

学位論文及び審査結果の要旨

氏名 張 明

学位の種類 博士(学術)

学位記番号 工府博甲第473号

学位授与年月日 平成27年9月25日

学位授与の根拠 学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第4条第1項及び横浜国立大学学位規則第5条第1項

学府・専攻名 工学府 物理情報工学 専攻

学位論文題目 All-electron mixed basis *GW* calculation of electronic band structure of transition metal oxide
(遷移金属酸化物の全電子混合基底*GW*計算)

論文審査委員 主査 横浜国立大学 教授 大野 かおる
横浜国立大学 教授 関谷 隆夫
横浜国立大学 教授 田中 正俊
横浜国立大学 准教授 蔵本 哲治
横浜国立大学 准教授 白崎 良演

論文及び審査結果の要旨

これまで遷移金属酸化物の計算の多くは密度汎関数理論(DFT)の局所密度近似(LDA)や一般化勾配近似(GGA)、あるいはその拡張手法(SIC, Hybrid, DFT+U)を使って行われてきた。しかし、LDA/GGAの良く知られた問題として、Kohn-Sham(KS)エネルギー固有値と実験的な光電子スペクトルには深刻な相違があるし、その拡張手法にも問題がある。精度よく光電子スペクトルを求めるには準粒子スペクトルを計算する必要があり、多体摂動論(MBPT)に基づく*GW*近似を導入することが不可欠である。遷移金属酸化物は特異で有用な電子物性を示し、広範な目的で使用されている。これらの性質には欠陥や添加不純物の効果が重要であることから、不純物を含む遷移金属酸化物の電子物性を調べることも大切である。ZnOは透明電極代替材料として注目を集めており、TiO₂は光触媒、熱電材料、透明電極、太陽電池、バイオセンサーやガスセンサーなどの応用を目的として最も盛んに研究されている金属酸化物である。しかし、ルチル相のバンドギャップの実験値には極めて大きなばらつきがある。また、ルチル相の伝導性や光学特性にNb添加がどのように影響するかには興味があるが、これまで*GW*計算が行われた例はない。したがって、これらの系の

電子状態を GW 近似によって系統的に理論的に調べることは重要である。本論文では、1 電子軌道を原子軌道関数 AO と平面波 PW の重ね合わせで表現する（研究グループ独自開発の）全電子混合基底法プログラム TOMBO を用いて、1-shot GW 近似による精密第一原理計算を行っている。特に、AO の選択、PW のカットオフエネルギー、 k 点、 q 点サンプル数などに関する十分な検討を行い、自己エネルギーの計算に必要となる ω 積分をプラズモン・ポール近似で回避することなく、数値的に積分を実行することなどにより、遷移金属酸化物（特に、ZnO や TiO₂、Nb 不純物を含む TiO₂ など）の電子構造を求めている。得られた計算結果は、既に他のグループで報告されている ZnO の 1-shot GW 近似の結果よりも実験値に近く、ルチルおよびアナターゼ TiO₂ では、ほぼ完璧に実験値を再現している。Nb 不純物を含む系では、完全に電子占有された深い不純物準位と完全に電子非占有の浅い不純物準位の存在を示し、バンド幅を含めて既存の光電子スペクトルと良い一致を示している。本研究は、計算では直接取り扱っていないものの、仮に酸素欠損があれば、浅い不純物準位は部分的に電子占有される可能性があり、これが実験で測定されている電気伝導度の不純物半導体的な温度依存性を説明できる可能性を秘めている。以上のことから、本研究は、この分野における第一原理計算に基づく研究の発展に寄与したものとして高く評価される。よって、本論文は博士（学術）の学位論文として十分に価値のあるものと判定した。