.3837$ であった。この違い 0.0013 は平衡条件の格子定数の a が経験値よりも大きくなっていることに原因があると考えられる。誘電特性の計算結果を table 6-7 に示した。有効電荷は $1.46e$ であり、Szigeti 式で得られる $1.06e[\text{C4}]$ よりもかなり大きい値となった。6-3-1 節で説明したように、基底関数の分極関数は Mulliken 電荷解析による有効電荷の計算結果に大きく影響を与える。Ti 原子の最外殻軌道は $3d$ であるので、 f 型分極関数を計算に含めることが望ましいと考えられるが、Crystal88 の制約上、今回の計算では考慮に入れない。この分極関数の欠如が有効電荷と a 軸を大きく見積もっている原因であると考えられる。誘電率の計算結果は ϵ_{33}^o で 8.92 、 ϵ_{33}^x で 11.1 であった。これらの値は、経験値 8.81 と 11.26 によく一致しているが、TO フォノン周波数の計算結果は経験値よりもかなり高く見積もっている。TO フォノン周波数の計算誤差を有効電荷の計算誤差が打ち消し合って誘電率の計算結果が経験値に近い値となっている。Fig.6-15, 6-16 と Table 6-8 は圧電特性の計算結果を示している。 AlN の場合と同じように、格子定数は $u=0.370$ と 0.390 の範囲で直線的に変化していることが分かる。 d_{31} と d_{33} の計算値はそれぞれ $-6.55 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ と $15.5 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ であり、実験値 $-5.12 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ と $12.3 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ とよく一致した。電気機械結合係数 k_{33} の計算値は 0.44 であり、経験値 0.466 と良い一致を示した。

6-4-3 AlN と ZnO の比較

前節までで AlN と ZnO の誘電・圧電特性の計算について述べてきた。その結果では ZnO の計算誤差は AlN での誤差よりも大きくなる傾向が見られた。以下、この理由について考察する。基底関数の選択は Gauss 関数基底を用いる第一原理計算では非常に重要で、計算結果の信頼性に大きな影響を与えることが知られている。 Al^{3+} 、 N^{3-} 、 O^{2-} の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$ であるのに対して Zn^{2+} では $(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}$ となっている。 AlN や ZnO のような圧電性結晶では自発分極によってイオン位置に非常に強い局所電界がかかり、イオンの電子雲を強く分極させる。これは、圧電結晶では、特に基底

関数の分極関数の選択によって計算精度が左右されることを意味している。 Al^{3+} イオンでは分極関数は d 型 Gauss 関数として取り入れられているが Zn^{2+} では分極関数は f 型より高次になり、プログラムの制約上取り扱うことができない。そのため、有効電荷を含む計算値の誤差が大きくなっていると考えられる。また、Hartree-Fock 法では計算に必要な資源(メモリー、計算時間)がほぼ N^4 (N :基底関数の数)に比例して増大するが、この理由からも Zn^{2+} イオンに分極関数を取り入れることは困難になる。この制限は密度汎関数理論や有効殻ポテンシャル(Effective Core Potential -ECP-)を取り入れることで改善されると考えられ、また、このような改良によって、圧電結晶のような高分極系の計算精度の向上が期待される。

圧電定数は分極によって生じる歪の係数 C_{31} , C_{33} とイオン分極による電気感受率 χ_{ion} を用いて、式(6-28)によって表される。 AlN と ZnO の C_{33} はそれぞれ 0.176 と 0.233 である。 C_{33} の値は AlN と ZnO でそれほど大きくは変わらないが、 d_{33} の値は AlN では ZnO の約 2.4 倍になっている。 $\chi_{\text{ion}} = \epsilon_{33}^e \cdot n^2$ として見積もったイオン分極率は ZnO で 7.51 であり、これは AlN の 1.75 倍に相当する。式(6-28)を考慮すると、 AlN と ZnO の d_{33} の違いは誘電率の違いに主に起因することが分かる。 d_{33} でも同様である。

6-5 第6章のまとめ

ウルツ鉱型化合物である AlN と ZnO について、第一原理に基づいて結晶構造、誘電特性、圧電特性を計算した。第一原理法で結晶構造を精度良く計算できること、 ZnO の場合でも 1% 以内の誤差で計算できることが確かめられた。TO フォノン周波数と有効電荷は大きく見積もったが、 ZnO での誤差の原因の一部は分極関数の欠如にあると考えられた。今回の計算では圧電定数や電気機械結合係数を 34% 以内の誤差で計算できることも確認された。また、 ZnO と AlN の圧電定数の差は主に両者の誘電率の違いによるものであることが分かった。

6-6 第6章における問題点

本研究における計算では、有効電荷の精度が誘電率・圧電特性の計算結果に大きく影響を与えるため、有効電荷の計算精度を上げることが特に重要であることが示された。また、高次の分極関数を計算に取り込むことで計算精度を向上できるであろうことも示唆された。

6-7 本章で作成した、あるいは用いたプログラム

本研究では第一原理バンド計算法の Crystal88 および、DV- $X\alpha$ 法基底より Gauss 基底関数を求めるプログラム、およびそれらの結果を可視化するプログラムなどを作成し、用いた。それら相互の関係を Fig.6-17 に示す。

参考文献

- [A1] O. K. Andersen: Phys. Rev. B, 12(1975)3060
- [B1] S. Bloom and I. Ortenburger: Phys. Status Solidi (b), 58(1973)561
- [B2] J. Stephen Binkley, John A. Pople and Warren J. Hehre: J. Am. Chem. Soc., 102[3](1980)939
- [C1] Jian Chen, Zachary H. Levine and John W. Wilkins: Appl. Phys. Lett., 66[9](1995)1129
- [C2] C. R. A. Catlow and W. C. Mackrodt: *Computer Simulation of Solids*, (Springer-Verlag, 1982)
- [C3] M. Causà, R. Dovesi, C. Pisani and C. Roetti: Phys. Rev. B, 33[2](1986)1308
- [C4] R. J. Collins and D. A. Kleinman, J. Phys. Chem. Solids, 11(1959)190
- [D1] C. Dovesi, C. Roetti, M. Causà and V. R. Saunders: Crystal88, (Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington 1989)Program No.577
- [F1] N. F. Foster, G. A. Coquin, G. A. Rozzoni, and F. A. Vannatta: IEEE Trans. Son. Ultrason. SU-15, (1968)28
- [G1] I. Gorczyca, N. E. Christensen, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, and M. Bockowski: Solid State Commun., 79(1991)1033
- [G2] Gorczyca, N. E. Christensen, E. L. Peltzery Blanca and C. O. Rodriguez: Phys. Rev. B, 51[17](1995)11936
- [G3] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro and Warren J. Hehre: J. Am. Chem. Soc., 104(1982)2797
- [H1] B. Hejda: Phys. Stat. Sol., 32(1969)407
- [H2] F. Herman and S. Skillman: *Atomic Structure Calculations*, (Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N. J., 1963)
- [H3] B. Hejda and K. Hauptmanová: Phys. Stat. Sol., 36(1969)K95
- [H4] Ed. S. Huzinaga: *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, (Elsevier, 1984)Physical Sciences Data 16
- [I1] Nobuo Iwase, Kazuo Anzai, and Kazuo Shinozki: Toshiba Review No.153 (1985)49
- [I2] Takuro Ikeda: *Atsuden Zairyo Gaku no Kiso* (Fundamentals of Piezoelectric Materials Science) (Ohm-sha, Tokyo 1984) [in Japanese]
- [I3] 伊藤昭夫、三沢俊司: 真空, 15(1972)214
- [K1] G. R. Kline and K. M. Lakin: Appl. Phys. Lett., 43[8](1983)750
- [K2] K. Kuchiba, Y. Wakahata, M. Ueda, E. Sugi, K. Eda, A. Nishigori, and T. Hosokawa: National Tech. Rept., 18[4](1972)400
- [K3] Kobayashi, A., Sankey, O. F., Volz, S. M., Dow, J. D.: Phys. Rev. B, 28(1983)935
- [K4] I. B. Kobiakov: Solid State Comm., 35(1979)305
- [M1] M. Matsuoka: Jpn. J. Appl. Phys., 10[6](1971)736
- [M2] Methfessel, Phys. Rev. B 38(1988)1537
- [M3] R. S. Mulliken: J. Chem. Phys., 23(1955)1833, 1841, 2338, 2343
- [O1] Tomoya Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys., 10[1](1971)72
- [O2] 小川智哉: 応用物理, 第40巻 第10号 (1971)1105
- [O3] 通商産業省工業技術院大阪工業技術試験所(現大阪工業研究所): 物質・材料設計支援のための理論計算・シミュレーションに関する調査権球報告書, 1991
- [P1] N. D. Patel, P. H. Boldt and P. S. Nicholson: Ceramic Thin and Thick Films, p.19
- [P2] J. Pastrnák and L. Roskocová: Phys. Stat. Sol., 26(1968)591
- [P3] J. Pastrnák: Internat. Conf. Phys. Semicond., Moscow 1968
- [P4] Ravindra Pandey, Amin Sutjianto, Max Seel, and John E. Jaffe: J. Mater. Res., 8[8](1993)1922
- [P5] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti: *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems* (Springer-Verlag, 1988)
- [R1] Eliseo Ruiz, Santiago Alvarez and Pere Alemany: Phys. Rev. B 49[11](1994)7115
- [S1] Glen A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl and J. W. Vandersande: J. Phys. Chem. Solids, 48[7](1987)641
- [S2] A. K. Solanki, Arti Kashyap, T. Nautiyal and S. Auluck: Solid State Comm., 94[12](1995)1009
- [S3] B. Szigeti: Trans. Farady Soc., 45(1949)155
- [S4] L. Salasco, R. Dovesi, R. Orlando, M. Causà and V. R. Saunders: Mol. Phys., 72[2](1991)267
- [S5] Heinz Schulz and K. H. Thiemann: Solid State Comm., 23(1977)815
- [S6] Heinz Schulz and K. H. Thiemann: Solid State Comm., 32(1979)783

- [S7] J. A. Sanjurjo, E. López-Cruz, P. Vogl and M. Cardona: Phys., Rev. B 28(1983)4579
- [S8] H. L. Skriver, *The LMTO Method*, (Springer-Verlag, Berlin, 1984)
- [T1] Taylor, K. M. and Lenie, Camile: J. Electrochem. Soc., 107(1960)308
- [U1] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura: Phys. Rev. B, 45(1992)10122
- [V1] H. Vollstadt, E. Ito, M. Akishi, S. Akimoto, and O. Fukunaga: Proc. Jpn. Acad. B, 66(1990)7
- [W1] J. S. Wang and K. M. Lakin: Appl. Phys. Lett., 42(1983)352
- [W2] K. H. Weyrich: Ferroelectrics, 104(1990) 183
- [W3] K. H. Weyrich and R. P. Madenach: Ferroelectrics, 111(1990) 9

Table 6-1 Gaussian basis set for AlN

 α_i : Exponents of primitive gauss functions (*i* means *s*, *p*, *sp* or *d* shells) d_i : Coefficients of primitive gauss functions

N for AlN

α_s	d_s	α_{sp}	d_s	d_p	α_{sp}
4.15011E+3	1.84541E-3	5.42522	-4.13301E-1	2.37972E-1	0.28
6.20084E+2	1.41645E-2	1.14915	1.22442	8.58953E-1	
1.41688E+2	6.86325E-2				
4.03367E+1	2.28574E-1				
1.30267E+1	4.66162E-1				
4.47003	3.65672E-1				

Al for AlN

α_s	d_s	α_{sp}	d_s	d_p	α_{sp}	α_d
1.39831E+4	1.94267E-3	2.39668E+2	-2.92619E-3	4.60285E-3	0.18	0.425
2.09875E+3	1.48599E-2	5.74419E+1	-3.74083E-2	3.31990E-2		
4.77705E+2	7.28494E-2	1.82859E+1	-1.14487E-1	1.36282E-1		
1.34360E+2	2.46830E-1	6.59914	1.15635E-1	3.30476E-1		
4.28709E+1	4.87258E-1	2.49049	6.12595E-1	4.49146E-1		
1.45189E+1	3.23496E-1	9.44545E-1	3.93799E-1	2.65704E-1		

Table 6-2 Gaussian basis set for ZnO

 α_i : Exponents of primitive gauss functions (*i* means *s*, *p*, *sp* or *d* shells) d_i : Coefficients of primitive gauss functions

O for ZnO

α_s	d_s	α_{sp}	d_s	d_p	α_{sp}
4000.	0.00144	52.1878	-0.00873	0.00922	0.23
1355.58	0.00764	10.3293	-0.08979	0.07068	
248.545	0.05370	3.21034	-0.04079	0.20433	
69.5339	0.16818	1.23514	0.37666	0.34958	
23.8868	0.36039	0.536420	0.42248	0.27774	
9.27593	0.38612				
3.82034	0.14712				
1.23514	0.07105				

Zn for ZnO

α_s	d_s	α_s	d_s	α_p	d_p
34583.900	-0.0051360	173.64285	-0.1095477	1048.9693	0.0093080
5182.1894	-0.0389089	20.245872	0.6359650	248.23974	0.0690456
1174.3355	-0.1757074	8.3375162	0.4387383	78.997823	0.2633650
330.18773	-0.4679145			28.615073	0.5106220
101.84016	-0.4513158			10.691294	0.3276906

α_s	d_s	α_p	d_p	α_d	d_d	α_d	α_p
14.896225	0.2270592	5.6352441	0.3352033	56.078873	0.0295880	0.53	0.20
2.4333038	-0.7218901	2.1698977	0.5517499	15.766075	0.1584908		
.95703435	-0.4124648	0.8050283	0.2335717	5.3208500	0.3793130		
				1.7779220	0.4691951		

Table 6-3 Crystal structures of AlN calculated and measured.
Values in parentheses are experimental ones.

a / nm	c / nm	c/a	u
0.3114	0.4984	1.6005	0.3824
(0.3110 ²⁴)	(0.4980 ²⁴)	(1.601)	(0.3821 ²⁴)

Table 6-4 Dielectric properties of AlN calculated and measured.
Values in parentheses are experimental ones.

Effective charge	wave number / cm^{-1}	n^2	ϵ_{33}^e	ϵ_{33}^x
$\pm 1.39e$ ($\pm 1.2e^{33}$)	692(659 ³⁰)	4.84 ³²	10.20(9.14 ³²)	11.9

Table 6-5 Piezoelectric properties of AlN calculated and measured
Values in parentheses are experimental ones.

$d_{31} / 10^{-12} \text{C/N}$	$d_{33} / 10^{-12} \text{C/N}$	k_{33}
-2.71(-2 ³³)	6.72(5 ³³)	0.38($\sim 0.3^{33}$)

Table 6-6 Crystal structures of ZnO calculated and measured.
Values in parentheses are experimental ones.

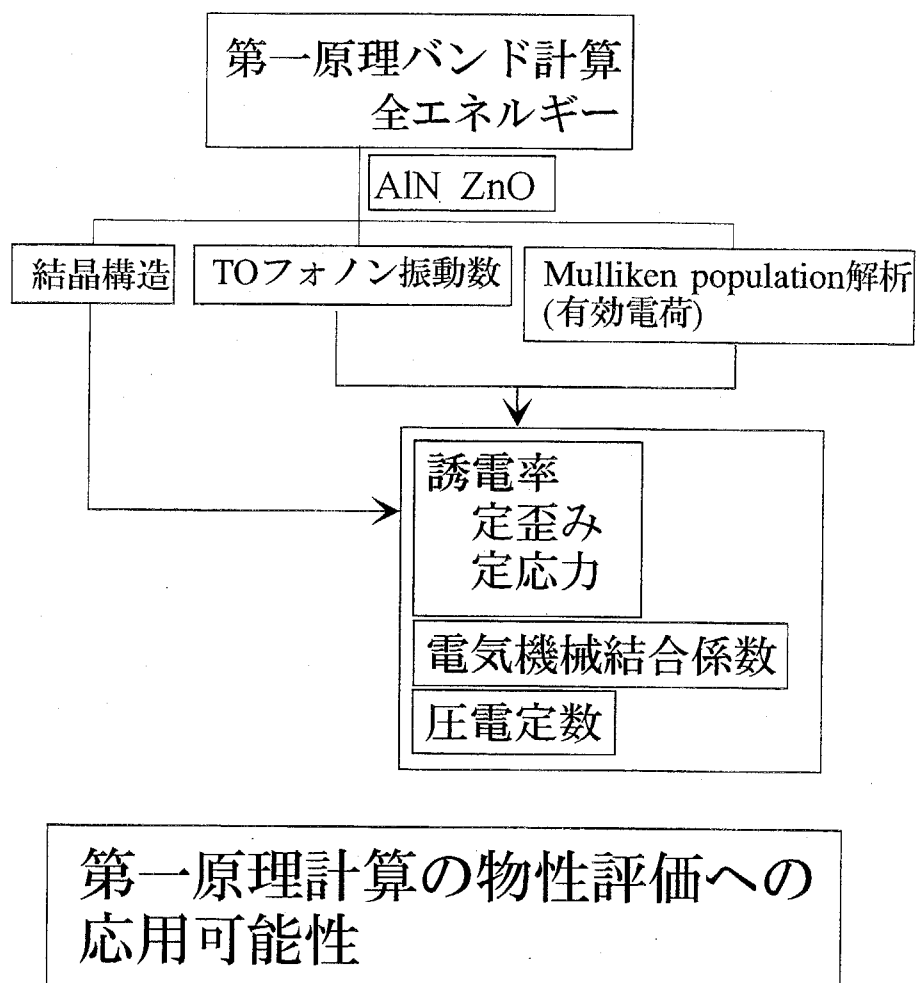
a / nm	c / nm	c/a	u
0.3283	0.5228	1.5924	0.3837
(0.3253 ²⁵)	(0.5213 ²⁵)	(1.603)	(0.382 ²⁵)

Table 6-7 Dielectric properties of ZnO calculated and measured.
Values in parentheses are experimental ones.

Effective charge	wave number / cm^{-1}	n^2	ϵ_{33}^e	ϵ_{33}^x
$\pm 1.46e$ ($\pm 1.06e^{31}$)	492(377 ³⁴)	3.75 ³⁶	8.92(8.81 ³⁶)	11.12(11.26 ³⁶)

Table 6-8 Piezoelectric properties of ZnO calculated and measured
Values in parentheses are experimental ones.

$d_{31} / 10^{-12} \text{C/N}$	$d_{33} / 10^{-12} \text{C/N}$	k_{33}
-6.55(-5.12 ³⁶)	15.5(12.3 ³⁶)	0.44(0.466 ³⁶)



Flow chart of this work

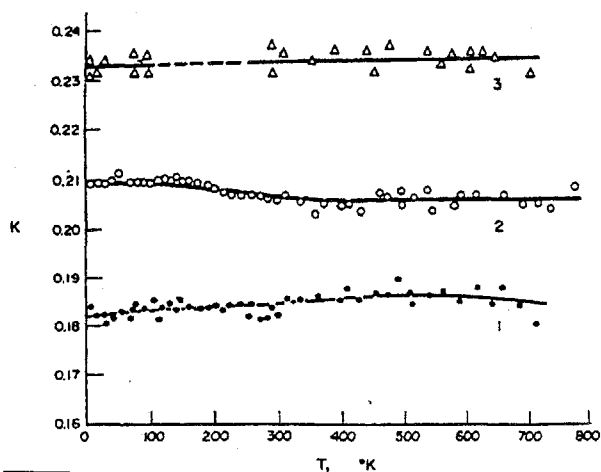


Fig. 6-1 Temperature dependence of coefficients of electromechanical coupling of ZnO. [K4]

1- k_{31} , 2- k_{15} , 3- k_t .

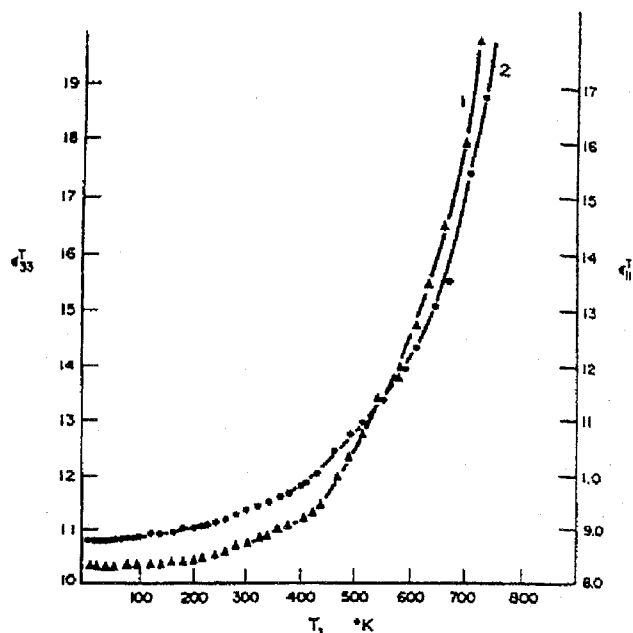


Fig. 6-2 Temperature dependence of dielectric constants of ZnO. [K4]

1- ϵ_{11}^T , 2- ϵ_{33}^T

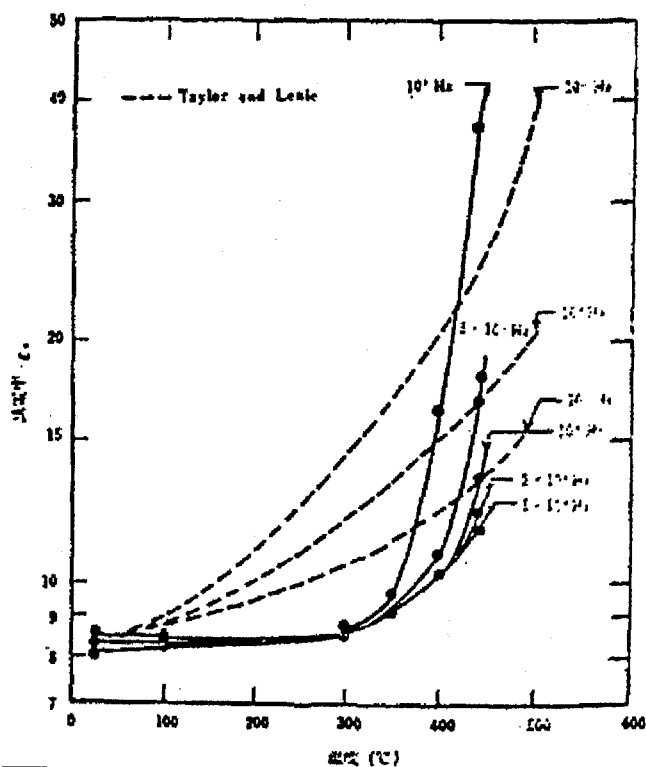


Fig. 6-3 Dielectric constant of AlN at various frequencies. [11]

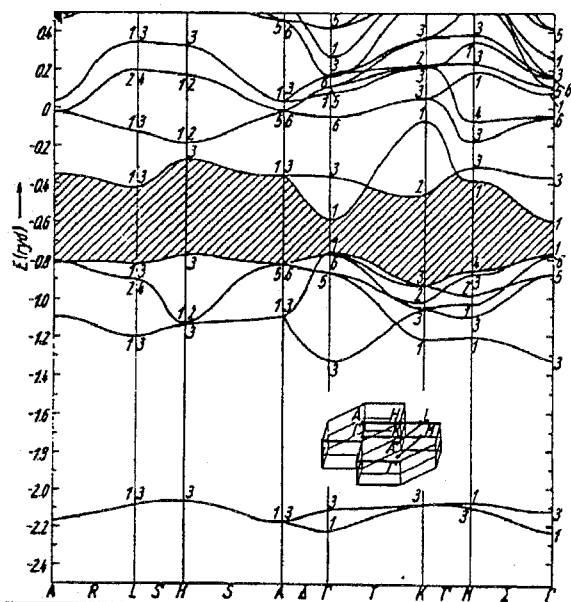
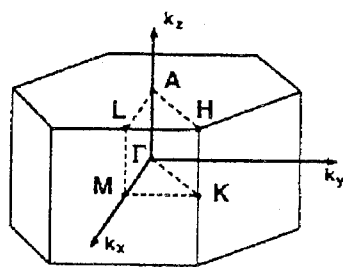


Fig. 6-4 The energy band structure of AlN. [H1]

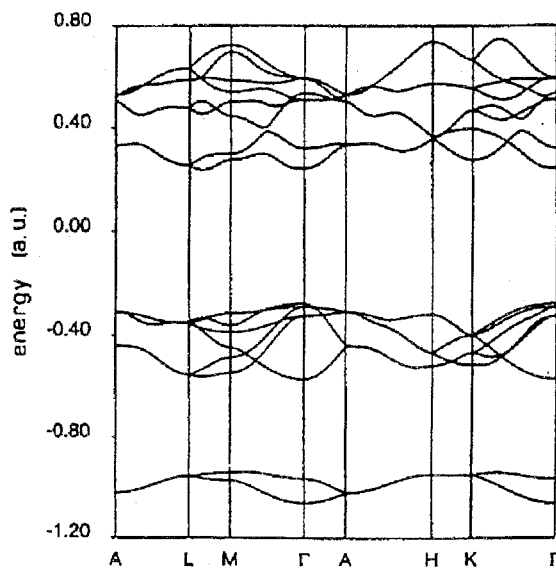


Fig. 6-6 Electronic band structure obtained with the 6-21G* basis set for wurtzite-type AlN. [R1]

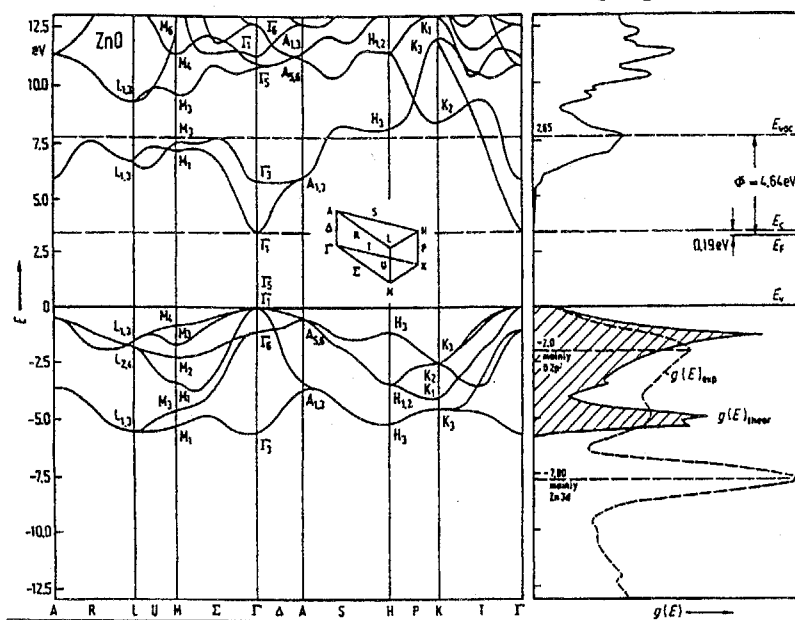


Fig. 6-5 ZnO. Band structure and calculated density of states (solid line) in comparison with a UPS spectrum (dashed line). [B1]

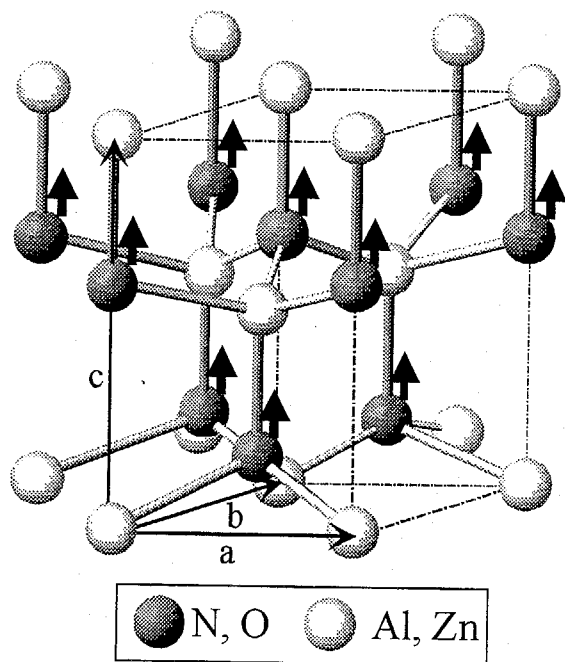


Fig.6-7 Crystal structure of Wurtzite-type compounds.
Short arrows mean the displacement pattern of optical phonon at Γ point.

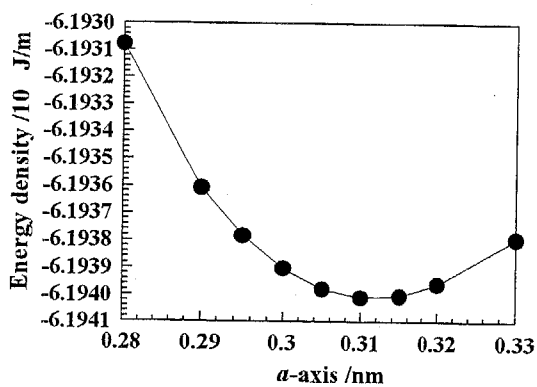


Fig. 6-8 Energy change of AlN with variation of a -axis.

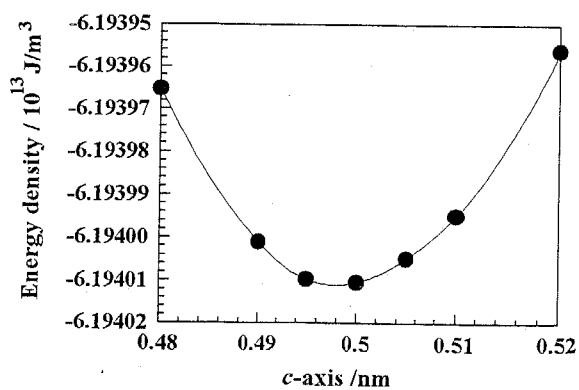


Fig. 6-9 Energy change of AlN with variation of c -axis.

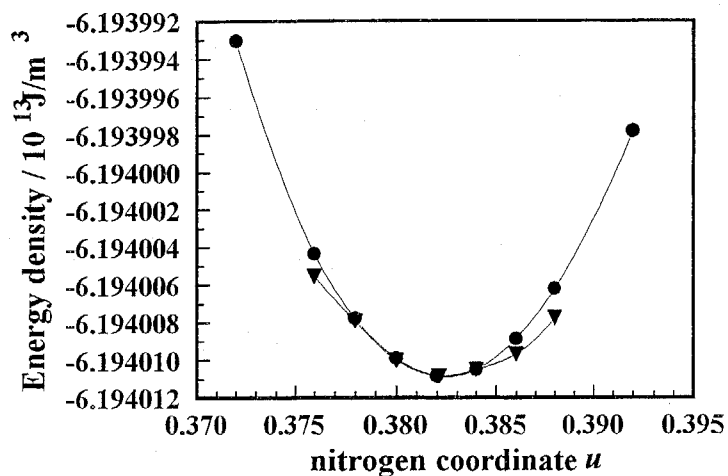


Fig. 6-10 Energy change of AlN with variation of nitrogen coordinate.

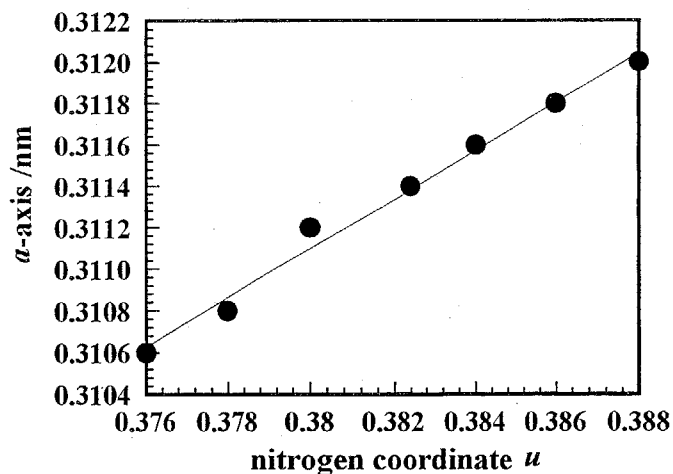


Fig. 6-11 Change of lattice parameter a of AlN with variation of nitrogen coordinate.

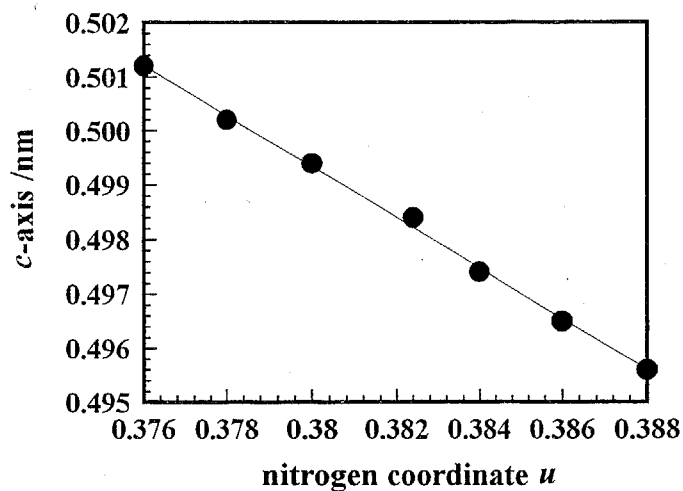


Fig. 6-12 Change of lattice parameter c of AlN with variation of nitrogen coordinate.

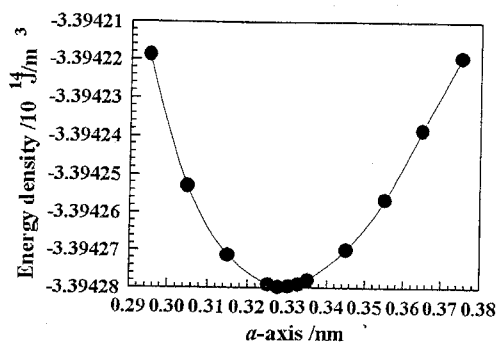


Fig. 6-13 Energy change of ZnO with variation of a axis.

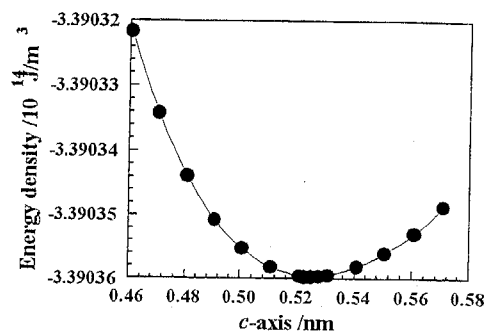


Fig. 6-14 Energy change of ZnO with variation of c axis.

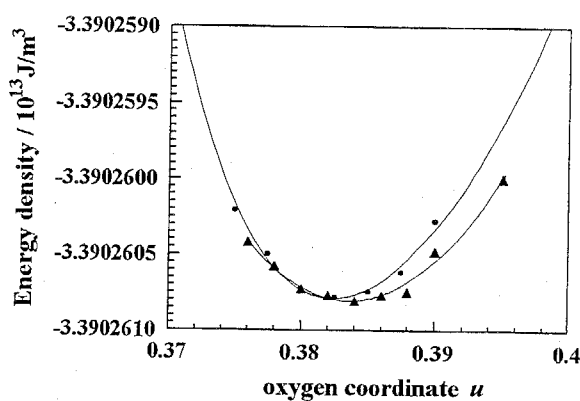


Fig. 6-15 Energy change of ZnO with variation of oxygen coordinate.

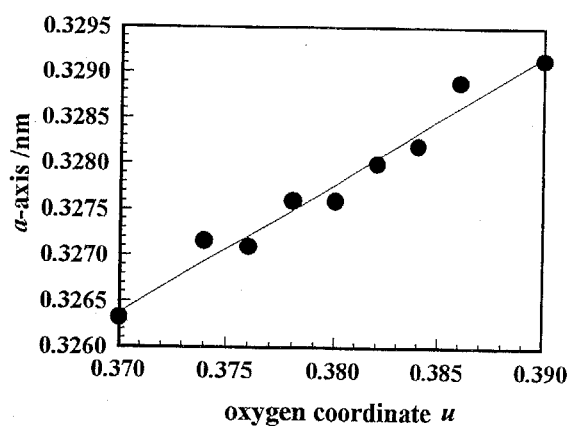


Fig. 6-16 Change of lattice parameter a of ZnO with variation of oxygen coordinate.

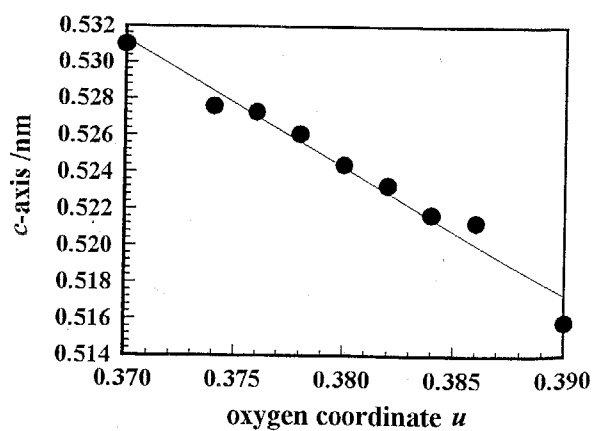


Fig. 6-17 Change of lattice parameter c of ZnO with variation of oxygen coordinate.

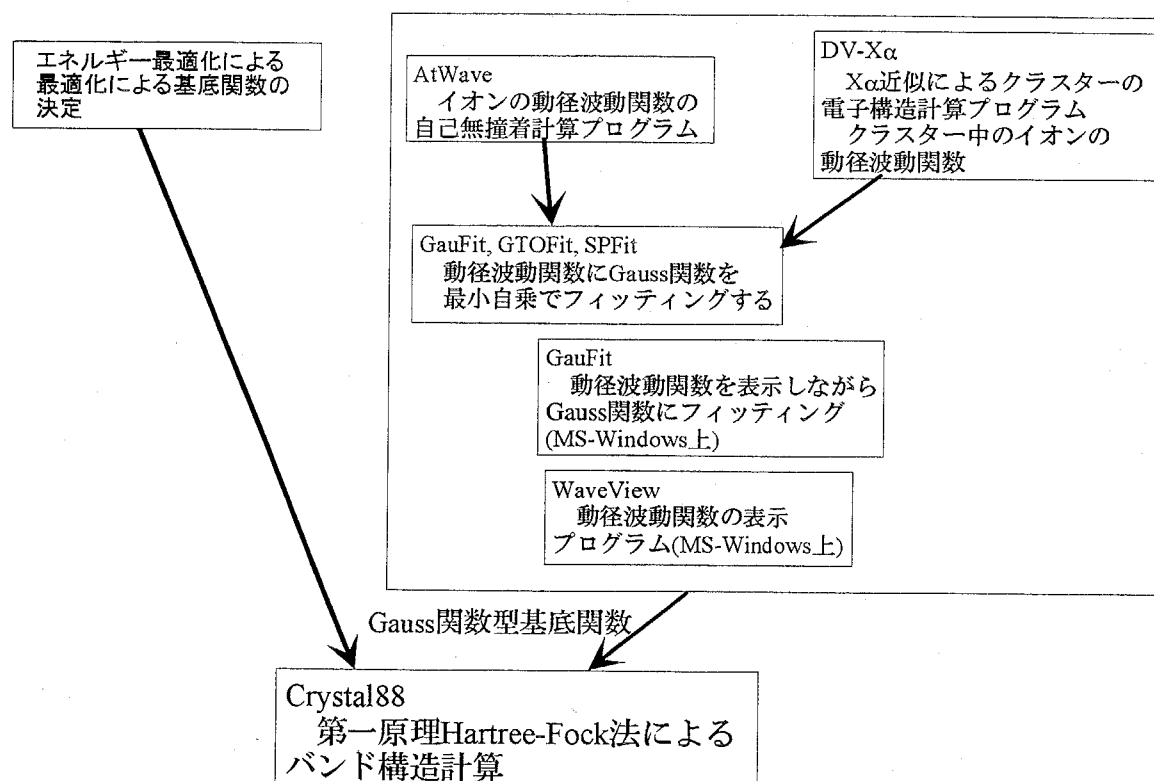


Fig. 6-18 Programs developed and used in this work

第7章 第一原理バンド計算による原子間ポテンシャルの決定と 分子シミュレーションへの応用

7-1 本研究の背景および目的

第4章-6章まで、量子力学的手法による物性の解析・評価法について述べてきた。これらの方法は非経験法であるため、経験データの乏しい系のシミュレーションなどが可能となる。しかしながら、膨大な計算時間を必要とするため現実に扱う材料のような複雑な系をそのまま計算の対象とする事は困難である。そのため、第2章で扱ったような経験ポテンシャルを用いたシミュレーション技術が重要になる。特に、経験ポテンシャルを用いることで、静的な解析のみならず、原子の運動が関与する動的なシミュレーションも可能になり、相転移などのダイナミックな現象を理解するためには不可欠の手法となっている。また、結晶粒界のような複雑系のシミュレーションも可能であり(Fig.7-1[C7])、セラミックスのような微細組織の構造が特性を支配している系においては有効である。以下では、このような分子シミュレーションの歴史と現状について概観する。

第1章、2章で述べたように、近年、分子動力学法(Molecular Dynamics -MD- method)や Monte Carlo(MC)法といった分子シミュレーションと呼ばれる、Newton 力学と原子論に基づく計算機シミュレーション手法が広く固体物理の問題に応用されている。多くの研究者が静的・動的なシミュレーションによって固体の物理的性質について研究し、成果をあげている。この中でも、分子動力学法は固体や融体の温度・圧力依存性などを計算する、有効な手段の一つである。1章で触れたように、いわゆる分子シミュレーションは、Metropolis et al.[M1]が Monte Carlo(MC)法で2次元剛体球系のシミュレーションをしたことに始まる。分子動力学法は Alder らによって始められ[A1, W1]、その後、Rahman[R1]によって Lennard-Jones ポテンシャルを用いた液体アルゴンの MD シミュレーションが行われた。この後、これら分子シミュレーション法では通常、分子間ポテンシャルを簡単な関数形を仮定することによって、シミュレーションが行われている。もっとも簡単なケースでは、Rahman のように原子間ポテンシャルが2つの原子間の距離だけで決まる、2体中心力ポテンシャルを用いている。このようなポテンシャルモデルとして、代表的なものを幾つかあげる。

A. ある半径 r 以内のポテンシャルを ∞ 、その外を 0 としたハードコアポテンシャル。

B. 斥力のみで、連続的にポテンシャルが変化するソフトコアポテンシャル。

$$\phi(r) = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \quad (7-1)$$

C. 引力と斥力項を含む Lennard-Jones ポテンシャル

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (7-2)$$

D. 金属の長距離振動ポテンシャル

$$U(r) \approx \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \quad (7-3)$$

E. Coulomb 項と斥力項を含むイオン間ポテンシャル

$$\phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \quad : \text{Born 型}(n=5-12) \quad (7-4)$$

$$\phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad : \text{Born-Mayer 型} \quad (7-5)$$

F. Coulomb 項、斥力項、分散力項を含む Born-Mayer-Huggins(BMH)ポテンシャル

$$\phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + A_{ij} b \cdot \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8} \quad (7-6)$$

G. F.に更に共有結合ポテンシャルとして Morse ポテンシャルを加えた部分イオン性ポテンシャル

$$\phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r}{b_i + b_j}\right) + D_{ij} \left(\exp[-2\beta_{ij}(r - r^*)] - 2 \exp[-\beta_{ij}(r - r^*)] \right) \quad (7-7)$$

このように、対象とする系によってさまざまな原子間ポテンシャルが提案され、また、多くの成功を収めてきた。しかしながら、これらの経験ポテンシャルを用いるには、いくつかの問題点がある。まず、分子シミュレーションを行うには、対象とする物質のポテンシャルを決めなければならないことである。ポテンシャルの決定は、経験的要素が強く、任意性が大きい。特に実用上重要な物質は数多くの種類の原子から構成されているので、ポテンシャルを決定するのはいっそう困難になる。そのため、多くの場合に原子対ごとのポテンシャル関数を同一としてモデルを簡略化する。ポテンシャルの決定方法としては、大別して熱力学量、結晶構造、物性値などの実験データを元に決める方法と、量子力学計算の結果から求める方法が考えられるが、従来は、量子力学計算の困難さ、精度の問題から前者の方法によって、経験的に既知のデータを再現するようにポテンシャルを決定している。

ポテンシャルを経験的に決める方法としては、Tosi-Fumi[F1, T1]が、アルカリハライドについて結晶構造、圧縮率、熱膨張率などを再現するように、

$$\phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + A_{ij} b \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8} \quad (7-8)$$

のパラメータ A_{ij} , b , σ_i , σ_j , ρ を決定している。Born-Mayer-Huggins ポテンシャルは、アルカリ金属ハライド、アルカリ土類金属ハライドなどに用いられるが、

$$\phi_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{r} + A_{ij} b \cdot \exp\left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r}{\rho}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} - \frac{D_{ij}}{r^8} \quad (7-9)$$

のパラメータ Pauling 因子 A_{ij} をはイオンの最外殻電子数 n_i を用いて

$$A_{ij} = \left(1 + \frac{z_i}{n_i} + \frac{z_j}{n_j} \right) \quad (7-10)$$

と決定できるし、 C_{ij} , D_{ij} は量子理論から

$$C_{ij} = \frac{3}{2} \alpha_i \alpha_j \frac{E_i E_j}{E_i + E_j} \quad D_{ij} = \frac{9}{4e^2} C_{ij} \left(\frac{\alpha_i E_i}{N_i} + \frac{\alpha_j E_j}{N_j} \right) \quad (7-11)$$

と、分極率 α_i の実験値とイオンの全電子数 N_i を用いて見積もれる[L1]。第一イオン化エネルギー E は

$$\alpha_i = \frac{N_i e^2 \hbar^2}{m E_i^2} \quad (7-12)$$

から計算できる。Mayer[M2]は紫外スペクトルからイオン分極率、分散力パラメータを決定する方法も示した。そして、未知数 ρ , b , σ を結晶の圧縮率、膨張率などの実験値を使って決定する[T1]。Kawamura[K1]はなるべく多くの結晶構造を再現するように、

$$U_{ij} = \frac{z_i z_j}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) + \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (7-13)$$

の各パラメータを試行錯誤で決定する方法を採用した。結晶構造の再現性は、結晶構造データの原子位置からの平均自乗変位が $0.01-0.02 \text{ \AA}^2$ 程度以内になるようにし、できれば圧力、密度—格子定数—温度—圧力関係なども再現させるといものである。イオン内部に電子分極の自由度を持たせる

方法として shell model があるが、Sangster[S1]はアルカリハライド、MgO について Breathing shell model のパラメータを決定した。Catlow ら[C1]は、アルカリハライドについて、Born-Mayer 型のポテンシャルに加えて、分散力項と電子分極項—シエルパラメーター—を格子定数・弾性定数・誘電率を再現するように決定した。Bush et. al.[B2]は分散力を含むポテンシャルパラメータを複数の2元系、3元系酸化物の結晶構造や物性を再現するように Self-Consistent に決定した。Matsui et. al.[M3]は次式の Gilbert type[G1] のポテンシャル

$$\phi_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{(a_i + a_j - r_{ij})}{(b_i + b_j)}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (7-14)$$

を用いて、個々の原子に固有のパラメータ q_i , a_i , b_i と c_i を決定した。これらの経験ポテンシャルは固体や融体の計算で良い結果を出している「M4, M5, K2」が、結局は計算の信頼性はポテンシャル関数の選択によって決まってしまう。

例えば、0K での結晶構造は全エネルギーの最少条件から定まり、弾性定数は全エネルギーの構造定数(格子定数)に関する2次微分係数によって決まる。また、その温度・圧力依存性はさらに高次の微分係数によって決まるため、ポテンシャルの形を簡単な関数で制限してしまうとこれらのすべての物性を再現するポテンシャルを得ることは困難になるため、ポテンシャルの形状については、関数による束縛が無いほうが望ましい。Lasaga and Gibbs[L2]や Tsuneyuki et. al.(Fig.7-2「T2」)は第一原理に基づいて H_4SiO_4 などのクラスターの計算を行い、ポテンシャルパラメータを求めた。しかしながら、彼らの計算はクラスター計算を元に行っているため、その計算結果が結晶に於いても十分な信頼性を持っているかどうかは明らかではない。Gale et. al.[G2]は

$$\phi_{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp(-r_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} r_{ij}^{-6} \quad (7-15)$$

のポテンシャルパラメータを第一原理に基づいて完全結晶の全エネルギー曲面を求めて決定した。ただし、彼らの方法では、原子間ポテンシャルの形は(7-15)式の関数形によって制限されてしまうことになる。Allan and Mackrodt (Fig.7-3[A2])は密度汎関数法を用いて Mg^{2+} - O^{2-} 間のポテンシャルを関数形を決めずに計算した。かれらは原子間距離を変えながら直接ポテンシャルを計算したが、この場合にも、特に強い共有結合性などがある結晶中のポテンシャルとしては問題が残る。

Car-Parinello 法[C2]では、第一原理分子軌道の計算を取り込むことで経験ポテンシャルを用いずに分子動力学計算を行っている。しかしながら、この場合には従来の分子動力学法に比べ非常に多くの計算コストがかかり、計算可能な系の大きさ、原子の種類に限界がある。

原子間ポテンシャルを経験ポテンシャルを用いずに第一原理に基づいて決定することができれば、従来と同等の大きさの系の計算が分子動力学法によって可能になると考えられる。2原子間の距離を変えながら第一原理によりエネルギーを計算することで原子間ポテンシャルを計算できるが、このようにして得られたポテンシャルが結晶中でも適当であるかどうかには問題が残る。これらの問題を克服するためには、結晶中の原子配置から直接原子間ポテンシャルを決定すれば良いと考えられる。そのようにしてポテンシャルを決定すれば、類似の結晶においては最良のポテンシャルであることが期待される。また、2体ポテンシャルがどの程度まで有効であることを明確にするためには、形を簡単な関数形で束縛せずにポテンシャルを決定することが重要である。

以上をまとめると、分子動力学計算などに従来用いられていた2体ポテンシャルは従来、結晶構造、密度といった既知の構造あるいは弾性定数などの物性値を再現するように経験的に決定されている。また、多くの場合、イオン間ポテンシャルは Coulomb 力と、指数関数を始めとする簡単な関数形の和として表しているため、ポテンシャルの形自体が関数形によって拘束されてしまう。このため、結晶構造や弾性挙動などを再現出来るポテンシャルであっても、必ずしも格子振動や誘電率などの他の物性を精度良く計算できるとは限らない。つまり、あらゆる構造、物性を高い信頼性で計算できるポテンシャルを得ることは困難であった。

本研究では、結晶の全エネルギー曲面から、単純な関数形に束縛されずに原子間ポテンシャルを決定する方法を提案した。最初に MgO 結晶のエネルギー曲面を第一原理 Hartree-Fock 法で、結晶構

造を変えながら計算した。結晶構造、弾性率、誘電率を第一原理計算によって求めた。その結果を元に、Mg-O と O-O 間のポテンシャルを決定した。得られたポテンシャルを格子力学、分子動力学計算に適用して、誘電率、結晶構造の温度依存性、弾性率を計算した。計算結果は既報の経験ポテンシャルと比較・検討した。

7-2 計算方法

7-2-1 第一原理 Hartree-Fock バンド計算

まず、MgO 結晶(fig.7-4)について第一原理バンド計算を行った。第一原理計算には第 6 章で用いた Pisani らによって開発された Crystal88[D1]を用いて行った。今回の計算では Pisani et. al.が報告している[C3]、Mg, O の 1s-3p 軌道を基底関数として用いた。

最初に、MgO 結晶(fig.7-4)の全エネルギーを格子定数を変えながら計算した。格子体積 V に対するエネルギー密度 U の変化は体積弾性率 B_0 を用いて

$$U = U_0 + \frac{1}{2} B_0 \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 \quad (7-21)$$

V_0 : 基準となる格子体積 U_0 : V_0 における格子エネルギー密度
と表される。全エネルギーの最小点とその点での体積変化率に関する 2 次微分係数(曲率)から平衡格子定数と体積弾性率 B_0 を計算した。

次に Mg イオンの座標を光学フォノンの振動モード (MgO では Fig.7-4 に示した振動パターン) に従って変位させながら全エネルギーの変化を計算し、誘電率に対するイオン分極の効果分を計算した('frozen phonon approach' [W2, W3])。 i 番目のイオンが δx_i 変位した時は、イオン分極密度 P は

$$P = \frac{1}{V} \sum_{\text{Unit cell}} q_i \delta x_i \quad (7-22)$$

で計算できる。ここで i イオンの電荷 q_i はバンド計算で得られる Mulliken population 解析の結果を用いた。エネルギー密度の変化は誘電感受率を用いて

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \chi^{-1} P^2 \quad (7-23)$$

となる。イオン分極による誘電率 ϵ_{ion} は U の P に関する 2 次微分係数を用いて

$$\epsilon_{\text{ion}} = \epsilon_0 + \chi \quad (7-24)$$

と計算できる。電子分極の寄与は屈折率の実測値 n から求め、最終的に、単純な和として誘電率 ϵ を見積もった。

$$\epsilon = \chi + n^2 \quad (7-25)$$

7-2-2 原子間ポテンシャルの決定

まず、原子間ポテンシャルを Coulomb ポテンシャルと反発項に分けて考える。従来は反発項を単一の指数関数で近似していたため、ポテンシャルの形がこの関数形で決まっていた。本研究は m, m' 原子間のポテンシャルとして次式を採用した。

$$\phi_{mm'}(r_{ii'}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_m q_{m'}}{r_{ii'}} + \sum_l \frac{A_{mm',l}}{r_{ii'}^{n_{mm',l}}} + \sum_l B_{mm',l} e^{-r_{ii'}/b_{mm',l}} \quad (7-26)$$

ここで、 i と i' は $r_i, r_{i'}$ に位置する m 番目と m' 番目のイオンを意味している。右辺第 2 項において $n_{mm',l}=6$ の項が分散力項になる。第 3 項は反発ポテンシャルであるが、従来と異なり、指数関数で展開することによって自由度を持たせ、任意の形のポテンシャルを表現できるようになっている。この特別な場合として、一つの指数関数項のみの場合には良く知られている Born-Mayer 型のポテンシャルとなる。

異なる構造を持つ結晶に連番をつけ、 k 番目の結晶の全エネルギーを $u_{sum}(k)$ とすると、 $u_{sum}(k)$ は (7-26) 式の和として次式で表される。

$$u_{sum}(k) = \frac{1}{2} \sum_{i,j'} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_m q_{m'}}{r_{ij'}} + \sum_l \frac{A_{mm',l}}{r_{ij'}^{n_{mm',l}}} + \sum_l B_{mm',l} e^{-r_{ij'}/b_{mm',l}} \right) \quad (7-27)$$

と表される。ここで、パラメータ $q_m, A_{mm',l}, B_{mm',l}, b_{mm',l}$ は原子対毎に特有のパラメータである。パラメータ $q_m, A_{mm',l}, B_{mm',l}$ は第一原理法で計算した全エネルギー $u_{cal}(k)$ を用いて、以下の関数 S

$$S = \sum_k (u_{cal}(k) - u_{sum}(k))^2 \quad (7-28)$$

が最小になるように決定する。ただし、イオンの電荷 q_m は第一原理計算を行い、Mulliken 電荷解析から求めることができる。また、(7-26) 式に十分な数の指数関数を用いれば、 $b_{mm',l}$ を固定することが出来る。残ったパラメータ $A_{mm',l}, B_{mm',l}$ を、最小自乗法で最小化することで決定すればよい。

q_m も最適化パラメータとする場合は

$$\sum_{\text{unit cell}} q_m = 0 \quad (7-29)$$

の条件が必要であるが、この場合には、非線形の最小自乗法を行う必要があり、計算コストが大きくなる。そこで、イオン種が 2 種の場合には、パラメータ K を導入し、

$$\varphi_{mm'}(r_{ij'}) = K \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_m q_{m'}}{r_{ij'}} + \sum_l \frac{A_{mm',l}}{r_{ij'}^{n_{mm',l}}} + \sum_l B_{mm',l} e^{-r_{ij'}/b_{mm',l}} \quad (7-30)$$

とすることで、パラメータ $K(>0), A_{mm',l}, B_{mm',l}$ についての線形最小自乗問題を解けばよいことになる。この場合、イオンの電荷 q_m は

$$q_m = \sqrt{K} q_m \quad (7-31)$$

として得られる。

最小自乗法を行う際、似た値の $b_{mm',l}$ を用いると関数の相関が強くなりすぎて、最適化の結果、パラメータが正負の大きな値に発散してしまう場合がある。そこで、 $A_{mm',l}, B_{mm',l}$ が $b_{mm',l}$ に対して連続的に変化すると仮定することで、以下の関数を最小にする条件で最小自乗法を行う事で $A_{mm',l}, B_{mm',l}$ を連続な関数として得る事が出来る。

$$S = \sum_k w_k (u_{cal}(k) - u_{sum}(k))^2 + \lambda_A \frac{\sum_k w_k}{n} \sum_{m' \leq m} \sum_l^n (A_{mm',l} - A_{mm',l+1})^2 \\ + \lambda_B \frac{\sum_k w_k}{n} \sum_{m' \leq m} \sum_l^n (B_{mm',l} - B_{mm',l+1})^2 \quad (7-32)$$

n : 平滑化に含める関数の個数 λ_A, λ_B : 平滑化パラメータ

ここで、 λ_A, λ_B は $A_{mm',l}, B_{mm',l}$ をどの程度平滑にするかを決定するパラメータであり、大きくすると、 $A_{mm',l}, B_{mm',l}$ の連続性が上がるが、 $u_{cal}(k)$ と $u_{sum}(k)$ の不一致が大きくなる。最適な λ は最適化の結果を見ながら決定する必要がある。

7-2-3 2 体ポテンシャルを用いた格子力学法による誘電率の計算[C4]

第 2 章 2-2-1 節で説明した方法によって誘電率を計算した。

7-2-4 分子動力学計算

分子動力学計算は Kawamura によって開発された MXDORTO[K1, K3, K4] を用いた。原子間ポテンシャルの形が異なるので、原子間ポテンシャルパラメータの読み込みおよびポテンシャルテーブルを作成するサブルーチンを今回のポテンシャル関数((7-26)式)を扱えるように変更した。

5a×5b×5c の MgO の基本格子を組み、MD の基本格子とした (500 個の Mg イオンと 500 個の酸素

イオンを含んでいる)。計算は 2×10^{-15} s のステップで、2000-4000 回の MD step で行った。結晶構造は最後の 1000 ステップの平均として求めた。温度と圧力は scaling method を用いて一定に制御した。結晶構造の温度依存性は 0.1MPa の圧力下で 20K から 9000K の温度範囲で計算した。300K における体積弾性率は圧力を 0.1MPa から 10GPa まで増やしながら体積変化を調べ、計算した。さらに、より高圧で起こる相転移を調べた。原子間ポテンシャルとしては Kawamura[K4] (SX-1) および Catlow et al.[C5] (CFN-1) によって報告されている経験ポテンシャルを用いても同様の計算を行い、本研究の ab-initio potential との比較を行った。これらのポテンシャルパラメータは Table 7-1 に上げてある。Catlow et. al. は CFN-1 potential を shell model を用いて計算したが、本研究では rigid ion model を用いた。この違いは、0K における結晶構造では理想的な岩塩型構造ではイオンが分極されないため、問題は生じない。

7-3 結果および考察

7-3-1 第一原理による物性計算

Figure 7-5 は第一原理法で計算された全エネルギーの格子定数変化である。また、Table 7-2 には Crystal88 によって計算された結晶の物性を示してある。エネルギー最小の点から、平衡格子定数は 0.4193nm と計算された。これは絶対 0K での格子定数に相当するものである。計算値は室温での測定値 0.421nm[S2] と良く一致している。2 次微分係数から格子定数を 0.421nm として体積弾性率 1.97×10^{11} Pa が得られた。これは測定値より約 22% 大きい。Pisani et al.[C3] によって報告された結果と一致している。Mg、O イオンの電荷は Mulliken population 解析の結果から、ほぼ完全イオン性の $\pm 1.98e$ と計算されたので、以後の計算では $\pm 2e$ を用いている。Figure 7-6 は格子定数 0.421nm において、フォノンの変位モードに従ってイオンを変位させた時に誘起されるイオン分極に対するエネルギー密度変化を示している。これから、誘電率の計算値は 9.3 となり、経験値 9.77 とよく一致した。これらの結果から、第一原理 Hartree-Fock 法によって MgO の結晶構造や物性を精度良く計算できることが確かめられた。これらの結果から、第一原理計算により、MgO の結晶構造、物性を精度良く計算できることが確認できた。

7-3-2 第一原理により決定した 2 体ポテンシャル

次に、第一原理法で計算されたエネルギー表面から、原子間ポテンシャルを決定した。本研究では Mg-O、O-O 間のそれぞれに 12 個の指数項 ($b_{\text{mm},l}=0.19 \sim 0.50$) を固定した指数関数を使って原子間ポテンシャル (eq.(7-26)) の係数 $B_{\text{mm},l}$ を決定した。本研究では $A_{\text{mm},l}$ を全て零とした。更に、Mg-Mg 間の反発相互作用も、原子間距離がイオン半径に比べて大きいことから無視した。決定されたパラメータは table 7-3 に載せてある。Figures 7-7 と 7-8 は最小自乗法でフィッティングした結果である。結晶構造が安定な構造から大きくずれた点での不一致は比較的大きいが、全体として計算値とフィッティング結果の差は非常に少なく、得られたポテンシャルは第一原理で計算されたポテンシャル曲面を良く再現していることが解る。Figure 7-9 は本研究で得られた Mg-O 間の ab-initio potential であり、SX-1[K4] potential と CFN-1[C5] potential を比較している。ab-initio potential を SX-1 potential と較べると、ab-initio potential では Mg-O 間の平衡結合距離が短くなり、平衡距離付近でのポテンシャルカーブが ab-initio potential の方が緩やかに変わっており、'柔らかい'ポテンシャルになっていることが解る。CFN-1 potential の形は ab-initio potential に良く似ている。CFN-1 potential は室温での結晶構造の他に弾性特性なども再現するように決定されているため、実際の形に近いポテンシャルになっていると考えられる。

7-3-3 静的モデルおよび分子動力学による計算結果

Table 7-4, figs. 7-10 と 7-11 は格子力学、分子動力学計算の結果である。ab-initio potential は実測の結晶構造、熱膨張率を、他の potential で得られた結果と較べても、良く再現している。SX-1 potential は格子定数を少し小さく見積もっており、逆に CFN-1 potential は室温での格子定数をわずかに大き

く見積もっている。CFN-1 potential は静的な計算で、室温での結晶構造を再現するように決定されているため、MD 計算では絶対温度 0K において、室温の結晶構造を再現することになり、室温で格子定数を計算した結果は実際よりも大きくなる。ab-initio potential は 300K において、格子定数を 0.4204nm と見積もっているが、これは実測値 0.421nm とよく一致している。熱膨張率の計算値は SX-1、ab-initio、CFN-1 potential の順番で大きくなっている。ab-initio potential で計算した値と CFN-1 potential で計算した値は似ており、経験値[S2, A3] に近い値となっている。SX-1 potential の結果はこれら 3 つのポテンシャル中ではもっとも小さい値となっており、Kawamura[K1]が指摘しているように SX-1 potential が硬めのポテンシャルとなっていることを反映している。ab-initio potential の場合、格子力学計算で得られた比誘電率の計算値は 7.96 であり、経験値よりも 11% 小さくなった。この差異は最少自乗法の際のフィッティング誤差に起因するものと考えられる。ab-initio potential から計算された体積弾性率は 1.97×10^{11} Pa であり、第一原理計算から得られた値をそのまま反映している。MD 計算で得られた融点は 3 つのポテンシャルのどれもが非常に高い値を示している。もっとも実測値 3073K に近い ab-initio potential の場合でさえ、計算結果は 1500K 高い温度となった。これには、2 つの理由が考えられる。一つは、Gaussian basis sets を用いた第一原理計算では、基底関数を実測の結晶構造において最適化し、エネルギーを最小化するため、実測の原子配位から大きくずれた原子配位では、最適な基底関数では無くなり、エネルギーを大きく見積もってしまう。このため、非常に短いか、離れた位置での原子間ポテンシャルを高く見積もり、ポテンシャルを硬く、深くし、融点を高く見積もってしまうと考えられる。もうひとつは、MD 基本格子の選択である。5a×5b×5c 格子分の MD セルで、融解現象を表現するのに適当かどうかは更に議論が必要であろう。

Figure 7-12 は MgO 結晶の 300K における高圧での挙動を ab-initio potential を用いて調べた結果である。80GPa に相転移点があることがわかる。この相転移は SX-1 ポテンシャルでは観測されなかった。この相転移において、密度は 4.63g/cm^3 (75GPa) から 5.30g/cm^3 (80GPa) に増大し、配位数は 6 から 8 へと増加している。80GPa における相転移は岩塩型構造(B1 phase)から CsCl 型構造 (B2 phase)への相転移であることが分かる。Figure 7-12 に見られる格子定数の変化からは、この相転移が斜方晶への相転移のようにみえるが、実際には MD 計算で得られた斜方晶の c 軸が CsCl 構造の立方晶結晶の [111]軸に対応しているのである。このような相転移はアルカリハライドやアルカリ土類酸化物では良く知られており[L3, J1]、MgO についても理論的な研究が報告されている[C3, C6]。実際の実験では、MgO は 100GPa までは CsCl 構造への相転移はしないことが確かめられている(Fig.7-13[M6])。Pisani et. al.は第一原理計算によって、相転移圧力を 220Gpa[C3]と予測し、また、Chang et. al.は 1050Gpa[C6]と予測している。これらのことを考えると、今回の計算で得られた相転移圧力 85GPa は明らかに相転移圧力を低く見積もりすぎている。しかしながら、この計算結果は 100GPa より高い圧力で実験をすれば、この種の相転移が MgO についても起こりうることを示している。Navrotsky は B2 phase への相転移よりも NiAs 型構造 (B8₁ phase)への相転移のほうが起こりやすいと予測した[N1]が、今回の MD 計算ではこの種の相転移は観測されていない。今回の ab-initio potential は岩塩型構造のみの計算結果からポテンシャルを決めているため、相転移のように異なる結晶構造が関与する現象についての結果の信頼性については慎重に判断する必要があると考えられるため、現段階では今回の結果から Navrotsky の予測について評価することは困難である。

これらの結果から、第一原理 Hartree-Fock バンド計算による ab-initio potential が MgO の結晶構造や物性を計算するのに優れていることが確認できた。しかしながら、ab-initio potential の信頼性は第一原理計算の信頼性によって制限されてしまう。つまり、より信頼性と精度の高いポテンシャルを得るためには第一原理計算手法の更なる発展が必要であることを意味している。さらに、相転移のような現象を十分な精度で計算するためには、異なる結晶構造のデータも含めて原子間ポテンシャルを決定する必要があることも示唆された。

7-4 第 7 章のまとめ

MgO 結晶の原子間ポテンシャルを第一原理 Hartree-Fock 計算によって決定した。得られたポテン

シャルは MgO の結晶構造や物性を良い精度で再現した。しかしながら、岩塩型構造から CsCl 型構造への相転移圧力を低く見積もりすぎることも分かり、異なる結晶構造のデータも含めて原子間ポテンシャルを決定する重要性が指摘された。

7-5 第7章における問題点

(1)第一原理手法の問題

現状では第一原理計算の精度も対象とする系・第一原理の近似手法・近似の程度などによって限界があり、うまく決められた経験ポテンシャルであれば、むしろ経験ポテンシャルの方が計算精度が良い。第一原理法で実験値の再現性が不十分な場合、実験データを再現しつつ、実験データでは得られない部分を第一原理計算によって得るという補完的な手法が必要。

(2)多体ポテンシャルへの展開

今回は2体中心力ポテンシャルを用いたが、共有性、異方性の大きな結晶においては信頼性に問題が生じると考えられる。今回のような自由度の多い多体ポテンシャルの表現およびその決定する方法について、検討すべき課題が多い。

(3)その他の第一原理的アプローチ

Car-Parrinello 法のように、第一原理計算と分子動力学計算を同時に効率良く行う方法も提案されている一方、金属などのシミュレーションにおいて挿入原子法(EAM: Embedded Atom Method)法が盛んに研究されている。この方法ではまず、金属の凝集エネルギー U_{tot} が、自由電子あるいは外殻電子の海の中に原子を挿入するエネルギー F_i と、イオンあるいは核間の Coulomb エネルギー u_{ij} の和で表す事が出来るとする。

$$U_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} u_{ij}(r_{ij})$$

$$\rho_{h,i} = \sum_j \rho_j^a(r_{ij}) \quad j \neq i$$

ここで全電子密度分布が、原子の電子分布の足し合わせで記述できるとした時、 ρ_j^a は原子jの外殻電子密度である。 ρ_j^a は孤立電子の分子軌道計算あるいはバンド計算から求められる。関数 F については、実際には、格子定数、弾性定数、昇華エネルギーなどを用いて算出する。このように、経験パラメータを生かした上で、基本的な関数形は第一原理的な解析によって求め、電子密度分布からポテンシャル形状を決めるという点で、従来の経験・半経験法と第一原理法の両者の特長を取り入れた方法になっている。

このように、第一原理的アプローチも様々な手法が提案されており、それらの特長を理解した上で、新しいポテンシャル決定手法および分子シミュレーション手法の開発が可能になると考えられる。

7-6 本章で作成した、あるいは用いたプログラム

本研究では第一原理バンド計算法の Crystal88 および、その結果からイオン間ポテンシャルを計算するプログラムおよび第2章で作成した誘電率計算プログラム、分子動力学計算法などのプログラム用いた。それら相互の関係を Fig.7-13 に示す。

参考文献

- [A1] B. J. Alder and T. F. Wainwright : J. Chem. Phys., 27, 1208 (1957)
- [A2] N. L. Allan and W. C. Mackrodt: Phil. Mag. B. 69(1994)871
- [A3] O. L. Anderson and I. Suzuki: J. Geophys. Res. 88 (1983) 3549
- [B1] T. S. Bush, J. D. Gale, C. R. A. Catlow and P. D. Battle: J. Mater. Chem. 4(1994) 831
- [C1] C. R. A. Catlow, K. M. Diller and M. J. Norgett: J. Phys. C:Solid State Phys., 10(1977) 1395
- [C2] R. Car and M. Parrinello; Phys. Rev. Lett. 55(1985)2471
- [C3] M. Causá, R. Dovesi, C. Pisani and C. Roetti: Phys. Rev. B, 32(1986) 1308
- [C4] C. R. A. Catlow and R. James: Phys. Rev. B, 25(1982) 1006.)¹⁾
- [C5] C. R. A. Catlow, I. D. Faux and M. J. Norgett: J. Phys. C:Solid State Phys. 9(1976) 419
- [C6] K. J. Chang and M. L. Cohen: Phys. Rev. B 30(1984) 4774
- [C7] L. Q. Chen and G. Kalonji, Phil. Mag. A, 66(1992)11
- [D1] C. Dovesi, C. Roetti, M. Causá and V. R. Saunders: Crystal88, Program No.577 (Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington 1989)
- [F1] F. G. Fumi, M. P. Tosi: J. Phys. Chem. Solids, 25(1964)31
- [G1] J. TL. Gilbert: Chem. Phys. 49(1968) 2640
- [G2] J. D. Gale, C. R. A. Catlow and W. C. Mackrodt: Modell. Simul. Mater. Sci. Eng. 1(1992) 73
- [J1] R. Jeanloz and T. Ahrens: Science 206(1979) 829
- [K1] 平尾一之・河村雄行 共著 「パソコンによる材料設計」、裳華房、1994
- [K2] K. Kawamura: Mol. Sim. 6(1991)245
- [K3] K. Kawamura: MXDORTO, MXDTRICL, Program No.29, 77, 90 (Japan Chemical Program Exchange, Tokyo)
- [K4] K. Kawamura: *Molecular Dynamics Simulation*, Springer Series in Solid-State Science, Vol.103 (edited by F. Yonezawa, Springer-Verlag, Heidelberg 1992)
- [L1] F. London: Z. Phys., 63, 245 (1930); J. E. Mayer: J. Chem. Phys., 1, 270 (1933)
- [L2] A. C. Lasaga and G. V. Gibbs: Phys. Chem. Min. 14(1987) 107
- [L3] L.G. Liu: J. Appl. Phys. 42(1971) 3702
- [M1] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller; J. Chem. Phys., 21[6](1953)1087-1092
- [M2] J. E. Mayer: J. Chem. Phys. 1(1933) 270
- [M3] M. Matsui, W. R. Busing: Phys. Chem. Min. 11 (1984a) 55
- [M4] M. Matsui, M. Akaogi and T. Matsumoto: Phys. Chem. Min. 14(1987) 101
- [M5] M. Matsui: Phys. Chem. Min. 16(1988) 234
- [M6] H. K. Mao and P. M. Bell: J. Geophys. Res. 84(1979) 4533
- [N1] A. Navrotsky: in *Structure and Bonding in Crystals* Vol. II (edited by M. O'Keeffe and A. Navrotsky, Academic, New York, 1981) through ref 17.
- [R1] A. Rahman : Phys. Rev., 136(1964)A405
- [S1] M. J. L. Sangster: J. Phys. Chem. Solids 34(1973) 355.
- [S2] B. J. Skinner: Amer. Min. 42(1957) 39
- [T1] M. P. Tosi, F. G. Fumi: J. Phys. Chem. Solids, 25(1964)45
- [T2] S. Tsuneyuki, M. Tsukada and H. Aoki: Phys. Rev. Lett. 61(1988) 869
- [W1] W. W. Wood and J. D. Jacobson: J. Chem. Phys., 27, 1207 (1957)
- [W2] K. H. Weyrich: Ferroelectrics, 104(1990) 183
- [W3] K. H. Weyrich and R. P. Madenach: Ferroelectrics, 111(1990) 9

Table 7-1 Interatomic potential parameters reported by Kawamura (SX-1) and Catlow et. al. (CFN-1).
+ and - mean Mg cation and O anion, respectively. See eq.(1) and (2) for notation.

SX-1	CFN-1
$a_+=1.161\text{\AA}$	$A_{+-}=1152.0\text{eV}$
$b_+=0.080\text{\AA}$	$\rho_{+-}=0.3065\text{\AA}$
$c_+=2\text{ (kcal/mol \AA}^6)^{1/2}$	
$a_-=1.626\text{\AA}$	$A_{--}=22760.0\text{eV}$
$b_-=0.085\text{\AA}$	$\rho_{--}=0.149\text{\AA}$
$c_-=20\text{ (kcal/mol \AA}^6)^{1/2}$	$C_{--}=28.96\text{eV\AA}^6$

Table 7-2 Lattice parameters and properties of MgO crystal calculated by the ab-initio calculation

Lattice parameter /nm		Bulk modulus /Pa		Relative dielectric constant			
a(eq.)	a(exp.)	$B_0(\text{calc.})$	$B_0(\text{exp.})$	$\epsilon(\text{ion})$	n^2	$\epsilon(\text{calc.})$	$\epsilon(\text{exp.})$
0.4193	0.421	1.97×10^{11}	1.62×10^{11}	7.41	2.93	9.34	9.77

eq.: equilibrium value exp.: experimental value

calc.: calculated value

$\chi(\text{ion})$: calculated electric susceptibility of ion

n : measured reflective index

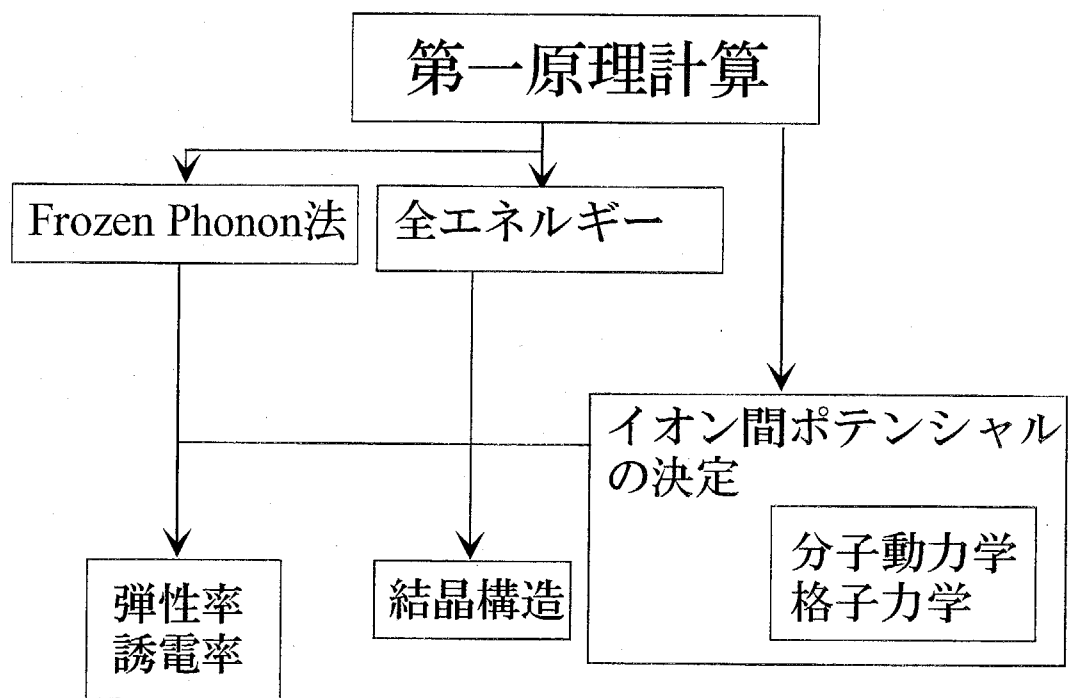
$\epsilon(\text{calc.}) = n^2 + \chi(\text{ion})$: calculated dielectric constant

Table 7-3 Interatomic potential parameters obtained by the ab-initio calculation.
See eq.(7-26) for notation

$b_{ij,l}$	$B_{MgO,l}$	$B_{OO,l}$
.19	.891709E-15	.211600E-14
.22	.485361E-15	.137838E-14
.25	.627104E-16	.700469E-15
.28	-.233367E-15	.321233E-15
.31	-.297579E-15	.961327E-16
.34	-.107587E-15	-.859787E-16
.37	.185641E-15	-.213471E-15
.40	.326236E-15	-.226160E-15
.43	.164531E-15	-.114853E-15
.46	-.158417E-15	.378590E-16
.49	-.257267E-15	.105373E-15
.52	.131165E-15	.239002E-16

Table 7-4 Crystal structures and properties calculated using the ab-initio, SX-1 and CFN-1 potentials.

	Lattice parameter at 300K / nm	Thermal expansion coefficient / $10^{-6}K^{-1}$	Bulk modulus / $10^{11}Pa$	Melting point / K	Relative dielectric constant
ab-initio	0.4204	8.30	1.97	4600	7.96
SX-1	0.4124	5.45	5.70	8000	5.4
CFN-1	0.4234	9.11	2.16	4700	9.85
Experimental value	0.421	7.88 10.4	1.62	3073	9.8



第一原理的手法と
経験的手法の接点・融合

Flow chart of this work

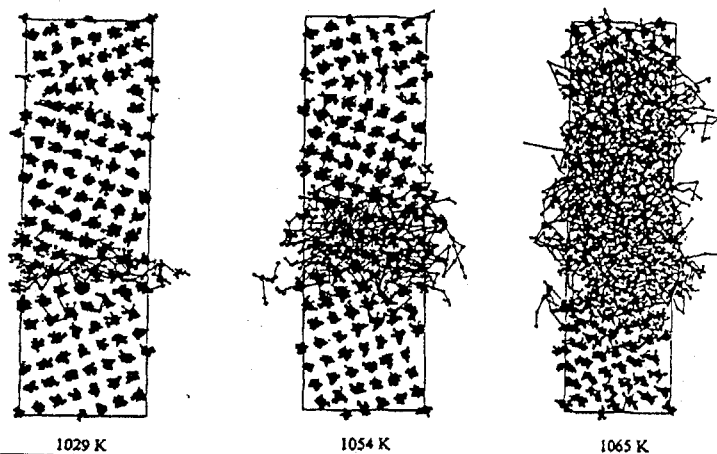


Fig. 7-1 Calculation result of molecular dynamics simulation for NaCl {310}Σ=5 grain boundary. [C7]

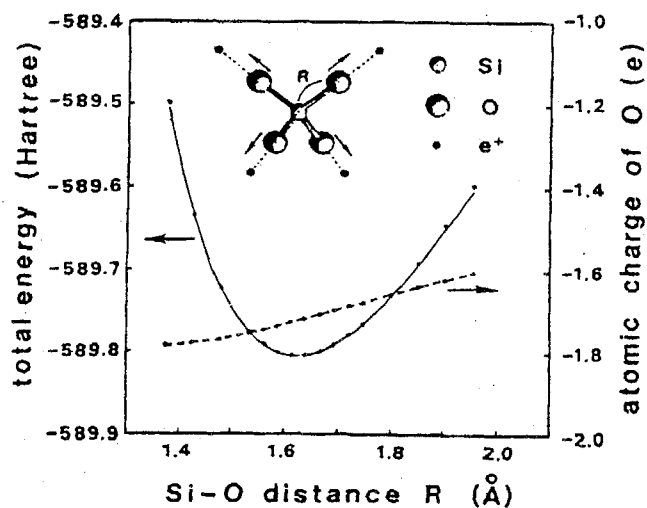


Fig. 7-2 Total energy and the Mulliken charge on an oxygen atom for T_d deformation of a $\text{SiO}_4^{4-} - 4e^+$ cluster shown in the inset. The solid circles are the cluster calculation, full curve is the fitted potential, and the broken curve is a guide to the eye. [T2]

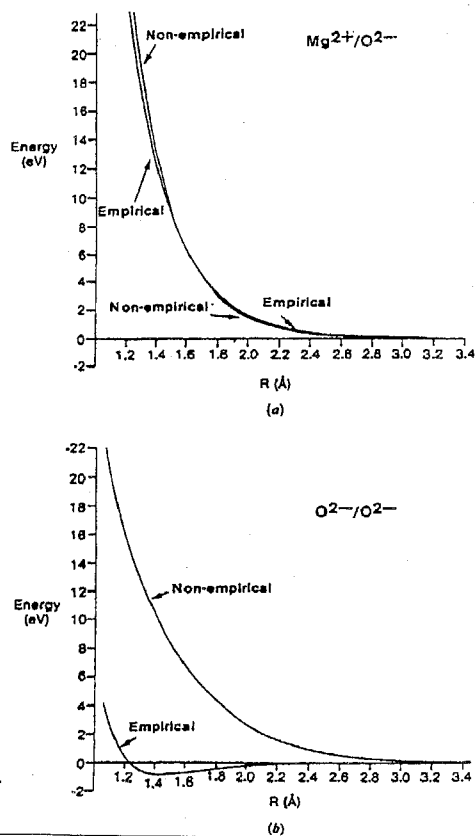


Fig. 7-3 A comparison of empirical and electron gas (a) $\text{Mg}^{2+} - \text{O}^{2-}$ and (b) $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$ potentials in MgO. [A2]

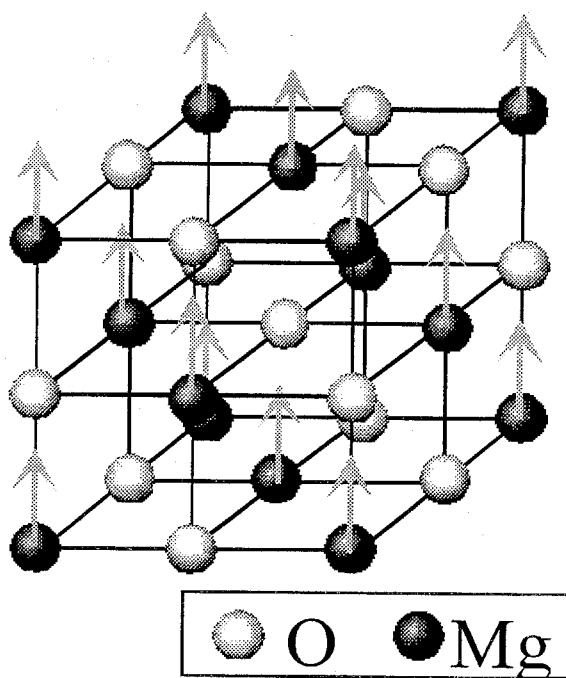


Fig. 7-4 Crystal structure of MgO.
Arrows represent the ionic displacement pattern of the optical phonon.

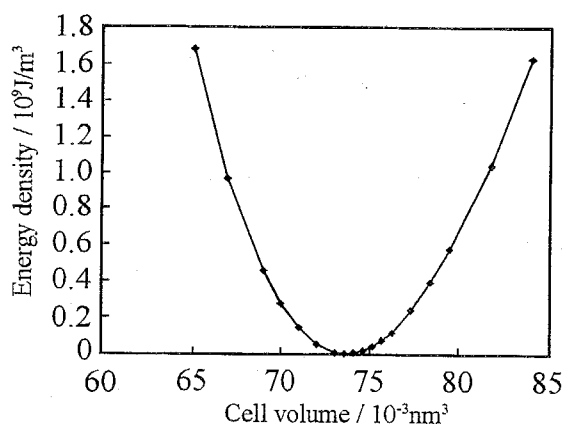


Fig. 7-5 Energy density change with variation of cell volume of MgO.

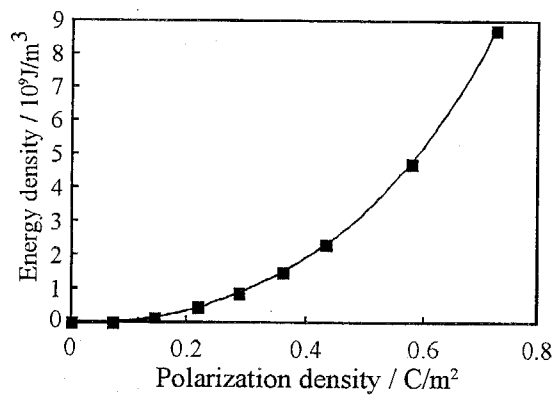


Fig. 7-6 Energy density change with variation of ionic polarization density induced from ionic displacement

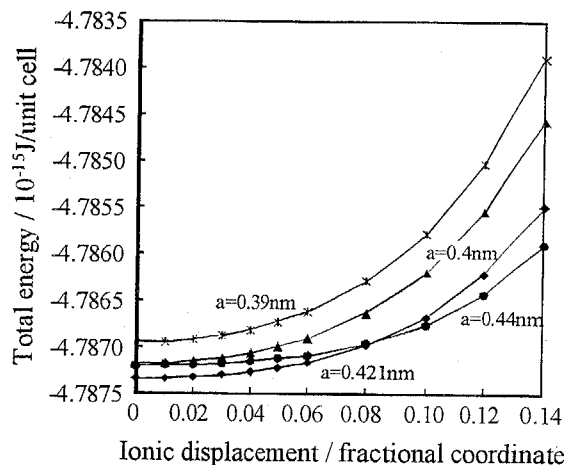
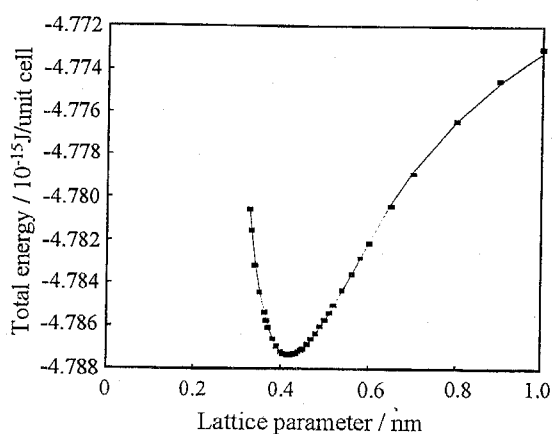


Fig. 7-7 Total energy calculated and fitted with variation of lattice parameter.

Solid square: Calculation results of ab-initio method

Solid line: Fitting results

Fig. 7-8 Total energy change with ionic displacement calculated and fitted with variation of lattice parameters.

Symbols: Calculation results of ab-initio method.

Solid line: Fitting results

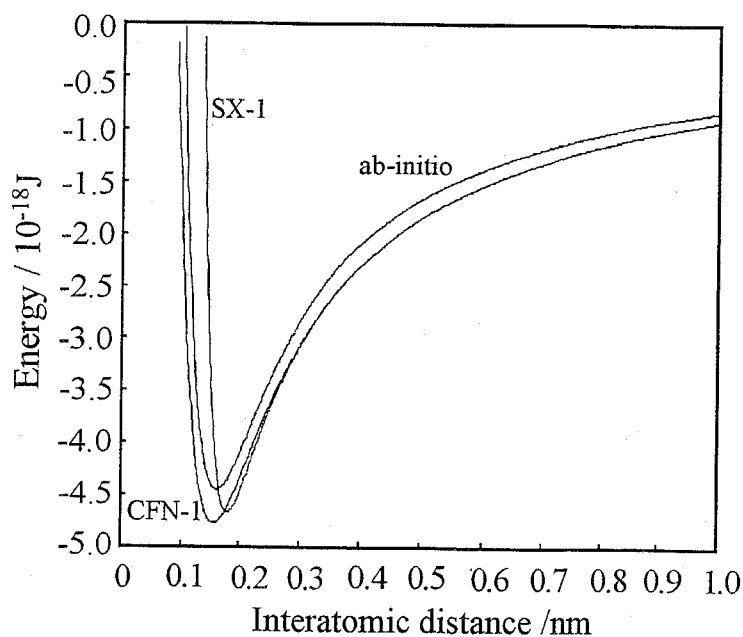


Fig. 7-9 Interatomic potential between Mg and O calculated from ab-initio results by the present method.

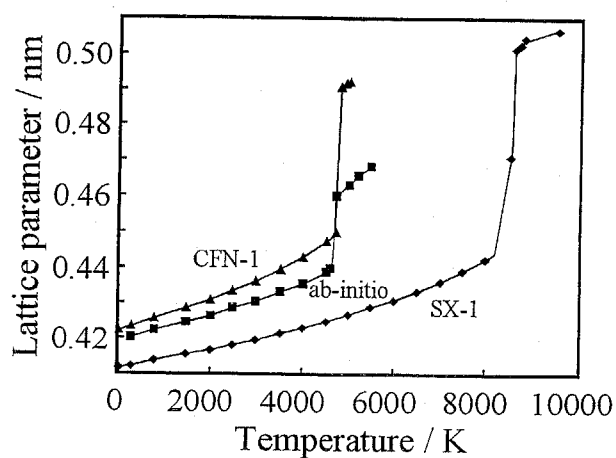


Fig. 7-10 Temperature dependence of lattice parameter of MgO calculated by molecular dynamics method.

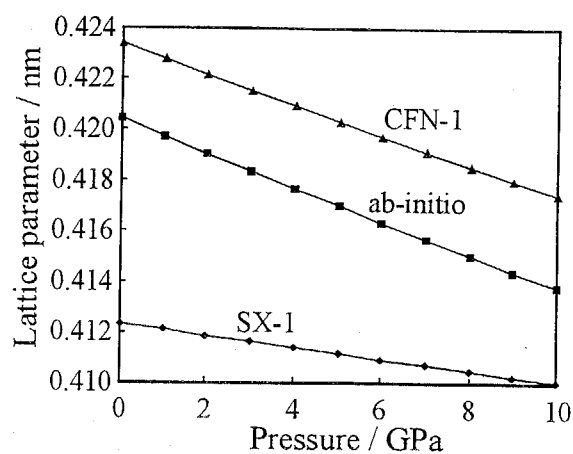


Fig. 7-11 Pressure dependence of lattice parameter of MgO calculated by molecular dynamics method.

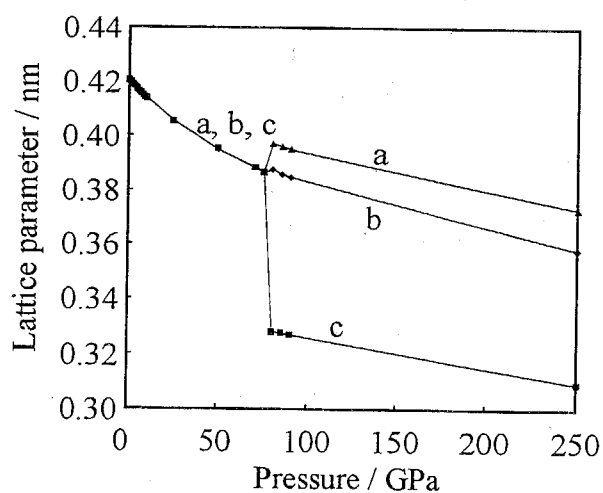


Fig. 7-12 Change of crystal structure of MgO under high pressure.

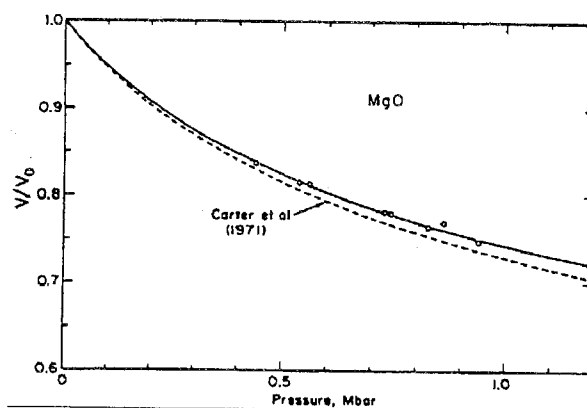


Fig. 7-13 Volume-pressure data for MgO. Circles are the present data. [M6]

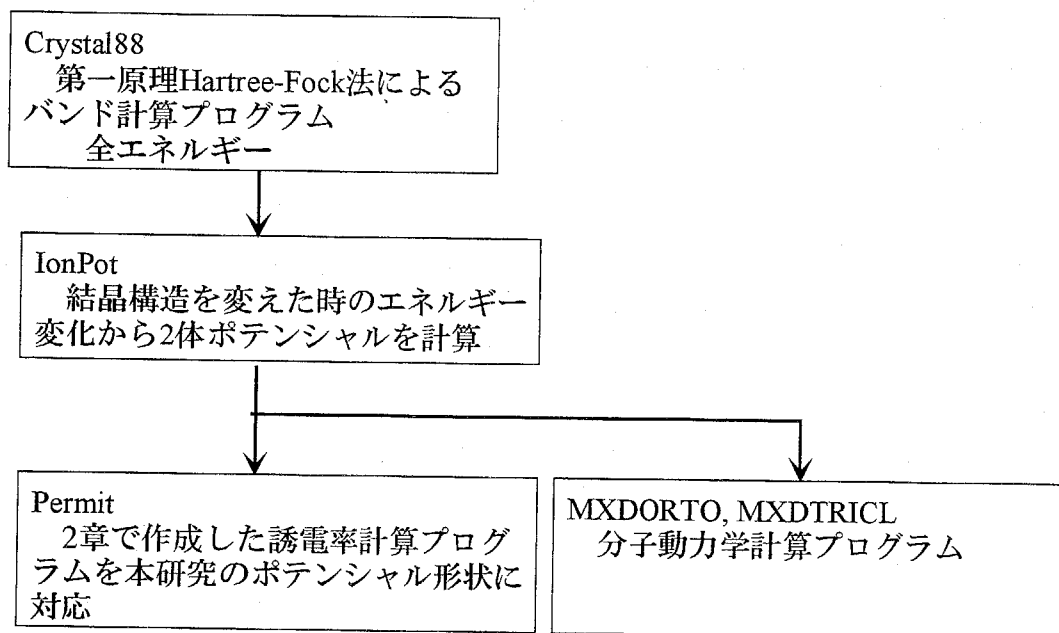


Fig. 7-14 Programs developed and used in this work

第8章 総括と今後の研究課題

8-1 総括

本研究では、複雑な結晶構造を持つ無機結晶の物性を解析する有効な計算材料学的手法を開発し、これらの手法を物性の機構解明に応用し、結晶構造が物質の誘電・圧電特性に及ぼす影響を解析、材料開発にフィードバックすることを目的とした。経験的手法である分子シミュレーションと非経験的手法である分子軌道法などを連携・融合させることにより、無機結晶の構造・誘電・圧電特性を電子論的・原子論的視点から解析できることを示した。

第1章「緒論」では、材料科学における計算機シミュレーションに関する既往の研究を整理して、現状の問題点を明らかにした。また、この問題点を受けて、本研究の目的と意義について述べた。

第2章では、経験ポテンシャルを用いた分子シミュレーションにより、 $x\text{PbTiO}_3-(1-x)\text{PbZrO}_3$ 固溶体の誘電率を計算する手法を開発した。 $x \sim 0.53$ 付近において誘電率が異常増大することに着目し、本手法を用いてその機構を解明した。その結果、この誘電率の異常増大が組成変化にともなうわずかな構造変化の前駆現象として、 a, b 軸方向の光学フォノンモードのソフト化によって起こっていること、 a, b 軸方向のソフトモードフォノンの凍結により正方晶から菱面体晶への構造変化が起こっていることを明らかにした。

一方で、このような分子シミュレーションは経験的な結晶構造、物性に従って原子間ポテンシャルと決定する必要があることから、計算機シミュレーションの限界についても明らかにした。

第3章では、 MnO_2 添加が $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) の圧電特性に及ぼす影響を結晶構造、Mn イオンの価数の観点から調べた。その結果、 MnO_2 添加 PZT は高結合・低損失の圧電体であり、従来のソフト圧電体＝高結合・高損失、ハード圧電体＝低結合・低損失といった枠組みでは説明できない圧電体であることがわかった。また、X 線回折、ESR の測定結果から、 MnO_2 添加に伴い PZT の結晶構造が立方晶に近づき、分極反転し易くなり、高結合化すること、また、 MnO_2 添加 PZT には Mn^{4+} と共にアクセプターイオンである Mn^{2+} , Mn^{3+} イオンが存在し、強誘電分域壁の pinning により低損失化することが示唆された。これらの結果から、 MnO_2 添加 PZT の圧電特性が高結合・低損失になるのは Mn イオンの添加による結晶構造変化と、 Mn^{2+} , Mn^{3+} イオンの存在量が通常の空气中焼成によって適度な割合で寄与するためだと結論づけられた。このことはまた、PZT の圧電特性がイオンの価数および結晶構造と非常に密接な関係があることを示した。

第4章では、第3章の結果を受けて、非経験的分子軌道法である DV- $X\alpha$ 法を用いて添加物が結晶構造に与える影響について調べた。その結果、閉殻構造を持つ典型元素イオンを添加した場合、正方晶と立方晶クラスターでの価電子帯の電子軌道エネルギー差から添加物を添加した時の結晶構造変化を評価できることが明らかになった。また、遷移金属イオンを添加した場合には、熱処理雰囲気、あるいは同時添加ドナーの存在によって価数を制御することにより結晶構造を制御できること、その結晶構造変化はアクセプター添加に伴って生成される酸素欠陥により正方晶 PZT が不安定化されることによって起こることが示唆された。

第5章では、従来経験的に計算されていた Tight Binding 法に非経験分子軌道法である DV- $X\alpha$ 法を応用し、非経験的な Tight Binding バンド計算法を提案した。この手法を用いて人工超格子構造のバンド計算に応用した。その結果、DV- $X\alpha$ クラスター計算に基づいた Tight Binding 法により精度の良いバンド計算が非経験的に可能なことが示された。また、 $\text{SrTiO}_3/\text{SrZrO}_3$ 超格子のバンド計算により、[110]および[111]超格子ではバンドキャラクターが直接遷移型の構造を持つこと、人工超格子を組むことによって光学特性を制御できる可能性が示された。また、この非経験的 Tight Binding 法によって人工超格子のような複雑な結晶のバンド構造の計算も可能であることが確かめられた。

第 6 章では、第一原理バンド計算による結晶構造、誘電・圧電特性の計算法を提案した。従来、極めて簡単なモデル、あるいは経験ポテンシャルを用いて計算されていた誘電・圧電特性を第一原理計算から計算することによって、第一原理計算による電子材料の設計の可能性を示した。Wurtzite 型構造を持つ AlN, ZnO について、Hartree-Fock 法によって、結晶構造、誘電・圧電特性が精度良く計算できることが示された。ただし、Mulliken 電荷解析では有効電荷を大きめに見積もる傾向があることが示され、また、分極関数を基底関数に取り入れるかどうか計算結果に大きく影響を与えることが分かった。この問題については ZnO 以上の複雑な結晶については Hartree-Fock 法では限界があり、密度汎関数法などの導入が必要なこと、圧電体のように強くイオンが分極されている系、非等方性の強い系では f 軌道以上の分極関数を考慮する必要があることが示された。

第 7 章では、第一原理バンド計算による原子間ポテンシャルの決定方法を提案した。第一原理計算を従来の分子動力学法などにフィードバックすることにより、分子動力学法の長所を残したまま経験データを必要としないシミュレーションを精度良く行えることを示した。また、静的な第一原理計算によって予測されていた、MgO の高圧下での NaCl 型構造から CsCl 型構造への相転移が分子動力学計算でも予測された。これらの結果から、本手法によって、従来動的な計算が困難であった第一原理計算の限界を克服することができると示された。しかしながら、相転移圧力を低く見積もりすぎており、ポテンシャル決定方法に一層の改良が必要なのも明らかになった。

第 8 章「総括と今後の研究課題」では第 1 章から第 7 章までを総括し、本研究をまとめた。

8-2 今後の課題

本研究では、無機結晶の計算機シミュレーション手法について、経験的手法と非経験的手法の応用について検討し、また、お互いを有機的に連携・融合することで応用可能性を拡げることが可能であることを示した。その過程において、第 2 章においては経験的な原子間ポテンシャルの決定方法に限界があることが指摘され、この点については第 7 章において第一原理的に結晶内の原子間ポテンシャルを決定することが可能であること、このようにして決定したポテンシャルが高い精度で物性を計算できることを示した。また、第 3 章から 4 章において非経験的分子軌道法である DV-X α 法によって結晶内のクラスターの電子状態から結晶構造変化を予測することが可能であることを示したが、一方で複雑な結晶の電子構造の計算には限界があること、また、全エネルギーの計算精度の不足から、結晶構造や誘電物性などの定量的な評価には限界があることが指摘された。この点については第 5 章においてバンド計算手法を開発し、また、第 6 章において第一原理的に結晶構造、誘電・圧電物性の計算が可能であることを示し、解決することが出来た。

本研究において、第一原理的に各種物性を精度よく計算することが可能であることが示されたが、しかしながら、第一原理計算で計算可能な系には、計算機能力から来る限界があり、実用化されているような無機材料においては、第一原理ではなく経験的分子シミュレーションが重要である。このアプローチを非経験的に行うことを第 7 章において提案したが、この手法自体は、MgO のようなほとんどイオン性の結晶のみならず、(a)イオン性と共有性の中間的な結合性を持つ系 (b)非等方性の強い系 についても有効であるかどうかを確認すること、あるいは有効な手法を新たに開発することが必要である。そのためには類似の方法で多体ポテンシャルを決定する方法、shell モデルあるいはより内部自由度の高いポテンシャルモデルでのポテンシャル決定方法など、多くの検討課題が残されている。

更に、本研究では原子・分子レベルでのシミュレーション・解析を対象としたが、実際のセラミックス材料に応用するためには、強誘電性ドメイン、粒界など、 $\sim \mu\text{m}$ の領域でのシミュレーションにフィードバックしていく必要がある。また、分子動力学法以外では基本的に 0K におけるシミュレーションであったが、有限温度での物性評価手法を開発する必要がある。このような手法はたとえば Self-Consistent Einstein(Phonon) Approximation などを用いることで可能となると考えられる。また、

セラミックスでは微量添加物が物性に与える影響が大きいことが示されたが、現状ではこのような効果の解析はクラスター計算によって行われている。しかしながら、クラスター計算の結果は切り出したクラスターモデルに大きく影響されるため、モデルに依存せずに信頼できる計算手法が必要になる。

以上のように、複雑な階層構造をもつセラミックスへの計算機シミュレーションの応用においては、未だ解決すべき課題が多く残されている。

付録 A 計算プログラムの入手先一覧

(1)QCPE

量子化学プログラムに関する私的頒布機関

連絡先:

Mr. Richard W. Counts, Quantum Chemistry Program Exchange, Creative Arts Building 181, Indiana University, Bloomington, IN 47405 USA.

TEL: 001-1-812-855-4784

FAX: 001-1-812-855-5539

E-mail: QCPE@UCS.INDIANA.EDU

主なプログラム

491 BIGGMOLI Gaussian Integrals Package (IBM)

577 CRYSTAL88 An Ab Initio All-Electron LCAO-Hartree-Fock Program for Periodic Systems

544 HOONDO7 Ab Initio HFMO Calculations

525 GAUSSIAN 80 IBM Versoin III (CMS)

315 CNDO/M MO Calculations in the CNDO Approximation with CI

228 MINDO/2 Geometry Optimization Program: SIMPLEX

314 SCFMO PPP-SCF Calculation with CI

77 SCFOPEN Open-Shell SCF-LCAO-MO

606 AMSOL An SCF Program Incorporating Free Energies of Solvation in Water and Alkanes and Semiempirical Charge Models (Version 5.4)

(2)JCPE

豊橋技大の大澤映二先生が発起人となって始まった、日本の QCPE 的組織。

連絡先:

〒113 東京都文京区本駒込 6-25-4 中居ビル 化学情報協会内 日本化学プログラム交換機構 (JCPE)

TEL: 03-5938-3622

FAX: 03-5938-3600

主なプログラム

MM2 分子力学計算

MOPAC6.01 半経験的分子軌道計算

AMPAC2.1 半経験的分子軌道計算

MXDORTO 結晶・非晶質の分子動力学計算

MXDTRICL 結晶・非晶質の分子動力学計算

ORTEP 結晶構造表示 PC9801 用

JAMOL 半経験的分子軌道計算

HONDO7.01 半経験的分子軌道計算

CNDO 半経験的分子軌道計算

OPEC 結晶エネルギー計算

MDMC 分子動力学とモンテカルロ法

(3)Gaussian, Inc.

ab-initio MO 法プログラム Gaussian を扱う。

連絡先:

Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Building 6, Pittsburg, PA 15106, USA.

TEL: 001-1-412-279-6700
FAX: 001-1-412-279-2118
E-mail: 照会 info@gaussian.com, 販売 orders@gaussian.com

Gaussian 94

semi-empirical and Hartree-Fock capabilities
electron correlation effects: Møller-Plesset perturbation theory
Quadratic Configuration Interaction
Coupled Cluster method
Density Functional Theory (DFT)

(4) Technical Utilization Corporation

Allinger の分子力学プログラムの最新版 MM3(94)を扱う。日本では JCPE が窓口

(5) DV-X α 法計算プログラム SCAT

京都大学工学部 足立裕彦先生
DV-X α 研究協会

<ftp://dvxa0.mtl.kyoto-u.ac.jp>

(6) Rietveld 法結晶構造解析プログラム Rietan

科学技術庁無機材質研究所 泉富士夫先生

<ftp://ftp.nirim.go.jp>

(7) Crystal

C. Pisani, R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti
Theoretical Chemistry Group, University of Torino
Dipartimento di Chimica Inorganica, Chimica Fisica e Chimica dei Materiali
Via Giuria, 5-I-10125 Torino, Italy
Fax +(39)(11)6690957
CLRL Daresbury Laboratory
Daresbury, Warrington 4AD- UK WA4

<http://www.ch.unito.it/teorica>

(8) S O F T S H E L L

Huckel Molecular Orbital Calculations Software.
<http://www.softshell.com/Free/HUCKEL/1-Huck.html>
Re_View 3D/4D Molecular Rendering Software.
http://www.softshell.com/Free/REVIEW/Re_View.html

米穀販売店

Mitsubishi Chemical America
<http://www.mcaca.com/>

日本代理店

菱化システム
<http://www.rsi.co.jp/>

(9) CCP5 [O3, p1201, C1]

Collaborative Computational Project No. 5 on Molecular Dynamics, Monte Carlo and Lattice Simulations of Condensed Phases

英国の凝縮系の研究者の協同研究プロジェクト。

アカデミックな利用に対しては無料でライブラリーが配布されている。

SERC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, U. K.

ライブラリーについては[O3, p.120]を参照。

(9)CPC [O3, p120]

Computer Physics Communications Program Library

Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics, Queens's University of Belfast, Belfast BT7 1
NN, Northern Ireland

(10)kSan

Olof Hellman による、原子埋込法(Modified Embedded Atom Method -MEAM-)にも対応した分子動力学シミュレーションプログラム。MacOS 上で動くプログラムが無償公開されています。

<http://marcie.jrhc.go.jp/kSan/kSan.html>

参考文献

[C1] CCP5 News Letter, (Collaborative Computational Project No.5 on Molecular Dynamics, Monte Carlo and Lattice Simulations of Condensed Phases), SERC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, U. K.

[K1] 木原寛 訳: パソコンによる計算化学入門, (丸善, 平成5年)

[K2] Steven E. Koonin 著, 阿部正典, 篠塚勉, 滝川昇 訳: クーニン 計算機物理学, (共立出版, 1992)

[O1]大澤映二: 分析化学ハンドブック (分析化学ハンドブック編集委員編), 化学計算用ソフトウェア(朝倉書店、1992)962-968,

[O2] 小国力 編著, 村田健郎, 三好俊郎, J. J. ドンガラ, 長谷川秀彦 著: 行列計算ソフトウェア WS, スーパーコン, 並列計算機, (丸善, 平成3年)

[O3]大澤映二編、片岡洋右著: 分子動力学法とモンテカルロ法, 講談社サイエンティフィック 計算科学シリーズ(講談社、1994)

[S1] 桜井捷海: 数値計算による量子力学, (裳華房, 1994)

本研究に関連した論文

'Calculation of Crystal Structure, Dielectric and Piezoelectric Properties of Wurtzite-Type Crystals Using Ab-initio Periodic Hartree-Fock Method', Toshio Kamiya, Jpn. J. Appl. Phys., 35[8](1996)in printing

第6章

'Determination of Interatomic Potential by Ab-Initio Periodic Calculation for MgO', Toshio Kamiya, Jpn. J. Appl. Phys., 35[6](1996)3688

第7章

'Calculation of Band Structures for Perovskite-Type Crystals Using Discrete Variational $X\alpha$ Method', Toshio Kamiya, T. Tanaka, T. Tsurumi and M. Daimon, Jpn. J. Appl. Phys., 33(1994)3965-3970

第5章

'Mechanism of Temperature Dependence of Piezoelectric Properties for $Pb(Zr, Ti)O_3$ ', Toshio Kamiya, Ryuichi Mishima, Takaaki Tsurumi, Masaki Daimon and Tetsuhiko Nishimura, Jpn. J. Appl. Phys., 32(1993)4223-4226

第3章

'Quantum calculation of molecular orbitals for PZT solid solutions by DV-Xa cluster method', Toshio Kamiya, Takaaki Tsurumi and Masaki Daimon, 'Computer Aided Innovation of New Materials II', Elsevier(1993)225-228

第4章

'Effects of Manganese Addition on Piezoelectric Properties of $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ ', Toshio Kamiya, Toshimasa Suzuki, Takaaki Tsurumi and Masaki Daimon, Jpn. J. Appl. Phys., 31(1992)3058-3060

第3章

「強誘電性ペロブスカイト酸化物の材料設計と計算機シミュレーション」、神谷利夫・鶴見敬章、セラミックスデータブック1993(工業製品技術協会刊), (1993)44-47

第1章-8章

「ペロブスカイト強誘電体物性のシミュレーション」、鶴見敬章・神谷利夫、セラミックス(日本セラミックス協会刊), 27(1992)707-712

第1章-8章

英文要旨 -Summary of this thesis-

In Chapter 1, the necessity of this work is described with present problems in the application of computer simulation methods to inorganic materials research. Author proposes and develops methods which can calculate properties such as dielectric and piezoelectric constants for inorganic crystals, especially for them with complex structures, in this thesis work.

Chapter 2 describes a method to calculate a dielectric constant of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT) based on lattice dynamics method using empirically determined interatomic potentials. Using this method, it is clarified that the softening of a certain TO phonon mode makes a dielectric constant of PZT increase around morphotropic phase boundary and the freeze of the softening phonon mode induces the crystal structure change from tetragonal to rhombohedral one.

In Chapter 3, the effects of MnO_2 addition is experimentally investigated for piezoelectric properties of PZT. It is found that the piezoelectric properties become 'soft' with the decrease in the axis c/a ratio. Furthermore, the decrease in valency of Mn ion makes the piezoelectric properties 'hard'.

In Chapter 4, a method to predict structure change of PZT due to impurity addition is proposed based on a non-empirical molecular orbital method. It is found that the change of the c/a ratio can be estimated using ΔE value which is the related value to the energy difference between impurity clusters having cubic and tetragonal structures.

In Chapter 5, a method to calculate band structure of inorganic crystals having complex structures is developed by combining discrete variational- $X\alpha$ method with tight-binding method. Using this method, the origin of the difference in electronic structures between SrTiO_3 and BaTiO_3 is discussed. Furthermore, it is confirmed that the band structure can be designed by controlling the structure of $\text{SrTiO}_3/\text{SrZrO}_3$ superlattice.

In Chapter 6, methods to calculate the dielectric and piezoelectric properties based on *ab-initio* method are proposed and applied to AlN and ZnO. It is found that these properties can be calculated with good precision by this method.

In Chapter 7, interatomic potentials are determined based on *ab-initio* periodic calculation and applied to molecular dynamics (MD) simulations for MgO crystal. The obtained interatomic potential well reproduces crystal structure, dielectric constant and other properties. It is confirmed that the present method has ability to perform non-empirical molecular simulations such as the MD method.

Chapter 8 is the summary of this thesis work. The considerable results and conclusion in this work are organized and remained problems are referred.

謝 辞

本研究は、東京工業大学 工学部 無機材料工学科 大門・鶴見・坂井研究室で行われたものであり、研究の全期間を通して終始適切なご指導を賜りました大門正機教授、鶴見敬章助教授、坂井悦郎助教授に心から感謝いたします。また、大場陽子助手には、誘電体合成を始めとして、様々な御助言を頂きました。また、私が修士課程に入学した時に帝京科学大学(当時 西東京科学大学)に移られてしまわれましたが、帝京科学大学工学部教授 浅賀喜与志先生、同教授 林剛先生には、研究室に入ったばかりの私を親身に研究指導してくださいました。感謝しております。

本論文を審査するにあたって並々ならぬ時間と労力を費やしていただいた福長脩教授、理学部地球・惑星科学科教授 河村雄行先生、総合理工学研究科電子化学専攻教授 清水勇先生に心から感謝いたします。

応用セラミックス研究所教授 川副博先生、東京大学生産技術研究所教授 山本良一先生の学生時代の講義、およびその後の議論は本研究課題を選択するきっかけの一つとなりました。

科学技術庁無機材質研究所 田中順三先生、株式会社野村総合研究所 大森郷志さん(当時 早稲田大学工学部大学院理工学研究科)には、共同研究を通じて DV- $X\alpha$ 法を始めとした分子軌道計算について有益な議論、ご提言を頂きました。

科学技術庁無機材質研究所 泉富士夫先生は、粉末 X 線回折による Rietveld 解析プログラムの使用をはじめ、様々な議論に快く付き合ってくださいました。

通商産業省工業技術院大阪工業技術研究所 香山正憲先生には共役勾配法などについて有益な御助言・資料を頂きました。

防衛大学教授 五十嵐秀二先生には $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ セラミックスの合成法など、有益なアドバイスを頂きました。

神奈川工科大学教授 井川博行先生には誘電体および、 BaTiO_3 などの強誘電体の特性について、非常に有意義な議論、提言を頂きました。

大韓民国明知大学 李卿喜先生には、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 圧電体について貴重な御助言を頂きました。

京都大学工学部教授 足立裕彦先生には DV- $X\alpha$ 法プログラムの使用を快諾していただきました。東京大学理学部講師 井本英夫先生には、対称性データ作製プログラムの使用を許可していただきました。東京工業大学理学部化学科教授 海津洋行先生、同化学科助手 関根理香さんには、私が何も分からない時に、DV- $X\alpha$ 法の使用法を親切に教えていただきました。また、京都大学工学部助教授 河合潤先生、助手 田中功さん、無機材質研究所 山本雄一さんを始めといたしまして、たくさんの方に DV- $X\alpha$ 法について、有意義な議論につきあっていただきました。

トリノ大学 Prof. Pisani, Dr. Roetti 両氏には Crystal88 プログラムを公開していただき、また、トリノ大学を訪問した際には快く応対してくださり、有意義な御助言を頂きました。

篠崎和夫助教授は、 AlN 文献を始めとして、有意義な情報を教えてくださり、また、様々な議論にも快く付き合ってくださいました。

工学部研究協力課助手 脇谷尚樹さんには鉛系強誘電体について、有益な議論・提言を頂きました。

大橋直樹助手、矢野哲司助手、応用セラミックス研究所助手 亀島欣一さん、福富路子事務官には、研究上の議論はもちろん、公私にわたりいろいろとお世話になりました。

ここには挙げきれませんでしたが、無機材料工学科職員の皆様にはことあるごとに研究の相談にのっていただき、有意義なアドバイスを頂きました。また、事務職員の皆様にも、陰ながらご助力頂いたことに感謝しております。

矢野哲司助手、開発システム工学科助手 高橋邦夫さん、金属工学科助手 菅原昭さん、同 芳賀由美子さん、有機材料工学科助手 塩谷正俊さんには私が助手になって間もない頃から、XPS, Auger 装置の管理・測定などについて助けていただき、また、有意義な議論・提言を頂きました。

分子科学研究所 植田尚之さんには東京工業大学在学中に tight-binding 法について教えていただき、また、以後も貴重な御助言を頂きました。

松山勝美技官には実験装置の作製にあたり並々ならぬ労力を費やしていただきました。

宇部興産株式会社の福田晃一さん、坂田信一さん、中安哲夫さんとは、計算機シミュレーション全般にわたり、有意義な議論をさせていただきました。

京セラ株式会社 サガラ D. A.さんとは幅広く計算機シミュレーション手法について議論に付き合っていました。

旭化成の西村さんには、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ の研究にあたり、資料・試料を提供していただきました。

電気化学工業株式会社 高城東一さん、和田徹也さん、戸倉和志さん、引馬尚子さん、TDK 株式会社 淀川正忠さん、池田さん、日本ガイシ株式会社の小田切正さん、水野敬広さん、他の皆様には、研究全般を通していろいろと御助力いただきました。

私は学部4年次に大門研究室に配属になり、研究人生が始まりました。当時の先輩諸氏 周興山先生、小西和夫さん、寺島勲さん、鄭然植さん、池尾陽作さん、市川孝一さん、近藤高功さん、田中哲也さん、下村克彦さん、西一洋さんには研究室に入ったばかりでなにも分からなかった私を親切にご指導して下さいました。同期の石倉威文さん、加藤秀夫さん、夏目諭さん、川裕司さん、小倉隆彦さん、菊池尊行さんは共に研究室生活を送り、議論し、また、論文提出直前にはいっしょに徹夜をしました。また、助手に就任した後も多くの学生さん(在学当時)には、卒業論文、修士論文を通じて苦労しながらも、新しい発見、研究成果をあげる喜びを分かち合うことが出来たことを嬉しく思っています。特に分子動力学シミュレーションでの誘電特性計算をされた副島康志さん、鉛系誘電体の単結晶合成を試みた松笠治彦さん、丹羽隆史さん、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ の圧電特性について精力的に研究された鈴木利昌さん、三島隆一さん、非経験分子軌道法による tight-binding バンド計算法を共に開発してくれた田中丈士さんに感謝しております。そして、人の移り変わりの激しい研究室生活で、短い期間ながらも楽しく有意義な生活を送ることができたのは、研究も遊びもともにしてきた大門研究室のメンバー諸氏のおかげです。田中秀弘さん、林宗寿さん、平野義信さん、八柳晃さん、石田秀朗さん、金宗熙さん、野口康成さん、真崎克彦さん、吉岡一弘さん、Gong Tianlin さん、李承揆さん、張雄先生、李昇憲先生、二階堂泰之さん、中村明則さん、盛岡実さん、荻部創さん、力徳達雄さん、滝川浩史さん、金尚奎さん、海野浩志さん、平野秀行さん、保坂憲一さん、矢嶋康次さん、田口尚さん、土屋龍太さん、細川佳史さん、松井陽二さん、熊谷祥さん、有田幸司さん、星野清一さん、宮内雅浩さん、狩野和弘君、石塚淳一さん、伊藤巧さん、曾我部崇享さん、西康二郎さん、李承揆さん、田中智さん、岩永大介さん、貴志元晴さん、二戸信和さん、柳沢太一さん、渡辺朋泰さん、Kang Jin Kyu さん、熊田哲也さん、鈴木研志さん、武重竜男さん、張 さん、藤ノ木常孝さん、和瀬田芳正さん、渡辺賢三さん、有り難うございました。

ここに書くことはできませんでしたが、他にも大勢の方々に御世話になりました。

以上の方々に心から感謝し、ここに御礼申し上げます。

平成8年12月

神谷利夫