

バンド構造を用いた材料開発(実践編) ー第一原理バンド計算(など)で何がわかるかー

神谷利夫

東京科学大学
総合研究院
元素戦略MDX研究センター



Institute of
SCIENCE TOKYO

スケジュール

9:00～10:30 10:30～10:50	結晶のバンド構造と電子の 振る舞い（基礎編）	杉山 正和 (東大・工)
10:50～12:20 (講義) 12:20～12:40 (質問/相談コーナー)	バンド構造を用いた 材料開発（実践編）	神谷 利夫 (東京工業大学)
	昼食	

1. バンド計算について
2. バンド構造の読み方: 有効質量、輸送特性
3. 状態密度: 波動関数の可視化
4. バンドギャップ問題: 光学スペクトル
5. 全エネルギー: 凝集エネルギー・生成エネルギー、安定構造
6. 最近の話題
7. その他 (付録参照。基本的に質問として受ける)
 - 欠陥形成エネルギー図の読み方 (チュートリアルWeb参照)
 - 誘電率、電荷、水素位置、アモルファス、磁性、
 - 界面、表面、仕事関数
 - 相転移、...



2025年度 応用物理学会 結晶工学分科会 結晶工学スクール 関連資料

東京工業大学 総合研究院 元素戦略MDX研究センター／フロンティア材料研究所 神谷利夫

★pythonプログラムに関する注意★

Update information

○ 2025/8/7 2025年度結晶工学スクールスライド資料最新版を掲載しました。

○ 2025/8/4 バンド計算に使うkパスを生成するプログラムなどを、Materials Project/pymatgen関係に掲載しました。

○ 2025/07/29 生成AIにより作成した、各プログラムの使用方法を追加しました。
不正確な説明もあるかもしれませんがご容赦ください。

explain_program.py

○ 2025/07/04 Google NotebookLMによる音声解説とChatを追加しました。(公開NotebookLM)

○ 2025/02/19 14:51 本ページのpythonプログラムなどのリンクをJavascriptに変更しました。
リンク切れ等を見つけたら、神谷宛にご連絡ください

2025年度 結晶工学スクール「バンド構造を用いた材料開発 (実践編)」

○ NotebookLM: 結晶工学スクール2025 バンド構造を用いた材料開発(実践編) (スクール資料・スライドのみ)
日本語解説 (NotebookLMで生成): 0:00 / 9:59

○ 神谷講義スライド 20250807Kamiya-Slides2025.pdf (2025/8/7 6:56更新)

○ 講義資料本文 20240729Text.pdf (2024/7/29 17:09更新)

○ 付録 20210805Appendix.pdf

チュートリアル

チュートリアルページにあります。

○ 2024年5月12日 チュートリアル：実空間像から理解するバンド理論

○ 2024年5月17日 チュートリアル：第一原理計算で何がわかるか

○ 2023年7月28日 チュートリアル：どのように第一原理バンド計算の条件を決めるか

○ 2024年7月18日 チュートリアル：欠陥の第一原理計算

プログラムの説明

ChatGPTで自動生成した
プログラムの説明

AI

スライドDL

バンド理論

○ レベル★ 二次元波動関数の描画: wavefunction2D.py (download/show)

説明：自由電子モデル、箱型ポテンシャル量子ドット、

詳細

使用方法など (download/show)

○ レベル★★ 三次元自由電子バンド: free_electron_band

説明：自由電子モデル (ゼロポテンシャル) による三次元

詳細

○ レベル★★★ 平面波基底による一次元バンド計算: pw1c

説明：平面波基底と井戸型ポテンシャルによる一次元バンド構造

詳細

使用方法など (download/show)

○ レベル★★★★ 転送行列法による透過率、波動関数の計算: transfer_matrix.py (download/show)

説明：転送行列法による、一次元多重井戸型ポテンシャルの電子の透過率

詳細

使用方法など (download/show)

結晶関係

○ VESTAによる見やすい結晶構造図の描き方 (VESTAについては <http://jp-minerals.org/vesta/jp/> を参照)

複雑な結晶構造: VESTA-DrawComplexCrystal.pdf

結晶の表面構造: VESTA-DrawSurfaceStructure.pdf

ミラー指数の表記法: MillerIndex.pdf

結晶格子とベクトル演算 - 非直交格子の法線ベクトルの計算法 - : Crystal-VectorAnalysis.pdf

○ 結晶構造関係プログラム

資料: Crystal.pdf

○ レベル★★ 結晶構造・ベクトル解析基本ライブラリ: tkcrystalbase.py (download/show)

他のpythonプログラムからimportして使用する。

使用方法など (download/show)

○ レベル★★ 単位格子・逆格子描画: crystal_draw_cell.py (download/show)

実行方法: python crystal_draw_cell.py

使用方法など (download/show)

○ レベル★★ 単位格子変換・描画: crystal_convert_cell.py (download/show)

実行方法: python crystal_convert_cell.py lattice_system conversion_mode kRatom実行例: pytl

使用方法など (download/show)

○ レベル★★ 原子間距離: crystal_distance.py (download/show)

実行方法: python crystal_distance.py

使用方法など (download/show)

○ レベル★★ Bragg角度: crystal_XRD.py (download/show)

実行方法: python crystal_XRD.py

関連プログラム

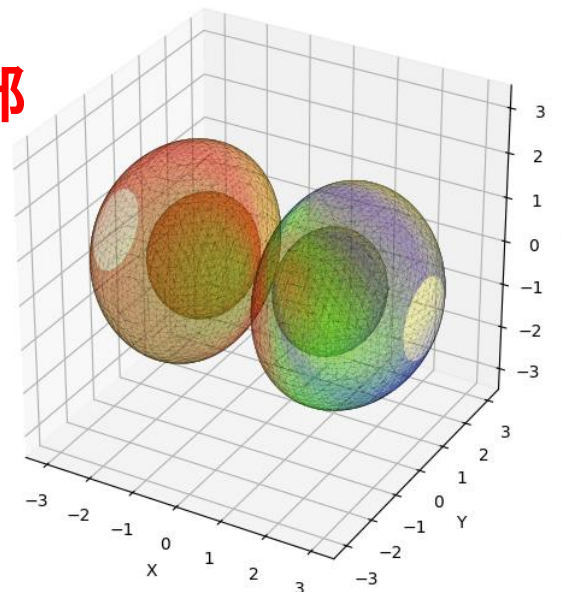
下記のプログラムとは別に、最近作った関連プログラムを掲載します。
ただし、特に bz.py, plot_wf.py については正確さ、汎用性については確認していません

- [Hの波動関数 画像ギャラリー](#)
- [Kronig-Penneyモデルによる結晶の波動関数](#)

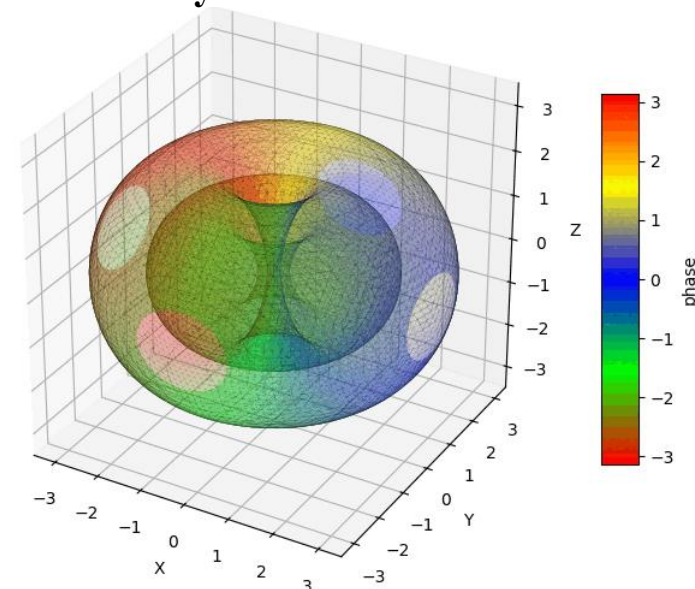


Hの波動関数 画像ギャラリー: $2p_x$ - p_y 軌道の例

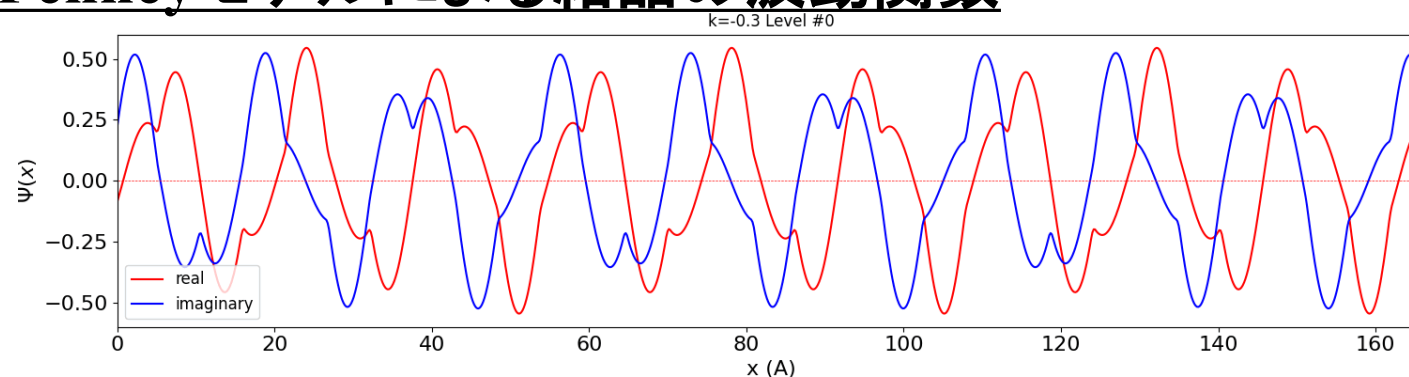
実部



絶対値
+位相



Kronig-Penneyモデルによる結晶の波動関数



http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=tutorial

- ・ 実空間像から理解するバンド理論
- ・ 第一原理計算は何の役に立つか
- ・ 欠陥の第一原理計算
- ・ どのように第一原理バンド計算の条件を決めるか

- ・ 薄膜トランジスタの原理と評価
- ・ 光電デバイスの原理と評価

- ・ 生成AIの利用と注意
生成AIの利用例

- ・ 機械学習等
ベイズ回帰
PHYSBOを利用した強化学習プログラムの使い方
線形最小二乗法、回帰、最適化の基礎
Ridge回帰、機械学習
ガウス過程とベイズ最適化、非線形最適化・最小二乗法
非線形最小二乗法、スペクトル解析



初心者、材料学者向け

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)

- 動かして理解する第一原理電子状態計算 **Quantum Espresso**
前園涼、市場友宏共著、森北出版、2020
- 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
- $(X\alpha - \text{APW})$ 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

無料プログラム

- **Quantum ESPRESSO (QE)**: <https://www.quantum-espresso.org/>
 - Linux版のみ配布。自力でコンパイル
 - GUI: PWgui <http://www-k3.ijs.si/kokalj/pwgui/>
最後のリリースが 2021/12/22。最近のLinuxで動くかどうか不明
 - その他関連ソフトウェア: <https://www.quantum-espresso.org/auxiliary-software/>
- **ABINIT**
- **Phase**

有償プログラム

- **VASP**: <https://www.vasp.at/>
 - アカデミック版 €4,000- ?
 - GUI: GoVASP, MedeAなど。高価

第一原理計算を始める方へ: Winmostar + QE

<https://winmostar.com/jp/>

無償 (学生) ~ 特定ユーザー: 60,000円 (教育機関向けエコノミー) ~ 180,000円 (民間企業・官公庁エコノミー)

• Winmostar + Quantum ESPRESSO: Windows

Quantum ESPRESSOのWindows版 (cygwin版) が入手可能
学生は在学中に限り無料の学生版を使用可能

<https://winmostar.com/jp/editions/>

プロフェッショナル版・学生版・無償版の違い

版の種類	費用	利用資格、機能など
プロフェッショナル版	価格表に準ずる	ご購入頂いたライセンスの使用規約に応じて利用可能です。 購入するラインナップ（プレミアムまたはエコノミー）により利用できる機能が異なります。詳細は こちら 。
プロフェッショナル版（トライアル）	無料	民間企業、官公庁、または教育機関にご所属の方が利用可能です。 登録から1か月間利用可能です。 登録には所属機関のメールアドレスが必要です。 利用条件は 特定ユーザーライセンス に準じます。 プロフェッショナル版プレミアムの全機能を試用できます。
学生版	無料	教育機関に在籍中の学生に限り利用可能です。 登録から1年間利用可能で、卒業・修了したら申請できません。 登録には在籍する教育機関のメールアドレスが必要です。 在籍する教育機関のアドレスを持っていない場合（中学生、高校生など）は、教員を通じて申請してください。 登録者のみがアクセスできる環境のみインストール可能で、インストール先の上限数はありません。 複数名で共有しているコンピュータ上で、インストールしたWinmostarを複数名が利用可能な状態となる場合は、利用可能な全員が利用条件に応じ学生版またはプロフェッショナル版を申請する必要があります。
学生版（講義用）	無料	以下に該当する場合は、 学生版ではなくプロフェッショナル版をご購入下さい。 ・教員、ポスドクの方が研究用途で利用する場合 ・社会人博士課程の方が学位取得目的以外および職場で使用する場合 同一の講義に出席する教員、TA、学生が利用可能です。 講義の期間中利用可能です。 教育機関における特定の講義（卒業研究、学位論文の単位を除く）での使用に限定します。 利用申請は実際に講義を担当される教員の方が行ってください。 申請後メールで送付されてくるライセンスコードを使用して、教員・学生のPCへWinmostarをインストールしてください。 学生版と同じ機能を利用できます。

winmostar

ホーム V11 概要 機能 サポート よくある質問 無料トライアル **価格・購入**

シミュレーションを すべての化学者に

Winmostar（ウインモスター）は、

- ・量子化学計算
- ・分子動力学計算
- ・第一原理計算

などのシミュレーション環境を提供する統合GUIソフトウェアです。20年以上の歴史を持ち、現在もなお進化を続けています。

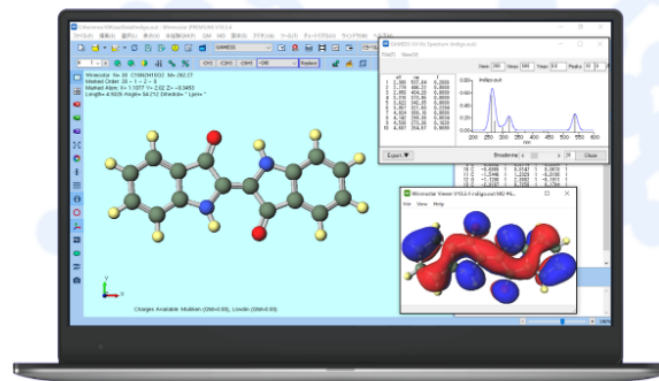
無料で入手する

無償版、学生版、
プロフェッショナル版（トライアル）を利用できます

● 版の違いはこちら

価格をみる・購入する

見積依頼もこちらから



NOTEBOOKLM (一般公開)

NotebookLM

公開対象: 学会参加者、講義聴講者等 (下記のAIの一部は)

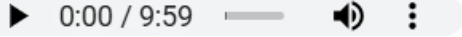
それぞれの話題に特化したAIで質問ができます

- ・ 学習データは神谷が作ったものが中心
- ・ ハルシネーションを起こしにくい
- ・ 学習していないことにたいしての回答は得られません

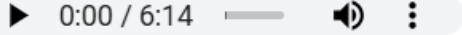


- [物理・科学一般\(量子力学、バンド理論、統計力学、固体科学、機器分析\)](#) (講義資料等: 固体化学、固体物理、統計力学(C)、機器分析概論、第一原理計算、半導体物理、デバイス関係、COE講義、チュートリアル) 講義ページ [2024年度 Q3 統計力学](#)

この講義も入っています

- [結晶工学スクール2025 バンド構造を用いた材料開発\(実践編\)](#) (スクール資料・スライド、関連チュートリアル資料など) 日本語解説 (NotebookLMで生成):  0:00 / 9:59 [2025年度 結晶工学スクール 関連資料](#)

この講義以外の資料も学習しています

- 東京科学大学 物質理工学院 材料系 学部2年 講義 [セラミックス概論2025 「半導体・導電体材料」講義](#) (講義資料、2025年度講義音声) 日本語解説 (NotebookLMで生成):  0:00 / 6:14 2025/7/18 講義資料 [Ceramics2025.pdf](#) (2025/7/18 updated; 7/17 updated: 7/16 uploaded))
- [酸化物半導体の基礎 \(AMFPD'25\)](#) (チュートリアル資料、関連論文含む)
- 東京科学大学 物質理工学院 材料系 修士1年 講義 [数値計算\(計算材料学特論\)](#) (講義資料・音声のみ) 講義ページ: [Computational Materials Science 2025](#)
- [生成AI・プログラミング一般](#) (講義・チュートリアル資料のみ)

事前質問

Mg_2Si の融液成長で、相図の温度が文献によって違う。

- ・ どうやって相図が作られているのか
- ・ なぜ数度の誤差でも極めて重要な温度に違いが出ているのか
- ・ 第一原理計算では、セルの規模が違っても比較できるように、形成エネルギーは1原子当たりの生成エンタルピーで比較しているが、それで良いのか？
文献では全エネルギーのままで載せていることが多い印象

相図 (平衡状態図) の作り方

1. 平衡状態の実現

- ・ 一定温度・圧力で十分長い時間保持し、均一・定常状態になったら「**平衡状態**」と判断

問題: 固相反応・拡散が伴う相転移 (秩序－無秩序転移、相分離) などでは
平衡に達するのに時間がかかる

2. 相同定

- ・ XRD、ラマン分光などの**その場観察** (液相・結晶相などの**相同定**)
- ・ 急冷して「**高温相を凍結**」して室温で**相同定**を行う

問題: 温度分解能が低い

3. 相転移温度

- ・ DSC, DTA、熱容量などの熱分析: 温度を変えながら測定することで「**相転移温度**」や「**相転移次数**」を測定できる。

注意点: 温度変化が速いと**平衡状態に達する前に相転移が進む**
温度変化が遅いと測定感度が取れない

平衡状態図作成における一般的な問題

1. 測定条件によっては、**平衡状態に到達する前に相転移が進む**
2. 相転移が起こるには、「**相転移核**」が生成する必要がある。
均一な試料・条件で測定すると「**過冷却**」「**過加熱**」が起こることがある
3. 特に**一次相転移**では、**大きなヒステリシス**が存在することがある

相転移温度の信頼性をどのように判断するか

- **昇温・降温での比較**
- **温度変化速度を変えて比較**

をしているか

- **試料の純度について明記されているか：化学組成純度、相純度**

第一原理計算と平衡状態図

第一原理計算では、計算モデルの「**全エネルギー**」が得られる

- ・ **同じ化学組成単位で比較**すること

相転移の判断

- ・ 原理的には、それぞれの相のモデルについて
Gibbsエネルギー $G = E + PV - TS$ の**温度依存性**を計算し、
最小の G が入れ替わる温度で相転移が起こる
- ・ 結晶相が異なる場合は、エンタルピー $H = E + PV$ を計算することは容易
- ・ **固溶体 (混晶)** の場合は、混合エンタルピー・**混合エントロピー**を計算する
(**正則溶体モデル**)
 - ・ 機械学習 (ベイズ最適化)、第一原理計算などで効率的に
相図を作る研究があります
- ・ Gibbsエネルギーを計算する場合は、**フォノン計算**をする

事前質問

基板欠陥・転位がデバイスに与える影響を
電気特性的に把握して、性能影響度を
バンド構造から知りたい。

類似の事例や同様の検証などで苦労した経験があれば
教えてください。

事前質問: 生成AIのプロンプト例

基板欠陥・転位がデバイスに与える影響を
電気特性的に把握して、性能影響度を知りたい

- ・ バンド構造から、欠陥や転移が電気特性に与える影響を知ることができますか
- ・ 欠陥や転移はどのようにデバイス性能に影響を与えますか

追加プロンプト:

- ・ 欠陥や転移が電子やホールを捕獲する影響にはどのようなものがありますか
- ・ 欠陥が電荷を捕獲することによる静電ポテンシャルの変調は気にしないでいいのですか

第一原理計算で分かること

欠陥形成エネルギー

- ・ 欠陥や転移のモデルと、理想結晶のモデルで全エネルギーを計算し、**欠陥反応式から形成エネルギー**を計算
- ・ 欠陥形成エネルギーは
フェルミ準位、欠陥の帯電状態に大きく依存する
- ・ **欠陥モデルにより生じる補正**をする

欠陥準位: 欠陥の電荷遷移エネルギー

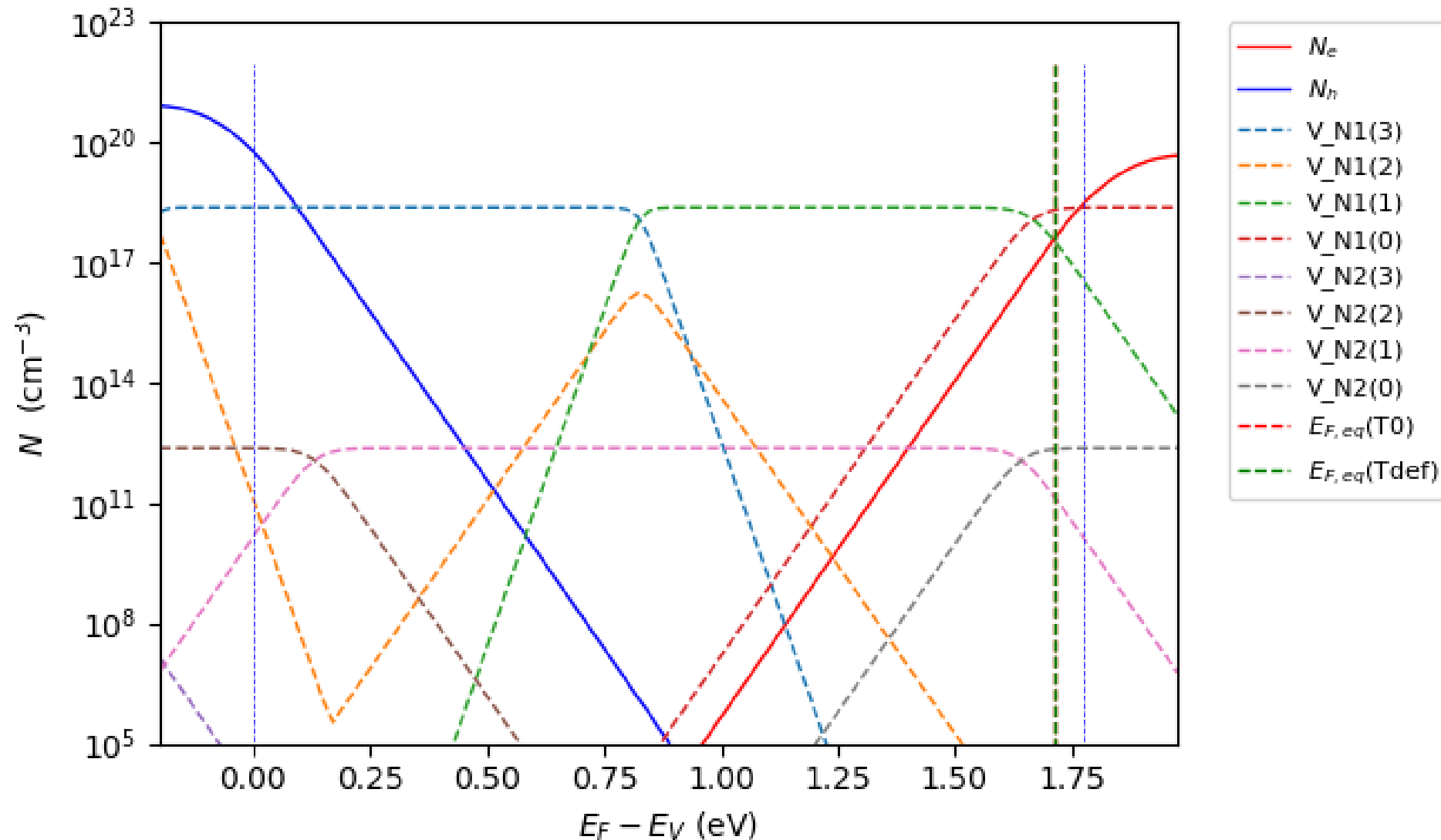
- ・ 着目している欠陥で、異なる帯電状態の欠陥形成エネルギーの E_F 依存性を計算し、交差点の E_F が電荷遷移エネルギー

欠陥密度、自由電子・正孔濃度: 統計力学より計算

欠陥濃度・キャリア濃度の計算例

python vasp_defect.py EF min

$$\Delta S = 5k_B, \Delta G(E_F) = \Delta H(E_F) - T\Delta S, N_d(E_F) = N_{site,d} \exp\left[-\frac{\Delta G_d(E_F)}{k_B T}\right] / \sum_{d \text{ at site}} \exp\left[-\frac{\Delta G_d(E_F)}{k_B T}\right]$$



【注意】空間的な電荷分布の方が大きな影響を与える

- ・ 欠陥の帯電状態が変わる
 - ⇒ 欠陥近傍で過剰・不足電荷が発生する
 - ⇒ Poisson方程式により、
過剰・不足電荷は静電ポテンシャルを形成

注意: たかだか 0.1 eV のポテンシャル障壁でも、
移動度を $\exp\left(-\frac{\Delta\phi}{kT}\right) \sim 0.02$ 倍に低下させる

典型的な例:

- ・ 多結晶半導体の粒界ポテンシャル障壁 (Setoモデル)

内 容

1. 密度汎関数理論	3章
2. (バンド構造図の読み方) 有効質量	6~8章 8章
3. 状態密度 波動関数の可視化	9章 10章
4. 輸送特性	
5. 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) 汎関数の選択	付録3a 11章 12章
6. 光学スペクトル	13章
7. 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)	14章 15章 15~16章
8. その他(付録)	

内 容

- | | |
|--|----------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量 | 6~8章
8章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化 | 9章
10章 |
| 4. 輸送特性 | |
| 5. 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)
汎関数の選択 | 付録3a
11章
12章 |
| 6. 光学スペクトル | 13章 |
| 7. 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) | 14章
15章
15~16章 |
| 8. その他(付録) | |

2. 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)

どれだけの精度が得られるか？

L/APW法

PAW法

構造パラメータで **2%**、物性で **数%** 程度
全エネルギー差で **10 meV**程度

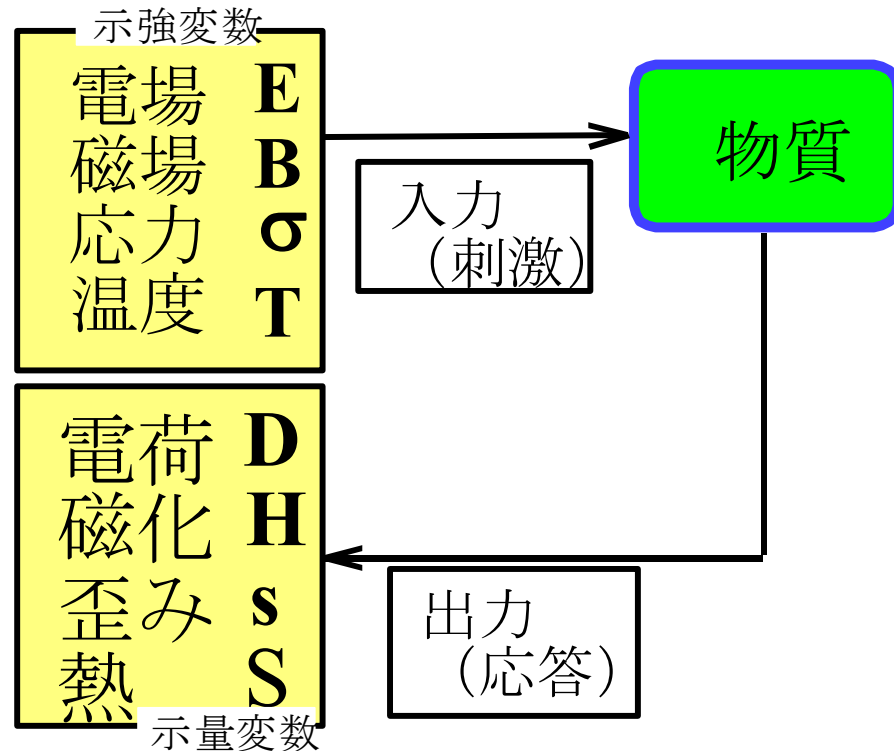
バンドギャップを精度良く求めることは難しい
実験値を再現できる計算法もあるが...

- ・ 経験パラメータが必要 (+U法: d/f電子系のみ)
- ・ エネルギー計算ができない (mBJ)
- ・ 計算時間がかかる

5. 全エネルギーから何が計算できるか

基本：エネルギーがわかれば、あらゆる物性が計算できる

物性とは何か？ 「入力」を「出力」に変換する係数



物性：熱力学的エネルギーの微分

$$G = U - TS - \sigma \cdot s - E \cdot D - B \cdot H$$

$$D_k = \frac{\partial G}{\partial E_k} = \sum_j \varepsilon_{kj} E_j + \sum_{i,j} d_{kij} \sigma_{ij}$$

$$\varepsilon_{kj} = \frac{\partial G}{\partial E_k \partial E_j}$$

自由エネルギーの近似

熱力学的エネルギー:

- 定温、定圧 : Gibbsエネルギー $G = E + PV - TS$
- 定温、定積 : Helmholtzエネルギー ($P = 0$) $F = E - TS$
- 定エネルギー、定圧 : エンタルピー ($T = 0$) $H = E + PV$
- 定エネルギー、定積 : 内部エネルギー ($T = 0, P = 0$) E

第一原理計算: 全エネルギーを精度良く計算できる

- イオンを固定した場合は比較的高速: Born-Oppenheimerの断熱近似
系の全エネルギー : 内部エネルギー E
外圧 P_{ext} と平衡な構造を計算 : エンタルピー $H = E + PV$
- イオンが動く (格子エントロピー) 場合の計算は時間がかかる
フォノン計算によりエントロピーを計算: 自由エネルギー G, F

自由エネルギーの計算: 統計力学

Helmholtzエネルギー : $F(V, T) = E - TS$

1. 分配関数 Z を計算 : $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ $\beta = \frac{1}{k_B T}$
2. Helmholtzエネルギー: $F = -k_B T \ln Z$
3. エントロピー項 : $TS = E - F$

Helmholtzエネルギー: 電子項とフォノン項

$$F_{electron} = E_{electron} - TS_{electron}$$

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

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

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

第一原理計算: 全エネルギーから何が計算できるか

- 電子準位 (バンド構造):

$$e_i(\mathbf{k}) = E(n_{\mathbf{k},i}) - E(n_{\mathbf{k},i} - 1) \quad (\text{実際には一電子方程式の解})$$

- 安定構造:

E_{tot} が最小になる格子定数、原子座標を求める

13~14章

- 弾性率テンソル

13章, 付録2f~2g

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl}$$

歪 e_{ij} を与えて $U(e_{ij})$ を計算

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} e_{kl}$$

歪 e_{ij} を与えて応力 σ_{ij} を計算

- 誘電率テンソル

付録2e~2g

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} E_i E_j$$

電場 E_i を与えて $U(E_i)$ を計算

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i = \sum_j \varepsilon_{ij} E_j$$

分極 P_i はBerry位相から計算

第一原理計算による物性計算

第一原理計算

変分原理: 全エネルギーの期待値 $\langle \psi | H | \psi \rangle$ を最小化する固有状態を見つける

エネルギー準位

波動関数

全エネルギー

k 依存性

E 依存性
第1B.Z.で総和

電気双極子遷移確率
 $\langle \psi_{\text{fin}} | x | \psi_{\text{ini}} \rangle$

Berry位相

$|\psi|^2$

バンド構造

状態密度

光学スペクトル

電気分極

電子分布

$$m^* = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k^2} \right)^{-1}$$

$$n_e = \int_{E_c}^{\infty} f_e(E) D_e(E) dE$$

$$c_i c_j \langle \phi_j | H | \phi_i \rangle$$

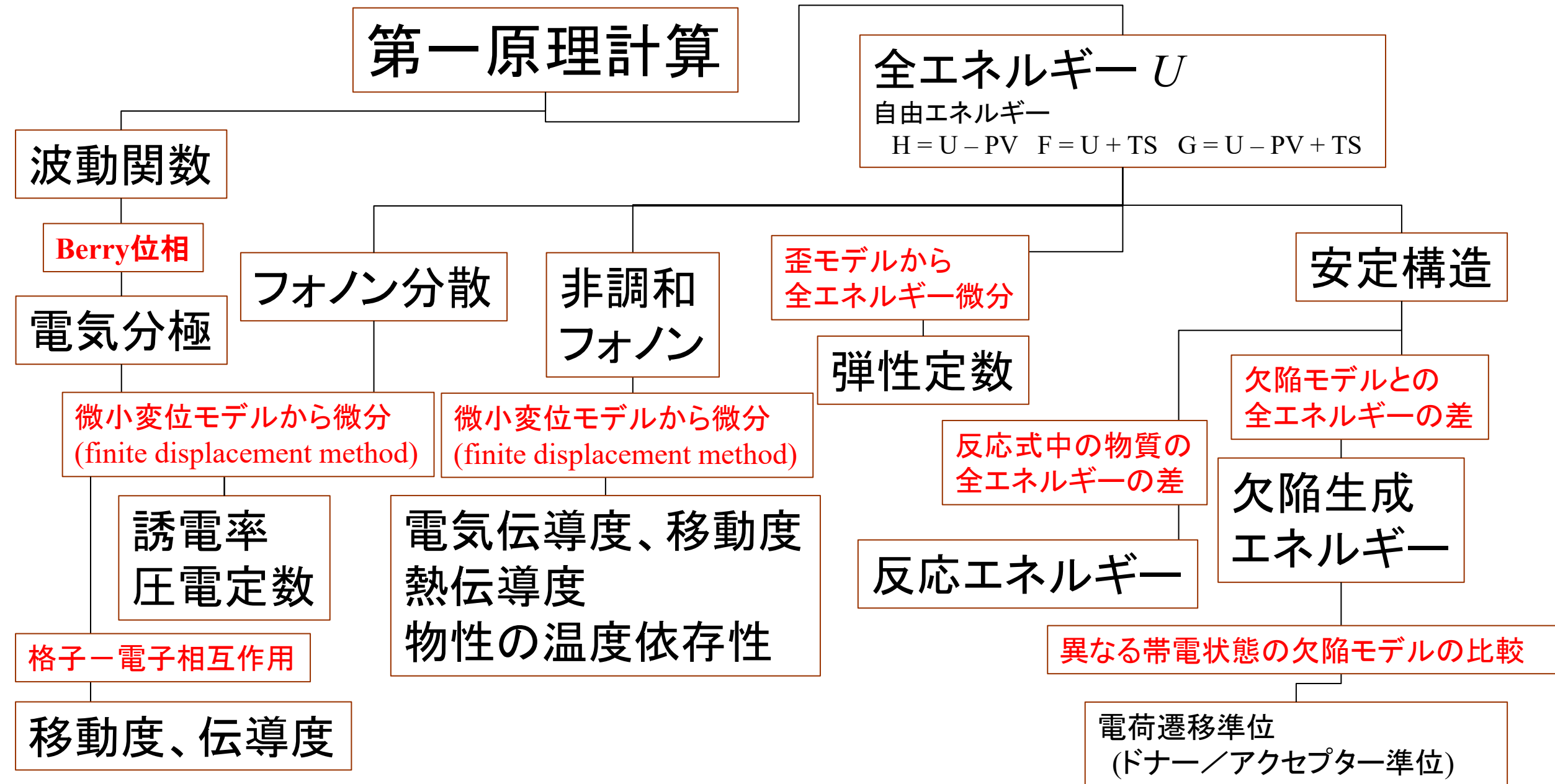
有効質量

自由キャリア密度
イオン化不純物
状態密度有効質量
磁性

化学結合の知見
結合当たりエネルギー (iCOHP)

磁気物性、半導体物性: 移動度、キャリア濃度、電子伝導度、Hall係数、熱電係数

第一原理計算による物性計算



すべての物性を計算できるプログラムは無い

「第一原理計算」であれば、同様の精度は出るはず

=> 必要な機能を持つ複数のプログラムを組み合わせれば良い

例:

- 1. 安定構造、電子構造: 計算が早いVASP**
- 2. 内殻準位、X線吸収:**
内殻を計算できる全電子法 Wien2k
- 3. COOP/COHP : LOBSTER**
- 4. フォノン分散 : Phonopy、ALAMODE**
- 5. ラマン散乱強度 : raman-sc**
- 6. キャリア輸送特性 : BoltzTraP2**
- 7. 非調和フォノン : ALAMODE**
- 8. 移動度、電気伝導度 : AMSET**

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 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 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 $[q, p_q] = qp_q - p_qq = ih/2\pi$ (Fermi粒子)

(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

非可換代数

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 (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)

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 (Density Function Theory: DFT)

多体問題を正確に、簡単に扱えるか？

Thomas-Fermiモデル：電子密度から電子構造を決定する

Hohenberg-Kohnの定理

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の全エネルギーは全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数で一意的に決まる

$$E = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho]$$

密度汎関数法 (DFT: Density Functional Theory)

- ・簡単に電子相関を取り込める => 多体問題に適している
- ・全エネルギーは全電子密度の汎関数である
- ・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

Kohn-Sham方程式

全エネルギー (Hohenberg-Kohnの定理)

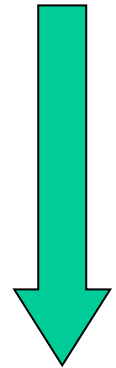
$$E = T_0[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho]$$

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



$T_0[\rho]$ の形はわからないので、Schrödinger方程式の運動エネルギー形式にとる
 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})$ (一電子方程式がSchrödinger方程式に一致する)
 変分をとる

Kohn-Sham方程式

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

3. 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)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_l^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_l) + V_{e-e}(\mathbf{r}_l) \right\} \varphi_l(\mathbf{r}_l) + \mathbf{v}_{xl}(\mathbf{r}_l, \varphi_i(\mathbf{r}_l)) = \varepsilon_l \varphi_l(\mathbf{r}_l)$$

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

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) + \mathbf{v}_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

- 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

密度汎関数法のメリット

Kohn-Sham方程式 (密度汎関数法)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) + \mathbf{v}_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

$\mathbf{v}_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$: 交換相関相互作用 (ポテンシャル汎関数)

- ・ $\mathbf{v}_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ のモデル精度を上げれば、いくらでも厳密解に近づける
- ・ プログラムの大きな変更を必要とせず、新しい $\mathbf{v}_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ に対応できる

密度汎関数理論: 要するに

- DFTは任意の多体系で**厳密に正確な量子理論**である
全ハミルトニアン**の固有値 (全エネルギー)**、**電子密度**は物理的意味が保証されている
- ただし、**基底状態のみ**しか保証されない
- 励起状態が絡む量(伝導帯、バンドギャップ、イオン化エネルギーなど)の妥当性は保証されない

4. 「一電子固有値」 ε_i の意味

一電子方程式化した固有値、固有ベクトルは、単なる変分パラメータ
しかし、近似によって以下のような物理的意味がある

- **Hartree-Fock法: Koopmansの定理**

電子軌道から電子1個を抜くエネルギー: $\varepsilon_i = E(n_i) - E(n_i - 1)$

- 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

- $n_i = 1/2$ の ε_i がHF法のイオン化ポテンシャルに近似:

Slaterの遷移状態理論

図10-2 H原子の波動関数

HF近似: H 1sでは厳密解

LDA : 自己相互作用誤差が発生

Usage: python **H1s-HF-LDA.py** mode Z ka Ne

実行例1: python H1s-HF-LDA.py ng 1.0 1.0 1.0

ka = 1.0 (HFの H 1s 軌道の指数関数の係数) での
1s 軌道準位の電子数 Ne を 0 ~ 1 と変化させてプロット

実行例2: python H1s-HF-LDA.py nvg 1.0 1.0 1.0

実行例1に、kaを変分原理で最適化させた結果を追加

python **H1s-HF-LDA.py** nvg 1.0 1.0 1.0
1s軌道内の電子数 N_e を 変化

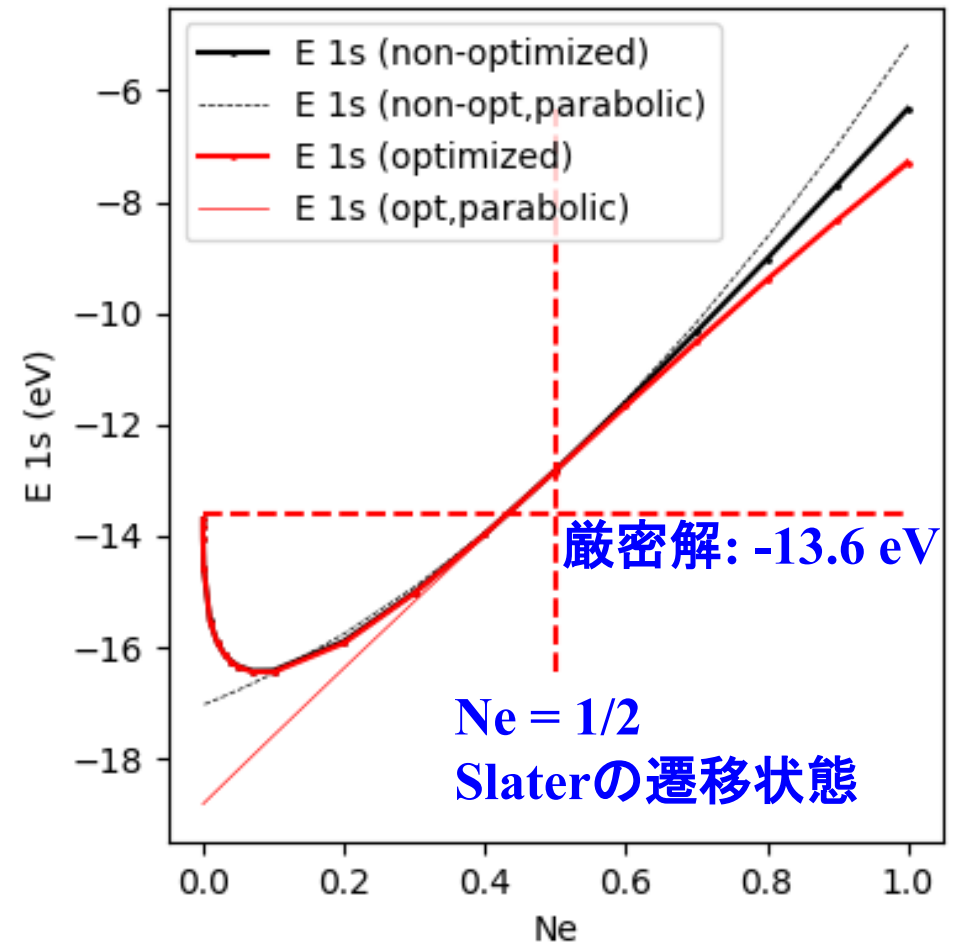
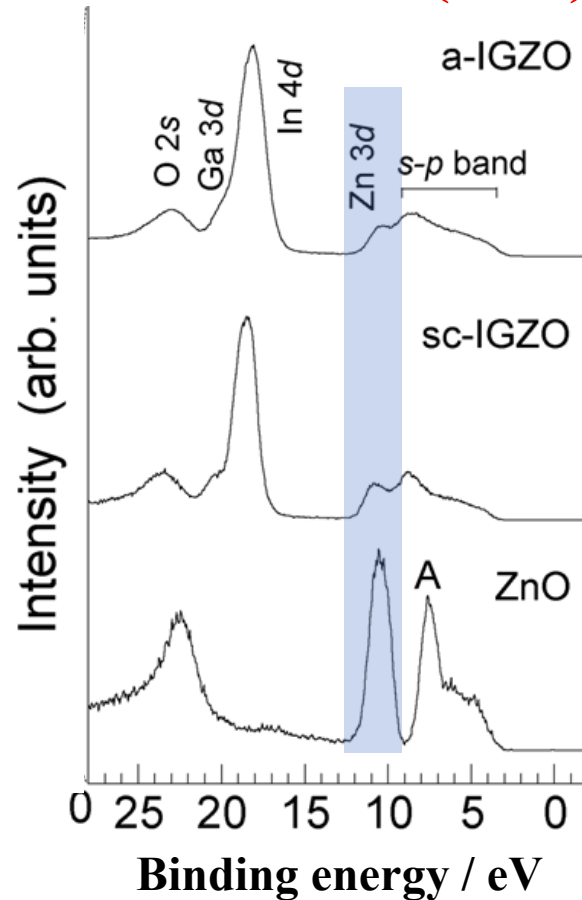
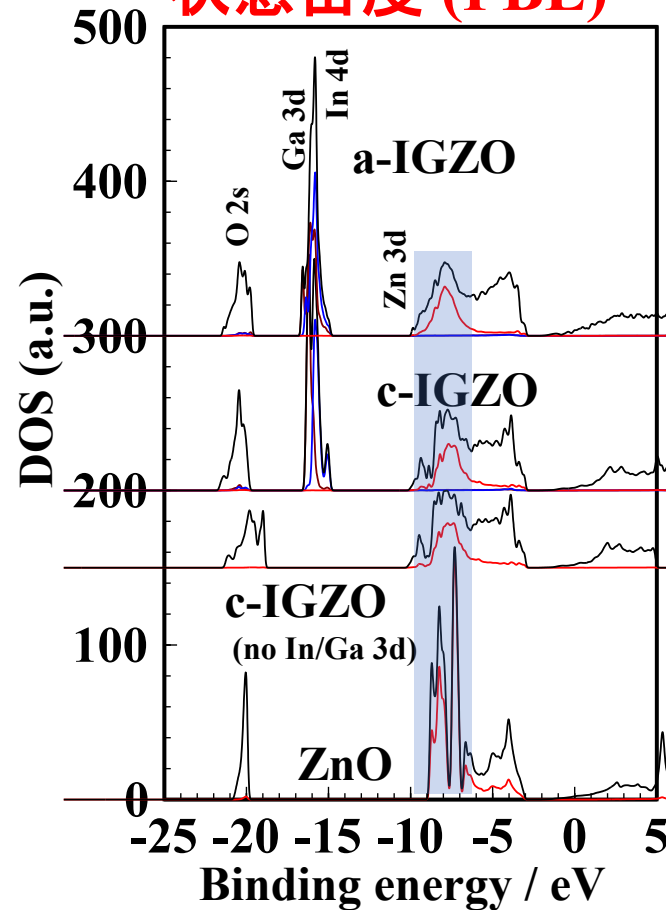


図4-1 Zn基酸化物のXPSとDOS

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(PBE) : -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

原子単位 (a.u.): 方程式の規格化

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \xrightarrow[r'=ar]{E'=bE} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} \nabla'^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \frac{Z}{r'} \right] \psi(ar') = bE' \psi(ar')$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 5.2918 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$b = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 13.6 \text{ eV}$$

$$\left[-\nabla^2 - 2 \frac{Z}{r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

$$b = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 27.2 \text{ eV}$$

共通単位: a.u.

単位: ボーア (bohr)

H 1s 軌道の半径

単位: リュードベリ (Rydberg)

H 1s 軌道のエネルギー準位

単位: ハートリー (Hartree)

内 容

1. 密度汎関数理論	3章
2. (バンド構造図の読み方) 有効質量	6~8章 8章
3. 状態密度 波動関数の可視化	9章 10章
4. 輸送特性	
5. 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) 汎関数の選択	付録3a 11章 12章
6. 光学スペクトル	13章
7. 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)	14章 15章 15~16章
8. その他(付録)	

図6-1 バンド構造の読み方

Si (WIEN2k, PBE)

- 電子は線で描かれたエネルギーをとる
- 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

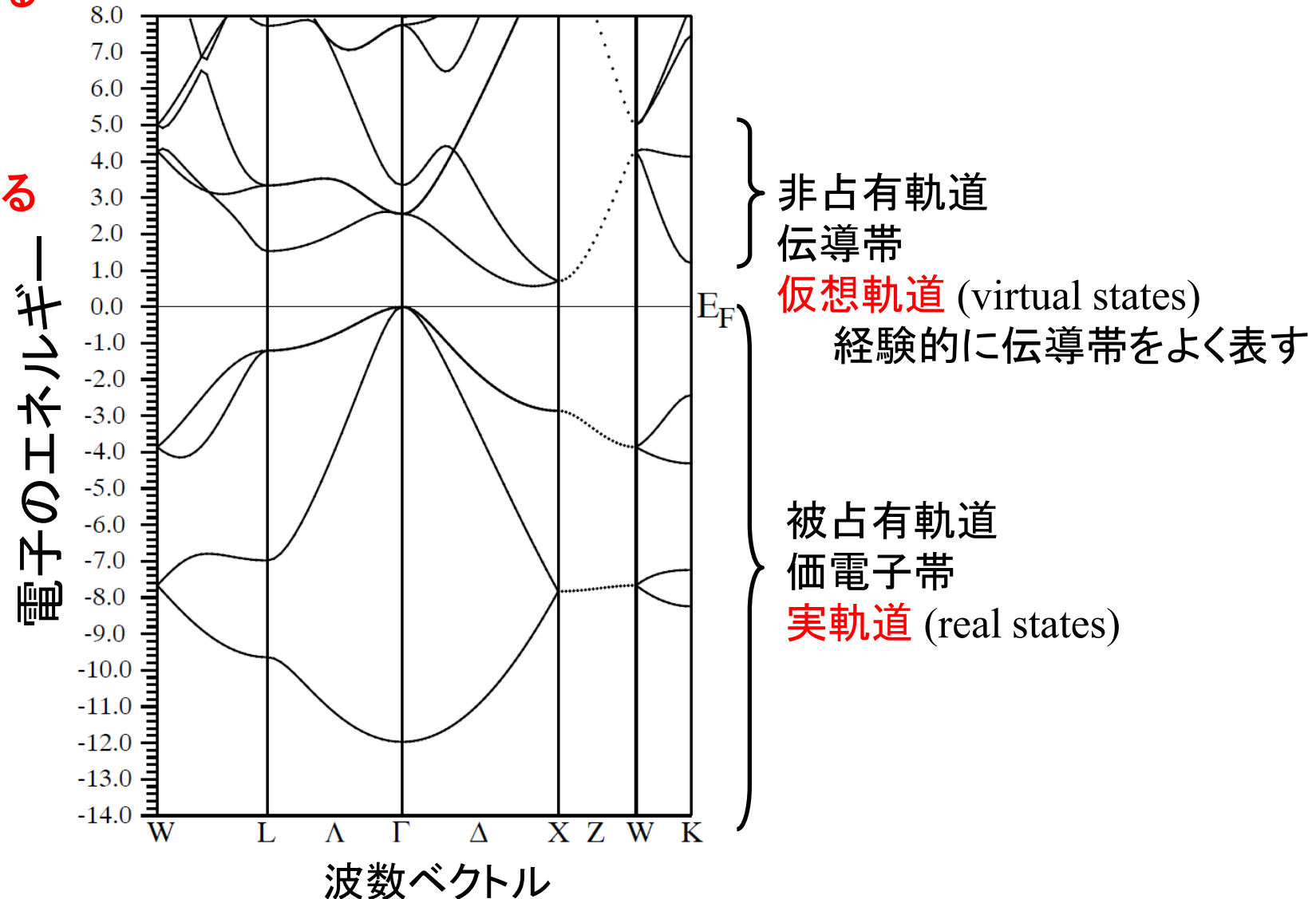


図6-1 バンド構造の読み方

1. 横軸は**波数ベクトル k** を表す**記号**。
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...

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

$\downarrow$ $P \rightarrow \hbar k$

量子力学: $E = \frac{\hbar^2}{2} k^2 + V$

バンド理論 (Blochの定理)

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

k : Blochの波数ベクトル
 $\hbar k$: 結晶運動量

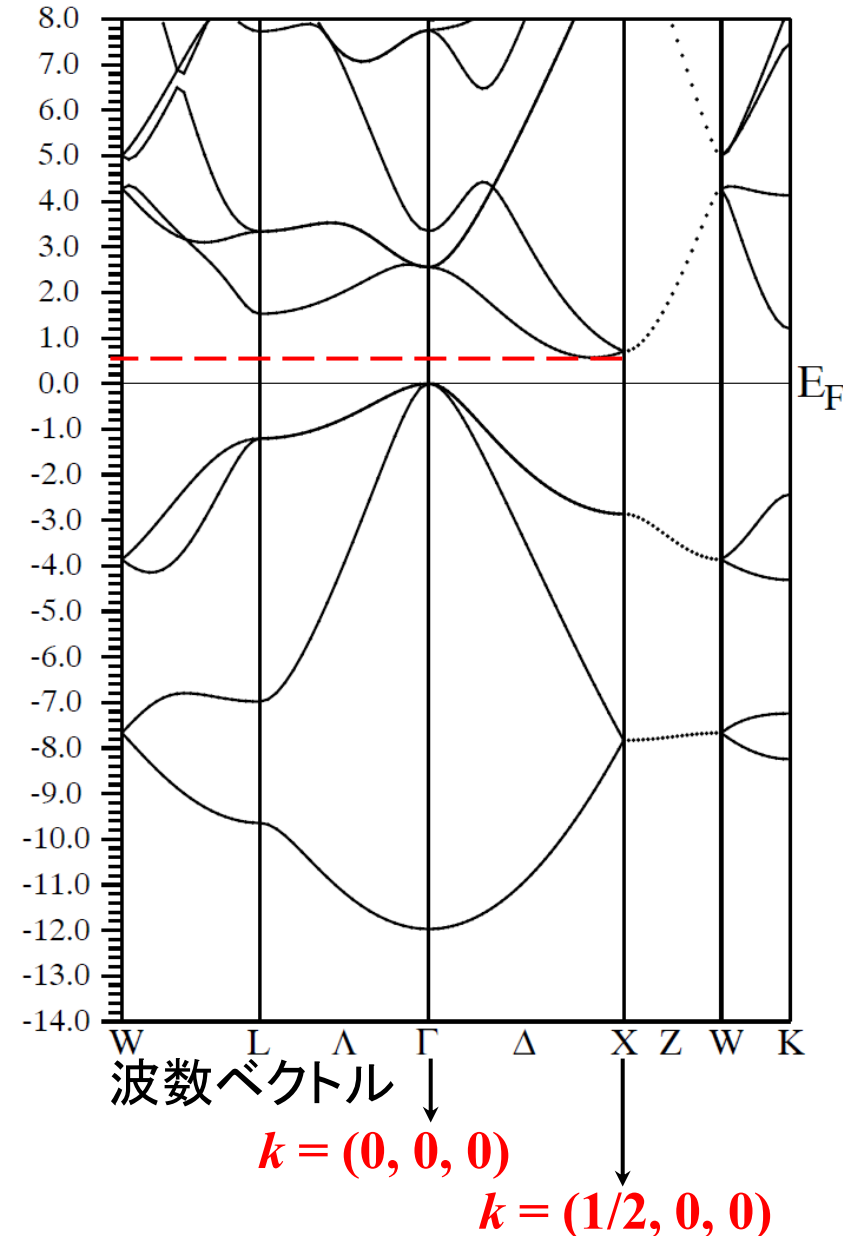


図6-1 バンド構造の読み方

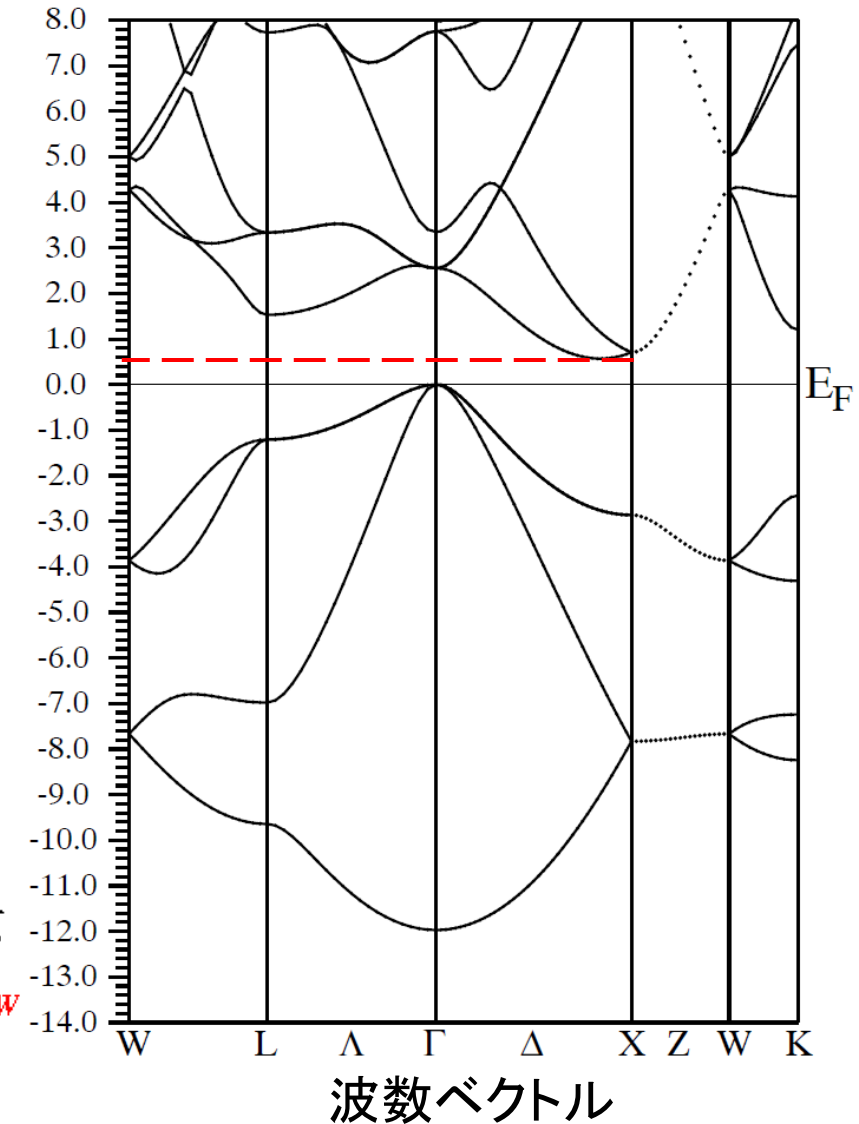
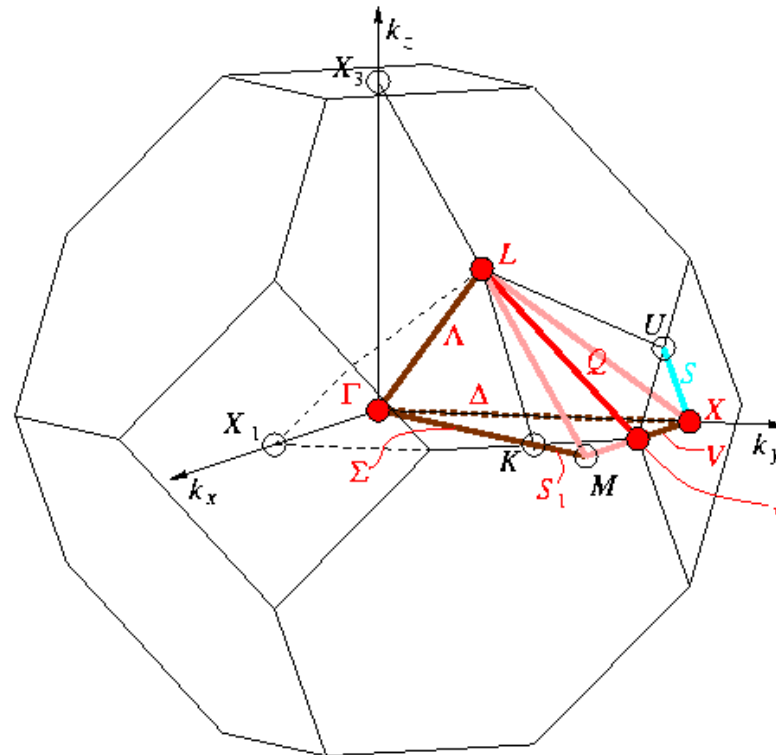
対称性の高い k 点だけが描かれている。
 W, L, Γ , X, Kは逆空間における**対称性の高い点**
 単純格子 (FCCの場合は座標が異なる)

Γ 点: $k = (0, 0, 0)$

X点: $(1/2, 0, 0)$

Z点: $(0, 0, 1/2)$

k 点の座標は第1B.Z.の**内部座標**



対称性の高い逆格子点記号の調べ方

– Crystallographic database –

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

bilbao crystallographic server

Contact us About us Publications How to cite the server

Space-group symmetry

- GENPOS Generators and General Positions of Space Groups
- WYCKPOS Wyckoff Positions of Space Groups
- HKLCOND Reflection conditions of Space Groups
- MAXSUB Maximal Subgroups of Space Groups
- SERIES Series of Maximal Isomorphic Subgroups of Space Groups
- WYCKSETS Equivalent Sets of Wyckoff Positions
- NORMALIZER Normalizers of Space Groups
- KVEC The k-vector types and Brillouin zones of Space Groups**
- SYMMETRY Geometric interpretation of matrix column representations of

Quick access to some tables

- Space Groups
- Plane Groups
- Layer Groups

News:

- New Article: Acta Cryst. 05/2019: Gal et al. "Automatic calculation of symmetry-adapted tensors in mu and non-mag materials: a tool of the Bilbao Crystallographic Server." Acta (2019) A75, 447.
- New Article: Nature 03/ Vergnir et al.

The k-vector types and Brillouin zones of the space groups

Please, enter the sequential number of the space group as given in *International Tables for Crystallography*, Vol. A, or choose it:

Comparative listing of k-vector types
Optimized listing of k-vector types using ITA description
k-vector identification

The Brillouin-zone database offers k-vector tables and figures which form the background of a classification of the irreducible representations of all 230 space groups.

The space groups are specified by their sequential number as given in the *International Tables for Crystallography*, Vol. A. You can give this number, if you know it, or you can choose it from the table with the space group numbers and symbols if you click on *choose it*.

To get the k-vector types described in three different basis (primitive, conventional and ITA) click on the bottom *Comparative listing of k-vector types*.

To get the k-vector types using a minimal reciprocal wyckoff position click on the bottom *Optimized listing of k-vector types using ITA description*.

If you are using this program in the preparation of a paper, please cite it in the following form:

M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor, E. S. Tasci, J. M. Perez-Mato and H. Wondratschek.

The k-vector types of space group $Pm\bar{3}n$ (223)

(Table for arithmetic crystal class $m\bar{3}mP$)

$Pm\bar{3}m\text{-}O_h^1$ (221) to $Pn\bar{3}m\text{-}O_h^4$ (224)

Reciprocal-space group $(Pm\bar{3}m)^*$, No. 221

Brillouin zone

k-vector description		ITA description	
Label	Coefficients	Wyckoff Position	Coordinates
GM	0,0,0	1 a	m-m-m 0,0,0
R	1/2,1/2,1/2	1 b	m-3m 1/2,1/2,1/2
M	1/2,1/2,0	3 c	4/mmm 1/2,1/2,0
X	0,1/2,0	3	
DT	0,u,0	6	
T	1/2,1/2,u	6	
LD	u,u,u	8	
Z	u,1/2,0	12	
SM	u,u,0	12	
S	u,1/2,u	12	
A	u,v,0	24	
B	u,1/2,v	24	
C	u,u,v[GMMR] ex	24	
J	u,v,u[GMMR] ex	24	

The k-vector types of space group $Pm\bar{3}n$ (223)

Brillouin zone

(Diagram for arithmetic crystal class $m\bar{3}mP$)

$Pm\bar{3}m\text{-}O_h^1$ (221) to $Pn\bar{3}m\text{-}O_h^4$ (224)

Reciprocal-space group $(Pm\bar{3}m)^*$, No. 221

The table with the k vectors.

バンド計算をする際にどのように k 点 (k path) を選ぶか

- 原則: 議論したい特徴が十分に示せれば、どのように選ぶかは自由

便利なプログラム

- **VASPKIT** <https://vaspkit.com/>
- **pymatgen** (<https://pymatgen.org/>) を使って **python** プログラムを作る
 - ChatGPT (o4-miniなど)、Gemini (2.5Flashなど) で作れるが、古いコードを提案してくることが多いので、pymatgenのバージョンを明示的に指定した方がいい

後でプログラムをupしておきます

(場合によっては生成AIでのプログラムの作り方も)

参考: チュートリアル 第6回 生成AIの利用: プログラム作成

http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=tutorial

k点パス生成プログラム (実用には要注意)

http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=cst ページの

“Materials Project/pymatgen関係” に、以下の3つのプログラムを掲載しました。

- get_cif.py: Materials Project DBからCIFファイルをダウンロード
- cif_inf_pymatgen.py: pymatgenを用いてCIFファイルを読み込み、結晶構造情報を表示
- make_kpoints.py: pymatgenを用いてCIFファイルを読み込み、k点パスを生成してVASPのKPOINTSファイルを作成

make_kpoints.pyについての注意:

生成AI (Google Gemini 2.5Flash/Pro, MS365 Copilot, ChatGPT o4-mini-high, Anthropic Claude Sonnet 4) を使ってプログラムを作成しましたが、生成AIできちんと動くpymatgenのプログラムを作るのは大変ですし、非常に注意が必要です。

今回は、これらのAIが生成したコードを精査し、いろいろな動作条件(単位格子を基本格子に直すか、標準基本格子に直すか、対称性を判定する閾値、など)を試した結果、非直交格子に対して、k点の内部座標に無視できない誤差が入ることを確認しました。

これは、pymatgenのHighSymmKpath()が、W. Setyawan, S. Curtarolo, Comp. Mater. Sci. 49 (2010) 299 ([URL](#)) に定義された基本格子に対して作られており、基本格子の制限(三方晶・菱面体晶では六方格子軸をとらないといけないなど)によるものと考えられますが、本プログラム内で妥当性の確認をするのは困難です。

今回のプログラムでは、内部座標が有理数になるように人為的に補正をしてしまっています。このプログラムを使う際は、このような問題があることを理解したうえで、出力されたk点パスと記号が妥当なものであるかをご確認ください。出力されたkパス、KPOINTSについて、k点記号や座標が妥当なものであるか、ユーザの責任で確認してご利用ください。

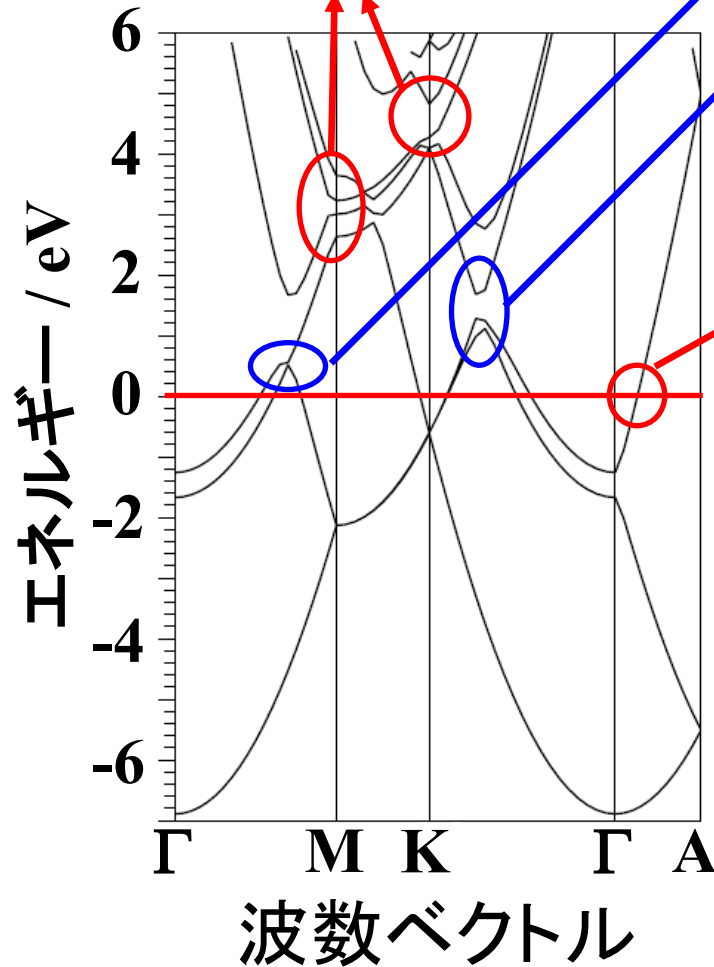
pymatgenはVer. 1からVer. 2に移行する際に後方互換性がない形でバージョンアップしました。また、その後も細かい仕様変更がされています。そのため、生成AIが生成するコードをどのバージョンに対応させるかを指示するのは非常に難しくなっています。Pymatgenの関数エラーが解決できない場合は、上記のコードを読み込ませたりすると、正しい関数を使ってくれるかもしれません。

図7-1(A) バンド構造の読み方: 金属

Mg

自由電子理論によるバンドギャップ

Bragg反射



バンドが交差していることから
対称性が違うことがわかる

対称性が同じバンドが交差すると
必ず分裂する

バンドが E_F と交差
=> 金属

E_F

Γ

図7-1(B) バンド構造の読み方: 半導体

Si 間接遷移: 最小ギャップでの光吸収係数が小さい

(× 太陽電池 厚い光発電層が必要)

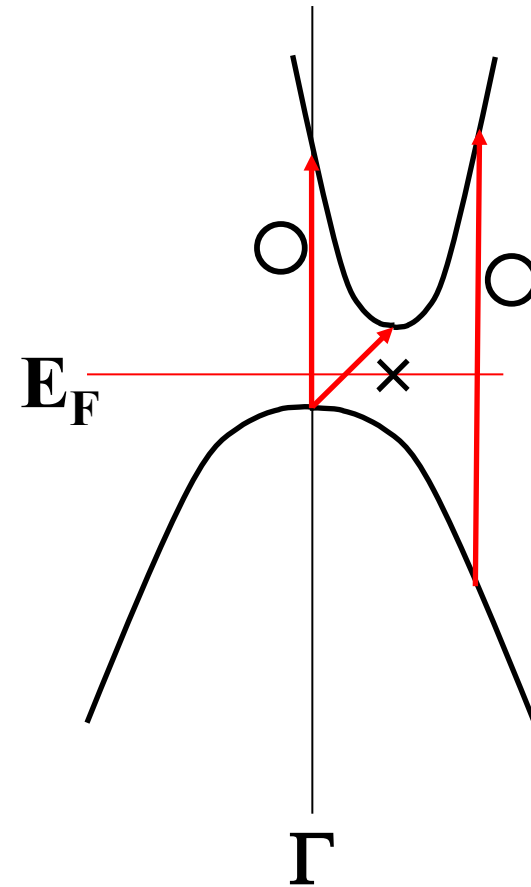
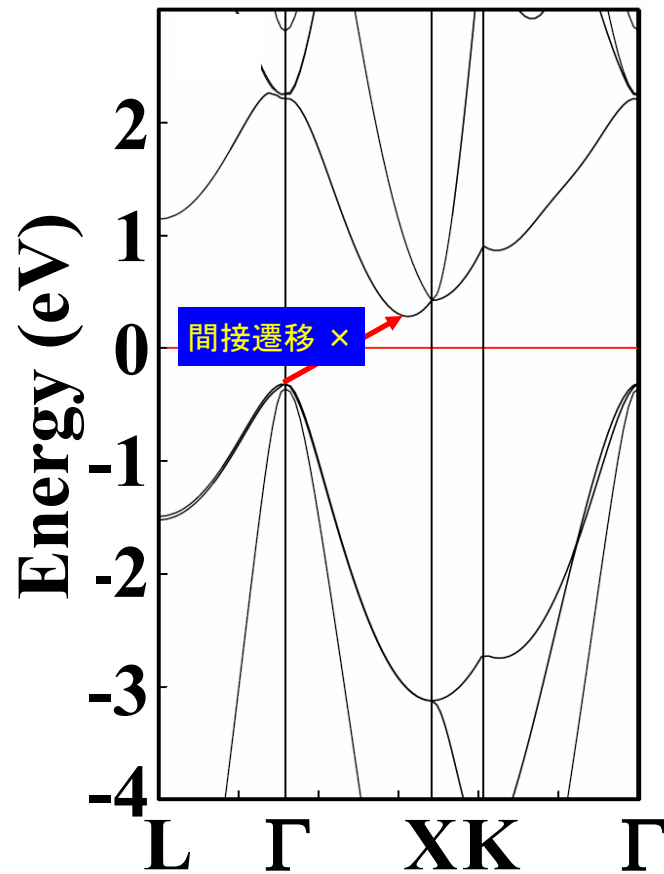


図7-1(B) バンド構造の読み方: 半導体

Si 間接遷移: 吸収係数小さい (× 太陽電池 厚い光発電層が必要)

再結合も遅い (○ 太陽電池)

非輻射再結合が優勢になりやすい

(× LED)

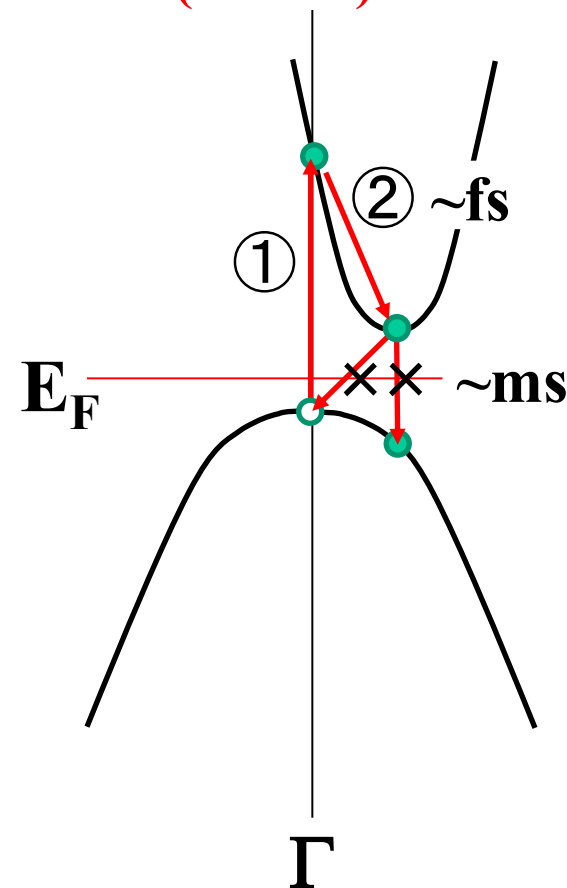
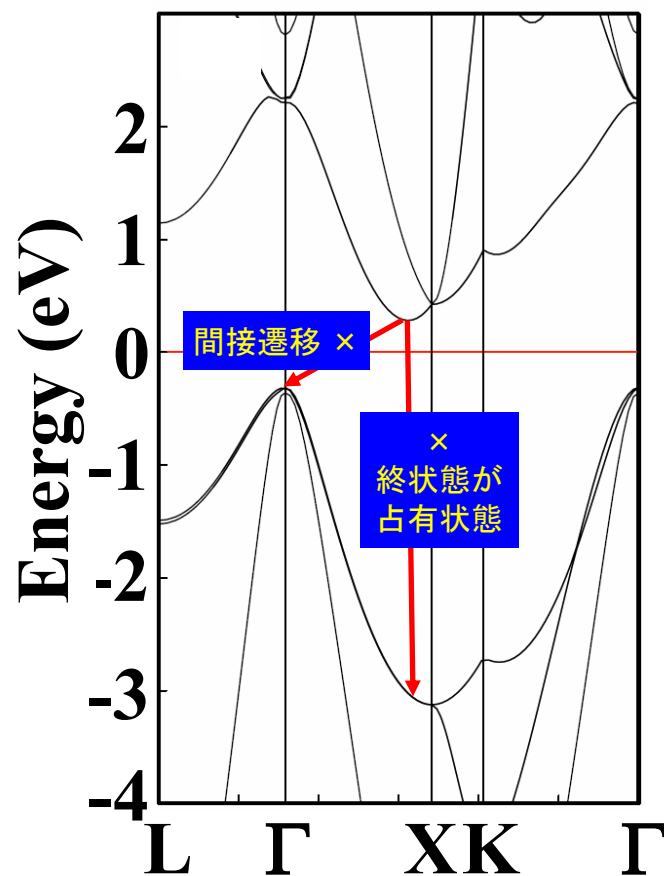


図7-1(B) バンド構造の読み方: 半導体

Si 間接遷移: 吸収係数小さい (× 太陽電池 厚い光発電層が必要)
再結合も遅い (○ 太陽電池)
非輻射再結合が優勢になりやすい
(× LED)

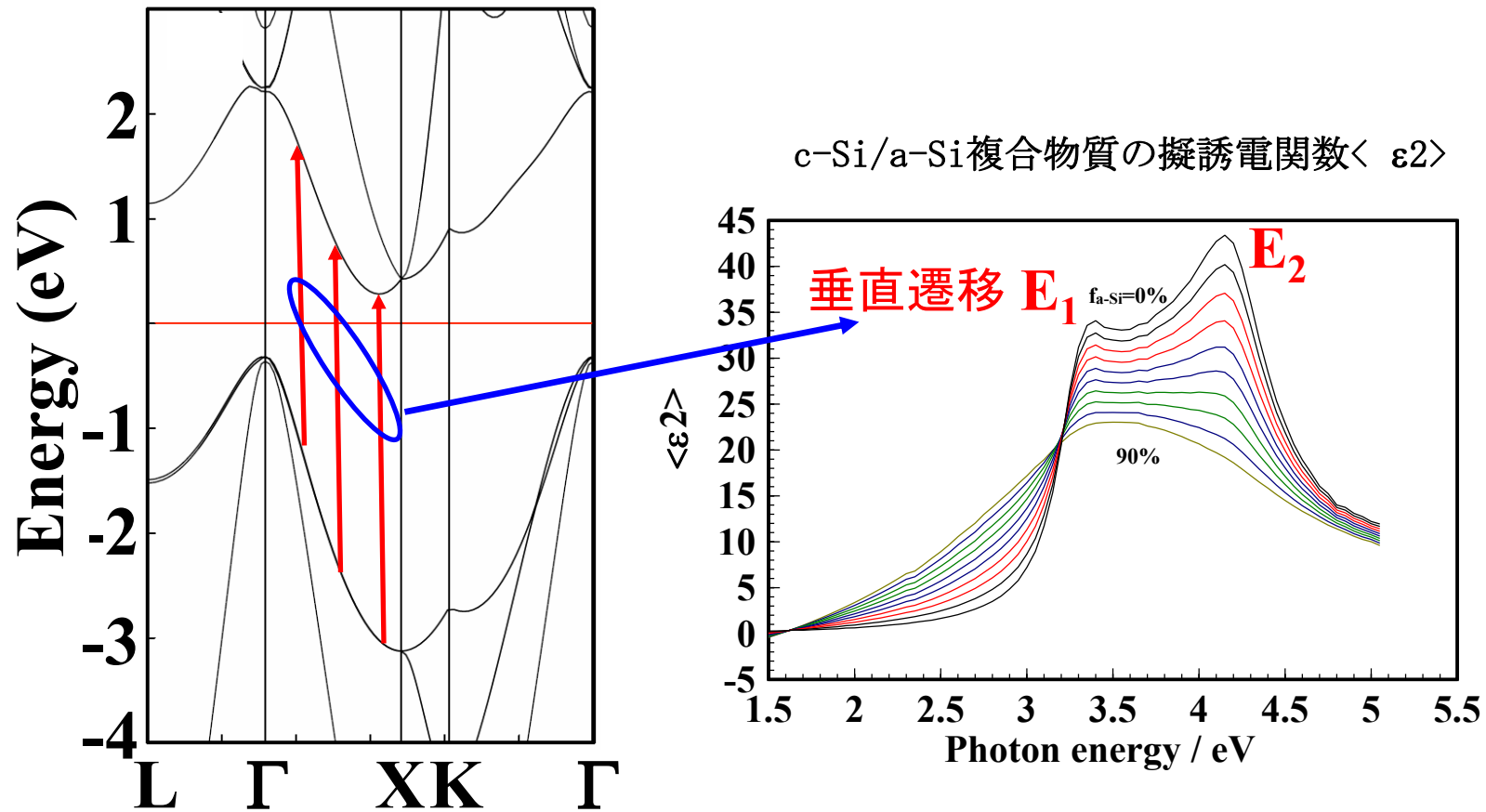


図7-1(C) バンド構造の読み方: 半導体

GaAs 直接遷移型: 吸収係数が高い (○太陽電池向き)

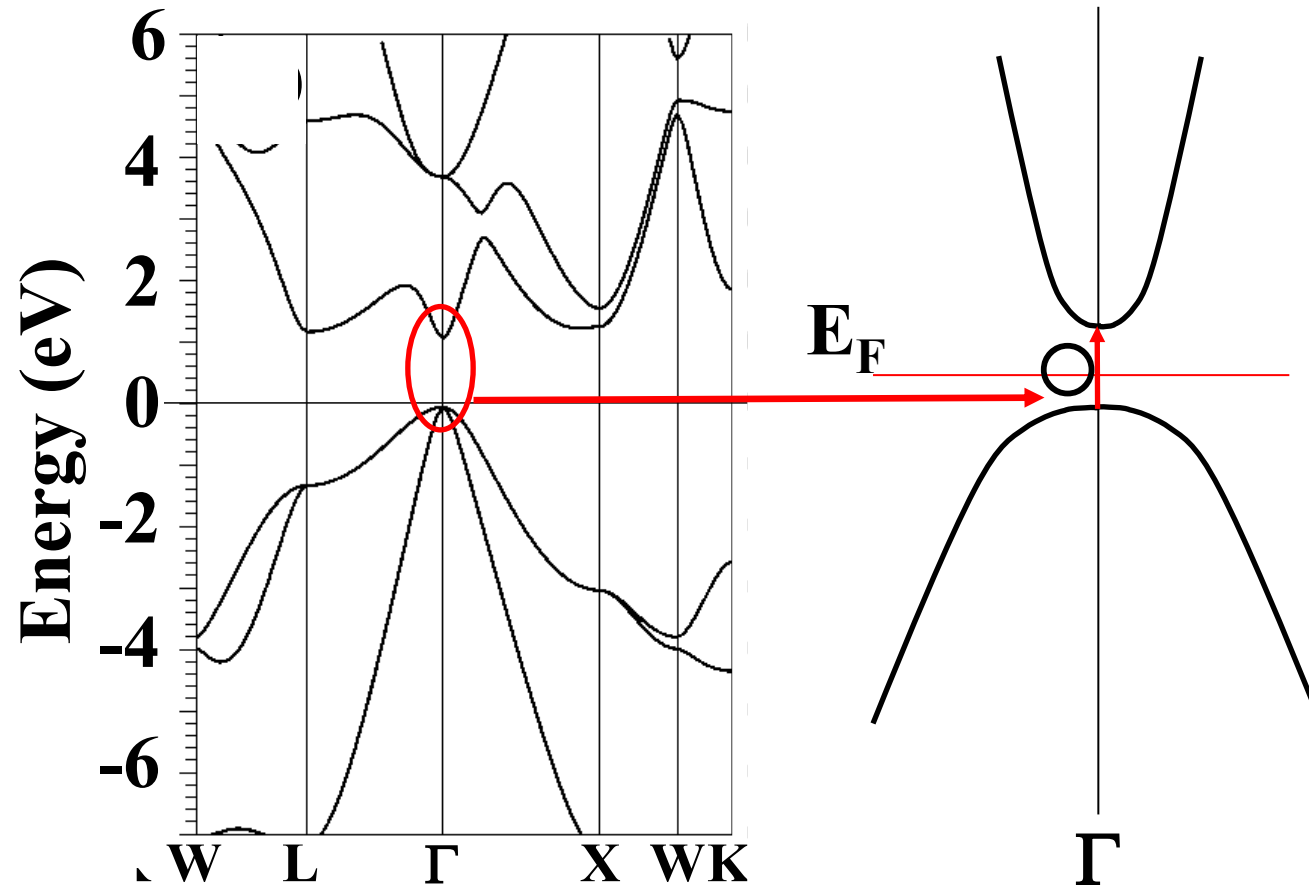
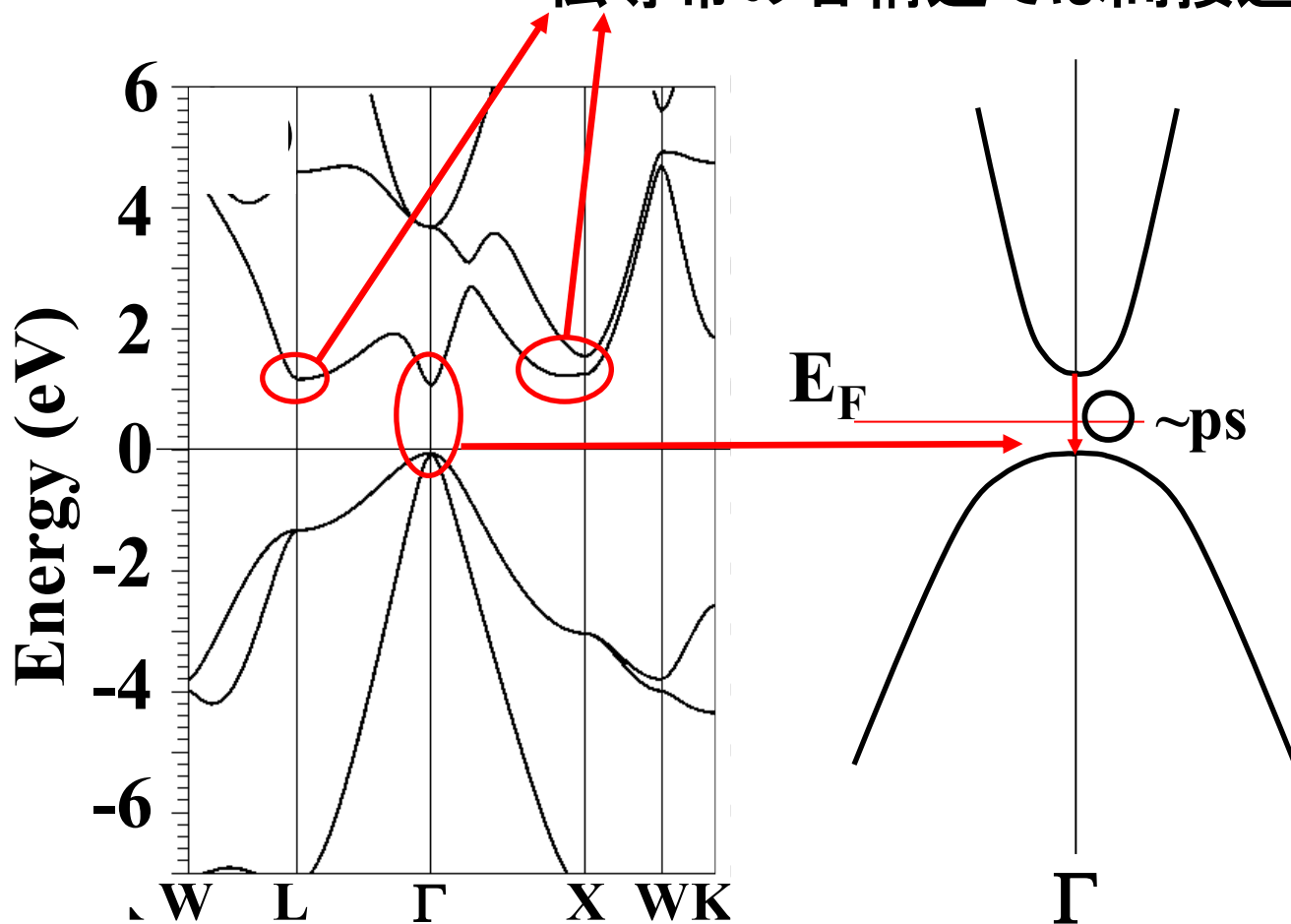


図7-1(C) バンド構造の読み方: 半導体

GaAs 直接遷移型: 再結合は速い

輻射再結合が優勢になりやすい (OLED)

伝導帯の谷構造では間接遷移 (○太陽電池)



8. 有効媒質近似・有効質量近似

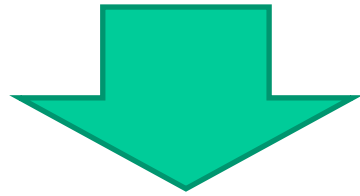
半導体は原子がとびとびに並んでいるが……

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

参考: チュートリアル: 実空間像から理解するバンド理論

<http://conf.msl.titech.ac.jp/D2MatE/2024Tutorial/tutorial2024-BandTheory.html>



波数 k 、エネルギー $E(k)$ をもつ電子にとって:

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

$\varepsilon, m_e^*, m_h^*$ 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

$$\mu = \frac{e\tau}{m_e^*} \quad \sigma = eN_{free}\mu$$

状態密度 M_C は等価なLUMOの k 点の数。

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

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 ($M_C = 1$) 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

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

熱速度

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

フェルミ速度

$$\frac{1}{2} m_e^* v_F^2 = E_F - E_C \quad v_F = \sqrt{2(E_F - E_C) / m_e^*}$$

図8-1(A) 有効質量

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

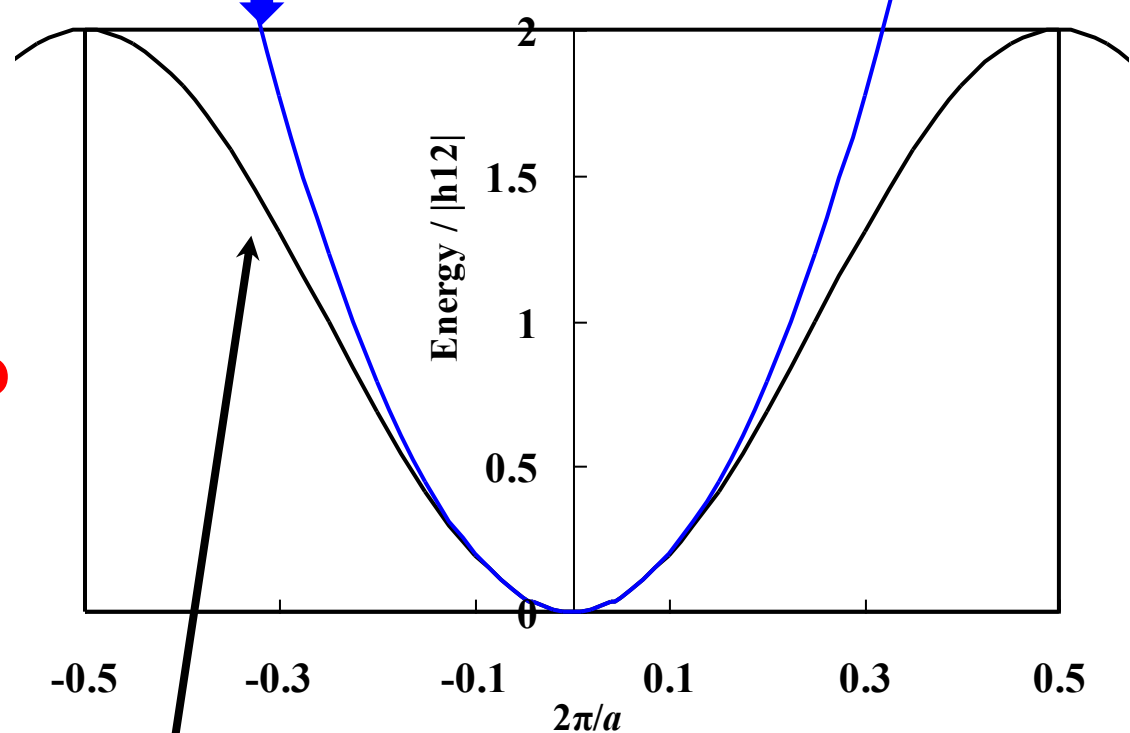
$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

大きな混成($|h_{12}|$)により質量 m^* は小さくなる

バンド幅 $W = 4|h_{12}|$

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

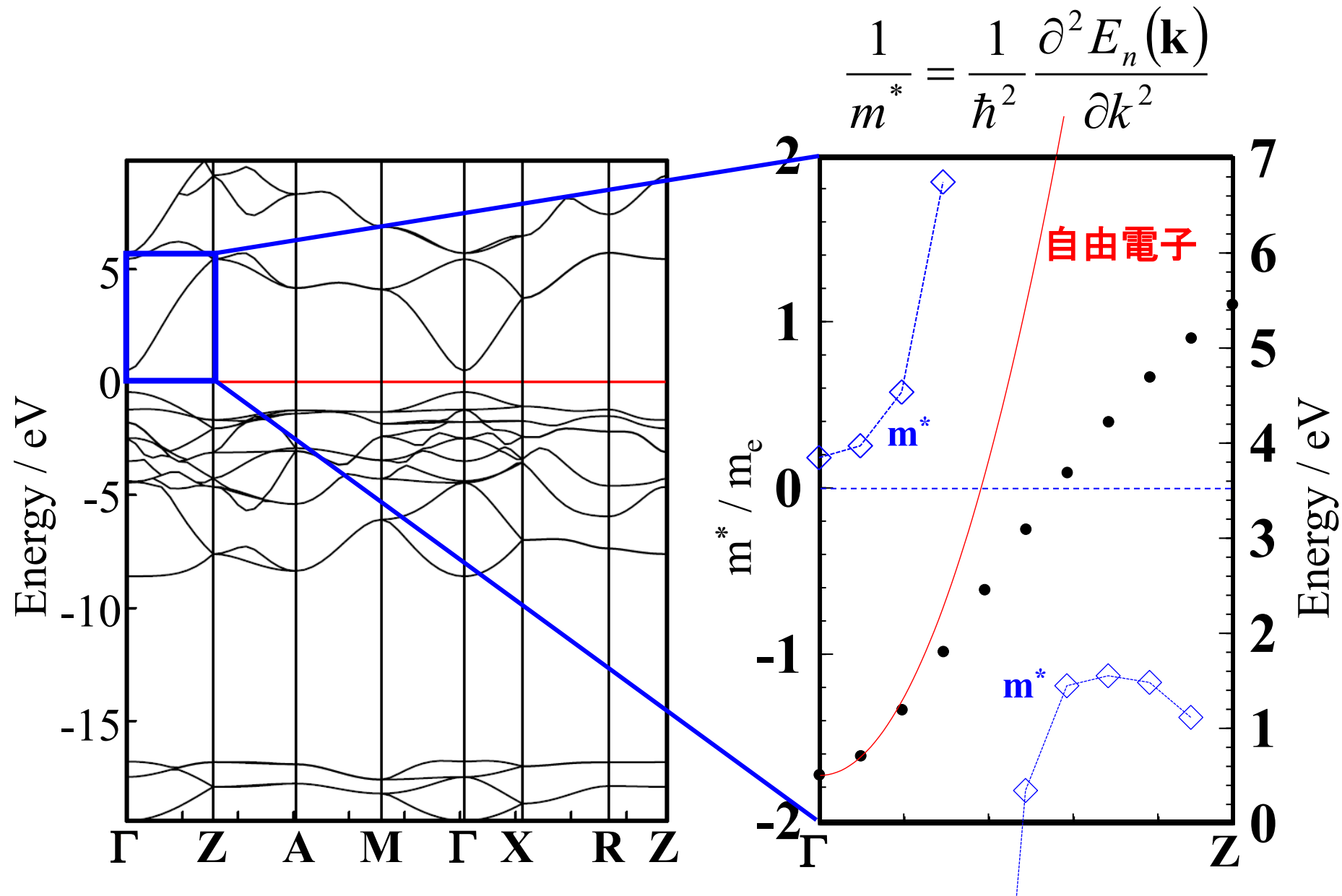
自由電子 $E(k) = E_0 + \frac{|\mathbf{P}|^2}{2m^*} = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\mathbf{k}|^2$



Tight-Bindingバンド

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

図8-1(B,C) 有効質量: SnO_2



有効質量計算の注意

数値解析講義

第2回「数値微分」, 第6回「フーリエ変換」を参考

http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=cms

注意：有効質量の計算

単位に注意: $E(k)$ の単位は eV など

k : 第一B.Z.の部分座標で表現されることが多い $[-1/2 \ 1/2]$

$$k_{\text{real}} = (2\pi/a)k$$

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_J(\mathbf{k})}{\partial k_{\text{real}}^2} \right)^{-1} = \hbar^2 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \left(\frac{\partial^2 E_{\text{eV}}(\mathbf{k})}{\partial k^2} e \right)^{-1}$$

多くの場合、有効質量は電子の静止質量 m_e^0 で規格化

$$m^*/m_e^0 = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_J(k)}{\partial k_{\text{real}}^2} \right)^{-1} / m_e^0 = \hbar^2 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 \left(\frac{\partial^2 E_{\text{eV}}(k)}{\partial k^2} e \right)^{-1} / m_e^0$$

数値微分の精度

前進差分 $\frac{df(x)}{dx} \sim \frac{f(x+h)-f(x)}{h}$ 、後退差分 $\frac{df(x)}{dx} \sim \frac{f(x)-f(x-h)}{h}$ は精度が悪い

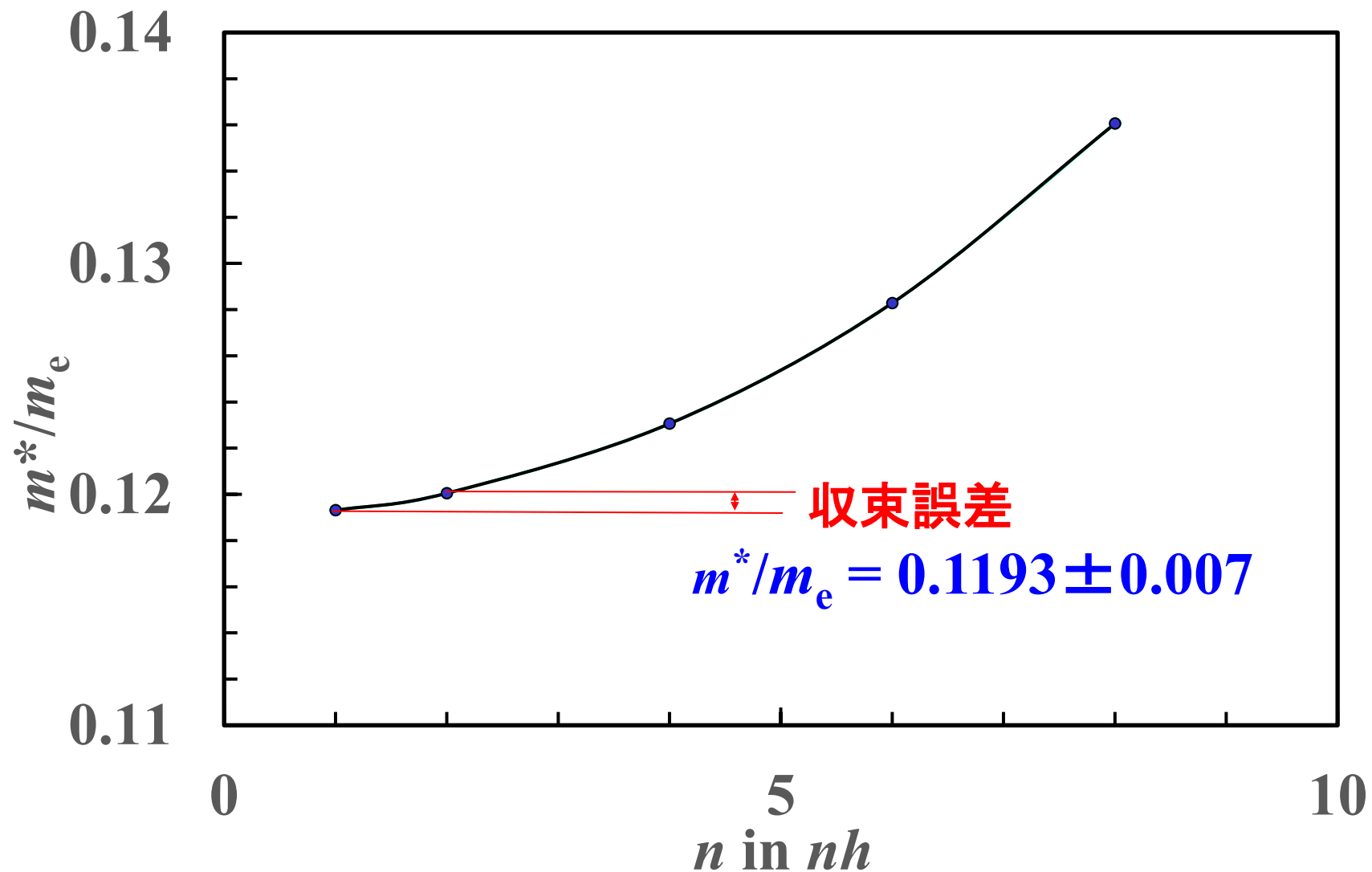
誤差: $\frac{f(x+h)-f(x)}{h} = \frac{df(x)}{dx} + \frac{1}{2} \frac{d^2f(x)}{dx^2} h + \frac{1}{3!} \frac{d^3f(x)}{dx^3} h^2 + O(h^4)$

中央差分を使うこと: $\frac{df(x)}{dx} \sim \frac{f(x+h)-f(x-h)}{2h}$

誤差: $\frac{f(x+h)-f(x-h)}{2h} = \frac{df(x)}{dx} + \frac{1}{3!} \frac{d^3f(x)}{dx^3} h^2 + O(h^3)$

2次微分: $\frac{d^2x(t)}{dt^2} = \frac{x(t+h)-2x(t)+x(t-h)}{\Delta t^2}$

微分精度の収束を確認

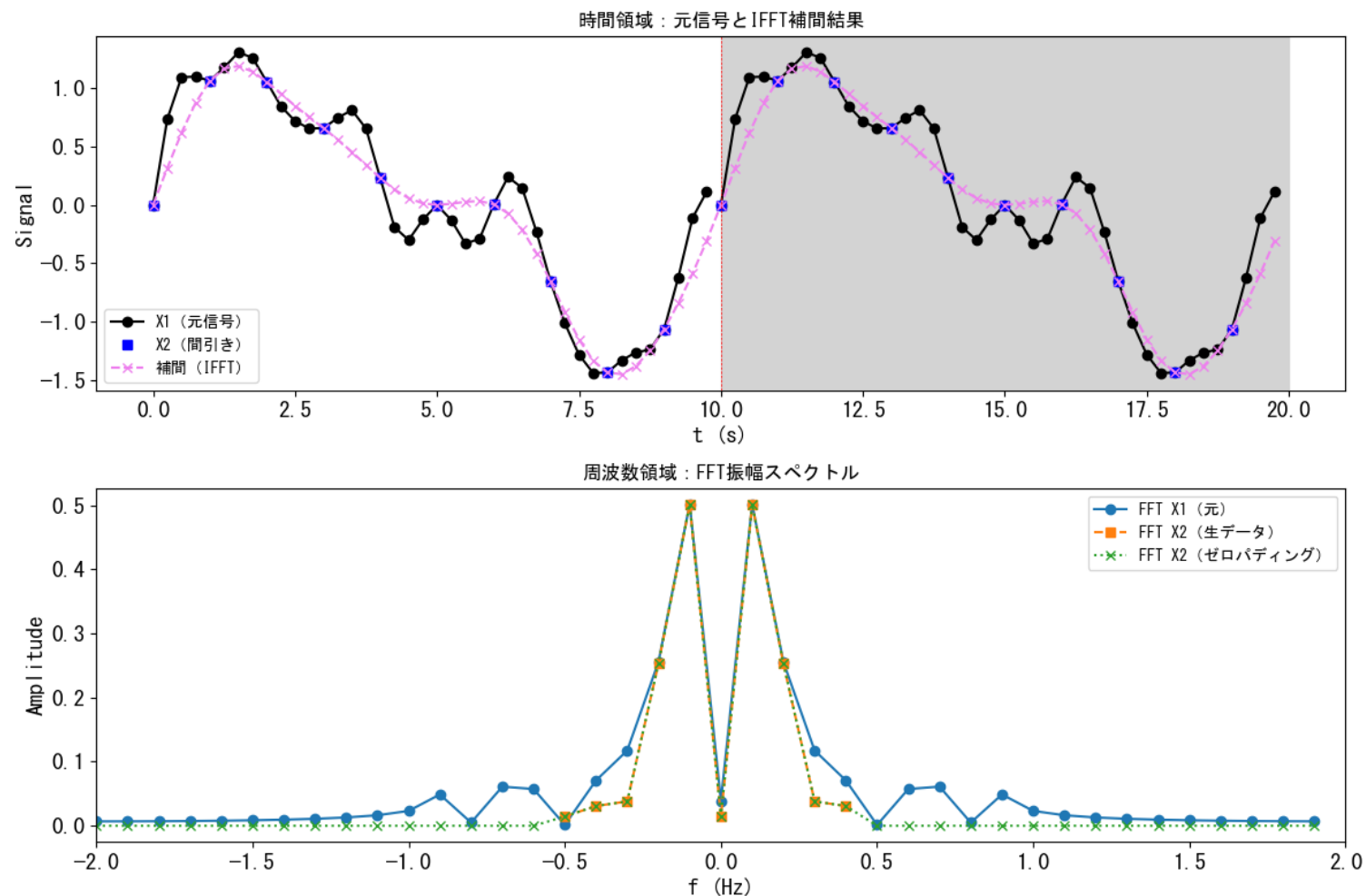


<i>h</i>	<i>m</i> [*] / <i>m</i> _e
1	0.119310839
2	0.120049846
4	0.123061372
6	0.128284879
8	0.136053307

フーリエ変換 (FFT) による補間

compare_FFT.py

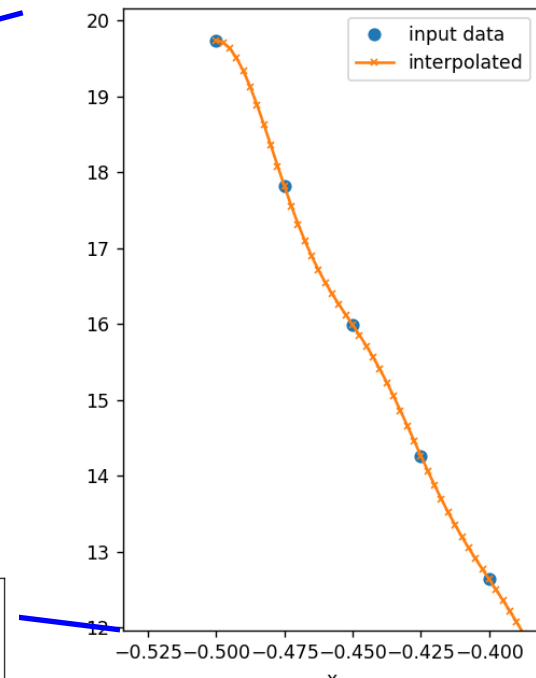
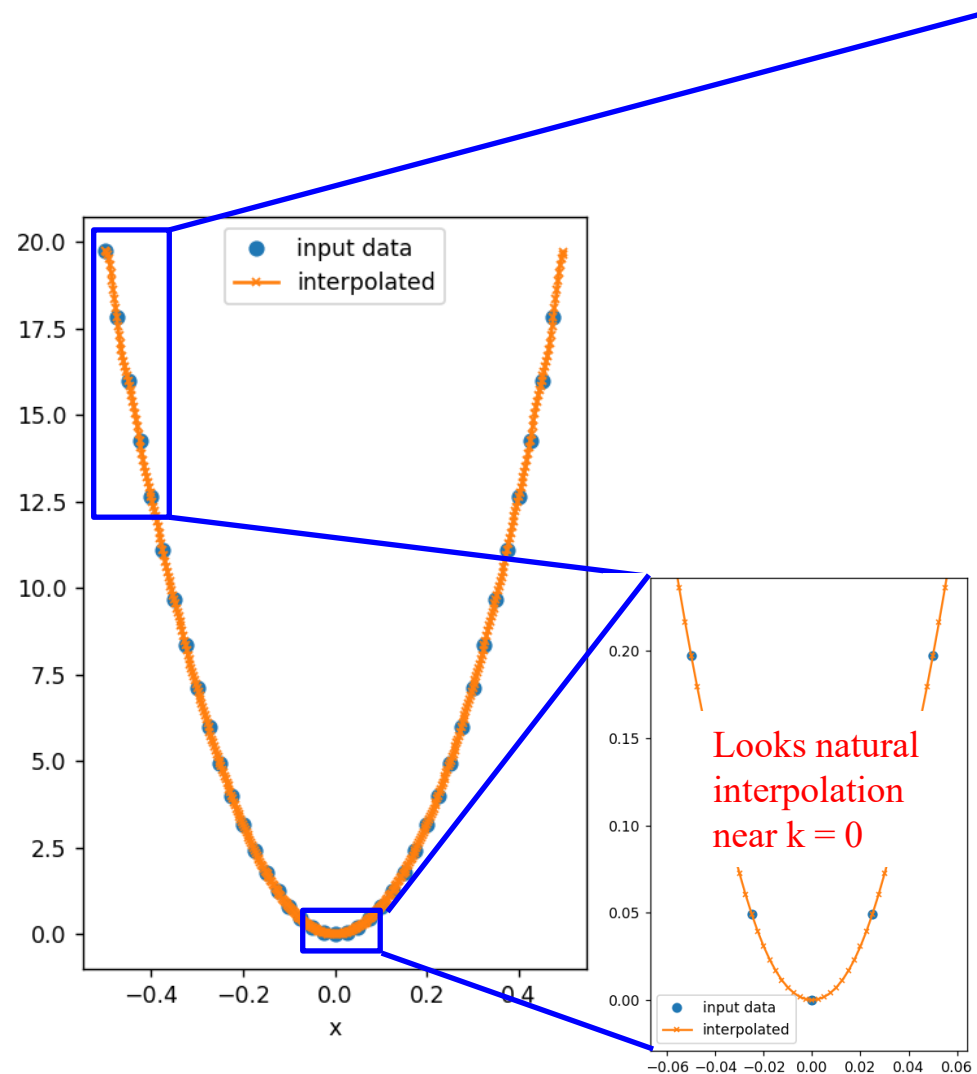
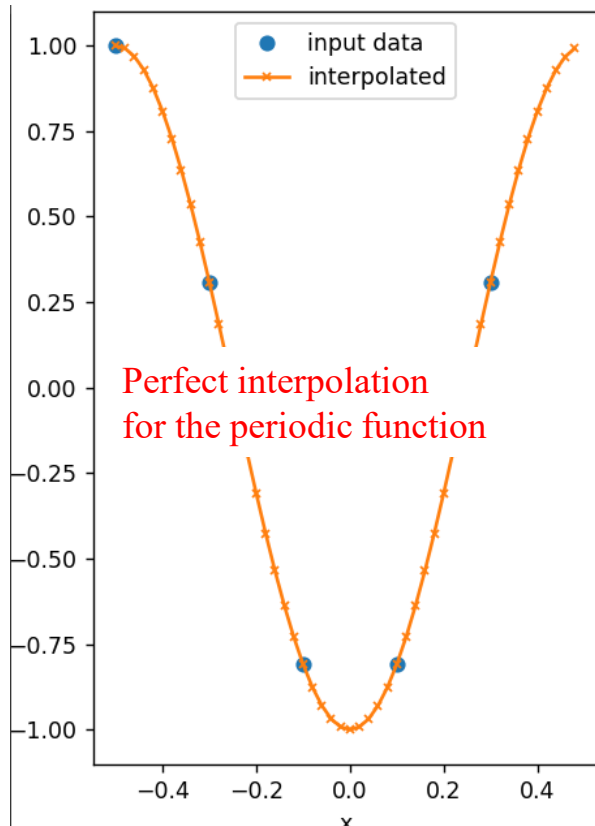
1. $E(k)$ をフーリエ変換 $E^*(x)$
2. $E^*(x)$ のデータ点数を増やす (高 $|x|$ 領域に 0 を加える: Zero padding)
3. 逆フーリエ変換で $E(k)$ に戻す



フーリエ変換 (FFT) による補間 (1次元)

> `python interpolate_fft.py generate`
data: interpolate_fft.test.xlsx: TB band

> `python interpolate_fft.py band_free_e.xlsx`
data: band_free_e.xlsx: Free electron band



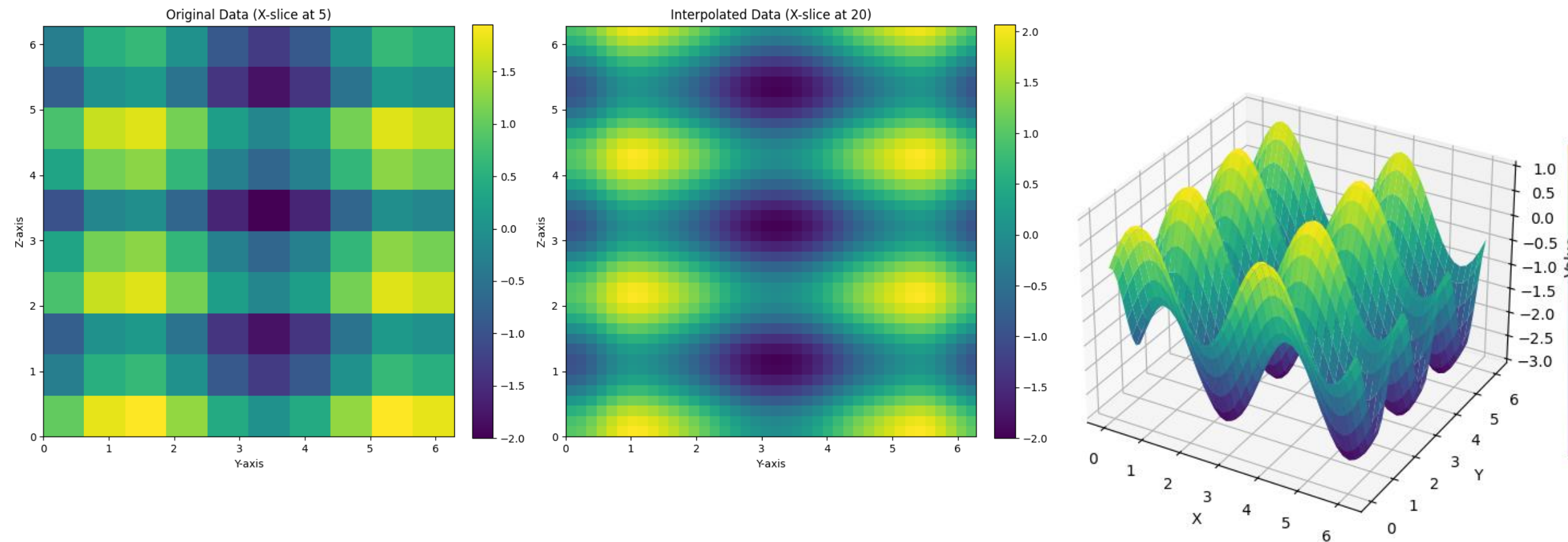
Interpolated data become a periodic function, producing unnatural deformation near the periodic boundaries

フーリエ変換 (FFT) による補間 (3次元)

BoltzTraP2などで実行可能

自作プログラムの例:

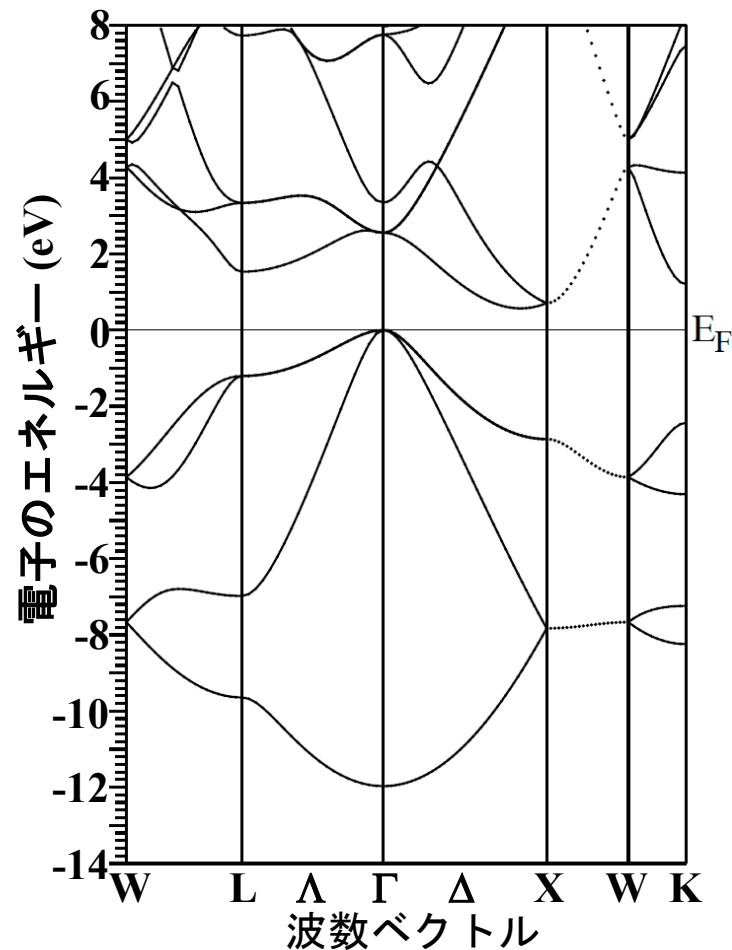
> `python interpolate3d_fft.py`



内 容

1. 密度汎関数理論	3章
2. (バンド構造図の読み方) 有効質量	6~8章 8章
3. 状態密度 波動関数の可視化	9章 10章
4. 輸送特性	
5. 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) 汎関数の選択	付録3a 11章 12章
6. 光学スペクトル	13章
7. 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)	14章 15章 15~16章
8. その他(付録)	

図9-1 状態密度 (Density Of States: DOS)



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

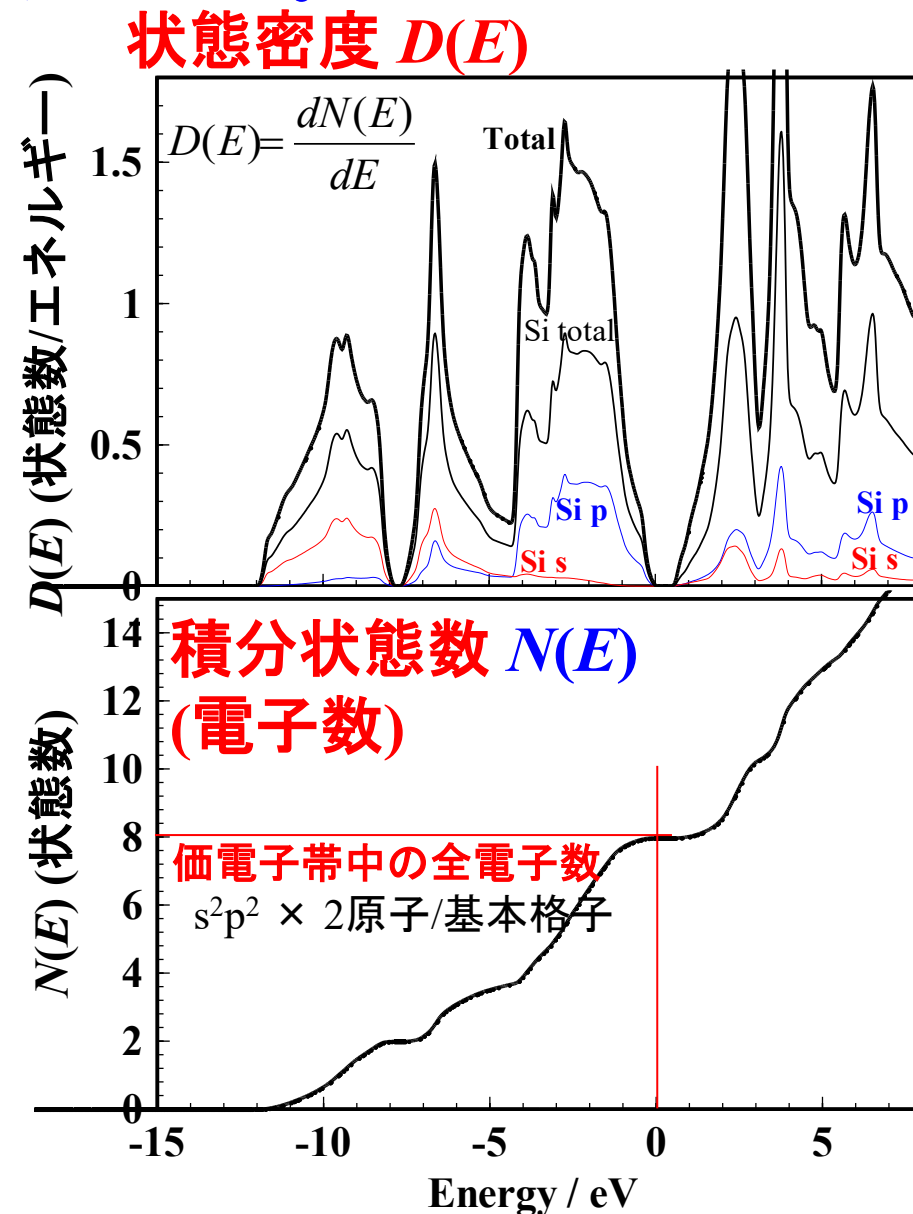
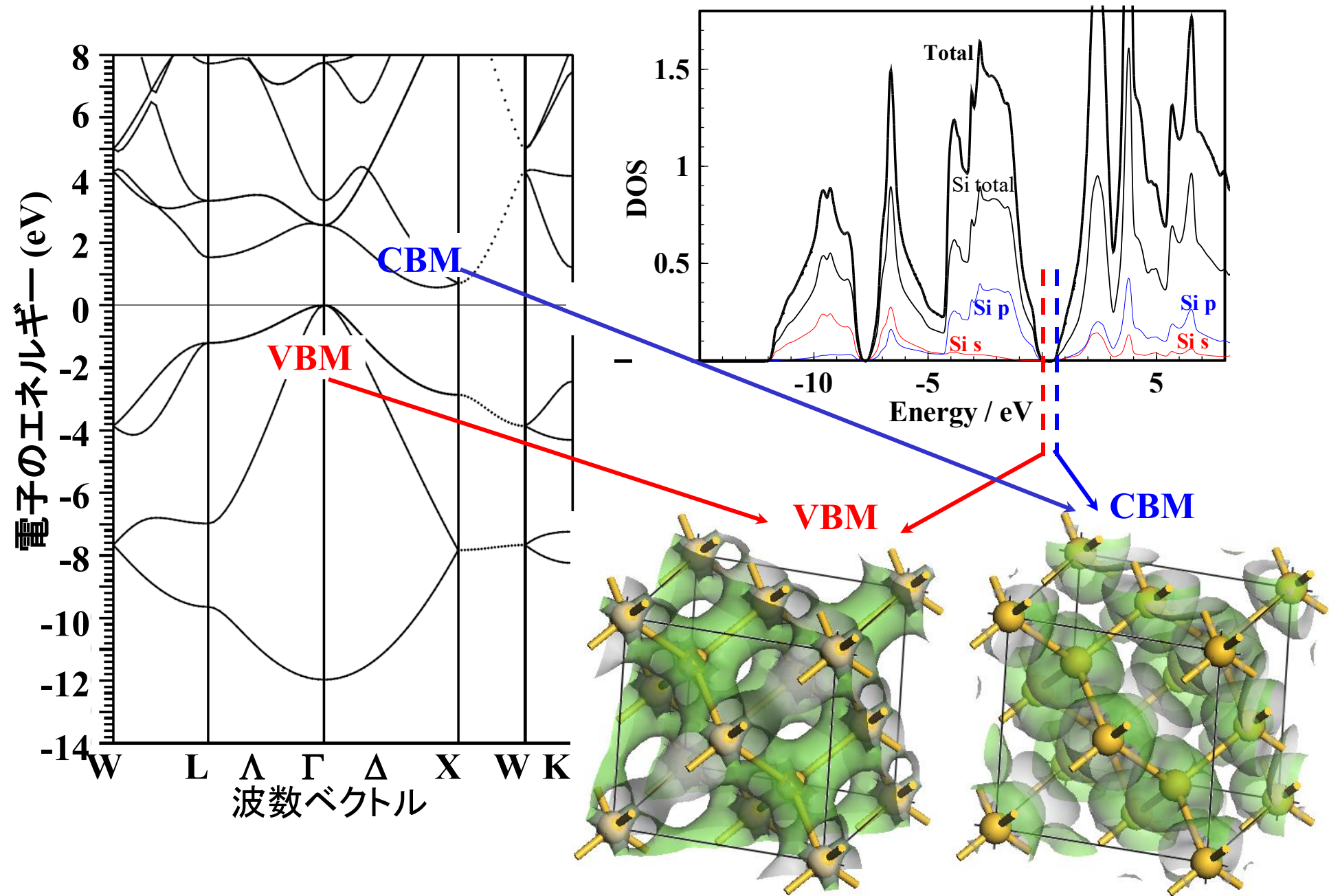


図9-1, 10-1 結合状態の見方



鉄系超伝導体 LaFeOP の投影状態密度

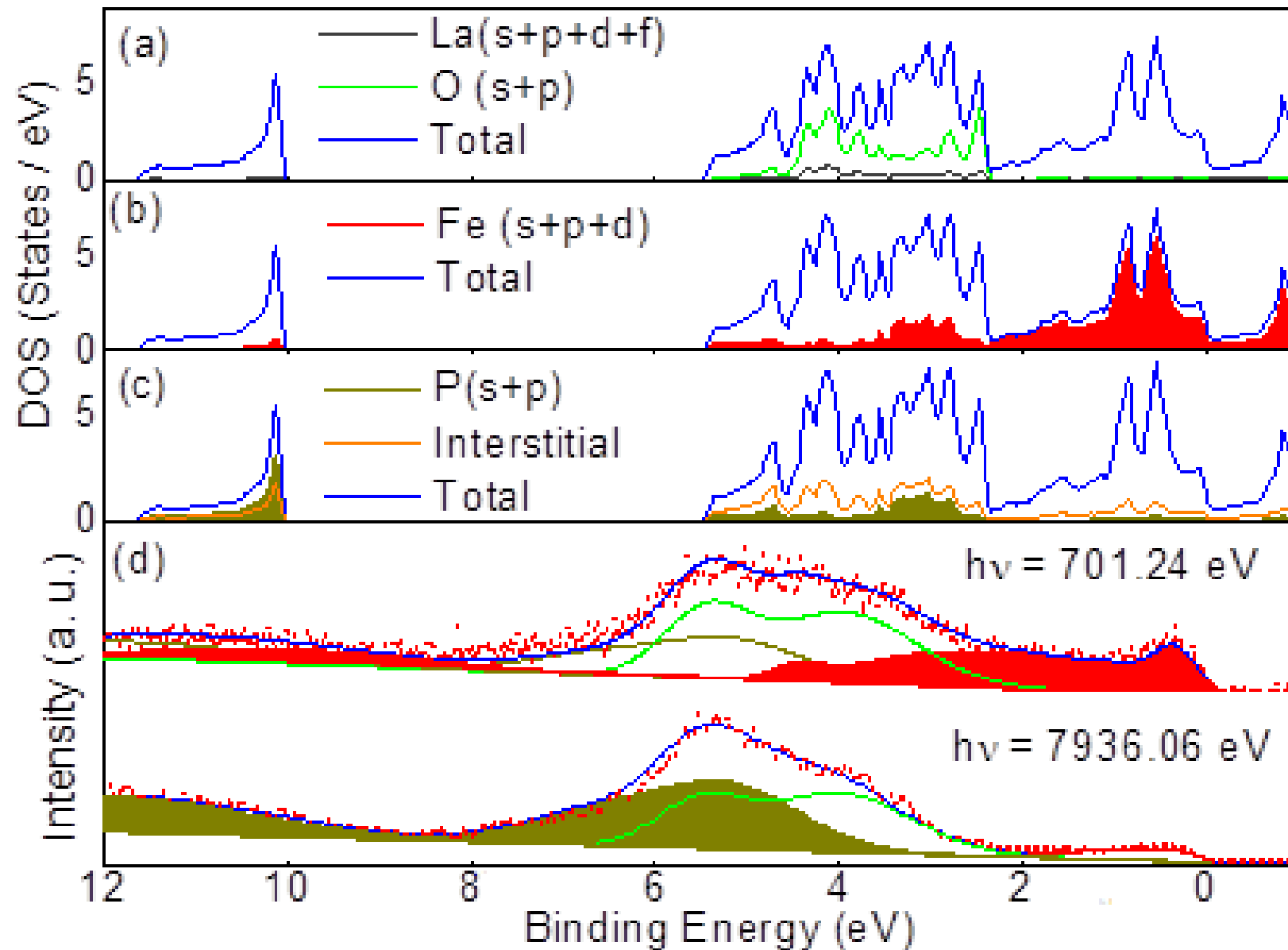


図9-2 COHP: Crystal Orbital Hamilton Populations

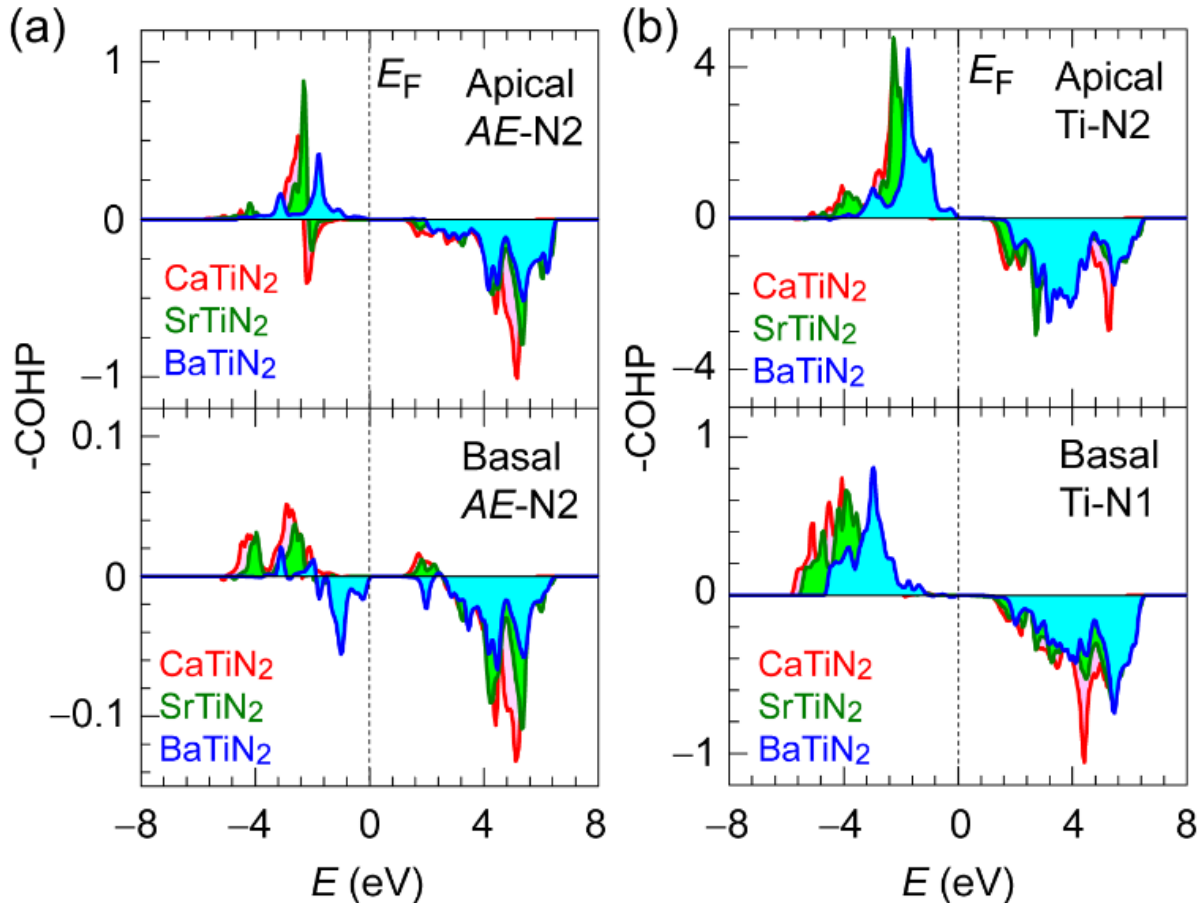
Ion Substitution Effect on Defect Formation in Two-Dimensional Transition Metal Nitride Semiconductors, $AETiN_2$ ($AE = Ca, Sr, \text{ and } Ba$)

X. He, T. Katase, K. Ide, H. Hosono, and T. Kamiya, Inorg. Chem. 2021, 60, 14, 10227–10234

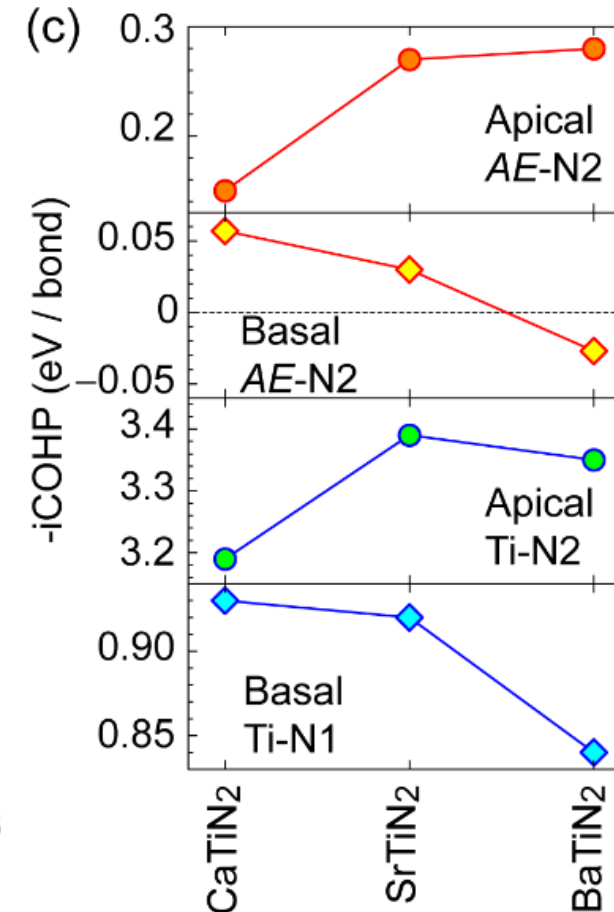
Calculated by LOBSTAR: <http://www.cohp.de/>

$AETiN_2$ ($AE = Ca, Sr, Ba$)

負のCOHP: 結合性



-iCOHP: COHPの積分のマイナス:
結合あたり結合エネルギー



PDOSの曖昧さの問題

波動関数を 原子ごとに分割する一意的な方法はない

PDOSの計算方法

1. Mulliken Population解析: LCAOでよく使われる
 LCAOの係数の対角項 $|C_i|^2$
 非対角項 (化学結合) $C_i C_j + C_j C_i$ を半分ずつ
2. WIEN2k (L/APW法)
 Muffin-Tin 球内の電子数
3. VASP (PW法)
 各原子に半径 R_{WS} の球を与え、その球内の電子数
 2,3: 原子に割り当てられていない電子: Interstitial
4. Wigner-Seitz胞 に分割し、その中の電子数
5. Bader charge解析
 波動関数のフラックス (電流) がゼロになる多面体で分割する

イオン価数の曖昧さの問題

イオンの価数 = 原子核電荷 - イオンに属する電子数 (PDOSの積分)

- ・ PDOSの曖昧さと全く同じ問題
- ・ 共有結合の寄与のため、イオンの形式電荷より小さくなる
イオン性が強いMgOでも 形式電荷 +2 の60% 程度 (LCAO)
70~90% 程度 (イオン半径に比例)

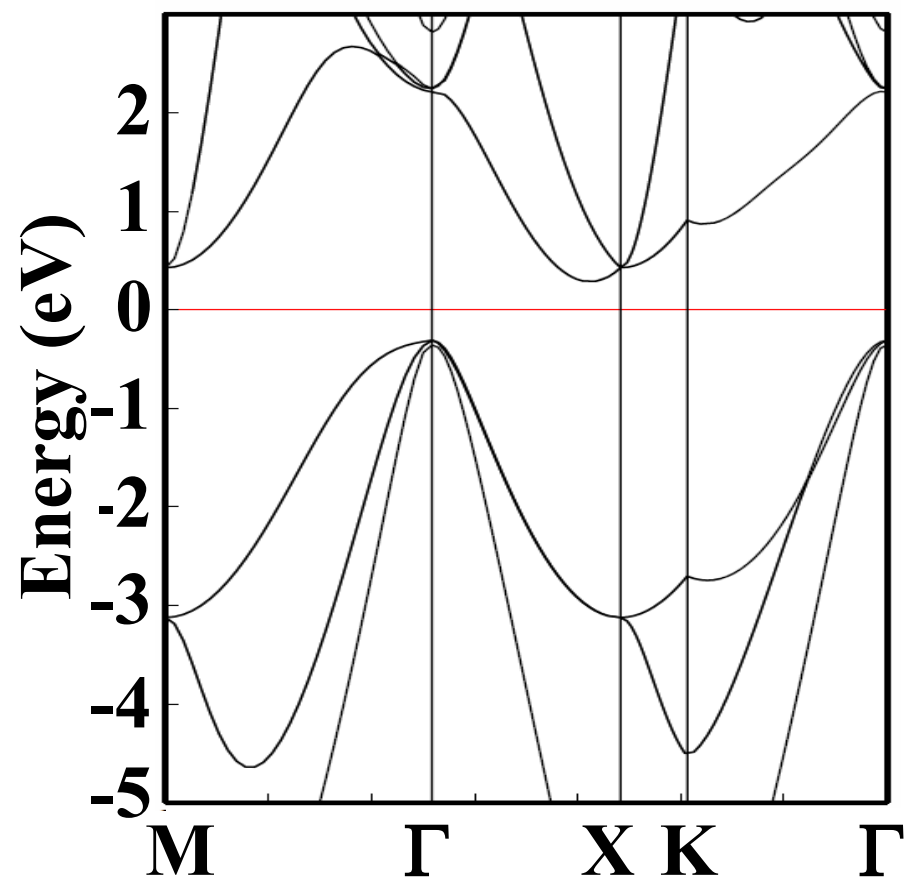
PDOSを使わない方法 (電気分極・Berry位相)

- ・ ボルン有効電荷 (Born effective charge)
イオン変位による誘電率から逆算
イオンの変位に伴う電子の移動による効果加わる
誘電率が小さい物質ではそれらしい値が得られる
高／強誘電率材料でははるかに大きくなる
- ・ イオンを隣の単位格子に移動した際の電気分極から計算
イオン価数が整数で、バンドギャップが常に開いている場合にしか使えない

内 容

1. 密度汎関数理論	3章
2. (バンド構造図の読み方) 有効質量	6~8章 8章
3. 状態密度 波動関数の可視化	9章 10章
4. 輸送特性	
5. 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) 汎関数の選択	付録3a 11章 12章
6. 光学スペクトル	13章
7. 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)	14章 15章 15~16章
8. その他(付録)	

表A7c-1 Siの有効質量



k·*p*摂動法

$$m_e^* = \left(1 + 2P^2 / m_e E_g\right)^{-1} m_e$$

実測値

電子		
縦質量 $m_{le}^* = 0.98$	横質量 $m_{te}^* = 0.19$	状態密度 $m_{de}^* = 0.33$
正孔		
重い正孔 $m_{hh}^* = 0.49$	軽い正孔 $m_{lh}^* = 0.16$	
SO 分裂バンド $m_{soh}^* = 0.29$		状態密度 $m_{dh}^* = 0.55$

計算値

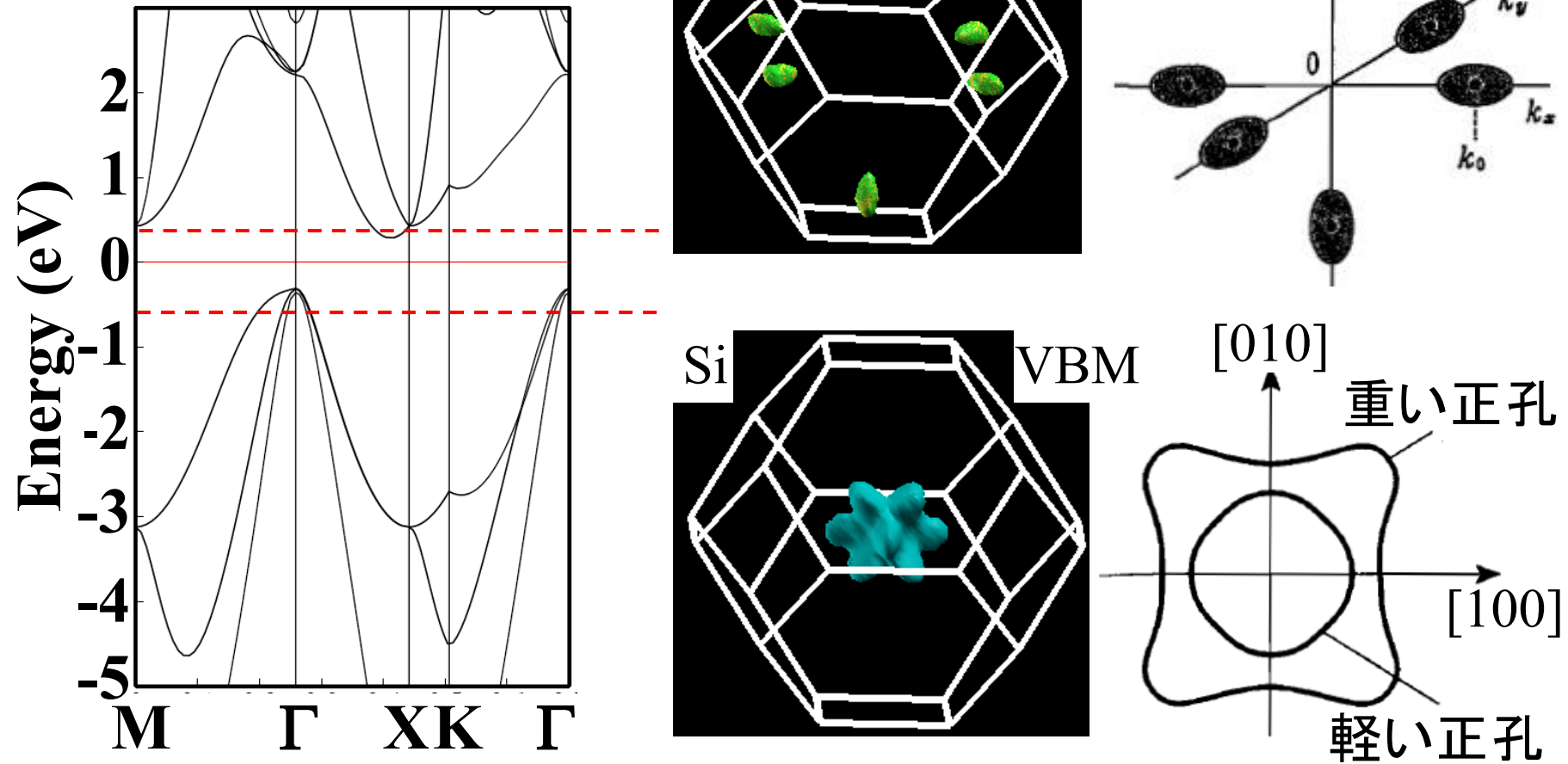
電子:

$$m_{le}^* = 0.96m_e, m_{te}^* = 0.09m_e$$

正孔:

- light hole 0.19 m_e (等方的)
- heavy hole 0.83 m_e (<110>) 0.26 m_e (<100>)
- 分裂バンド (split off hole band)
0.14 m_e (<110>) 0.22 m_e (<100>)

図A7b-2 Siのフェルミ面



フェルミ面がふくらんでいる

=> 同じ $E = \hbar k^2 / 2m_e$ になる k が大きい

=> 有効質量が大きい

Hall効果: 教科書 (単一キャリアモデル)

電荷 q が速度 v でドリフト移動している

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

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

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

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

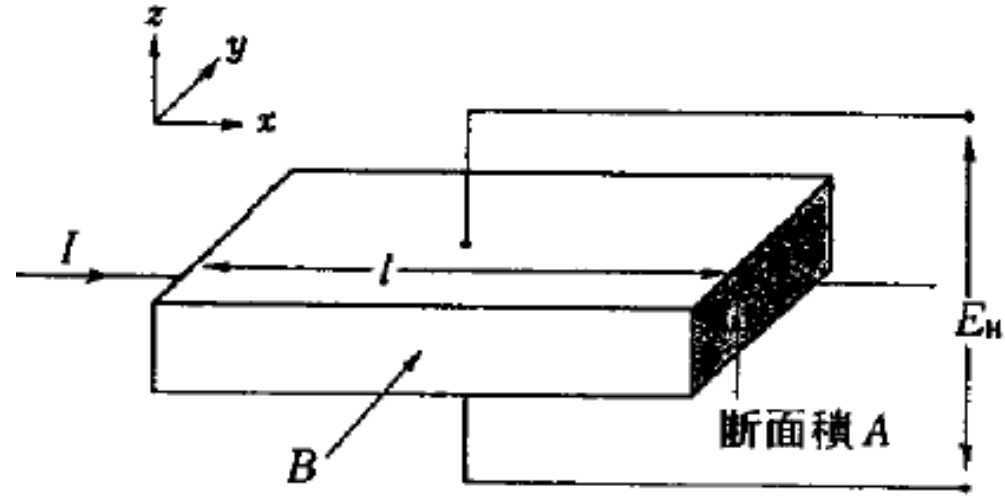


図 3.24 Hall 効果の実験

→ 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？

キャリア輸送特性: 簡単な理論

有効質量: $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k^2}$: **バンド構造 $E(k)$** から計算

$n_e = \int_{E_C}^{\infty} f_e(E) D_e(E) dE$: **状態密度 $D(E)$** から計算
(rigid band model)

電子伝導度: $\sigma = en\mu$

移動度: $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$

運動量緩和時間 τ : 散乱機構が決定。

格子-電子散乱、不純物／欠陥散乱
断熱近似のDFTでは計算できない

電子伝導度と移動度: Boltzmann方程式＋緩和時間近似

散乱時間モデル: $\tau(E, T) = \tau_0 T^p (E - E_C)^{r-1/2}$ r: 散乱因子

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

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 $\sigma_x = en_e \frac{e}{m_e^*} \langle \tau^1 \rangle$ ドリフト移動度 $\mu_{\text{drift}} = \frac{e}{m_e^*} \langle \tau^1 \rangle$

Hall係数: $R_H = \frac{E_y}{J_x B_z} = \frac{F_H}{qn} = \frac{1}{qn_H}$ (q = -e for electron, +e for hole)

Hall因子: $F_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}$ Hall移動度: $\mu_H = F_H \mu_{\text{drift}}$ Hallキャリア濃度: $n_H = \frac{1}{F_H} n_e$

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

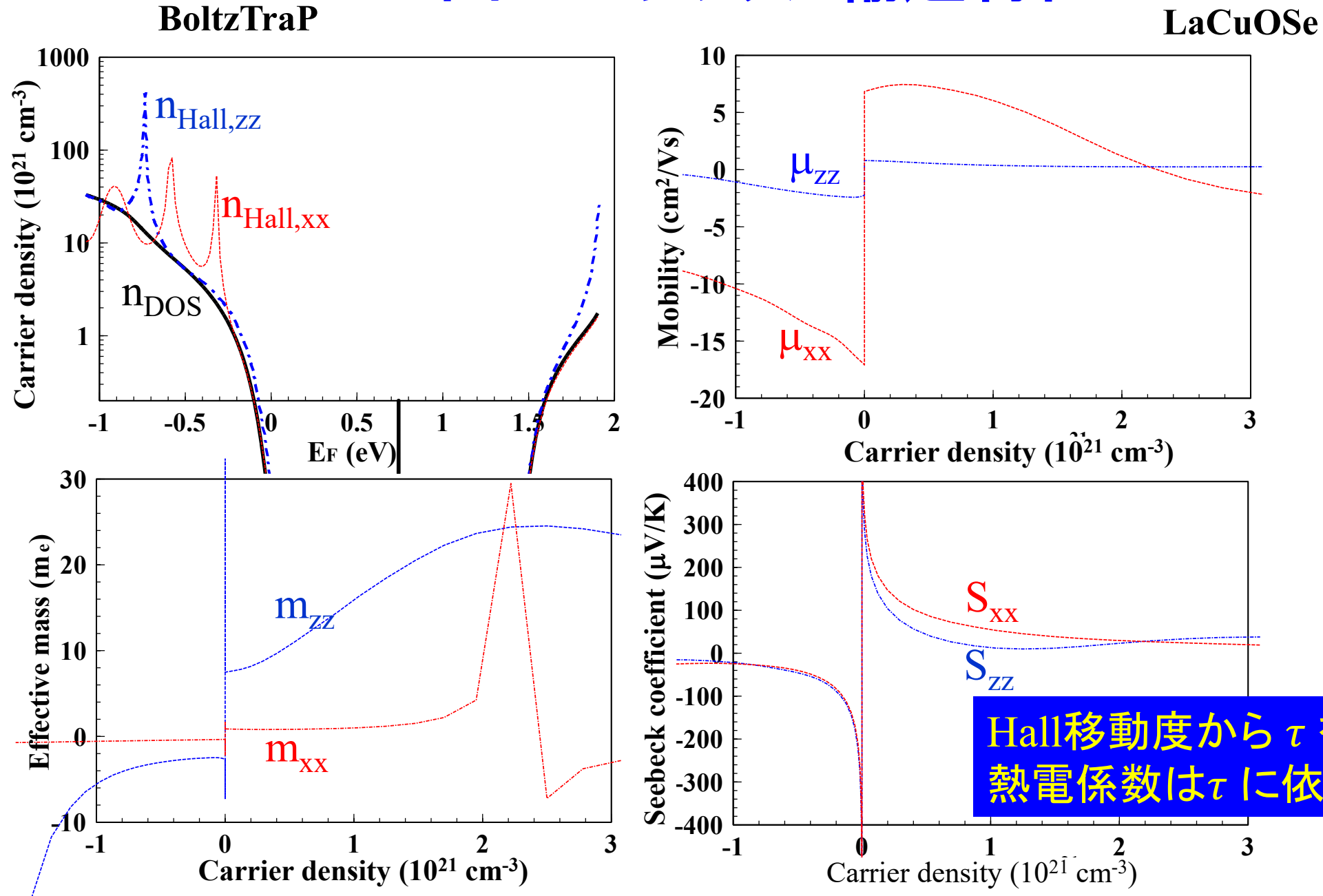
テンソルの式: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465506001305>

例えば、 $\tau(E) = \text{一定}$ という仮定をすると計算できる

実験値に合うように τ を決めると、いろいろなキャリア輸送特性を計算できる

S は τ に依存しない

図8-4 キャリア輸送特性



多粒子系の量子統計力学と Fermi-Dirac分布

チュートリアル:第8回 「薄膜トランジスタの原理と評価（半導体物理基礎）」

http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=tutorial

統計力学の復習

Boltzmann分布: 粒子のエネルギー分布

1つの粒子について、**粒子がエネルギー e_i をもつ状態が**
現れる確率は **$\exp(-e_i/k_B T)$** に比例する

正準分布が基本: 系のエネルギー分布

N粒子を含む系について **系の全エネルギー E_i をもつ状態が**
現れる確率は **$\exp(-E_i/k_B T)$** に比例する

なぜ Fermi-Dirac分布やBose-Einstein分布を使うことがあるのか

- ・ **N 粒子系全体のエネルギー E_i を考えれば 正準分布に従う**

系全体の計算をするのは大変

→ 一粒子状態だけを考えて問題を解きたい

系全体の状態: 全電子Schrödinger方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_l \nabla_l^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \right\} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Schrödinger方程式: $H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_i) = E \Psi(\mathbf{r}_i)$

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_l \nabla_l^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

N 個の電子に関する方程式

解は N 個の電子に関する固有値 と 固有関数として得られる:

固有状態 $\{E_i, \Psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\}$

H は N 電子系全体のハミルトニアン、

E_i は N 電子系の全エネルギー (H の期待値)、 Ψ は全波動関数

⇔ 一電子Schrödinger方程式、

一電子ハミルトニアン、一電子波動関数と区別

一電子Schrödinger方程式

全電子Schrödinger方程式

波動関数

全エネルギー

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad E_i$$

変数分離

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) \cdots \varphi_N(r_N)$$

$$H(r_1, \dots, r_N) = \sum h_i(r_i)$$

制約条件

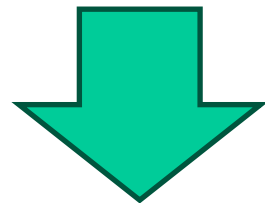
$$\int |\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 dr = 1 \Rightarrow \text{未定乗数 } \varepsilon$$



一電子Schrödinger方程式: Hartree方程式

$$h_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_m \frac{Z_m}{r_{im}} + \sum_m \int \frac{\varphi_m^*(\mathbf{r}_m)\varphi_m(\mathbf{r}_m)}{r_{im}} d\mathbf{r}_m$$

$$h_i\varphi(\mathbf{r}_i) = e\varphi(\mathbf{r}_i)$$



Pauliの排他率を考慮

一電子Schrödinger方程式: Hartree-Fock方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_s^2 - \sum_m \frac{Z_m}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_s|} + \sum_t \int \frac{\varphi_t^*(\mathbf{r}_t)\varphi_t(\mathbf{r}_t)}{|\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_s|} d\mathbf{r}_t \right\} \varphi_l(\mathbf{r}_l) + \int V_{Xs}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_t) \varphi_s(\mathbf{r}_t) d\mathbf{r}_t = \varepsilon_s \varphi_s(\mathbf{r}_s)$$

多粒子系の量子統計力学

正確な方法: 全電子Schrödinger方程式を解く。

全エネルギーは正準分布に従う

$$H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) \Rightarrow E_i, \Psi_i(\{\mathbf{r}_i\})$$

$$\text{分布関数: } f(E_i) = Z^{-1} \exp(-\beta E_i)$$

簡単化のため、一電子方程式を使う

$$h_i\varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_i)$$

$$\text{解 } \varepsilon_k, \varphi_k(\mathbf{r}_i), \Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\varphi_N(\mathbf{r}_N)$$

Pauliの排他率: 同じ固有状態には高々1つの電子しか占有できない

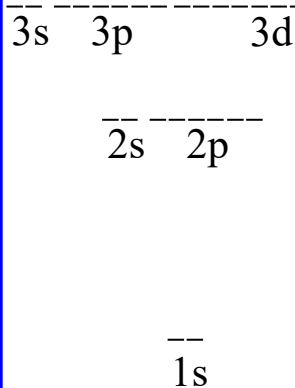
個々の電子のエネルギーはFermi-Dirac分布に従う

多電子系の量子力学的取り扱い: 多電子原子の例

Li原子 (3電子系)

一電子方程式の解
(水素原子)

$$\begin{aligned} &\varphi_{1s}, \varphi_{2s}, \varphi_{2p}, \\ &\varphi_{3s}, \varphi_{3p}, \varphi_{3d} \\ &\varepsilon_{1s}, \varepsilon_{2s} = \varepsilon_{2p}, \\ &\varepsilon_{3s} = \varepsilon_{3p} = \varepsilon_{3d} \end{aligned}$$



一電子方程式の解に3電子を配置

基底状態

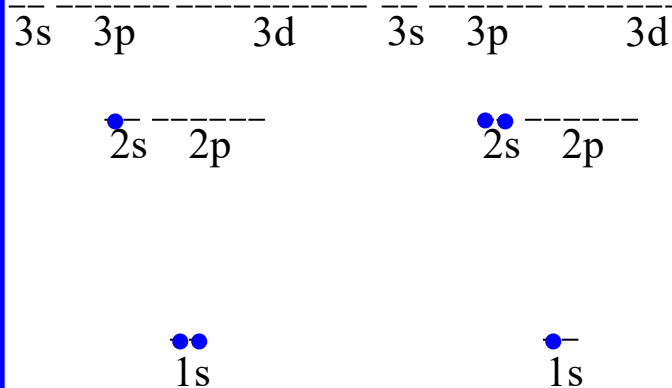
$$\Psi(1,2,3) = \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3)$$

$$E_0 = 2\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s}$$

第一励起状態

$$\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{2s}(3)$$

$$E_1 = \varepsilon_{1s} + 2\varepsilon_{2s}$$



全電子方程式の正確な解

他電子の配置により電子準位が変わる: 電子相関

基底状態

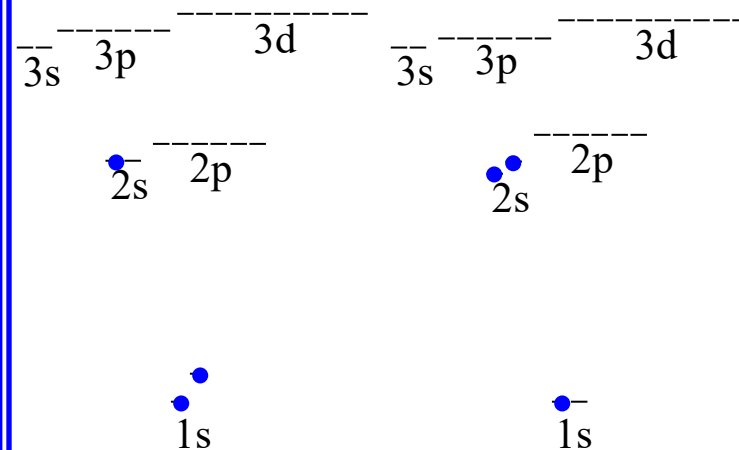
$$\Psi(1,2,3) = \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)\varphi_{2s}(3)$$

$$\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{1s'} + \varepsilon_{2s}$$

第一励起状態

$$\varphi_{1s}(1)\varphi_{2s}(2)\varphi_{2s}(3)$$

$$= \varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s'} + \varepsilon_{2s''}$$



一電子エネルギー ε_i による分布を利用したい

$$f(\varepsilon_i)?$$

- ・ 全ての可能な電子配置を考慮
一つの準位をいくつの電子が占められるか?
- ・ 電子数の制約条件
- ・ 全エネルギーの制約条件

Fermi分布
 $f_e(\varepsilon_i; E_F)$

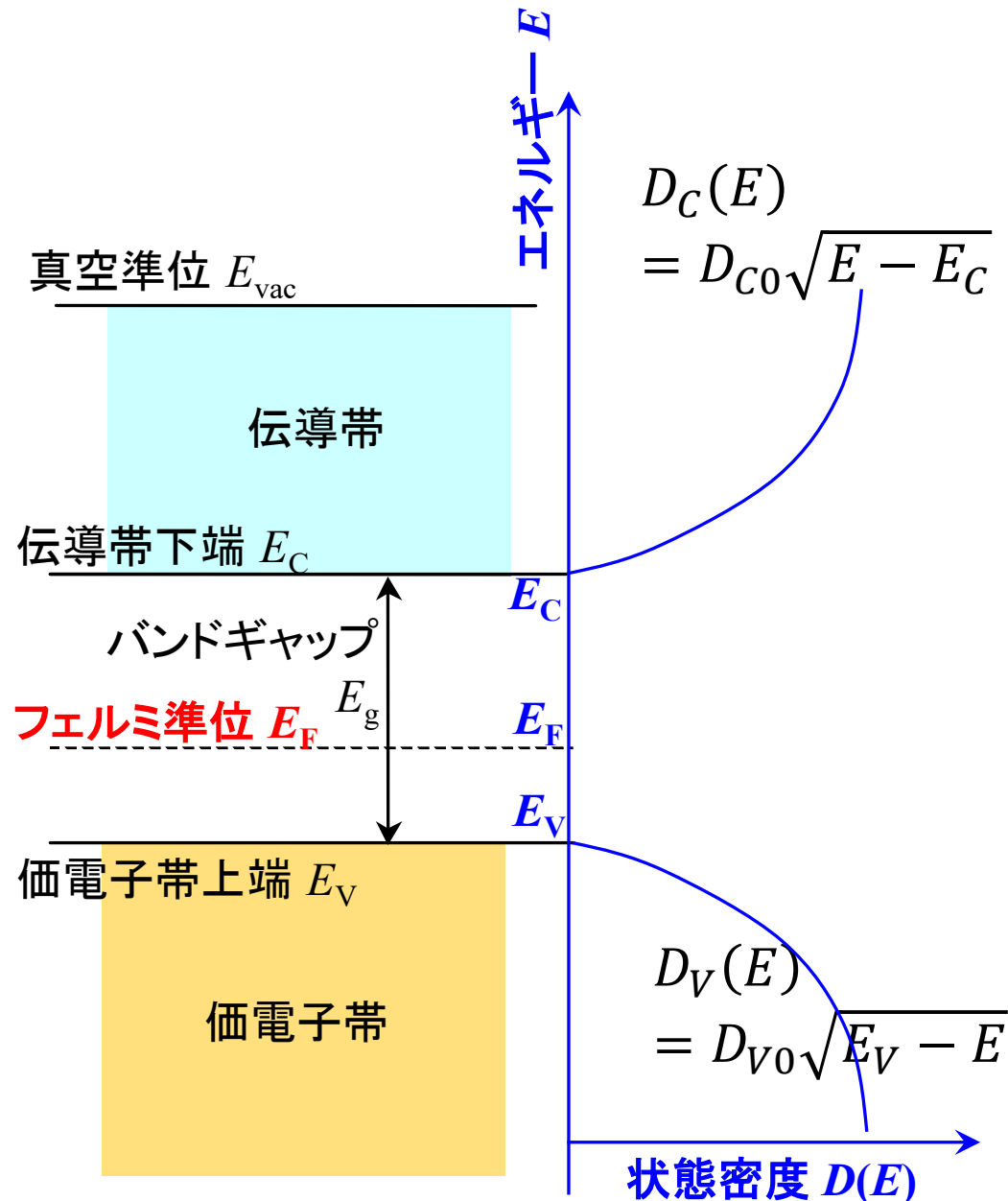
多電子系の分布:

系の全エネルギー E_i を正準分布に適用
 $f(E_i) = Z^{-1} \exp(-\beta E_i)$

正確な E_i を求めるのは難しい

Fermi準位の決定と電荷分布

半導体の電子構造: 自由電子モデル



$$E(k) \sim E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$$

E に関する状態密度

$$D(E) = N(E)/V = \frac{2\pi(2m^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E} \quad (9.41)$$

Fermi-Dirac分布関数

$$f(E) = \frac{1}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1} \quad (8.5)$$

半導体中:

原子核の総電荷 $Z = \sum Z_i$ と

総電子数 N_e

が等しく、**電荷中性条件**を満たす

・ 電子数の条件 (電荷中性条件)

$$N_e = \int D(E) f(E) dE$$

・ 真性半導体では、0 Kでは
価電子帯上端 E_V まで
電子が詰まっている

電子と正孔: 電荷中性条件の書き換え

0 K における全電子数の条件 $N_e = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)D(E)dE = \int_{-\infty}^{E_V} D_h(E)dE$

有限温度における全電子数の条件 → 電荷中性条件に置き換える

$$N_e = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)D(E)dE$$

N_e は N_A 程度の大きな数なので、扱いにくい

$\Rightarrow N'_e = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)D(E)dE - N_e = 0$ を基準に考える

$$N'_e = \int_{-\infty}^{E_V} f(E)D_h(E)dE - \int_{-\infty}^{E_V} D_h(E)dE + \int_{E_C}^{\infty} f(E)D_e(E)dE = -n_h + n_e = 0$$

$$n_h = \int_{-\infty}^{E_V} (1 - f(E))D_V(E)dE = \int_{-\infty}^{E_V} f_h(E)D_V(E)dE$$

$$f_h(E) = 1 - f(E) = \frac{\exp(\beta(E - E_F))}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1} = \frac{1}{\exp(\beta(E_F - E)) + 1}$$

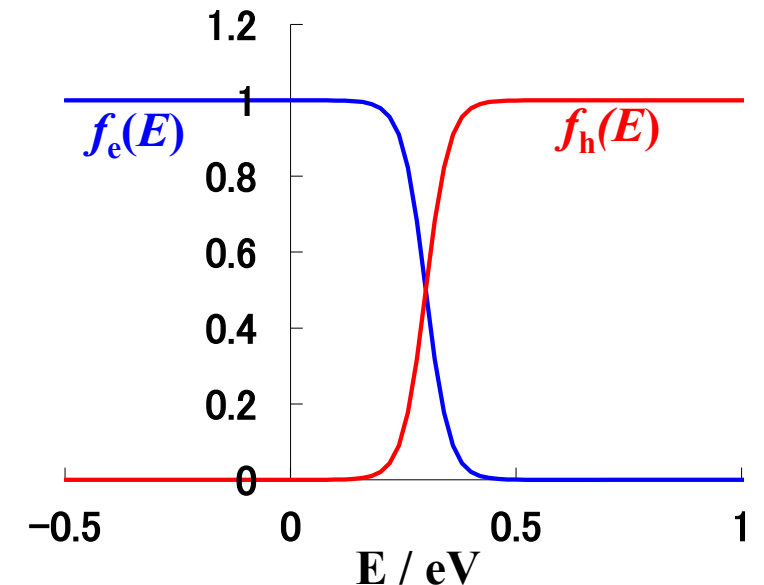
※ 正孔は電子が空いた“孔”とみなすことができる

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} f_e(E)D_C(E)dE$$

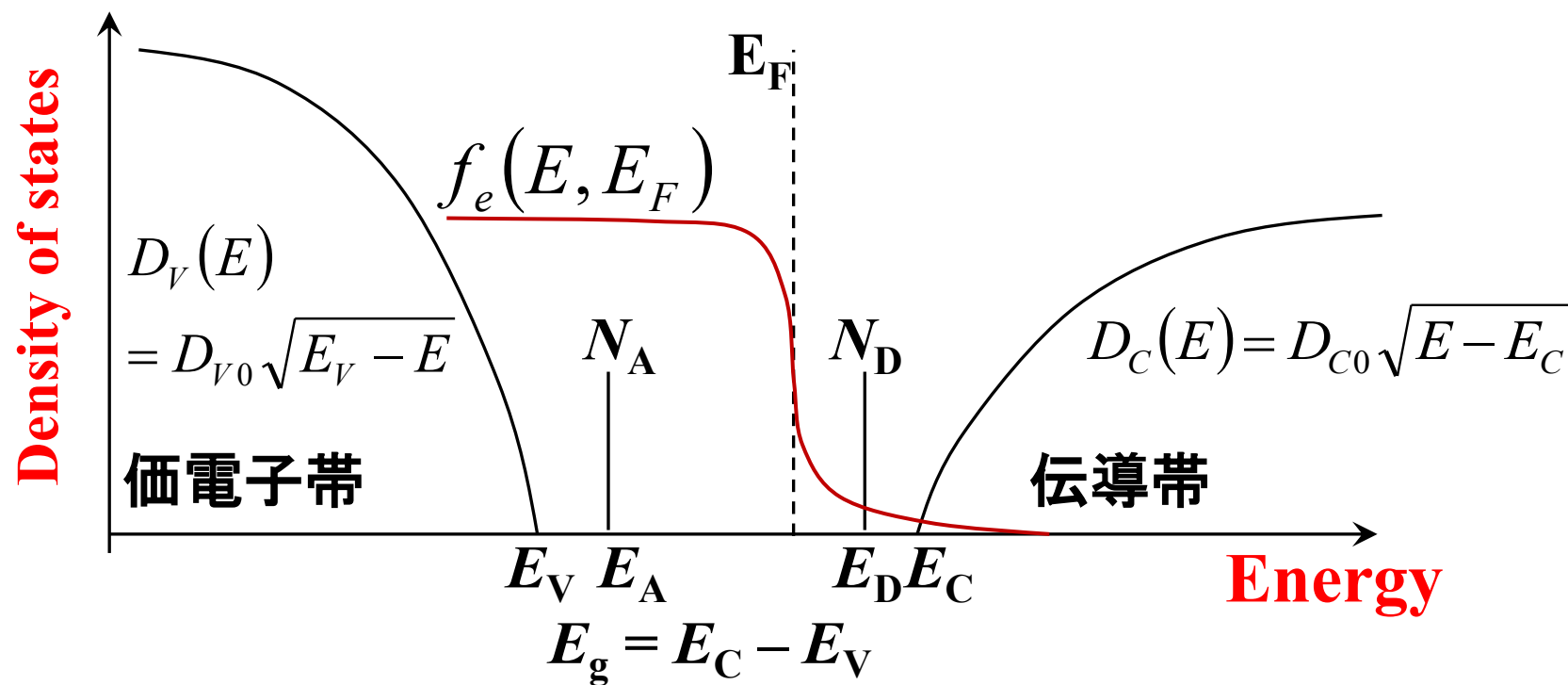
$$f_e(E) = \frac{1}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1}$$

$$N'_e = -n_h + n_e = 0$$

→ $n_h = n_e$: 真性半導体の電荷中性条件



フェルミ準位 E_F の計算方法



電荷中性条件から E_F を決定

$$N_A^- + N_e = N_D^+ + N_h \quad \longrightarrow \quad E_F$$

自由電子密度、自由正孔密度

自由電子密度

$$n(x) = \int_{E_C}^{\infty} D_C(e) f_e(e) de$$

自由正孔密度

$$p(x) = \int_{-\infty}^{E_V} D_V(e) [1 - f_e(e)] de$$

$$f_e(e) = \frac{1}{\exp(\beta(e - E_F)) + 1}$$

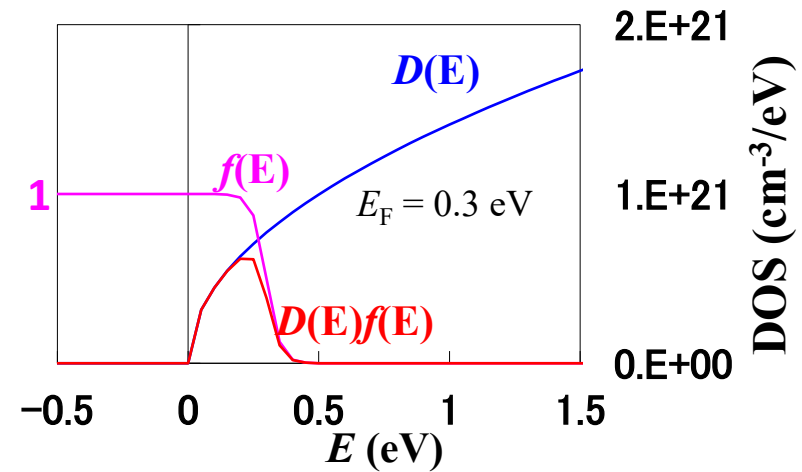
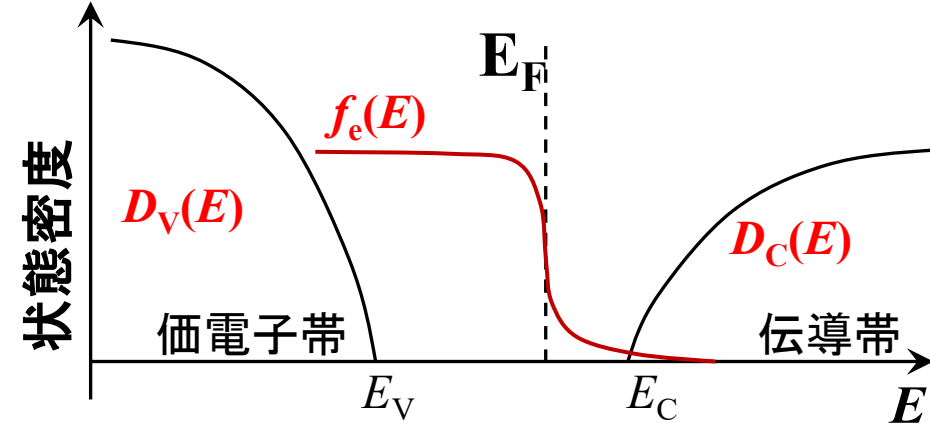
$$D_C(e) = D_{C0} \sqrt{e - E_C}$$

$$D_{C0} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m_{DOS,e}^{*3/2}}{\hbar^3}$$

$$D_V(e) = D_{V0} \sqrt{E_V - e}$$

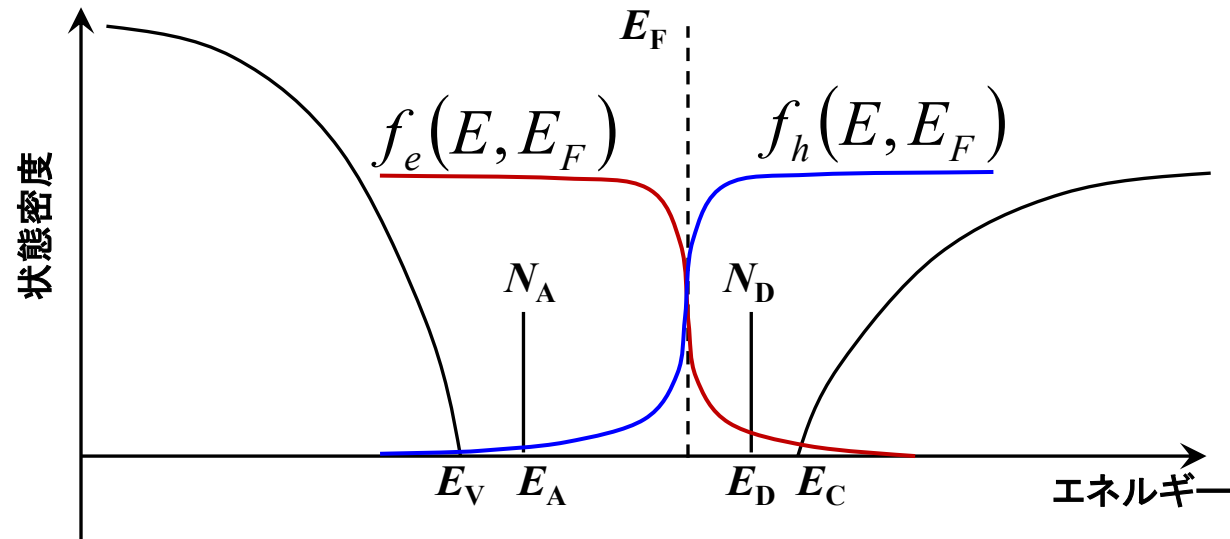
$$D_{V0} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m_{DOS,h}^{*3/2}}{\hbar^3}$$

$m_{DOS,e}$, $m_{DOS,h}$: 狀態密度有效質量



半導体の状態密度、電子、正孔

全状態密度: $D(E) = D_e(E) + D_h(E) + D_D(E) + D_A(E)$



価電子帯側

$$D_h(E) = D_{V0} \sqrt{E_V - E}$$
$$D_A(E) = N_A \delta(E - E_A)$$
$$f_h(E, E_F) = \frac{1}{\exp(\beta(E_F - E)) + 1}$$

自由正孔密度

$$n_h = \int_{-\infty}^{E_V} f_h(E, E_F) D_h(E) dE$$

非縮退半導体密度

$$n_h \sim N_V \exp(-\beta(E_F - E_V))$$

イオン化アクセプター密度

$$N_A^- = N_D(1 - f_h(E_A, E_F))$$

伝導帯側

$$D_e(E) = D_{C0} \sqrt{E - E_C}$$
$$D_D(E) = N_D \delta(E - E_D)$$
$$f_e(E, E_F) = \frac{1}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1}$$

自由電子密度

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} f_e(E) D_e(E) dE$$

非縮退半導体密度

$$n_e \sim N_C \exp(-\beta(E_C - E_F))$$

イオン化ドナー密度

$$N_D^+ = N_D(1 - f_e(E_D, E_F))$$

Fermi準位の求め方: 図解

E_F は電荷中性条件で決まる $n_e + N_A^- = n_h + N_D^+ \Rightarrow E_F$

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f_e(E, E_F) dE \quad n_h = \int_{-\infty}^{E_V} D_V(E) f_h(E, E_F) dE$$
$$N_D^+ = N_D [1 - f_e(E_D, E_F)] \quad N_A^- = N_A [1 - f_h(E_A, E_F)]$$
$$f_h(E, E_F) = 1 - f_e(E, E_F)$$

$\Delta Q = (n_e + N_A^-) - (n_h + N_D^+)$ を E_F に対してプロットし、ゼロ点を求める

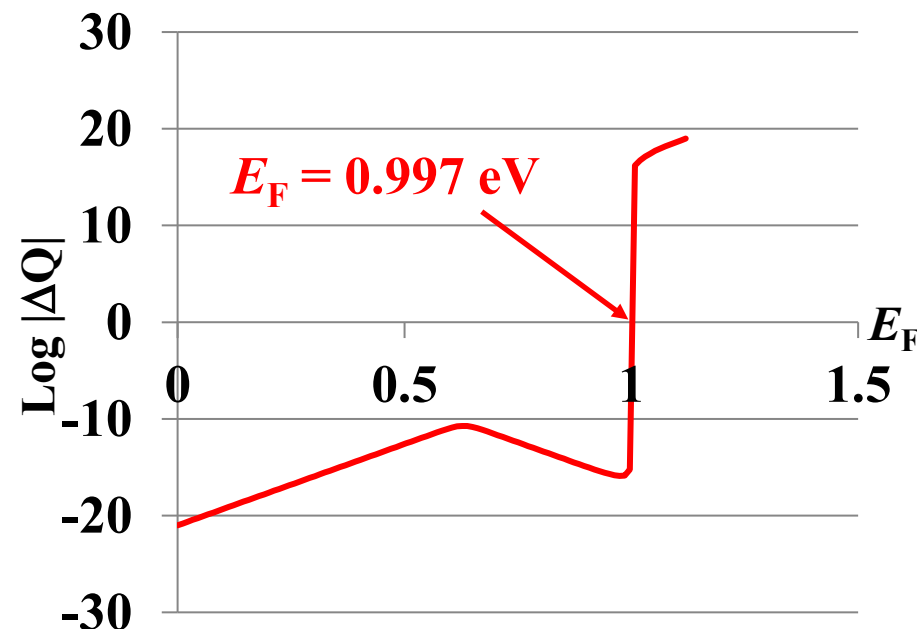
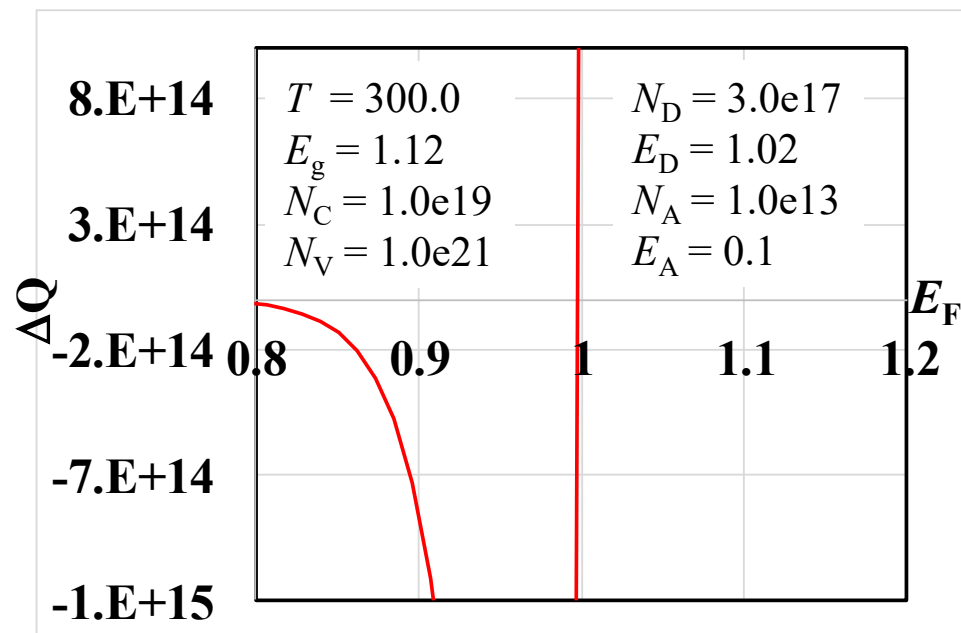


図8-3 VASPの $D(E)$ を使って N_C , N_V , m_{DOS}^* を計算

python EF-T-semi_VASP.py EF DOSCAR 50 300.0 EIGENVAL

バンドギャップ中央の $N(E_F)$ 依存性から
有効状態密度が求まる

$$N_e = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T_0}\right)$$

$$\log N_e = \log N_C - \frac{E_C - E_F}{k_B T_0}$$

$$N_C = 4.87184 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

$$N_V = 4.10184 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$D_{C0} = 2.64506 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}/\text{eV}^{1.5}$$

$$D_{V0} = 2.22701 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}/\text{eV}^{1.5}$$

$$m_{DOS,e}^* = 0.1147 \text{ me}$$

$$m_{DOS,h}^* = 0.4746 \text{ me}$$

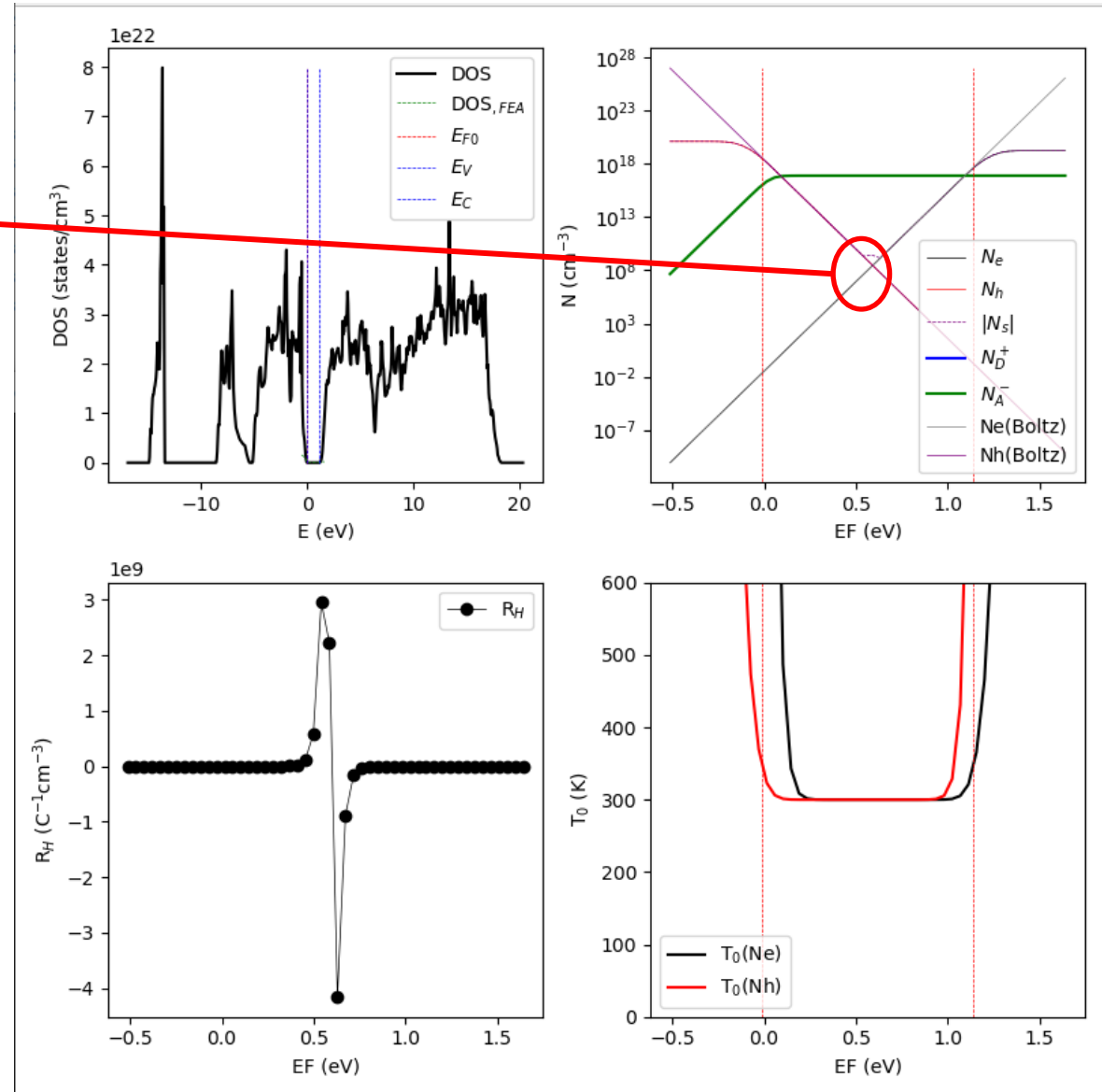


図7d-1 状態密度有効質量 m_{DOS}^* : SnOの例

半導体・デバイスシミュレーション

非縮退半導体の自由電子密度

$$n_e \sim N_C \exp(-\beta(E_C - E_F))$$

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

伝導帯有効状態密度 N_C が必要

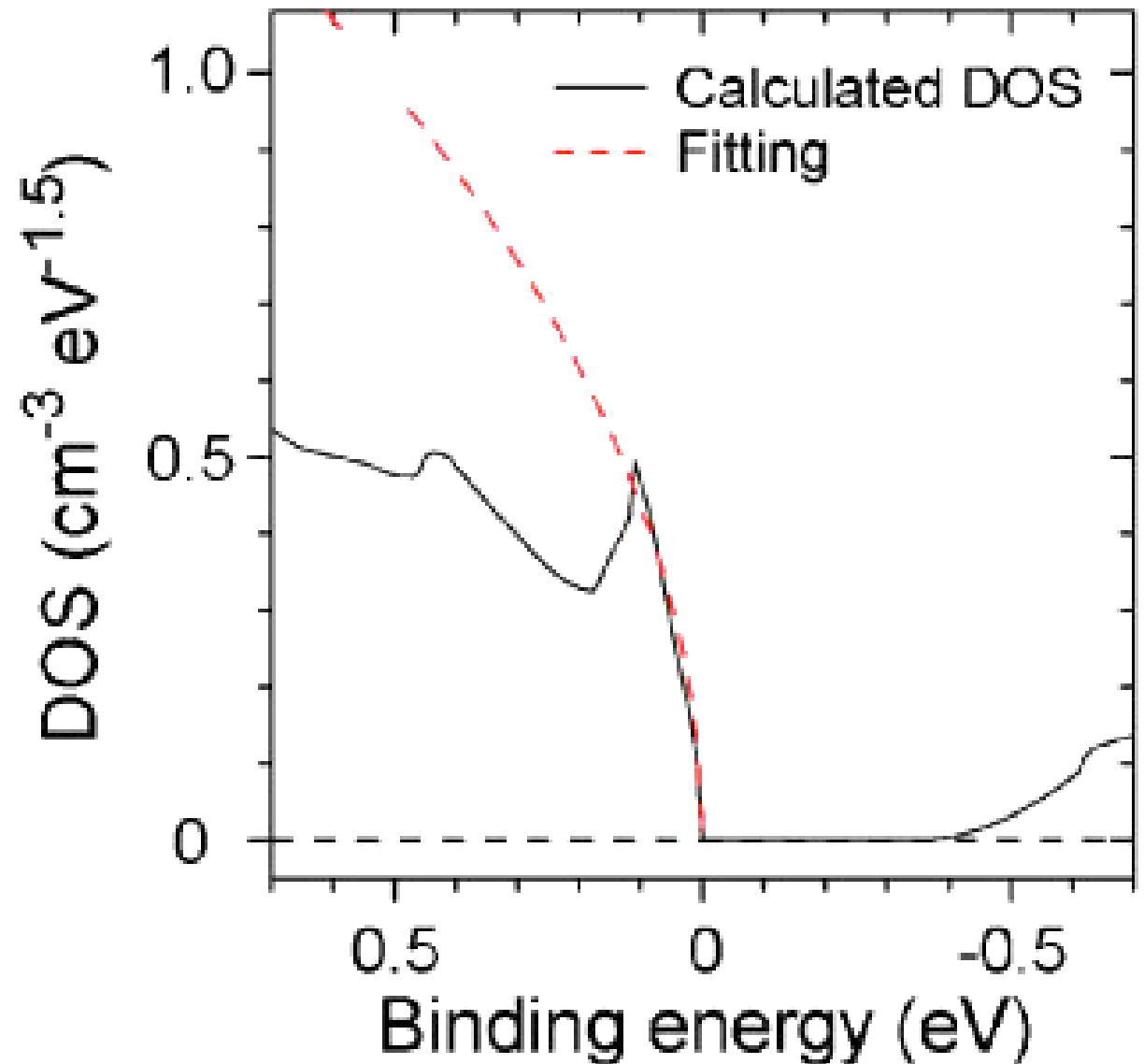
自由電子近似の状態密度:

$$D_e(E) = D_{C0} \sqrt{E - E_C}$$

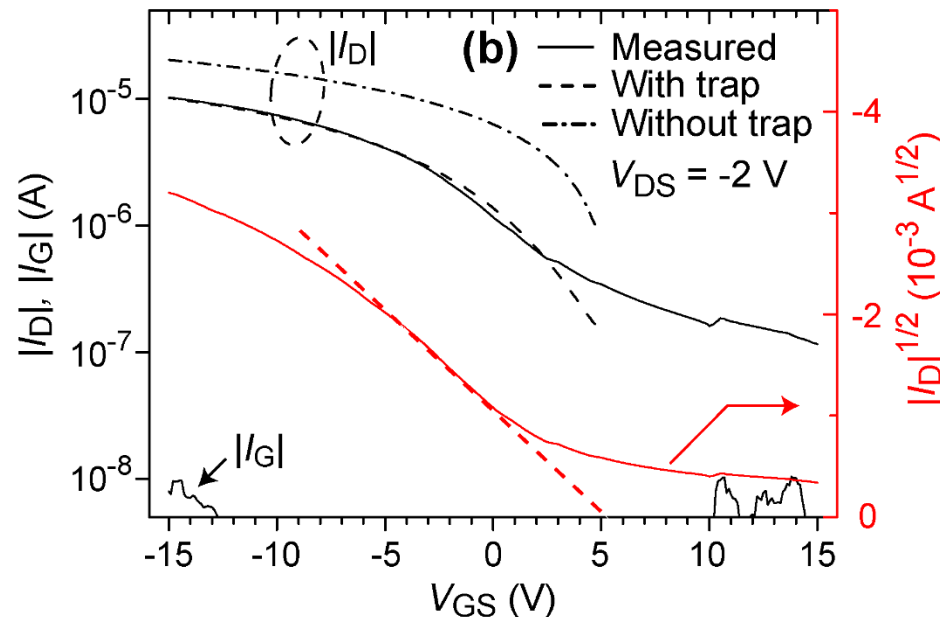
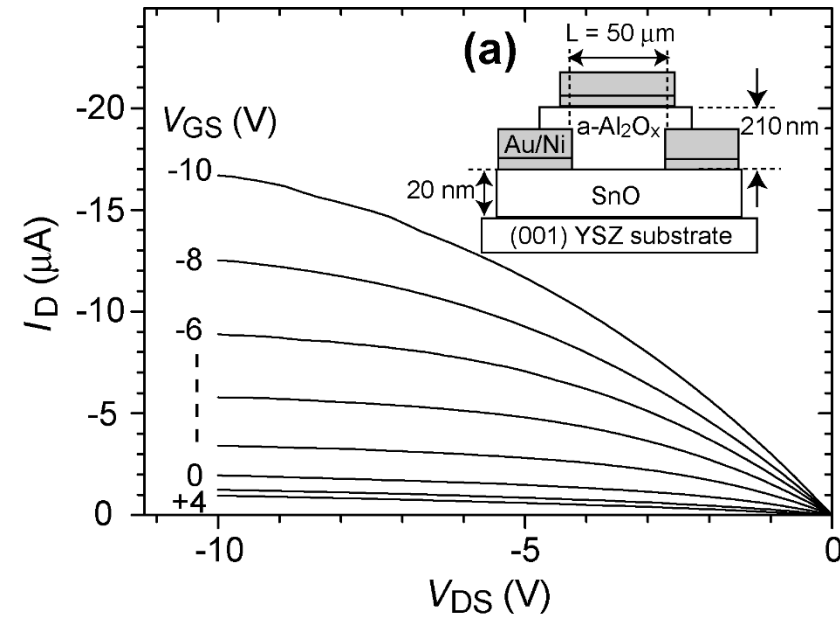
$$D_{C0} = \frac{\sqrt{2} m_{\text{DOS}}^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3}$$

DOSへのフィッティングから

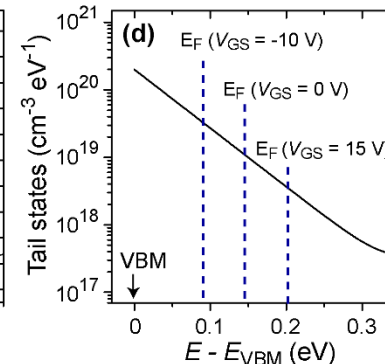
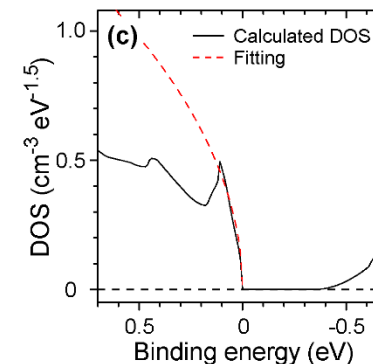
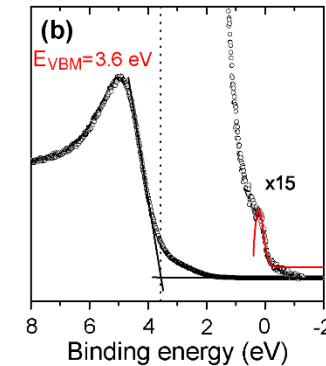
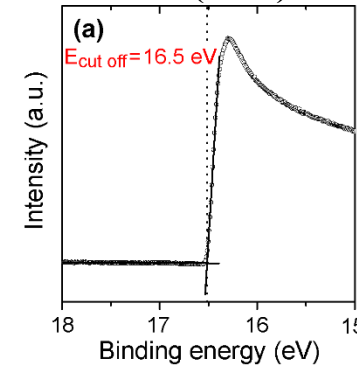
状態密度有効質量 m_{DOS}^* がわかる



デバイスシミュレーションへの応用: SnO TFT



Parameters	Values
Band gap of SnO	0.7 eV
Ionisation potential of SnO	5.8 eV
VB DOS effective mass in SnO	2.05 m_e
Hole mobility in SnO at RT	2.4 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Hole density in SnO at RT	$2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Activation energy of hole density in SnO	45 meV
Gate insulator (a-Al ₂ O _x) thickness	210 nm
Relative permittivity of a-Al ₂ O _x	10
Relative permittivity of YSZ	27
Relative permittivity of SnO	15
Channel dimension (L/W)	50/300 nm



バンド有効質量と実測される有効質量

バンド有効質量: 電子が動いてもバンド構造に影響しない (Rigid bandモデル)

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

バンドギャップに比例する傾向

$k \cdot p$ 摂動理論 $\frac{m}{m^*} = 1 + \frac{2P^2}{m} \frac{1}{E_g}$

キャリア有効質量: 電子が動くと格子イオンと相互作用して重くなる

$$\mu = \frac{e\tau}{m_e^*}$$

Frölich ポーラロンモデル *H. Frolich: Adv. Phys. 1954, 3, p. 325.*

$$m^* = m_0^* (1 + \alpha/6 + 0.0236\alpha^2 \dots)$$

結合定数 (Fröhlich coupling constant) $\alpha = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\hbar^2} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar\omega}} \left(\frac{1}{\epsilon_{r\infty} - \epsilon_{rs}} \right)$

$$\alpha = 0.068 \text{ (GaAs)}, 3.77 \text{ (SrTiO}_3\text{)}$$

Hall効果など

状態密度有効質量: m_e^* の異方性、多重度 M を考慮

$$D(E) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\sqrt{E - E_C}}{\hbar^3} M m_e^{3/2} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\sqrt{E - E_C}}{\hbar^3} m_{dos}^{3/2}$$

有効状態密度
熱電係数など

内 容

1. 密度汎関数理論	3章
2. (バンド構造図の読み方) 有効質量	6~8章 8章
3. 状態密度 波動関数の可視化	9章 10章
4. 輸送特性	
5. 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) 汎関数の選択	付録3a 11章 12章
6. 光学スペクトル	13章
7. 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)	14章 15章 15~16章
8. 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)

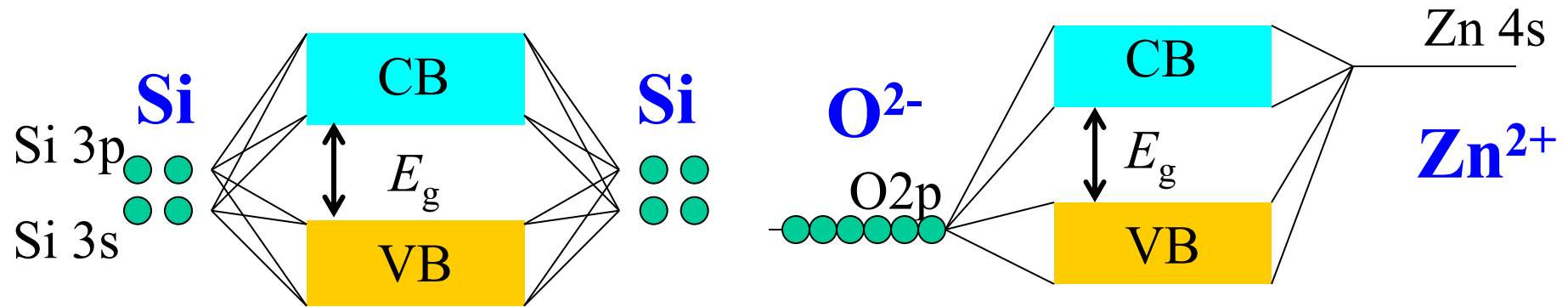
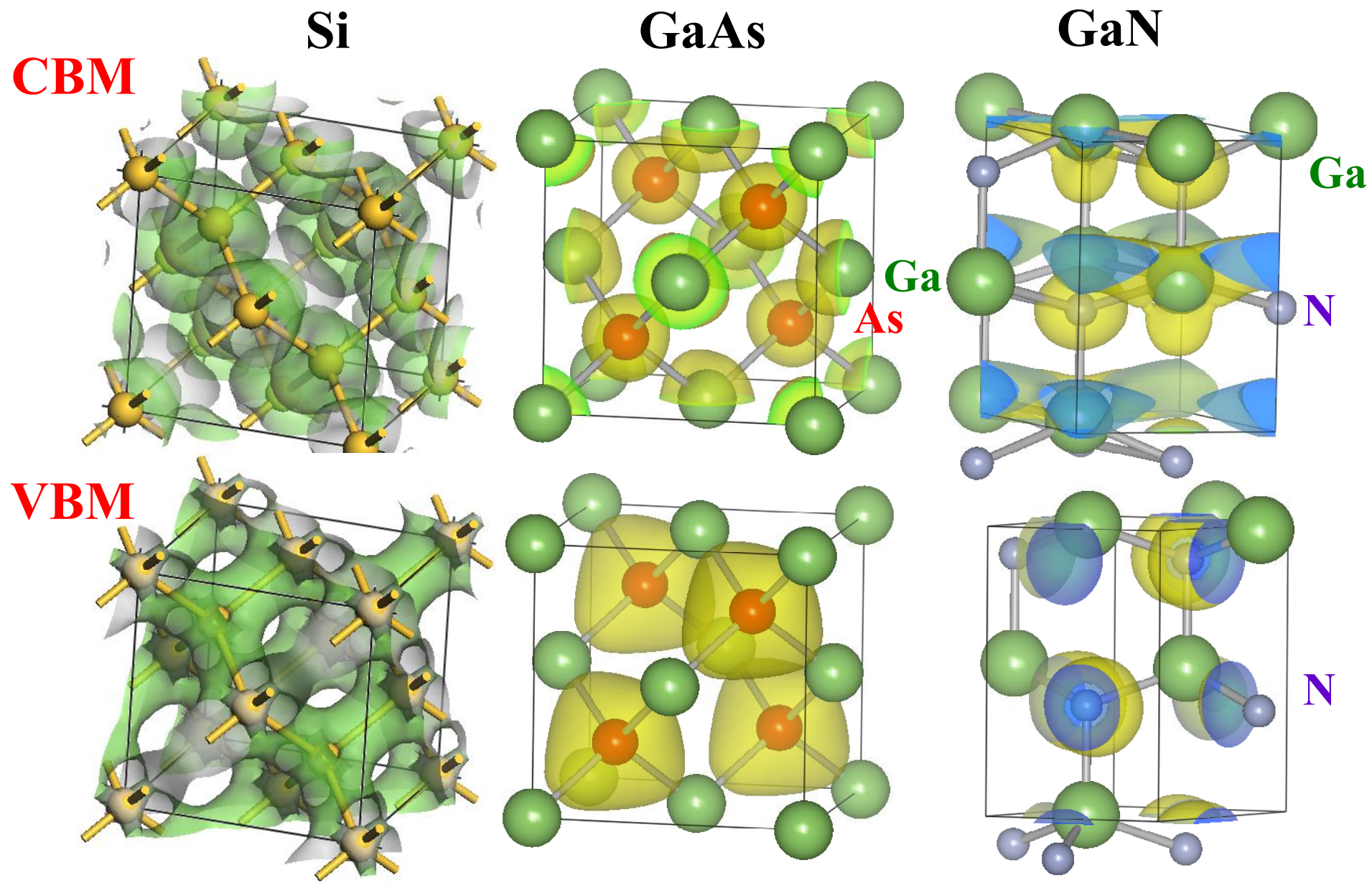


図10-1 波動関数 (電子密度) VASP,PBE96



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」

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)

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

$v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ の形がわからない

=> いろいろな近似でいろいろな $v_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ 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

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

非局所: r 点 以外の情報も考慮する $\Rightarrow \rho(r)$ の勾配 (微分) で取り入れる

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

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} - b \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6bx_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} dv + E_X^{NL}$$

$$x_{\sigma} = |\nabla \rho_{\sigma}| / \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}$$

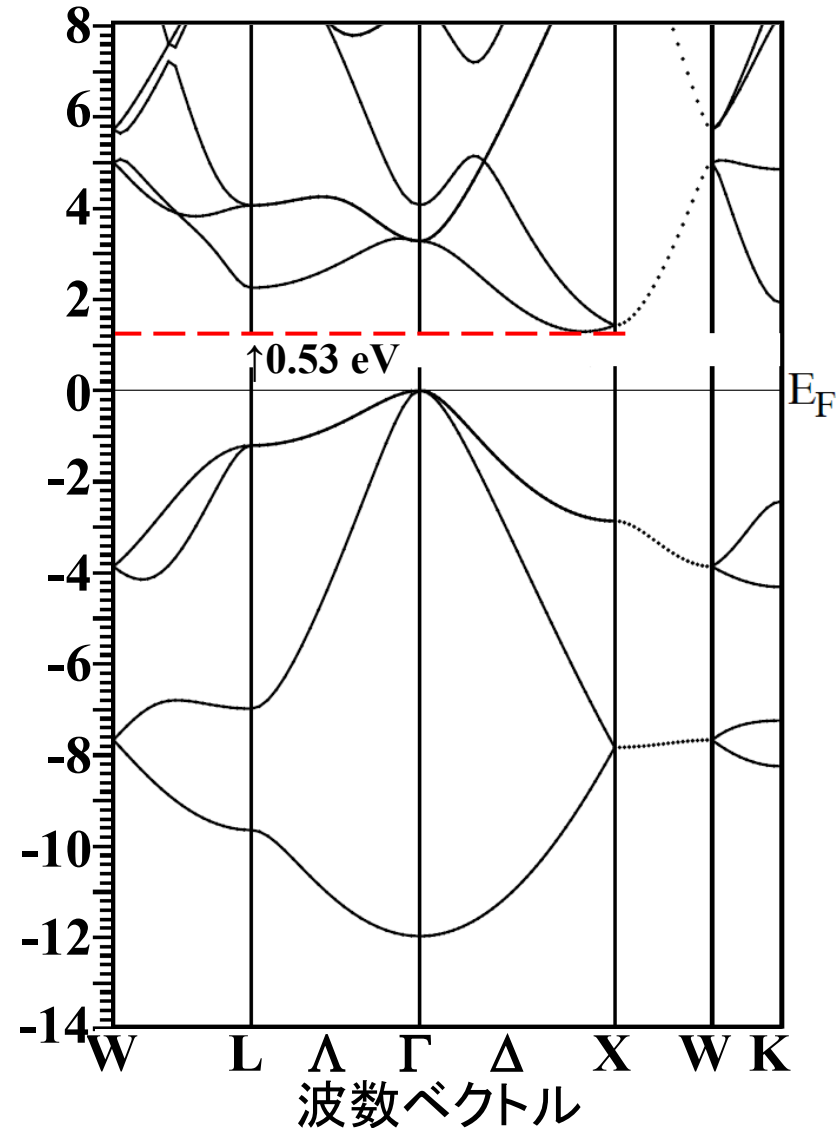
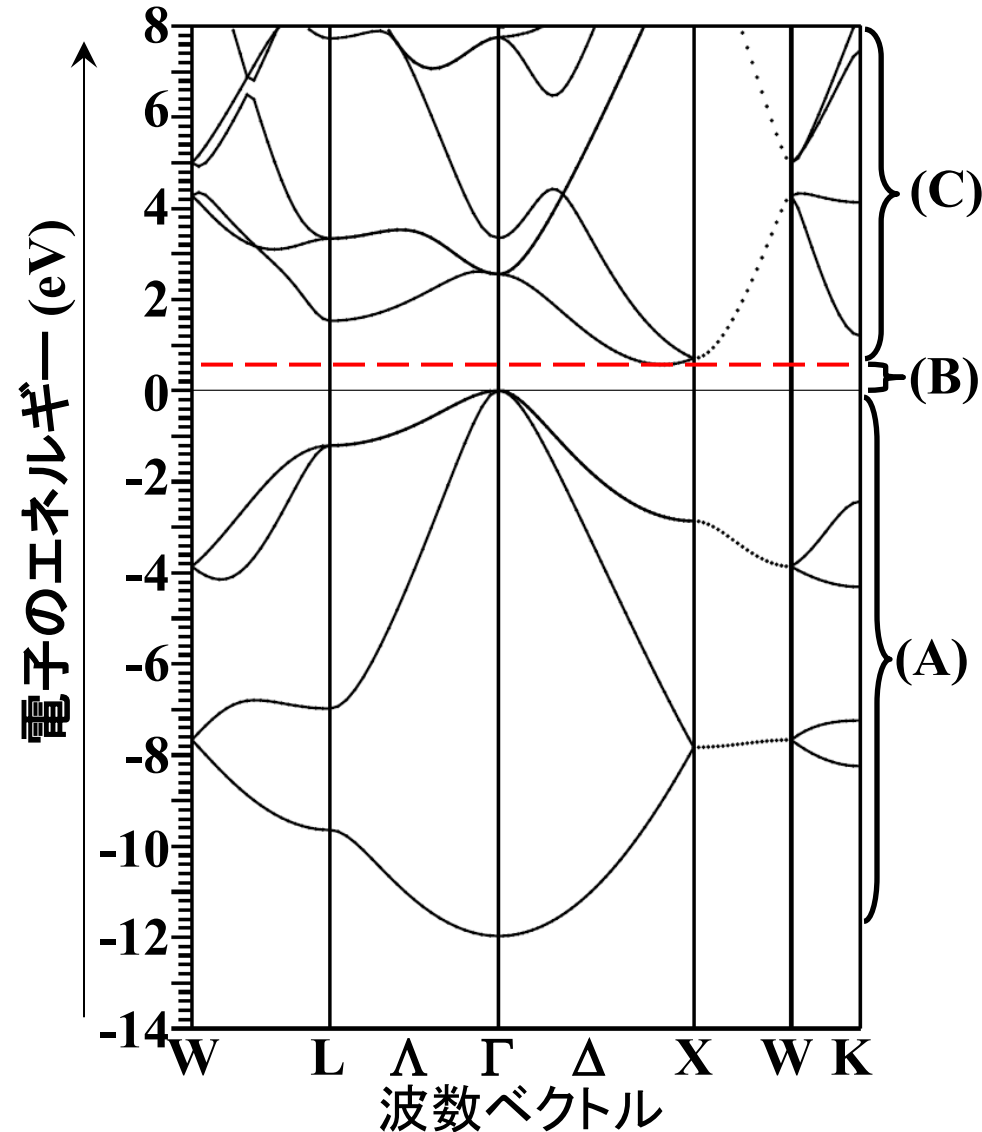
meta-GGA: 運動エネルギー密度 $\tau_{\sigma} = \sum_{occ} |\nabla \phi_{i,\sigma}|^2$ などを取り込む

$$\text{modified Becke-Johnson (mBJ): } v_x^{\text{MBJ}}(\mathbf{r}) = cv_x^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{\tau(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}}$$

Exact exchange: Hartree-Fock 交換相互作用

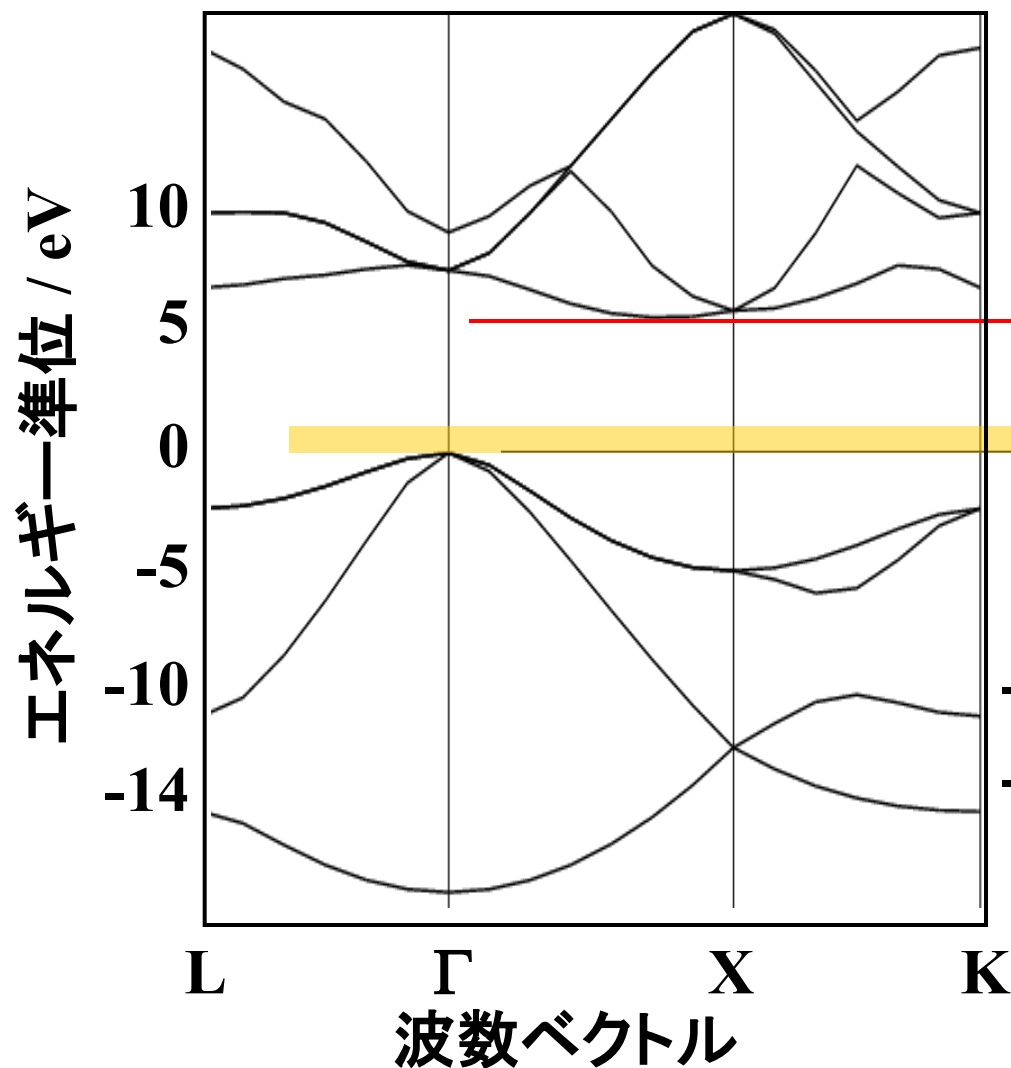
11章, 図6-1 バンドギャップ問題

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

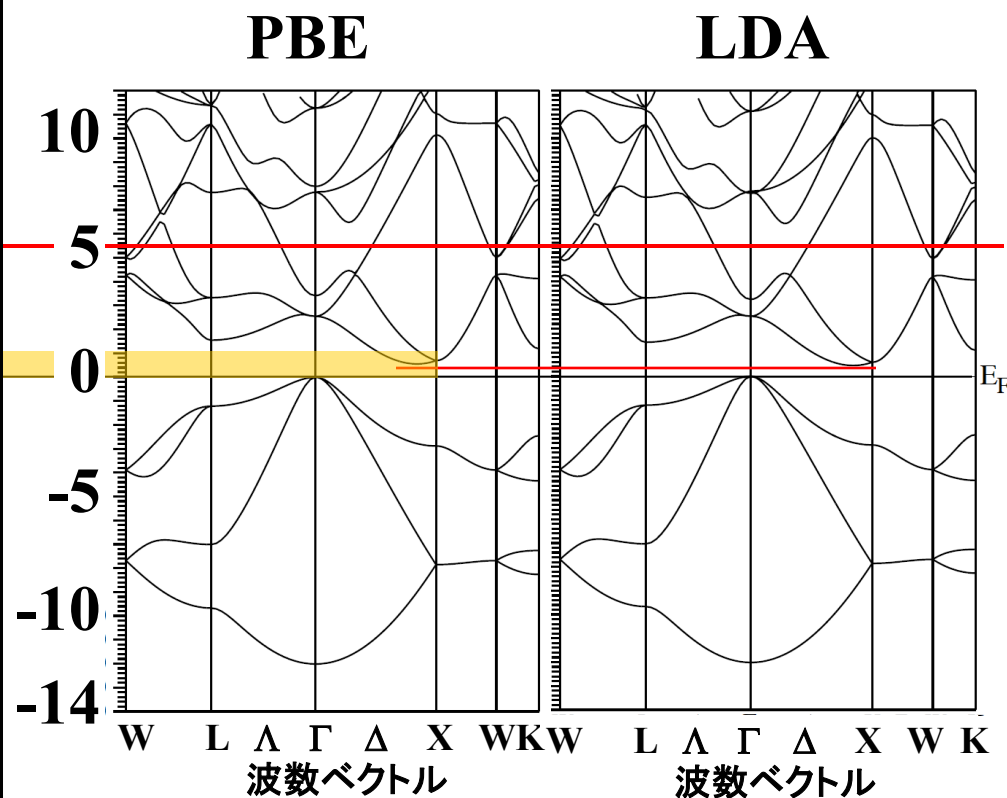


11. バンドギャップ問題: HF近似とDFT

HF近似 (CRYSTAL06, 3(6)-21G)



DFT (WIEN2k)



p. 219/21

10. よりもっともらしいバンドギャップの計算

— beyond DFT —

- (i) 配置間相互作用 (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**混成汎関数 (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) Modified Becke-Johnson (meta-GGA)
- (v) **GW近似** (準粒子近似)

11. 混成汎関数: PBE0, HSE03/06

PBE0混成汎関数

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

混合パラメータ $a = 1/4$

HSE混成汎関数

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

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)

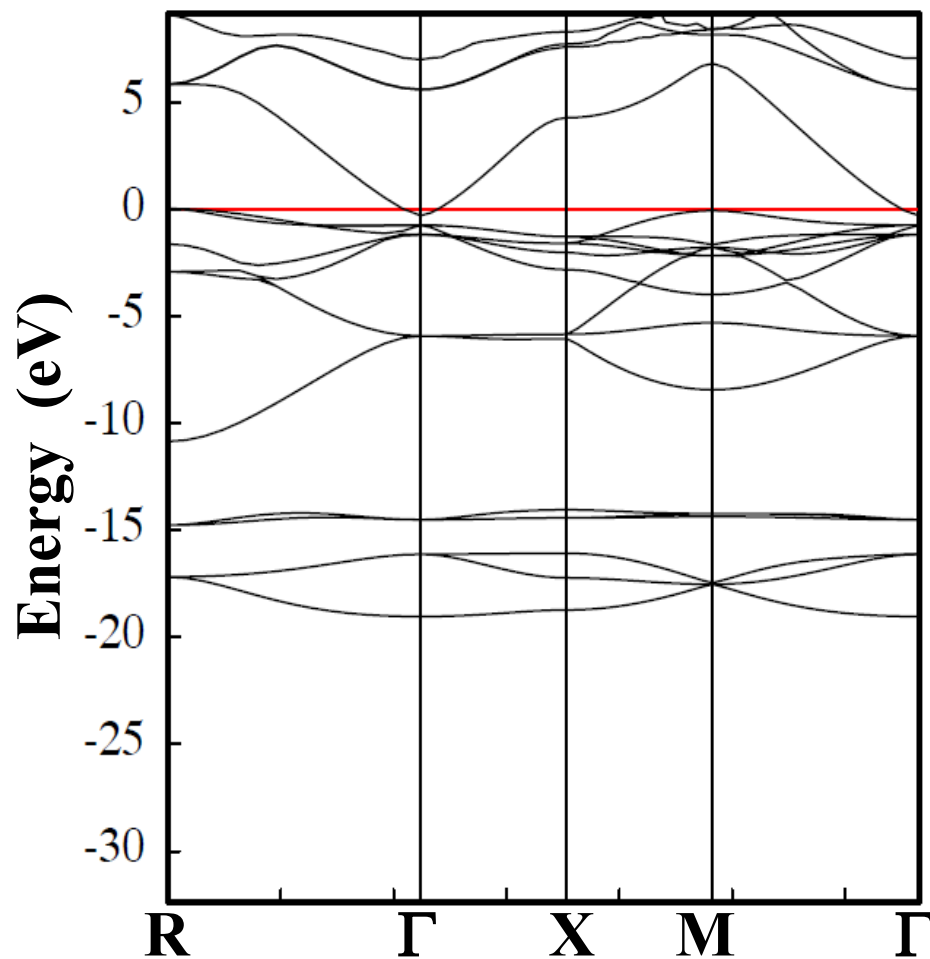
$\omega = 0.15 \times 2^{1/3} = 0.189$ (PBE part)

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

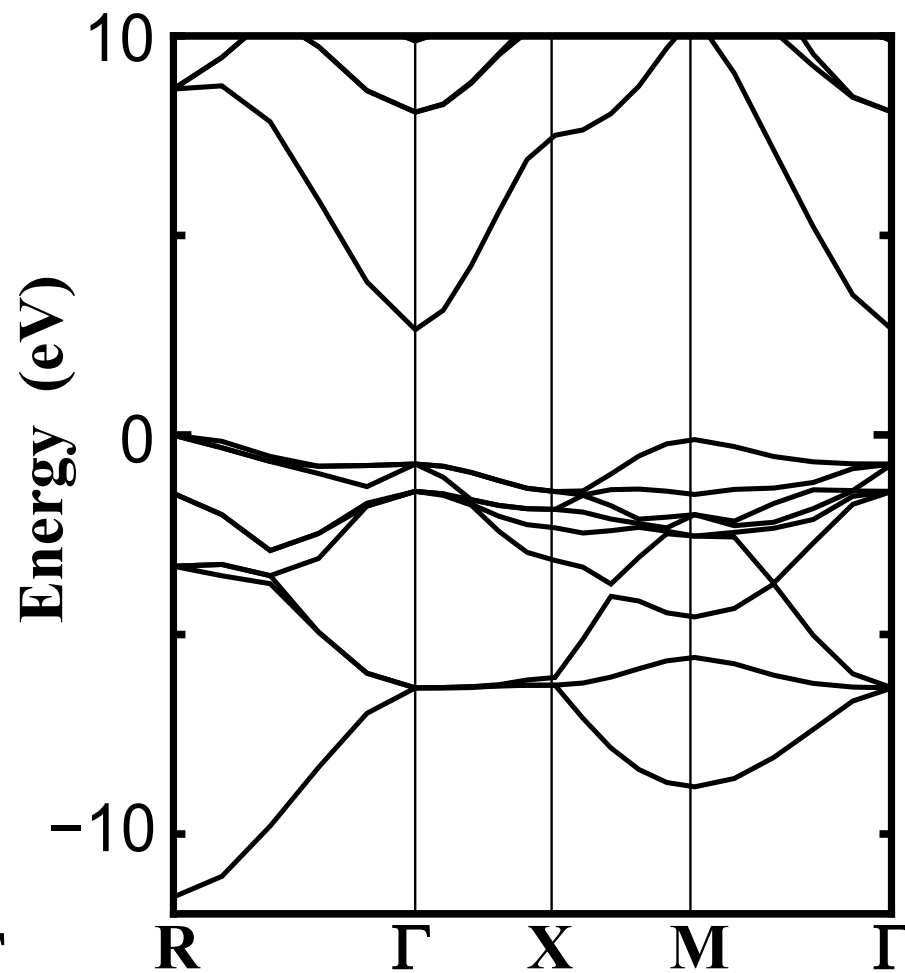
立方晶SrGeO₃のバンド構造

GGA (GGA PBE)



バンドギャップが負になってしまう

混成汎関数 (PBE0)



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」。

11. $+U$ 近似: LaOMnP, AFM, $U - J = 0-4$ eV

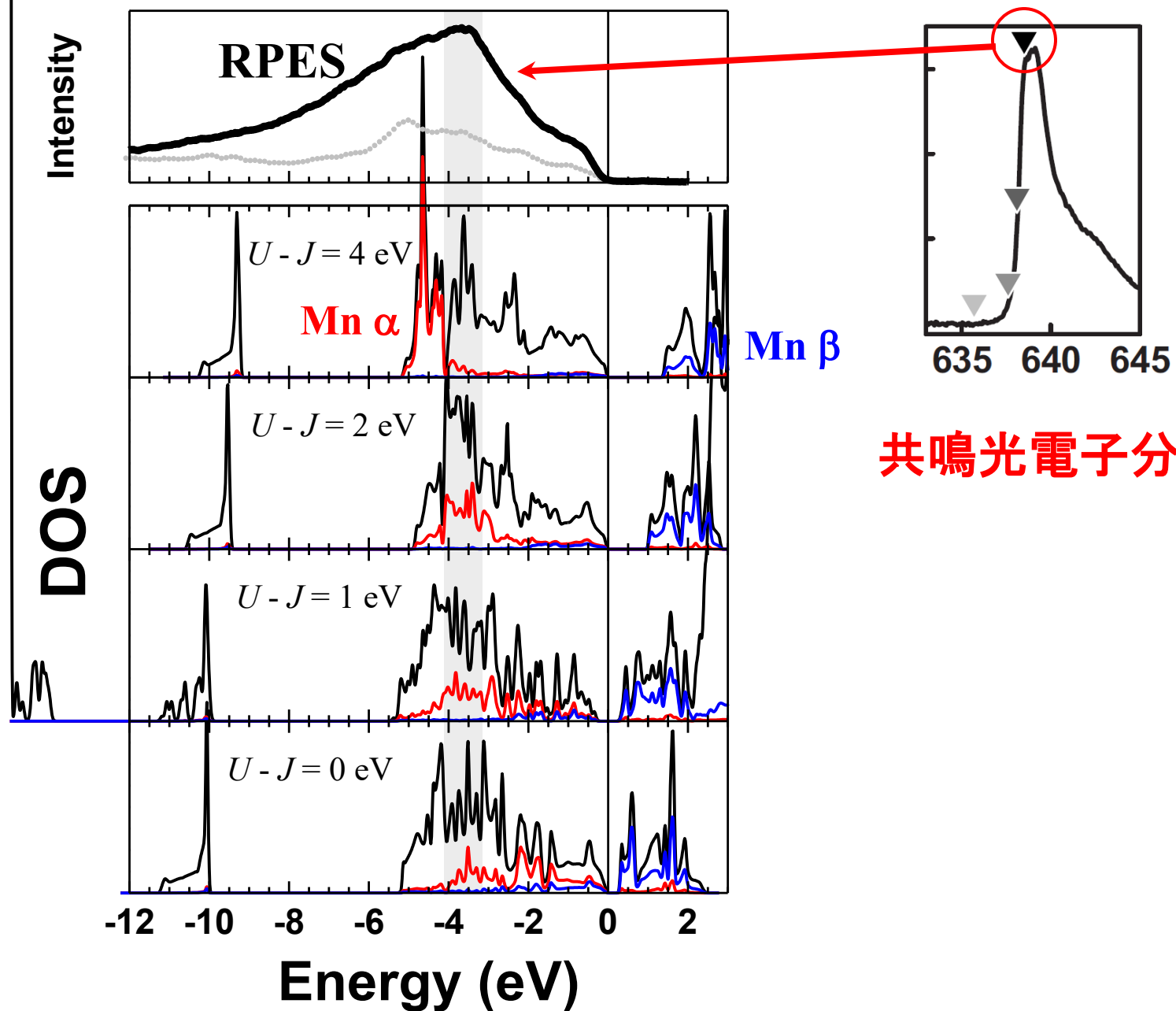


図11-1(B) 汎関数, U の効果: ZnO

VASP

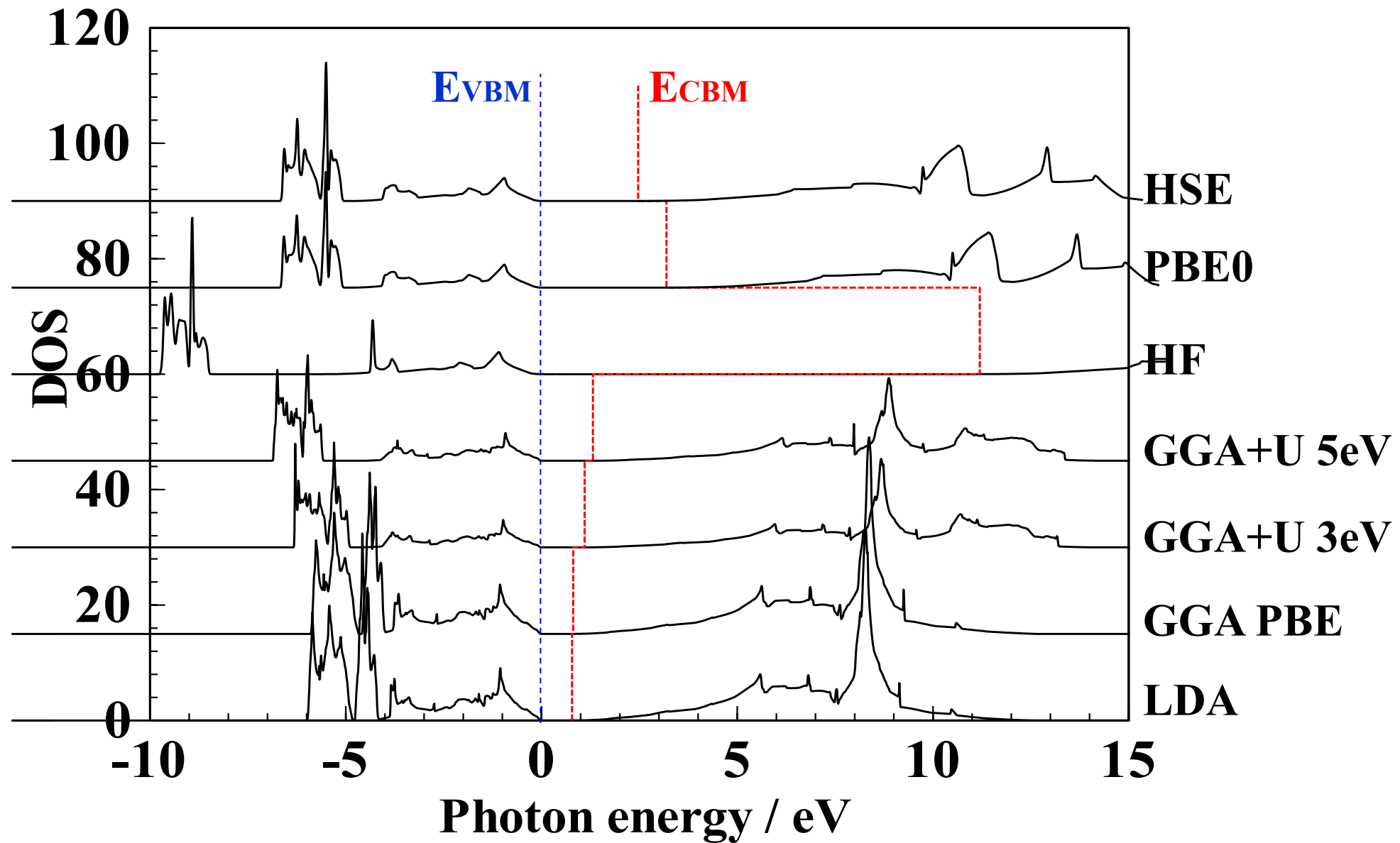


図11-1(A) 汎関数とバンドギャップの計算値

VASP

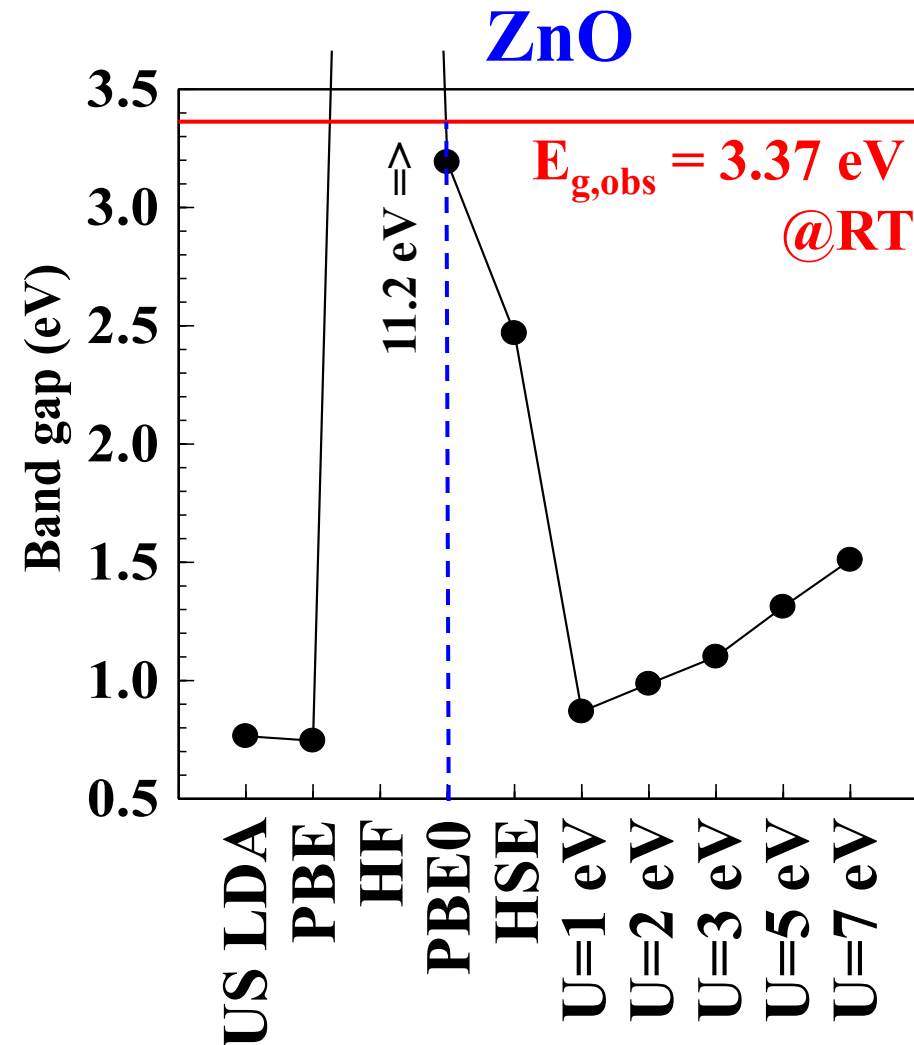
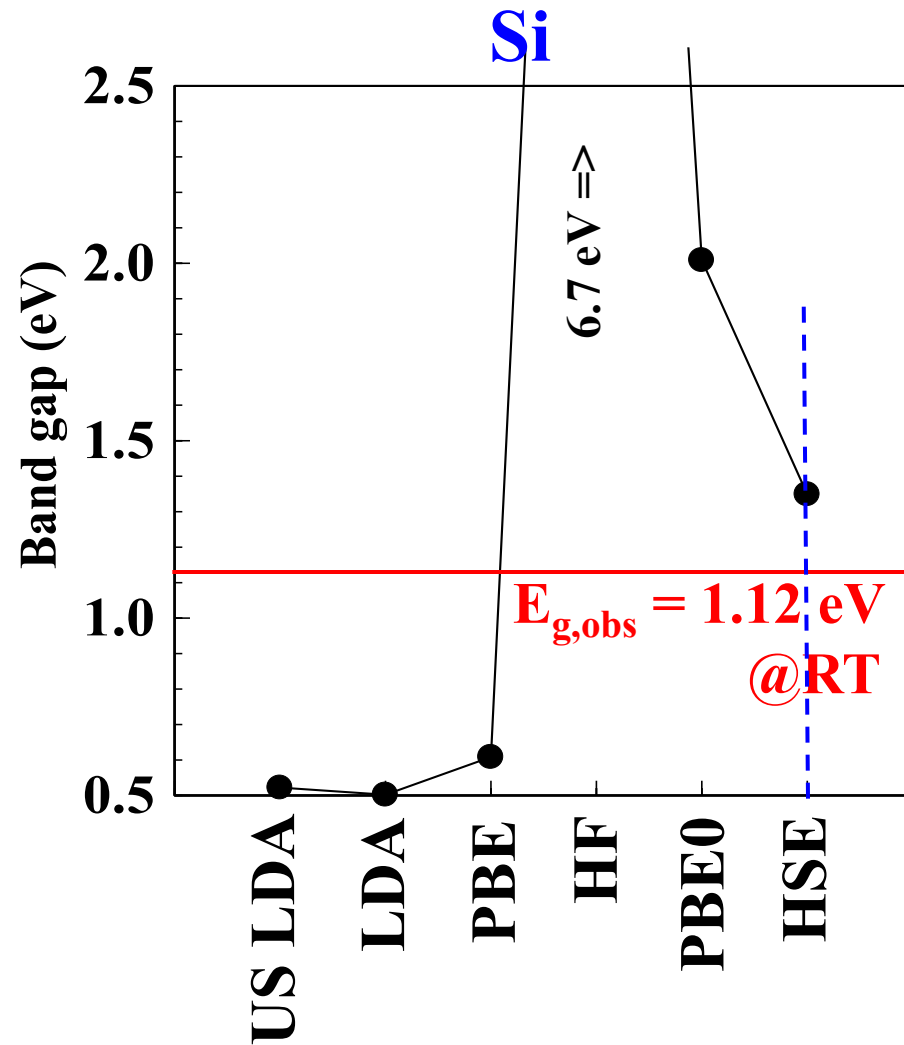


図12-1 VASPの汎関数の比較 (青線は室温実測値)

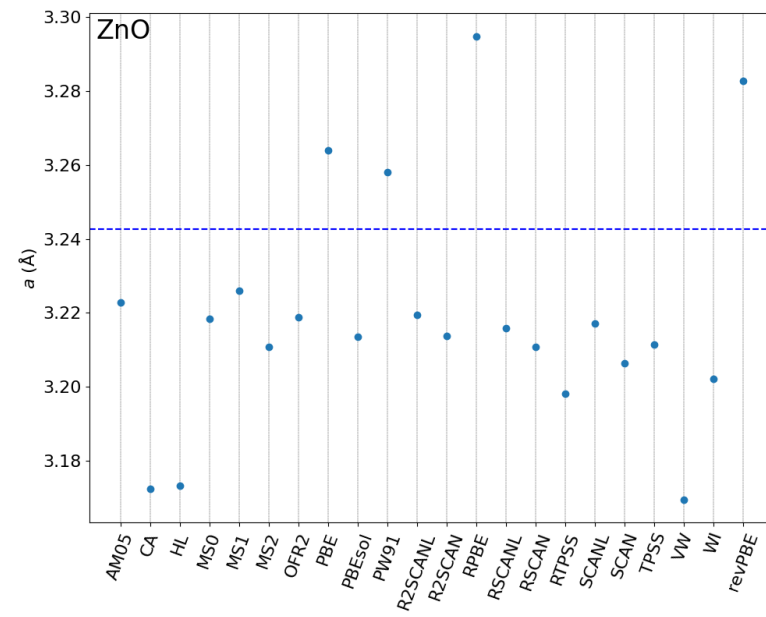
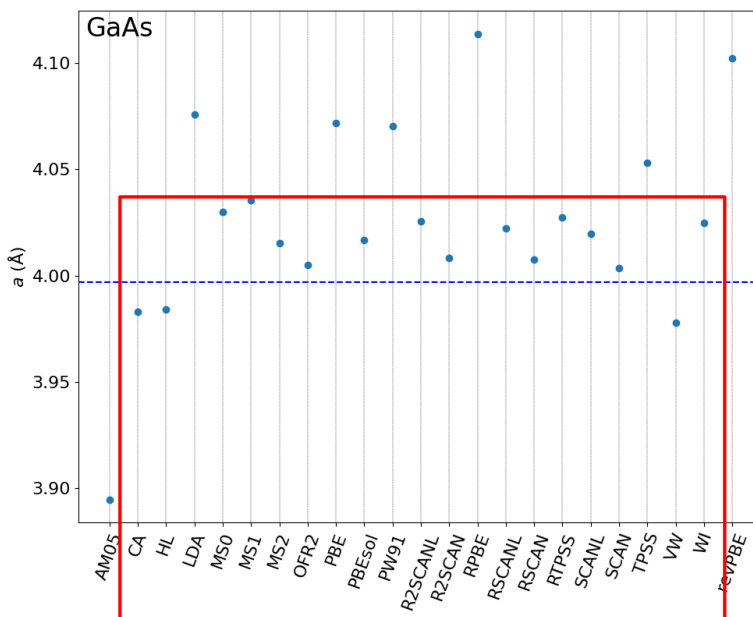
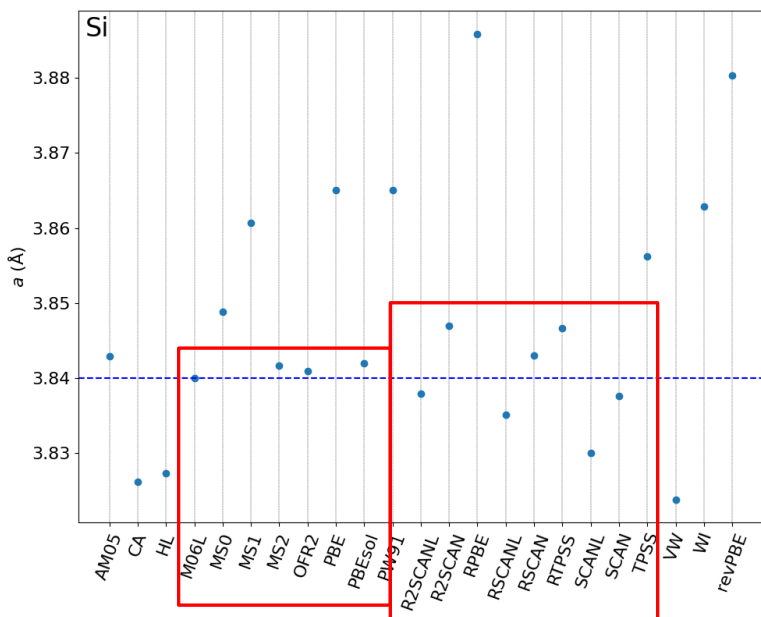
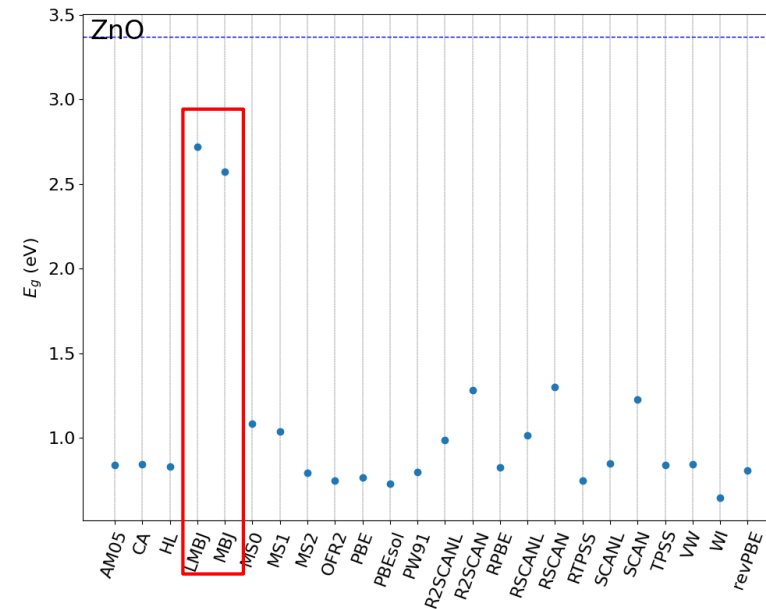
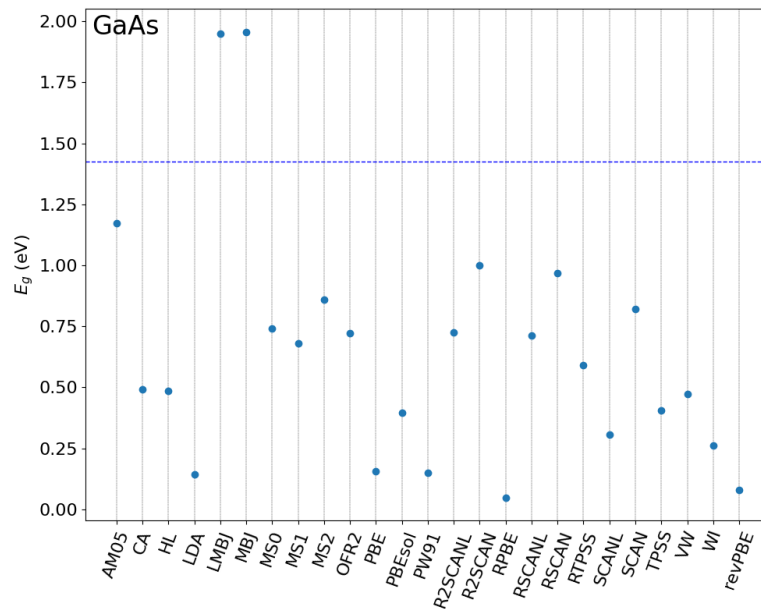
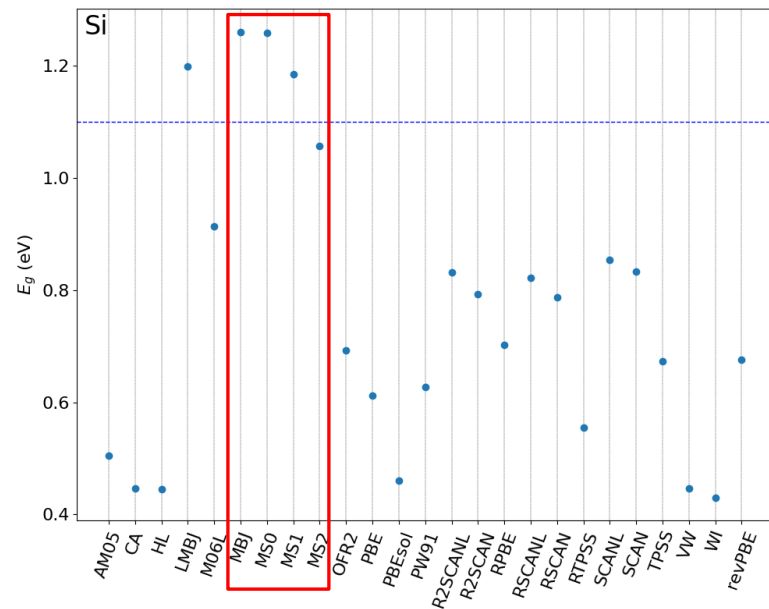


図12-1 VASPの汎関数の比較 (青線は室温実測値)

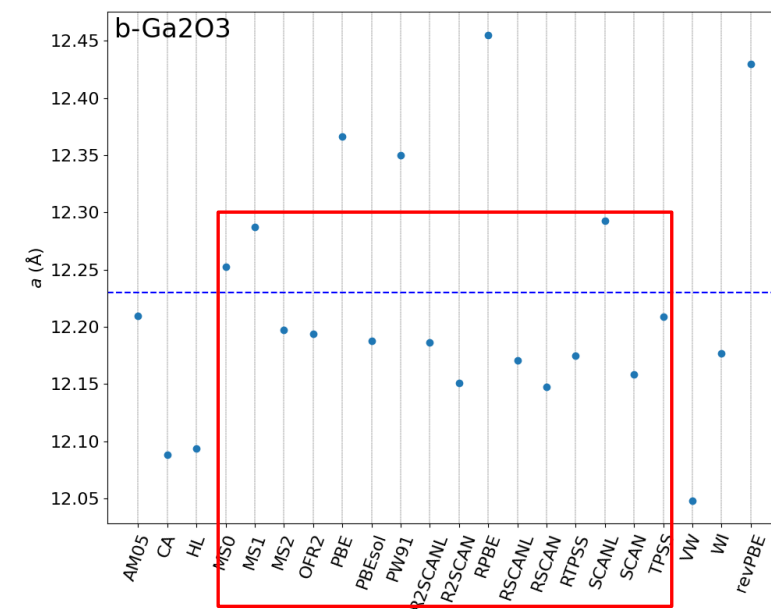
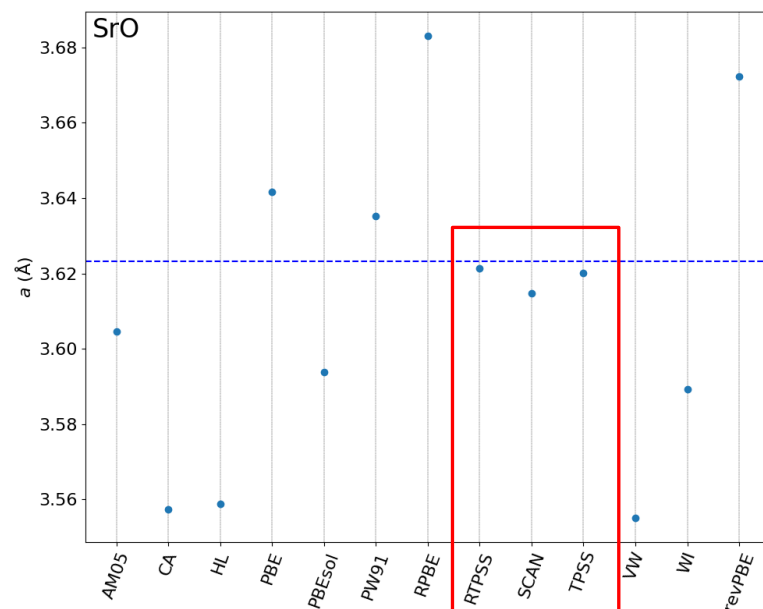
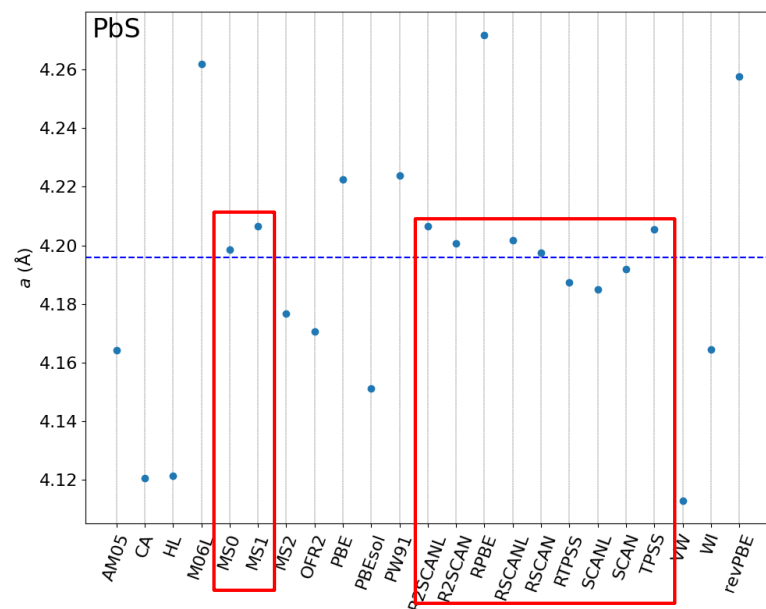
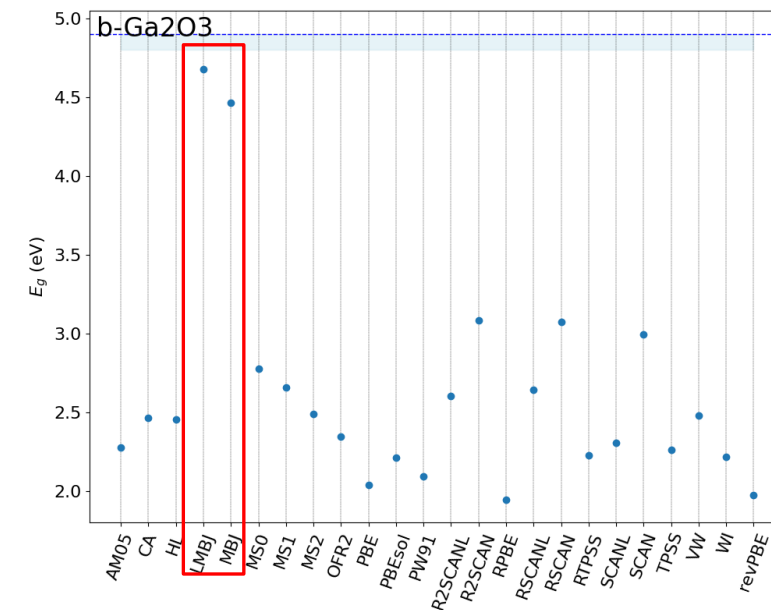
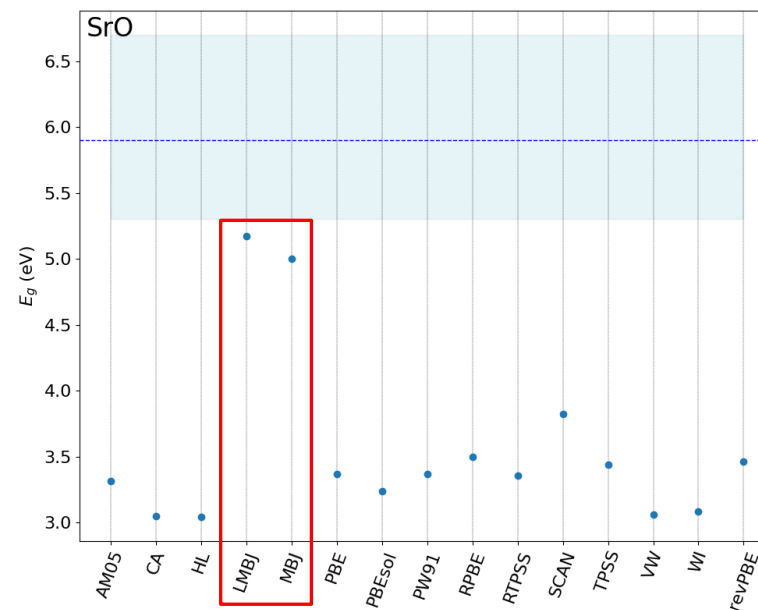
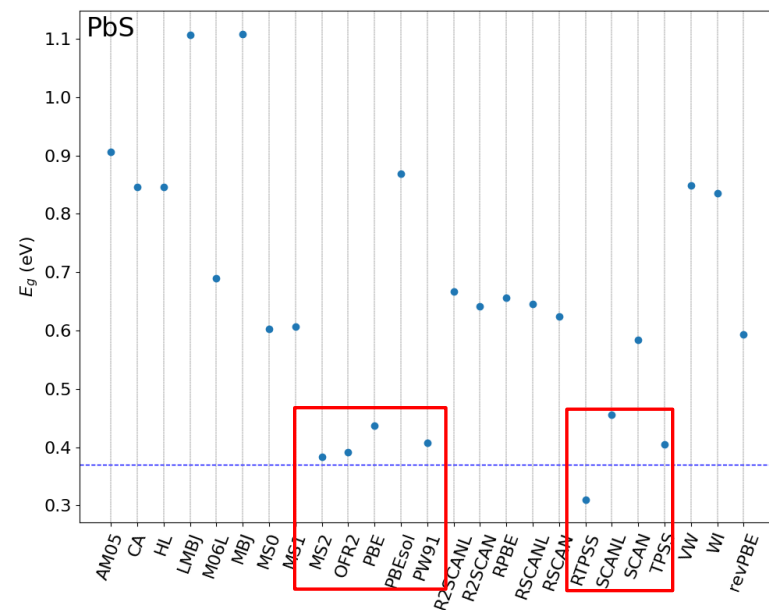


表12-1 汎関数の効果: ZnO

ZnO, VASP6, PREC=High, k mesh = 7 x 7 x 4

VASP GGA tag	Functional	a	c	z	$\Delta a(\%)$	$\Delta c(\%)$
	exp (300 K) ICSD29272	3.2427	5.1948	0.3826		
PE	PBE	3.2876	5.2821	0.38163	1.38	1.68
PS	PBEsol	3.2419	5.1933	0.38163	-0.03	-0.03
RE	revPBE	3.2880	5.2812	0.38155	1.40	1.66
RP	RPBE	3.3268	5.3700	0.38158	2.59	3.37
AM	AM05	3.2551	5.2236	0.38202	0.38	0.55
91	PW91	3.2828	5.2757	0.38162	1.24	1.56
B3	B3LYP	3.2723	5.2624	0.38179	0.91	1.30
R2SCAN	r ² SCAN	3.21368	5.14125	0.38243	-0.89	-1.03

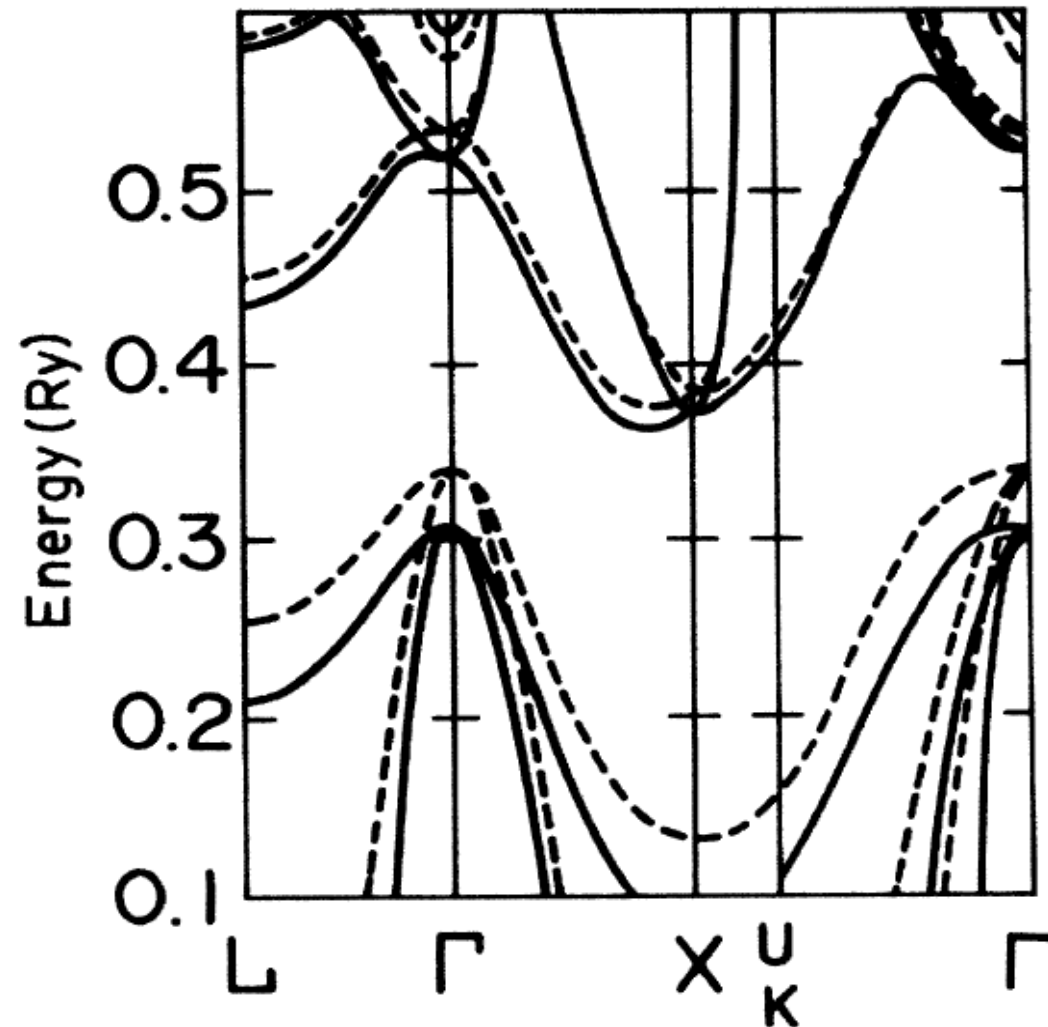
バンドギャップ問題の起源

1. DFTが基底状態に関する理論であるため
2. 伝導帯に電子がないハミルトニアンで計算しているため
電子配置による電子相関を無視
光学バンドギャップと電荷移動ギャップの違い
3. DFTでは自分自身に対する電子-電子相互作用を
キャンセルできていないため
自己相互作用 (Self interaction)
占有率 $> 1/2$ の場合エネルギー準位を浅く評価
占有率 $< 1/2$ の場合エネルギー準位を深く評価

自己相互作用補正 (SIC)

Self-interaction correction to the local-density approximation in the calculation of the energy band gaps ...

N. Hamada and S. Ohnishi, Phys. Rev. B 34, 9042 (1986)



実線: SIC-LDA

鎖線: LDA

LDAの誤差は
伝導帯よりも価電子帯の方が大きい

一電子Hartree-Fock方程式

Pauliの排他律: 電子の奇数回の入替えに対する波動関数の反対称性

(一電子) Hartree-Fock方程式

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_l^2 - \sum_m \frac{Z_m}{r_{lm}} + \sum_m \int \frac{\varphi_m^*(\mathbf{r}_m)\varphi_m(\mathbf{r}_m)}{r_{lm}} d\mathbf{r}_m \right\} \varphi_l(\mathbf{r}_l) + V_{Xl}(\mathbf{r}_l) = \varepsilon_l \varphi_l(\mathbf{r}_l)$$

$$V_{Xl}(\mathbf{r}_l) = - \frac{\sum_m \int \frac{\varphi_l^*(\mathbf{r}_l)\varphi_m^*(\mathbf{r}_m)\varphi_m(\mathbf{r}_m)\varphi_l(\mathbf{r}_l)}{r_{lm}} d\mathbf{r}_m}{\varphi_l^*(\mathbf{r}_l)\varphi_l(\mathbf{r}_l)}$$

水素原子の場合:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \underbrace{\int \frac{\rho(\mathbf{r}_m)}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_m}_{\text{自己相互作用}} - \underbrace{\int \frac{\rho(\mathbf{r}_m)}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_m}_{\text{交換相互作用}} \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

HF 法では**自己相互作用 (Self-interaction: SI)** は
交換相互作用によって相殺される

一電子密度汎関数方程式: Kohn-Sham方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_{e-e}(\rho(\mathbf{r})) \right\} \varphi(\mathbf{r}) + V_{XC}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

Slater's X α (LDA)

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_m \frac{Z_m}{r_m} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_m)}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_m - 3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho(\mathbf{r}) \right\}^{1/3} \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

水素原子の場合:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_m)}{|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_m - 3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho(\mathbf{r}) \right\}^{1/3} \right\} \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r})$$

DFTでは SI は相殺されず、誤差として残る

図11-4 半導体のバンドギャップの計算値

大橋直樹監修、バンドギャップエンジニアリング ―高効率デバイスへの挑戦―
大場史康、第4章 半導体の物性シミュレーション(シーエムシー出版)
文献61 *M. Marsman et al, J. Phys.:Condens. Matter, 20, 064201 (2008)*

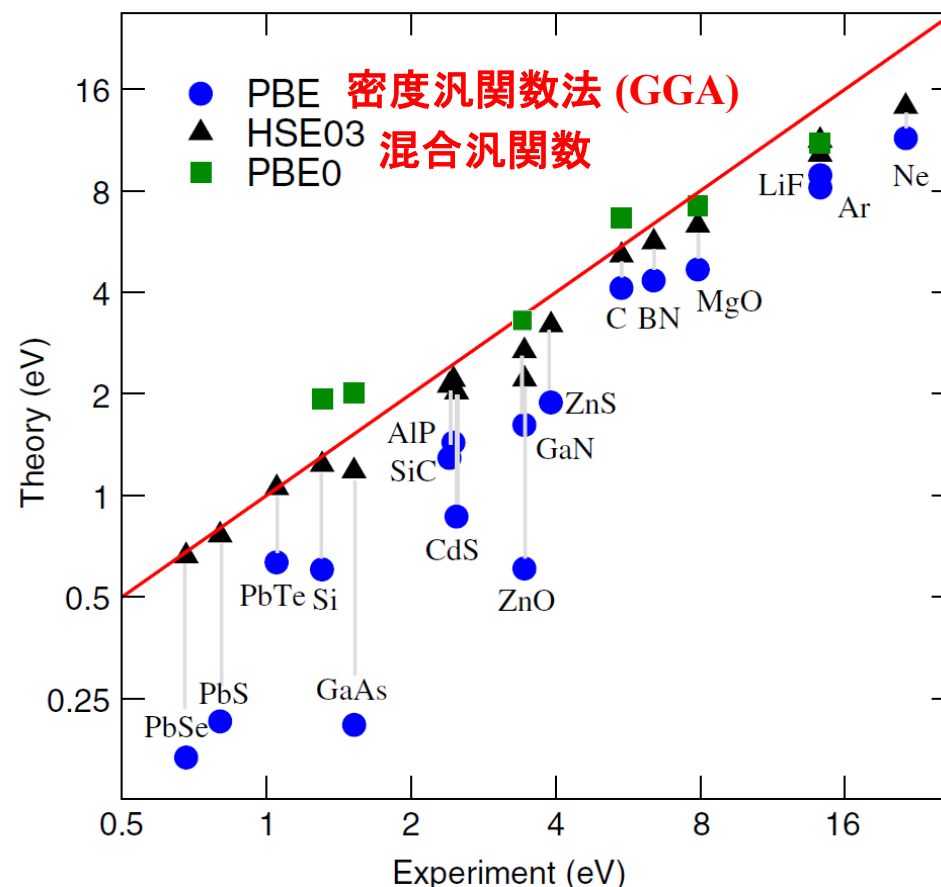
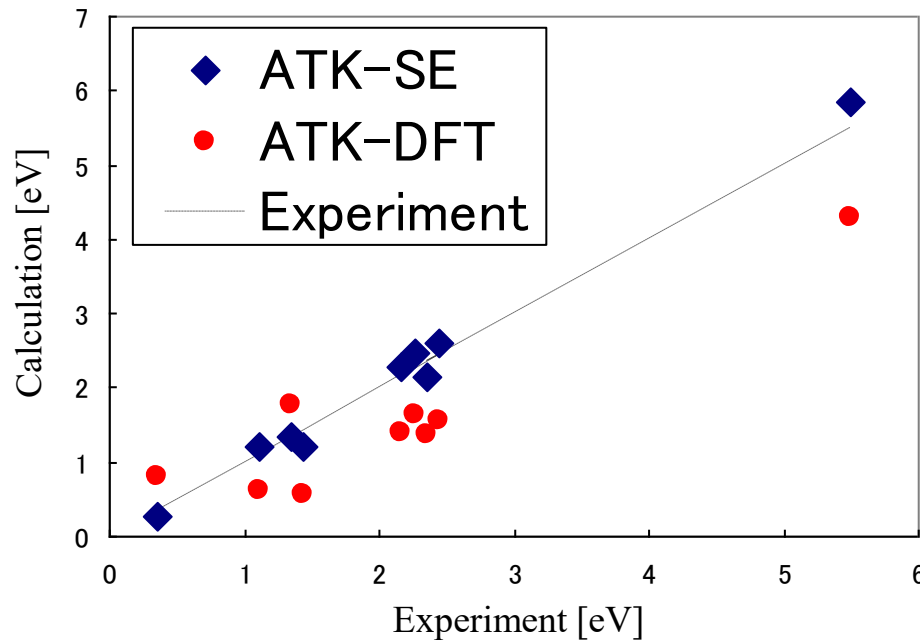


図1 様々な近似により計算された半導体および絶縁体のバンドギャップ²¹⁾。実験値との対応を明確にするため、横軸を実験値、縦軸を計算値としてプロットしている。

半経験法(ATK-SE)による 高精度バンドギャップ計算

<https://www.synopsys.com/silicon/quantumatk.html>



	ATK-SE [eV]	ATK-DFT [eV]	Experiment [eV]
InAs	0.28	0.80	0.36
Si	1.22	0.63	1.11
InP	1.35	1.78	1.35
GaAs	1.2	0.56	1.43
AlAs	2.27	1.39	2.16
GaP	2.47	1.63	2.26
AlP	2.61	1.56	2.45
SiC	2.15	1.36	2.36
Diamond	5.84	4.29	5.5

図：バンドギャップの計算値と実験値の比較。様々な物質に対して、ATK-SEでは実験値と同等のバンドギャップが得られる。

12. 汎関数の選択に関する神谷のアドバイス

1. まず、あたりをつける / 構造緩和計算

計算の速い DFT を使う

金属: **LDA**

半導体、絶縁体: GGA (**PBEsol**, PBE, revPBE)

PBEsol: 300Kでの実測構造の再現性が高いが、 E_g はPBEより過小評価

2. 電子構造:

- ・ Modified Becke-Johnson (**mBJ**): HSE相当の E_g が出る。エネルギー計算はできない
- ・ 狭バンドギャップ半導体: **HSE** 混成汎関数
- ・ 広バンドギャップ半導体: **PBE0** 混成汎関数

有効質量: BoltzTraP2: FTによるE(k)の内挿（高密度メッシュ化）

輸送特性 (σ/τ 、 μ/τ 、S) に対応した有効質量

3. フォノン計算: VASP、phonopy、ALAMODE

PBEsol (300Kの格子定数に近づけたいとき

metaGGA r^2 SCANなども選択肢?)

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]

metaGGA:

SCAN系: (r²SCAN) [J.W. Furness, A.D. Kaplan, J. Ning, J.P. Perdew, and J. Sun, J. Phys. Chem. Lett. **11** (2020) 8208]

内 容

1. 密度汎関数理論	3章
2. (バンド構造図の読み方) 有効質量	6~8章 8章
3. 状態密度 波動関数の可視化	9章 10章
4. 輸送特性	
5. 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) 汎関数の選択	付録3a 11章 12章
6. 光学スペクトル	13章
7. 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)	14章 15章 15~16章
8. その他(付録)	

13. 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

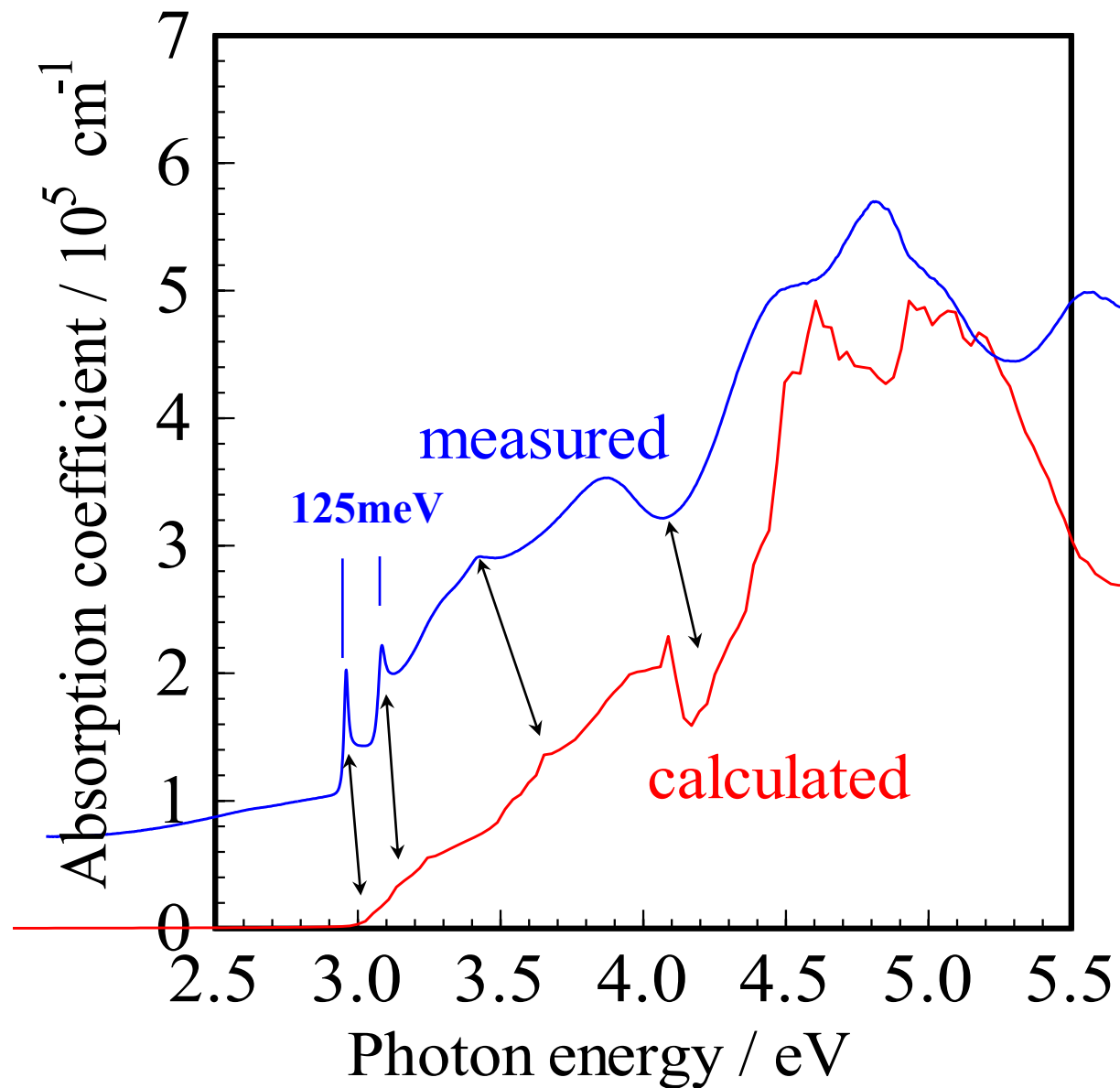
$$\begin{aligned} \epsilon_2(\omega) &= \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_j f_j \pi \delta(\omega^2 - \omega_j^2) \\ &= \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_j f_j \frac{\pi}{2\omega} [\delta(\omega - \omega_j) + \delta(\omega + \omega_j)] \end{aligned}$$

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

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

図13-1(B) 光学スペクトル: LaCuOSe

WIEN2k+OPTICS

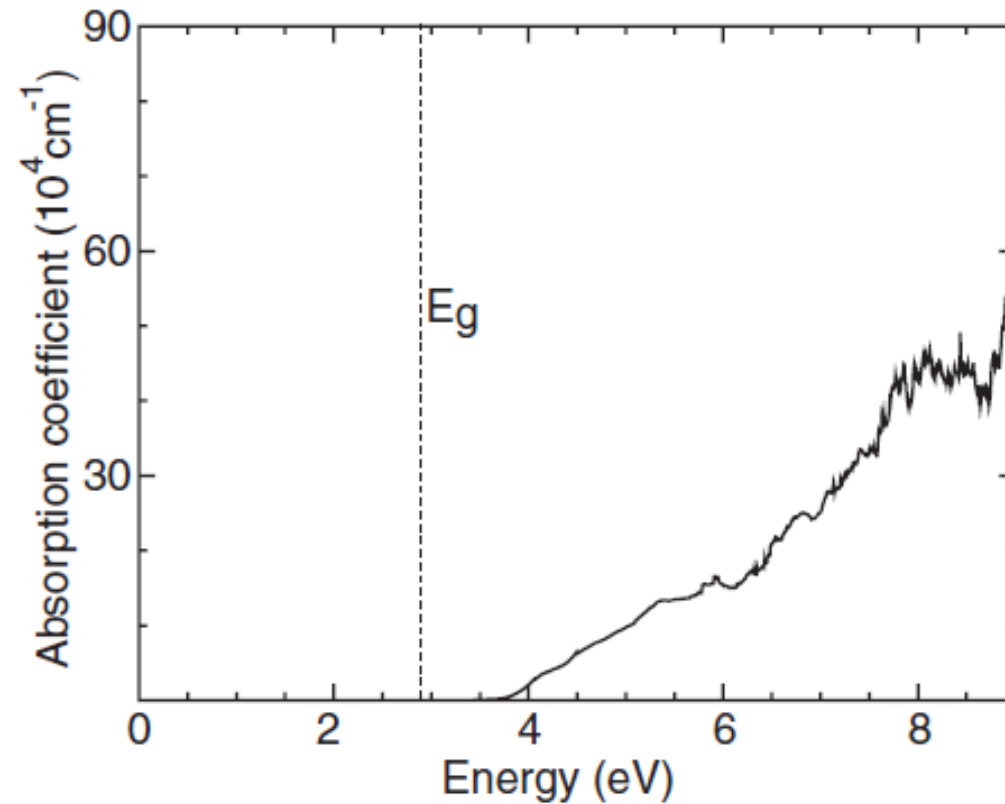
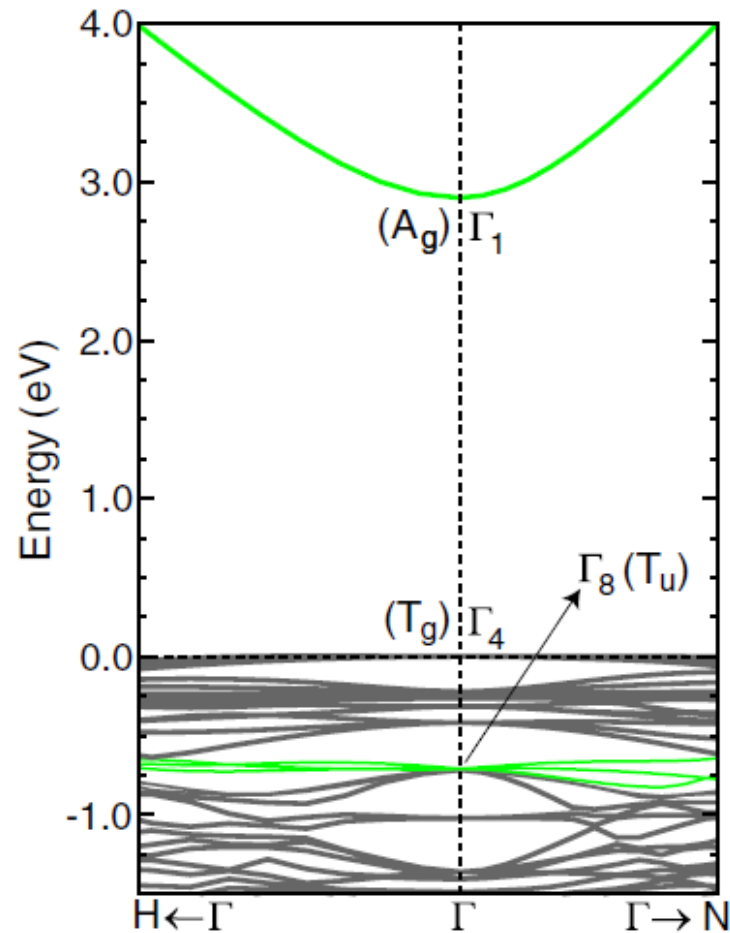


In₂O₃の直接/間接バンドギャップ

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

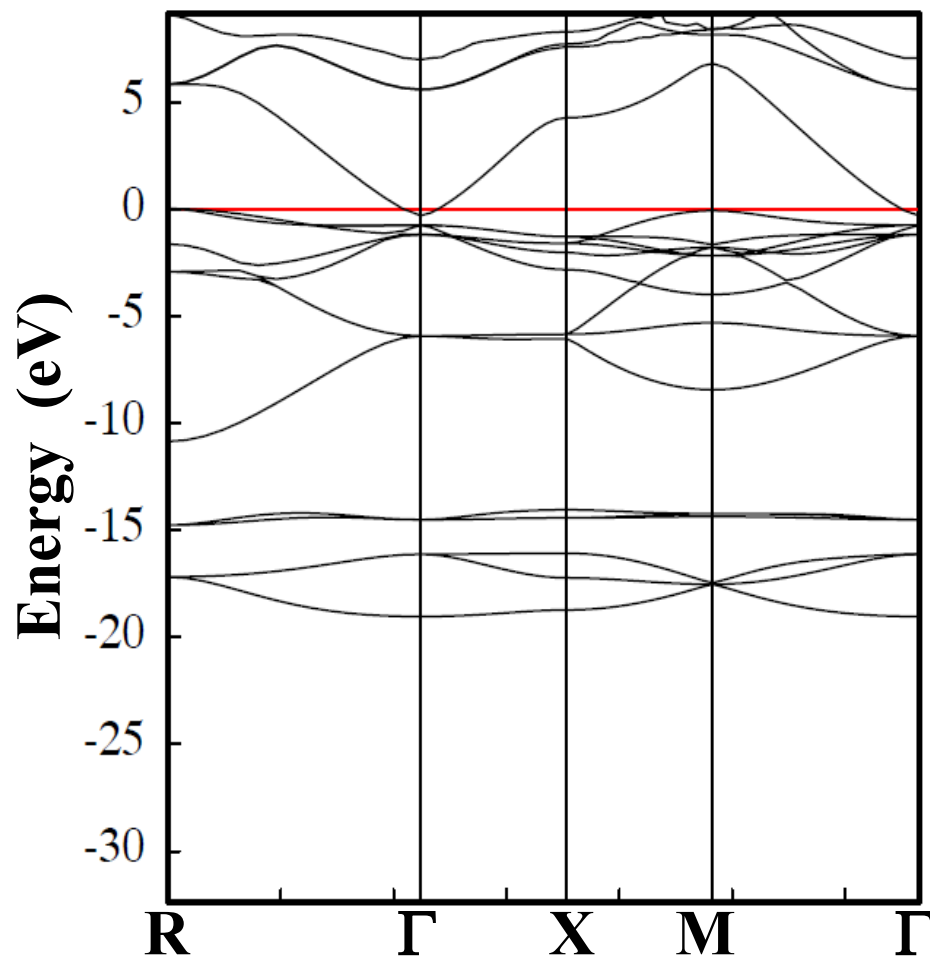


$$E_{\text{ind}} = 2.89 \text{ eV}$$

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

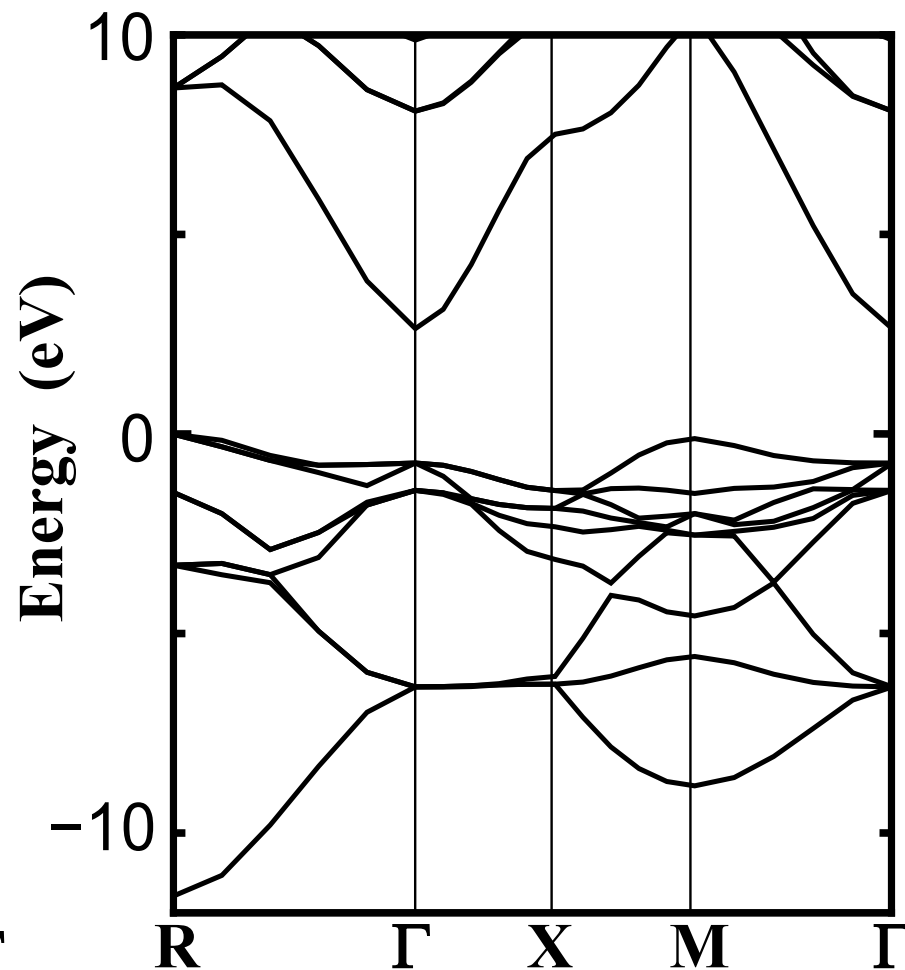
立方晶SrGeO₃のバンド構造

GGA (PBE96)



バンドギャップが負になってしまう

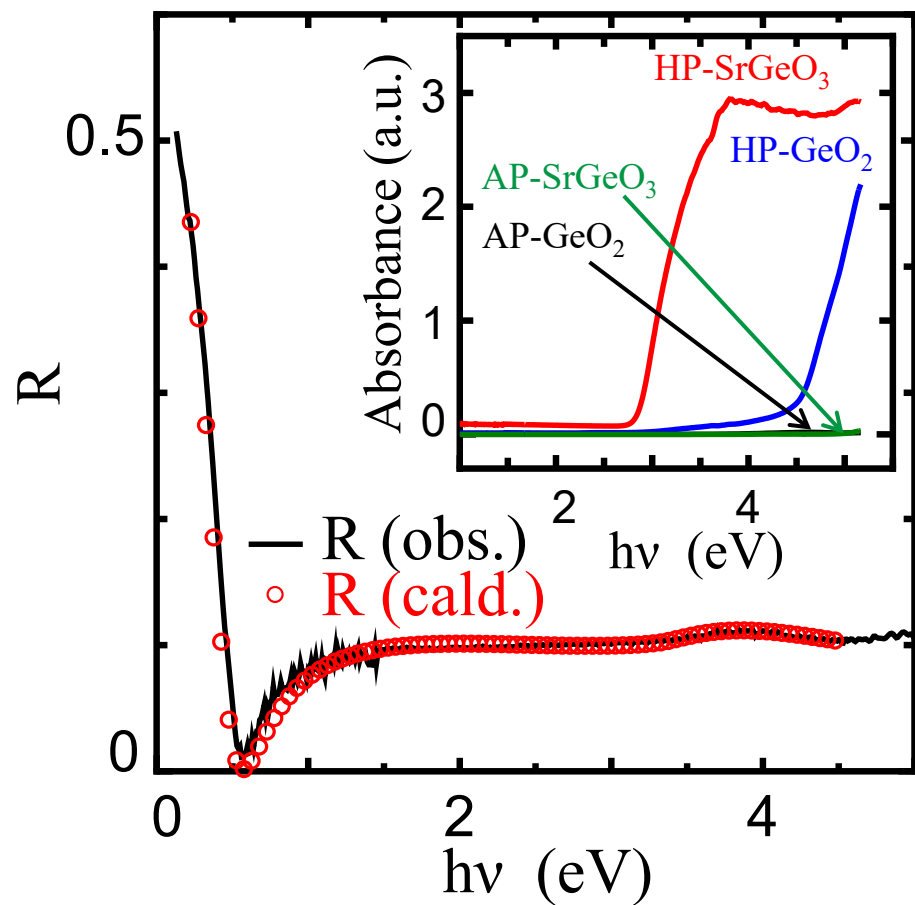
混成汎関数(PBE0)



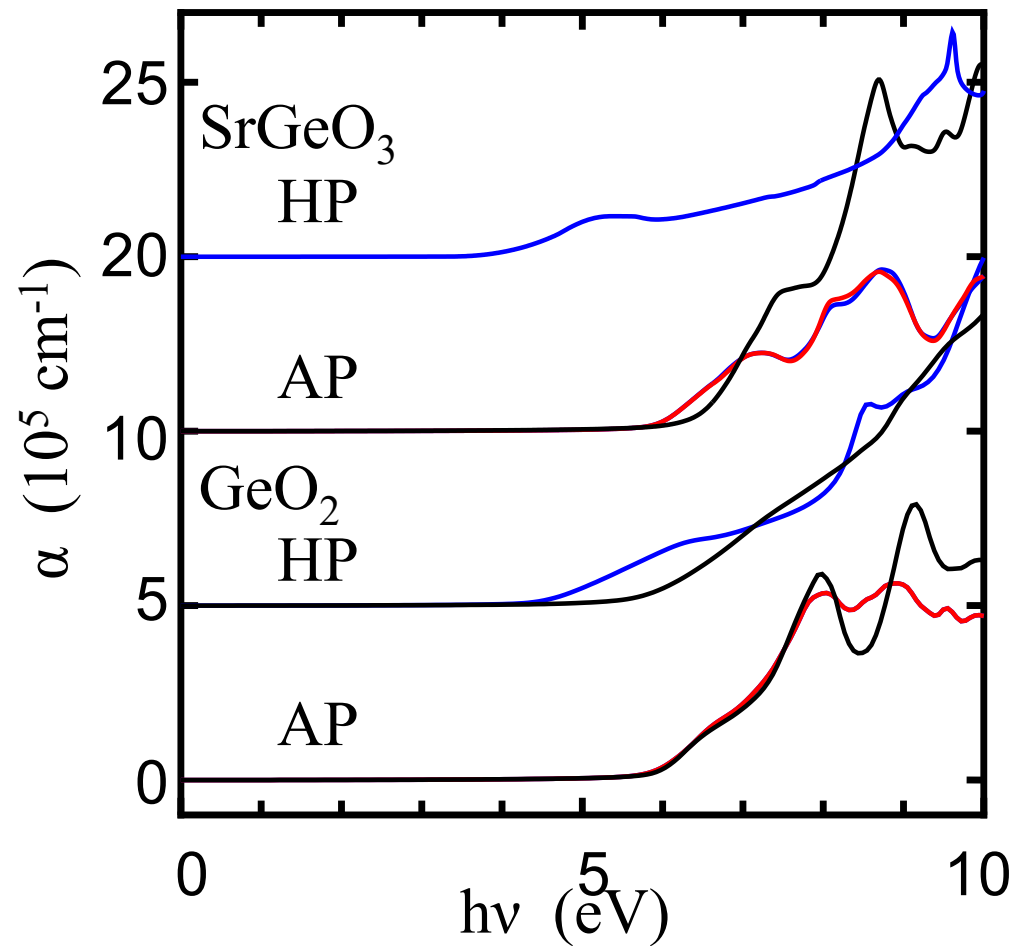
実測値 $E_g \sim 2.7$ eV

Ge酸化物の光学スペクトル

実測



DFT

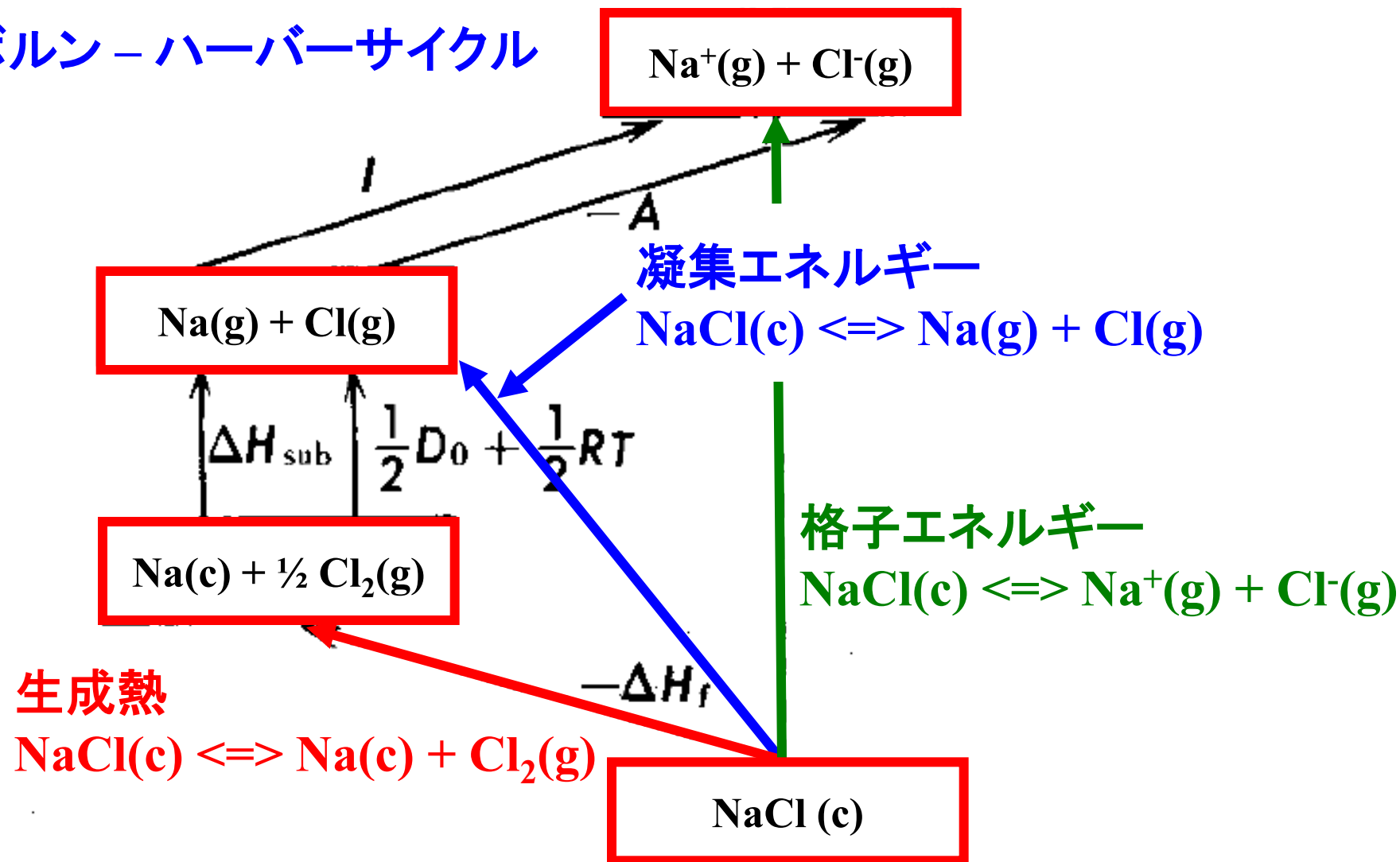


内 容

1. 密度汎関数理論	3章
2. (バンド構造図の読み方) 有効質量	6~8章 8章
3. 状態密度 波動関数の可視化	9章 10章
4. 輸送特性	
5. 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) 汎関数の選択	付録3a 11章 12章
6. 光学スペクトル	13章
7. 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)	14章 15章 15~16章
8. その他(付録)	

14 全エネルギーから...

ボルン–ハーバーサイクル



反応熱、生成エネルギー etc: 反応式を書き、それぞれのエネルギーを計算



$$0 \text{ K}, 0 \text{ atm} \quad : \Delta E = (E(C) + E(D)) - (E(A) + E(B))$$

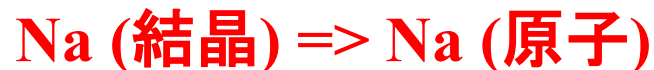
$$0 \text{ K}, \text{有限圧力} \quad : \Delta H = (H(C) + H(D)) - (H(A) + H(B))$$

$$H(a) = E(a) + PV(a)$$

$$\text{有限温度, 有限圧力: } \Delta G = (G(C) + G(D)) - (G(A) + G(B))$$

$$G(a) = E(a) + PV(a) - TS(a)$$

例: Naの昇華熱



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

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

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

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

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

$$\times \text{ 文献値: } 108 \text{ kJ/mol}$$

例12-2: NaClの生成・凝集エネルギー

NaCl (結晶) $\Rightarrow$ Na (結晶) + $\frac{1}{2}$ Cl₂ (気体)

※ 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) $\Rightarrow$ Na(結晶) + $\frac{1}{2}$ Cl₂(分子):
 $-3.7301 \text{ eV/Na} = 359.9 \text{ kJ/mol}$

※ $\frac{1}{2} RT = 1.2 \text{ kJ/mol (300 K)}$ 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

例12-3: Siの凝集エネルギー

Si (結晶) $\Rightarrow$ 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

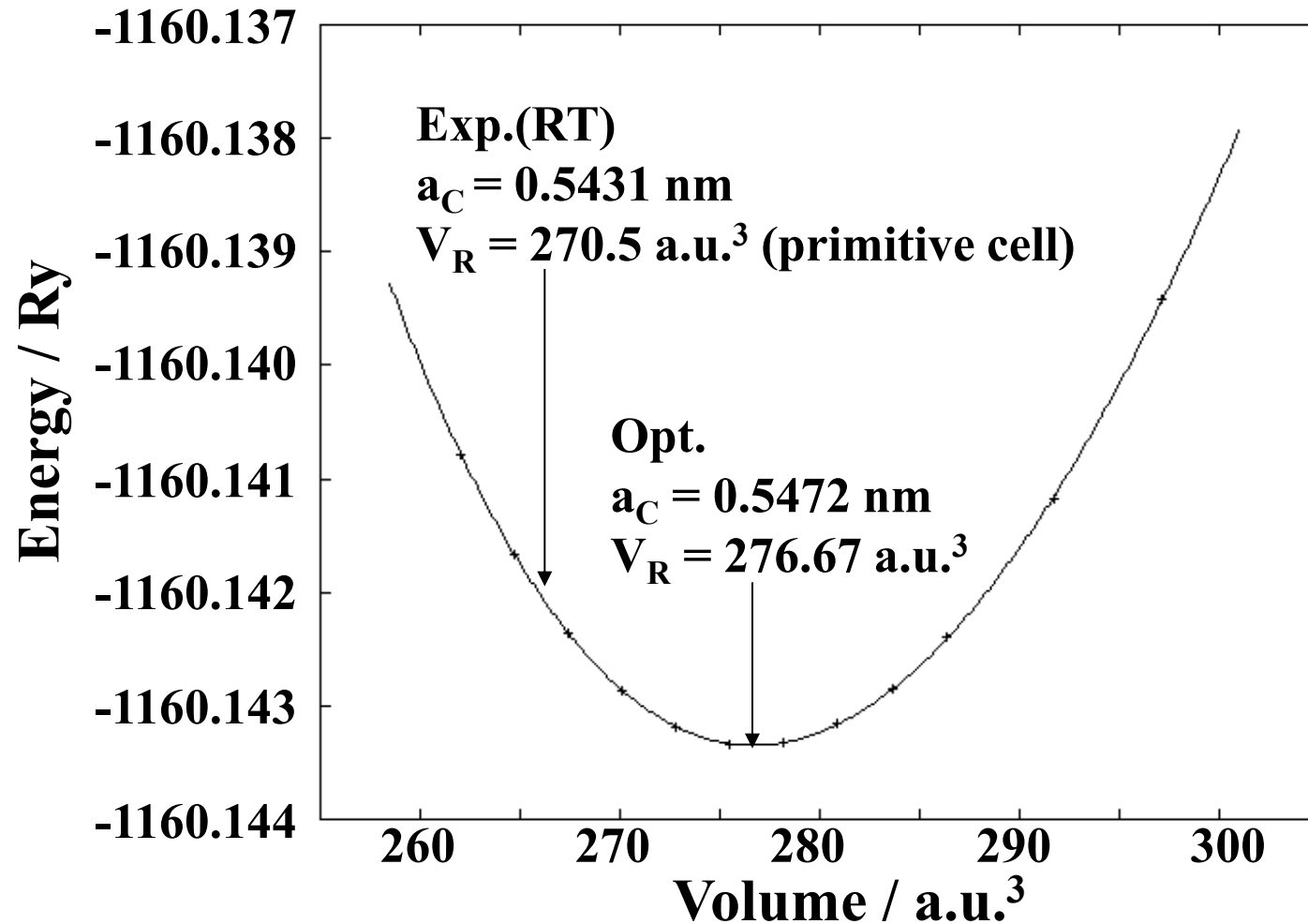
※ $RT = 2.49 \text{ kJ/mol (300 K)}$ を足してエンタルピーにする:

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

図15-1 構造緩和計算と体積弾性率: Si

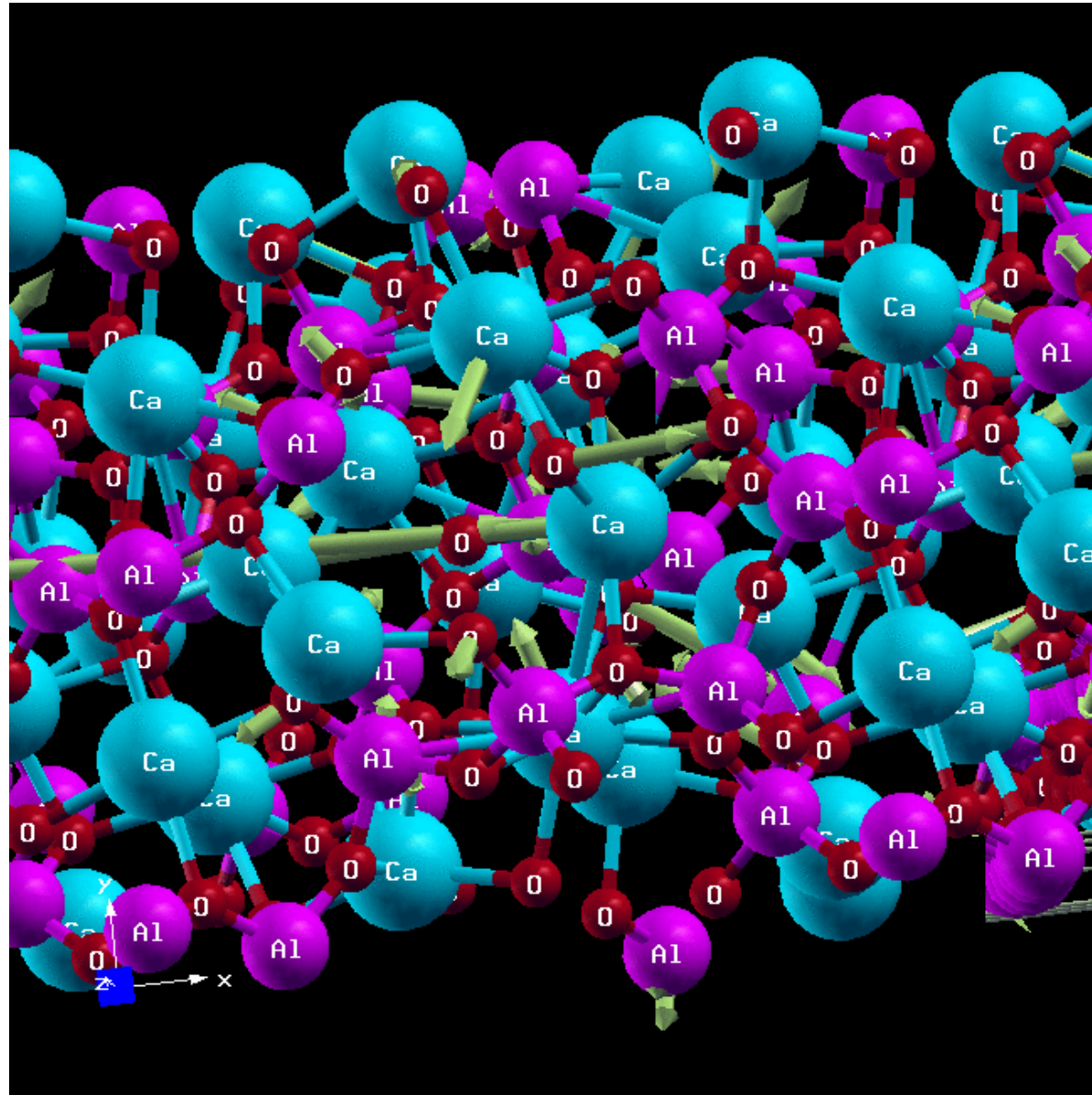


$$E = E_{\min} + 1/2 B_0 (V / V_0)^2$$

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

16. 一般的な構造緩和: C12A7

VASP, PBE



単純金属の安定構造 (PBE vs LDA)

	実験	LDA	PBE
Li	b	HCP	BCC
Be	h	HCP	HCP
B		Diamond	Diamond
C	d	Diamond	Diamond
Na	b	FCC	FCC
Mg	h	FCC	FCC
Al	f	FCC	FCC
Si	d	Diamond	Diamond
K	b	HCP	HCP
Ca	f	FCC	FCC
Sc	h	HCP	
Ti	h	HCP	HCP
Ni	f	FCC	FCC
Cu	f	HCP	FCC
Zn	h	HCP	FCC
Ga		HCP	HCP
Ge	d	Diamond	Diamond
Rb	b	FCC	HCP

	実験	LDA	PBE
Sr	f	BCC	BCC
Y	h	HCP	HCP
Zr	h	HCP	HCP
Nb	b	BCC	BCC
Mo	b	BCC	BCC
Rh	h	FCC	
Pd	f	FCC	FCC
Ag	f	HCP	FCC
Cd	h	HCP	FCC
In		HCP	HCP
Sn	d	Diamond	HCP
Sb		HCP	HCP
Te		SC	SC
Cs	b	FCC	HCP
Ba	b	BCC	FCC
La	h	FCC	BCC
Hf	h	HCP	FCC
Ta	b	BCC	HCP

[illegible]

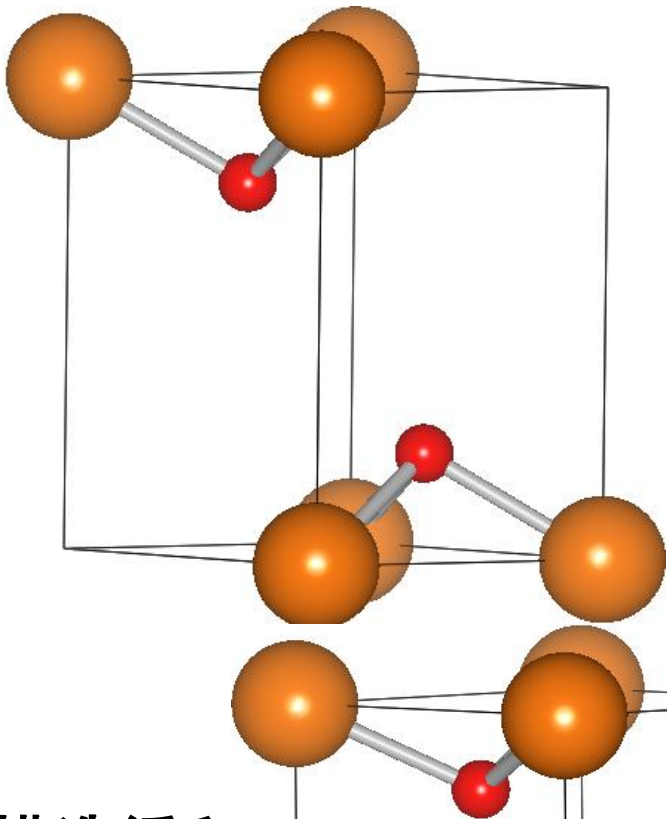
表16-1 一般的な構造緩和計算の結果

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

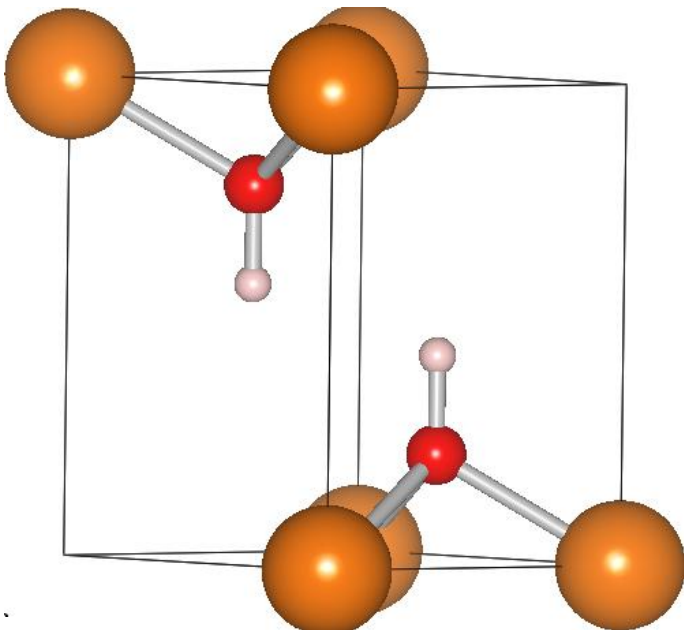
Al (FCC)	$a = 4.04975$ (4.0462)
Ca (FCC)	$a = 5.5884$ (5.51942)
Mg (HCP)	$a = 3.2094$ (3.1869) $c = 5.2103$ (5.19778)
Na (BCC)	$a = 4.235$ (4.20437)
Si	$a = 5.41985$ (5.46631)
GaAs	$a = 5.65359$ (5.7605)
GaN (wurzite)	$a = 3.186$ (3.24541) $c = 5.176$ (5.28965) $z(\text{N}) = 0.375$ (0.375783)
NaCl	$a = 5.62$ (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

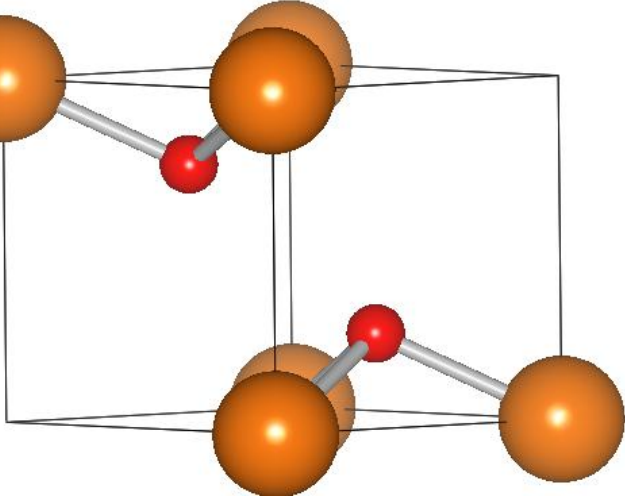
ICSD#28275



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	

表A6b-1 水酸化物の構造緩和計算の結果

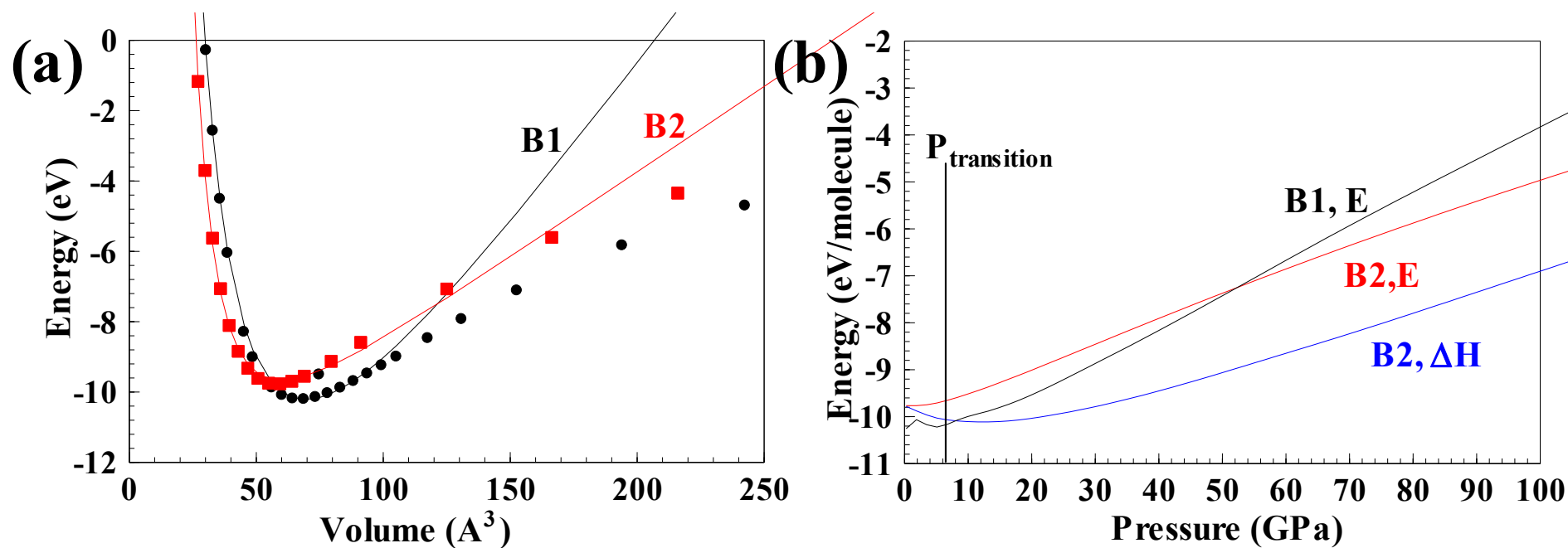
	計算値 (eV/molecule)	文献値 (eV/molecule)	文献値 (kJ/mol)
Mg(OH) ₂	8.79	8.74	924.66
Ca(OH) ₂	9.52	9.32	986.09
Sr(OH) ₂	9.31	9.16	968.89
Ba(OH) ₂	8.85	8.95	946.3
Fe(OH) ₂	5.25	5.43	574.04
MgO	5.49	5.68	601.24
Fe ₂ O ₃	7.26	7.81	825.5

図A5-1 BaSの圧力誘起相転移

常圧安定相: NaCl型構造(B1)

高压安定相: CsCl型構造(B2)

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



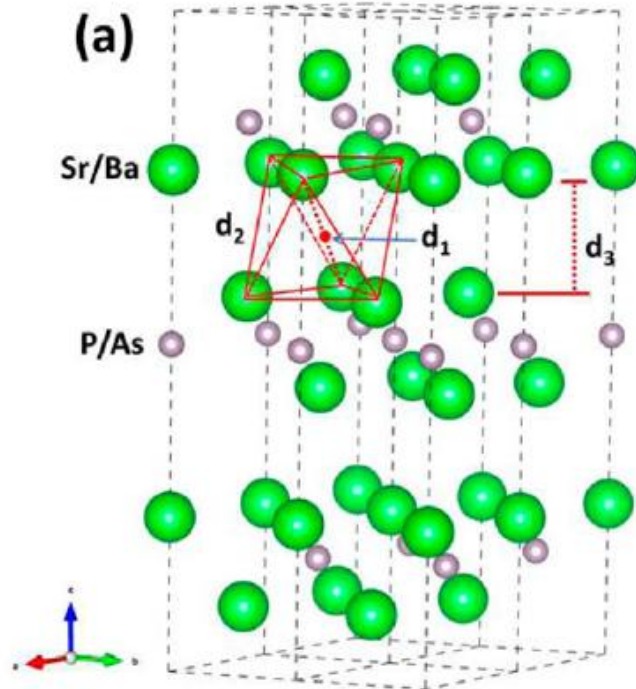
p. 30 新物質探索: 遺伝的アルゴリズム等による新構造発見

Ming, Yoon, 金他 JACS 138 (2016) 15336
(成均館大学)

1. カチオンリッチ化合物
2. N, Pは金属元素から電子をはぎとる適当な電子親和力
3. 結晶構造の制約をはずす:

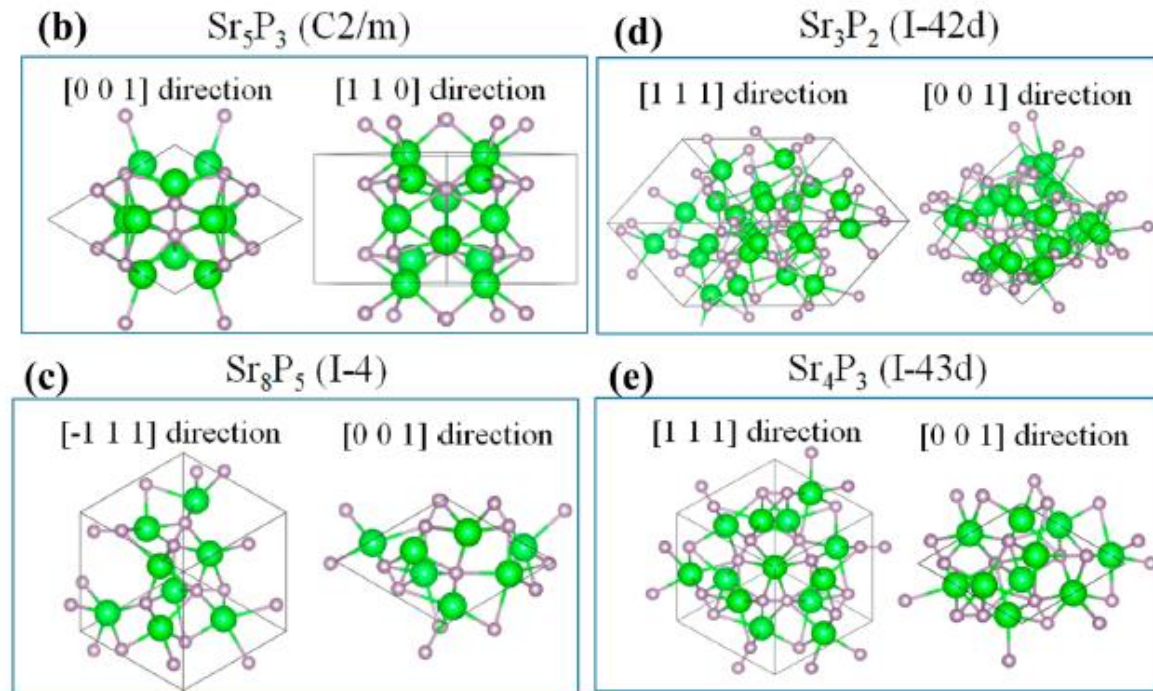
CARYPSO

Sr₂Pを発見



Wang他 JACS 139 (2017) 15668

1. Sr, Pの化学組成を変えて網羅的探索
2. 結晶構造の制約をはずす: **USPEX**



エレクトライドの世界を大きく拡大

0次元 **Sr₃P₂, Ca₅Sb₃**

1次元 **Sr₅P₃**

2次元 **Y₂C, Sr₂N, Ba₂N**

磁性エレクトライド

表面エレクトライド

トポロジカルエレクトライド

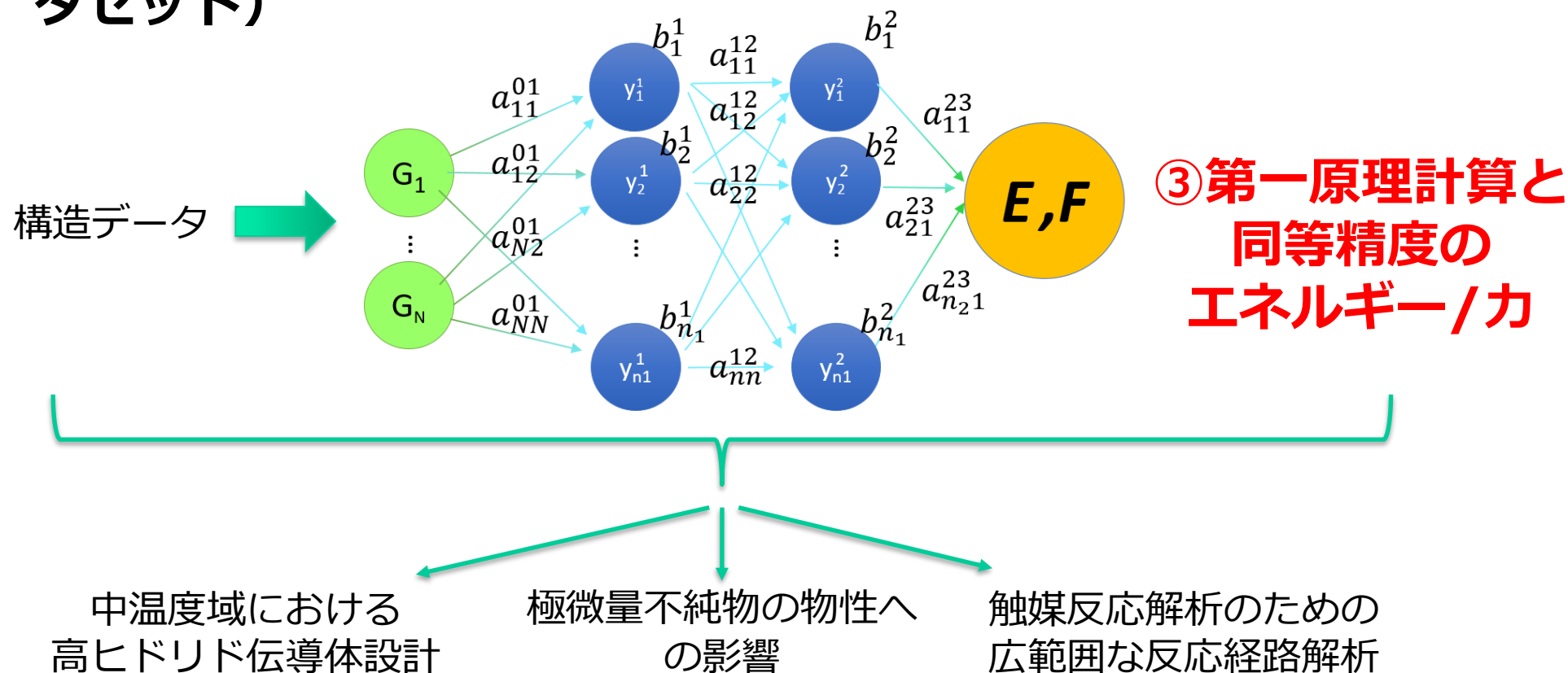
金属間化合物エレクトライド

機械学習ポテンシャル: 大規模系の第一原理基計算

多田朋史 教授 (九州大) 作成資料

① 第一原理計算データ取得
(構造とエネルギーのデータセット)

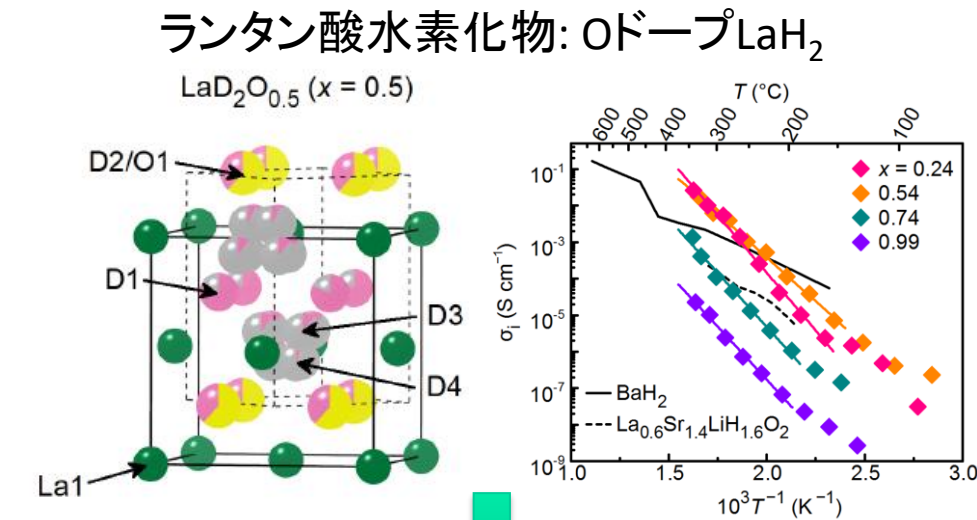
② ニューラルネットワーク最適化



JACS, 2022

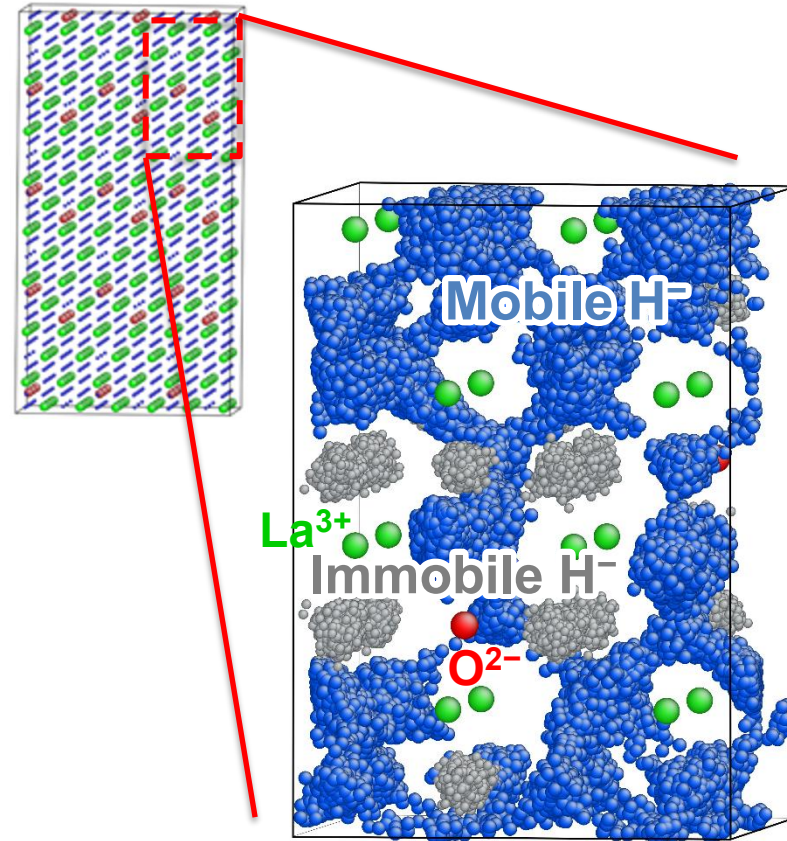
機械学習ポテンシャル: H-伝導体 $\text{La}(\text{H},\text{O})_x$ の機構解明

飯村、多田、細野他,
Nat. Comm. 10, 2578 (2019)



高ヒドリド伝導の起源を
ニューラルネットワークポテンシャルMDで解析

1. 膨大な数の酸素分布パターンが検討可能
2. 定常拡散に至るまでの長時間ダイナミクス可能
3. 微視的メカニズムの解析も可能



酸素によるヒドリドイオントラップ
を見出し、酸素量の調整による
さらなる高伝導度を達成

欠陥計算

チュートリアル

http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=tutorial

[top](#) [Web Apps](#) [tkProg/Launcher](#) [チュートリアル](#) [NotebookLM](#) [↓ AI・計算科学・情報科学](#) [↓ 材料・デバイス](#) [↓ プログラミング](#) [Server \(Linux\)](#) [↓ 講義関係](#)

[資料まとめ](#) [D2MatE限定](#) [神谷・片瀬研限定](#) [更新履歴](#) [↓ リンク](#) [→ EN](#)

▶ **2024年度第1回「チュートリアル：実空間像から理解するバンド理論」**
Google NotebookLMで生成した音声解説: ▶ 0:00 / 6:58 — 🔊 ⋮

▶ **2024年度第2回「チュートリアル：第一原理計算は何の役に立つか」**
Google NotebookLMで生成した音声解説: ▶ 0:00 / 8:40 — 🔊 ⋮

▶ **2024年度第3回「チュートリアル：欠陥の第一原理計算」**
Google NotebookLMで生成した音声解説: ▶ 0:00 / 9:37 — 🔊 ⋮

▶ **2023年度第1回「チュートリアル：学生と教員のためのpythonとChatGPT活用法」**
Google NotebookLMで生成した音声解説: ▶ 0:00 / 9:15 — 🔊 ⋮

▶ **2023年度第2回「チュートリアル：光電デバイスの原理と評価」**
Google NotebookLMで生成した音声解説: ▶ 0:00 / 9:06 — 🔊 ⋮

▶ **2023年度第3回「どのように第一原理バンド計算の条件を決めるか」**
Google NotebookLMで生成した音声解説: ▶ 0:00 / 10:22 — 🔊 ⋮

まとめ：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

- ・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)
- ・生成エネルギーなど

3. 電子構造の定量的計算

バンド構造

- ・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
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

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、誘電率(Berry位相)、圧電定数
電気伝導率、移動度、熱伝導率など

内 容

1. 密度汎関数理論	3章
2. (バンド構造図の読み方) 有効質量	6~8章 8章
3. 状態密度 波動関数の可視化	9章 10章
4. 輸送特性	
5. 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) 汎関数の選択	付録3a 11章 12章
6. 光学スペクトル	13章
7. 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)	14章 15章 15~16章
8. 欠陥・ドーピング	付録4a
9. その他(付録)	

欠陥計算の問題

- DFTの計算では、せいぜい 10^{20} cm^{-3} の欠陥濃度しか議論できない
⇔ 実際の半導体で問題になるのは $10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
- 理想結晶では構成元素の帯電状態は一意的に決まっているが、欠陥等を考えると、さまざまな帯電状態が考えられる。

どうするか

- 計算自体は高濃度領域の計算を行い、希薄極限への補正を行う
- 異なる帯電状態のモデルの計算を行う
- E_F の効果は、計算対象の領域が、 E_F を持つ半導体ホスト領域と平衡状態にあるとする
- 構成元素、電子の化学ポテンシャルは環境によって変わるので、パラメータとして取り込み、グラフとして表示する。
 - 電子の化学ポテンシャル: E_F
 - 構成元素の化学ポテンシャル: 相安定領域の境界・頂点により範囲が限定される。

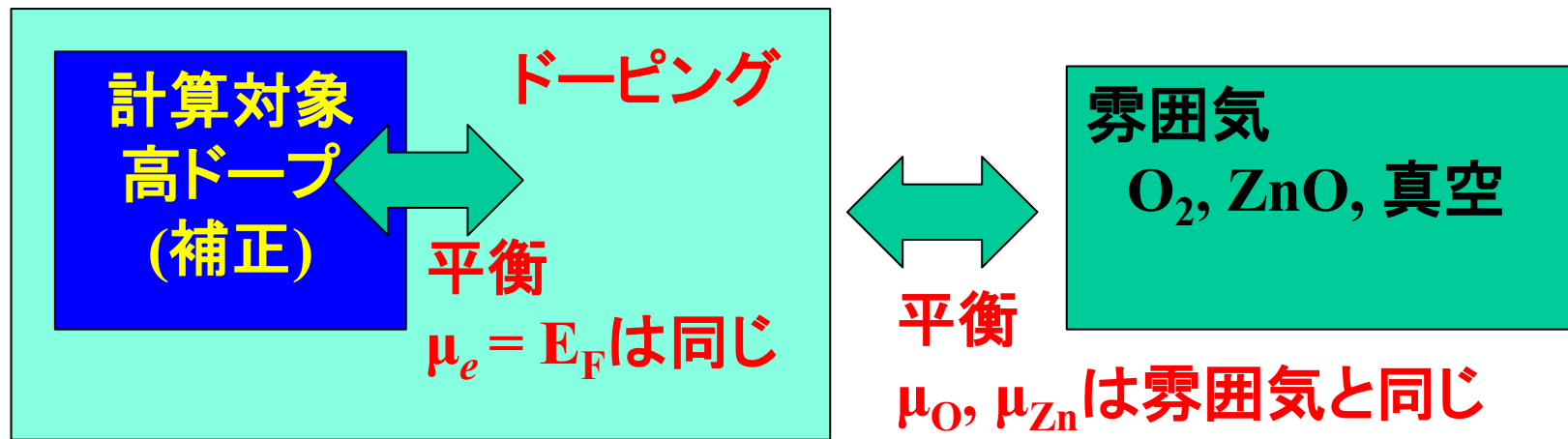
付録4a 欠陥計算の問題

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

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



$$\begin{aligned} E^f_{D,q}(E_F, \mu) \\ = E_{D,q} - E_0 - n_{\text{Zn}}\mu_{\text{Zn}} - n_{\text{O}}\mu_{\text{O}} \\ + q(E_F - E_{VBM}^0) \end{aligned}$$

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: 熱力学条件

自由エネルギー G と化学ポテンシャル μ_i の関係: Gibbs-Duhemの法則

$$G = \sum \mu_i \quad (1)$$

安定性と自由エネルギー

$$G(\text{生成物}) < G(\text{他の相}) \quad (2)$$

- ・ 反応式 $nA + mB \Rightarrow A_nB_m$ の場合
- ・ 自由エネルギー G をDFTの全エネルギー E で近似

$$\Delta G(A_nB_m) \sim E(A_nB_m) - nE(A) - mE(B) = n\Delta\mu_A + m\Delta\mu_B \quad (1)$$

化学ポテンシャルの拘束条件:

自由に変えられる化学ポテンシャル = 構成元素数 - 1

$$G(A_nB_m) < nG(A) + mG(B) \text{ (すべての異相)} \quad (2)$$

相安定性: 化学ポテンシャル

粒子 a の化学ポテンシャルの定義:

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G}{\partial N_a} \right)_{T, p, (N_a \text{ 以外})}$$

相 A, B 間の化学平衡: $\mu_{a,A} = \mu_{a,B}$

その他の関係式

$$dS = \frac{P}{T} dV + \frac{dU}{T} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j$$

$$G(T, p, N_a) = \sum_a N_a \mu_a \quad (\text{A4a-0})$$

$$0 \text{ K: } H_A(T, p, N_a) = \sum_A (E_A + PV_A) = \sum_a N_a \mu_a$$

化学的相安定性: SrTiN_2 を例に

1. 可能性のある相: Sr , Ti , N_2 , SrN , Sr_2N , SrN_2 , SrN_6 , TiN , Ti_2N , 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: $\Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{Ti}} + 2\Delta\mu_{\text{N}} = \Delta H_{\text{SrTiN}_2}$ (DFTで計算): 束縛条件

$\mu_e = \mu_e^0 + \Delta\mu_e$: 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

$$\Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{Ti}} + 2\Delta\mu_{\text{N}} = \Delta H_{\text{SrTiN}_2} = -5.87\text{eV} < 0$$

2. 異相として単体が析出しない条件

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

3. 他の異相が出現しない条件:

$$2\Delta\mu_{\text{Ti}} + \Delta\mu_{\text{N}} < \Delta H_{\text{Ti}_2\text{N}} \text{ ④}$$

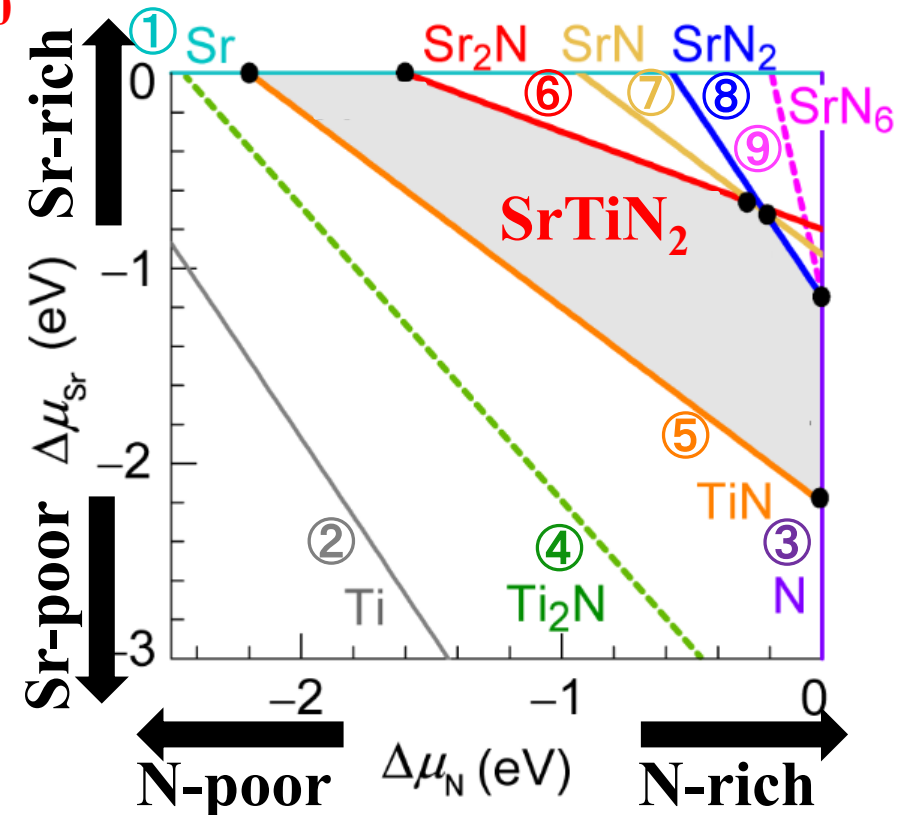
$$\Delta\mu_{\text{Ti}} + \Delta\mu_{\text{N}} < \Delta H_{\text{TiN}} \text{ ⑤}$$

$$2\Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{N}} < \Delta H_{\text{Sr}_2\text{N}} \text{ ⑥}$$

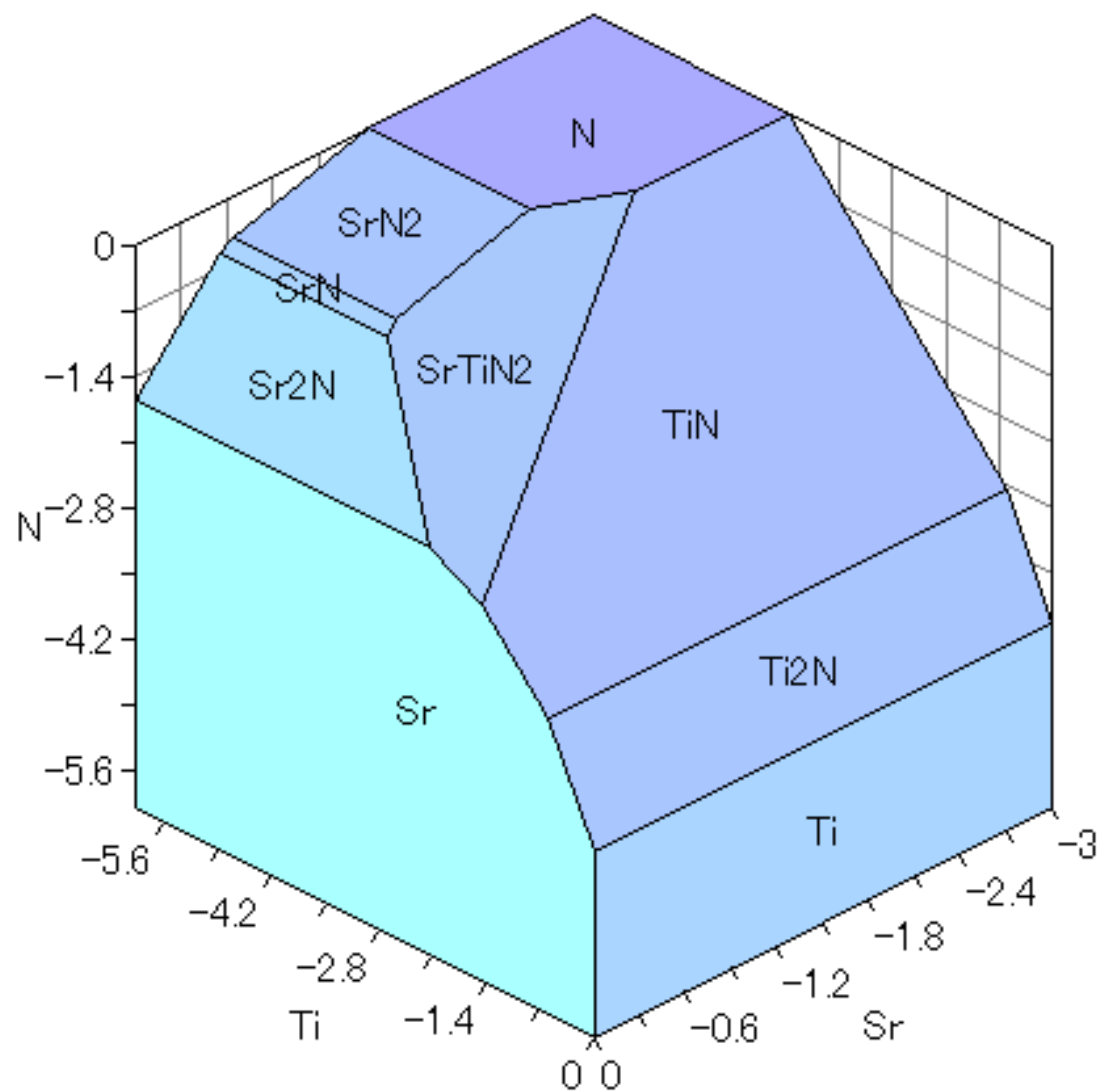
$$\Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{N}} < \Delta H_{\text{SrN}} \text{ ⑦}$$

$$\Delta\mu_{\text{Sr}} + 2\Delta\mu_{\text{N}} < \Delta H_{\text{SrN}_2} \text{ ⑧}$$

$$\Delta\mu_{\text{Sr}} + 6\Delta\mu_{\text{N}} < \Delta H_{\text{SrN}_6} \text{ ⑨}$$



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



欠陥生成エネルギーの補正

C. G. Van deWalle and J. Neugebauer, J. Appl. Phys. 95, 3851 (2004).

M. Bockstedte, A. Marini, O. Pankratov, and A. Rubio, Phys. Rev. Lett. 105, 026401 (2010).

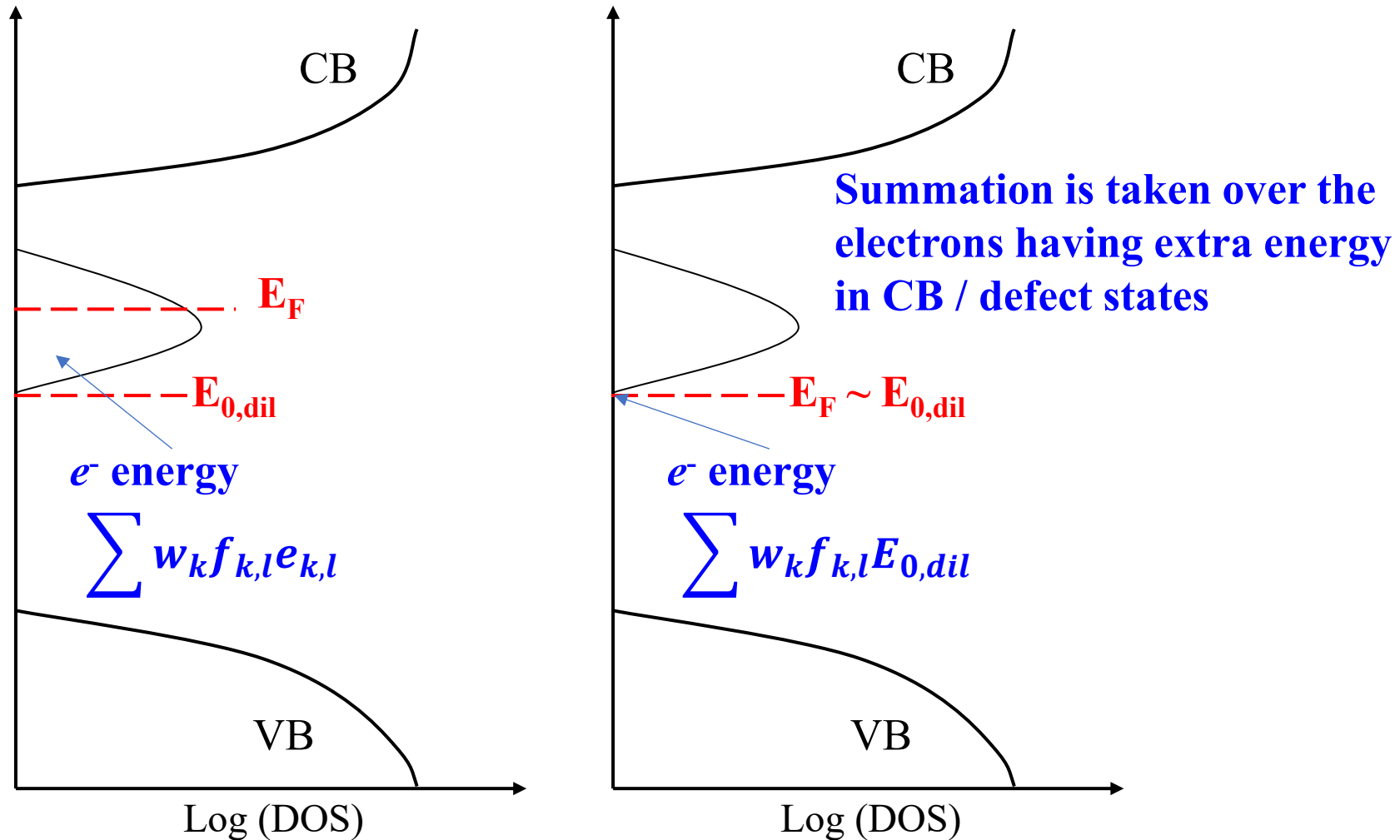
F. Oba, M. Choi, A. Togo, and I. Tanaka, Sci. Tech. Adv. Mater. 12, 034302 (2011)

- バンドギャップ補正
- 高密度ドナーによる E_F 上昇
- 欠陥間の静電・分極相互作用
- エネルギー基準(VBM)の補正

Band filling correction: Correction to dilution limit

Walle and Neugebauer, J. Appl. Phys. 9 (2004) 3851; Oba et al., Sci. Technol. Adv. Mater. 12 (2011) 034302

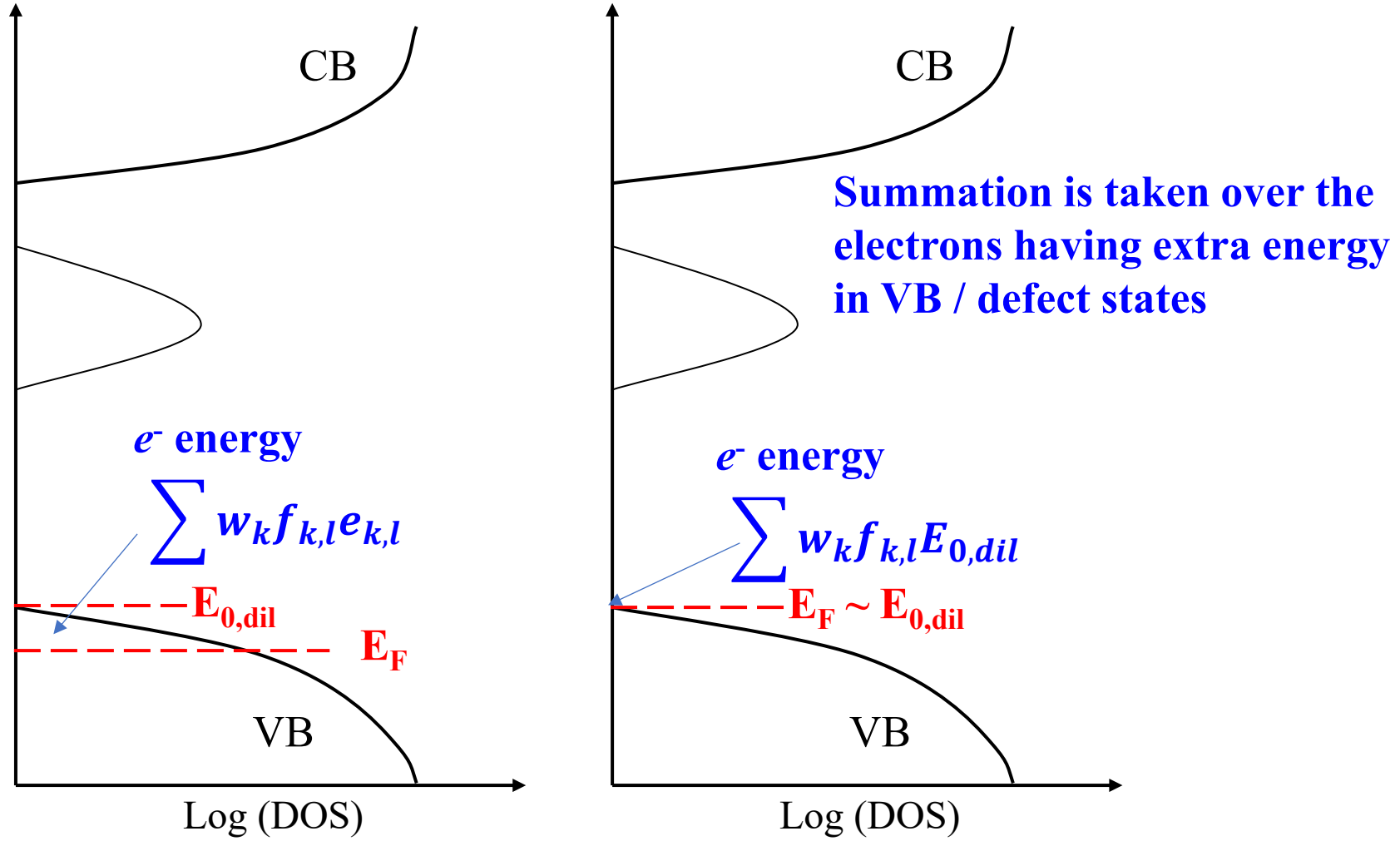
Small super cell (high defect dens.) Infinite cell (dilute. limit)



Extra energy $\Delta E_{BF} = \sum w_k f_{k,l} (e_{k,l} - E_{0,dil})$
 $\Delta E_{BF} > 0$ for donor case

Band filling correction: Hole / acceptor case

Small super cell (high defect dens.) Infinite cell (dilute limit)



Extra energy $\sum w_k f_{k,l} (e_{k,l} - E_{0,dil})$
 $\Delta E_{BF} < 0$ for acceptor case

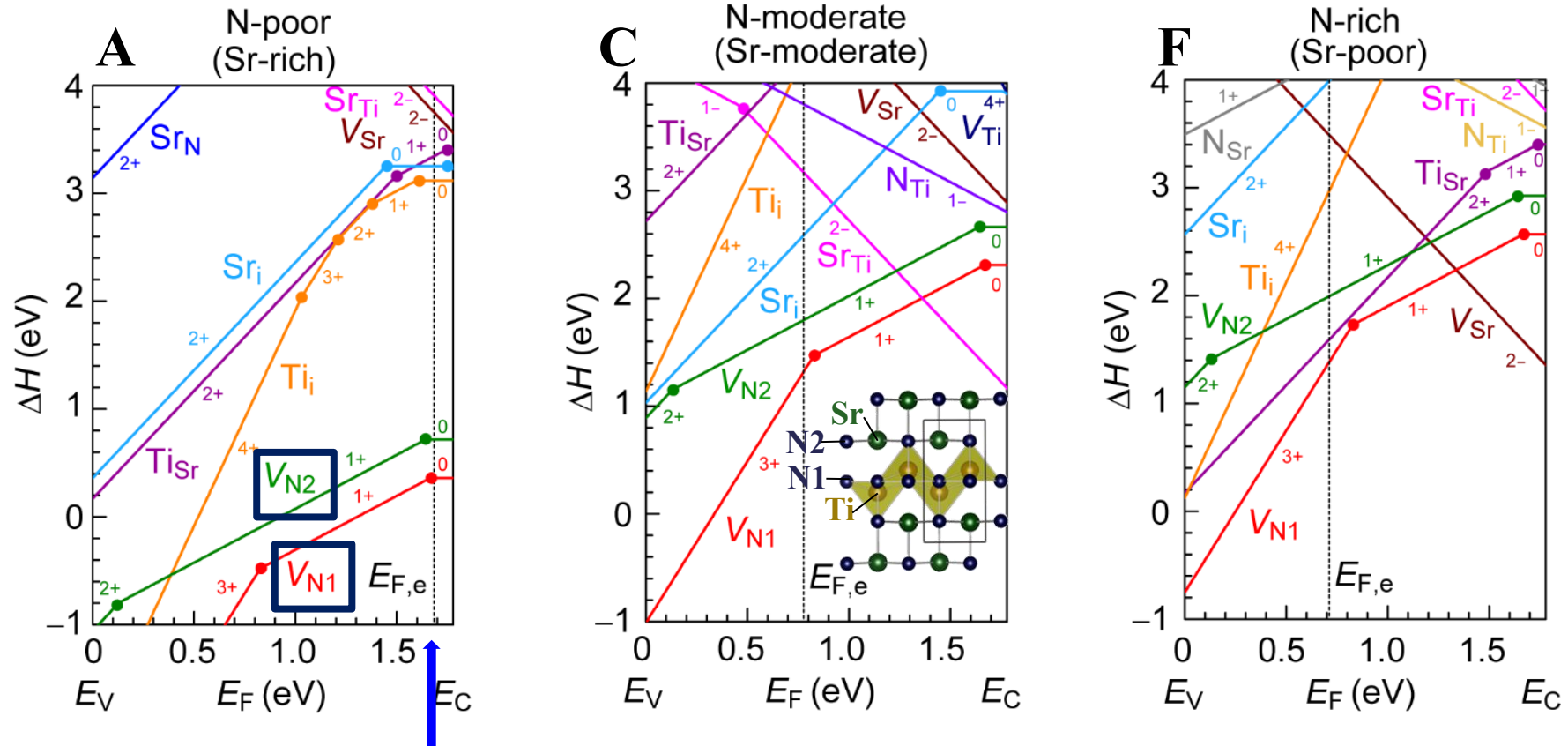
代表的な安定境界における欠陥生成エネルギー

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: $1.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

Point Aにおける欠陥生成エネルギー

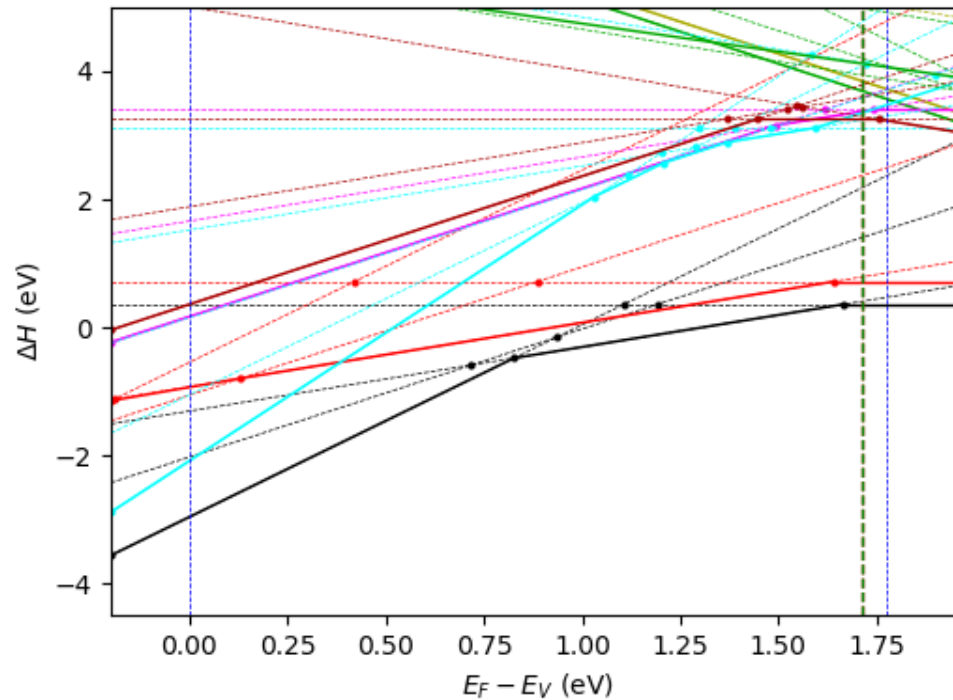
vasp_defect.py

$E_{F,eq}$: 1.71 eV(Tdef=300.0 K) 1.71 eV(T0=300.0 K)

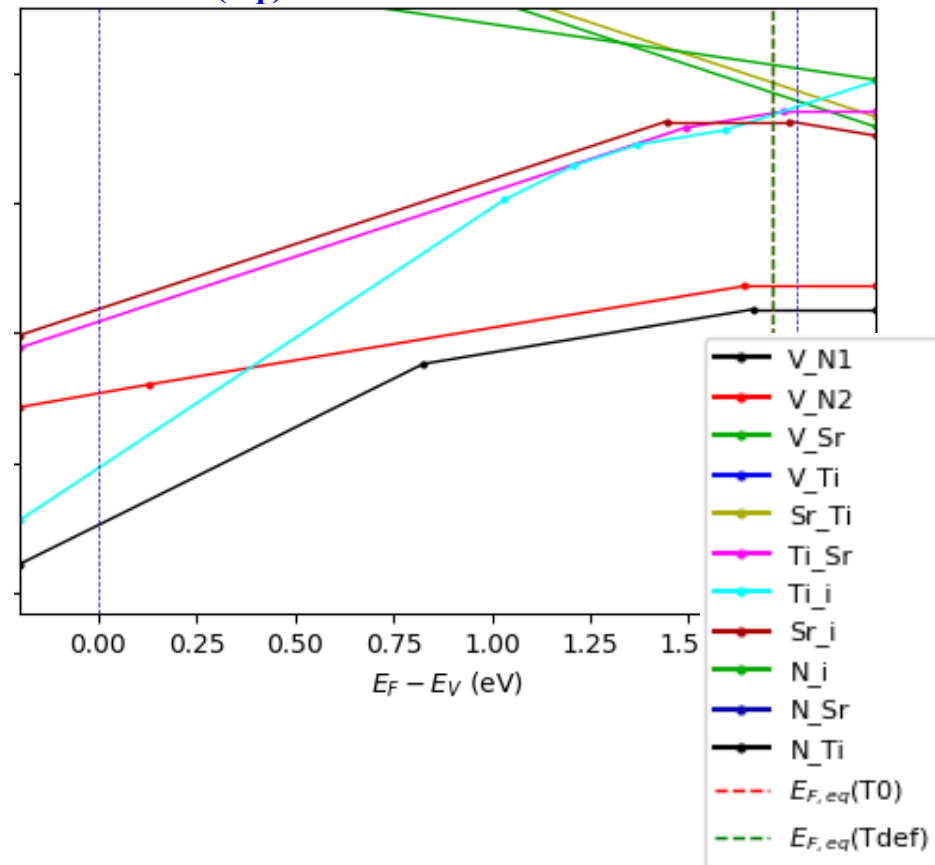
Tdef: 欠陥凍結温度

T0: 欠陥濃度計算温度

python vasp_defect.py EF max
全ての $\Delta H(E_F)$ をプロット



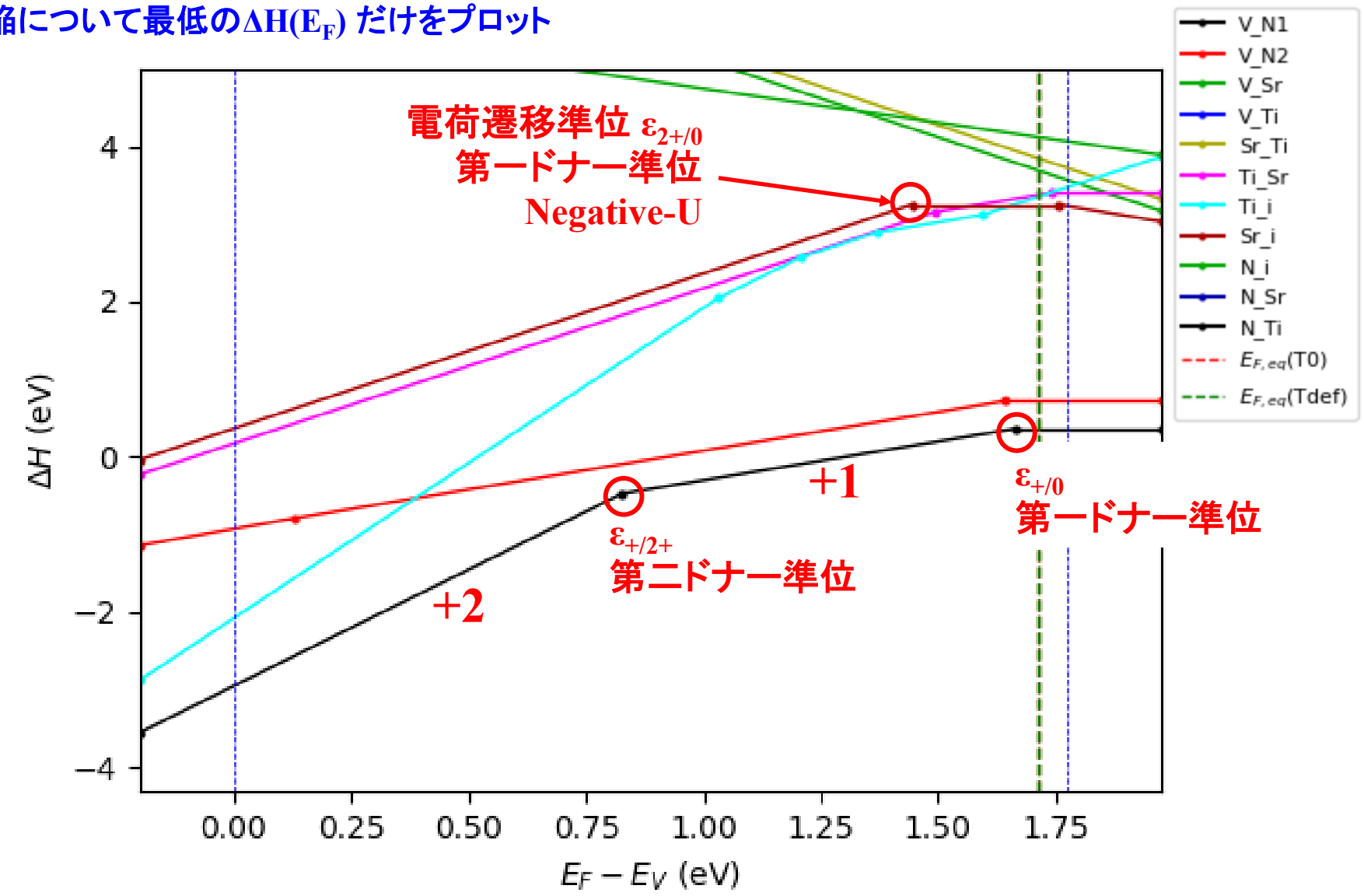
python vasp_defect.py EF min
各欠陥について
最低の $\Delta H(E_F)$ だけをプロット



SrTiN₃の欠陥生成エネルギー (Point A)

$E_{F,eq}$: 1.71 eV(Tdef=300.0 K) 1.71 eV(T0=300.0 K)
Tdef: 欠陥凍結温度 T0: 欠陥濃度計算温度

python vasp_defect.py EF min
各欠陥について最低の $\Delta H(E_F)$ だけをプロット



$E^f_{D,q}(E_F)$ 図の読み方

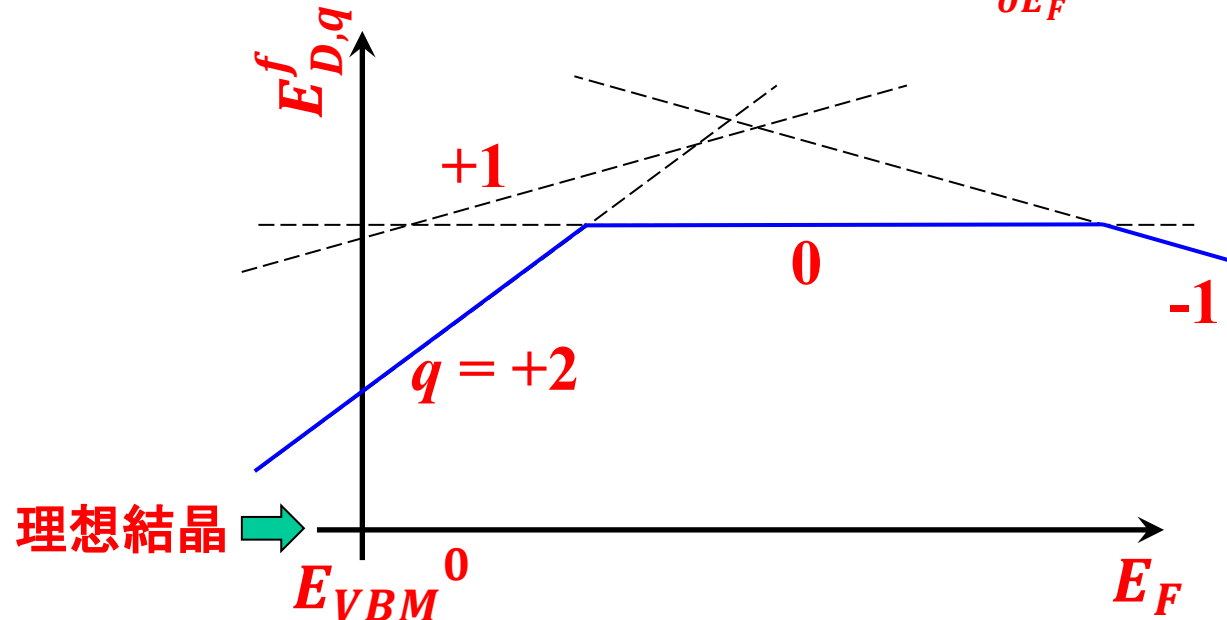
$$E^f_{D,q}(E_F, \mu) = E_{D,q} - E_0 - n_{Zn}\mu_{Zn} - n_O\mu_O + q(E_F - E_{VBM}^0)$$

q : 欠陥の正味電荷 (理想結晶で存在していたイオン価数との相対価数)

e.g., H^- at O^{2-} site: $q = +1$, H_O^+

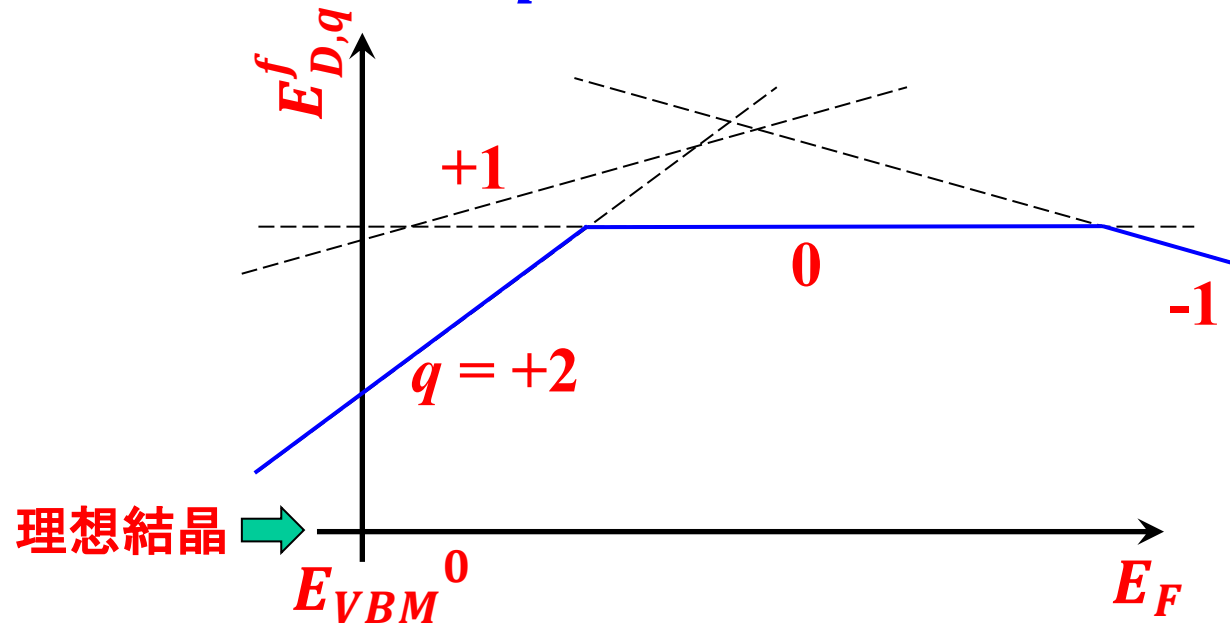
E_{VBM}^0 (理想結晶の E_{VBM}) を原点にとる

$$E^f_{D,q}(E_F, \mu) = E^f_{D,q}(0, \mu) + qE_F \quad \text{勾配} \quad \frac{\partial E^f_{D,q}}{\partial E_F} = q$$



一般に、 E_F において最低の $E^f_{D,q}$ の荷電状態のみプロットする
=> エネルギーの高い荷電状態が存在しないわけではない

$E_{D,q}^f(E_F)$: 欠陥濃度



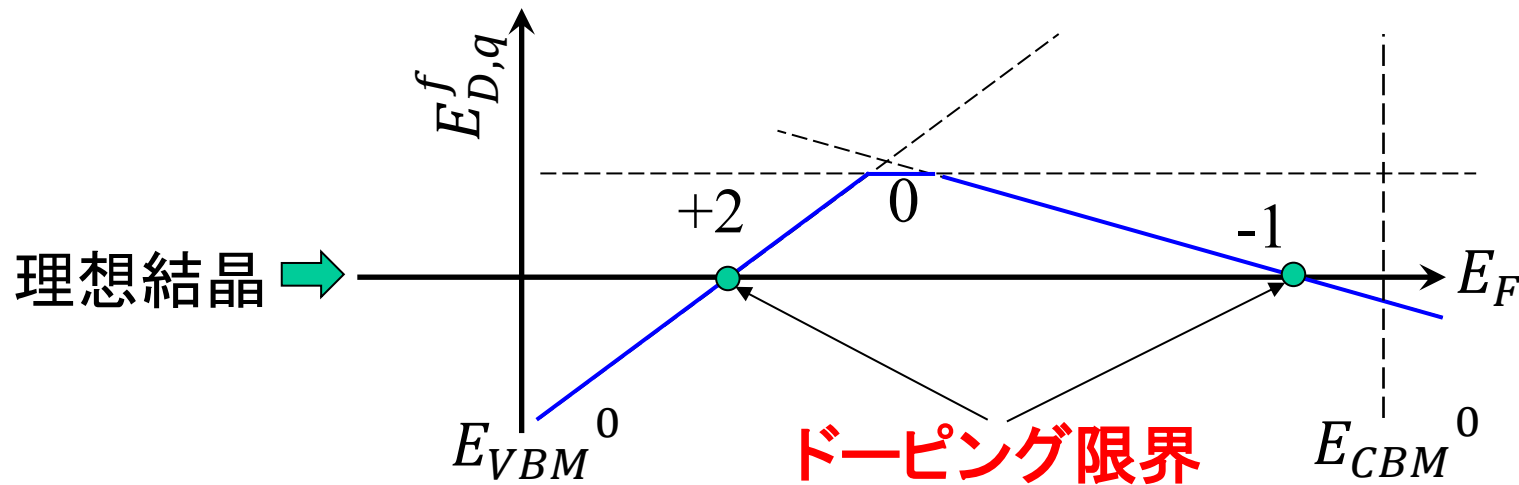
統計力学の正準分布より:

$$[\text{ideal}]: [D^{+2}]: [D^{+1}]: [D^0]: [D^{-1}] =$$

$$1: N_{\text{site}}^{D,+2} e^{-\frac{E_{D,+2}^f(E_F)}{k_B T}}: N_{\text{site}}^{D,+1} e^{-\frac{E_{D,+1}^f(E_F)}{k_B T}}: N_{\text{site}}^{D,0} e^{-\frac{E_{D,0}^f(E_F)}{k_B T}}: N_{\text{site}}^{D,-1} e^{-\frac{E_{D,-1}^f(E_F)}{k_B T}}$$

$N_{\text{site}}^{D,q}$: 欠陥 D, q のサイト数 (複合欠陥の場合は配置数を含む)

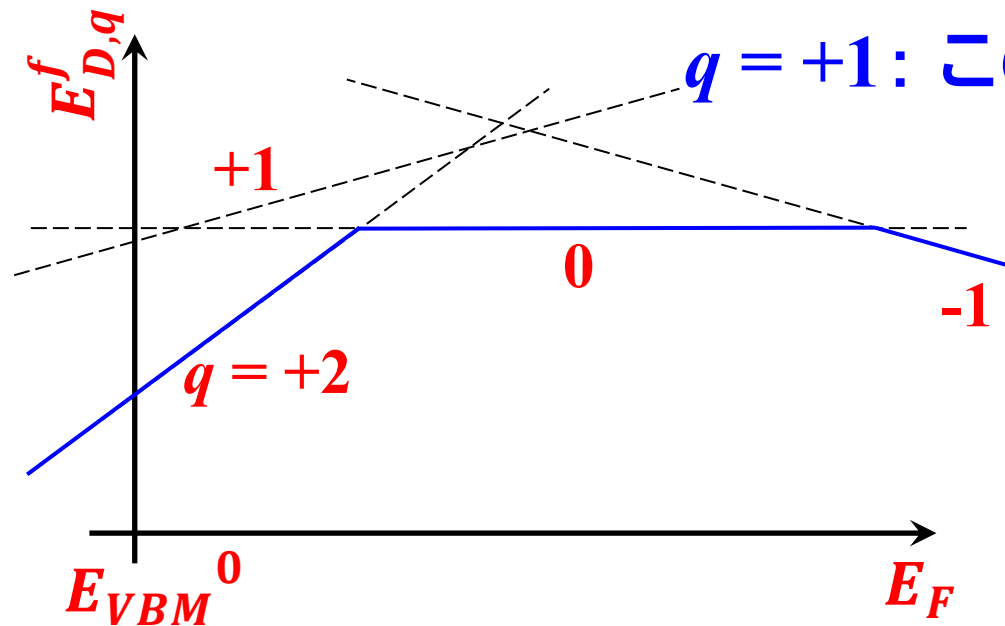
負の $E_{D,q}^f(E_F)$: ドーピング限界



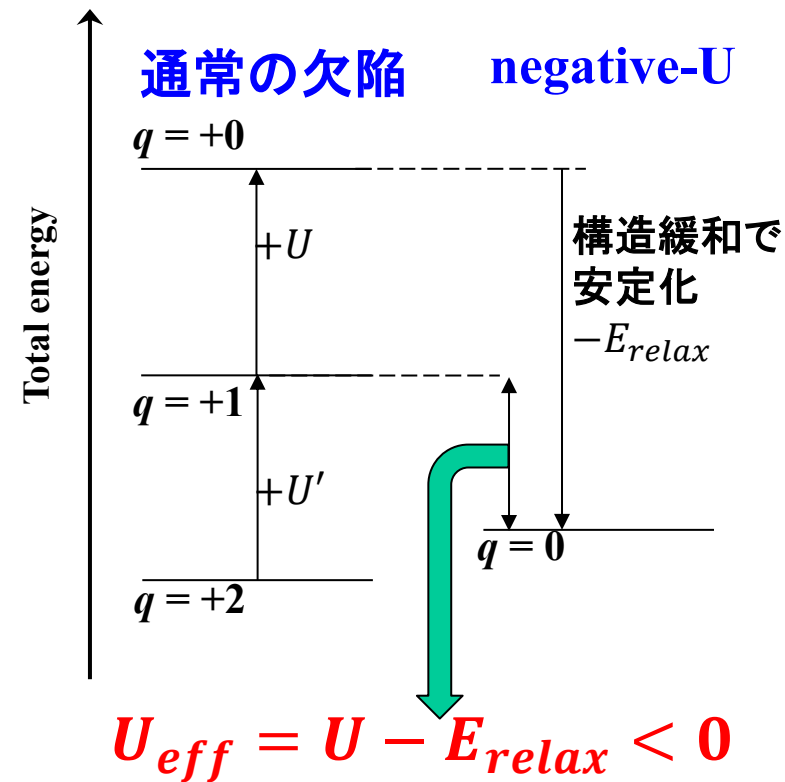
負の $E_{D,q}^f$ に対しては $[D^q] > [\text{ideal}]$ (理想結晶のサイト数) と大きな数値になり、もはや欠陥では無くなり、別の化合物になる。

E_F は $E_{D,q}^f(E_F) \sim 0$ となる E_F の範囲内にピンされる

$E^f_{D,q}(E_F)$: Negative-U欠陥



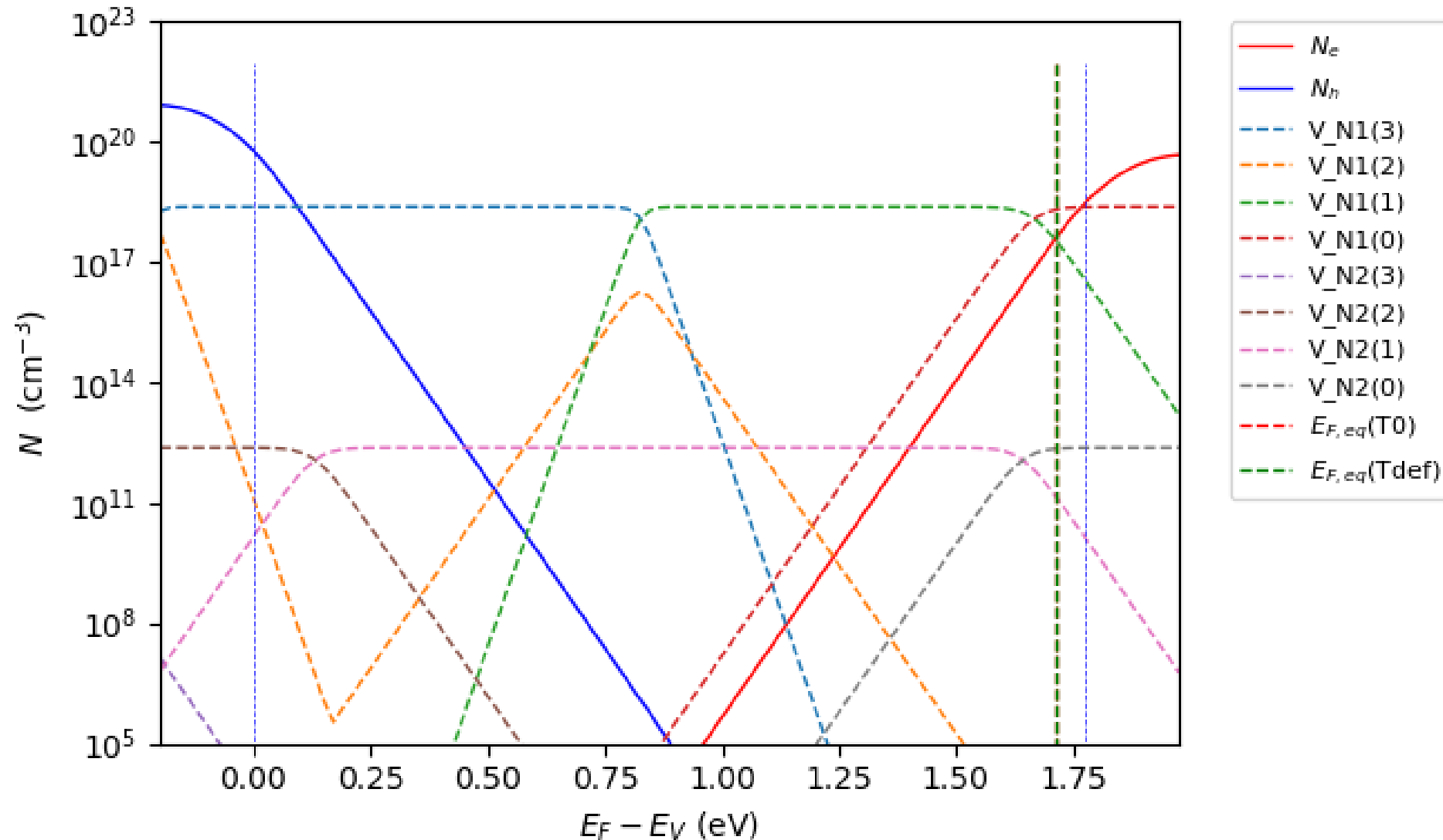
$q = +1$: この荷電状態の
欠陥は現れない



Point Aにおける欠陥濃度

python vasp_defect.py EF min

$$\Delta S = 5k_B, \Delta G(E_F) = \Delta H(E_F) - T\Delta S, N_d(E_F) = N_{site,d} \exp\left[-\frac{\Delta G_d(E_F)}{k_B T}\right] / \sum_{d \text{ at site}} \exp\left[-\frac{\Delta G_d(E_F)}{k_B T}\right]$$



Point Aにおける欠陥濃度等の温度依存性

python vasp_defect.py T

