

第一原理計算からのTiO₂を含む結晶とガラスの光学特性

東京大学生産技術研究所

井上 博之, 馬田 拓実, 増野 敦信

Optical Properties of crystals and glasses containing TiO₂
from first-principles calculations

Hiroyuki Inoue, Takumi Umada, Atsunobu Masuno

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

1. はじめに

2018年の本誌のNo.123において、「非晶質材料の構造科学における新展開」と題して、いくつかの話題が提供されている。結晶に比べて、ガラス状態の理解のためには難解な課題が現存していることがわかる。結晶では、理想的な原子配列を周期性・対称性を用いて記述することができるため、起点となるこの原子配列から、物質が示す物性や欠陥などを理解することができる。これに対して、ガラスは、起点となる理想的な原子配列を記述することができないために、長い間、2次元の模式的な概念図に頼ってきた。これに対して、ガラスに対する様々な構造解析手法の発展や計算機の進歩のおかげで、3次元の構造モデルが構築できるようになって

きた。しかし、与えられる構造モデルの中の複雑な原子の配置は、簡単に紙面上に記述することができないために、特徴的な配列を切り出して図示するか、原子配列から算出されるスペクトルを通して、把握することになる。この構造モデルの構築方法にも進歩があり、作成方法に用いる要素を明示することによって、同等なモデルを作成できるようになってきた。昨年、報告された論文を紹介しよう。Kilymisらは、Na₂O-SiO₂系のガラスの振動スペクトルの計算を報告している [1]。3種類の組成に対して、207, 204, 180原子のモデルをDL_POLY 4.01 [2]の古典分子動力学法を用いて、10¹¹ K/sの冷却速度を用いて、4000 Kから300 Kまで冷却してモデルを作成している。ここで用いたポテンシャルパラメータはKramerらのもの [3]を用いている。作成された構造モデルに対して、Vienna ab initio package (VASP) [4]の第一原理分子動力学法で2 psの間、室温で緩和して、QUANTUM ESPRESSO package [5]を用いて、振動計算を行っている。これまで、い

〒153-8505
東京都目黒区駒場 4-6-1
TEL 03-5452-6315
FAX 03-5452-6316
E-mail: inoue@iis.u-tokyo.ac.jp

くつかの系を対象にこの古典と第一原理分子動力学法の組み合わせが報告されている。実測の Raman 散乱スペクトルがよく再現できている。これまで、結晶からの類推で帰属されてきたガラスの振動スペクトルの帰属がこの種の計算から検証できるものと期待される。様々な系で、元になる複雑な構造単位を作り出せるか、それを安定に保持できるかが鍵となるであろう。Baral らは、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの第一原理計算を報告している [6]。700 原子のモデルを VASP の第一原理分子動力学法を用いて作成している。乱数で与えた初期座標から 4000 K で 2 ps の後に 300 K まで冷却している。一連の構造情報の他に、弾性率や屈折率を求め、最後に、水の入ったガラスのモデルの構築が述べられている。計算環境が整えば第一原理分子動力学法を用いて、ガラスのモデルが作成できること、反応も計算の対象にできることを示している。現在、非常に多くのソフトウェアが有償・無償で提供されており、様々な課題に取り組むことができるようになってきている。この後は、我々の古典分子動力学法 + 第一原理計算の組み合わせを紹介する。

2. TiO_2 系結晶の第一原理計算

ガス浮遊炉を用いることにより屈折率が高い TiO_2 系のガラスが作製できることがわかり、我々のグループでもその原子配列や物性の関係の解析を試みてきた [7]。その一つとして、この系ガラスの構造モデルの第一原理計算を試みた。まずは、類似の組成の結晶の計算から始めよう。 TiO_2 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 BaTi_2O_5 などの既知の結晶構造に対して、第一原理計算の WIEN2k [8] を用いて、その電子状態を算出した。 SrTiO_3 結晶は、ペロブスカイト型立方晶である [9]。 Ti の配位多面体は、 TiO_6 の正八面体であり、 O は 2 つの Ti と結合している。第一原理計算の交換相関相互作用には、GGA (Generalized Gradient Approximation) を用い、MT (Muffin Tin) 半径は、 Ba 、 Ti 、 O にぞ

れぞれ、2.5, 1.8, 1.4 a.u. を用い、 RK_{max} は 6.0 とした。図 1 に、価電子帯の上端をエネルギーゼロとして SrTiO_3 結晶の算出された電子状態密度を示した。価電子帯は主に $\text{O}2p$ 軌道からなり、主に $\text{Ti}3d$ 軌道からなる伝導帯が、価電子帯から 1.8 eV 高いエネルギーから始まる。 $\text{O}2p$ 軌道のエネルギーの低い位置に $\text{Ti}3d$ 軌道の寄与があることから、 $\text{Ti}-\text{O}$ の結合軌道が形成されていることが推察される。また、伝導帯の $\text{Ti}3d$ 軌道は、2 ~ 4.5 eV と 4.5 ~ 8 eV の t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂している。 $\text{Sr}5s$ 軌道の寄与は、5 eV より高いエネルギー位置から見る事ができる。 BaTiO_3 結晶は、 SrTiO_3 結晶と類似の構造 [10] であり、 Sr よりも Ba のイオン半径が大きいため、格子定数が 0.1 Å ほど大きく、さらに、 c 軸が a 軸よりも 0.5% 程度長い正方晶に属する。その電子状態密度の概要や形状は SrTiO_3 結晶とよく似ている。これに対して、 BaTi_2O_5 結晶構造 [11] は、単斜晶に属する。この電子状態密度を図 2 に示した。全体の構成は、 SrTiO_3 や BaTiO_3 と同じであるが、その形状は

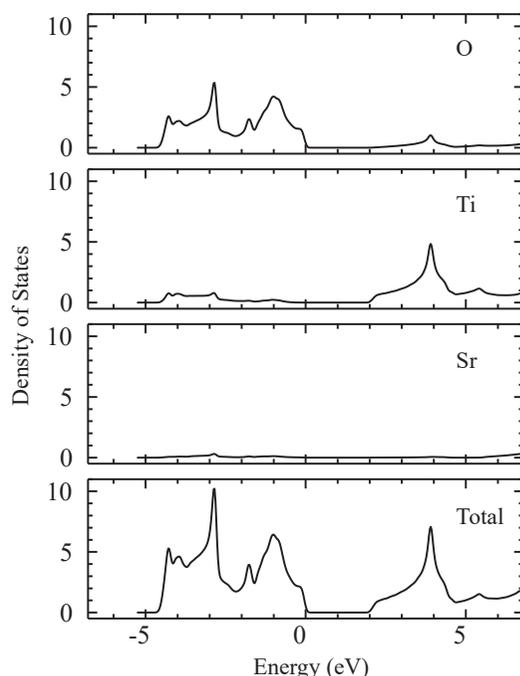


図 1 SrTiO_3 結晶の全状態密度と各原子の状態密度

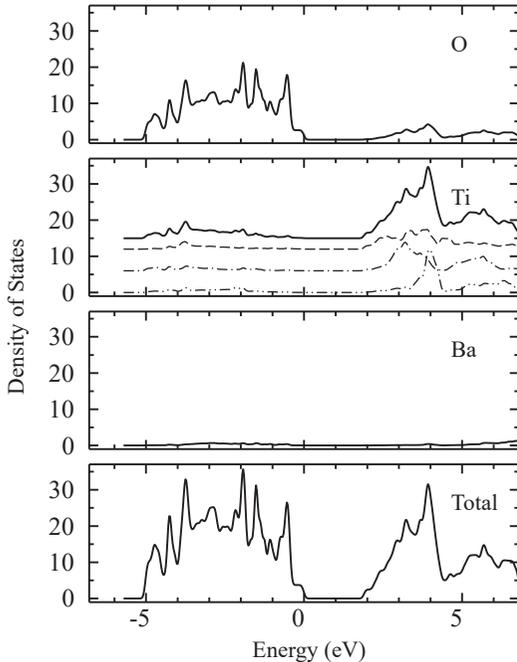


図2 BaTi₂O₅ 結晶の全状態密度と各原子の状態密度。Tiの3つの破線、1点鎖線、2点鎖線は、結晶中のTiのサイト別の状態密度。

異なっている。その中でも、伝導帯を構成する3つのTi3d軌道の状態密度は、個々に異なっていることがわかる。図3に示した結晶構造から、Tiはいずれも酸素6配位であり、この8面体の間で頂点あるいは稜を共有している。Ti-Oの結合距離は個別に異なり、SrTiO₃と比べて低い対称性で配位環境が異なるために、その電子状態密度の形状も異なっていると考えられる。これらの結晶において、得られる複素誘電率から、複素屈折率を見積もり、実測とともに図4に示した。BaTiO₃結晶の屈折率には異方性があるが、ここでは平均した値を示している。GGAを用いた電子状態計算では、バンドギャップが実際よりも狭くなるため、Scissor operator [12]を用いて、ここでは、伝導帯を1.2 eVシフトさせて、屈折率を見積もっている。いずれも可視域に屈折率の分散を示す曲線が得られ、見積もられたSrTiO₃の n_d は、2.216と実測は2.4089 [13]、BaTiO₃の n_d は、2.342（実測は2.4272

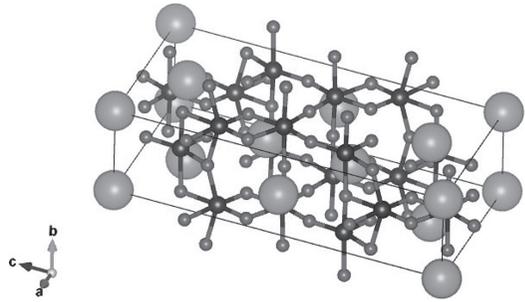


図3 BaTi₂O₅ 結晶構造 [11]

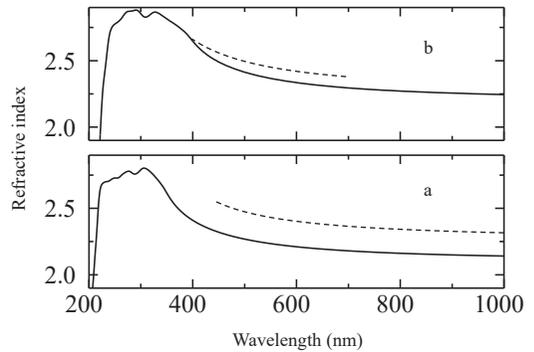


図4 見積もられたSrTiO₃結晶とBaTiO₃結晶の屈折率（実線）と実測による屈折率（破線） [13,14]

[14]と実測の大小関係を再現できたが、0.1～0.2程度小さな値が得られた。バンドギャップの再現のためには、GGA以外の交換相関相互作用も検討する必要があるであろう [15]。

3. TiO₂系ガラスの第一原理計算

ここでは、古典分子動力学法を用いて、ガラスの構造モデルを作成した。これまでの報告したポテンシャルパラメータ [16]を用いて、基本セル内に100～200個の小さなモデルを作成して、その座標を用いて第一原理計算を行った。用いたBa₂₅Ti₅₀O₁₂₅の構造モデルを図5に示した。ここでは、見やすくするために、TiとOだけを描いている。このモデルの中の距離が2.6 ÅまでのTi-Oの対を調べると、酸素4配位、5配位、6配位のTiは、2個、29個、19個であり、Tiの配位数は、平均で5.34であり、酸素を介したTi-Tiの対は、274対あり、頂点共有、稜共有、面共有が、210個、60個、4個の割合で

あった。また、図からも、稜共有や3つの配位多面体からなる小さな環状構造など、特徴的な原子配列が見て取れる。このモデルに対して、結晶構造と同様に算出した電子状態密度を図6に示した。全体の構成は結晶の場合と同じだが、対称性がさらに低いためか、状態が幅広く分布している。最後に、 $K_{30}Ti_{30}O_{75}$ 、 $Rb_{30}Ti_{30}O_{75}$ のア

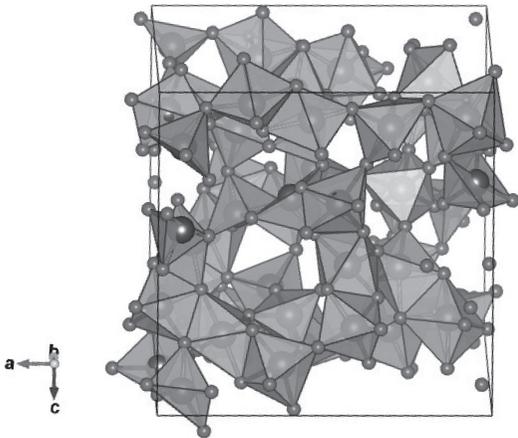


図5 BaTi₂O₅ ガラスの構造モデル。TiO₆ 配位多面体と頂点の酸素。

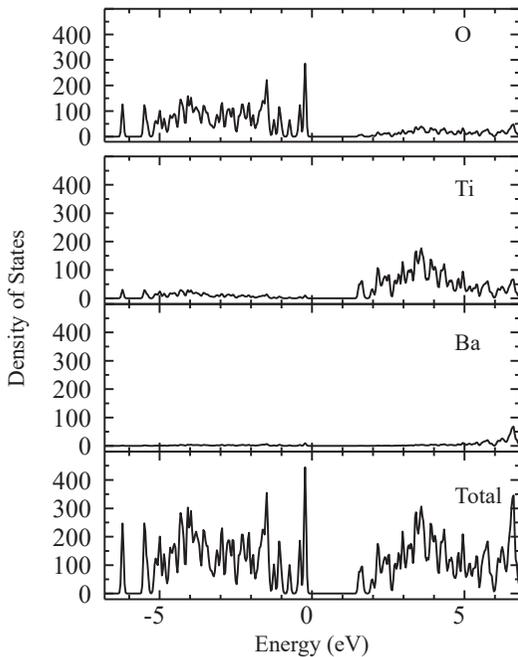


図6 BaTi₂O₅ ガラスの構造モデルから求められた全状態密度と各原子の状態密度。

ルカリ金属酸化物と TiO₂ の組み合わせのガラスの構造モデルから見積もった屈折率と、BaTi₂O₅ ガラスの実測とモデルから算出した屈折率と分散を図7に示した。 $K_{30}Ti_{30}O_{75}$ の n_d は 1.914 (実測の n_d : 1.674 [17]), $Rb_{30}Ti_{30}O_{75}$ の n_d は 1.677 (実測 n_d : 1.725 [17]), BaTi₂O₅ の n_d は 2.214 であり、実測の n_d は 2.103 である。結晶の場合と同じ 1.2 eV の Scissor operator を用いている。実測と見積もりでは n_d で 0.1 ~ 0.2 の差があることがわかる。配位数などの個々の配位環境の違いよりは、構造モデルの低い対称性のために、その広い分布ためか、配位数が低下した効果などを評価することが難しそうである。今後、構造緩和などを行うことによって、配位環境と屈折率の関係などが考察できたらと思う。

4. おわりに

計算機の処理能力が飛躍的に向上し、ソフトウェアが大きく進展したおかげで、電子状態まで考慮したモデルの作成や物性の計算が、それほど苦労しなくても、できるようになってきた。ここで紹介した我々の計算環境はだれもが実現可能な極めて安価で簡素なものです。多くのソフトウェアの機能を活用し、計算環境を整えれば、これまで理解することが困難であった現象や機構の解明の糸口を見つけ出し、新しい展開が期待できると考えている。

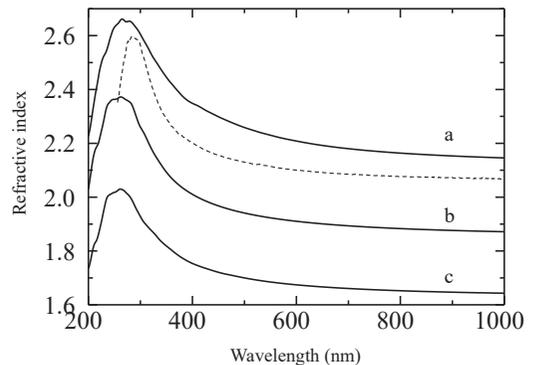


図7 見積もられた屈折率。BaTi₂O₅ ガラス (a)、K₂O · TiO₂ ガラス (b) と Rb₂O · TiO₂ ガラス (c)。破線は BaTi₂O₅ ガラスの実測の屈折率曲線。

参考文献

- [1] D. Kilymis, S. Ispas, B. Hehlen, S. Peuket, and J.-M. Delaye, *Phys. Rev. B* **99**, 054209 (2019).
- [2] I. Todorov, W. Smith, K. Trachenko, and M. T. Dove, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1911 (2006).
- [3] G. J. Kramer, A. J. M. de Man, and R. A. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6435-6441 (1991).
- [4] G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [5] P. Giannozzi et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 395502 (2009).
- [6] K. Baral, A. Li, and W.-Y. Ching, *AIP Advances*, **9**, 075218 (2019).
- [7] A. Masuno, H. Inoue, J. Yu and Y. Arai, *J. Appl. Phys.*, **108**, 063520 (2010).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Tricky, *Comput. Phys. Commun.*, **59**, 399 (1990).
- [9] G. M. Mayer, R. J. Nelimes and J. Hutton, *Ferroelectrics*, **21**, 461-462 (1978).
- [10] R. H. Butter, and E. N. Maslen, *Acta, Crystallogr. B* **48**, 764-769 (1992).
- [11] E. Tillmanns, *Acta, Crystallogr. B* **30**, 2894-2896 (1974).
- [12] M.-Q. Cai, Z. Yin and M.-S. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2805-2807 (2003).
- [13] M. J. Dodge, *Handbook of Laser Science and Technology*, Volume IV, CRC Oress, Boca Raton, 1986.
- [14] S. H. Wemple, M. Didomenico Jr. and I. Camlibel, *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1797-1803 (1968).
- [15] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis and G. Borstel, *Comput. Mater. Sci.*, **29**, 165-178 (2004).
- [16] H. Inoue, A. Masuno, S. Kohara and Y. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **117**, 6823-6829 (2013).
- [17] V. Dimitrov and T. Komatsu, *J. Non-Cryst-Solids*, **249**, 160-179 (1999).