

第一原理材料シミュレーション技術

諏訪 雄二
Suwa Yuji

岡本 政邦
Okamoto Masakuni

濱田 智之
Hamada Tomoyuki

第一原理材料シミュレーション技術は、物質の電子状態を高精度に解析し、機能性材料の開発を先導・支援する技術である。電子状態の正確な把握は、材料の機能発現メカニズムを理解し、性能向上を図るうえで重要な基礎になる。また、未知の物質の機能予測により、理論的な材料設計を行うこともできる。

この技術を用いて現在行っている、光・電子融合素子用ゲルマニウム光源の効率予測、高温動作可能な磁石材料を設計するためのキュリー温度予測技術の開発、標準的手法での解析が困難な強相関系材料の高効率解析技術の開発の3つの取り組みについて紹介する。

1. はじめに

材料は日立のイノベーションを支える重要な要素技術の一つである。新材料の開発は容易ではないが、さまざまな製品やサービスの基本パーツであるため、その性能が向上した場合や、新機能がもたらされたりした場合のインパクトは大きい。

材料の機能を高めようとする研究では、その機能（物性）が発現する基本的なメカニズムを理解したうえで進めることが重要である。最先端の開発では、物質の新しさゆえに従来の理解が当てはまらない場合も多く、その部分にこそ高性能化への鍵がある。

新物質を理解するには、まずその電子状態を知ることが重要である。物質の性質のほとんどは電子のふるまいによって決まる。金属、半導体、絶縁体といった電気的な性質はもちろん、融点、沸点、弾性率、化学的反応性などの特徴、発光や磁性などの機能も電子状態を基に説明することができる。

この電子状態を知るためには、第一原理計算（シミュレーション）が欠かせない。これは、電子状態を量子力学の原理（第一原理）のみに基づいて計算し、実験結果から導かれる経験的パラメータを使用しない方法のことを言う。電子状態は、原子の種類とその配置のみから計算される。必要であれば、原子の配置自体もエネルギー最小という条件から求めることができる。経験的パラメータを使用

しなくても実験と一致する結果が得られる手法であるため、まだ存在しない未知の物質に対する計算結果にも一定の信頼を置くことができる。このため、第一原理計算は既存の材料を理解するだけでなく、未知の材料の物性を実験に先立って予測し、有望な材料候補を絞り込んだり、最適な組成を予測したりなど、理論的材料設計を行う手段としても有用である。

第一原理計算と呼べる手法の幅は広いが、中でも電子密度分布の算出を基礎とする密度汎関数法（DFT：Density Functional Theory）が、速度と精度の高さからよく使われている。第一原理計算と言えばDFTを意味する場合も多い。ここでは、このDFTをベースにした研究について議論する。

上述のように有用な第一原理計算技術であるが、速度が速い部類のDFTであってもまだ計算コストは高く、原子数の多い計算モデルには適用が難しいという問題があった。このため、大きな計算モデルを必要とする系には適用できないことや、無理に小さなモデルで計算をして精度を下げてしまうことがあった。しかし、計算機の実力は10年でおおよそ1,000倍というペースで高速化を続けており¹⁾、10年前や20年前と比べると今でははるかに高速になった。また、並列度を増す計算機アーキテクチャに対応するための計算アルゴリズムの改良も進み、現在では計算可能なモデルのサイズもかなり拡大した。このため、扱うこと

ができる計算対象は大きく広がっており、材料研究における第一原理シミュレーションの役割はますます大きくなっている。

日立製作所中央研究所基礎研究部では第一原理シミュレーションを磁石材料、リチウム電池材料、発光材料、熱電変換材料、触媒材料、高分子材料などのさまざまな対象に適用して研究を行っている。それぞれの研究において、新しい知見は計算モデルの新しさや計算手法の新しさからもたらされるため、われわれは常に計算技術の改良・拡張を行って計算対象を拡大し、高精度化を試みながら研究を進めている。

本稿では、これらの研究の中から、発光材料、磁石材料、強相関系材料についての研究例を紹介する。

2. ゲルマニウム発光素子の効率予測

シリコンデバイスの高性能化・省電力化の方法の一つとして、光配線の利用が望まれている。それを低コストで実現するためには、シリコン基板上に光源をモノリシック集積した光・電子融合素子を作ることが理想である。しかし、光源の材料としてよく知られるIII-V族化合物半導体は、シリコンチップを作成する工程に容易には組み込むことができない。IV族のゲルマニウムであればシリコンプロセスと親和性が高いが、発光効率が低いという欠点がある。ここでは、この欠点を克服し、ゲルマニウムを新しい光源材料として実用化するという取り組みの中で行っている、ゲルマニウムの発光効率の予測について紹介する。

ゲルマニウムはもともと間接遷移半導体である(図1参照)。電流を注入すると伝導帯最下部に電子がたまり、価

電子帯最上部に正孔がたまる。伝導帯電子の真下の価電子帯準位に空きがある(正孔がいる)と、光を出してそこに落下(直接遷移)することができる。通常のゲルマニウムでは正孔は Γ 点にたまり、電子はL点にたまる。そのため、このような直接遷移は起こらず、格子振動を利用した頻度の低い間接遷移でしか発光しないため効率が低い。しかし、引っ張りひずみを加えると電子状態が変化し、 Γ 点に電子がたまりやすくなることや、高濃度なn型ドーピングで大量の電子を注入することにより、L点だけでなく Γ 点へも電子注入が可能になることが知られている²⁾。これらの効果については、簡単な定性的予測はあっても定量的な予測はなされていない。実験による取り組みではまだ十分な発光効率が得られていないため、ひずみやドーピングをどこまで行えばよいかという材料設計に向け、第一原理計算による発光効率の予測を試みた。

2.1 発光効率の計算

計算はDFTに基づき、平面波基底で波動関数を記述するとともに、内殻軌道の電子と原子核をまとめてイオンコアとして扱う擬ポテンシャル法を用い、交換相関項にハイブリッド汎関数³⁾を選択して行っている。

ゲルマニウムの Γ 点での波動関数を図2の上段に示す。青と白の曲面が価電子帯および伝導帯の波動関数の等値面

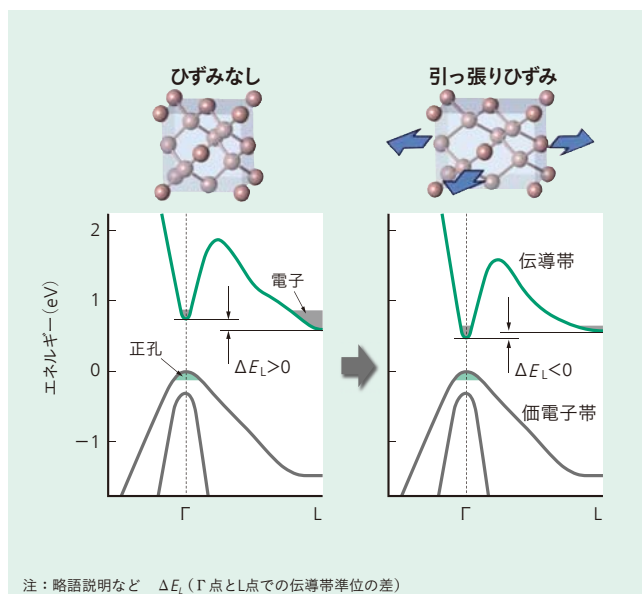


図1 | ひずみによるゲルマニウムのバンド構造の変化

ひずみなしでは伝導帯の最低点はL点にあって間接遷移半導体であるが、大きなひずみを加えると Γ 点が最低点となり、直接遷移半導体となる。

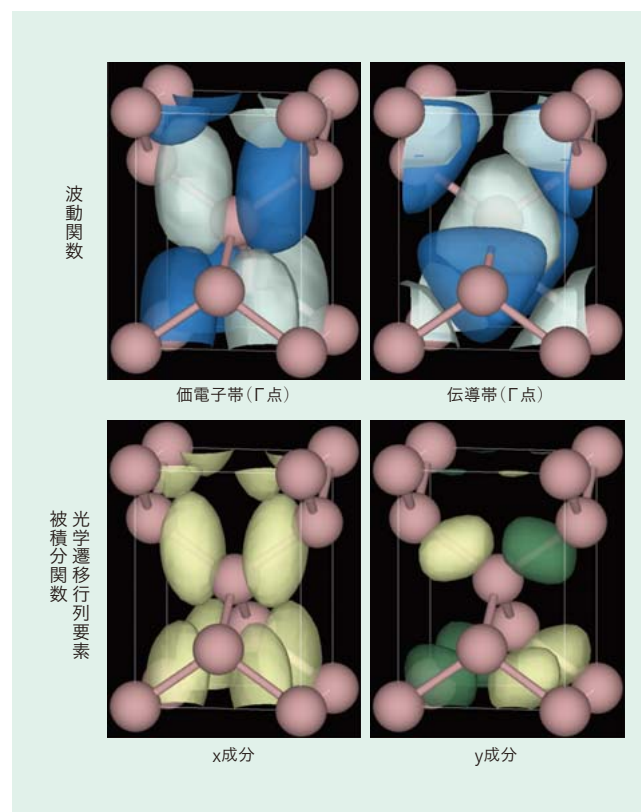


図2 | ゲルマニウムの波動関数と光学遷移行列要素の計算

等値面の2種類の色は符号の違いを表す。価電子帯と伝導体の波動関数から計算した光学遷移行列要素が大きいほど発光効率が高い。

であり、色の違いが符号の違いを表している。発光の効率を知るためには、この2つの準位の間での光学遷移の起こりやすさを計算しなければならない。そのためには光学遷移行列要素、すなわち片方の波動関数に x , y , z いずれかの偏微分演算子を作用させ、もう片方の波動関数をかけて積分するという手順で積分値を得なければならない。

この被積分関数の分布を同図の下段に示す。色の違いが符号の違いを表すため、空間積分を実行した後、 x 成分は有限の数値が残る一方、 y 成分は正負の寄与がキャンセルして0になることが分かる。この2状態間の遷移では、 x 方向に沿った偏光の発光だけが可能であることを示している。遷移可能な準位のすべての組み合わせでこのような計算を行い、電子／正孔の占有確率を考慮して集計することで、発光効率を求めることができる。

なお、平面波基底の擬ポテンシャルを用いた計算では、光学遷移行列要素を求めた際に内殻付近からの寄与に誤差が大きく含まれるという問題があるが、内殻修復項⁴⁾の計算を導入することによって精度を確保した⁵⁾。

2.2 ひずみゲルマニウムの発光効率予測

ゲルマニウムの発光効率を大きく左右する要素には、注入された電子密度、正孔密度、ひずみ、結晶の欠陥密度、温度などがある。前者2つをパラメータとして、欠陥のない理想的なゲルマニウム結晶の室温 (300 K) での光学利得を計算した結果を図3に示す。

光・電子融合素子用の光源として十分な光量を得るためには、レーザー発振を実現することが重要な課題だが、そのためにはまず、発光材料の光学利得が正の値を持つ必要

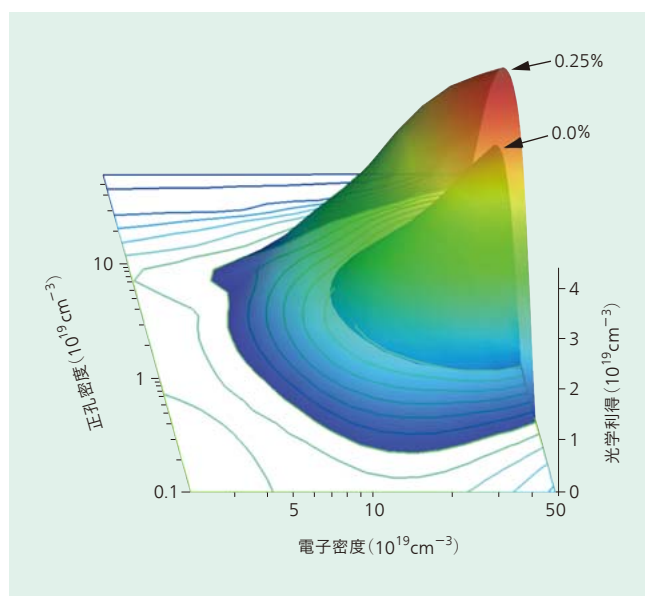


図3 光学利得の計算結果

ひずみなし (0.0%) の場合と、(001) 面に平行な2軸性ひずみが0.25% の場合を示す。色付きの曲面が描かれていない領域では利得は負の値となる。

がある。発光効率から光吸収による損失を差し引いた正味の利得が正となる波長がもしあれば、その波長での発振が可能である。同図はひずみなしと (001) 面に平行な2軸性引っ張りひずみ0.25% の場合の正味の利得の計算値であり、曲面の高さが0以上の利得の値を表している。曲面が描かれていない領域は利得が負である。この図から、ひずみ加わることによってより小さな電子密度・正孔密度でも0以上の利得が得られること、また、同じキャリア (電子・正孔) 密度であればより大きな利得が得られることが分かる。さらに、この曲面の描かれた位置から、最低限必要な電子密度の大きさは、最低限必要な正孔密度よりも常にはるかに大きいことが分かる。これは注入電子がL点の周りを満たしたうえでないと Γ 点に注入されないことを反映している。

図1に示したような Γ 点とL点の準位の逆転は1.5% 程度の大きなひずみでないと起こらないが、図3から、比較的容易に実現できる0.25% のひずみでも、2つの準位の差が縮まることによって利得の向上効果が現れることが分かる。ひずみなしでも正の利得の領域は存在しているが、実現が難しい 10^{20} cm^{-3} 程度の高い電子密度が必要であるため、ひずみの助けを借りて必要な密度を下げたほうが実現の可能性が高い。

上述の内容は室温での利得の計算であるが、実際の素子では電流注入による発熱で温度が上昇する。そのようなときの利得の変化を知るため、複数の温度で利得を計算した結果を図4に示す。図3と同じ0.25% のひずみがあり、あらかじめn型ドーピングによって $4.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の電子注入が行われているゲルマニウム結晶に対し、電子・正孔同

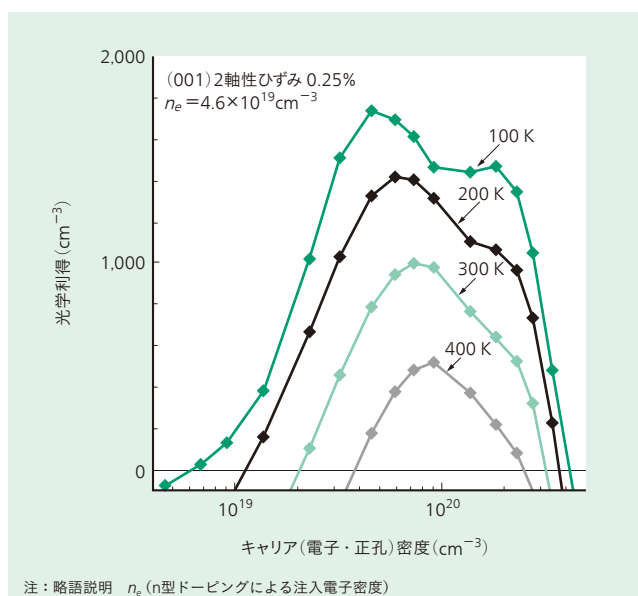


図4 光学利得の温度依存性

室温から100°C程度上昇してもレーザー発振が可能な領域が存在する。冷却を行うと発振の条件は大幅に緩和する。

数のキャリア注入（電流注入）を行った場合の利得を表している。図4から、温度が100℃上昇したとしても（400 Kでも）、利得は減るが正の値が得られる領域が十分に存在することが分かる。また、温度を下げれば利得のある領域は大きくなるため、レーザー発振の実験的確認のためには、冷却を行うことも有効な手段であると確かめられた。

ここまでの計算結果では、利得を得るためには 10^{19}cm^{-3} のオーダーのキャリア注入が必要であるが、このレベルのキャリア密度を実現することは簡単ではない。素子作成ではどうしても少数の欠陥が生じて結晶性が下がり、欠陥は注入キャリアの寿命を短くしてキャリア密度の上昇を妨げる。発光効率を上げるためのひずみの導入やドーピングは欠陥を増やす原因となるため、過剰に行うと逆に発光効率を下げる結果となる。利得を得るという目的のために、ひずみ、ドーピング、結晶性の三者が最適なバランスとなる目標地点を示す理論的材料設計が今後の課題である。

3. 磁石のキュリー温度の第一原理解析

われわれの身近にあるハイブリッド車（HEV：Hybrid Electric Vehicle）、エアコン圧縮機、ハードディスク装置などは、高性能磁石に支えられた製品である。現在、強力磁石の主流はネオジム磁石（ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ）であるが、熱特性が悪いため希土元素であるディスプロシウム（Dy）の添加が必須となっている。ところが2010年に突如Dyの調達に大きな不安が広がった。このような背景の下で希土元素を用いない高性能新磁石の開発が望まれている。ポイントは製品の動作温度において十分な磁石性能が得られることである。例えば、HEVの動作温度は典型的には約200℃（=473 K）以上となる。有限温度の磁石特性を決める鍵となるのがキュリー温度であり、動作温度より十分高くなければならない。ここでは、われわれが開発したキュリー温度を理論的に予測する技術について述べる。

3.1 キュリー温度

磁石を構成する鉄（Fe）などの磁性原子は、電子による磁気モーメント（スピン）を有し、これらが三次元的な結晶格子を構成している。その概念を図5に示す。各スピンは量子力学的な相互作用をするため、低温では向きをそろえて磁化が発生し磁石となる（強磁性状態）。一方、高温では向きが不揃いになって磁化がゼロとなる（常磁性状態）。その境目を与える温度がキュリー温度 T_c （Curie Temperature）である。

3.2 計算方法

キュリー温度の理論計算はハイゼンベルグ模型を用いて

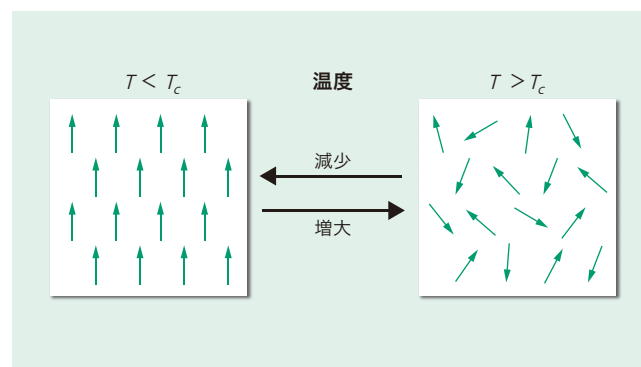


図5 | キュリー温度の概念図

磁石では磁性原子の磁気モーメント（スピン）が格子を成している。これらのスピンの向きは温度が低いと同じ方向（強磁性状態）となり（左）、温度が高いと不揃い（常磁性状態）になる（右）。その境目にあたる温度がキュリー温度 T_c と呼ばれている。

行う。この模型では系のエネルギーを記述するハミルトニアン H を次の式で表す。

$$H = -\sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_i \mathbf{h} \cdot \mathbf{S}_i \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{S}_i$, $\mathbf{S}_j$ は i , j サイトのスピン（三次元ベクトル）であり、それらの相互作用の強さを決めるのが交換積分 J_{ij} である。この手法の要となる J_{ij} は、第一原理的に高精度に計算することができる。具体的には、 i , j サイトのスピンのみを θ だけ回転したときのエネルギー変化から J_{ij} を決めるというLiechtensteinの方法⁶⁾を用いる。ここでは第一原理計算（DFT）コードAkaiKKR⁷⁾を用いて J_{ij} の計算を行った。ハミルトニアンが決まると、有限温度のスピンの状態は統計力学の分配関数 Z から求めることができる。

$$Z = \sum_{\{\mathbf{S}_i\}} e^{-H/k_B T} \quad (2)$$

分配関数の計算は近似計算にならざるを得ないが、最も精度の高いモンテカルロ法を採用した。なお、スピンの平均値を利用して計算負荷を小さくした、いわゆる平均場近似も試したが、スピンゆらぎの効果が考慮されてないため T_c が約200 K～300 Kの過大評価となって実用的ではなかった。

モンテカルロ計算では、ユニットセルを $L_x \times L_y \times L_z (=N)$ 倍に広げた三次元格子に対し、格子点上の各スピンの向きを乱数を用いて確率的に変動させる（図6参照）。格子のサイズ（ L_x , L_y , L_z ）が大きければ大きいほど現実の系に近い。モンテカルロ法は他のどの近似よりも正しい分配関数を与えるが、そこから直接 T_c を計算するというアプローチでは、現実に近い十分に大きな格子サイズで計算を行う必要があり、それは計算負荷が大きく難しいという問題がある。そこで、4次キュムラントという量を計算する手法を用いることでこの格子サイズの問題を解決した。

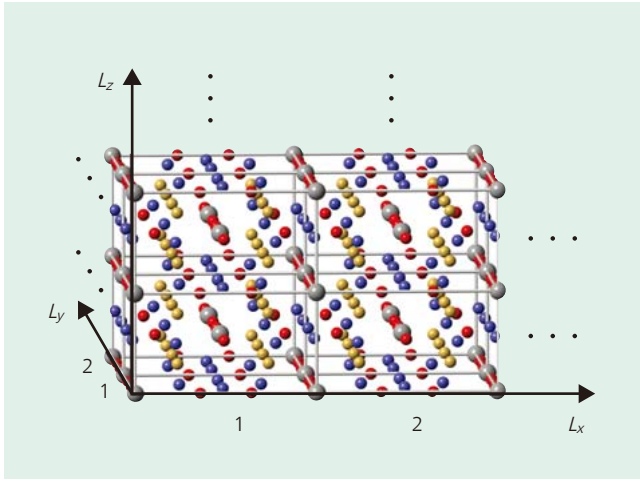


図6 結晶のモデル

実際の計算はユニットセル（図は正方晶YFe₁₂）を単位として三次元的にL_x×L_y×L_z倍に広げた格子で行う。理論的には格子サイズ（L_x, L_y, L_z）が無限大のとき正しい結果となる。

3.3 格子サイズの問題の克服

4次キュムラント U_L は次のように定義される。

$$U_L = 1 - \frac{\langle M_z^4 \rangle}{3\langle M_z^2 \rangle^2} \quad (3)$$

ここで、格子サイズは $L_x = L_y = L_z (=L)$ として扱う。 U_L は z 方向の磁化変数 $M_z (= \sum_i S_{zi} / N)$ が平均値ゼロ ($\langle M_z \rangle = 0$) のガウス分布に従うとき、ゼロになる性質がある。この条件は系がキュリー温度を超えた場合に実現する。さらに、 U_L はキュリー温度において格子サイズ依存性がないという特長も有する。例えば正方晶YFe₁₂の計算結果（図7参照）によれば、 L の増大により、 U_L は温度に依存して $\frac{2}{3}$, 0.38, 0のいずれかの値（固定点 U^* ）に収束

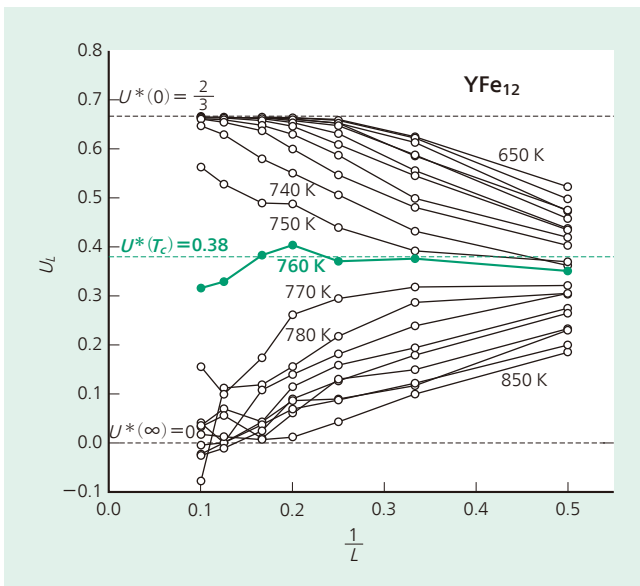


図7 4次キュムラントの格子サイズ依存性

4次キュムラント U_L は格子サイズ L が大きくなると（図の左方向）、温度によって0, 0.38, $\frac{2}{3}$ のいずれかの固定点 (U^*) に収束する。 $U^*=0.38$ を与える温度では L 依存性がないことが分かる。この性質を用いてキュリー温度 ($T_c=760$ K) が高精度に得られる。

する。このうち、 $\frac{2}{3}$ は温度 $T=0$ での強磁性状態、0は $T=\infty$ での常磁性状態に対応する。そして、0.38はキュリー温度の場合に対応し、このとき U_L は確かに L にほとんど依存しない。キュリー温度におけるスピン状態の記述は難しいが、例えば全スピンの大きさが一定かつ向きをそろえてランダムに回転する状態とすれば、 $U^*=\frac{2}{3}=0.4$ と計算される。この状態に短距離相関の状態が加わることで U^* が少し下がり、 $U^*=0.38$ になったものと考えられる。これらの3つの固定点は、繰り込み群の観点により、磁化変数 M_z の相関長 ξ と格子サイズ L の大小関係から一般的に説明される⁸⁾。われわれは、この特長を利用して比較的小さい格子サイズにおいて高精度なキュリー温度の計算を可能にした。

3.4 典型的な磁石での検証

今回開発した技術を用いて強磁性材料bcc-Fe, bcc-Co, fcc-Ni, YFe₁₂, Y₂Fe₁₇, Y₂Fe₁₇N₃のキュリー温度を計算した。この計算値を縦軸に、実験値を横軸にとってプロットしたものを図8に示す。点線上に乗れば計算値が実験値に一致したことになる。単純構造のbcc-Fe, bcc-Coの計算は実験に完全に一致した。複雑構造のYFe₁₂, Y₂Fe₁₇, Y₂Fe₁₇N₃では少し過大評価となったが、大小関係の傾向は実験と一致した。Niは過小評価となったが、これはNiの磁気モーメントが小さいためハイゼンベルグ模型での近似がよくないと説明される。計算結果は実用レベルで実験値を再現し、この技術により未知の新材料のキュリー温度を第一原理から予測することが可能になった。この技術は稀少元素を用いない次世代新磁石の開発に有効である。

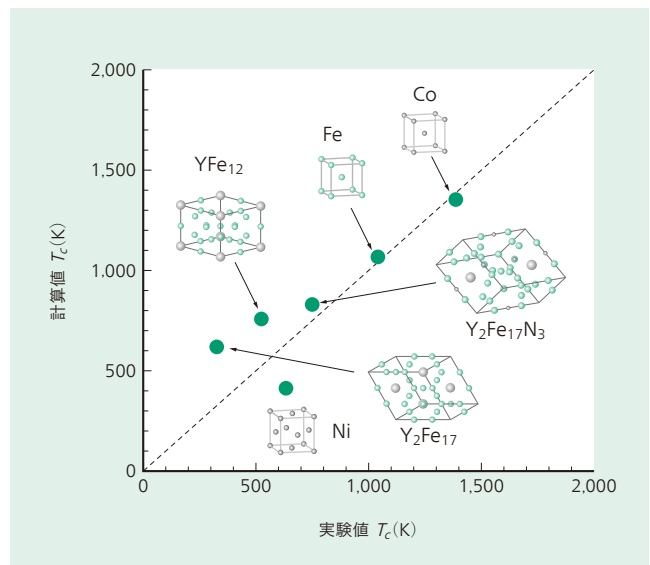


図8 典型的な磁石のキュリー温度

この手法によって計算された強磁性材料のキュリー温度（縦軸）を実験値（横軸）に対してプロットした。複雑な構造（YFe₁₂, Y₂Fe₁₇, Y₂Fe₁₇N₃）に対してモンテカルロ計算は実験との一致がよい。

4. 強相関系材料のDFT+U法による解析

DFT法はほとんどの材料の電子状態解析に有効であることが知られているが、この方法が適用できない一連の物質群が存在する。強相関電子系と呼ばれる局在電子を有する物質群である。強相関電子系の例としては、前章で取り上げた磁石のほか、リチウムイオン電池の正極材料、高温超電導体、金属酸化物、触媒などが挙げられる。これらの物質は、社会インフラシステムを支える重要な材料であり、強相関電子系の電子状態解析は、インフラ材料研究の主要課題となっている。

DFT法は、電子間の相互作用がない仮想的な系の電子状態を基に、相互作用を含めた真の電子状態を解析する。このため、DFT法は自由電子的な性質を持つ半導体や金属の電子状態の解析に適しているが、局在化した電子を有する強相関電子系の電子状態解析にはあまり適さない。DFT法のこのような問題を解決する方法がDFT+U法^{9), 10)}である。DFT+U法の概念を図9に示す。

強相関電子系の電子は、非局在性が強い s, p 電子（原子の s, p 軌道成分を持つ）と局在性が強い d, f 電子（ d, f 軌道成分を持つ）に分けることができる。DFT+U法では、 s, p 電子をDFT法により、 d, f 電子をオンサイト（同一原子上）の電子間相互作用のみ考慮する近似的ハートリーフック波動関数法によって取り扱う。異なる原子間の電子間相互作用は無視する。DFT+U法では、 d, f 電子の電子間相互作用を最初から考慮に入れて取り扱うため、その局在性を正しく取り扱うことができ、強相関電子系の電子状態を正しく記述することができる。

4.1 U_{eff} 値の理論的決定

DFT+U法では、局在電子間のオンサイト相互作用として有効相互作用パラメータ U_{eff} を用いる。 U_{eff} は、電子間のクーロン相互作用パラメータ U と交換相互作用パラメータ J の差として与えられる（ $U_{\text{eff}} = U - J$ ）。 U_{eff} の値は通

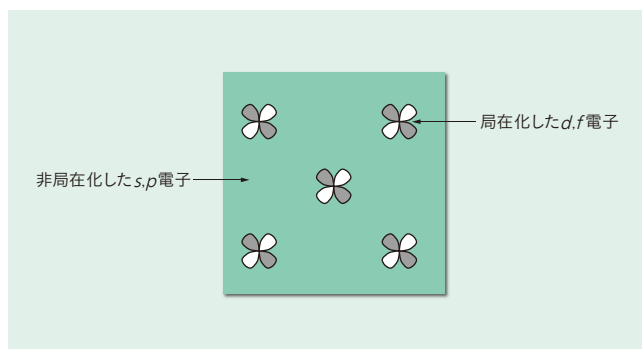


図9 DFT+U法の概念図

強相関電子系は、非局在化した s, p 電子と局在化した d, f 電子から成る。DFT (Density Functional Theory) +U法では、 s, p 電子をDFT法により、 d, f 電子にはオンサイトエネルギーを導入して取り扱う。

常は経験的に決定され、5 eV程度の値が用いられることが多い。しかし、経験的な U_{eff} 値を用いるということは第一原理計算からの逸脱を意味しており、信頼性の一部が損なわれるため望ましくない。

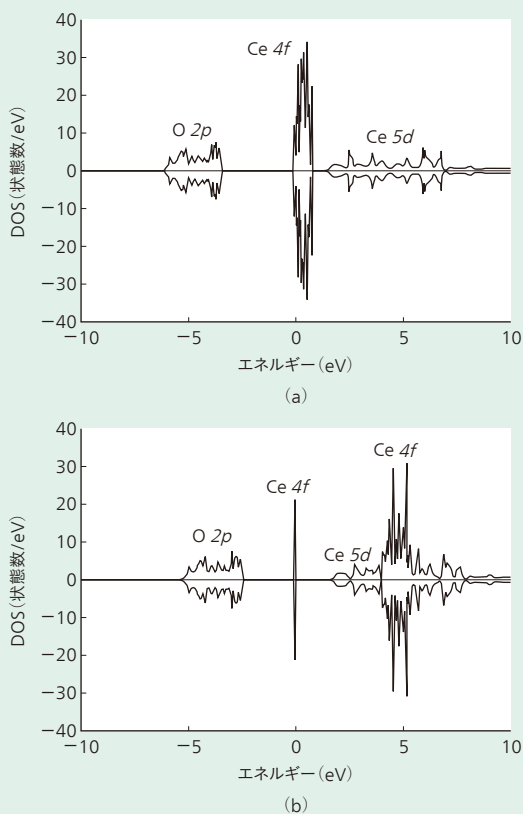
そこでわれわれは、 U_{eff} を理論的に計算することにより、第一原理的なDFT+U計算を行うことを試みている。 U_{eff} 値を理論的に計算する手段としては、制限DFT法^{11), 12)}が知られている。制限DFT法では、強相関電子系の局在電子数を変化させてDFT計算を行い、エネルギーの局在電子数に関する2階微分を計算して U 値を求める。この方法は、局在電子数を変化させて電子状態計算を行うことが容易なLMTO (Linearized Muffin Tin Orbital) 法を使って行われているが、計算精度がより高い擬ポテンシャル法では行われていない。これは、擬ポテンシャル法では局在電子数を変化させて電子状態を計算することが困難なためである。われわれはこの問題を克服し、擬ポテンシャル法に基づくDFT+U法において U_{eff} 値を理論的に計算する技術を開発した¹³⁾。この方法は、 U_{eff} 値を0 eV付近で微小に変化させてDFT+U計算を行い、得られた局在電子数とエネルギーの変化からエネルギーの局在電子数に関する2次微分係数を求め、 U 値を算出するものである。 J 値は U 値の $\frac{1}{10}$ と近似的に計算できるため¹¹⁾、これにより $U_{\text{eff}} = U - J$ を決定できる。このようにして決定された U_{eff} 値は経験的パラメータを含まないため、第一原理的にDFT+U計算を行うことができる。

4.2 反強磁性 Ce_2O_3 および Nd_2O_3 の電子状態計算

第一原理DFT+U法の適用例として Ce_2O_3 および Nd_2O_3 の計算をここで紹介する。

Ce_2O_3 は排気ガス浄化用触媒の材料であり、 Nd_2O_3 はネオジム磁石の結晶粒界に存在してその保磁力に影響を与えている可能性のある物質である。これらは両方とも六方晶構造を持ち、それぞれCeおよびNd上に局在化した $4f$ 電子を有する強相関電子系である。 $4f$ 電子に対する U_{eff} 値を前節の方法によりそれぞれ決定し、電子状態をDFT+U法により計算した。Ceに対する U_{eff} 値は8.99 eV、Ndに対する U_{eff} 値は8.17 eVである。これらの U_{eff} 値は経験値5 eVより大きい。DFT部分の計算法としては交換相関項に一般化勾配近似 (GGA: Generalized Gradient Approximation) を選択している。また、磁性状態は反強磁性状態を仮定した。

Ce_2O_3 および Nd_2O_3 の状態密度 (DOS: Density of States) の計算結果を図10および図11にそれぞれ示す。計算手法による違いを比較するため、DFT法だけで計算した結果とDFT+U法の2つの結果をそれぞれ示している。DOS



注：略語説明 DOS (Density of States)

図10 六方晶 Ce_2O_3 （反強磁性状態）の電子状態密度

DFT法による計算結果を(a)に、DFT+U法による計算結果を(b)に示す。DFT+U計算でのCe 4f電子に対する U_{eff} 値は8.99 eVである。

は正負2つの値を持っているが、これは2つあるスピン成分をそれぞれ表している。反強磁性状態のためスピン成分による差はほとんどなく、上下対称なグラフになっている。

エネルギー0 eVの地点がフェルミ準位であり、この地点とその近傍でのDOSが物質の電気的状態に大きく影響する。DFT法による計算結果を見ると、 Ce_2O_3 および Nd_2O_3 いずれの場合も0 eVの地点およびその近傍に有限のDOSがあり、そこにはバンドギャップ(DOSが0のエネルギー領域)が存在しないため、電子状態は金属的である。実際の両者は絶縁体であるため、DFT法は実験結果を再現できていない。一方、DFT+U計算では両者とも0 eVの周りにバンドギャップが存在し、絶縁体的になっていて実験を再現している。

DFT+U計算による Ce_2O_3 のO 2pバンドとCe 4fバンドの間のギャップの計算値は2.34 eVである。この値は、実測値2.4 eV¹⁴⁾に極めて近い。また、Ce 4fバンドとCe 5dバンドの間のギャップの計算値は1.49 eVであり、この値はGW法(多体効果を考慮するため精度が高いが計算コストも高い)による計算値1.29 eV¹⁵⁾に近い。一方、経験的な U_{eff} 値(5 eV)を用いて同様の計算を行うと、O 2pと

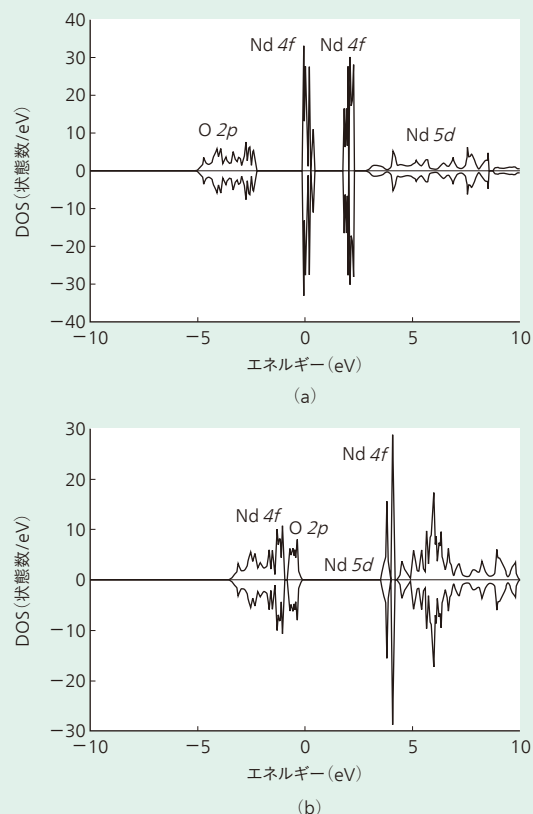


図11 六方晶 Nd_2O_3 （反強磁性状態）の電子状態密度

DFT法による計算結果を(a)に、DFT+U法による計算結果を(b)に示す。DFT+U計算でのNd 4f電子に対する U_{eff} 値は8.17 eVである。

Ce 4f間のバンドギャップは1.69 eV、Ce 4fとCe 5d間のバンドギャップは2.19 eVとそれぞれ計算され、実験値との一致が悪くなる。

Nd_2O_3 については、DFT+U法でバンドギャップが3.44 eVと算出された。実験値は4.7 eV¹⁴⁾であり、計算値との差がやや大きい。これは、この物質のバンドギャップがO 2pバンドとNd 5dバンドの間のエネルギー差で決定されていることが原因である。Nd 4f電子に対して U_{eff} を導入したため、Nd 4fバンドは高エネルギーと低エネルギーに分かれてフェルミ準位近傍からなくなったが、O 2p電子やNd 5d電子に対しては U_{eff} を導入していないため、これらの準位はフェルミ準位近傍に残っている。DFT法では自己相互作用の影響によってバンドギャップが過小評価される傾向があることが知られているが、ここでも同じ理由により、O 2pバンドとNd 5dバンドの準位差が過小評価された。したがって、Nd 5d電子に対しても U_{eff} を導入すればバンドギャップの計算値は改善する可能性がある。なお、ここでもNd 4f電子に対して経験的な U_{eff} 値(5 eV)を用いてDFT+U計算を行ってみたところ、電子状態は金属的となり、 Nd_2O_3 の絶縁性を正しく記述できなかった。

これらの結果により、 U_{eff} の値を理論的に決定する第一原理DFT+U法は、それを経験的に決定する従来型のDFT+U法よりも実験との一致がよく、信頼性が高いことが確かめられた。精度の高い擬ポテンシャル法と同時に使用でき、かつDFT法とさほど変わらない計算コストで高速に強相関電子系の電子状態を解析できるこの手法は、社会インフラシステムを支える強相関系材料の設計に有効である。

5. おわりに

「10年で1,000倍という計算機の高速化のペースはそろそろ鈍るだろう」という予測が10年前にはあった。しかし、今でもそのペースは落ちていない¹⁾。この先もまだ当分は続くものと予想される。したがって、計算機シミュレーションを使った研究の適用範囲と信頼性は今後も拡大し続ける。

現在、すでに第一原理計算技術の有用性は確立され、多くの人に認められているが、その技術の詳細はいまだ完成していない。日々さまざまな改良が重ねられ、進化が続いている。そのような中で第一原理計算を利用した解析技術で材料研究を優位に進めるためには、ここで紹介したような先端技術のフォローと独自の改良を加えるチャレンジが欠かせない。そうした努力を今後も継続し、研究対象をさらに広げ、新物質の物性の解明と新材料の理論設計に取り組んでいきたい。

謝辞

この研究の一部は総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成されたものである。また、技術研究組合光電子融合基盤技術研究所 (PETRA) およびフォトンクス・エレクトロニクス融合システム基盤技術開発 (PECST) において実施した。関係各位に深く感謝の意を表する次第である。

参考文献など

- 1) TOP500 SUPERCOMPUTER SITES, <http://www.top500.org/>
- 2) J. Liu, et al.: Ge-on-Si laser operating at room temperature, *Optics Letters*, 35, 679-681 (2010)
- 3) C. Adamo, et al.: Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *The Journal of Chemical Physics*, 110, 6158 (1999)
- 4) H. Kageshima, et al.: Momentum-matrix-element calculation using pseudopotentials, *Physical Review B* 56, 14985 (1997)
- 5) Y. Suwa, et al.: Intrinsic optical gain of ultrathin silicon quantum wells from first-principles calculations, *Physical Review B* 79, 233308 (2009)
- 6) A. Liechtenstein, et al.: Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 67, 65-74 (1987)
- 7) H. Akai: Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems, *Journal Physics Condensed Matter*, 1, 8045-8063 (1989)
- 8) K. Binder: Critical properties from Monte Carlo Coarse Graining and Renormalization, *Physical Review Letters* 47, 693-696 (1981)
- 9) 浜田：固体物理, 43, p. 743~749 (2014)
- 10) V. I Anisimov: Strong coulomb correlations in electronic structure calculations: beyond the local density approximation, Gordon and Breach Science Publishers (2002); Chapter 2
- 11) I. Solovyev, et al.: t2g versus all 3d localization in LaMO₃ perovskites ($M=\text{Ti}-\text{Cu}$): First-principles study, *Physical Review B*, 53, 7158 (1996)
- 12) A. K. MacMahan, et al.: Calculated effective Hamiltonian for La₂CuO₄ and solution in the impurity Anderson approximation, *Physical Review B*, 38, 6650 (1988)
- 13) 濱田：電子状態計算システム及びプログラム, 日本国特許5430665号 (2013)
- 14) A. V. Prokofiev, et al.: Periodicity in the band gap variation of Ln₂X₃ (X=O, S, Se) in the lanthanide series, *Journal of Alloys Compounds*, 242, 41-44 (1996)
- 15) H. Jiang, et al.: Electronic properties of lanthanide oxides from the GW perspective, *Physical Review B*, 86, 125115 (2012)

執筆者紹介



諏訪 雄二

日立製作所 中央研究所 ライフサイエンス研究センタ 基礎研究部 所属
現在、第一原理・オーダーN法による発光素子の研究に従事
博士 (理学)
日本物理学会会員、日本表面科学会会員



岡本 政邦

日立製作所 中央研究所 ライフサイエンス研究センタ 基礎研究部 所属
現在、第一原理計算による磁石材料の研究に従事
博士 (理学)
日本物理学会会員、米国物理学会会員、横浜市立大学客員教授



濱田 智之

日立製作所 中央研究所 ライフサイエンス研究センタ 所属
現在、第一原理・オーダーN法による電池材料の研究に従事
博士 (工学)
日本応用物理学会会員、米国化学会会員、豊橋技術科学大学客員教授