

CMD 巨視的分極と誘電性機能デザイン

広島大学大学院先端物質科学研究科
小口 多美夫



第4回CMDワークショップ 2004年3月9-13日 国際高等研究所

CMD

共同研究者

**広島大学大学院先端物質科学研究科
第一原理計算グループ**

**獅子堂達也 石井史之 三鴨信義
西嘉山悠介 浦谷佳孝 尾上允敏**

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/fpc/>

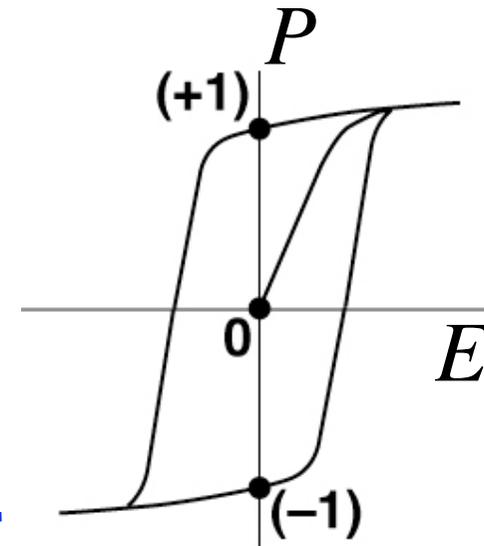


- 誘電体の電子論
 - 強誘電体：自発的分極
 - Martinの指摘
 - 巨視的分極の計算
 - Berry位相とWannier関数
- 応用
 - 計算例：ZnO、BaTiO₃
 - Bornの有効電荷
 - 分極の増大機構

- 強誘電体
 - 自発的電気分極の存在

古典的解釈

イオン電荷による電気双極子



Na^+Cl^- 典型的なイオン結晶

$\text{Ba}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}^{2-}_3$ ペロフスカイト型強誘電体

単純なイオン模型では説明不可

- 電子密度分布は空間的に広がっていて格子変形や原子変位に対して敏感に応答する
- Knowledge of the charge density in a unitcell is not sufficient to determine the polarization.

$$\mathbf{P} = \Omega^{-1} \int_{cell} \mathbf{P}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad \nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) = -n(\mathbf{r})$$

$$\mathbf{P} = \Omega^{-1} \int_{cell} \mathbf{r} n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \Omega^{-1} \int_{surface} \mathbf{r} [\mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{S}]$$

巨視的分極の計算

CMD

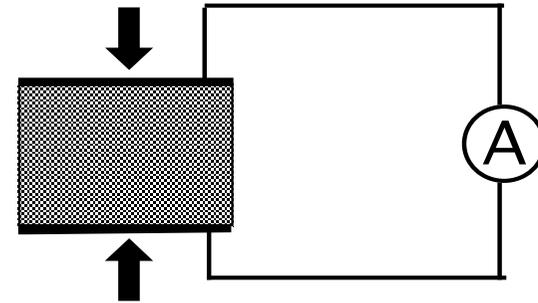
Resta, *Ferroelectrics* 136(1992)51.

- **The dipole of a periodic charge distribution is ill-defined, except the case in which the total charge is unambiguously decomposed into an assembly of localized and neutral charge distributions.**

P is not a bulk property, while the variations of P are indeed measurable.

■ 分極の観測：摂動による電流

$$\mathbf{J}(\lambda) = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda}$$



■ 摂動による分極の変化

$$\Delta \mathbf{P} = \int \mathbf{J}(\lambda) d\lambda = \int \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda} d\lambda$$

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda} = \frac{i\hbar e}{m V} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i \neq j} \frac{\langle \psi_i^{\mathbf{k}(\lambda)} | \mathbf{p} | \psi_j^{\mathbf{k}(\lambda)} \rangle \langle \psi_j^{\mathbf{k}(\lambda)} | \frac{\partial V^{(\lambda)}}{\partial \lambda} | \psi_i^{\mathbf{k}(\lambda)} \rangle}{(E_i^{(\lambda)} - E_j^{(\lambda)})^2}$$

$$\Delta \mathbf{P} = \int_0^1 \left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda} \right) d\lambda = \mathbf{P}^{(1)} - \mathbf{P}^{(0)}$$

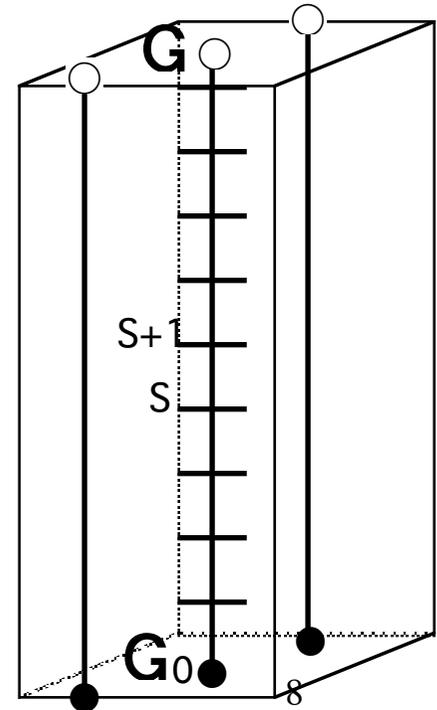
λ : 断熱過程で結ばれた状態を表す座標

$$\mathbf{P}_{\parallel}^{(\lambda)} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}_{\perp} \phi_{\mathbf{k}_{\perp}}^{(\lambda)}$$

Berry位相

$$\phi_{\mathbf{k}_{\perp}}^{(\lambda)} = \text{Im} \left\{ \lim_{J \rightarrow \infty} \log \prod_{s=0}^{J-1} \det S_{ij}^{(\lambda)}(k_s, k_{s+1}) \right\}$$

$$S_{ij}^{(\lambda)}(k_s, k_{s+1}) = \langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}_{\perp}, k_s) | u_j^{(\lambda)}(\mathbf{k}_{\perp}, k_{s+1}) \rangle$$



■ 分極の変化

$$\Delta \mathbf{P} = \int_0^1 \left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda} \right) d\lambda = \mathbf{P}^{(1)} - \mathbf{P}^{(0)}$$

$$\Delta \mathbf{P} = \Delta \mathbf{P}^{ion} + \Delta \mathbf{P}^{el}$$

イオン = 原子核 + コア電子

■ 局在的電荷分布

$$\Delta \mathbf{P}^{ion} = \frac{e}{\Omega} \sum_i Z_i^* \Delta \mathbf{R}_i$$

$$Z_i^* = Z_i - N^{core} \quad \text{イオン電荷}$$

$\Delta \mathbf{R}_i$ **原子変位**

CMD

巨視的分極の計算

■ 電子密度に重なりのない場合

$$\Delta \mathbf{P}^{el} = \frac{-e}{\Omega} \int \mathbf{r} \{ n_a^{(1)} - n_a^{(0)} \} d\mathbf{r}$$

電子密度が0のところ積分境界を選ぶと、ひとつの単位胞の積分だけで計算可能→局在電荷と同じ

■ 局在した軌道 (Wannier関数) で表示できるとき

$$n_a^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = 2 \sum_n |a_n^{(\lambda)}(\mathbf{r})|^2$$

$$\Delta \mathbf{P}^{el} = \frac{-2e}{\Omega} \sum_n (\mathbf{r}_n^{(1)} - \mathbf{r}_n^{(0)})$$

$$\mathbf{r}_n^{(\lambda)} = \int \mathbf{r} |a_n^{(\lambda)}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$$

Wannier関数の重心₁₀

■ 時間依存の摂動論

$$i\hbar|\dot{\Psi}(t)\rangle = H(t)|\Psi(t)\rangle$$

$$\left[\begin{array}{l} |\Psi(t)\rangle = \sum_m a_m(t)|m(t)\rangle \\ H(t)|m(t)\rangle = E_m(t)|m(t)\rangle \end{array} \right.$$

$$i\hbar\dot{a}_n(t) = E_n(t)a_n(t) - i\hbar \sum_m a_m(t)\langle n(t)|\dot{m}(t)\rangle$$

■ 断熱近似 ($m=n$ のみをとる)

$$a_n(t) = a_n(0)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_0^t E_n(t')dt'\right)\exp(i\gamma_n(t))$$

$$\gamma_n(t) = i\int_0^t \langle n(t')|\dot{n}(t')\rangle dt'$$

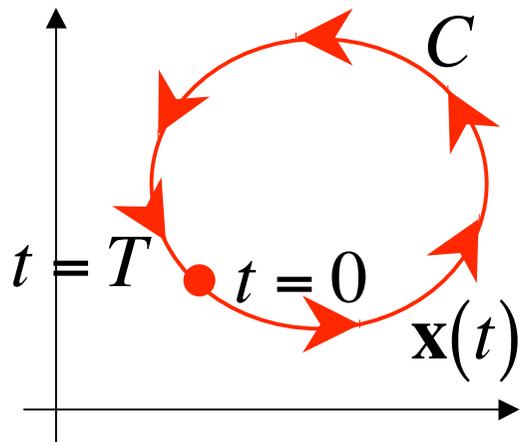
Berry位相

CMD

- 時間依存性はあるパラメータ $\mathbf{x}(t)$ を通じて決まる
- 時間 T でパラメータ空間を一周し元へ戻る過程

$$\gamma_n(C) = \gamma_n(T) = i \int_0^T \langle n(\mathbf{x}(t')) | \dot{n}(\mathbf{x}(t')) \rangle dt'$$

$$= i \oint_C \langle n(\mathbf{x}) | \nabla_{\mathbf{x}} n(\mathbf{x}) \rangle \cdot d\mathbf{x}$$



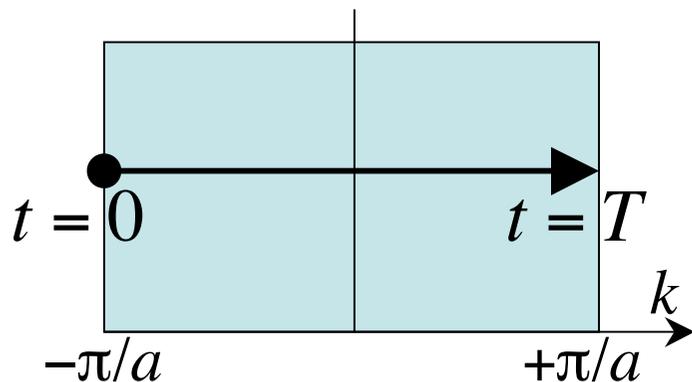
■ ベクトルポテンシャル中の1次元フロック状態

$$i\hbar\psi(x,t) = \left[\frac{1}{2m} \left(p - \frac{e}{c} A(t) \right)^2 + V(x) \right] \psi(x,t) \quad \boxed{V(x+a) = V(x)}$$

$$\left[\frac{1}{2m} \left(p - \frac{e}{c} A(t) \right)^2 + V(x) \right] \phi_n(x,t) = \varepsilon_n(t) \phi_n(x,t)$$

$$\boxed{\phi_n(x,t) = e^{ikx} u_n(x, k(t))}$$

$$k(t) = k - \frac{e}{\hbar c} A(t)$$



$$\gamma_n(C) = i \int_0^T \langle \phi_n(k(t')) | \dot{\phi}_n(k(t')) \rangle dt'$$

$$= i \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} \left\langle u_n(k) \left| \frac{\partial}{\partial k} u_n(k) \right. \right\rangle dk \quad 13$$

CMD Berry位相とWannier関数

■ Wannier関数

$$a_n(x - X_\ell) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ik(x - X_\ell)} u_n(x, k)$$

$$u_n(x, k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ik(x - X_\ell)} a_n(x - X_\ell)$$

$$\frac{\partial}{\partial k} u_n(x, k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k -i(x - X_\ell) e^{-ik(x - X_\ell)} a_n(x - X_\ell)$$

$$\gamma_n = i \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} \left\langle u_n(k) \left| \frac{\partial}{\partial k} u_n(k) \right. \right\rangle dk = \frac{2\pi}{a} \int x |a_n(x)|^2 dx$$

Bloch状態から求めたBerry位相は対応するWannier関数の重心と一致する

CMD Berry位相を用いた分極の計算

■ 3次元系の表式

$$\mathbf{P}_{el}^{(\lambda)} = \frac{-2ie}{(2\pi)^3} \sum_n \int d^3\mathbf{k} \langle u_n^{(\lambda)}(\mathbf{k}) | \nabla_{\mathbf{k}} u_n^{(\lambda)}(\mathbf{k}) \rangle$$

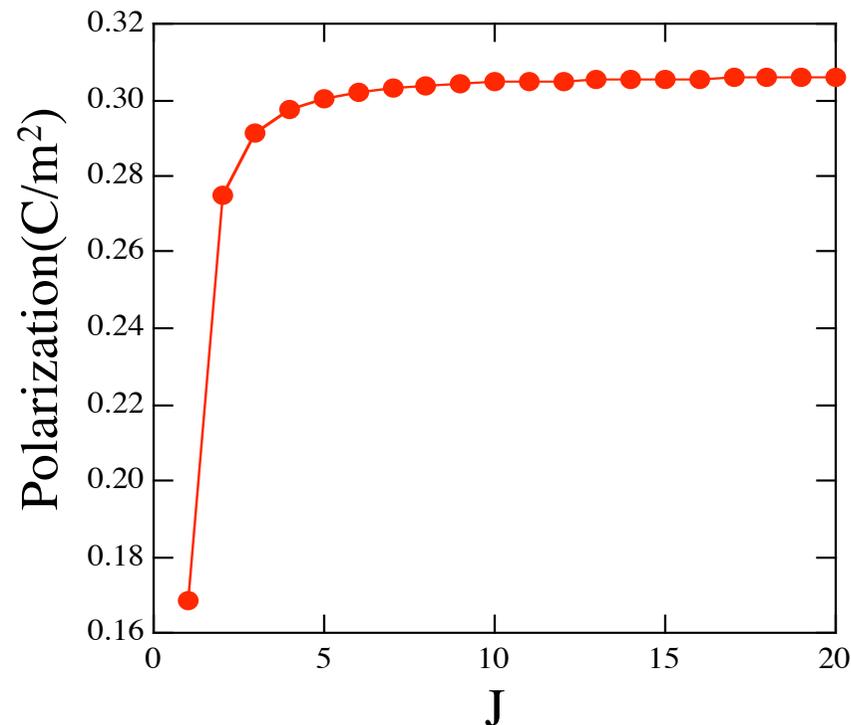
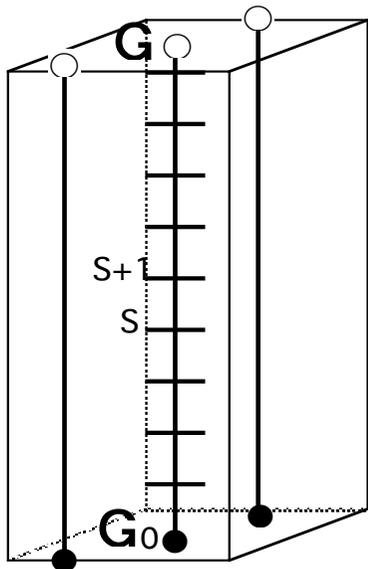
$$\left[\begin{array}{l} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_n \int d^3\mathbf{k} \quad \text{状態和} \\ \frac{-2e}{\Omega} \quad \text{分極の式の因子} \end{array} \right]$$

$$\mathbf{P}_{el}^{(\lambda)} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \nabla_{\mathbf{k}'} \text{Im} \left\{ \log \det \langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}) | u_j^{(\lambda)}(\mathbf{k}') \rangle \right\}_{\mathbf{k}=\mathbf{k}'}$$

CMD Berry位相を用いた分極の計算

$$P_{//}^{(\lambda)} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}_{\perp} \text{Im} \left\{ \lim_{J \rightarrow \infty} \log \prod_{s=0}^{J-1} \det S_{ij}^{(\lambda)}(k_s, k_{s+1}) \right\}$$

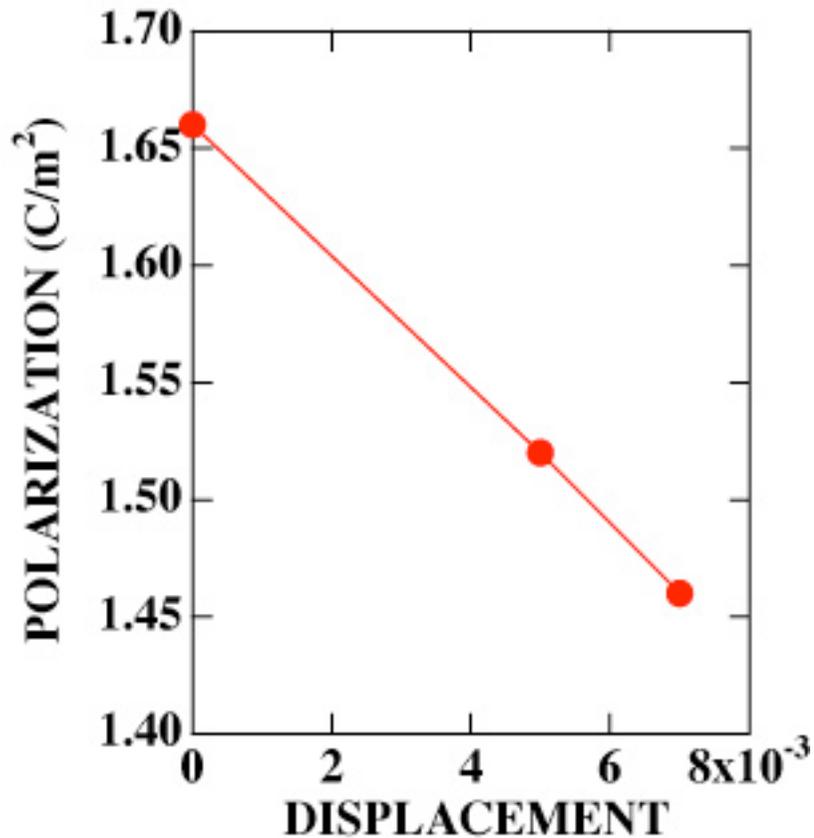
$$S_{ij}^{(\lambda)}(k_s, k_{s+1}) = \left\langle u_i^{(\lambda)}(\mathbf{k}_{\perp}, k_s) \middle| u_j^{(\lambda)}(\mathbf{k}_{\perp}, k_{s+1}) \right\rangle$$



BaTiO₃

CMD

計算例 1: ZnO



Ishii, TO (unpublished)

$$\Delta P_{ion} = +0.147 \text{C/m}^2$$

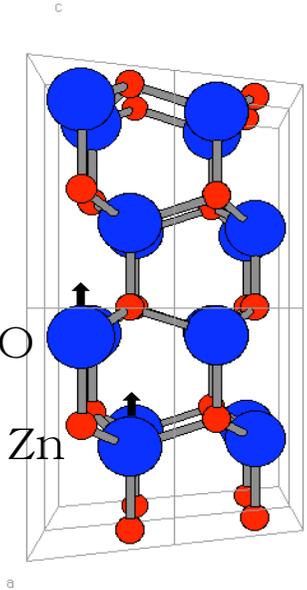
$$\Delta P_{el} = -0.196 \text{C/m}^2$$

$$\Delta P = \Delta P_{ion} + \Delta P_{el} = -0.049 \text{C/m}^2$$

Posternak -0.05C/m^2

Vanderbilt -0.057C/m^2

experiment -0.07C/m^2



$$\Delta P = \frac{e}{\Omega} Z^* \mathbf{u} \Rightarrow Z^* = -1.99$$

Bornの有効電荷

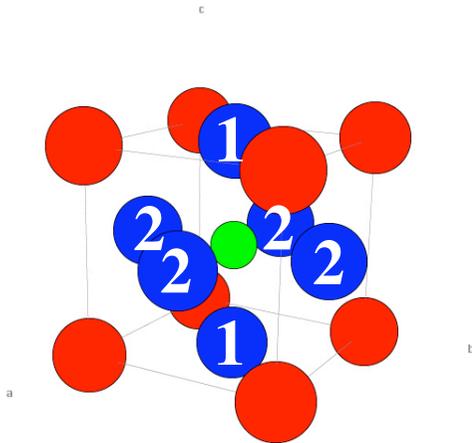
- 自発的分極 P_s
 - 正方晶
 - 0.31 C/m² Ishii, TO
 - 0.28 C/m² Zhong, Vanderbilt
 - 0.27 C/m² *experiment*
 - 菱面体晶
 - 0.37 C/m² Ishii, TO
 - 0.43 C/m² Zhong, Vanderbilt
 - 0.33 C/m² *experiment*

CMD

Bornの有効電荷

$$\Delta\mathbf{P} = \frac{e}{\Omega} Z^* \mathbf{u}$$

$$\mathbf{u} // \langle 001 \rangle$$

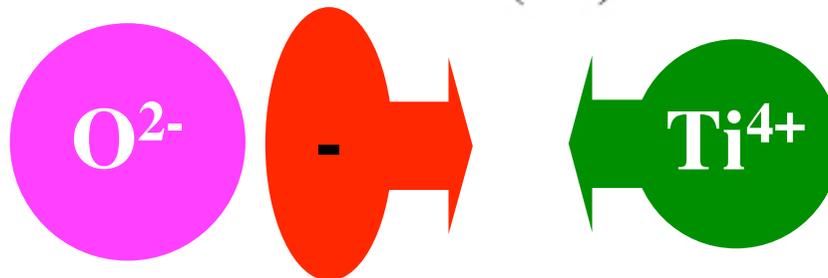
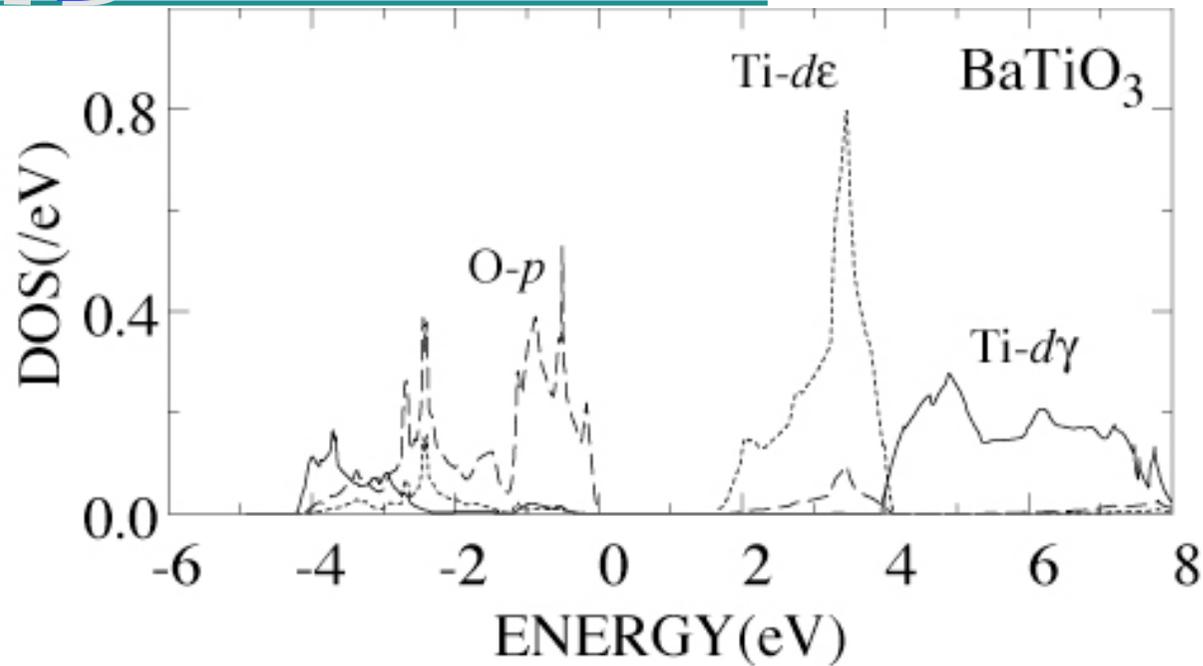


	A	B	O1	O2
BaTiO ₃	2.75	7.16	-5.69	-2.11
SrTiO ₃	2.54	7.12	-5.66	-2.00
CaTiO ₃	2.58	7.08	-5.65	-2.00
KNbO ₃	1.14	9.23	-7.01	-1.68
NaNbO ₃	1.13	9.11	-7.01	-1.61
PbTiO ₃	3.90	7.06	-5.83	-2.56
PbZrO ₃	3.92	5.85	-4.81	-2.48
BaZrO ₃	2.73	6.03	-4.74	-2.01

Zhong, Vanderbilt, PRL 72 (1994) 3618.

有効電荷の増大機構

CMD



Displacement induces charge transfer via covalent bond between Ti-3d and O-2p

CMD

まとめ

- 自発的分極 P_s
 - Berry位相の手法
 - Bornの有効電荷：分極の解釈
- 断熱ポテンシャル
 - 格子の安定性（応力応答）
 - 原子変位（格子振動、ソフト化）
- 圧電定数