

## DFT+U 法の解析事例の紹介

田上 勝規\*

## DFT+U method implemented in Advance/PHASE

Katsunori Tagami\*

## Abstract

第一原理計算が立脚する密度汎関数 (DFT) 法は、遷移金属酸化物やペロブスカイト等の電子相関が強い系で不正確なギャップを与えるなど、適用限界があることが知られている。DFT+U 法は、通常の DFT 法にオンサイトクーロン相互作用による補正を加えることで、これらの物質へ適用可能にする手法である。本稿では、Advance / PHASE に実装された DFT+U 法による解析事例を紹介し、ギャップのみならず電子・格子誘電率、また局在磁気モーメント間の相互作用が、精度よく得られる点について報告する。

**Keywords:** First-Principles calculation, DFT+U method, dielectric properties, spin-exchange parameter

## 1. はじめに

密度汎関数 (DFT) 理論に基づく第一原理計算は、ほとんどの物質の電子状態を高精度に計算することができるが、遷移金属酸化物等の電子相関の強い系に対しては、絶縁体であるのに金属と判定してしまうなど、実験事実と一致しない結果を与えることがある。これは、密度汎関数法適用時に用いられる局所密度近似が、電子相関を正確に記述していないためである。この欠点を補正する簡単な処方箋として、オンサイトクーロン相互作用を導入することが多い。このような補正を加えた密度汎関数法を DFT+U 法と呼ぶ。以下では、Advance / PHASE に搭載された DFT+U 法による解析事例を紹介する。

DFT+U 法では、同一原子上の同一各運動量を持つ軌道にある電子間の反発エネルギーを  $U_{\text{eff}}$  として、これを全エネルギーに加える。補正後の全エネルギーは

$$E_{\text{DFT+U}} = E_{\text{DFT}} + \frac{U_{\text{eff}}}{2} \sum_I \sum_{m,\sigma} \left\{ \rho_{m,m}^{\sigma} - \sum_{m'} \rho_{m,m'}^{\sigma} \rho_{m',m}^{\sigma} \right\} \quad (1)$$

と表わされる[1][2][3]。ここで、 $I$  は 3d 金属原子等の局在電子をもつ原子があるサイト、 $m(m')$  は対応する軌道の磁気量子数、 $\sigma$  はスピン ( $\uparrow\downarrow$ ) である。 $\rho$  は占有行列とよばれ、原子付近の局在軌道  $\chi$  に射影した密度行列である。

$$\rho_{mm'}^{I\sigma} = \sum_{n,k} f_{nk\sigma} \langle \psi_{nk\sigma} | \chi_m^I \rangle \langle \chi_{m'}^I | \psi_{nk\sigma} \rangle \quad (2)$$

ここで、 $n, k$  は電子状態の波数ベクトル及びバンド指標に対応し、また  $f_{nk\sigma}$  はその占有数である。

\*アドバンスソフト株式会社 技術第2部

2<sup>nd</sup> Technical Division in AdvanceSoft

## 2. 適用事例

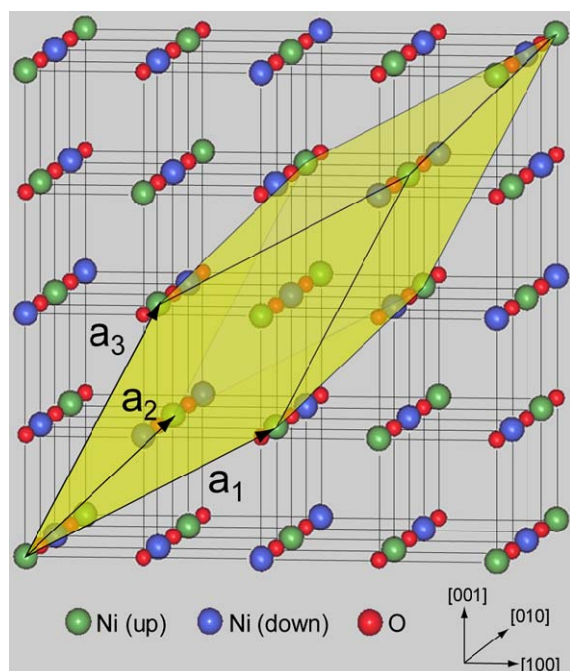


図 1 cubic NiO 構造。明るさの異なる大きい球は Ni 原子で、それぞれ磁気モーメントの向きが異なる。小さい球は O 原子である。計算に用いた単位胞は影を付けた菱面体領域で、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  は格子ベクトルである。

## 2.1. 遷移金属酸化物 NiO

図 1 は、cubic 構造の NiO 結晶で、大きい球は Ni 原子、小さい球は O 原子に対応する。Ni 原子上の磁気モーメントは、低温では (111) 面に平行な面上で整列し、かつ隣接する面間ではその向きが逆となる構造をとることが知られている

(type-II の反強磁性、AF-II)。この磁気秩序を表示するため、上及び下向きの磁気モーメントをもつ Ni 原子を明るさの違う球で表示している。計算に用いた単位胞は影を付けた菱面体領域で、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  は対応する格子ベクトルである。

格子定数は文献値  $4.1770 \text{ \AA}$  [4][5] を採用した。

以下では、まず、 $U_{\text{eff}}$  の増加に伴いギャップが拡大する様子を電子状態密度計算により示す。次にバンド構造の特徴を示し、最後に電子・格子誘電率計算を行って実験との一致を示す。

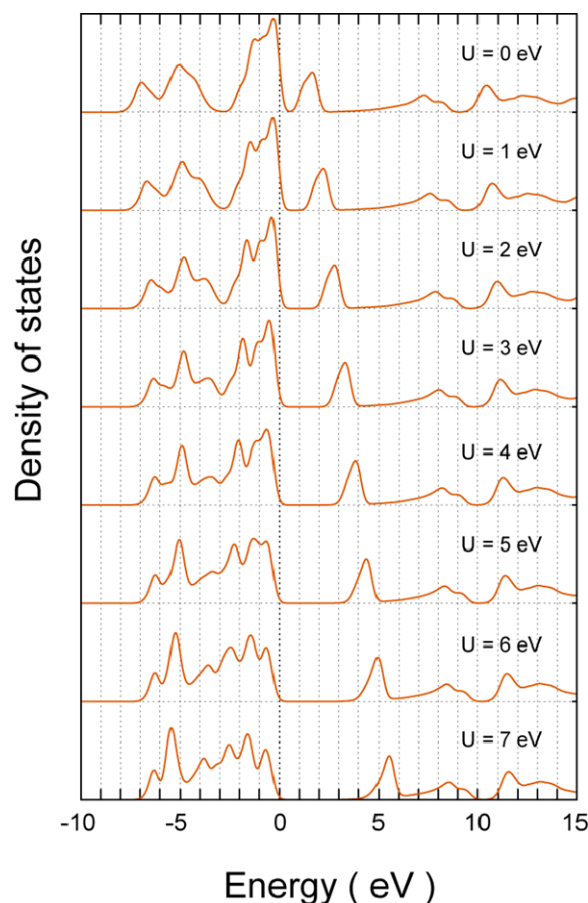


図 2 NiO の電子状態密度。 $U_{\text{eff}}$  の値は、上から順に 0 から 7 eV まで 1 eV 刻みで変化させている。

擬ポテンシャルとして Ni、O 原子いずれも超ソフトポテンシャルを採用し、交換相関相互作用には GGAPBE 汎関数を用いた。波動関数と電荷のカットオフはそれぞれ 30 及び 360 Ry とし、電子状態の収束条件は  $10^{-8} \text{ Hartree}$  とした。有効ハバード相互作用  $U_{\text{eff}}$  は、Ni 3d 軌道に対して  $U_{\text{eff}} = 0 - 8 \text{ eV}$  を試した。

## 2.1.1. 電子状態密度

図 2 は電子状態密度で、上から順に  $U_{\text{eff}} = 0$  から 7 eV まで 1 eV 刻みで変化させている。ただし、各状態密度は gaussian ( $\sigma = 0.2 \text{ eV}$ ) により滑らかに調整して表示し、Energy の原点は価電子帯上端にとっている。 $U_{\text{eff}}$  の増加とともに、

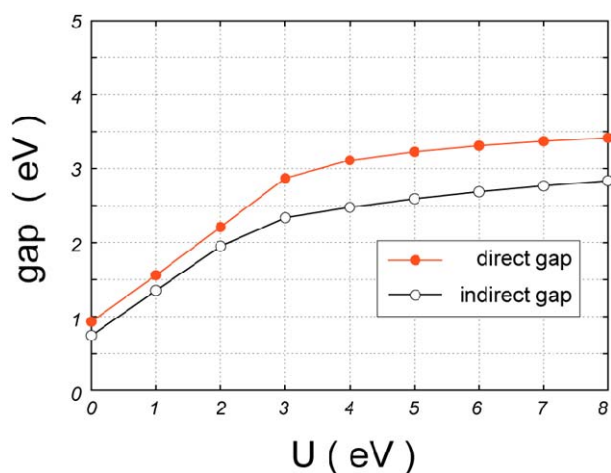


図 3 NiO 結晶におけるギャップの大きさの  $U_{\text{eff}}$  依存性。黒丸及び白丸は、直接及び間接ギャップ。

伝導帯の第 1 ピークが高エネルギー側に移動する様子がわかる。

図 3 は、価電子帯上端と伝導帯下端の間のギャップ値について、 $U_{\text{eff}}$  依存性をプロットしたものである。黒丸及び白丸は、それぞれ直接及び間接ギャップに対応する。例えば  $U_{\text{eff}} = 7 \text{ eV}$  の場合、直接ギャップは  $3.42 \text{ eV}$ 、間接ギャップは  $2.77 \text{ eV}$  存在する。一方、図 2 では、 $U_{\text{eff}} = 7 \text{ eV}$  における伝導帯の第 1 ピークは  $4.0 \text{ eV}$  付近から立ち上がっているように見える。これは、 $2.77 - 4.0 \text{ eV}$  間の伝導帯は存在するものの、その状態密度が小さいことを意味している。

### 2.1.2. バンド構造

伝導帯底付近の状態密度が少ない原因を調べるため、バンド構造計算を行った。例として  $U_{\text{eff}} = 5 \text{ eV}$  におけるバンドを図 4 に示す。F 点で最もエネルギーの低い 2 本の伝導バンド (ほぼ縮退) は、Brillouin zone 内の位置依存性が少なく、大きな状態密度を与える。一方、 $\Gamma$  点にて伝導帯下端を形成するバンドは Brillouin zone の中で最小のエネルギーをもつが、 $\Gamma$  点から離れるにつれて急速にエネルギーが増加する。すなわち、このバンドはバンド幅が広いものの、伝導帯下端付近の状態

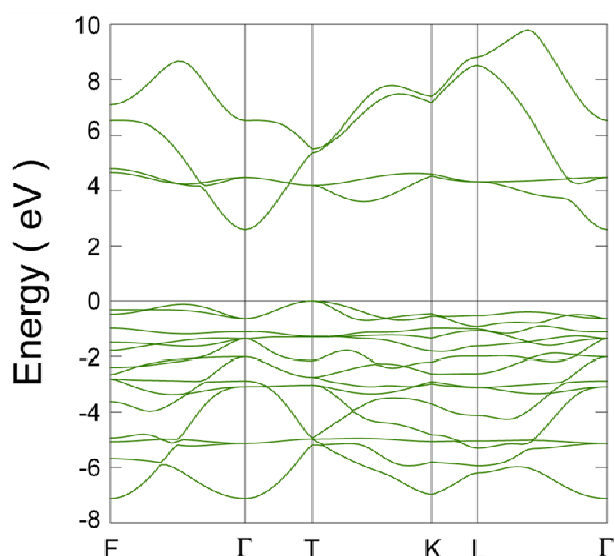


図 4  $U_{\text{eff}} = 5 \text{ eV}$  における NiO 結晶のバンド構造。エネルギーの原点は、価電子帯上端にとった。

密度への寄与は小さい。結果、前者は図 2 の伝導帯の第 1 ピークを与えるが、後者はこのピークの裾に埋もれてしまう。

### 2.1.3. 電子誘電率

電子誘電率の虚部を図 5 に示す。横軸はフォトンのエネルギーに対応する。 $U_{\text{eff}}$  の値は (a)  $0 - 4 \text{ eV}$ 、(b)  $5 - 8 \text{ eV}$  である。 $U_{\text{eff}}$  の増加に伴いピーク位置が高エネルギー側に移動することが分かる。また、ピークの立ち上がり位置も同様の振る舞いを示すが、 $U_{\text{eff}} > 4 \text{ eV}$  ではほとんど変化しなくなる。このような飽和した挙動は、図 3 にてギャップの大きさが  $U_{\text{eff}} > 4 \text{ eV}$  ではあまり増加しないことより理解される。

さて、図 6 は、いくつかの  $U_{\text{eff}}$  について計算結果を実験結果[6]と比較したものである。 $U_{\text{eff}} = 0 \text{ eV}$  では全く実験結果を再現しないが、 $U_{\text{eff}} = 4 \text{ eV}$  ではピーク位置が観測値に近くなる。 $U_{\text{eff}} = 5 \text{ eV}$  では、ピーク位置は高エネルギー側に移動してしまうものの、その立ち上がりの挙動が観測結果に似てくる。これらから、電子誘電率の実験結果を再現するには、 $U_{\text{eff}} = 4 - 5 \text{ eV}$  が望ましいと考え

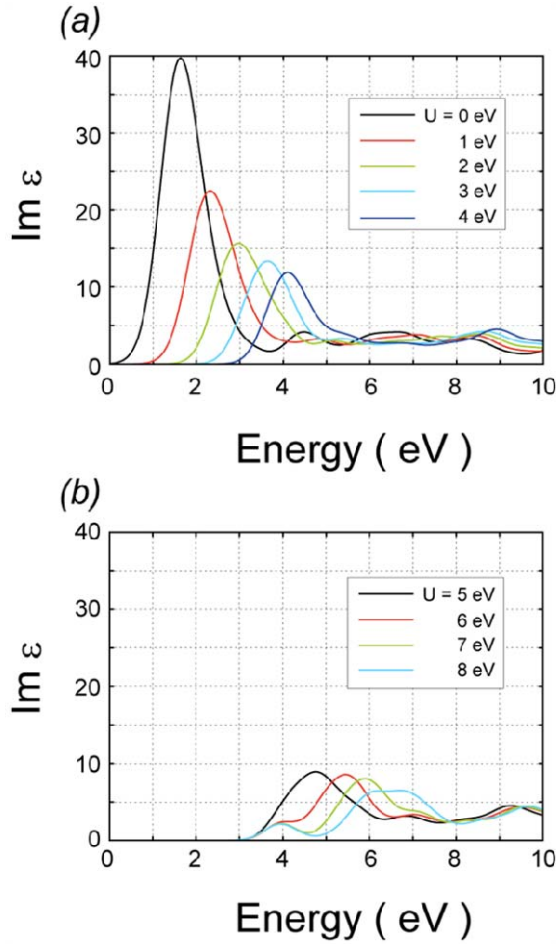


図 5 NiO の電子誘電率虚部。  $U_{\text{eff}}$  の値は (a) 0 – 4 eV、(b) 5 – 8 eV。

られる。

#### 2.1.4. 格子誘電率

格子誘電率の計算には、まずベリ一位相計算によりボルン有効電荷を求める。ボルン有効電荷テンソル  $Z_i^*$  は、原子  $i$  が  $\Delta u_i$  だけ微小変位した際に生じる分極  $\Delta P$  の比例係数として定義される。

$$\Delta P = \frac{e}{V} \sum_i Z_i^* \Delta u_i \quad (3)$$

ここで、 $e$  は素電荷、 $V$  は結晶の単位胞の体積である。 $\Delta u_i$  を基準振動の固有ベクトル  $\xi_i$  で展開すると、

$$\Delta u_{i\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \sum_{\lambda} \xi_{\lambda i \alpha} \Delta Q_{\lambda} \quad (4)$$

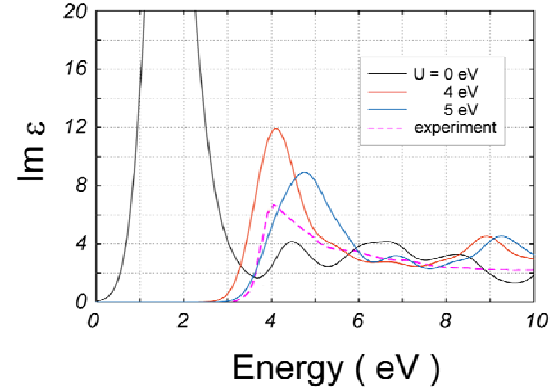


図 6 NiO の電子誘電率虚部の実験との比較。点線は実験値である。

$m_i$  は原子の質量、 $\Delta Q_{\lambda}$  は基準座標における変位である。各振動モードの有効電荷  $\bar{Z}_{\lambda}$  を

$$\bar{Z}_{\lambda\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} \sum_{i\beta} Z_{i\alpha\beta}^* \xi_{i\beta} \quad (5)$$

で表すと、分極  $\Delta P$  は

$$\Delta P = \frac{e}{V} \sum_{\lambda} \bar{Z}_{\lambda} Q_{\lambda} \quad (6)$$

と書くことができる。

格子誘電率の計算は

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{\text{lat}}(\omega) = \frac{4\pi e^2}{V} \sum_{\lambda} \frac{\bar{Z}_{\lambda\alpha} \bar{Z}_{\lambda\beta}}{\omega_{\lambda}^2 - \omega^2} \quad (7)$$

にて行い、値は  $\omega = 0$  eV にて評価する。実験との比較のためには、格子誘電率と電子誘電率実部の和より静的誘電率を算出する。

なお、2.1.3 の議論で、 $U_{\text{eff}} = 4 - 5$  eV が妥当とされたので、ここでは  $U_{\text{eff}} = 5.0$  eV を適用する。

得られたボルン有効電荷テンソルは、

$$Z^*(\text{Ni}) = \begin{pmatrix} 2.08 & 0.01 & 0.01 \\ 0.01 & 2.08 & 0.01 \\ 0.01 & 0.01 & 2.08 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

$$Z^*(\text{O}) = \begin{pmatrix} -2.08 & -0.01 & -0.01 \\ -0.01 & -2.08 & -0.01 \\ -0.01 & -0.01 & -2.08 \end{pmatrix} \quad (9)$$

である。(8)の対角成分の絶対値 2.08 は、フォノン分散等の実験値から求められる  $Z^*$  の絶対値 2.2[7]に近く、DFT+U 法においてベリー位相計算が正しく行われたことを意味する。

次に、フォノン計算を行い格子誘電率テンソル  $\epsilon_{lat}$  を求めると、

$$\epsilon_{lat} = \begin{pmatrix} 4.04 & 0.12 & 0.12 \\ 0.12 & 4.04 & 0.12 \\ 0.12 & 0.12 & 4.04 \end{pmatrix} \quad (10)$$

が得られた。一方、電子誘電率テンソル  $\epsilon_{el}$  は、電子誘電率の実部をも  $\omega = 0$  eV にて評価すると、

$$\epsilon_{el} = \begin{pmatrix} 5.50 & -0.08 & -0.08 \\ -0.08 & 5.50 & -0.08 \\ -0.08 & -0.08 & 5.50 \end{pmatrix} \quad (11)$$

である。両者を合計すると、対角項は 9.54 となる。なお実験的に得られた静的誘電率は  $\epsilon_0 = 9.1$  (温度 0K への外挿値) [8]であり、同程度の値となっている。

## 2.2. ペロブスカイト $\text{KCuF}_3$

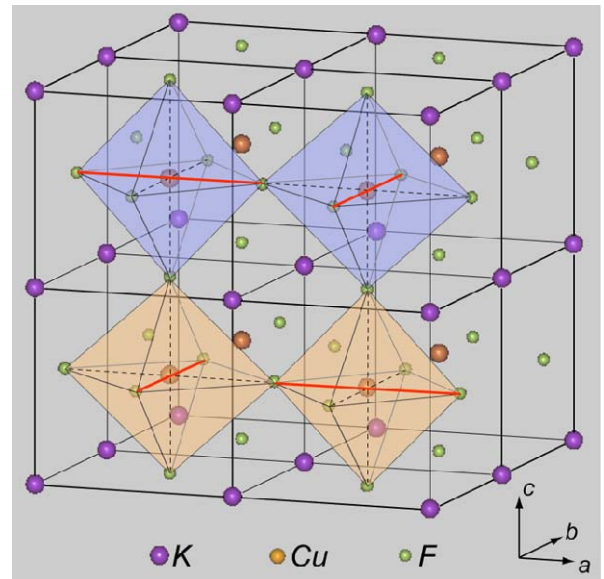


図 7  $\text{KCuF}_3$  結晶構造。c 軸方向が a、b 軸方向に比べて短い。影をつけた八面体の中心及び頂点の原子は Cu および F 原子である。八面体の中心を通る太線は、F 原子間の距離が最短となるものを示す。

ペロブスカイト  $\text{KCuF}_3$  結晶の協調的ヤーンテラー変形、及びスピン交換相互作用について紹介する。 $\text{KCuF}_3$  は、ヤーンテラーイオンである Cu 原子を含むため、F 原子が協調的に変位した歪んだ構造をとることが知られている。この際、F 原子間の距離には長短が生じ、最短の距離は図 7 の八面体の中心を通る太実線のように、隣接するセル間で異なる方向にならぶ。同時に、電子状態においては、占有される Cu の 3d 軌道 ( $e_g$  軌道) の向きがセル間で異なるよう整理する。このような軌道整理とともに、低温では c 軸方向に反強磁性秩序を形成することが知られている。以下では、軌道整理秩序及びスピン交換相互作用について、DFT+U 法による計算結果と実験との一致を報告する。



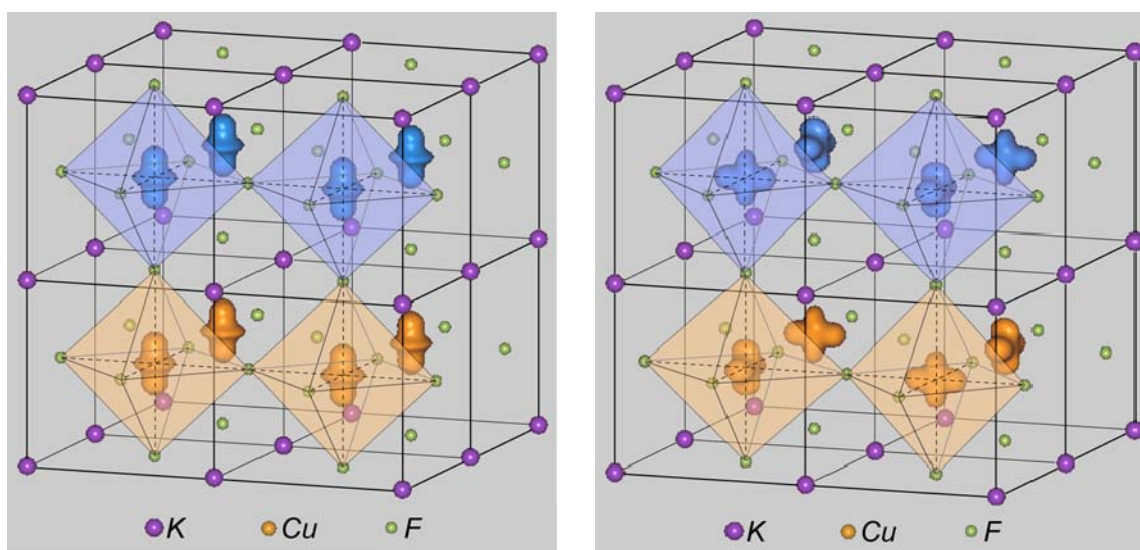


図 9  $\text{KCuF}_3$  内の (左) F-type 軌道秩序及び (右) G-type 軌道秩序。Cu 原子付近のアップ及びダウンスピン密度分布を、明るさの異なる 2 つの領域として示した。なお、c 軸方向には、反強磁性磁気秩序 (A-type) があるとした。

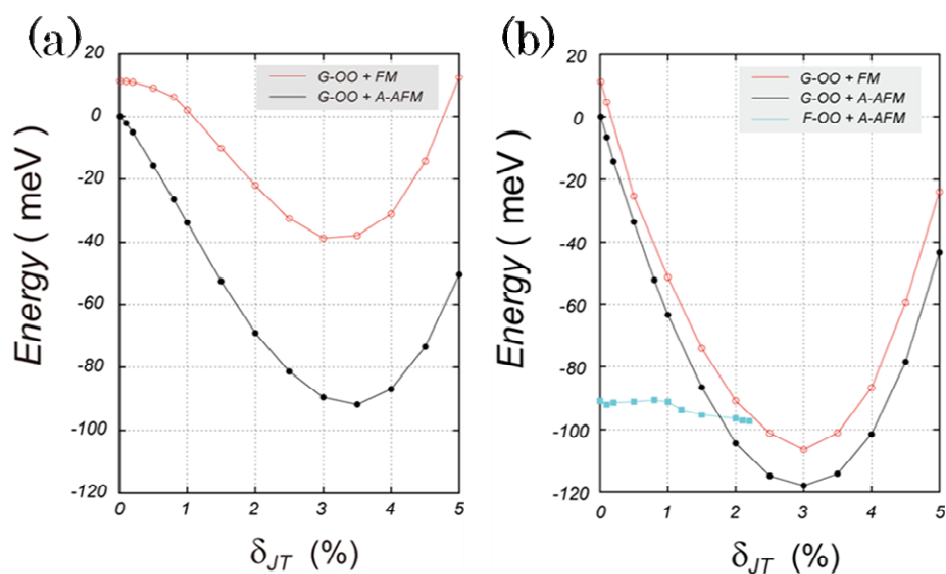


図 8 格子歪みに対する Cu 1 原子あたりのエネルギー変化。(a)  $U_{\text{eff}} = 0 \text{ eV}$ 、(b)  $U_{\text{eff}} = 6.6 \text{ eV}$  である。G(F)-OO は G(F)-type 軌道秩序、A-AFM は A-type 反強磁性秩序、FM は強磁性秩序を意味する。反強磁性 (A-type) 及び強磁性秩序は黒丸及び白丸で表示した。

格子定数として、実験値（a,b 軸方向: 4.149 Å、c 軸方向: 3.936 Å）を採用した[9]。波動関数と電荷のカットオフは、それぞれ 25 及び 350 Ry である。電子状態の収束条件は、10-8 Hartree とした。擬ポテンシャルとして K、Cu、F 原子いずれも超ソフトポテンシャルを採用し、交換相関相互作用には GGAPBE 汎関数を用いた。 $U_{\text{eff}}$  の値は、Cu 3d 軌道に対して 6.6 eV[10]を用いた。

### 2.2.1. ヤーンテラー歪

最初に、計算で確認された軌道秩序の形状を図 9 に示す。F-type 軌道秩序は、スピン密度の広がる方向が c 軸方向となるのに対し、G-type 軌道秩序は隣接する格子間で直交している。特に、後者について  $e_g$  軌道の名称でいえば、 $dz^2-x^2$  と  $dz^2-y^2$  が交互に並んでいる。実験では G-type 軌道秩序が観測されている。

さて、 $\text{KCuF}_3$  はヤーンテラー歪により Cu–F ボンド長に長短が生ずるわけであるが、格子歪みの指標として

$$\delta_{\text{JT}} = \frac{1}{2} \frac{d_1 - d_s}{d_1 + d_s} \quad (12)$$

を定義する。ここで、 $d_1$  及び  $d_s$  は、ab 面上における Cu–F ボンドのうち、長短のボンド長を指す。

図 8 は、格子歪み  $\delta_{\text{JT}}$  をパラメータとしてエネルギーをプロットしたものである。左図は  $U_{\text{eff}} = 0.0$  eV、右図は  $U_{\text{eff}} = 6.6$  eV に対応する。黒丸及び白丸の点は、反強磁性 (A-type) 及び強磁性秩序の場合である。すなわち、前者は c 軸方向に層ごとの磁気モーメントの向きが反転するが、後者は全て揃った場合に相当する。なお、いずれの場合も ab 面内の磁気モーメントの向きは揃っているものとする。

さて、F-type 軌道秩序は  $U_{\text{eff}} = 0$  eV では見られないが、 $U_{\text{eff}} = 6.6$  eV では  $\delta_{\text{JT}} < 2.2\%$  の領域で

のみ安定な状態として得られた (図 8(b) の四角点)。一方、G-type 軌道秩序に対応する黒丸及び白丸の点を比較すると、 $U_{\text{eff}}$  の値によらず黒丸の点、すなわち c 軸方向に反強磁性秩序を取る状態が安定なことが分かる。従って、エネルギー的に最安定なのは G-type の反強磁性状態で、格子歪み  $\delta_{\text{JT}}$  は 3.4 % ( $U_{\text{eff}} = 0$  eV) 及び 3.0% ( $U_{\text{eff}} = 6.6$  eV) である。

### 2.2.2. スピン交換パラメータ

G-type 軌道秩序のもとで、強磁性と反強磁性状態 (A-type) のエネルギー差から c 軸方向のスピン交換パラメータ  $J$  が得られる。ここで  $J$  は

$$H = J \sum_{\langle i, j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (13)$$

で定義される。 $\mathbf{S}$  の大きさは 1/2 で、また、 $\langle i, j \rangle$  は最近接相互作用のみの和を意味する。表 1 に、 $U_{\text{eff}} = 6.6$  eV で得られた  $J$  の値と実験値を比較した。G-type 軌道秩序及び A-type 反強磁性秩序をもつ状態で最適化した構造 ( $\delta_{\text{JT}} = 3.0\%$ ) を用いて計算すると、 $J = 24.66$  meV が得られた。実験値は、26.0 から 34.99 meV までの範囲で報告されており、計算はこれを再現しているといえる。一方、 $U_{\text{eff}} = 0$  eV の場合には、図 8 (a) より  $J = 100$  meV 程度と見積もられる。 $J$  の値の過大評価は、磁気相転移温度を不正確に与えることになり、DFT+U 法による補正が重要なことを意味している。

表 1 スピン交換相互作用  $J$  の値。

	$J$ [meV]
本計算	24.66
実験値[10]	29.04-34.99
実験値[11] <sup>1)</sup>	26.0

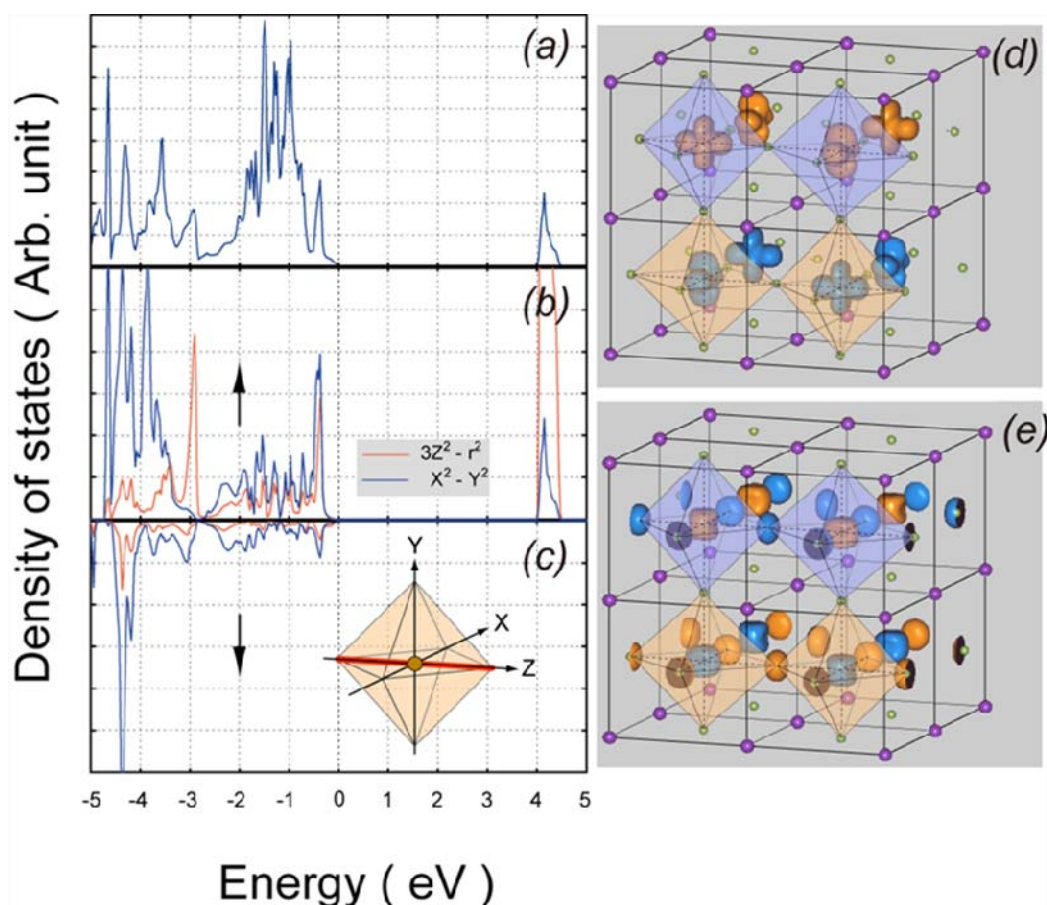


図 10 (a)電子状態密度。(b,c)  $e_g$  軌道に射影した状態密度。局所座標系は (c) の内挿図で定義した。(b)はアップスピン、(c)はダウンスピンに対応する。(d)  $4 < E < 5$  eV の積分状態密度、(e)  $-2 < E < -1$  eV の積分状態密度。明暗の違いは、上向き及び下向きスピンの対応する。

### 2.2.3. 電子状態

最後に、電子状態密度について記述する。図 10(a)は  $-5 < E < 5$  eV 付近の電子状態密度を示す。 $E = 0$  eV は価電子帯上端のエネルギーに対応する。伝導帯下端は  $E = 4$  eV 付近で立ち上がっており、ギャップは約 4.0 eV である。なお、 $U_{\text{eff}} = 0$  eV におけるキャップは 0.5 eV であり、 $U_{\text{eff}}$  の効果により約 3.5 eV 増加している。(実測値は報告されていない。) 図 10(b)及び図 10(c)は、ある Cu 原子近辺の状態密度を  $e_g$  軌道に射影した状態密度である。前者がアップスピン、後者がダウンスピンに対応する。ここで、局所座標系は図 10(c)内挿図のように定義し、Cu - F ボンドが最短になる方向を Z 軸とした。アップスピンの状態密度の

$4 < E < 5$  eV 付近のピークはいわゆる上部ハバードバンドに対応する。これに対応して、下部ハバードバンドは  $E < -5$  eV に出現するが、ここでは表示していない。

図 10(d)は、電子状態密度を  $4 < E < 5$  eV の範囲で積分したもので、上部ハバードバンドの空間分布を示している。明暗の 2 種類のローブ状領域はそれぞれアップ・ダウンスピンに対応する。図 10(b)および図 10(c)の電子密度分布に似ているが、下部ハバードバンドが占有されていることを反映して逆位相になっている。図 10(e)は  $-2 < E < -1$  eV の範囲で積分した状態密度の空間分布を示し、このエネルギー領域で F の 2p 軌道と Cu の 3d 軌道の混成が生じていることを示している。同様な状態密度分布は他の理論計算でも報告さ



れており、妥当な結果を与えているといえる。

### 3. まとめ

電子相関の強い系に対しては、DFT 法はギャップを正確に求められないなど限界があることが知られている。一方、電子間の反発による補正を取り入れた DFT+U 法では、この点が改善されることが知られている。本稿では、Advance/PHASE に実装した DFT+U 法の解析例を紹介し、ギャップ以外にも電子・格子誘電率、局在磁気モーメント間相互作用が精度よく得られる様子を点について報告した。

現在ホットな材料である遷移金属酸化物や Li イオン電池は、電子相関の強い 3d 金属原子を含んでいる。これらの材料の設計・解析支援に Advance / PHASE の本機能をお使いいただければ幸いである。

### 4. 謝辞

本稿で紹介した計算手法のプログラム開発および計算例は、文部科学省次世代 IT 基盤構築のための研究開発プログラム「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発」(2008、2009 年度)の成果を利用したものです。関係者各位に感謝いたします。

### 参考文献

- [1] A. Rohrbach, J. Hafner, and G. Kresse. Phys. Rev. B **69** (2004) 075413.
- [2] B. Amadon, F. Jollet, and M. Torrent. Phys. Rev. B **77** (2008) 155104.
- [3] G. Rollmann, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner. Phys. Rev. B **69** (2004) 165107.
- [4] S. Iino, N. Motohira, N. Kamiya, and K. Ota, Bull. Chem. Soc. Jpn **72**, 321 (1999).
- [5] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79th ed. (CRC, Boca Raton, FL, 1998/1999).

- [6] R. J. Powell and W. E. Spicer, Phys. Rev. B **2**, 2182 (1970).
- [7] S. Y. Savrasov and G. Kotliar, Phys. Rev. Lett. **90**, 056401 (2003).
- [8] K. V. Rao and A. Smakula, J. Appl. Phys. **36**, 2031 (1965).
- [9] C. Oliva, M. Scavini, S. Cappelli, C. Bottalo, C. Mazzoli, and P. Ghigna. J. Phys. Chem. B **111** (2007) 5976.
- [10] I. d. P. R. Moreira and F. Illas. Phys. Rev. B **60** (1999) 5179 and references therein.
- [11] D. A. Tennant, S. E. Nagler, D. Welz, G. Shirane, and K. Yamada. Phys. Rev. B **52** (1995) 13381.