

第一原理計算でなにがわかるのか

神谷利夫

東京工業大学
科学技術創成研究院
フロンティア材料研究所

バンド計算法全般に関する参考文献

初心者、材料学者向け

バンド構造を用いた材料開発(実践編)

神谷利夫、応用物理学会結晶工学分科会

結晶工学スクールテキスト第14版(2018年)

材料電子論入門 第一原理計算の材料科学への応用

田中功、松永克志、大場史康、世古敦人 共著、内田老鶴圃 (2017).

量子計算の実際

密度汎関数理論入門 理論とその応用

佐々木泰造、末原茂共訳、吉岡書店 (2014).

量子計算の物理的基礎

固体電子構造論 密度汎関数理論から電子相関まで

藤原毅夫著、内田老鶴圃 (2015)

物質の電子状態

R.M. マーチン著、寺倉清之、寺倉郁子、善甫康成訳、Springer Japan (2010).

密度汎関数法の基礎

常田貴夫著、講談社 (2012).

特定の計算法・プログラムの参考文献

- 第一原理シミュレータ入門 – **PHASE** & CIAO –
山本 武範、濱田 智之、山崎 隆浩、岡本 政邦
アドバンスソフト発行、2004年初版
- 固体の中の電子 **WIEN2k** 入門追加版
和光システム研究所、2006
- (X α – APW) スレーター分子軌道計算
菅野暁、足立裕彦、塚田捷、東京大学出版会 1982
- (LAPW) Planewaves, pseudopotentials, and the LAPW Method
Ed. David J. Singh, Lars Nordstrom, Springer, 2006
- (**CRYSTAL**) Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline solids
C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Springer, 1988
- The LMTO Method
H.L. Skriver, Springer, 1984
- (Tight-Binding) 固体の電子構造と物性
W.A. ハリソン、現代工学社、1980

内 容

1. 密度汎関数理論
2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性
3. 状態密度
波動関数の可視化
バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル
4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和)
5. 欠陥形成エネルギー図の読み方
6. その他(付録)

第一原理計算とは

広義:

経験的パラメータを用いずに、
物理の基礎方程式から
望まれる計算結果を出力する

量子計算:

原子配列のみの入力から、
量子方程式に基づいて
精度の高い全エネルギーを出力する

⇔ 半経験法 (Tight-binding法)

量子計算(第一原理計算)で何ができるか

1. 原子・電子の状態の可視化 (9章)

- ・電子準位、波動関数、電子分布(電子の伝導路、欠陥)、など

2. 精度の高い全エネルギー計算を行える

- ・安定な構造(構造解析結果の確認、計算モデルの確認) (13,14章, 付録4b)
- ・実験で決めるのが難しい構造(アモルファス、混晶、水素) (付録6b)
- ・生成エネルギーなど (12章)
- ・与えられたフェルミ準位で安定な欠陥やドーパントの状態がわかる
想定した欠陥種の範囲内での平衡フェルミ準位がわかる (付録4a)

3. 電子構造の定量的計算

バンド構造 (5章)

- ・直接遷移か間接遷移か、許容遷移か禁制遷移か (6章)
 - ・光学スペクトル(屈折率、吸収係数) (11章)
 - ・キャリア輸送特性(有効質量, フェルミエネルギー, 状態密度) (7,8章)
電子伝導度、電子比熱、熱電係数
 - ・化学結合性状に関する定性的な知見 (8章)
共有結合性、投影(部分)状態密度
- スピン: スピン配置、スピン配列、自発分極など (付録8)

4. 電子-格子結合系の物性 (付録2f, 付録2g)

- 弾性率、誘電率(Bery位相)、圧電定数など
フォノン分散、赤外/ラマンスペクトル

量子理論の基本と定式化のバリエーション

古典論と量子論の違い:

プランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js を無視できるか、できないか

共役な物理量 q, p_q の交換関係 $[q, p_q] = qp_q - p_qq = ih/2\pi$

(古典力学、直交座標系では、 $p_x = dx/dt$ 。一般的な導出については解析力学を参照)

=> Heisenbergの不確定性関係が導出される

定式化: どの定式化を使っても良い。問題によって解の容易さに違いがある

1. Heisenbergの行列力学: 行列方程式 (参考: 朝永振一郎 量子力学I)
固有値 (固有エネルギー)、固有状態 (線形代数的ベクトル) が得られる。
2. 波動力学 (Schrödinger方程式): 微分方程式
古典的なHamiltonianに、物理量の交換関係を導入 (第一量子化)。
固有値 (固有エネルギー)、固有状態 (関数空間のベクトル、場) が得られる。
3. 第二量子化 (場の量子論): 非可換代数方程式
場を量子論的な交換関係を満たすように量子化
固有値 (固有エネルギー)、固有状態 (抽象的な状態ベクトル $\prod_q \hat{a}_q^\dagger |0\rangle$):
真空 $|0\rangle$ に生成演算子 \hat{a}_q^\dagger を作用) が得られる。
4. 密度汎関数理論: Hohenberg-Kohnの定理
数学的定理: すべての物理量を電子密度 $\rho(r)$ の汎関数として扱える
一般にSchrödinger方程式類似の一電子微分方程式として扱う (Kohn-Sham方程式)

密度汎関数法 (DFT)

Hohenberg-Kohnの定理

1. 外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 中で相互作用しあう電子ガスについて、全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が与えられると、 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は一意的に決まる。
 2. 全エネルギーは $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数 $E[\rho(\mathbf{r})]$ で与えられ、最小の $E[\rho(\mathbf{r})]$ を与える $\rho(\mathbf{r})$ が基底状態の電子密度
- 簡単に電子相関を取り込める => 多体問題に適している
 - 形式的に、「交換相互作用」と「電子相関相互作用」の両方とも、全電子密度の汎関数として厳密に扱える
 - ただし、汎関数の形を通して近似が入る
 - 実際の電子密度を再現する一電子系を解く問題に還元する

一電子方程式: Kohn-Sham方程式

全エネルギー

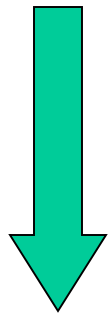
$$E = T_0[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho]$$

相互作用の
無いときの
運動エネルギー

電子のポテンシャル
エネルギー

電子-電子
静電相互作用

交換相互作用
電子相関相互作用



変分をとる

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right) \phi(\mathbf{r}) = \epsilon \phi(\mathbf{r})$$

自由電子一つの系ではSchrödinger方程式に一致

V_{xc} : 別に形を仮定する必要がある: DFTの仮定

Schrödinger方程式と密度汎関数理論

Hartree-Fock (HF) 方程式 (一電子Schrödinger方程式)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_l^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_l) + V_{e-e}(\mathbf{r}_l) + V_{Xl}(\mathbf{r}_l) \right\} \phi_l(\mathbf{r}_l) = \varepsilon_l \phi_l(\mathbf{r}_l)$$

Kohn-Sham方程式 (密度汎関数法, DFT: Density Functional Theory)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \right\} \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r})$$

• 数式表現は似ている

▪ Schrödinger方程式:

1. 古典的なハミルトニアンを量子化
2. 各電子の座標 r_l に関する方程式
3. (HF近似) エネルギー固有値 はイオン化ポテンシャル

▪ 密度汎関数法:

1. Hohenberg-Kohn定理 (電子密度で系の基底状態が決まる)
2. 空間座標 r (電子密度 $\rho(r)$ の汎関数) だけに依存。
3. エネルギー固有値は軌道の化学ポテンシャル

「電子準位」 ε_i の意味

- **Hartree-Fock法: Koopmansの定理**

電子軌道から電子1個を抜き取るエネルギー

$$\varepsilon_i = E(n_i) - E(n_i - 1)$$

- イオン化ポテンシャルに対応

原理的には光電子分光の結合エネルギーに対応
実際にはかなり深くなる

- **密度汎関数法: Janakの定理**

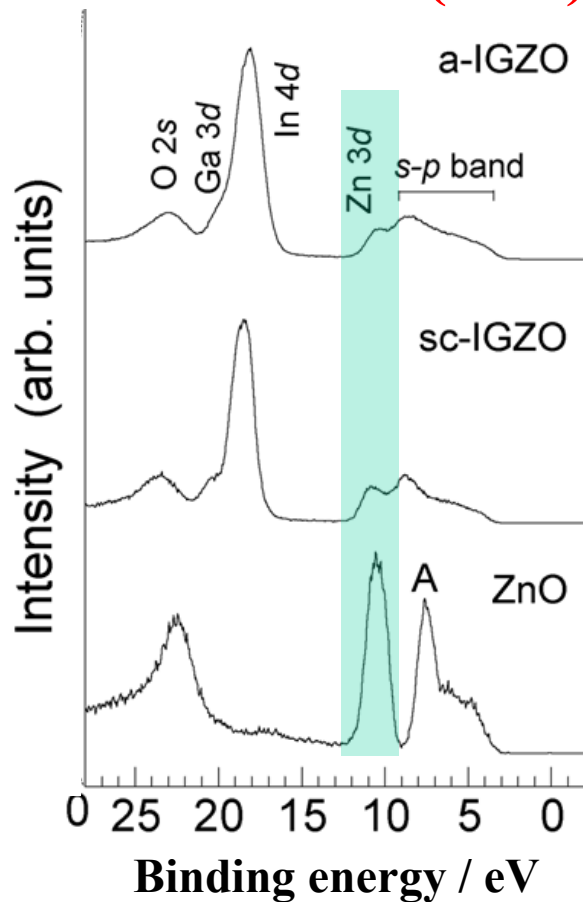
$$\varepsilon_i = \frac{\partial E}{\partial n_i}$$

- 化学ポテンシャルに対応

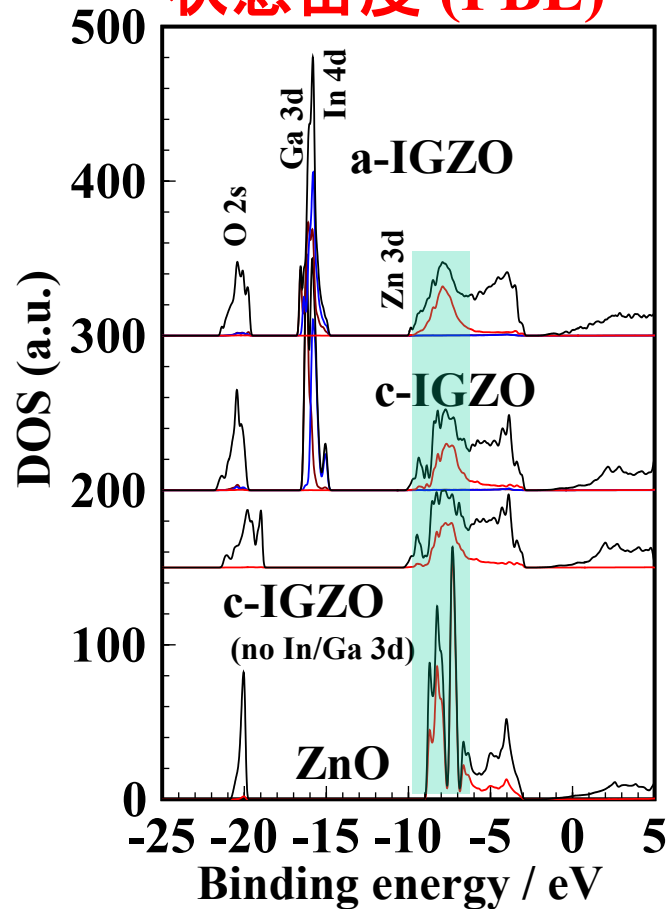
光電子分光の結合エネルギーより浅くなる

Zn基酸化物のXPSとDOS

光電子スペクトル (XPS)



状態密度 (PBE)



E_F より測ったZn 3d 準位
XPS : -11 eV
DFT(PBE96) : -8 eV

DFTの過小評価問題

- ・ バンドギャップ
- ・ 内殻準位
- ・ 真空準位

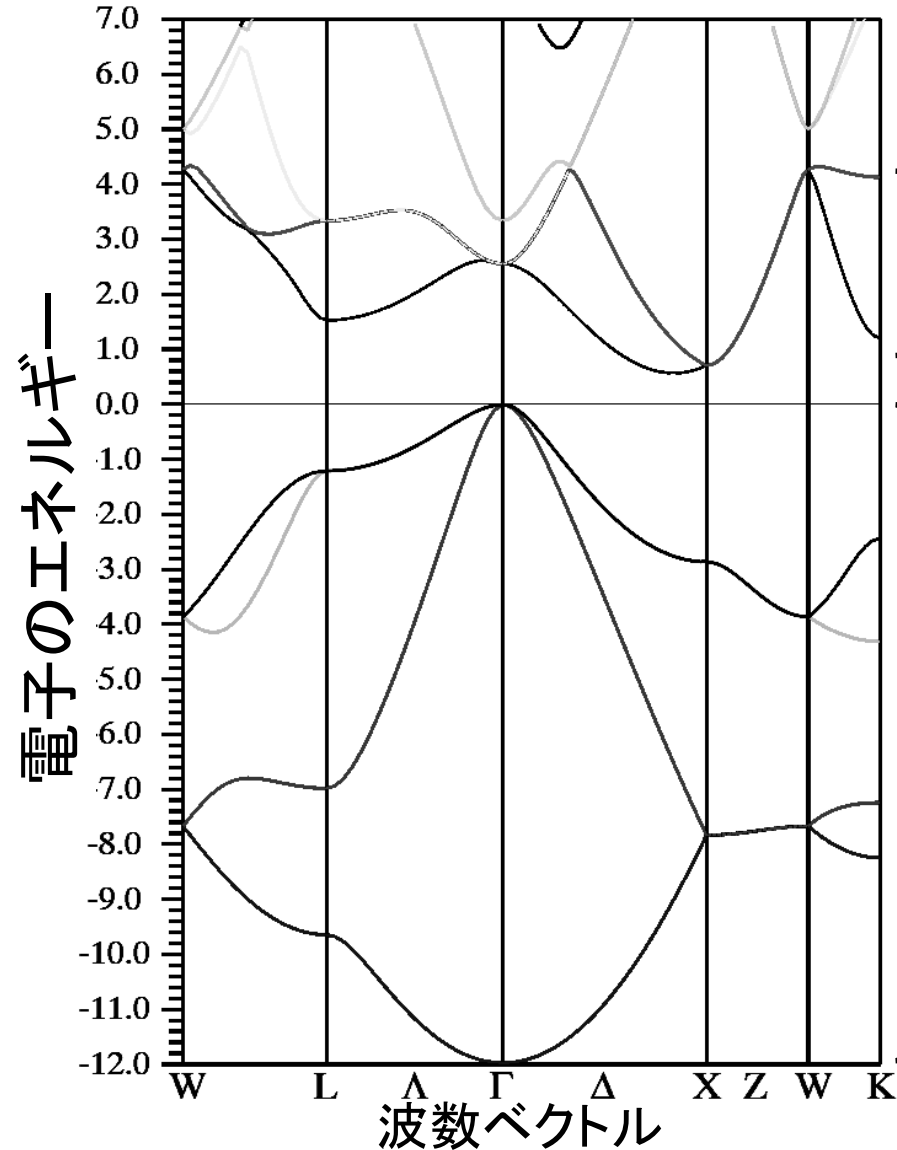
内 容

1. 密度汎関数理論
2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性
3. 状態密度
波動関数の可視化
バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル
4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和)
5. 欠陥形成エネルギー図の読み方
6. その他(付録)

バンド構造の読み方

Si (WIEN2k, PBE96)

- 縦軸は電子のエネルギーを表す
下へ行くほど電子は安定
- 特に明記されていない場合、
フェルミエネルギーを原点にとっている
- 電子は線で描かれたエネルギーをとる



非占有軌道
伝導帯
仮想軌道 (virtual states)
経験的に伝導帯をよく表す

被占有軌道
価電子帯
実軌道 (real states)

バンド構造の読み方

1. 横軸は**波数ベクトル k** を表す。
大雑把には、 k を**電子が進む方向**とみなせる。

波数ベクトルとは...

$$\text{Newton力学: } E = \frac{m}{2} v^2 + V = \frac{p^2}{2m} + V$$

\downarrow $\mathbf{P} \rightarrow \hbar \mathbf{k}$

$$\text{量子力学: } E = \frac{\hbar^2}{2} k^2 + V$$

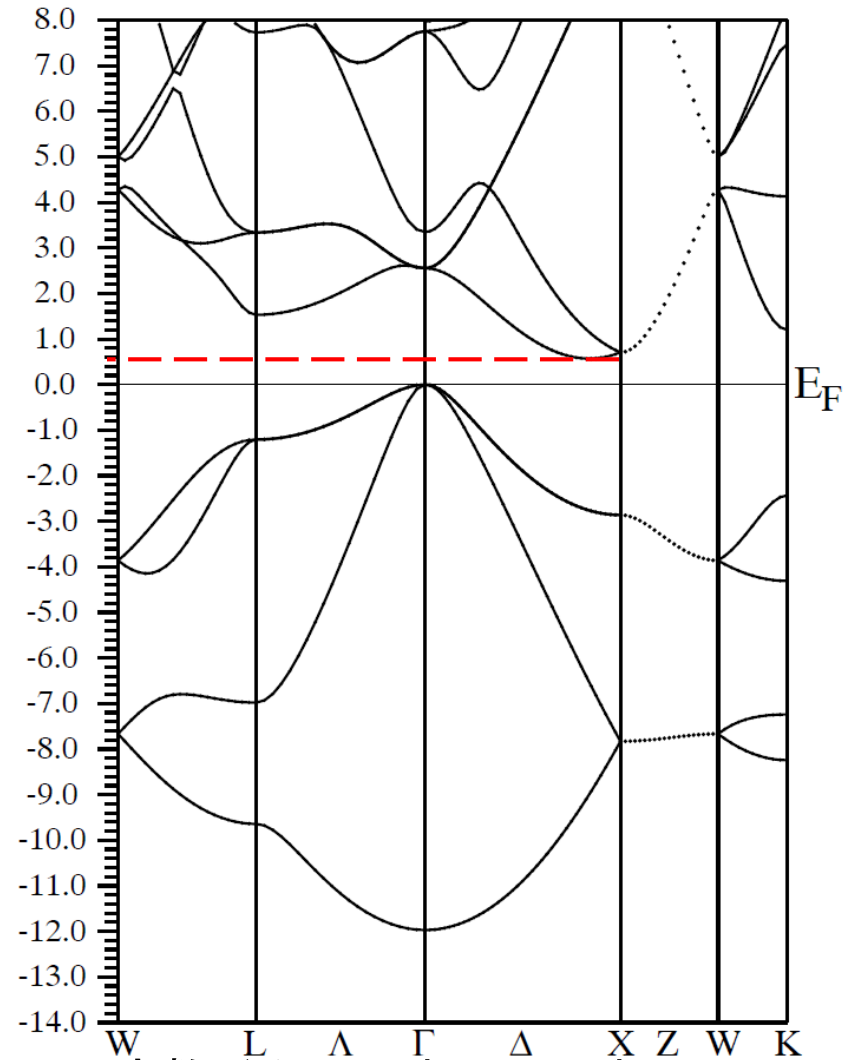
バンド理論 (Blochの定理)

$$\phi_{kl} = \sum_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \cdot u_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$$

\mathbf{k} : Blochの波数ベクトル

$\hbar \mathbf{k}$: 結晶運動量

注意: 移動方向 (速度) は、 $m < 0$ の場合は $-\mathbf{k}$ 方向になる



波数ベクトル

\downarrow
 $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$

\downarrow
 $\mathbf{k} = (1/2, 0, 0)$

バンド構造の読み方

対称性の高い k 点だけが描かれている。

W, L, Γ , X, Kは逆空間における

対称性の高い点

データベースなどで調べられる。

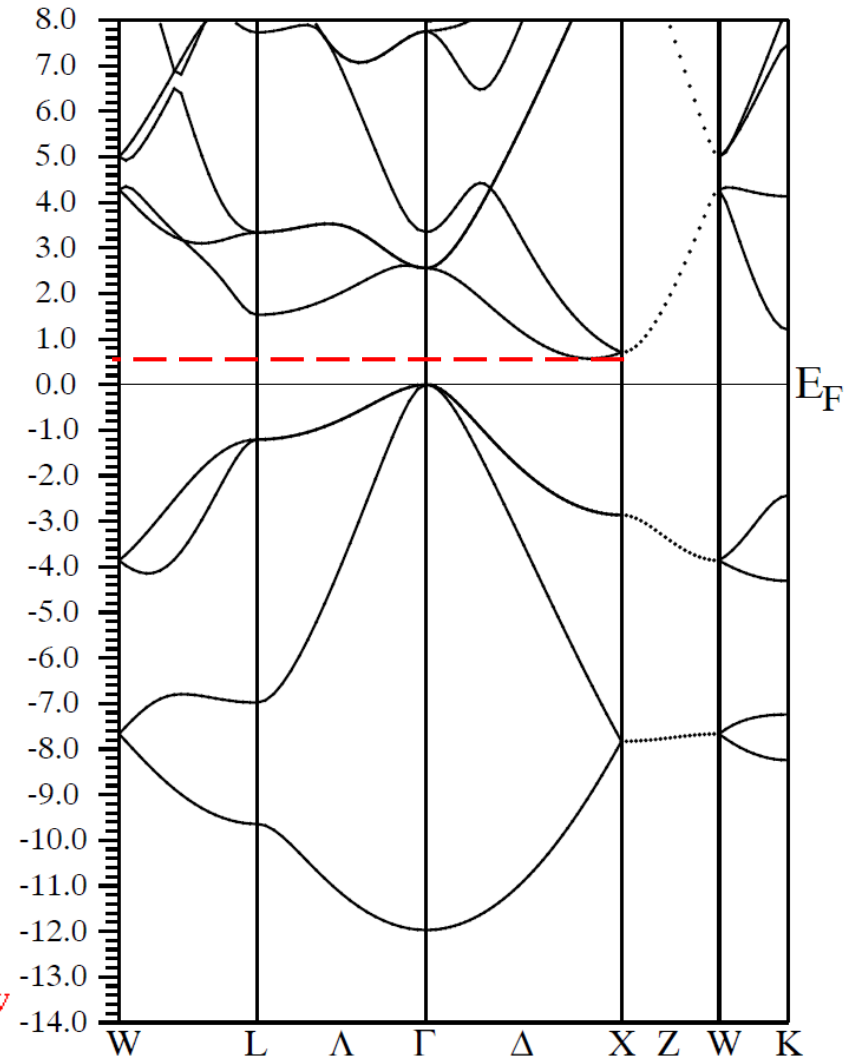
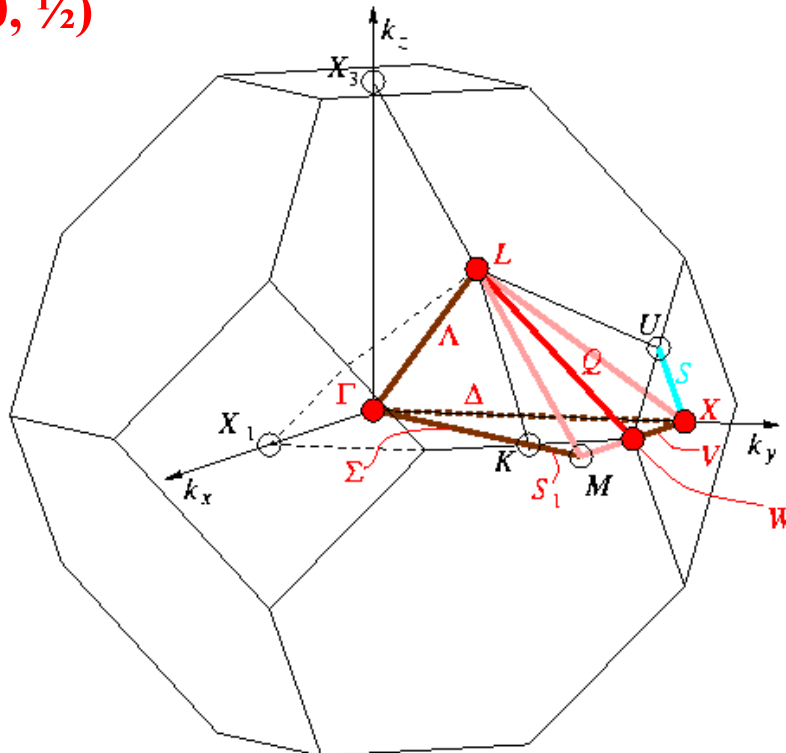
単純格子 (FCCの場合は座標が異なる)

Γ 点: $k = (0, 0, 0)$ (単位は $1/a$ など*)

X点: $(1/2, 0, 0)$

Z点: $(0, 0, 1/2)$

* 逆格子の基本ベクトル



波数ベクトル

対称性の高い逆格子点記号の調べ方

– Crystallographic database –

<http://www.cryst.ehu.es/cryst/>

Crystallographic Programs - Microsoft Internet Explorer

ファイル(F) 編集(E) 表示(V) お気に入り(A) ツール(T) ヘルプ(H)

戻る 進む 検索 お気に入り メディア

アドレス http://www.cryst.ehu.es/cryst/

LAMA
Materials Laboratory at
UPV/EHU

Bilbao Crystallographic Server

More ...

- [Contact us](#)
- [About us](#)
- [Publications](#)
- [Forums](#)
- [News](#)

New programs:

- SYMMODES** - A software package for a group theoretical analysis of structural phase transitions (developed in collaboration with H.Stokes and D.Hatch).
- NORMALIZER** - Normalizers of Space Groups

[Plain Text Versions of the Programs](#) or "How to use the result of the programs without a web browser"

[Results in XML form](#)

Robots Beware:
Indiscriminate automated downloads from this site are not permitted!

Simple retrieval tools:

- [Table of space group symbols](#)
- GENPOS** -- Generators and General Positions of Space Groups
- WYCKPOS** -- Wyckoff Positions of Space Groups
- MAXSUB** -- Maximal Subgroups of Space Group
- NORMALIZER** -- Normalizers of Space Groups

Space Group Representations:

- KVEC** -- The k-vector Types of Space Groups
- [POINT](#) -- Point Group Tables
- [REPRES](#) -- Space Group Representations
- [COREL](#) -- Correlations Between the Representations

Group-Subgroup Relations

- SUPERGROUPS** -- Determination of Supergroups Of Space Groups (includes MINSUP)
- WYCKSPLIT** -- Wyckoff Positions Splitting Program
- SUBGROUPGRAPH** -- Constructing the Lattice of Maximal Subgroups

Solid State Applications

- SAM** -- Infrared and Raman Modes
- NEUTRON** -- Neutron Scattering Selection Rules NEW
- PSEUDO** -- Pseudosymmetry Search in a Structure
- SYMMODES** -- Primary and Secondary Modes for a Lattice of Maximal Subgroups NEW

ICSDB
[Incommensurate Structures Database](#)

[Bilbao Crystallographic Server](#)

For comments, please mail to

http://www.cryst.ehu.es/cryst/eet_kvec.html

The k-vector Types of Space Groups - Microsoft Internet Explorer

ファイル(F) 編集(E) 表示(V) お気に入り(A) ツール(T) ヘルプ(H)

戻る 進む 検索 お気に入り メディア

アドレス http://www.cryst.ehu.es/cei-bin/cryst/programs/nph-kv-list?num=129&fig=140mmp

[Bilbao Crystallographic Server](#) → k vectors types

The k-vector Types of Group 129 [P 4/n m m]

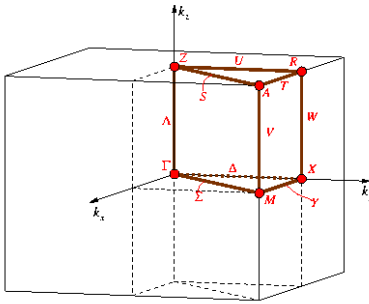
Brillouin zone

(Diagram for arithmetic crystal class 4/mmmP)

(P4/mmm-D_{4h}¹ (123) to P4₂/ncm-D_{4h}¹⁶ (138))

Reciprocal-space group (P4/mmm)*, No. 123

[The table with the k vectors.](#)



[The PostScript file with the Brillouin zone.](#)

[Bilbao Crystallographic Server](#)
<http://www.cryst.ehu.es>

For comments, please mail to
cryst@wm.k.ehu.es

内 容

1. 密度汎関数理論
2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性
3. 状態密度
波動関数の可視化
バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル
4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和)
5. 欠陥形成エネルギー図の読み方
6. その他(付録)

有効媒質近似・有効質量近似

半導体は原子がとびとびに並んでいるが……

バンド理論、Blochの定理により、

バンド $E(k)$ にある電子には周期的に並んだ原子による散乱は受けない



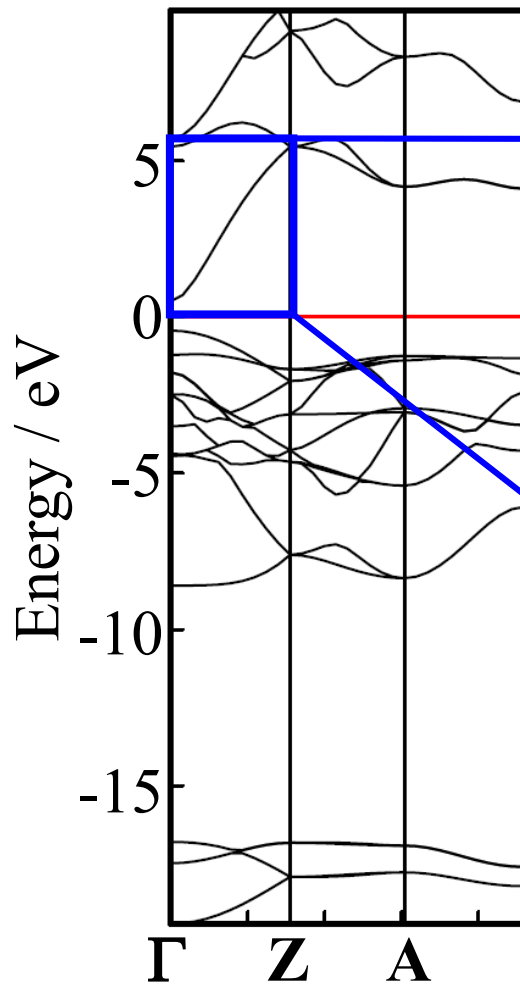
- ・ 誘電率 ϵ の均質媒質と近似できる
- ・ 電子は有効質量 m_e^* と電荷 $-|e|$ を持つ粒子と近似できる

ϵ 、 m_e^* 、 m_h^* がわかると、
いろいろな物性値を計算できる

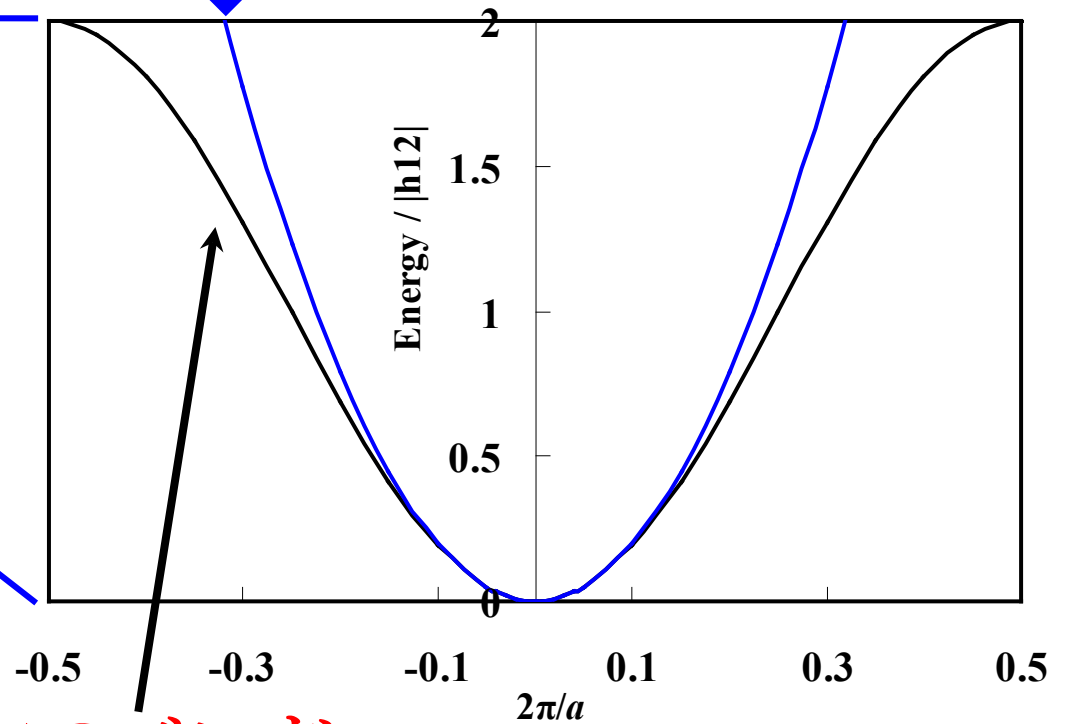
有効質量

TBバンドと自由電子バンド

SnO₂のバンド構造



自由電子 $E(k) = E_0 + \frac{|\mathbf{P}|^2}{2m} = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}|^2$



LCAOバンド

$$E(k) \sim \varepsilon_1 - 2|h_{12}| \cos(ka) \sim \varepsilon_1 - 2|h_{12}| + |h_{12}|a^2 k^2$$

有効質量

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$

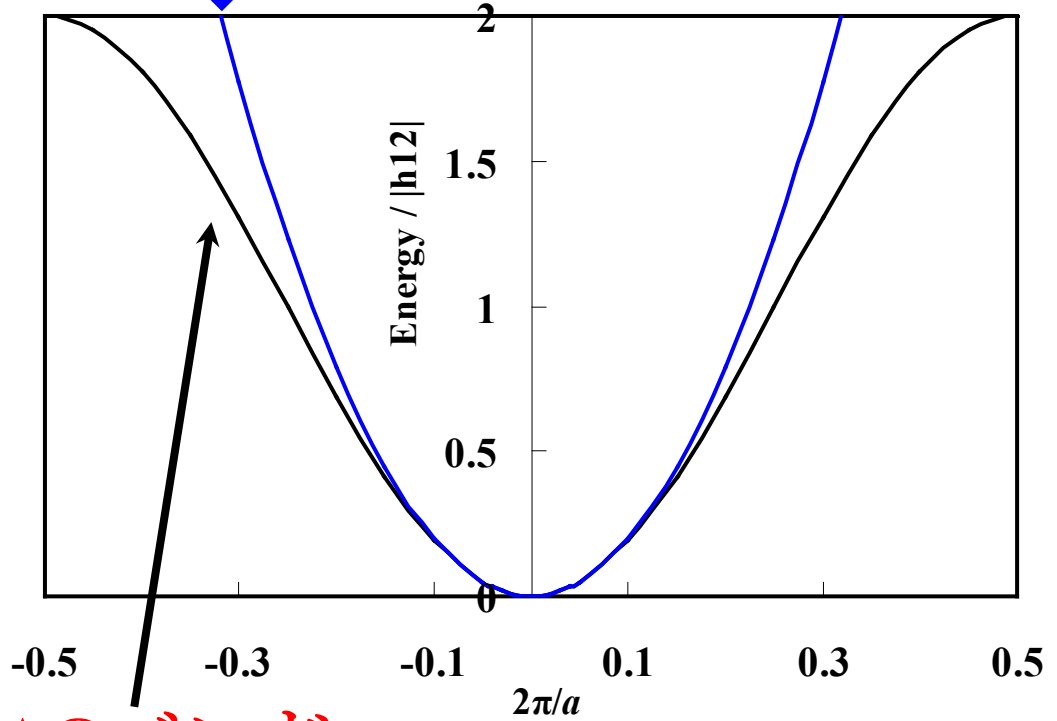
$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

大きな混成 ($|h_{12}|$) に
より質量 m^* は小さくなる

バンド幅 $W = 4|h_{12}|$

$$m_e^* = 2\hbar^2 / Wa^2$$

自由電子 $E(k) = E_0 + \frac{|\mathbf{P}|^2}{2m} = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}|^2$

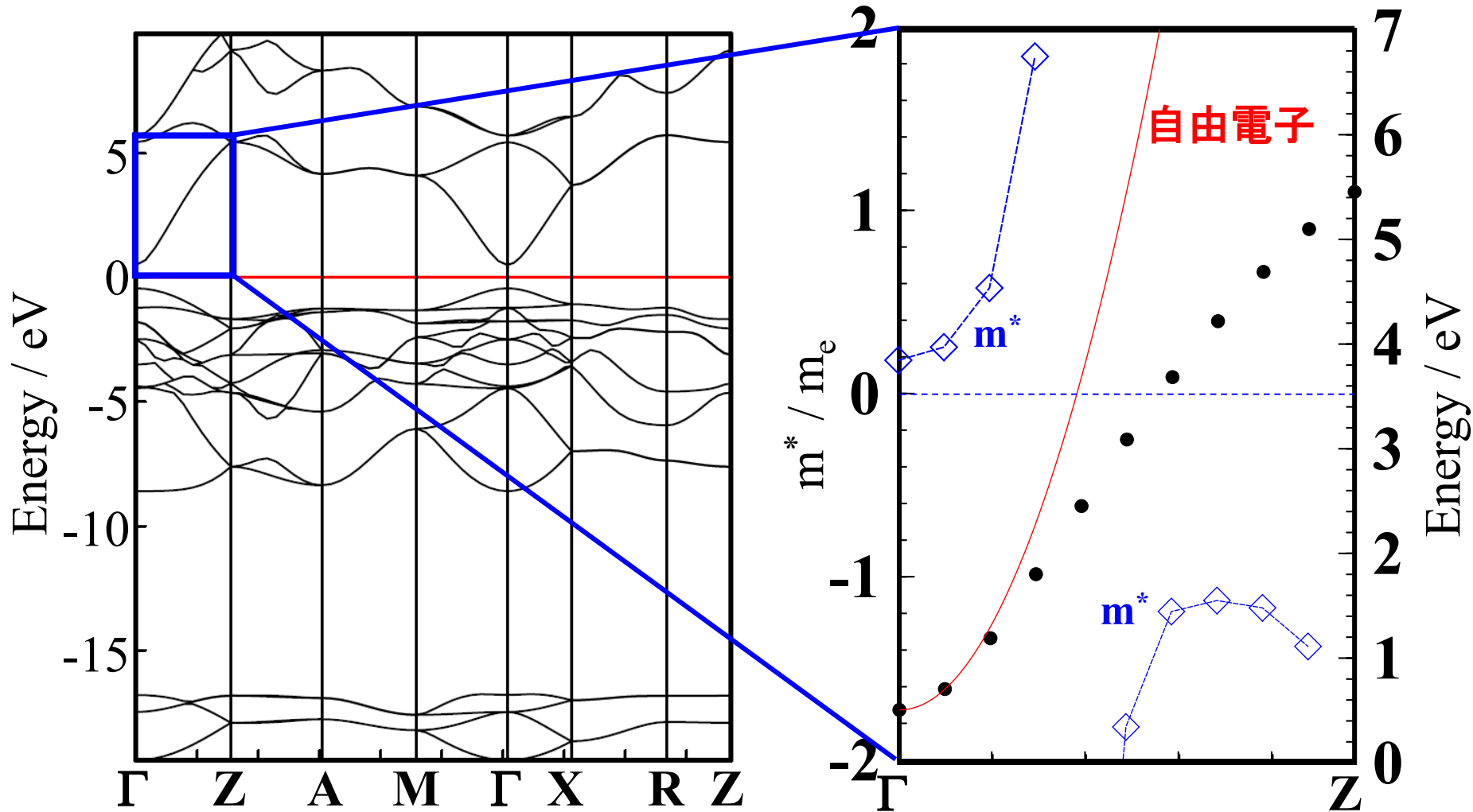


LCAOバンド

$$E(k) \sim \varepsilon_1 - 2|h_{12}| \cos(ka) \sim \varepsilon_1 - 2|h_{12}| + |h_{12}|a^2 k^2$$

有效質量: SnO_2

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$



有効質量からどこまでわかるか (自由電子近似)

移動度、伝導度 $\mu = \frac{e\tau}{m_e^*}$ $\sigma = eN_{free}\mu$

状態密度 M_C は等価なLUMOの k 点の数。

$$N(E) = M_C \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\sqrt{E - E_C}}{\hbar^3} m_{de}^{3/2}$$

バースタイン・モスシフト
(縮退半導体の E_F) $\Delta E_g^{BM} = \frac{\hbar^2}{m_{de}} \left(\frac{3N_e}{16\sqrt{2}\pi} \right)^{2/3}$

有効状態密度 スピン以外の縮退のない等方的なsバンドでは、
状態密度有効質量 m_{de} はキャリア有効質量 m_e^* に等しい

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_{de} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} M_C$$

熱速度 $\frac{1}{2} m_e^* v_{th}^2 = \frac{3}{2} k_B T$ $v_{th} = \sqrt{3k_B T / m_e^*}$

フェルミ速度 $\frac{1}{2} m_e^* v_F^2 = E_F - E_C$ $v_F = \sqrt{2(E_F - E_C) / m_e^*}$

Hall効果

電荷 q が速度 v でドリフト移動している

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

$$j_x = \frac{nq^2\tau}{m^*} E_x$$

$$E_{Hall} = \frac{H}{c} v_x = \frac{qH\tau}{m^*c} E$$

$$R_H = \frac{E_{Hall}}{j_x B} = \frac{1}{nq}$$

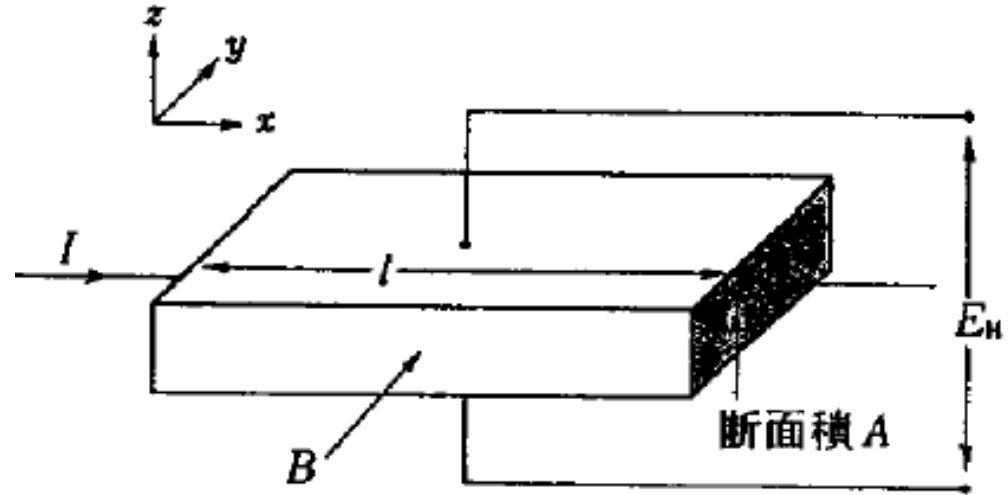


図 3.24 Hall 効果の実験

キャリア極性(R_H の符号)、キャリア濃度 n_{Hall} 、移動度 μ_{Hall}

- ・速度 v に分布がある場合は？
- ・異方性がある場合は？
- ・異なる移動度 (有効質量) のキャリアが混在している場合は？

多バンド、狭いバンドギャップのHall係数

多バンド、多層膜

$$R_H = \gamma \sum \frac{\text{sign}_i n_i \mu_i^2}{q \left(\sum n_i \mu_i \right)^2} \quad \sigma = q \sum n_i \mu_i$$

電子・正孔が共存

$$R_H = \gamma \sum \frac{p \mu_p^2 - n \mu_n^2}{q \left(n \mu_n + p \mu_p \right)^2} \quad \sigma = q \sum n_i \mu_i$$

電子伝導度と移動度: Boltzmanの輸送方程式

キャリア密度

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f_e(E) dE = \sum_{\text{occupied states in CB}} n_i$$

伝導度と移動度

$$\sigma_x = en_e \left[\frac{e}{m_e^*} \langle \tau^1 \rangle \right] \longrightarrow \mu_{drift}$$

$$\langle \tau^k \rangle = -\frac{2}{3} \int_{E_C}^{\infty} (E - E_m) \tau(E)^k D_C(E) \frac{\partial f_e(E)}{\partial E} dE / n_e$$

$$\tau(E, T) = \tau_0 T^p (E - E_m)^{r-1/2}$$

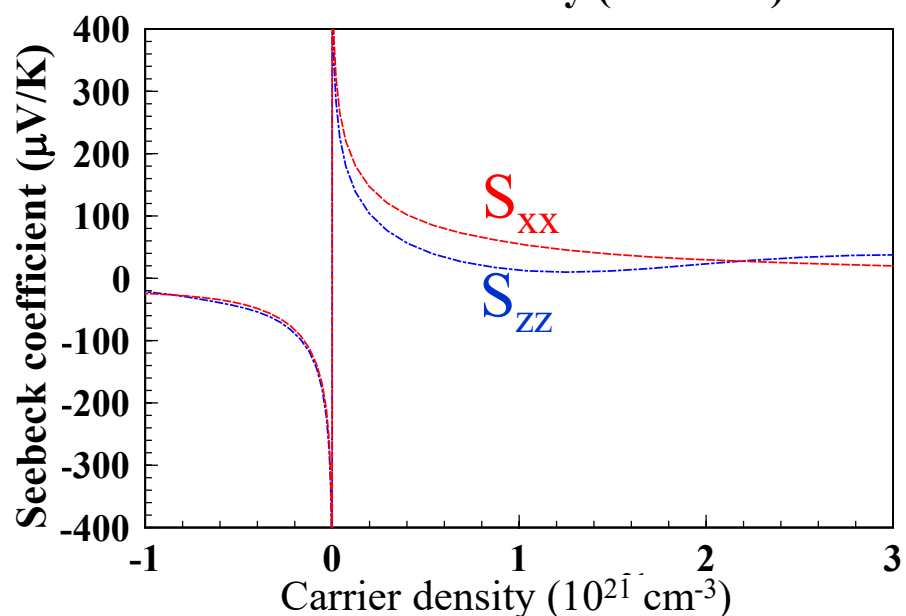
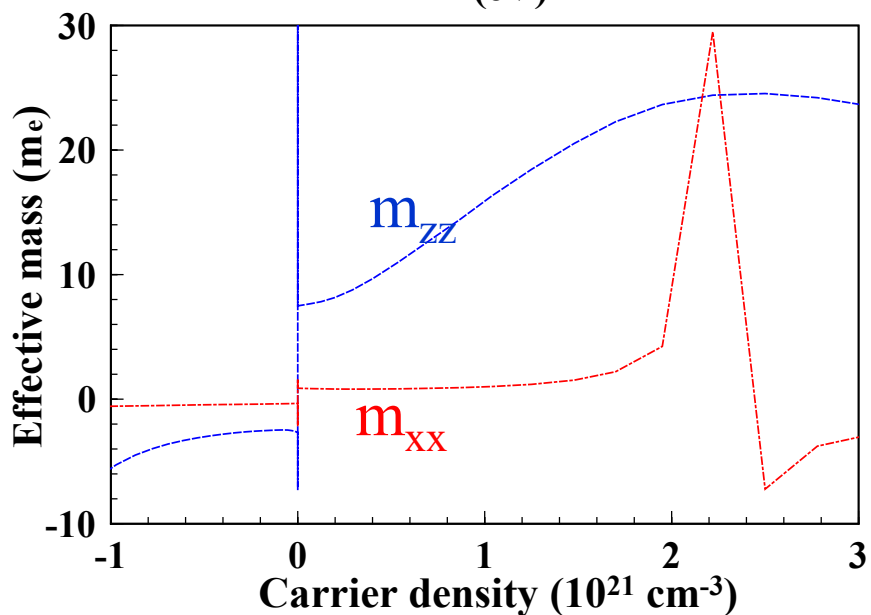
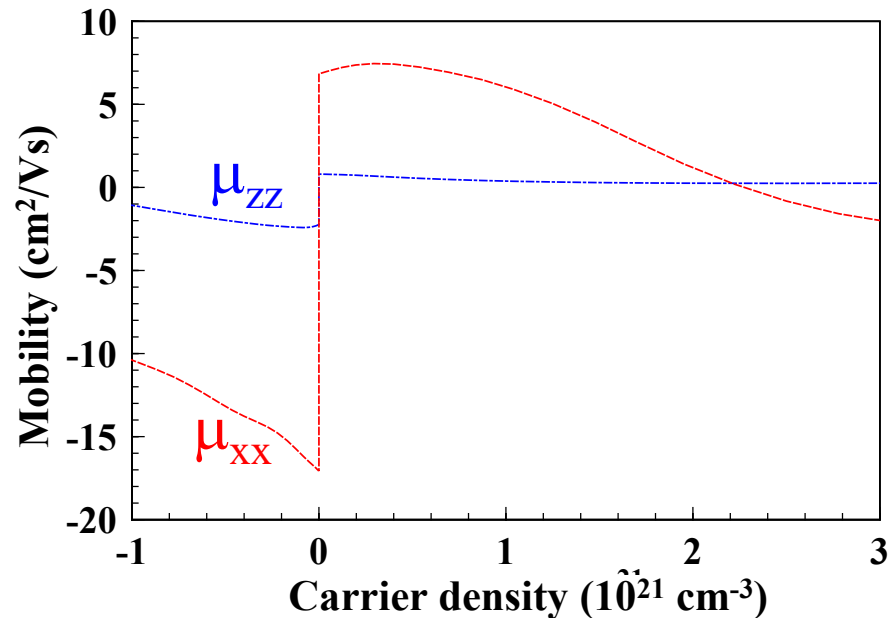
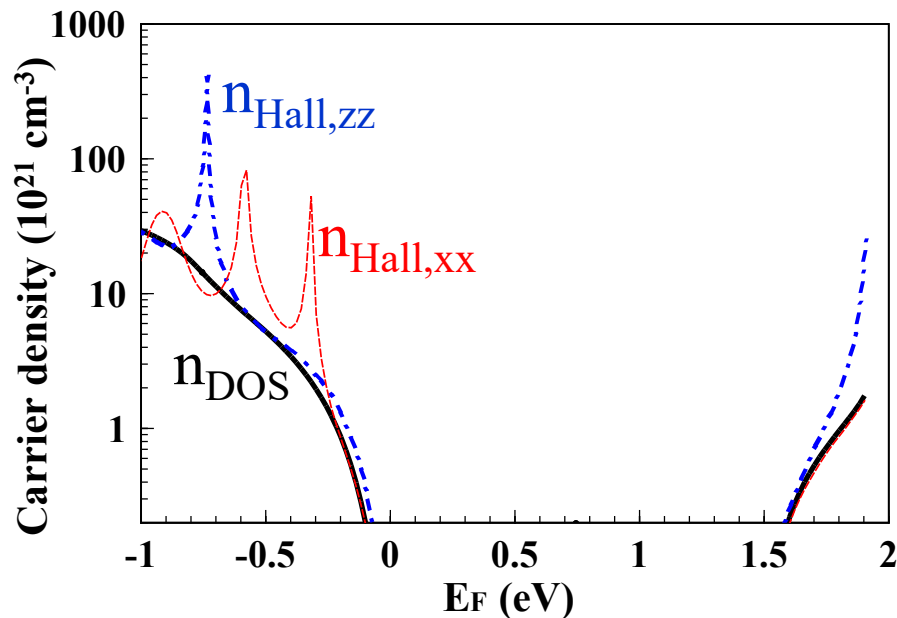
例えば、 $\tau(E) = \text{一定}$ とする

熱起電力(Seebeck係数)

$$S = -\frac{k}{e} \frac{\int \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) D(E) v^2 \tau \left[\frac{E - E_F}{kT} \right] dE}{\int \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) D(E) v^2 \tau dE} + \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial T}$$

キャリア輸送特性: WIEN2k + BoltzTraP

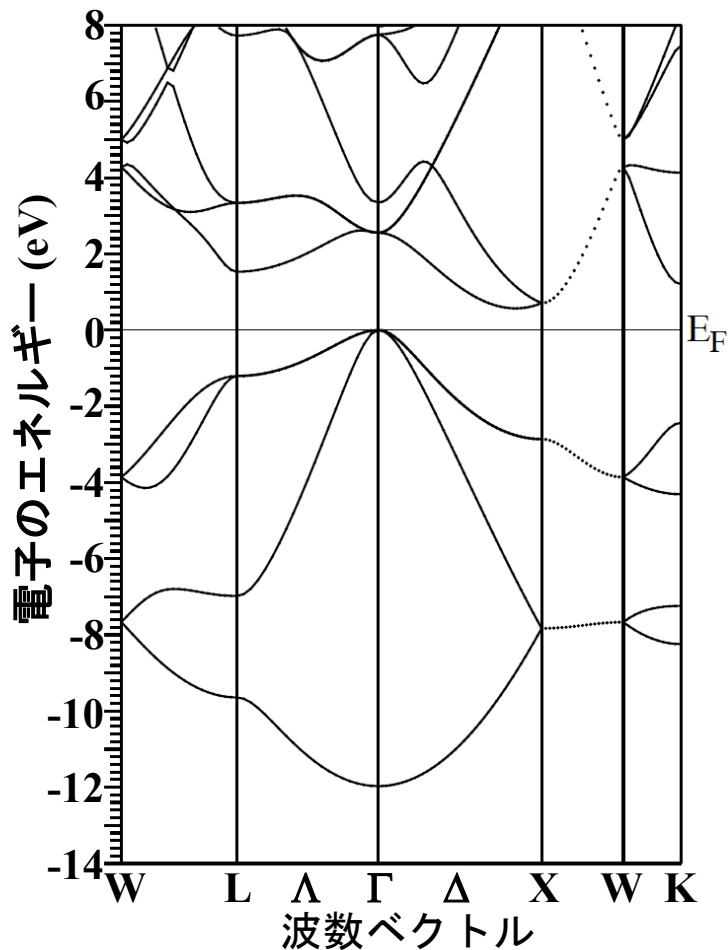
LaCuOSe



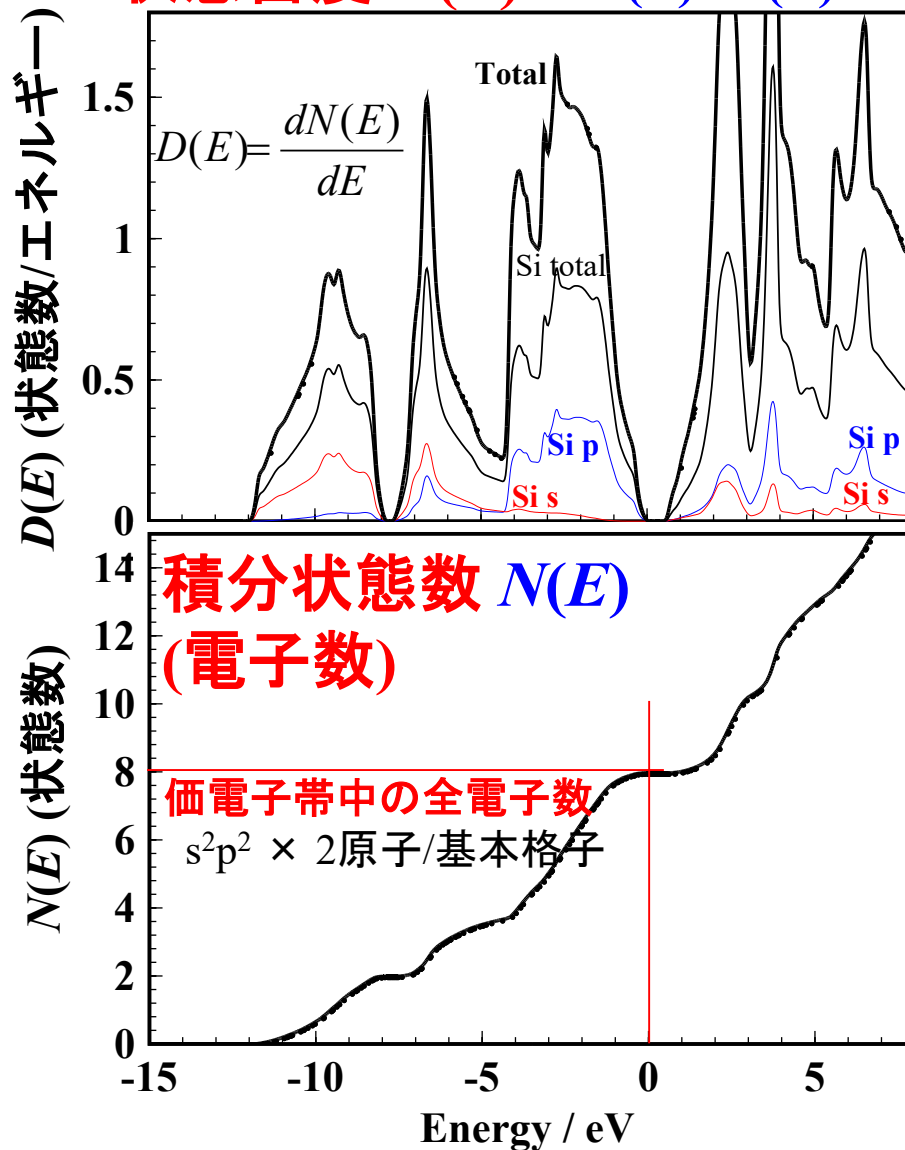
内 容

1. 密度汎関数理論
2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性
3. **状態密度**
波動関数の可視化
バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル
4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和)
5. 欠陥形成エネルギー図の読み方
6. その他(付録)

状態密度 (Density Of States: DOS)



状態密度 $D(E)$: $dN(E)=D(E)dE$



状態密度 $D(E)$:

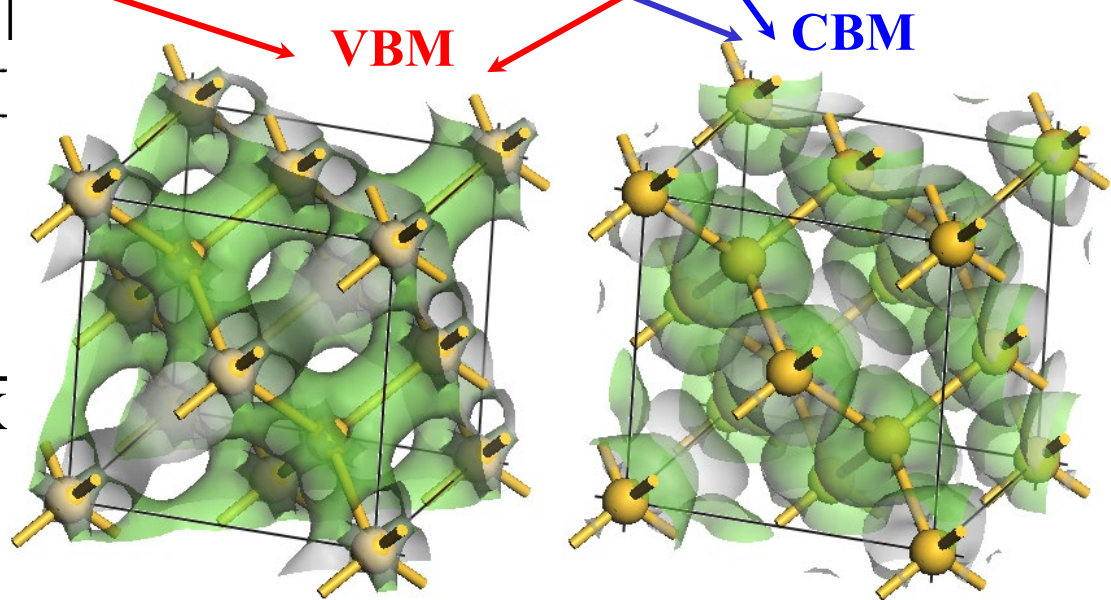
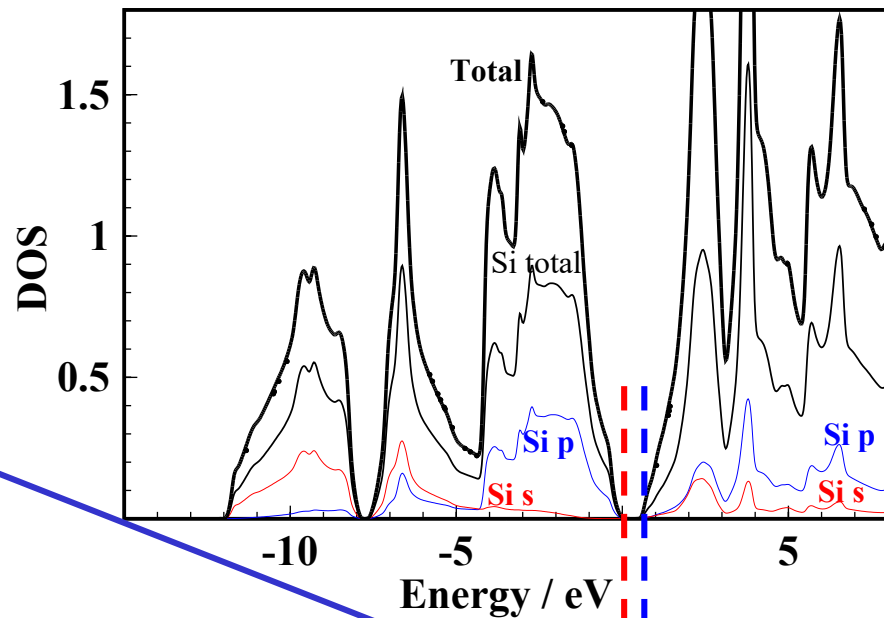
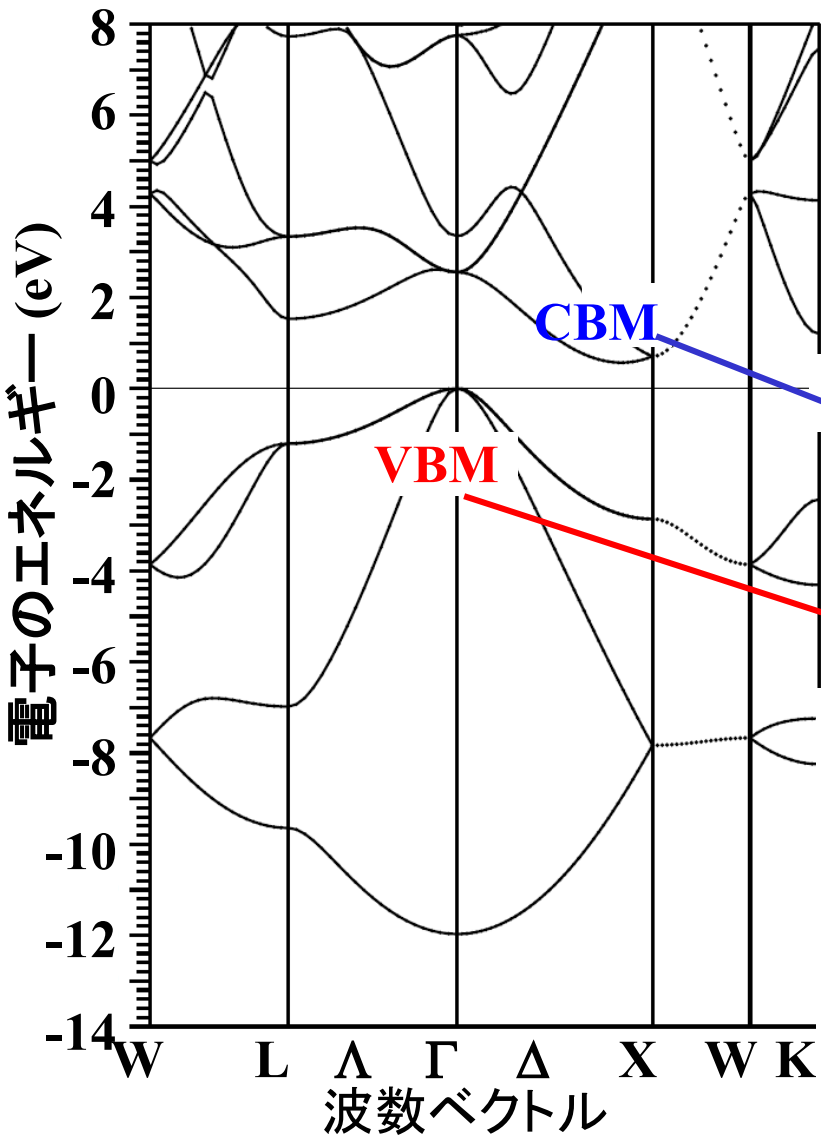
$E \sim E+dE$ の範囲の状態数

$$dN(E)=D(E)dE$$

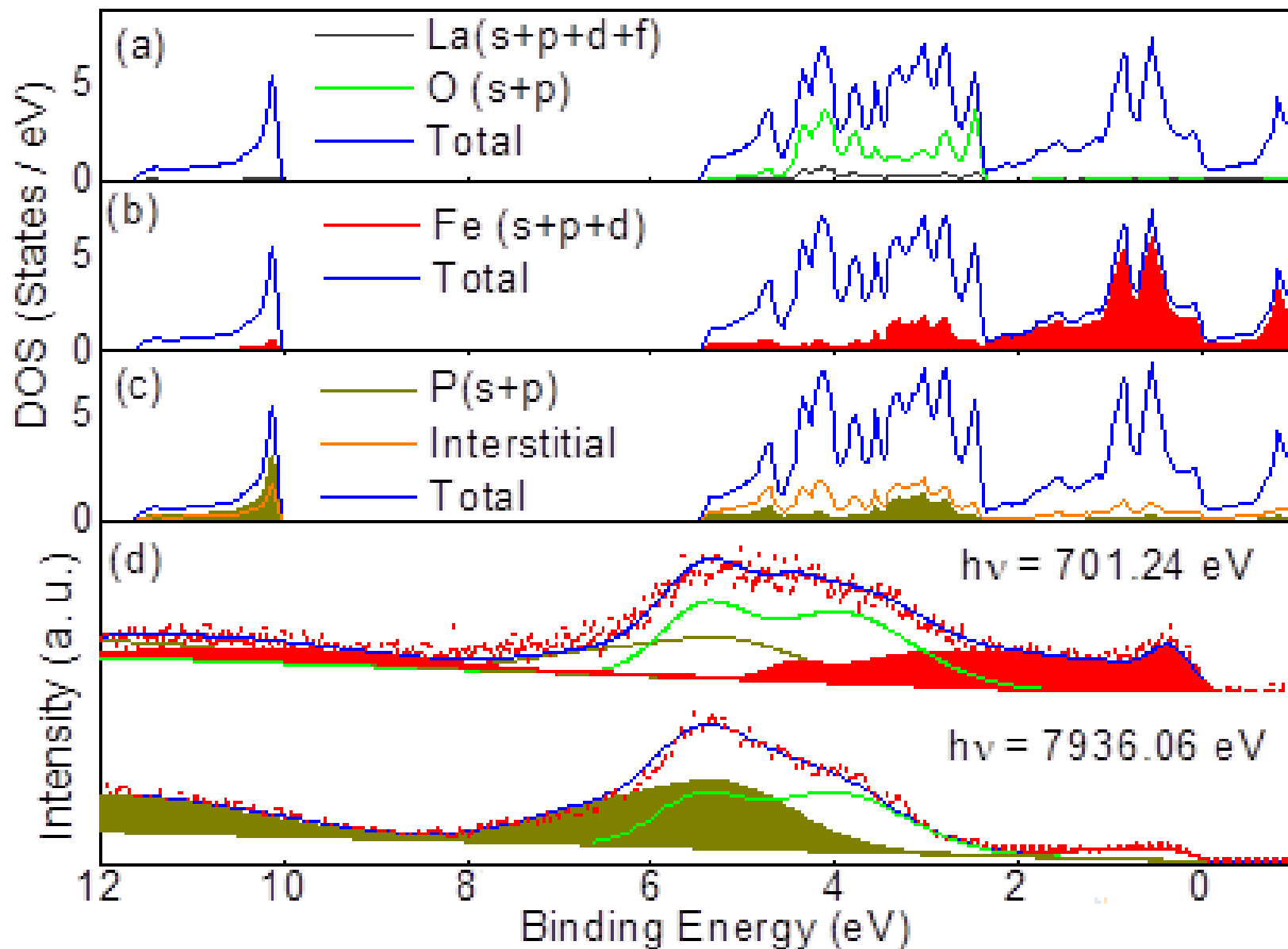
E を ΔE 毎のメッシュに区切り、

第一B.Z.内の $E \sim E+\Delta E$ 内にある準位数を足し合わせることで計算される

結合状態の見方



鉄系超伝導体 LaFeOP の投影状態密度



他の化学結合の理解の仕方: COHP

伝統的な量子化学: 結合次数 (化学結合に寄与する電子数)

a) Overlap population: 基底関数の非対角項 $\langle \phi_i | \phi_j \rangle$

負: 結合軌道

正: 反結合軌道

b) Transfer integral: Fock行列の非対角項 $\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$

結晶への拡張: 第一B.Z.内で積分

a') 結合に寄与する電子数に分解:

Crystal Orbital Overlap Population (COOP)

結合に寄与する電子数: Integrated COOP (ICOOP)

b') 結合エネルギーに分解:

Crystal Orbital Hamilton Population (COHP)

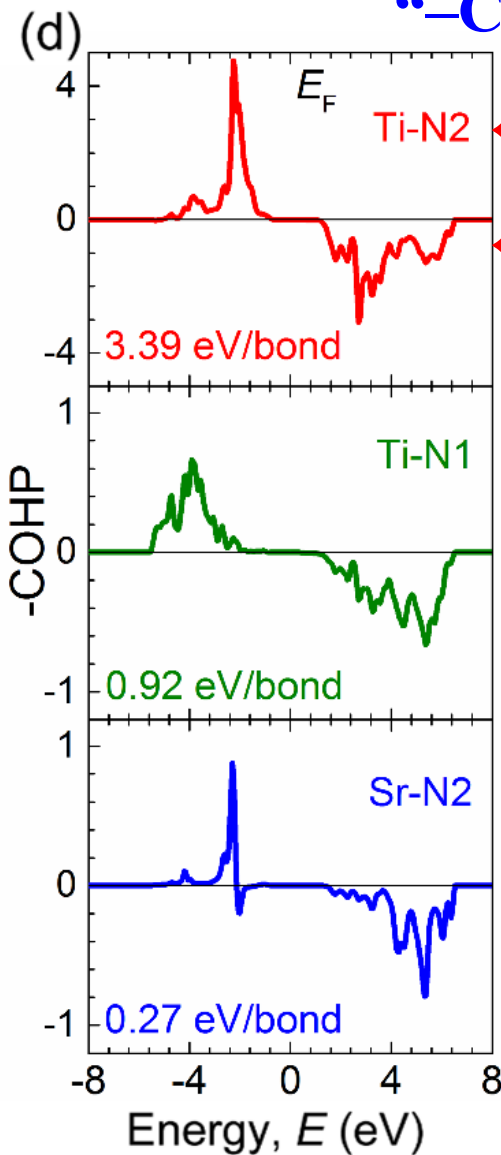
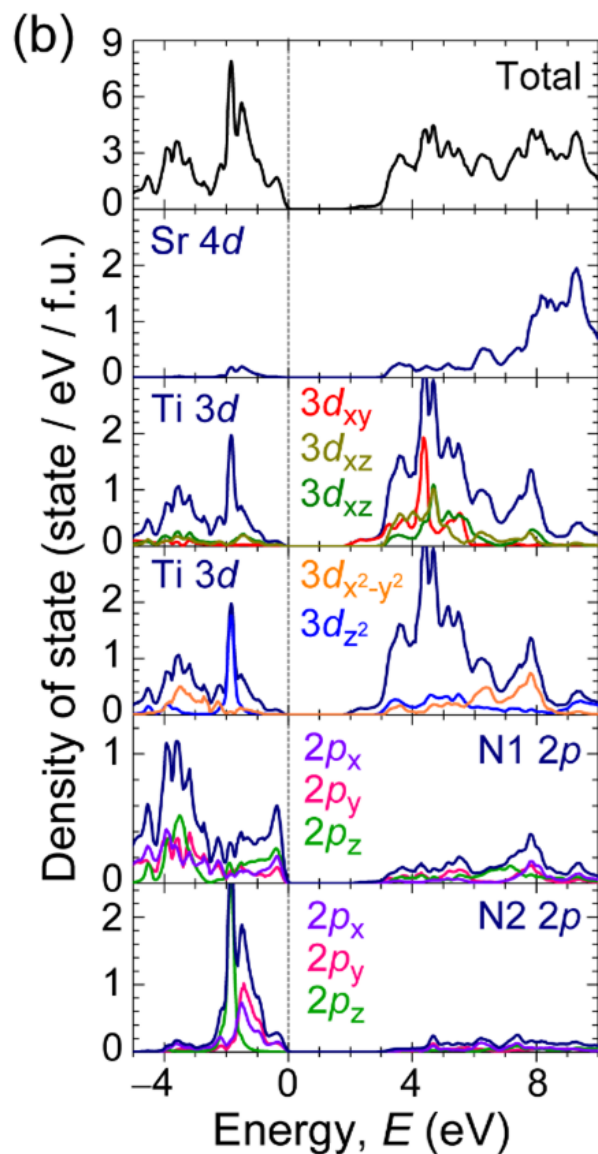
結合エネルギー: Integrated COHP (ICOPH)

ref: <http://schmeling.ac.rwth-aachen.de/cohp/>

他の化学結合の理解の仕方: COHP

He et al., *J. Phys. Chem. C* 123, 19307 (2019)

“-COHP” であることに注意



結合当たりエネルギー:
 $\sum \text{COHP}_i / \sum \text{COCP}_i$

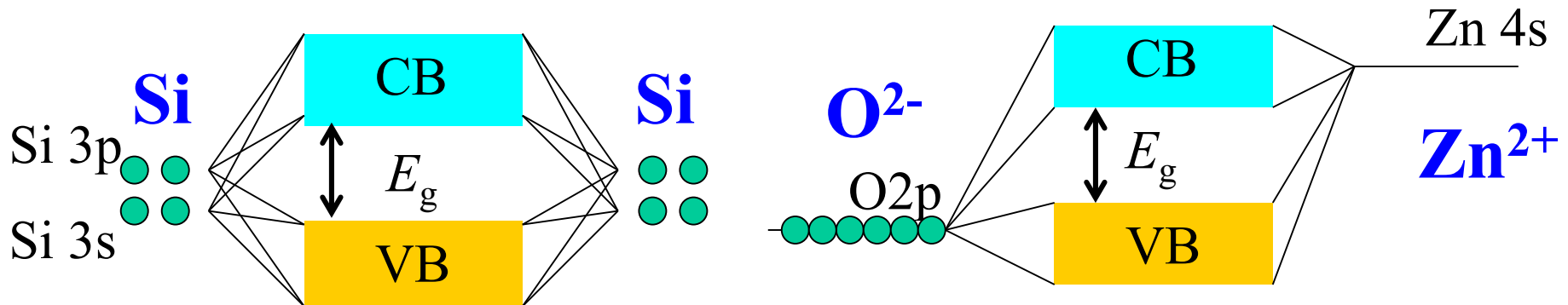
占有状態について積分

内 容

1. 密度汎関数理論
2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性
3. **状態密度**
波動関数の可視化
バンドギャップの作り方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル
4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和)
5. 欠陥形成エネルギー図の読み方
6. その他(付録)

バンドギャップの成因

1. **共有結合(等極結合)** Siなど
結合、反結合軌道のエネルギー分裂
2. **イオン結合(異極結合)** 酸化物など
イオンのエネルギー準位の違いが大きく影響
(共有結合性バンドギャップ+イオン結合性バンドギャップ)



波動関数 (電子密度)

VASP,PBE96



バンドギャップの成因

1. 共有結合(等極結合)Siなど
結合、反結合軌道のエネルギー分裂
2. イオン結合(異極結合)酸化物など
イオンのエネルギー準位の違いが大きく影響
(共有結合性バンドギャップ+イオン結合性バンドギャップ)
3. **BZ境界での干渉**: Bragg反射
(ほぼ)自由な電子近似でてくる広義のバンドギャップ
「パイエルス転移」など
4. 強電子相関係材料
DFTなどの一電子近似では再現できないバンドギャップ。
d 電子、f 電子系で重要。
LDA/GGA+U, GW近似などの「beyond DFT」

内 容

1. 密度汎関数理論
2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性
3. **状態密度**
波動関数の可視化
バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル
4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和)
5. 欠陥形成エネルギー図の読み方
6. その他(付録)

汎関数: 交換汎関数と相関汎関数

密度汎関数理論:

Kohn-Sham方程式 (密度汎関数法, DFT: Density Functional Theory)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + \underline{V_{XC}[\rho(\mathbf{r})]} \right\} \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r})$$

V_{XC} の形がわからない
=> いろいろな近似でいろいろな V_{XC} が提案されている

汎関数: 交換汎関数と相関汎関数

L(S)DA: Local (Spin) Density Approximation
局所密度近似

$$V_{xc} = -3\alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{局所: 一点 } r \text{ だけで決まる}$$

非局所: r 以外の情報も考慮する \Rightarrow 微分で取り入れる

GGA: Generalized Gradient Approximation
一般化密度勾配近似

$$x_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{\frac{4}{3}}} \quad E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} - b \sum_\sigma \int \rho_\sigma^{\frac{4}{3}} \frac{x_\sigma^2}{1 + 6bx_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma} dv + E_x^{NL}$$

Exact exchange:

Hartree-Fock 交換相互作用

汎関数の種類

LDA/LSDA:

CA (Ceperley-Alder)/PZ (Perdew-Zunger) [Perdew and Zunger, Phys. Rev. B **23** (1981) 5048]

PW92 (Perdew-Wang 92) [J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45** (1992) 13244]

GGA:

Beck88, PW91, PBE (PBE96)

revPBE (Revised PBE) [Y. Zhang and W. Yang, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 890]

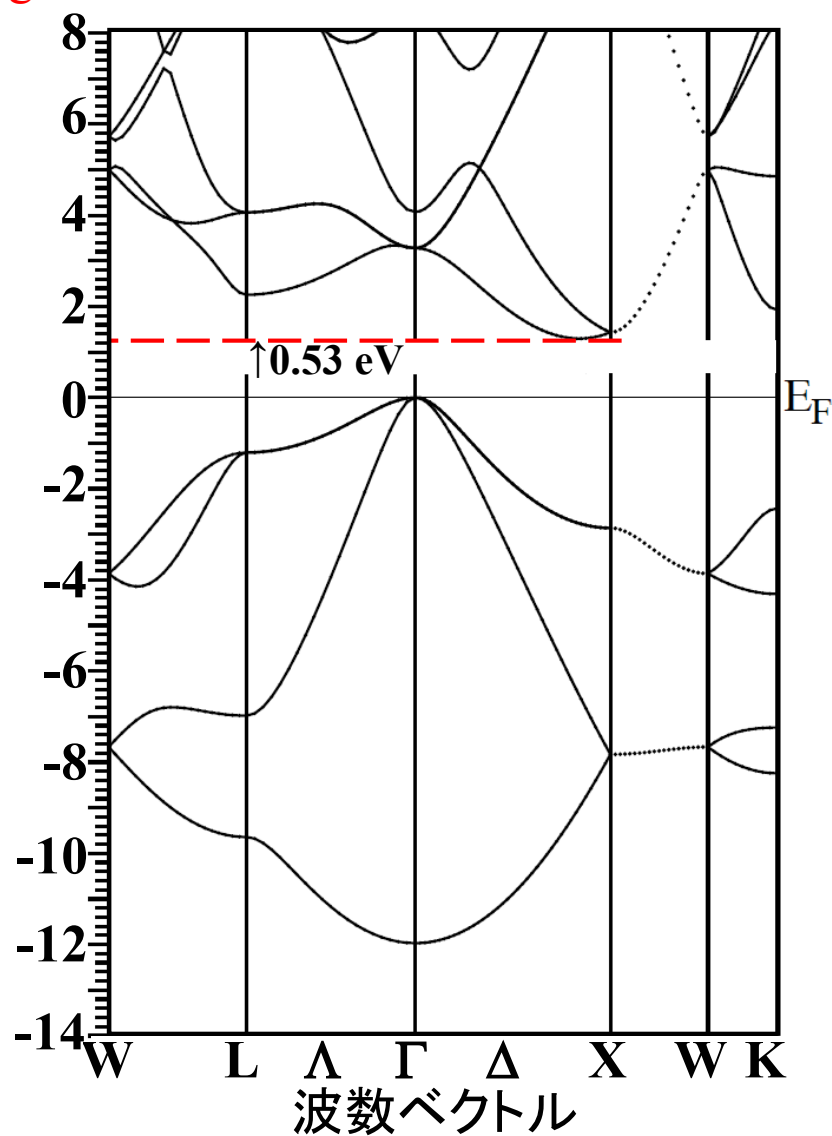
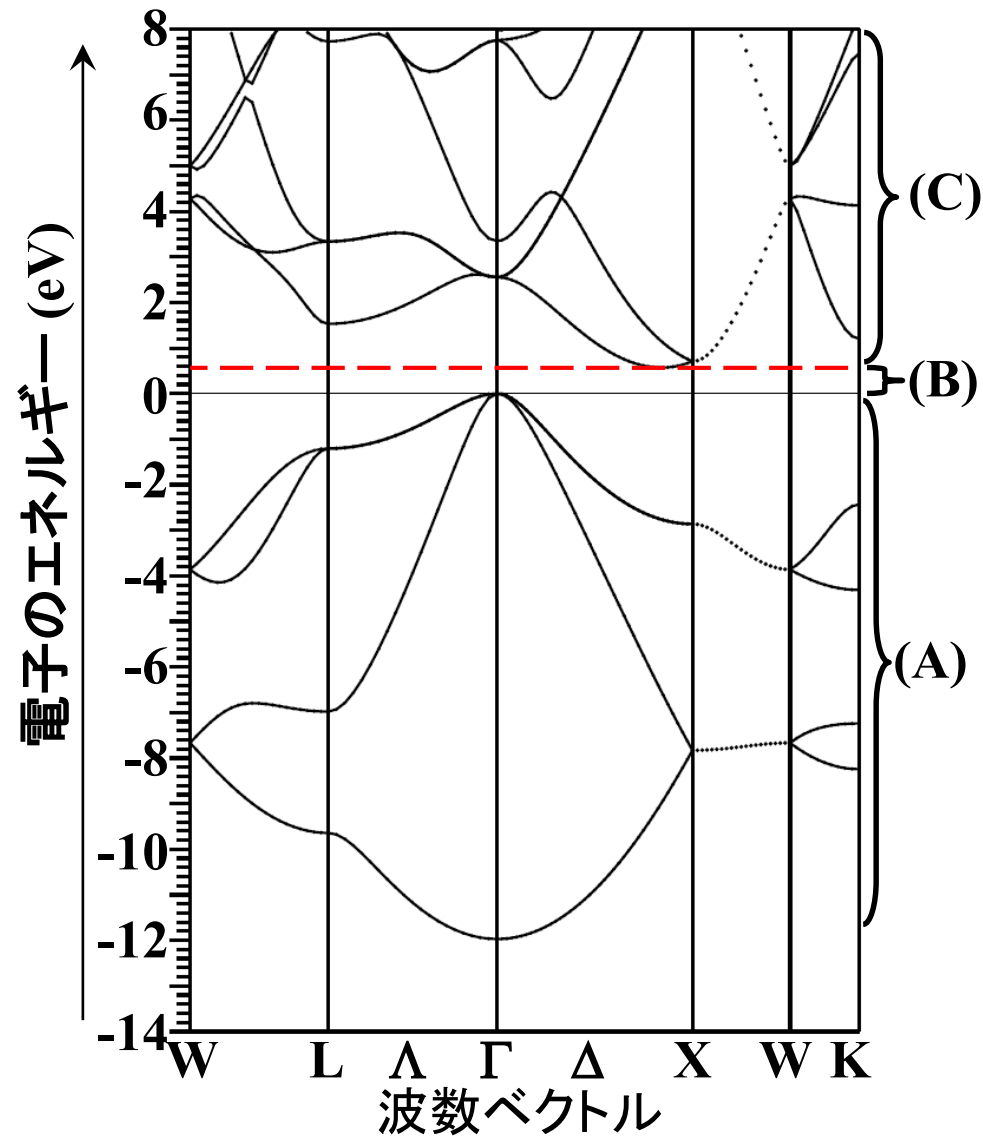
RPBE (Revised PBE) [B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, Phys. Rev. B **59** (1999) 7413]

PBEsol (PBE for solids) [J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **100** (2008) 136406]

WC (Wu-Cohen modification of PBE) [Z. Wu and R.E. Cohen, Phys. Rev. B **73** (2006) 235116]

バンドギャップ問題

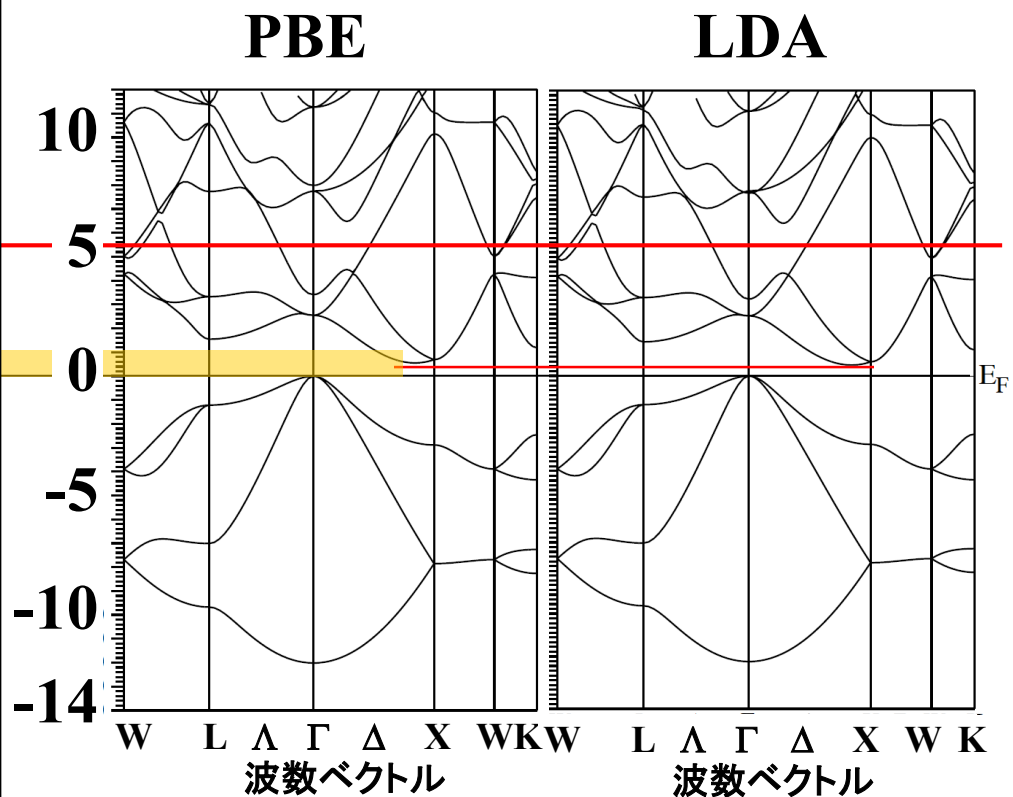
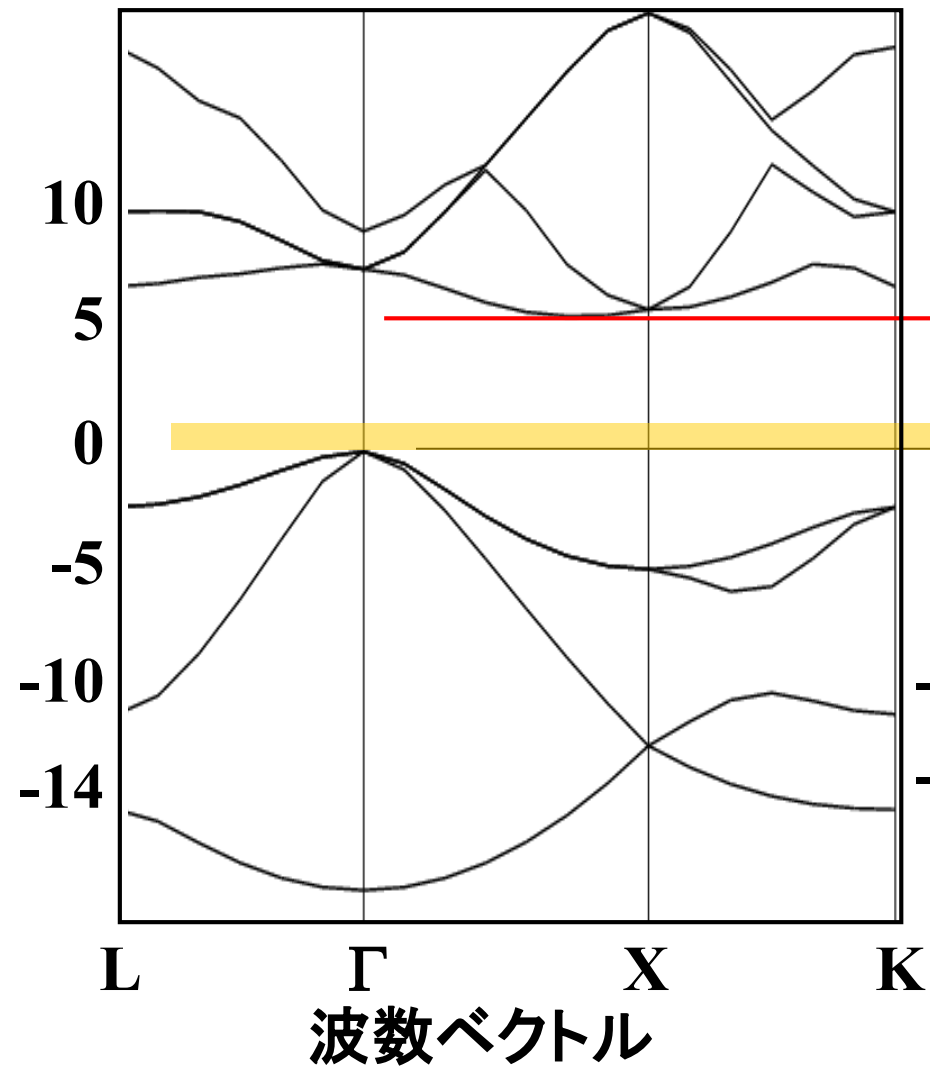
Si (WIEN2k, PBE) 実測値: $E_g = 1.12 \text{ eV (300K)}$



バンドギャップ問題: HF近似とDFT

HF近似 (CRYSTAL06, 3(6)-21G)

DFT (WIEN2k)



よりもっともらしい

バンドギャップの計算 – beyond DFT –

- (i) 配置換相互作用 (Configuration Interaction: **CI**)
分子軌道法 (Gaussianなど) で広く使われている
バンド計算で実行するのは難しい

バンド計算の場合

- (i) 自己相互作用補正 (Self-Interaction Correction: **SIC**)
- (ii) EE項に遮蔽パラメータを入れる方法
Screened Exchange: **sX近似**
- (iii) HF近似とDFTが E_g の値を逆方向に間違える
=> これらを適当な割合で混合した**混合汎関数 (Hybrid DFT)**
 - (a) 実測のバンドギャップに合うようにEE項と密度汎関数を適当な比で混合したもの。
B3PW91, B3LYPなど。混合係数が経験的に決められている。
 - (b) (a)に似ているが、係数が理論的に決定されている。
PBE0 や、その遮蔽版 (HSE)
- (iv) **GW近似** (準粒子近似)

混合汎関数: PBE0, HSE

PBE0混合汎関数

$$E_{xc}^{SR,HF PBE0} = aE_x^{HF,SR} + (1-a)E_x^{PBE} + E_c^{PBE}$$

混合パラメータ $a = 1/4$

HSE混合汎関数 (HSE03、errata: HSE06)

$$E_{xc}^{\omega PBEh} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1-a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + aE_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}$$

混合パラメータ $a = 1/4$

遮蔽パラメータ $\omega \rightarrow 0$: **PBE0** $\omega \rightarrow \infty$: **PBE (GGA)**

(バンドギャップが合うように調節されたりすることもある)

HSE03 : $\omega = 0.15$

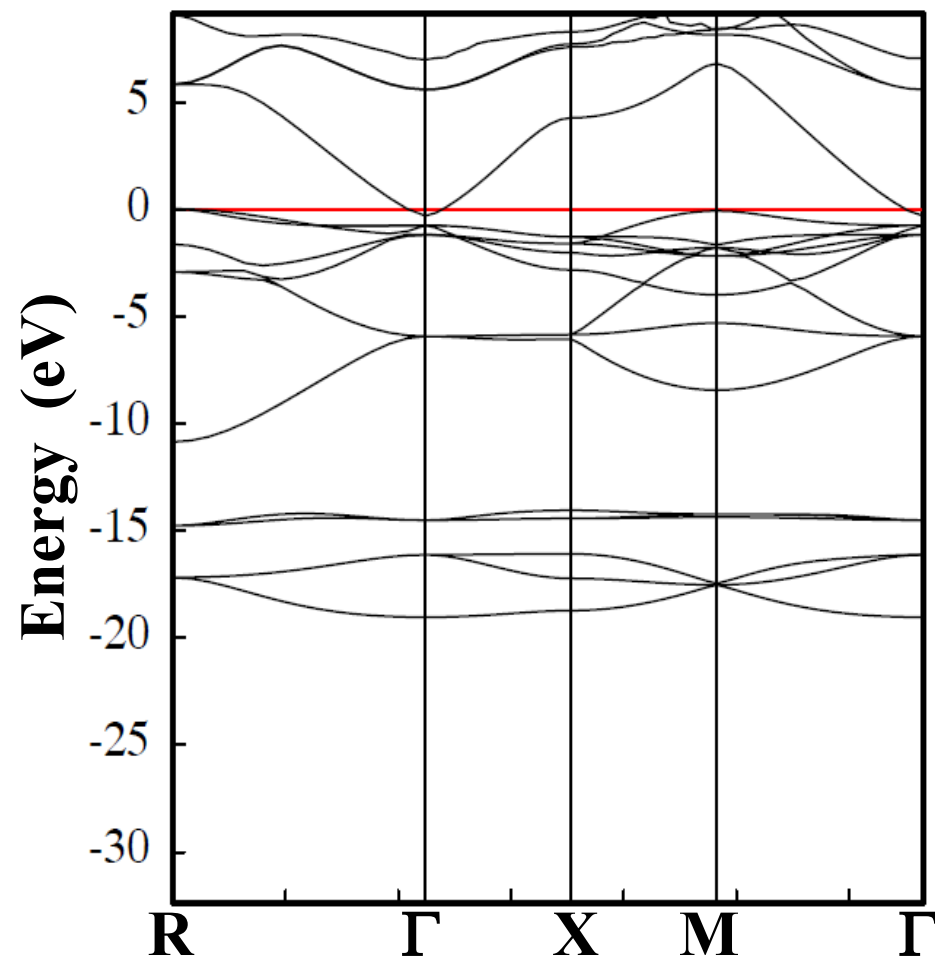
HSE06 (HSE03のERRATA): $\omega = 0.15/2^{1/2} = 0.106$ (HF part)

$\omega = 0.15 \times 2^{1/3} = 0.189$ (PBE part)

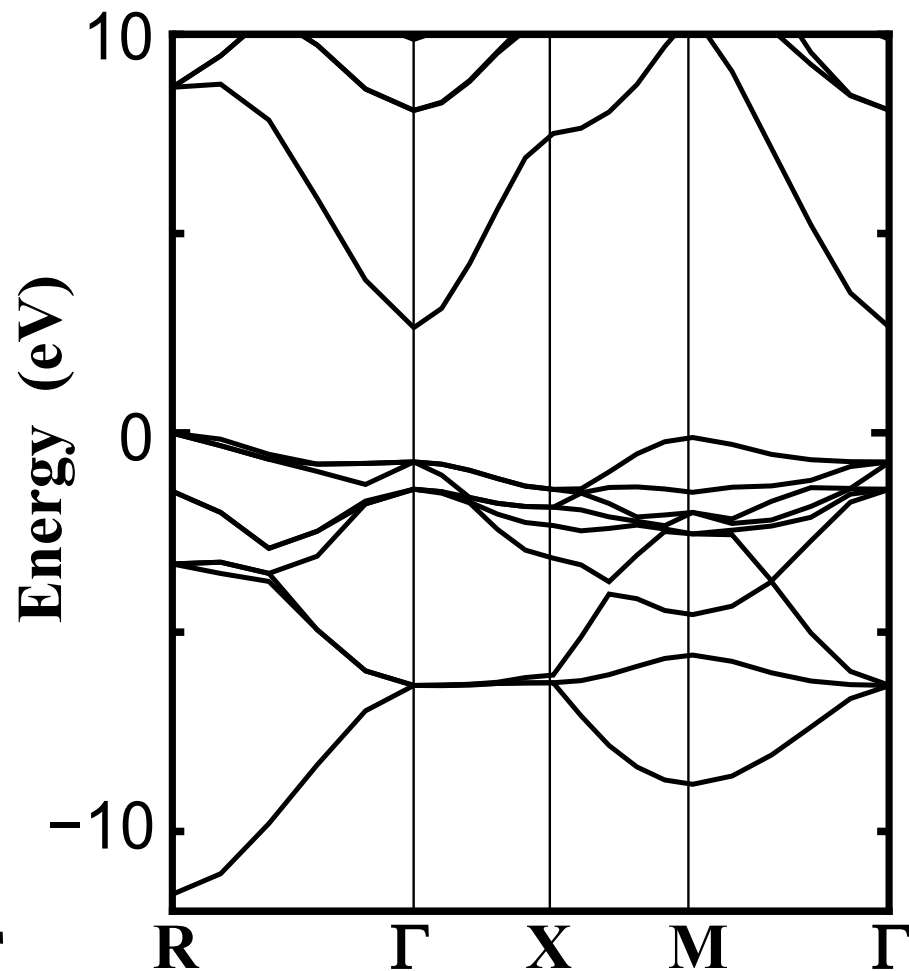
John P. Perdew, Matthias Ernzerhof and Kieron Burke
J. Chem. Phys. **105** (1996) 9982
Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria, Matthias Ernzerhof
J. Chem. Phys **118** (2003) 8207; **124** (2006) 219906

立方晶SrGeO₃のバンド構造

GGA (PBE)



混合汎関数 (PBE0)



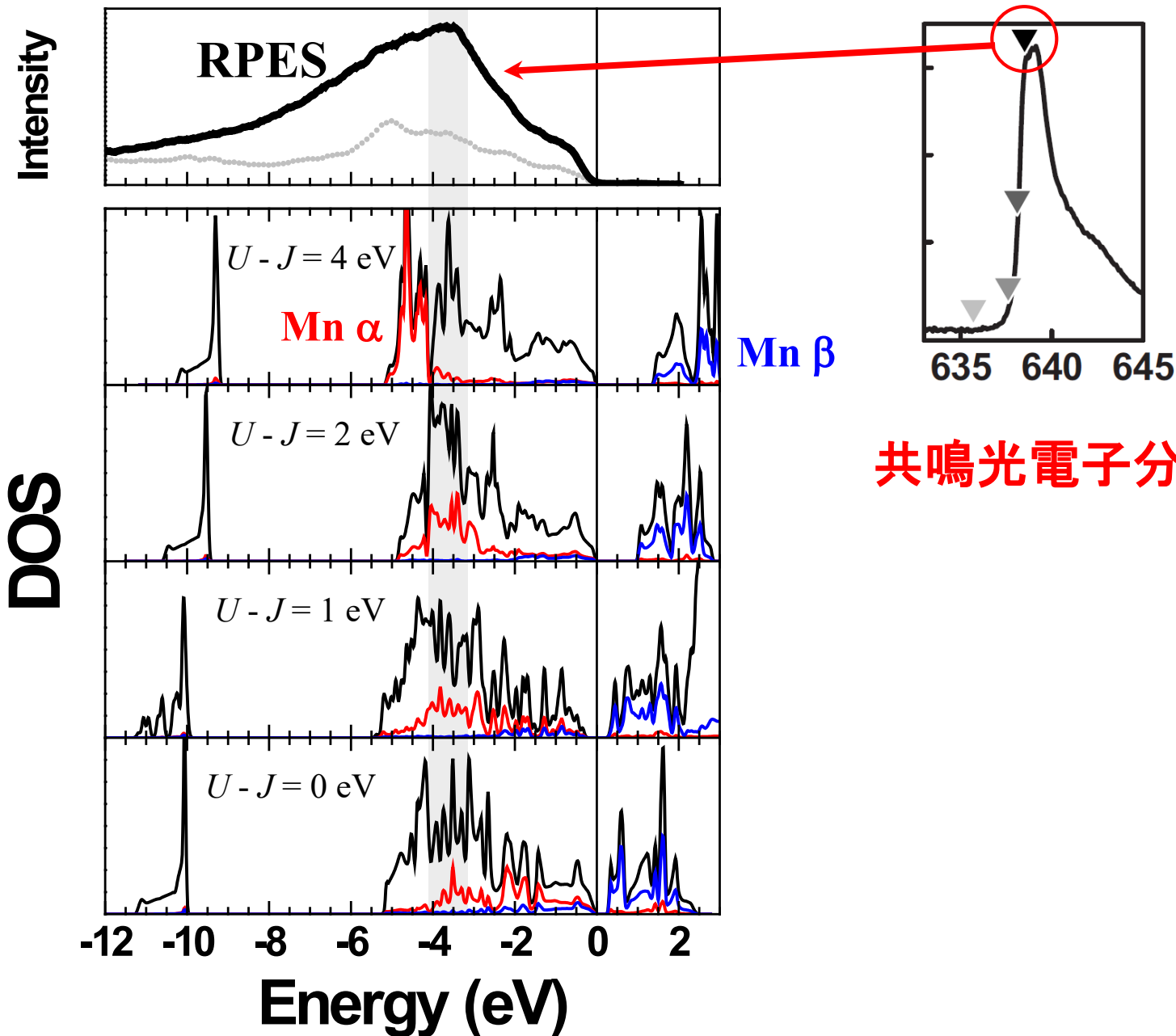
バンドギャップが負になってしまう

実測値 $E_g \sim 2.7$ eV

バンドギャップの成因

1. 共有結合(等極結合)Siなど
結合、反結合軌道のエネルギー分裂
2. イオン結合(異極結合)酸化物など
イオンのエネルギー準位の違いが大きく影響
(共有結合性バンドギャップ+イオン結合性バンドギャップ)
3. BZ境界での干渉: Bragg反射
(ほぼ)自由な電子近似ででてくる広義のバンドギャップ
「パイエルス転移」など
4. 強**電子相関**系材料
DFTなどの一電子近似では再現できないバンドギャップ。
d 電子、f 電子系で重要。
LDA/GGA+U, GW近似などの「beyond DFT」。

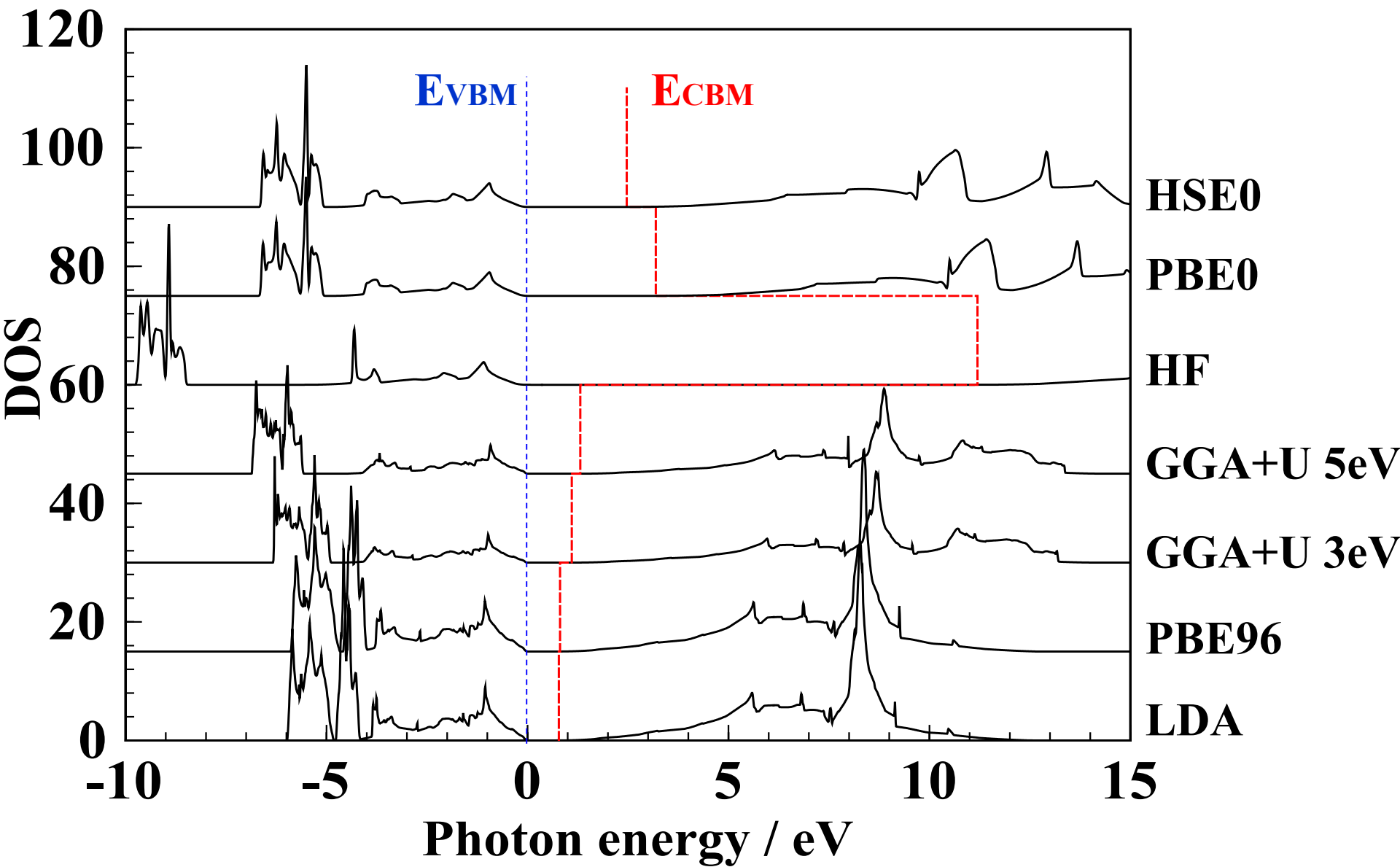
+U 近似: LaOMnP, AFM, $U - J = 0-4$ eV



共鳴光電子分光

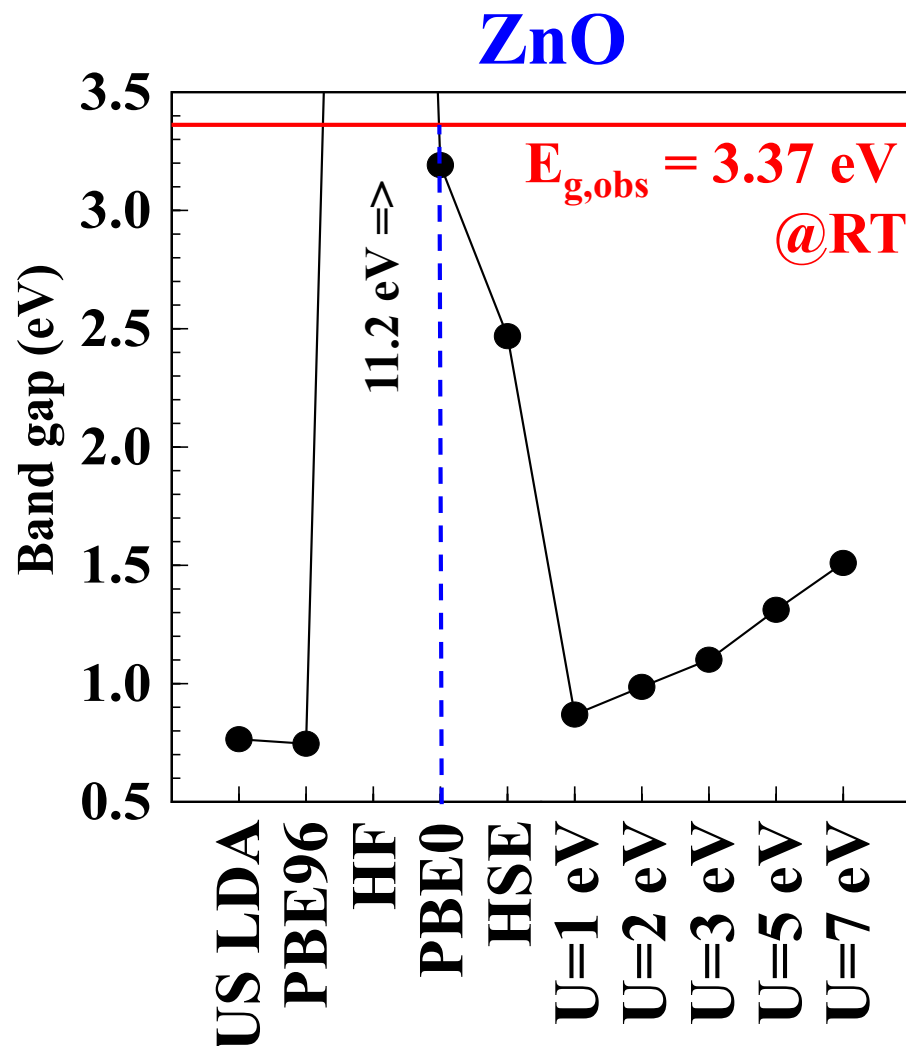
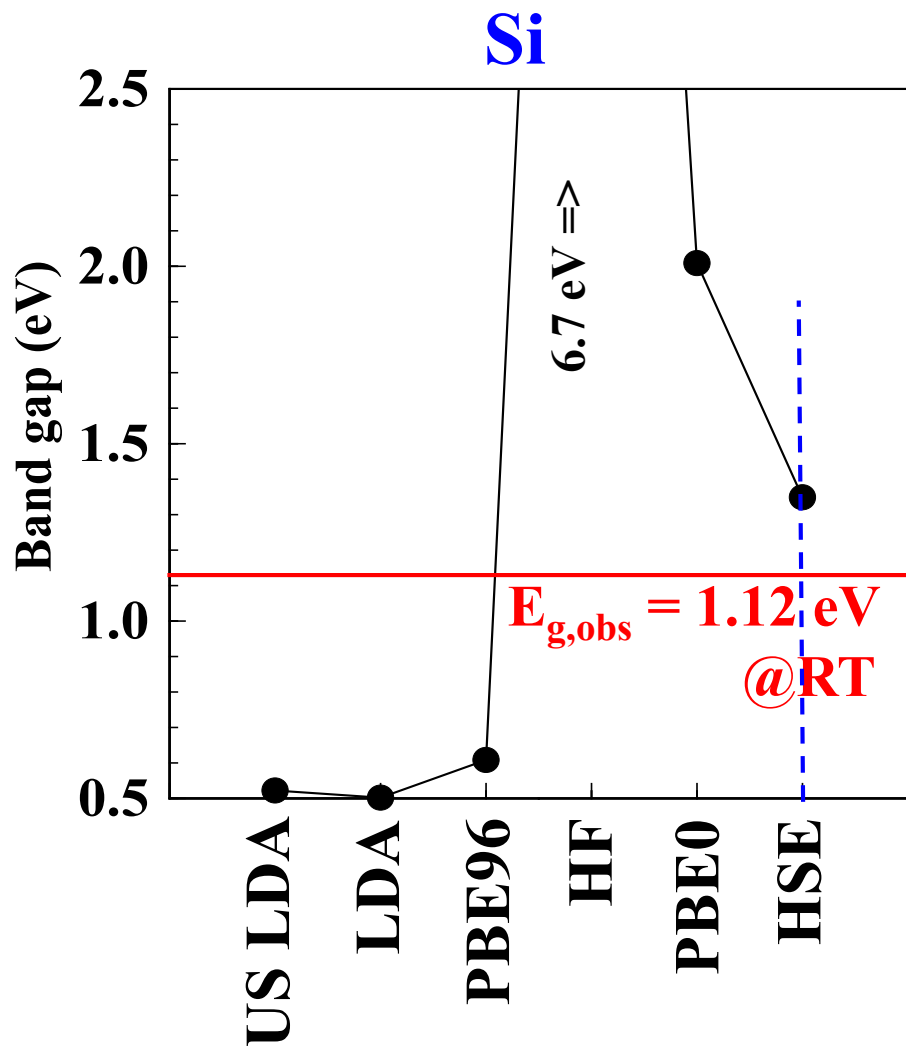
汎関数, U の効果: ZnO

VASP



汎関数とバンドギャップの計算値

VASP



内 容

1. 密度汎関数理論
2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性
3. 状態密度
波動関数の可視化
バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル
4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和)
5. 欠陥形成エネルギー図の読み方
6. その他(付録)

光学スペクトル (誘電関数 ϵ^* , 吸収係数 α)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + 4\pi \sum_j \frac{e^2 |T_{0j}|^2}{\hbar} \frac{2\omega_j}{\omega_j^2 - \omega^2}$$

$$T_{ij} = \langle \Psi_i | \mathbf{r} | \Psi_j \rangle = \int \Psi_i^* \mathbf{r} \Psi_j d\mathbf{r}$$

Kramers-Kronig変換

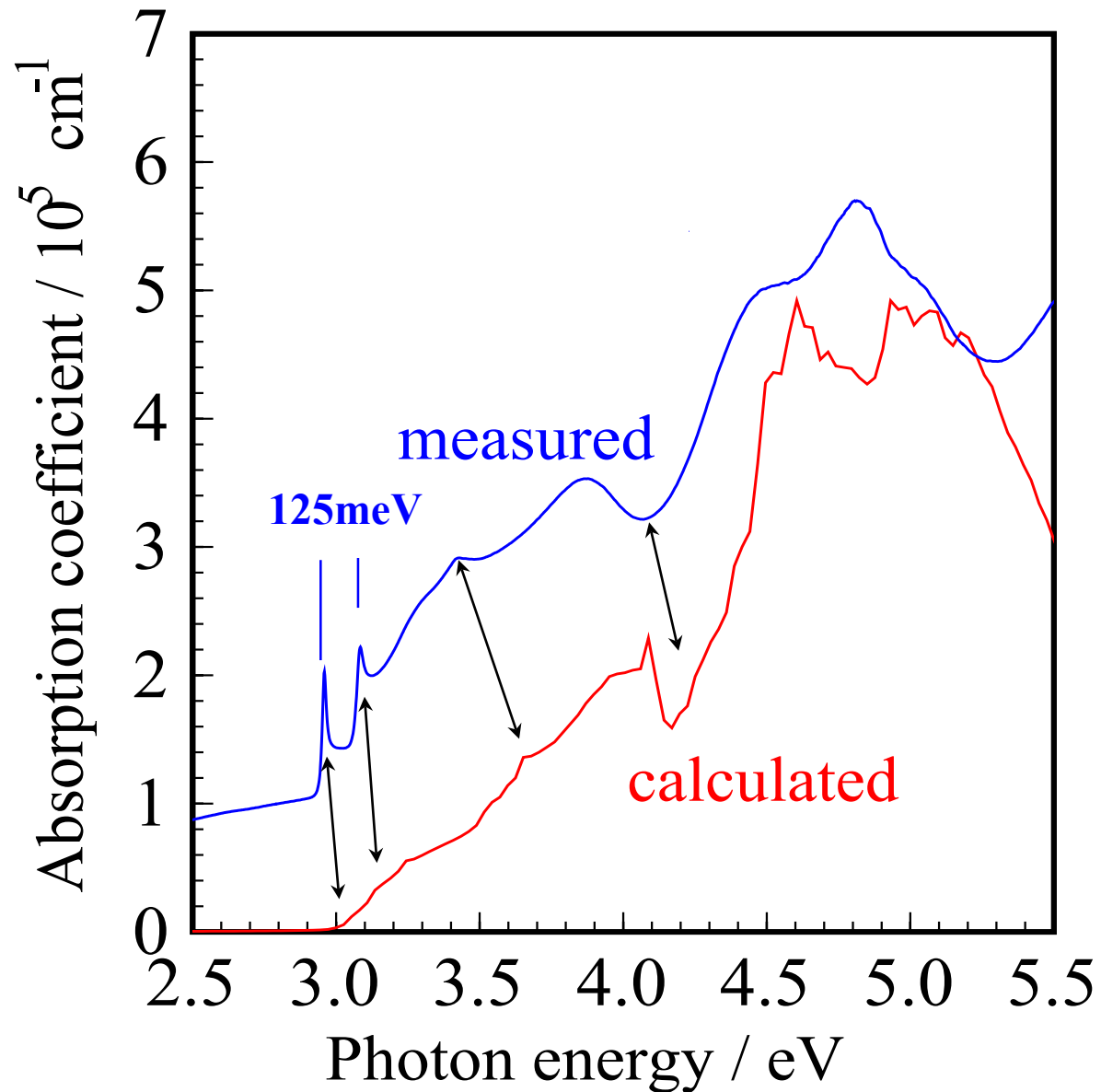
$$\begin{aligned} \epsilon_2(\omega) &= \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_j f_j \pi \delta(\omega^2 - \omega_j^2) \\ &= \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_j f_j \frac{\pi}{2\omega} [\delta(\omega - \omega_j) + \delta(\omega + \omega_j)] \end{aligned}$$

$$n(\omega) - i\kappa(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(\omega) - i\epsilon_2(\omega)}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa(\omega)$$

光学スペクトル: LaCuOSe

WIEN2k+OPTICS

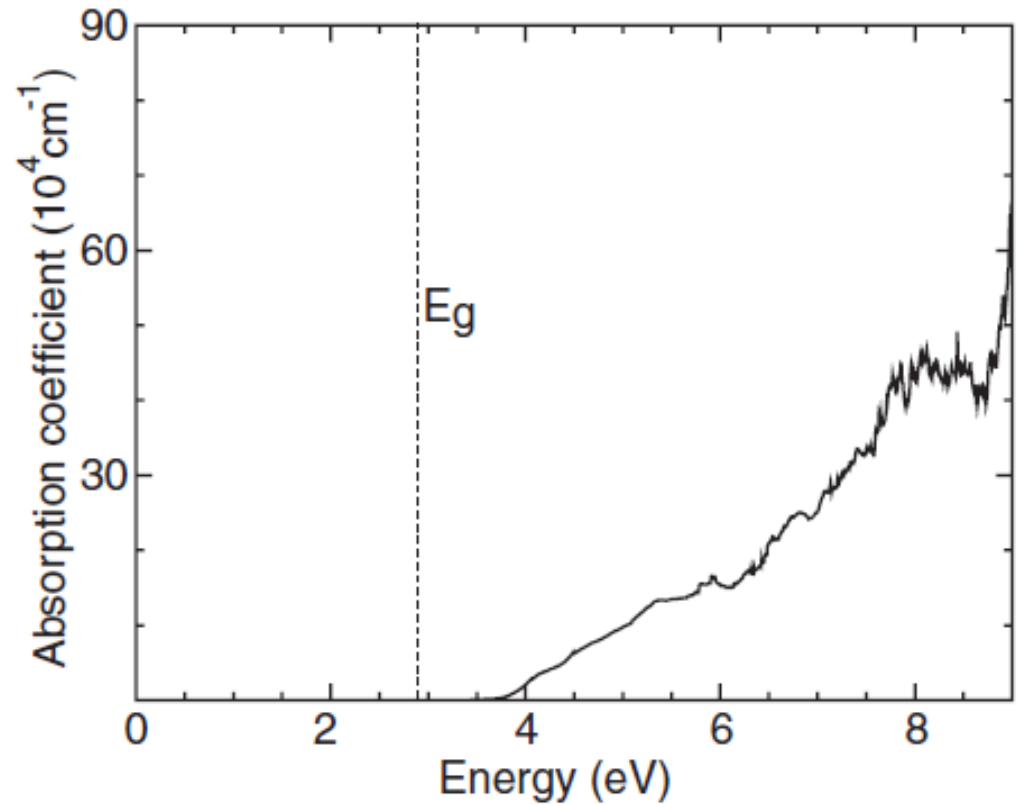
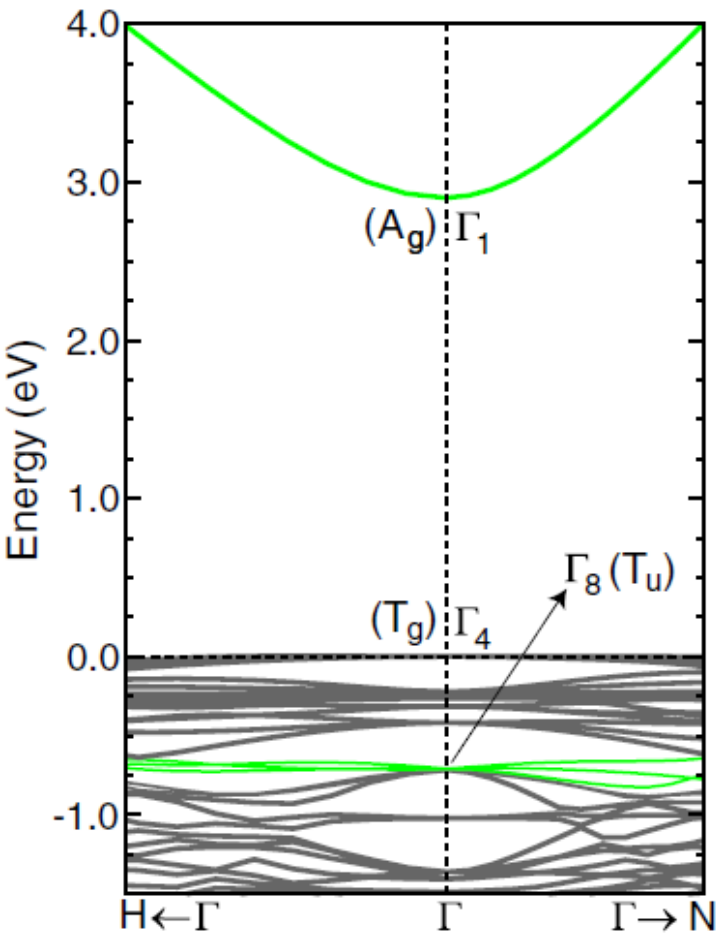


In₂O₃の直接/間接バンドギャップ

Nature of the band gap of In₂O₃ revealed by first-principles calculations and x-ray spectroscopy

Aron Walsh, Juarez L.D.F. Da Silva, Su-Huai Wei, C. Korber, A. Klein, L.F.J. Piper, Alex DeMasi, Kevin E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D.J. Payne, A. Bourlange, and R.G. Egdell

Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 167402

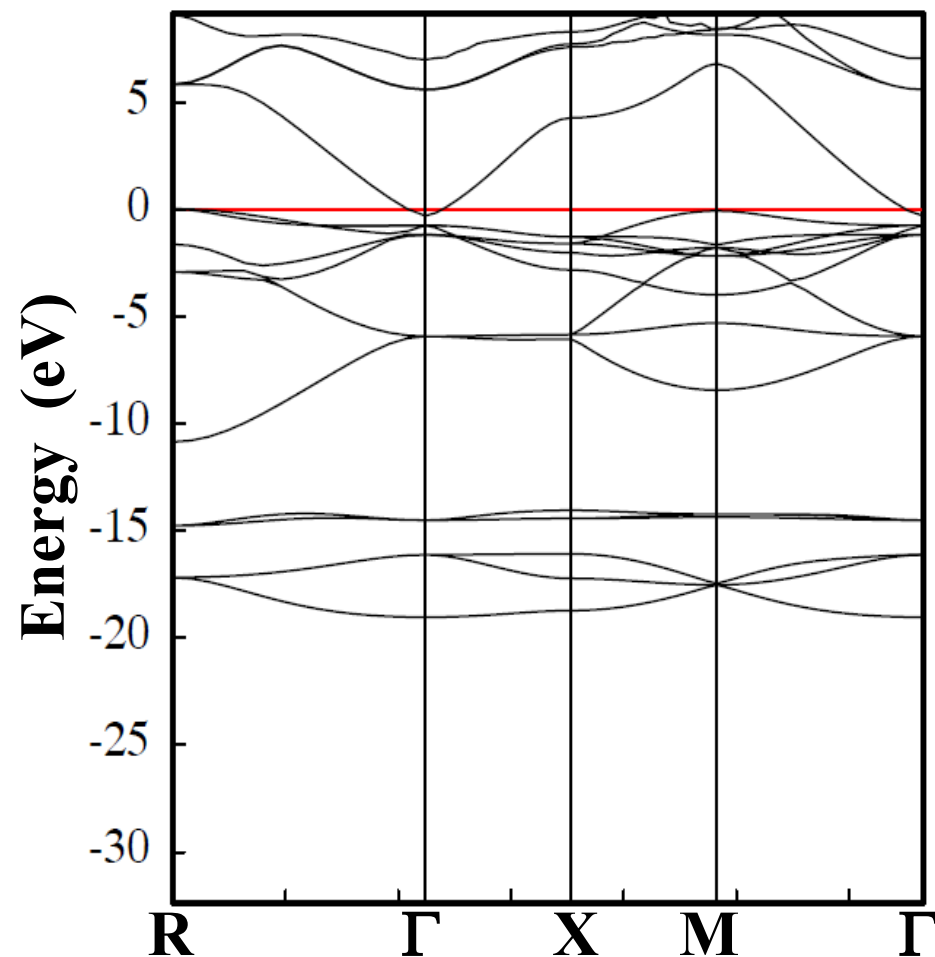


$$E_{\text{ind}} = 2.89 \text{ eV}$$

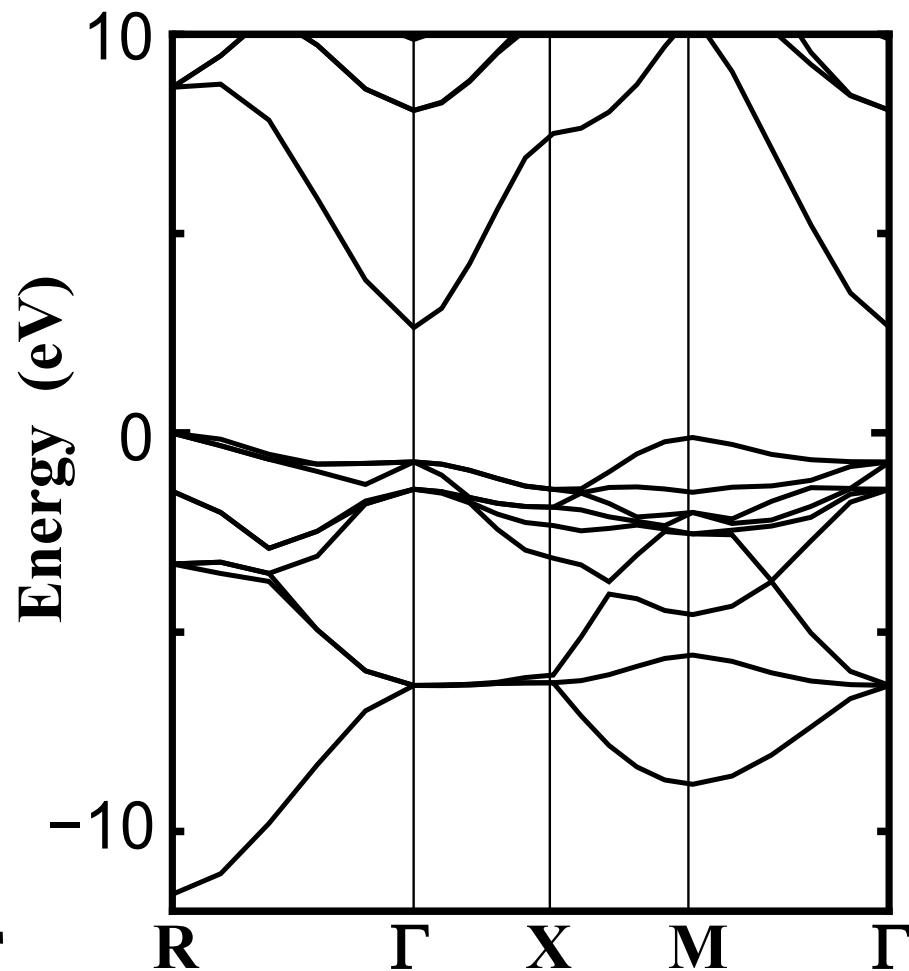
$$E_{\text{dir}} = 3.70 \text{ eV}$$

立方晶SrGeO₃のバンド構造

GGA (PBE)



混合汎関数(PBE0)

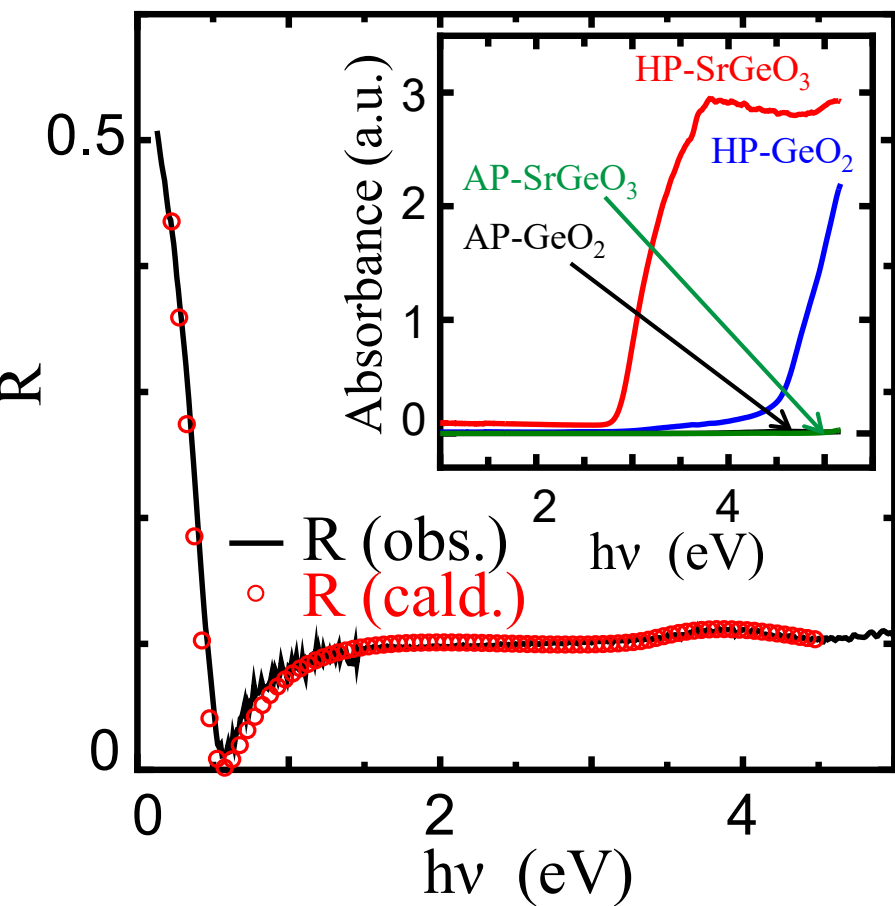


バンドギャップが負になってしまう

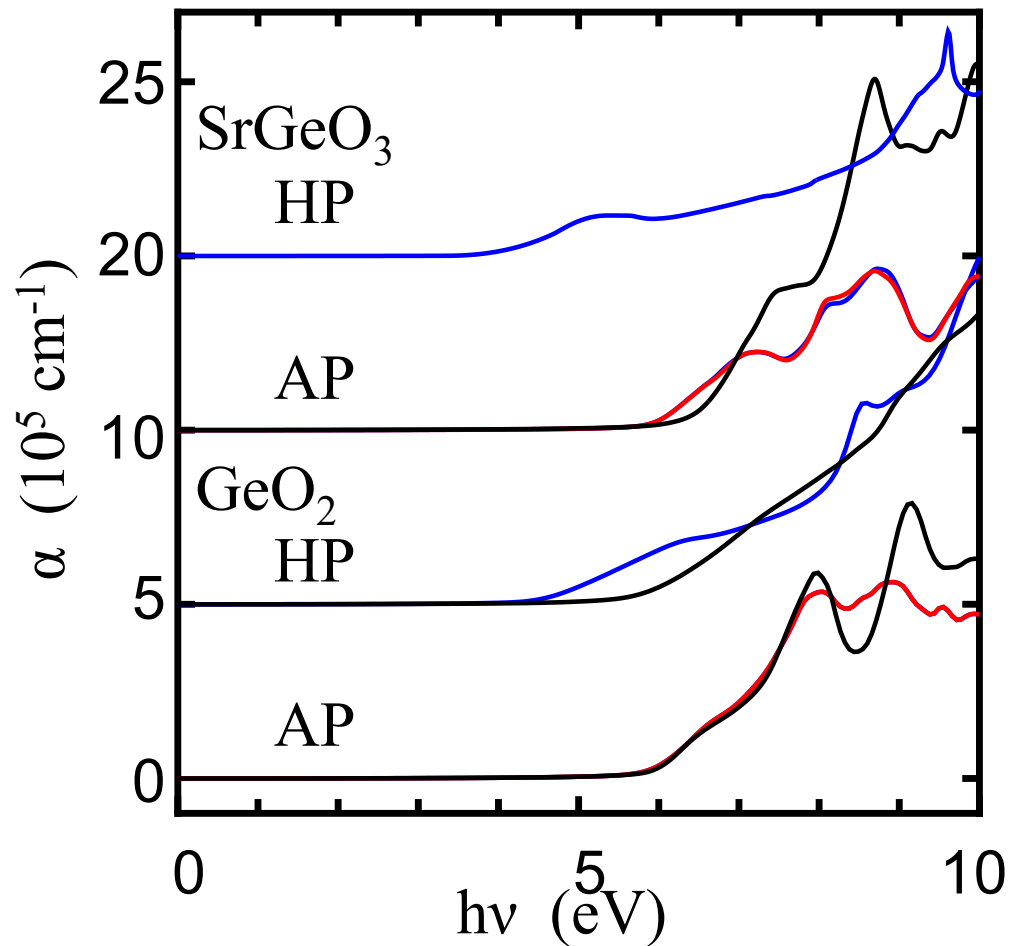
実測値 $E_g \sim 2.7$ eV

Ge酸化物の光学スペクトル

実測



DFT

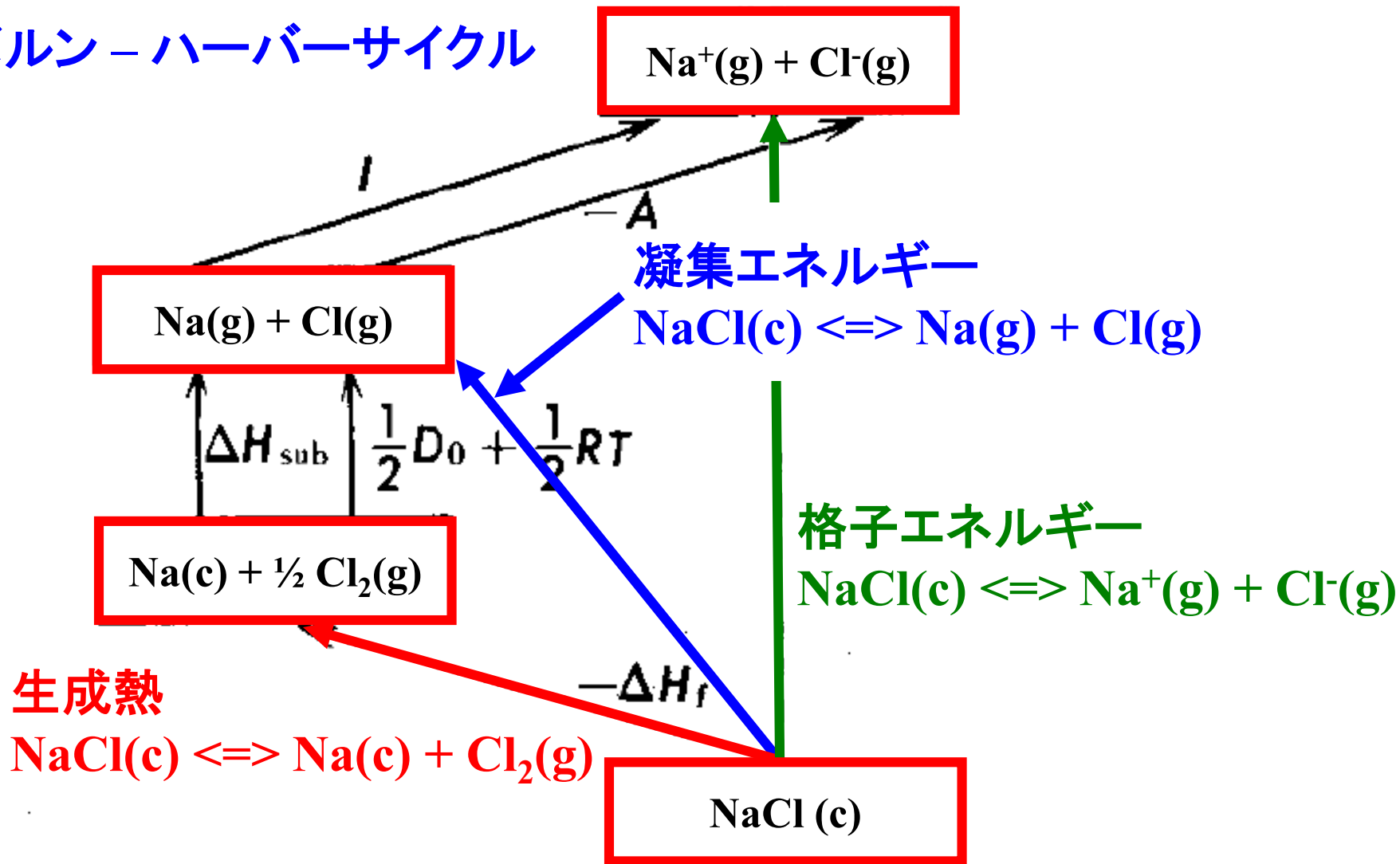


内 容

1. 密度汎関数理論
2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性
3. 状態密度
波動関数の可視化
バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル
4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和)
5. 欠陥形成エネルギー図の読み方
6. その他(付録)

全エネルギー

ボルン-ハーバーサイクル



Naの昇華熱

Na (結晶) => Na (原子)

※ Na(結晶)の全エネルギー : $E = -2.6203 \text{ eV/cell}$

※ Na(原子)の全エネルギー : $E = -0.0007 \text{ eV/atom}$

※ Na(結晶) => Na(原子) : $\Delta E = 1.3094 \text{ eV} = 126 \text{ kJ/mol}$

※ $RT = 2.49 \text{ kJ/mol}$ (300 K)を足してエンタルピーにする:

$$\Delta H = 128 \text{ kJ/mol}$$

※ 文献値: 108 kJ/mol

NaClの生成・凝集エネルギー



※ NaCl(結晶) の全エネルギー: $E = -27.2610 \text{ eV/cell (4NaCl)}$

※ Na(結晶)の全エネルギー : $E = -2.6203 \text{ eV/cell (2Na)}$

※ Cl₂(分子)の全エネルギー : $E = -3.5504 \text{ eV/cell (2Cl)}$

※ 生成エネルギー NaCl(結晶) => Na(結晶) + 1/2 Cl₂(分子):
 $-3.7301 \text{ eV/Na} = 359.9 \text{ kJ/mol}$

※ 1/2 RT = 1.2 kJ/mol (300 K)を足してエンタルピーにする:

$\Delta H = 361 \text{ kJ/mol}$ 文献値 411 kJ/mol



※ Na(原子)の全エネルギー : $E = -0.0007 \text{ eV/atom}$

※ Cl(原子)の全エネルギー : $E = -0.0183 \text{ eV/atom}$

※ 凝集エネルギー NaCl(結晶) => Na(原子) + Cl(原子):
 $6.7962 \text{ eV/NaCl} = 655.7 \text{ kJ/mol}$ 文献値 641 kJ/mol

※ 2RT = 5.0 kJ/mol (300 K)を足してエンタルピーにする:

$\Delta H = 660.7 \text{ kJ/mol}$ 文献値 641 kJ/mol

Siの凝集エネルギー

Si (結晶) => Si (原子)

※ Si(結晶)の全エネルギー: $E = -43.3748 \text{ eV} / 8\text{Si}$
 $= 523 \text{ kJ/mol}$

※ Si(原子)の全エネルギー -0.862 eV

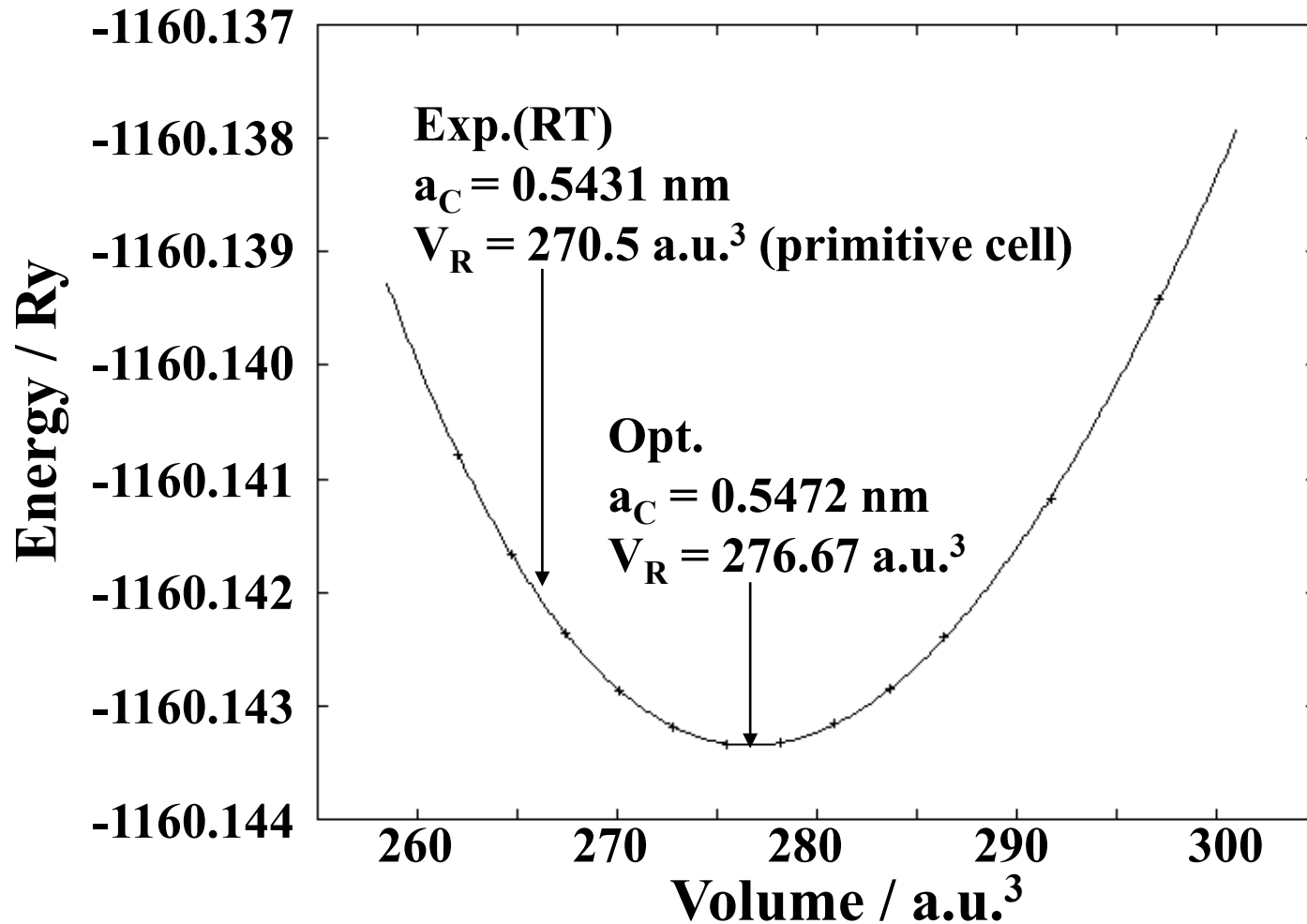
※ $RT = 2.49 \text{ kJ/mol}$ (300 K)を足してエンタルピーにする:

$\Delta H = 434 \text{ kJ/mol}$ 文献値 446 kJ/mol

結合エネルギーは、結合数 2 で割ればよい。

Si-Siの結合エネルギー: $E = 217 \text{ kJ/mol}$ 文献値 224 kJ/mol

構造緩和計算と体積弾性率: Si

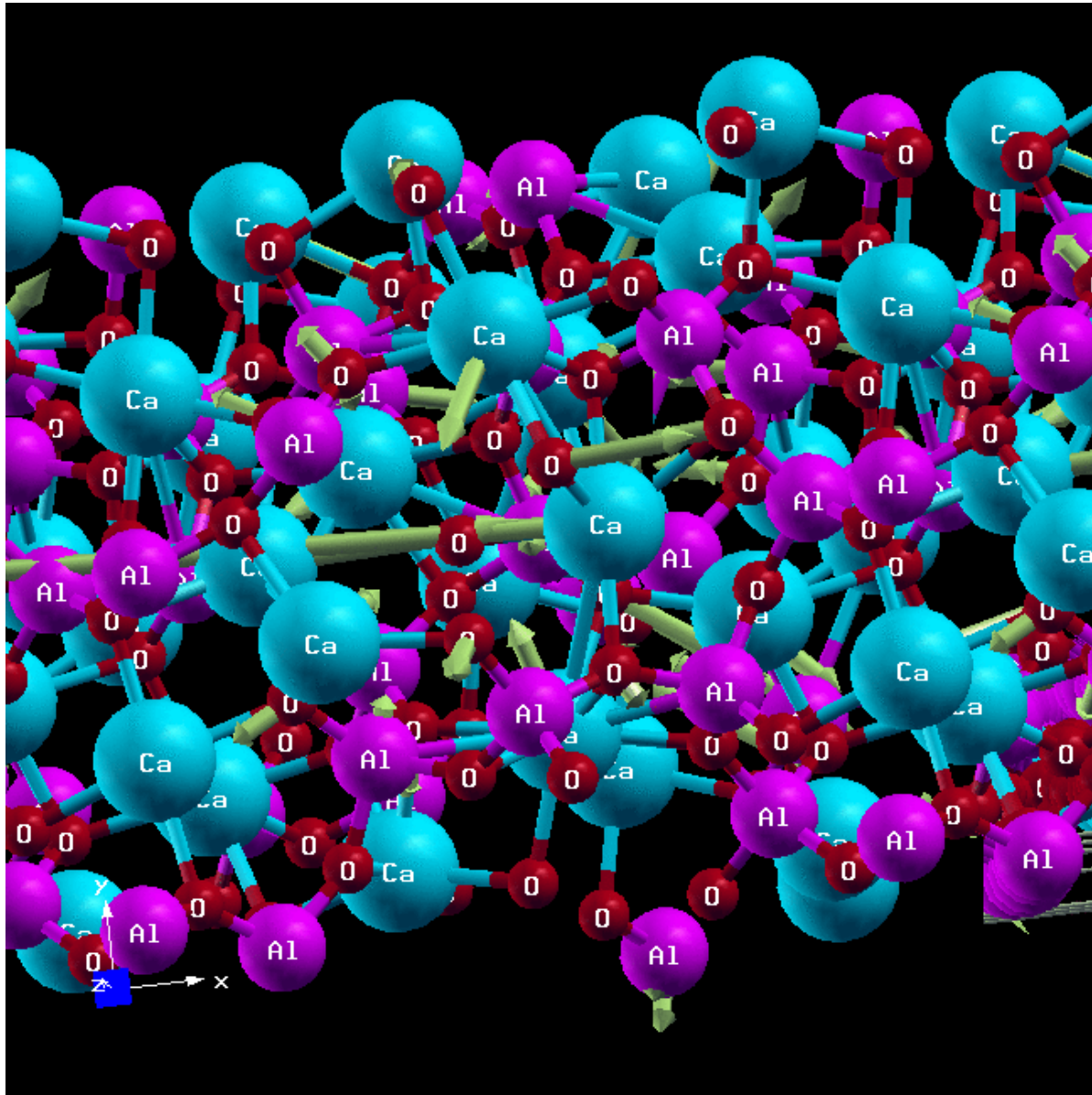


$$E = E_{\min} + 1/2 B_0 (V / V_0)^2$$

$$B_0 \text{ (GPa)} = 87.57 \text{ GPa (exp: 97.88 GPa)}$$

一般的な構造緩和: C12A7

VASP, PBE



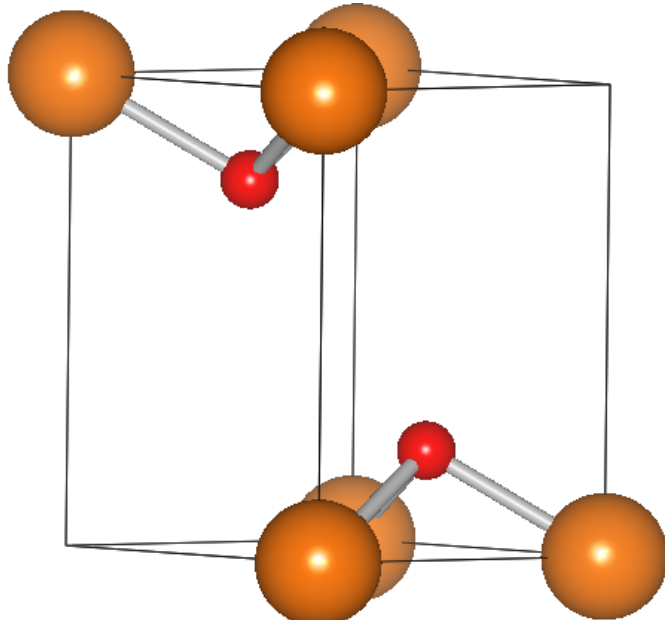
一般的な構造緩和計算の結果

カッコ内がPBEでの計算結果。1%以内の誤差で計算できている

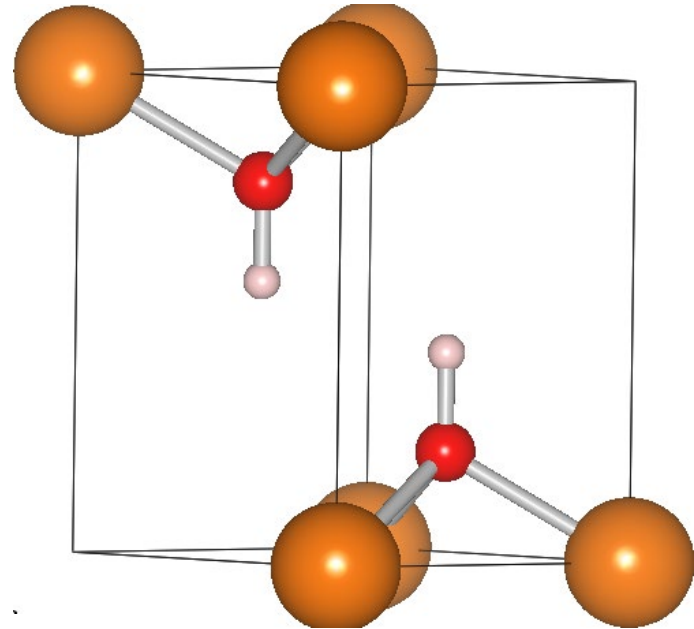
Al (FCC)	$a = 4.04975$ (4.0462)
Ca (FCC)	$a = 5.5884$ (5.51942)
Mg (HCP)	$a = 3.2094$ (3.1869) $c = 5.2103$ (5.19778)
Na (BCC)	$a = 4.235$ (4.20437)
Si	$a = 5.41985$ (5.46631)
GaAs	$a = 5.65359$ (5.7605)
GaN (wurzite)	$a = 3.186$ (3.24541) $c = 5.176$ (5.28965) $z(\text{N}) = 0.375$ (0.375783)
NaCl	$a = 5.62$ (5.65062)
MgO	$a = 4.2109$ (4.23617)
CaO	$a = 4.8112$ (4.83784)
ZnO	$a = 3.2427$ (3.25452) $c = 5.1948$ (5.21411) $z(\text{O}) = 0.3826$ (0.3816)
In ₂ O ₃	$a = 10.117$ (10.0316)
SnO ₂	$a = 4.738$ (4.71537) $c = 3.1865$ (3.18356)
TiO ₂	$a = 4.6061$ (4.5941) $c = 2.9586$ (2.9589)
SrCu ₂ O ₂	$a = 5.458$ (5.48) $c = 9.837$ (9.825)
CuAlO ₂	$a = 5.9169$ (5.896) $\alpha = 27.915$ (28.1)
β -Ga ₂ O ₃	$a = 12.23$ (12.026) $b = 3.04$ (2.9927) $c = 5.8$ (5.7185) $\beta = 103.7$ (103.86)
InGaO ₃ (ZnO) ₁	$a = 3.299$ (3.29491) $b = 5.714$ (5.70415) $c = 26.101$ (25.4037)
12CaO·7Al ₂ O ₃ (C12A7)	$a = 11.989$ (12.0284, 11.997, 11.9884) $\alpha = 90$ ($\alpha=89.9895$, $\beta=89.9334$, $\gamma=89.9619$)

Mg(OH)₂の構造緩和計算の結果

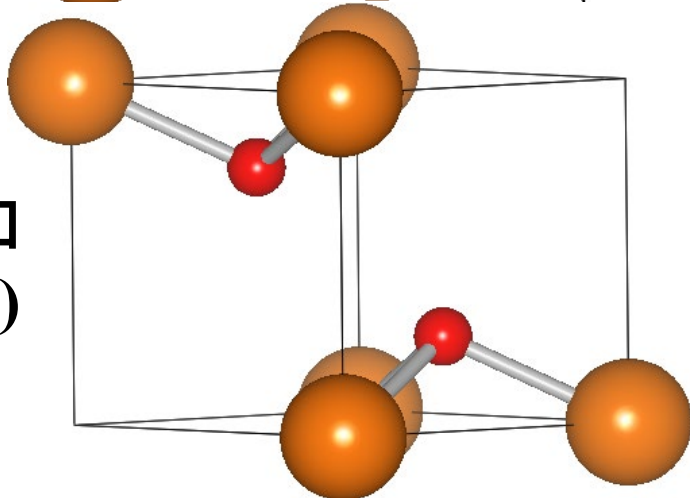
ICSD#28275



DFTで構造緩和 (水素有)



DFTで構造緩和
(水素無)



P-3m	a (Å)	c (Å)	z(O)	z(H)
ICSD (#28275)	3.147	4.768	0.217	
ICSD (#34401)	3.142	4.766	0.2216	0.4303
構造緩和 (H 有)	3.162	4.721	0.223	0.429
構造緩和 (H 無)	3.235	3.477	0.252	

水酸化物の構造緩和計算の結果

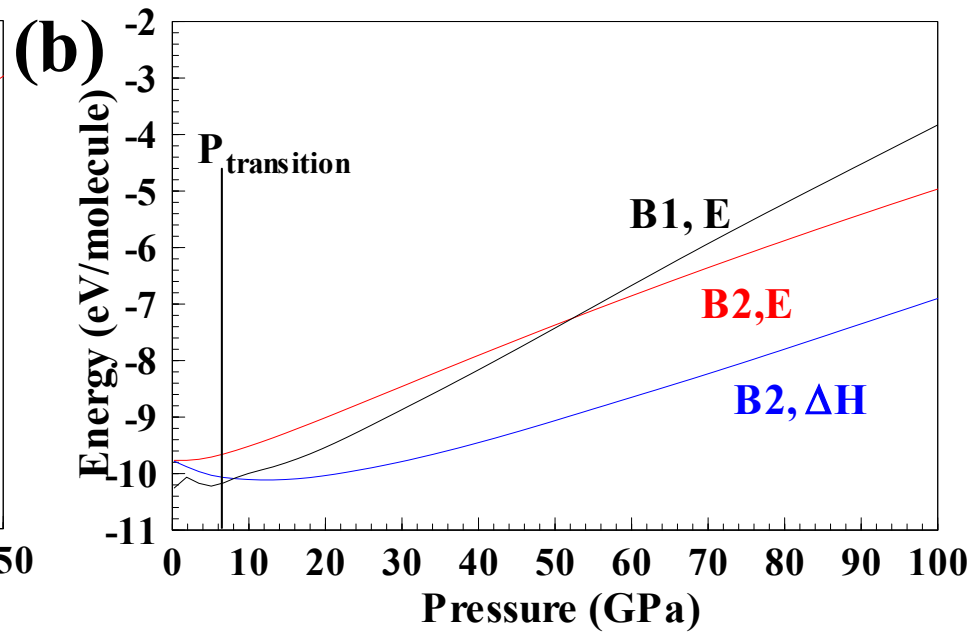
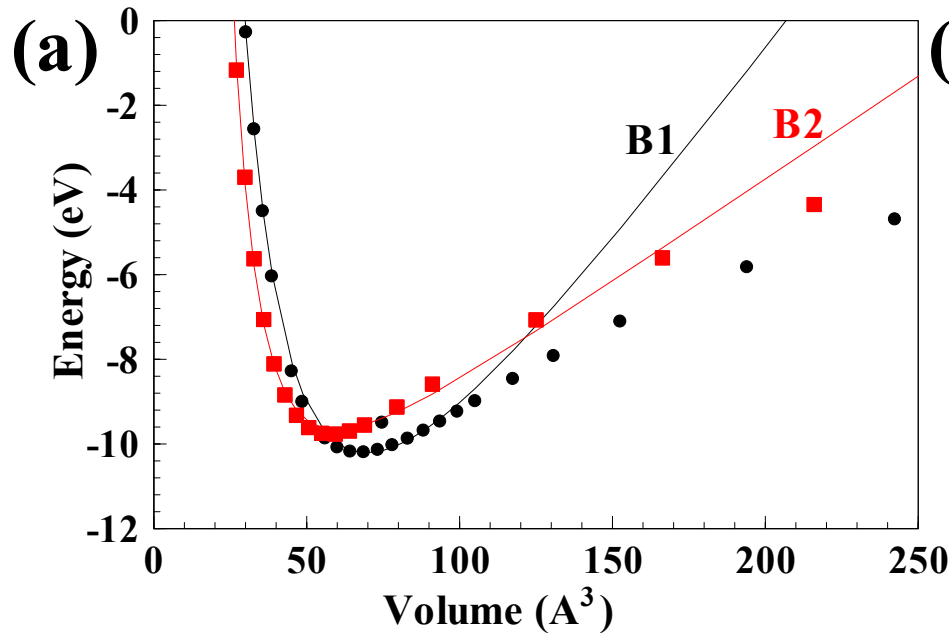
	計算値 (eV/molecule)	文献値 (eV/molecule)	文献値 (kJ/mol)
Mg(OH) ₂	8.79	8.74	924.66
Ca(OH) ₂	9.52	9.32	986.09
Sr(OH) ₂	9.31	9.16	968.89
Ba(OH) ₂	8.85	8.95	946.3
Fe(OH) ₂	5.25	5.43	574.04
MgO	5.49	5.68	601.24
Fe ₂ O ₃	7.26	7.81	825.5

BaSの圧力誘起相転移: ΔH (0 K 近似)

常圧安定相: NaCl型構造(B1)

高压安定相: CsCl型構造(B2)

$$\Delta G = \Delta(U + PV - TS)$$
$$\Rightarrow \sim \Delta H = \Delta E_{scf} + P\Delta V$$



有限温度の相転移: VASP + Phonopy

$$F(V, T) = E_0(V) + F_{\text{phonon}}(V, T) + F_{\text{electron}}(V, T)$$

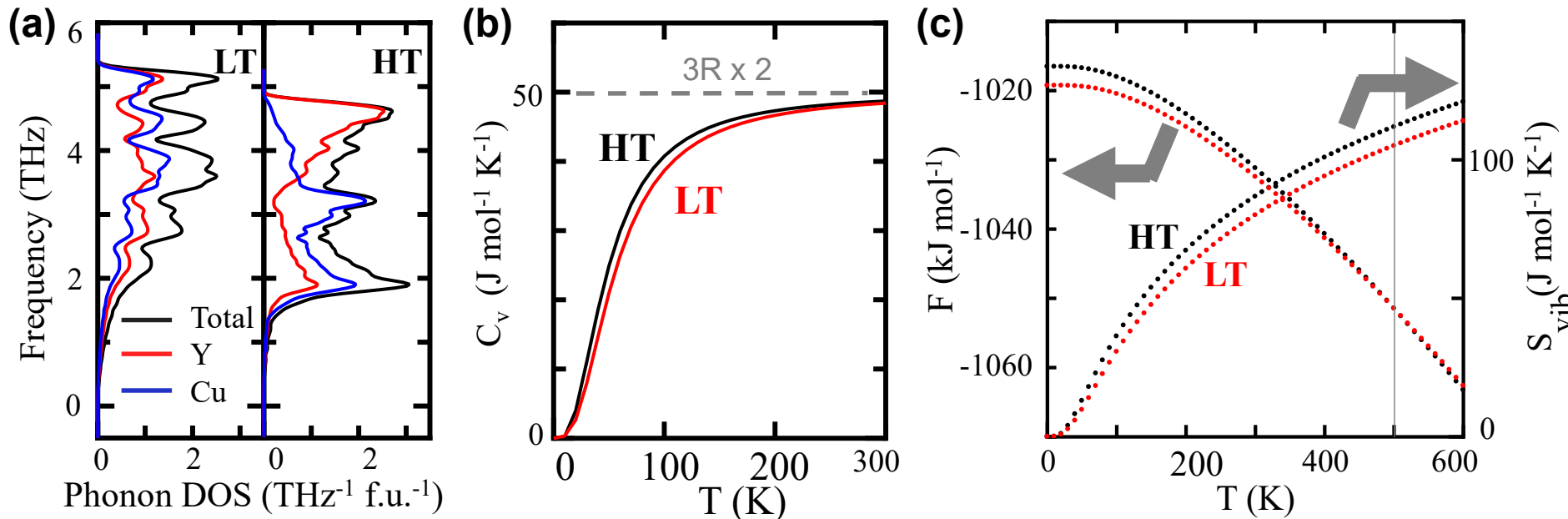
$$F_{\text{phonon}} = \frac{1}{2} \sum \hbar \omega_q + k_B T \sum \ln(1 - e^{-\hbar \omega_q / k_B T})$$

$$F_{\text{electron}} = E_{\text{electron}} - T S_{\text{electron}}$$

$$E_{\text{electron}} = \int_{-\infty}^{\infty} n(e) f(e) de - \int_{-\infty}^{E_F(0K)} n(e) de$$

$$S_{\text{electron}} = -k_B \int_{-\infty}^{\infty} n(e) [f(e) \ln f(e) + (1 - f(e)) \ln(1 - f(e))] de$$

YCuの高温相 (HT) と低温相 (LT) *Mizoguchi et al., Inorg. Chem. 58, 11819 (2019)*



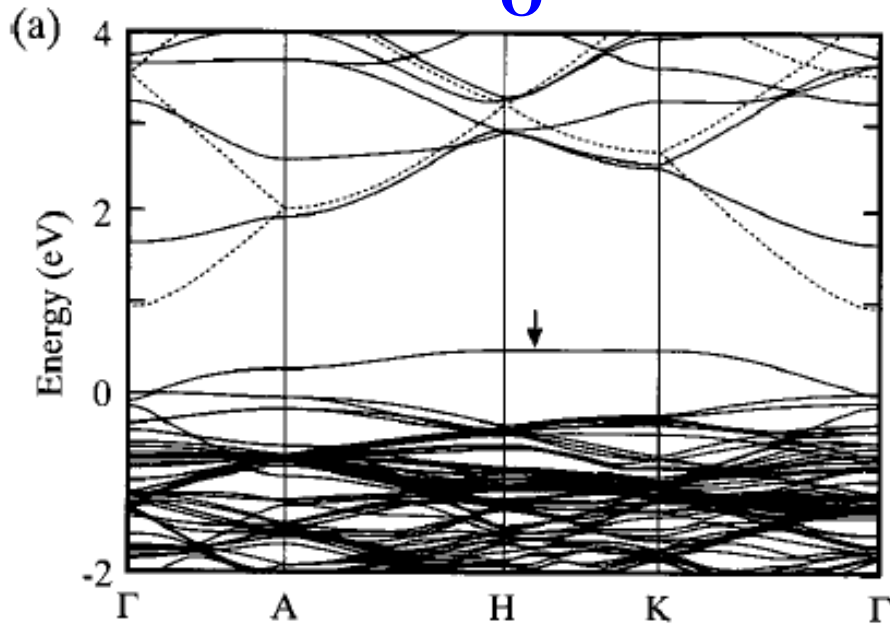
内 容

1. 密度汎関数理論
2. (バンド構造図の読み方)
有効質量・輸送特性
3. 状態密度
波動関数の可視化
バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
光学スペクトル
4. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和)
5. 欠陥形成エネルギー図の読み方
6. その他(付録)

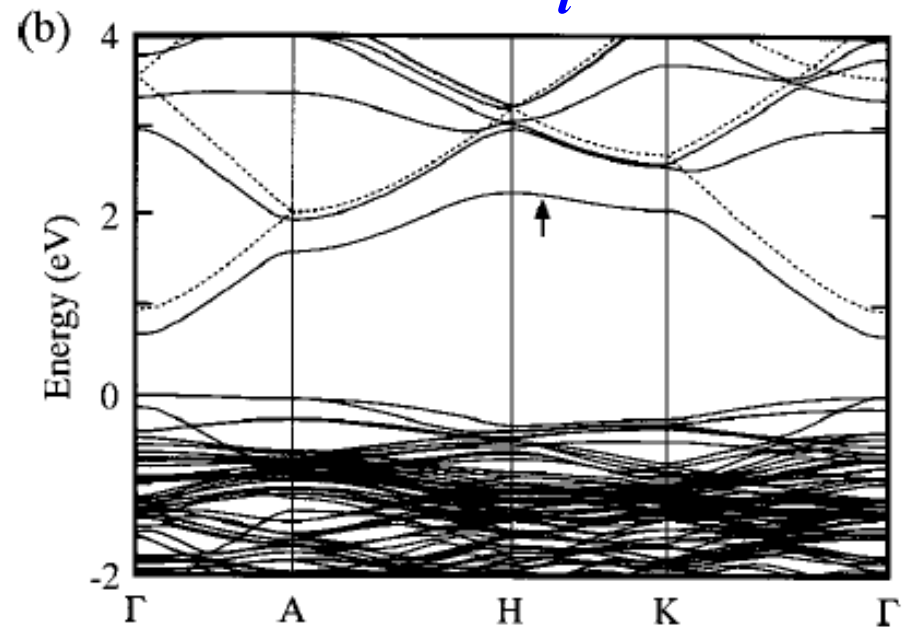
欠陥計算の問題 (ZnO中の点欠陥の一電子準位)

128原子supercellに欠陥を導入

V_O



Zn_i



分散が小さい: 局在化している欠陥

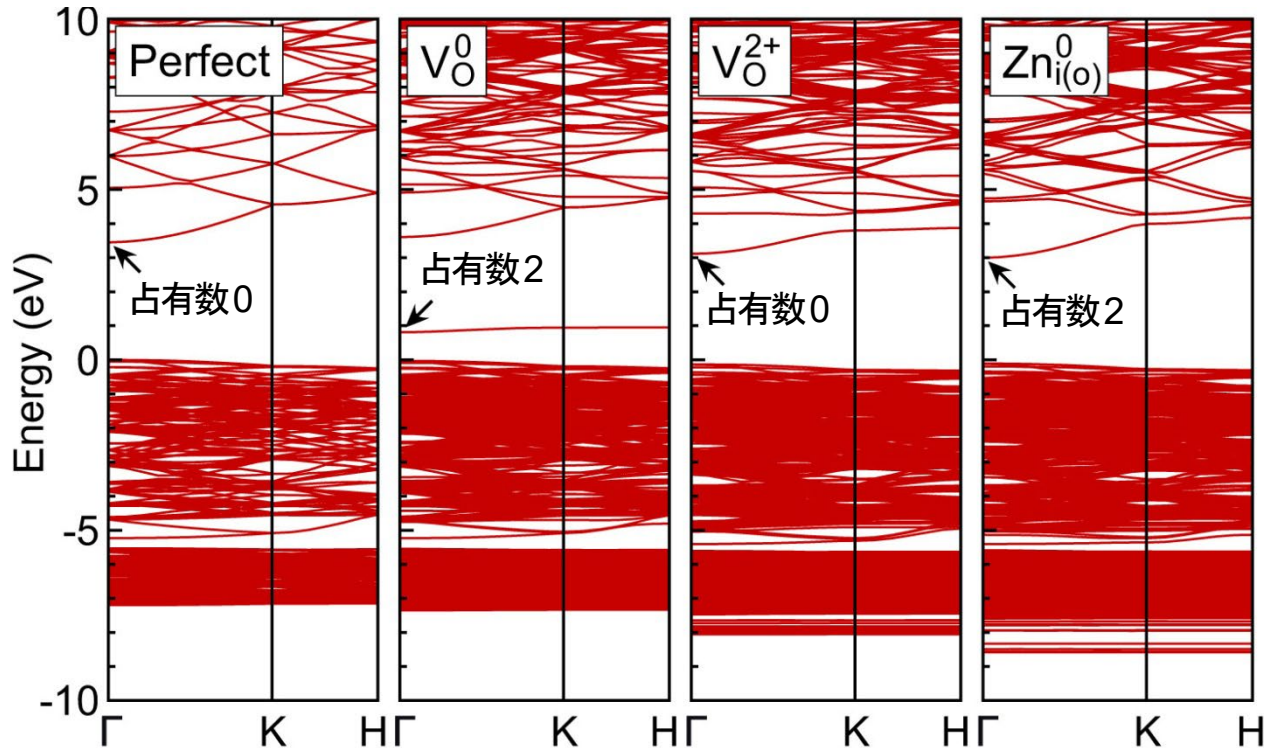
理想決勝の分散と平行: ホストと強く混成して非局在化

【注意】 supercellの大きさを変えて結果が変わらないことを確認する必要

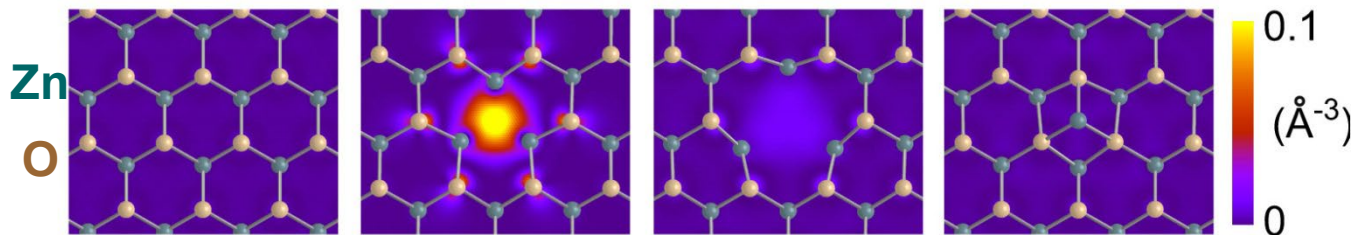
Oba et al., J. Appl. Phys.. 90, 824 (2001)

欠陥計算の問題 (ZnO中の点欠陥の一電子準位)

完全結晶および欠陥を含むスーパーセルのバンド構造



電子状態の
空間分布
($|\phi(\mathbf{r})|^2$)



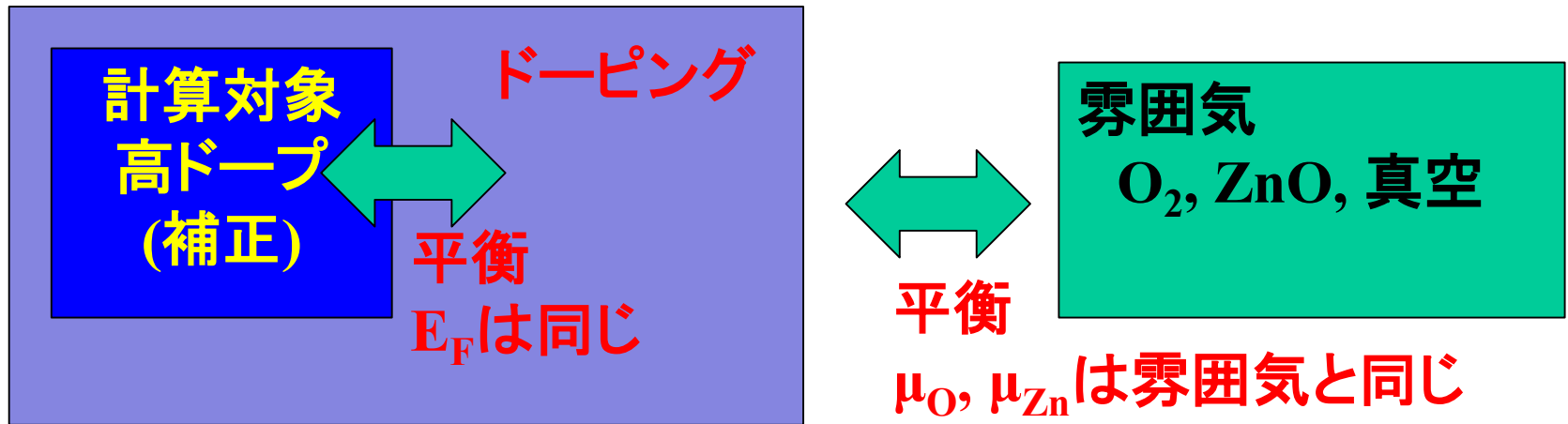
欠陥計算の問題

透明導電体のキャリア濃度

$$< 10^{21} \text{ cm}^{-3} \quad (< 1/100, E_F \sim E_C + 1.0 \text{ eV})$$

半導体のキャリア濃度

$$10^{15} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (1/10^8 \sim 1/10^5, E_F = E_C - 0.5 \sim E_C - 0.2 \text{ eV})$$



$$E_{D,q}^f(E_F, \mu)$$

$$= E_{D,q} - E_0 - n_{\text{Zn}} \mu_{\text{Zn}} - n_{\text{O}} \mu_{\text{O}}$$

$$+ q(E_F - E_{\text{VBM}}^0)$$

- ZnOとの平衡条件: $\mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{O}} < \mu_{\text{ZnO}}$
- Zn過剰条件: $\mu_{\text{Zn}} = \mu_{\text{Zn(bulk)}}$
- O過剰条件: $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}_2}$
- 中間条件: $\mu_{\text{O}} < \mu_{\text{O}_2}, \mu_{\text{Zn}} < \mu_{\text{Zn(bulk)}}$

化学的相安定性: SrTiN₂を例に

1. 可能性のある相: Sr, Ti, N₂, SrN, Sr₂N, SrN₂, SrN₆, TiN, Ti₂N, など

2. 熱力学条件: 自由エネルギー = 構成元素の化学ポテンシャルの和

例: $\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_{Ti} + 2\Delta\mu_N = \Delta H_{SrTiN_2}$ (DFTで計算)

$\mu_e = \mu_e^0 + \Delta\mu_e$: 元素 e の化学ポテンシャル (μ_e^0 は単体の化学ポテンシャル)

化学ポテンシャルは合成条件におけるパラメータ: 計算結果は μ_e に関するマップになる

3. 自由エネルギー (計算されるのは一般的にエンタルピー) に関する相安定条件

$$\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_{Ti} + 2\Delta\mu_N = \Delta H_{SrTiN_2} = -5.87\text{eV} < 0$$

2. 異相として単体が析出しない条件

$$\Delta\mu_{Sr} < 0 \text{ ①}, \Delta\mu_{Ti} < 0 \text{ ②}, \Delta\mu_N < 0 \text{ ③}$$

3. 他の異相が出現しない条件:

$$2\Delta\mu_{Ti} + \Delta\mu_N < \Delta H_{Ti_2N} \text{ ④}$$

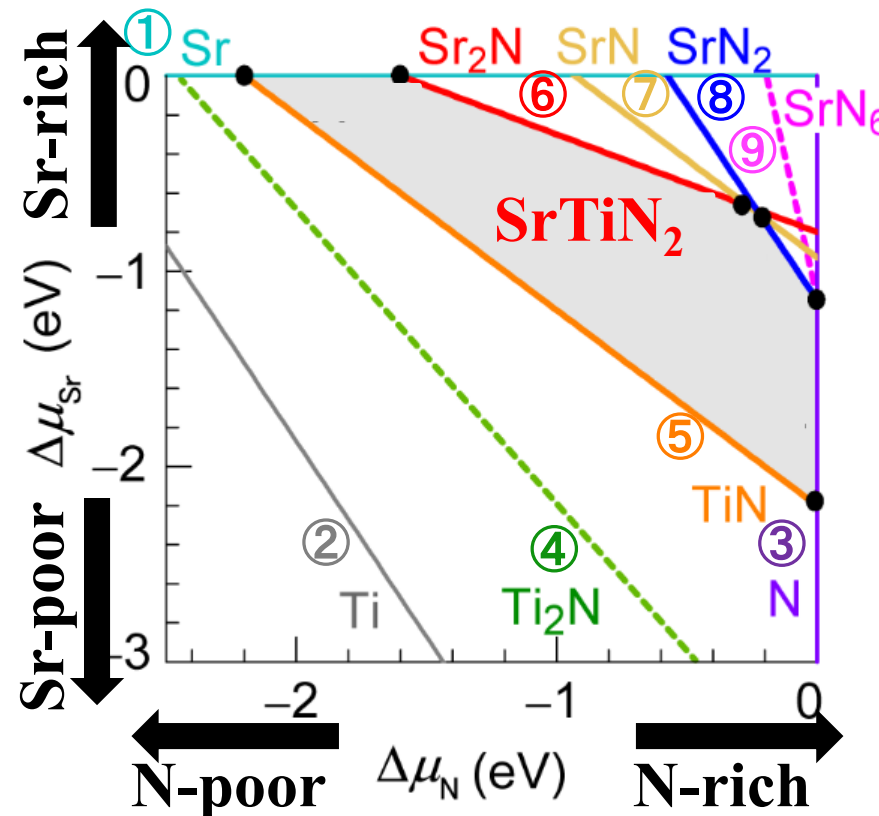
$$\Delta\mu_{Ti} + \Delta\mu_N < \Delta H_{TiN} \text{ ⑤}$$

$$2\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_N < \Delta H_{Sr_2N} \text{ ⑥}$$

$$\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_N < \Delta H_{SrN} \text{ ⑦}$$

$$\Delta\mu_{Sr} + 2\Delta\mu_N < \Delta H_{SrN_2} \text{ ⑧}$$

$$\Delta\mu_{Sr} + 6\Delta\mu_N < \Delta H_{SrN_6} \text{ ⑨}$$



安定境界における平衡条件: SrTiN₂を例に

1. 熱力学の化学平衡条件:

複数相が共存する領域 (相境界) では各粒子 (元素、電子) の化学ポテンシャルが等しい

A point: SrTiN₂ は Sr, TiNと平衡

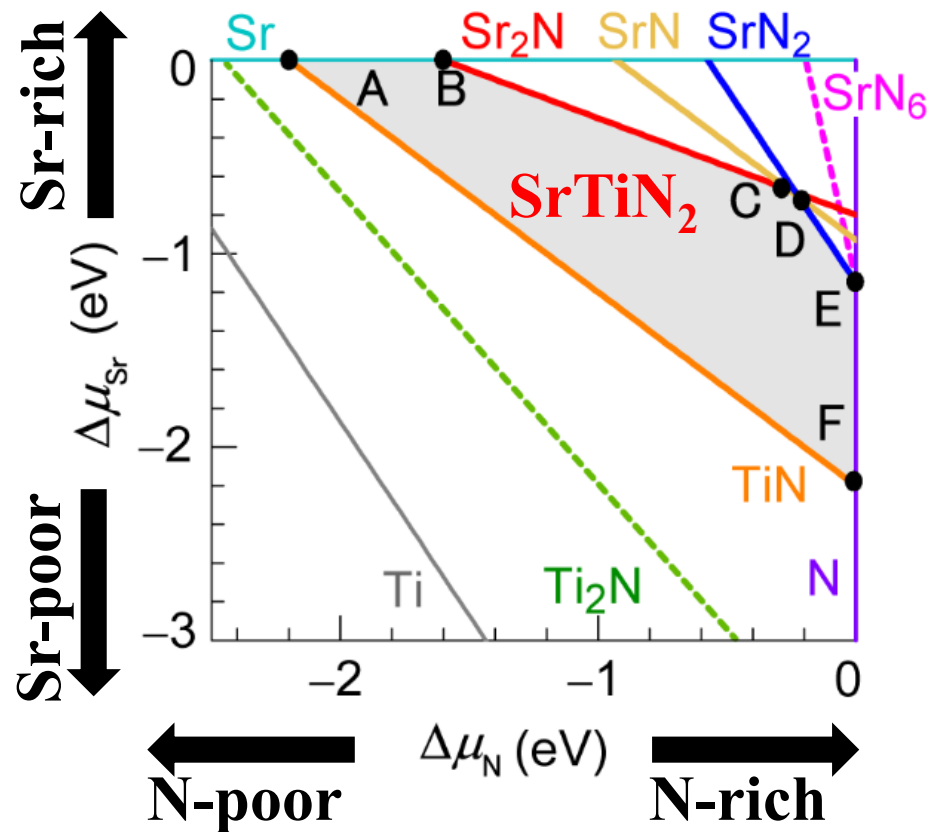
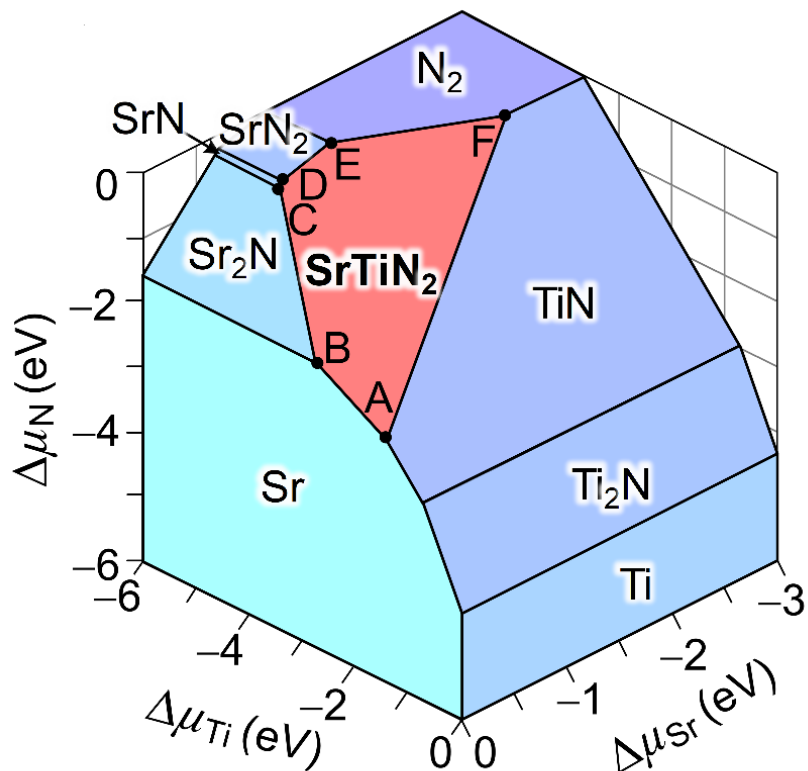
μ_{Sr} はSrの化学ポテンシャルに等しい $\Rightarrow \Delta\mu_{Sr} = 0$

μ_{Ti}, μ_N はTiNの化学ポテンシャルに等しい $\Rightarrow \Delta\mu_{Ti} + \Delta\mu_N = \Delta H_{TiN}$ (DFTで計算)

SrTiN₂の条件 $\Rightarrow \Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_{Ti} + 2\Delta\mu_N = \Delta H_{SrTiN_2}$ (DFTで計算)

$\Rightarrow \Delta\mu_{Sr}, \Delta\mu_{Ti}, \Delta\mu_N$ がすべて決まる

S



cf. Chestaで描画

<https://www.aqua.mtl.kyoto-u.ac.jp/wordpress/chesta.html>

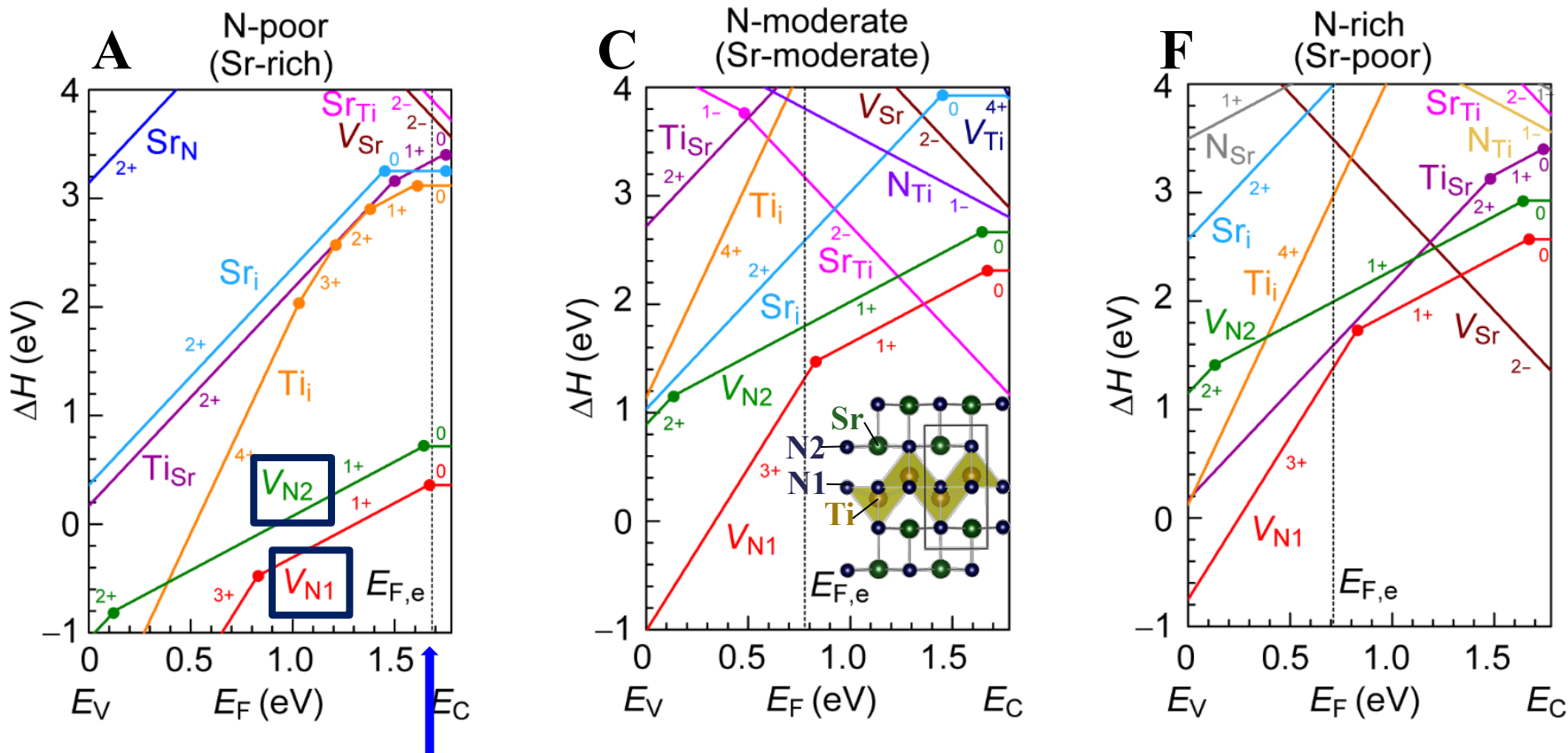
代表的な安定境界における欠陥生成エネルギー

欠陥の生成エネルギーは、関連粒子 (元素、電子) の化学ポテンシャルの関数

電子の化学ポテンシャル = フェルミ準位

帯電欠陥の生成エネルギーはフェルミ準位に依存

→ E_F に関するグラフになる



平衡フェルミ準位 $E_{F,eq}$: 電荷中性条件から決定される

欠陥の電荷総和 + 自由正孔電荷 + 自由電子電荷 = 0

E_C に近い \Rightarrow native n-type conductor、平衡キャリア濃度: $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

ドナー準位、アクセプター準位: SnS (:H)

欠陥電荷は正味電荷 (結晶サイトからの差):

O^{2-} 位置を F^- で置換すると F_O^-

中性酸素欠損: V_O^0 : O^{2-} がなくなり、 $2e^-$ が捕獲されている

=> 電子が捕獲されていない酸素欠損は V_O^{2+} (V_O^{2+})

ドナー : 中性状態から、電子を放出できる状態 (欠陥)

イオン化ドナーは **正の電荷 (正の傾き)** をもつ

アクセプター : 中性状態から、電子を捕獲できる状態 (欠陥)

イオン化アクセプターは **負の電荷** をもつ

ドナー準位 (電荷遷移準位):

正の傾きが変化する交差点

傾き $+1 \Rightarrow 0, +2 \Rightarrow +1$:

Single donor

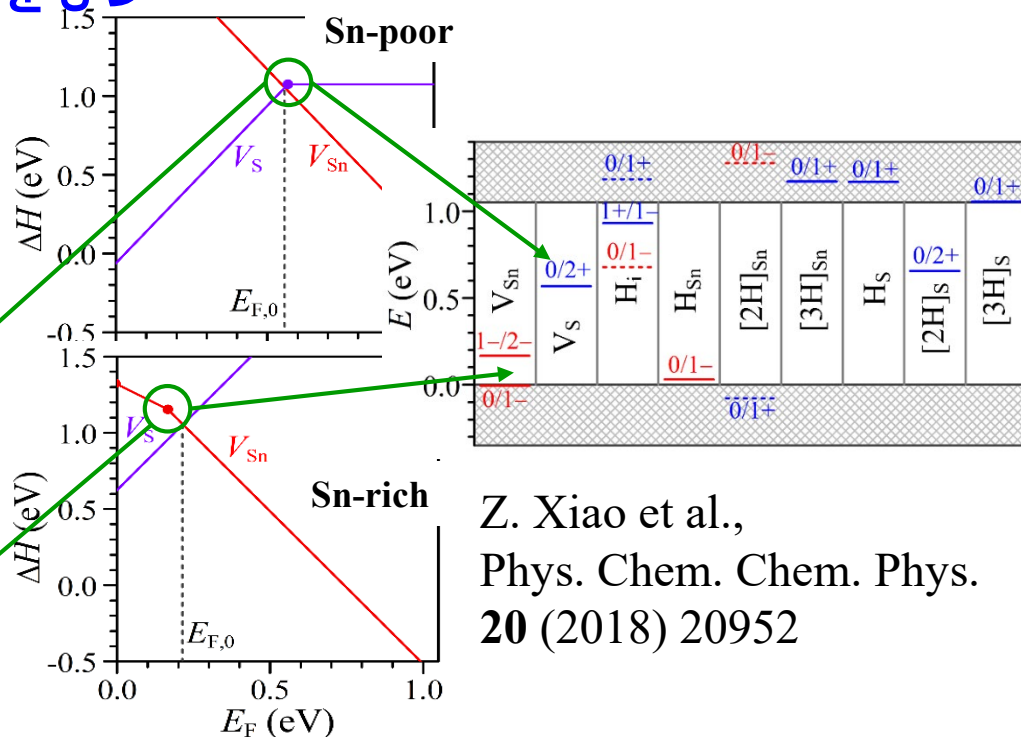
傾き $+2 \Rightarrow 0$: Double donor

アクセプター準位 (電荷遷移準位):

負の傾きが変化する交差点

傾き $0 \Rightarrow -1, -1 \Rightarrow -2$:

Single acceptor



Z. Xiao et al.,
Phys. Chem. Chem. Phys.
20 (2018) 20952

まとめ：第一原理計算でなにがわかるか

1. 原子・電子の状態の可視化

- ・電子準位、波動関数、電子分布(電子の伝導路、欠陥)、など

2. 精度の高い全エネルギー計算を行える

- ・安定な構造(構造解析結果の確認、計算モデルの確認)
- ・実験で決めるのが難しい構造(アモルファス、混晶、水素)
- ・生成エネルギー、欠陥生成エネルギーの E_F 依存性、平衡 E_F など

3. 電子構造の定量的計算

- ・直接遷移か間接遷移か、許容遷移か禁制遷移か
- ・光学スペクトル(屈折率、吸収係数)
- ・キャリア輸送特性(有効質量,フェルミエネルギー,状態密度)
電子伝導度、電子比熱、熱電係数
- ・化学結合性状に関する定性的な知見、結合エネルギー
共有結合性、投影状態密度、COOP, COHP
スピン: スピン配置、スピン配列、自発分極など

4. 電子-格子結合系の物性

- フォノン分散、赤外/ラマンスペクトル、非調和フォノン(電子-格子相互作用)
誘電率(Berry位相)、圧電定数、熱伝導率
自由エネルギー(有限温度の物性、相転移)など