

# 参考Web: <http://conf.msl.titech.ac.jp/jsap-crystal/>

## 2022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 科学技術創成研究院 神谷利夫

★注意★ 以下の資料、python プログラムは教育目的で作成したもので、間違いやバグ、計算精度の不足、プログラムの最適化などの保証は全くありません。自己責任でお使いください。

2022年度結晶工学スクール参加者以外への拡散・共有もご遠慮ください。

- pythonは、anaconda 3x を推奨します (インストール方法はこのページ最後をご覧ください)。その他のdistributionでは、python 3.x を選択し、必要なモジュール (numpy, scipyなど) をインストールしてください。

# 今日のスライドDL

### 2023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)」 資料

- 神谷講義スライド [Kamiya-Slides2022-3.pdf](#) (2022/7/30 17:47更新)
- 講義資料本文 [20220702Text.pdf](#) (2022/7/28 15:18更新)

付録 [20210805Appendix.pdf](#)

### 結晶学関係一般

- pythonについて: [python.pdf](#)

### 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/>)  
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](#) (プログラムコード)  
説明: 他のpythonプログラムからimportして使用する。
  - レベル★★ 単格子・逆格子描画 [crystal\\_draw\\_cell.py](#) (プログラムコード・実行結果)  
実行方法: `python crystal_draw_cell.py`
  - レベル★★ 単格子変換・描画 [crystal\\_convert\\_cell.py](#) (プログラムコード・実行結果)  
実行方法: `python crystal_convert_cell.py crystal_name conversion_mode kRatom`  
実行例: `python crystal_convert_cell.py FCC FCCPrim`
  - レベル★★ 原子間距離 [crystal\\_distance.py](#) (プログラムコード)  
実行方法: `python crystal_distance.py`
  - レベル★★ Bragg角度 [crystal\\_XRD.py](#) (プログラムコード)  
実行方法: `python crystal_XRD.py`
  - レベル★★ Madelung potentialの計算 [crystal\\_MP\\_Ewald.py](#) (プログラムコード)  
実行方法: `python crystal_MP_Ewald.py`
- レベル★★★ ピークフィッティングプログラム [peakfit-scipy-minimize.py](#) (プログラムコード・実行結果)  
説明: 単一の Gauss関数で、共役勾配法を用いてピークフィッティングを行う。  
フィッティングさせるデータは `ycal()` 関数で生成し、目的関数 (残差二乗和) `CalS2()` を最小化する。

### バンド理論

- レベル★ 二次元波動関数の描画 [wavefunction2D.py](#) (プログラムコード・実行結果)  
説明: 自由電子モデル、箱型ポテンシャル量子ドット、水素原子用モデルの2次元波動関数を描画  
使用しているアルゴリズム: なし  
Usage1: `python wavefunction2D.py pw kx0 ky0 kz0 kx ky kz`  
自由電子。  
波数ベクトル(量子数) (kx0, ky0, kz0) (任意実数) をもち、Bloch波数 (kx, ky, kz) の波動関数 (平面波) を描画  
Usage2: `python wavefunction2D.py qbox nx ny nz kx ky kz`  
無限大ポテンシャルに閉じ込められた量子ドット。  
量子数 (nx, ny, nz) (= 1, 2, 3...) をもち、Bloch波数 (kx, ky, kz) の波動関数 (正弦・余弦関数) を描画  
Usage3: `python wavefunction2D.py H n l m kx ky kz`  
水素原子様モデル。  
量子数 (n, l, m) (n = 1, 2, ..., l = 0, 1, ..., n-1, m = -l, -(l-1), ..., l-1, l) をもち、Bloch波数 (kx, ky, kz) の波動関数 を描画。見やすいように、動径関数のサイズは適当に変えている  
実行方法: `python wavefunction2D.py pw 0.1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0`  
波数ベクトル (0.1, 0, 0), Bloch波数 (0, 0, 0) の平面波波動関数を描画  
実行方法: `python wavefunction2D.py pw 0.1 0.0 0.0 0.5 0.0 0.0`  
波数ベクトル (0.1, 0, 0), Bloch波数 (1/2, 0, 0) の平面波波動関数を描画  
実行方法: `python wavefunction2D.py pw 0.1 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0`  
波数ベクトル (0.1, 0, 0), Bloch波数 (1, 0, 0) の平面波波動関数を描画  
実行方法: `python wavefunction2D.py qdot 1 1 1 0.0 0.0 0.0`  
量子数 (1, 1, 1) の量子ドットの波動関数を描画  
実行方法: `python wavefunction2D.py H 1 0 0 0.0 0.0 0.0`  
H 1s (n = 1, l = 0, m = 0)の水素用原子の波動関数を描画  
実行方法: `python wavefunction2D.py H 2 1 1 0.0 0.0 0.0`  
H 2p<sub>x</sub> (n = 2, l = 1, m = 1)の水素用原子の波動関数を描画
- レベル★★ 三次元自由電子バンド [free\\_electron\\_band.py](#) (プログラムコード・実行結果)  
説明: 自由電子モデル (ゼロポテンシャル) による三次元バンド構造  
使用しているアルゴリズム: なし  
実行方法: `python free_electron_band.py`  
資料: [pw.pdf](#)
- レベル★★★ 平面波基底による一次元バンド計算 [pw1d.py](#) (プログラムコード・実行結果)  
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  
使用しているアルゴリズム: フーリエ変換 (numpy.fft.fft()), エルミート行列の対角化 (numpy.linalg.eig())  
Usage: `python pw1d.py mode (args)`  
mode: ft: ポテンシャルのフーリエ変換を表示  
band: バンド構造を表示  
wf: 波動関数を表示

**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

東京工業大学  
科学技術創成研究院  
フロンティア材料研究所

# 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  
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、...

# 量子計算チュートリアルの参考文献

- 現代化学誌 2013年～  
量子化学計算連載
- 「バンド構造を用いた材料開発(実践編)」  
結晶工学の基礎 第16版  
(結晶工学スクールテキスト、  
応用物理学会結晶工学分科会 編) (2022)
- 「簡単に使えるようになります！ 実験補完ツールとしての材料  
シミュレーション入門」  
第41回 薄膜・表面物理基礎講座 資料 (応用物理学会、2012)
- 「バンド計算から何がわかるか：半導体・デバイス特性解析への  
応用」  
薄膜材料デバイス研究会 第7回研究集会  
チュートリアルテキスト (2010/11/5)

# 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16版(2022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

- 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 $\alpha$  – 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

# 内 容

- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| 1. 密度汎関数理論  | 3章                             |
| 2. (バンド構造図の読み方)<br>有効質量・輸送特性                                      | 4~6章<br>7章                     |
| 3. 状態密度<br>波動関数の可視化<br>バンドギャップのでき方<br>バンドギャップ問題(密度汎関数)<br>光学スペクトル | 8章<br>9章<br>付録3a<br>10章<br>11章 |
| 4. 全エネルギー<br>凝集エネルギー・生成エネルギー<br>物性(弾性定数)<br>安定構造(構造緩和)            | 12章<br>13章<br>13~14章           |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方   | 付録4a                           |
| 6. 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)<br>有効質量・輸送特性                                      | 4~6章<br>7章                     |
| 3. 状態密度<br>波動関数の可視化<br>バンドギャップのでき方<br>バンドギャップ問題(密度汎関数)<br>光学スペクトル | 8章<br>9章<br>付録3a<br>10章<br>11章 |
| 4. 全エネルギー<br>凝集エネルギー・生成エネルギー<br>物性(弾性定数)<br>安定構造(構造緩和)            | 12章<br>13章<br>13~14章           |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方   | 付録4a                           |
| 6. 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)

# 全エネルギーから何が計算できるか

第一原理計算: 全エネルギー  $E$  を精度良く計算できる

=> 原理的に、すべての物性が計算できる

- ・ 電子準位 (バンド構造):  $e_i(k) = E(n_{k,i}) - E(n_{k,i} - 1)$  (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  $\sigma_{ij}$  を計算

- ・ 誘電率テンソル

付録2e~2g

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

電場  $E_i$  を与えて  $U(E_i)$  を計算

$$D_i = \epsilon_0 E_i + P_i = \sum_j \epsilon_{ij} E_j$$

分極  $P_i$  はBerry位相から計算

エネルギー関数  $U$ :

付録2k

0 K, 定積: 内部エネルギー  $E_{tot}$  (DFTの全エネルギー)

0 K, 定圧: エンタルピー  $H = U + PV$

>0 K, 定積: Helmholtzの自由エネルギー

$$F = U + F_{\text{electron}} + F_{\text{phonon}}$$

電子の状態密度

フォノン状態密度

から計算

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  
 $\langle \Psi_{fin} | x | \Psi_{ini} \rangle$

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

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

有効質量

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

自由キャリア密度  
イオン化不純物  
状態密度有効質量

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

化学結合の知見  
結合あたりエネルギー (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

第一原理計算

全エネルギー  $U$

自由エネルギー

$$H = U - PV \quad F = U + TS \quad G = U - PV + TS$$

波動関数

Berry位相

電気分極

微小変位モデルから微分  
(finite displacement method)

誘電率  
圧電定数

フォノン分散

歪モデルから  
全エネルギー微分

弾性定数

反応式中の物質の  
全エネルギーの差

反応エネルギー

安定構造

欠陥モデルとの  
全エネルギーの差

欠陥生成  
エネルギー

異なる帯電状態の欠陥モデルの比較

電荷遷移準位  
(ドナー/アクセプター準位)

# 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  
組み合わせて使えばいい**

**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**

## 数学的定理: **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**
- ・ 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  
**簡単に電子相関を取り込める => 多体問題に適している**
  - ・ 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1電子系を解く問題に還元する  
**「1自由電子」ではSchrödinger方程式の解に一致**

# 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)**

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

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

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

• 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

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

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

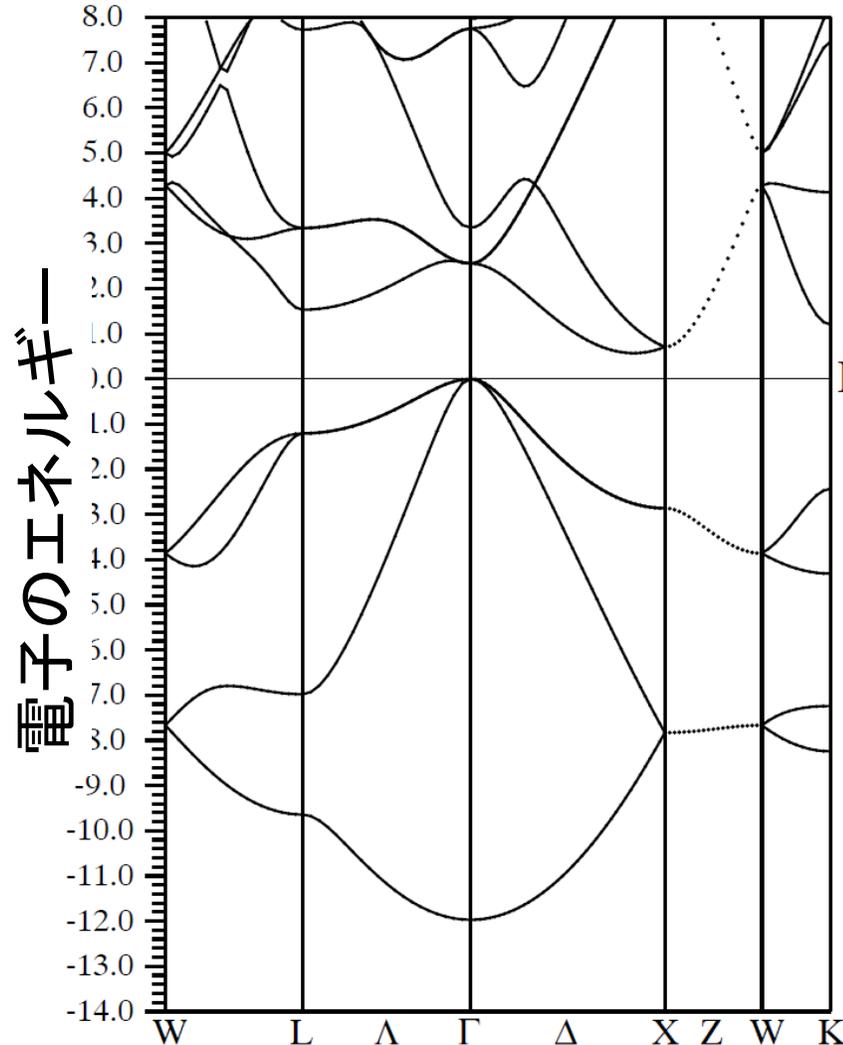
- $V_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$  のモデル精度を上げれば、いくらでも厳密解に近づける
- プログラムの大きな変更を必要とせず、新しい  $V_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$  に対応できる

# 内 容

- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| 1. 密度汎関数理論  | 3章                             |
| 2. (バンド構造図の読み方)<br>有効質量・輸送特性                                      | 4~6章<br>7章                     |
| 3. 状態密度<br>波動関数の可視化<br>バンドギャップのでき方<br>バンドギャップ問題(密度汎関数)<br>光学スペクトル | 8章<br>9章<br>付録3a<br>10章<br>11章 |
| 4. 全エネルギー<br>凝集エネルギー・生成エネルギー<br>物性(弾性定数)<br>安定構造(構造緩和)            | 12章<br>13章<br>13~14章           |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方   | 付録4a                           |
| 6. その他(付録)  |                                |

# 図5-1 バンド構造の読み方

Si (WIEN2k, PBE)



波数ベクトル

- 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)

# 図5-1 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・・・

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

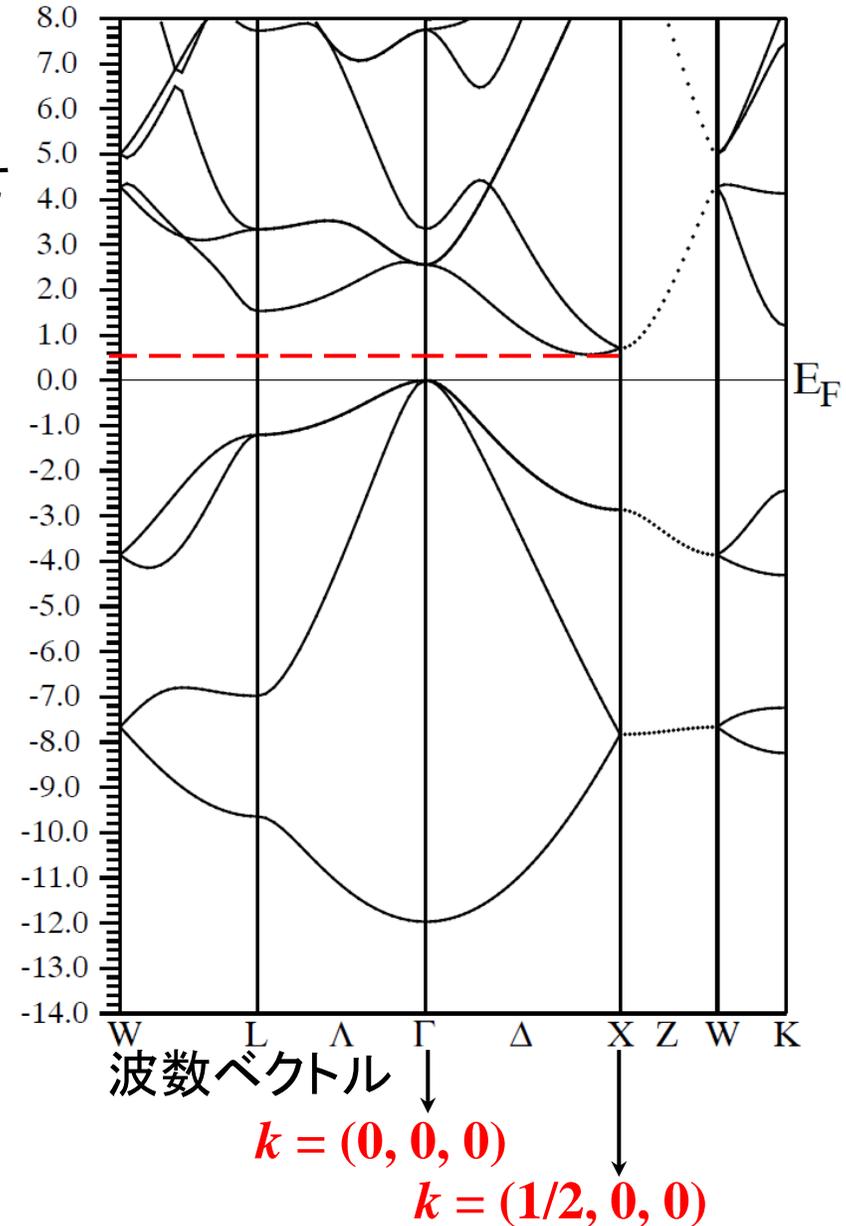
$$\mathbf{P} \rightarrow \hbar \mathbf{k}$$

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

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



# 図5-1 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,  $\Gamma$ , 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。

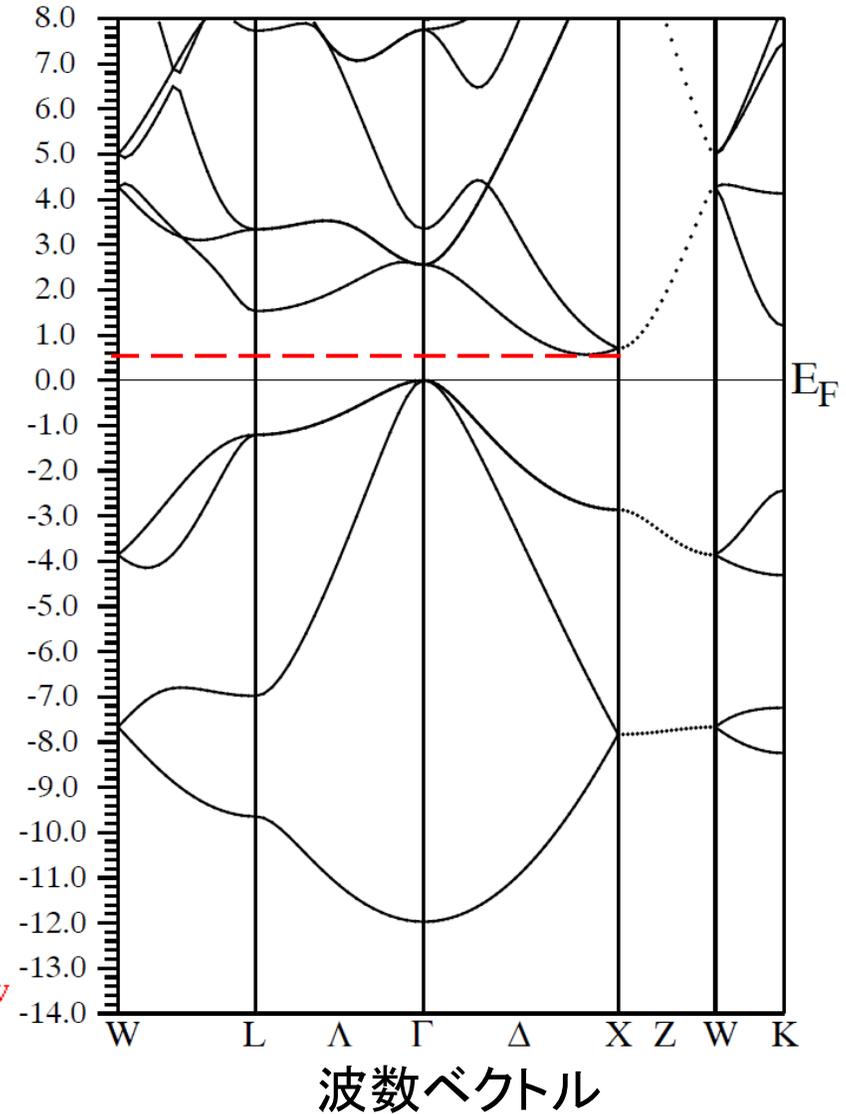
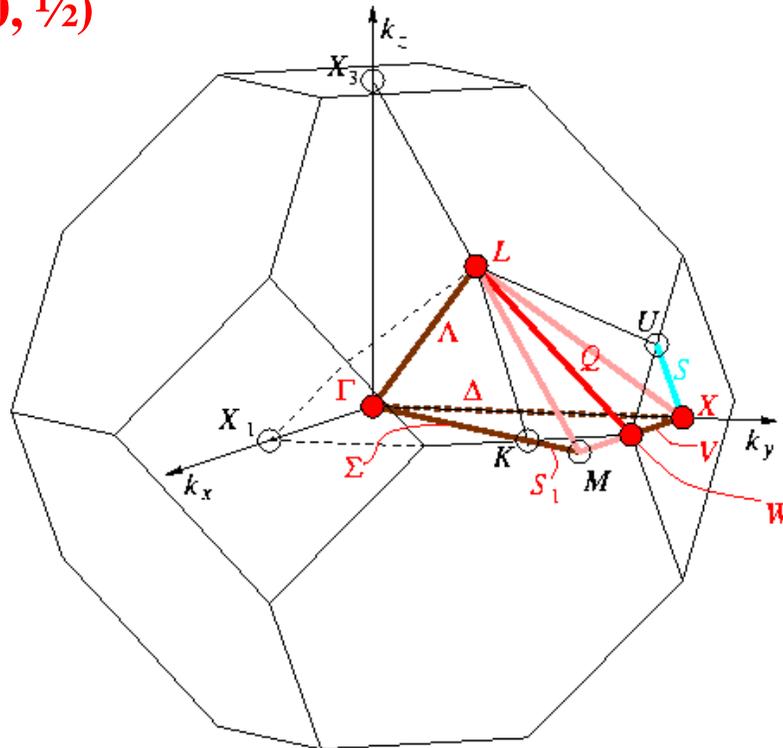
単純格子 (FCCの場合は座標が異なる)

$\Gamma$ 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



# 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.* 2019, G47, 0421-0428. Ga...  
at: "Automati... calculation of symmetry-act... tensors in m... and non-mag... materials: a t... tool of the B... Crystallogr... Server." *Acta* (2019) A75, 447.
- New Article: Nature 03...  
Verignory et...

**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  $Pm-3n$  (223)  
(Table for arithmetic crystal class  $m-3mP$ )  
 $Pm-3m-O_h^1$  (221) to  $Pn-3m-O_h^4$  (224)  
Reciprocal-space group  $(Pm-3m)^*$ , No.221

Brillouin zone

k-vector description		ITA description			
Label	Coefficients	Wyckoff Position		Coordinates	
GM	0,0,0	1	a	m-3m	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,u,v[GMMR] ex	24			

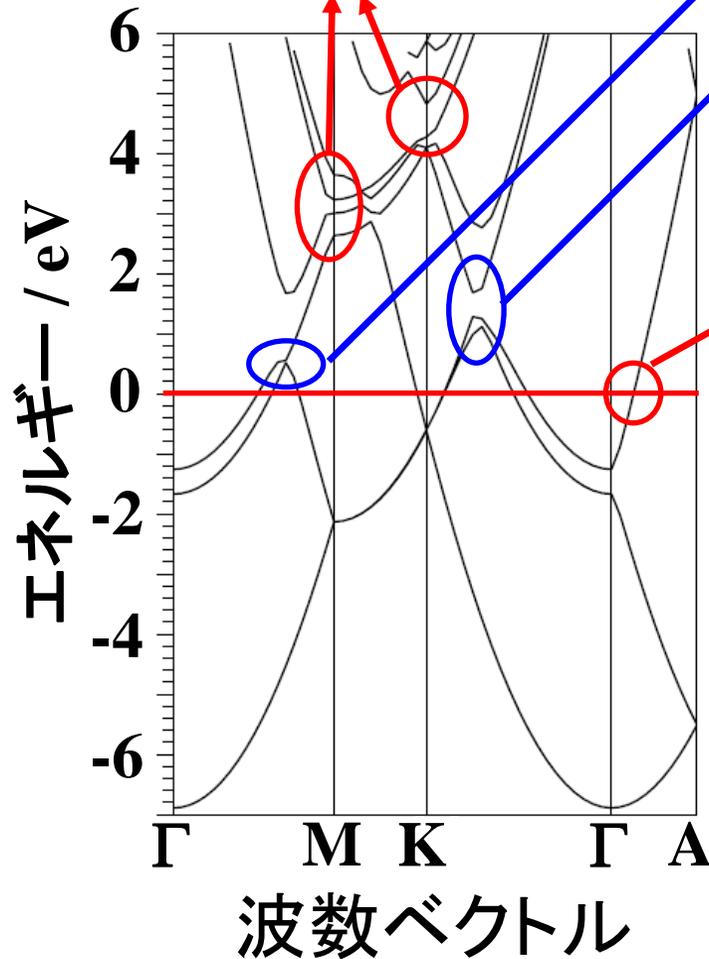
The k-vector types of space group  $Pm-3n$  (223)  
Brillouin zone  
(Diagram for arithmetic crystal class  $m-3mP$ )  
 $Pm-3m-O_h^1$  (221) to  $Pn-3m-O_h^4$  (224)  
Reciprocal-space group  $(Pm-3m)^*$ , No. 221

The table with the k vectors.

# 図6-1(A) バンド構造の読み方: 金属

Mg

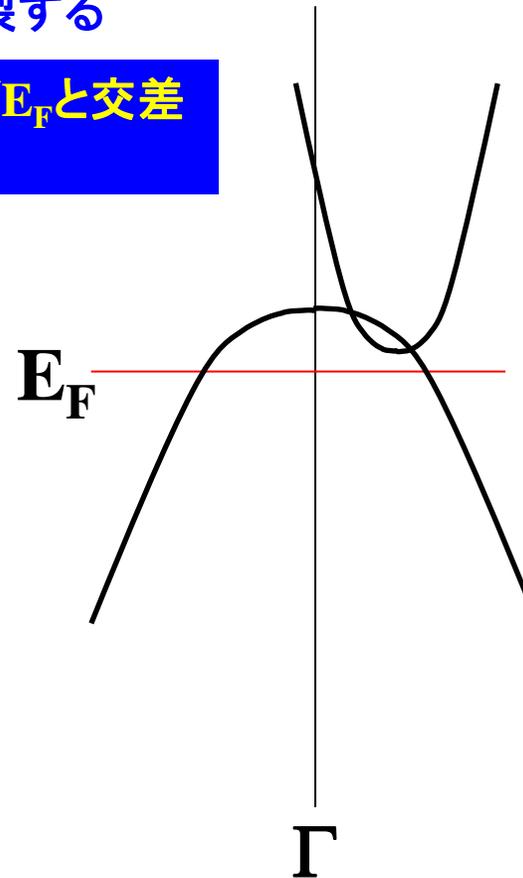
自由電子理論によるバンドギャップ  
Bragg反射



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

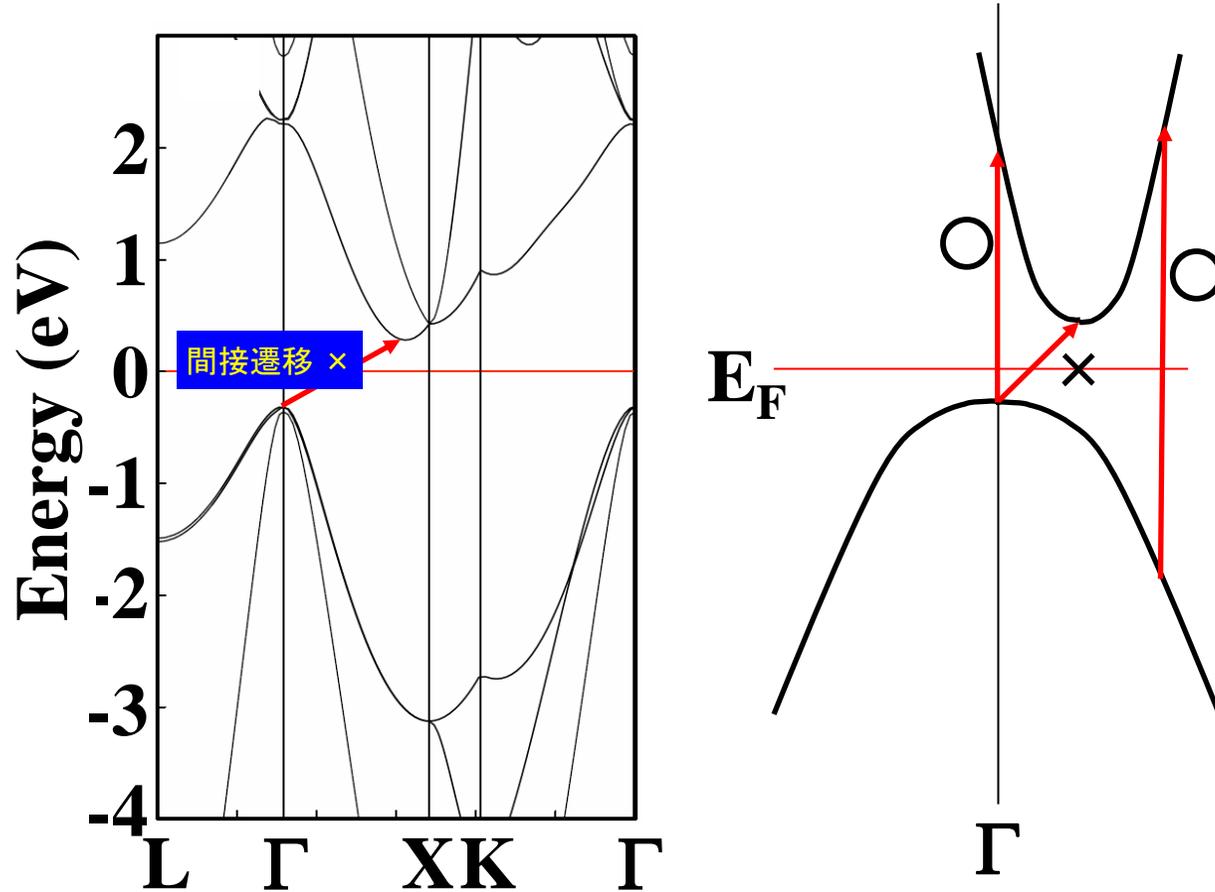
バンドが $E_F$ と交差  
=> 金属



# 図6-1(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)



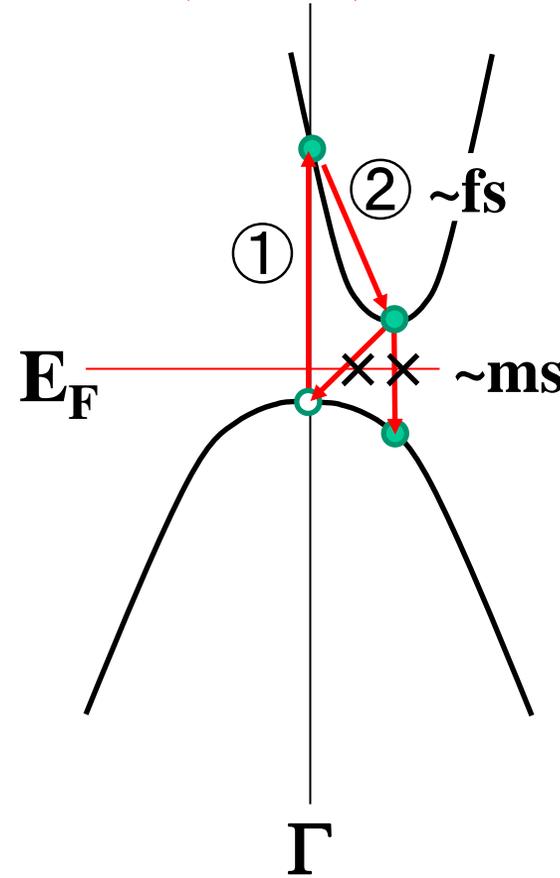
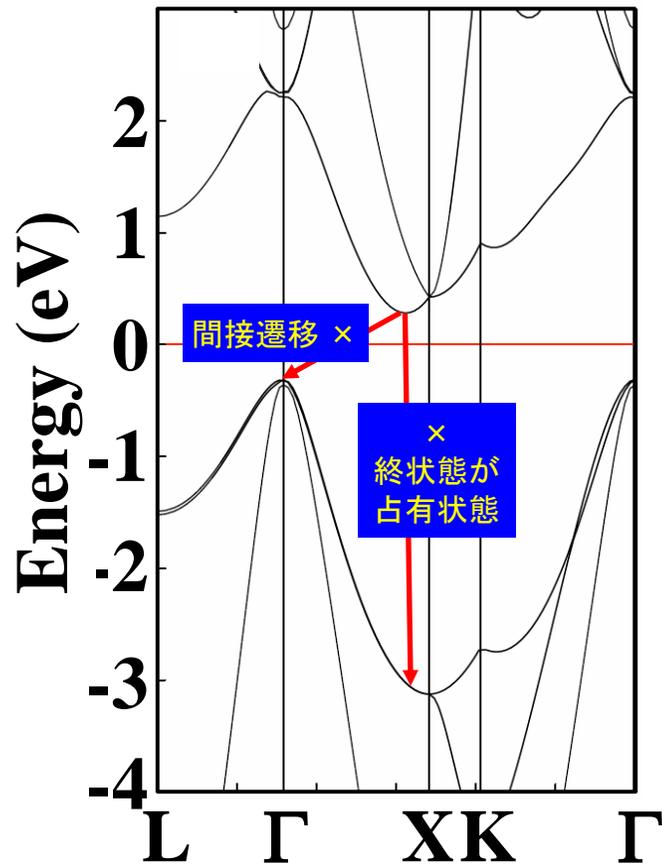
# 図6-1(B) バンド構造の読み方: 半導体

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)

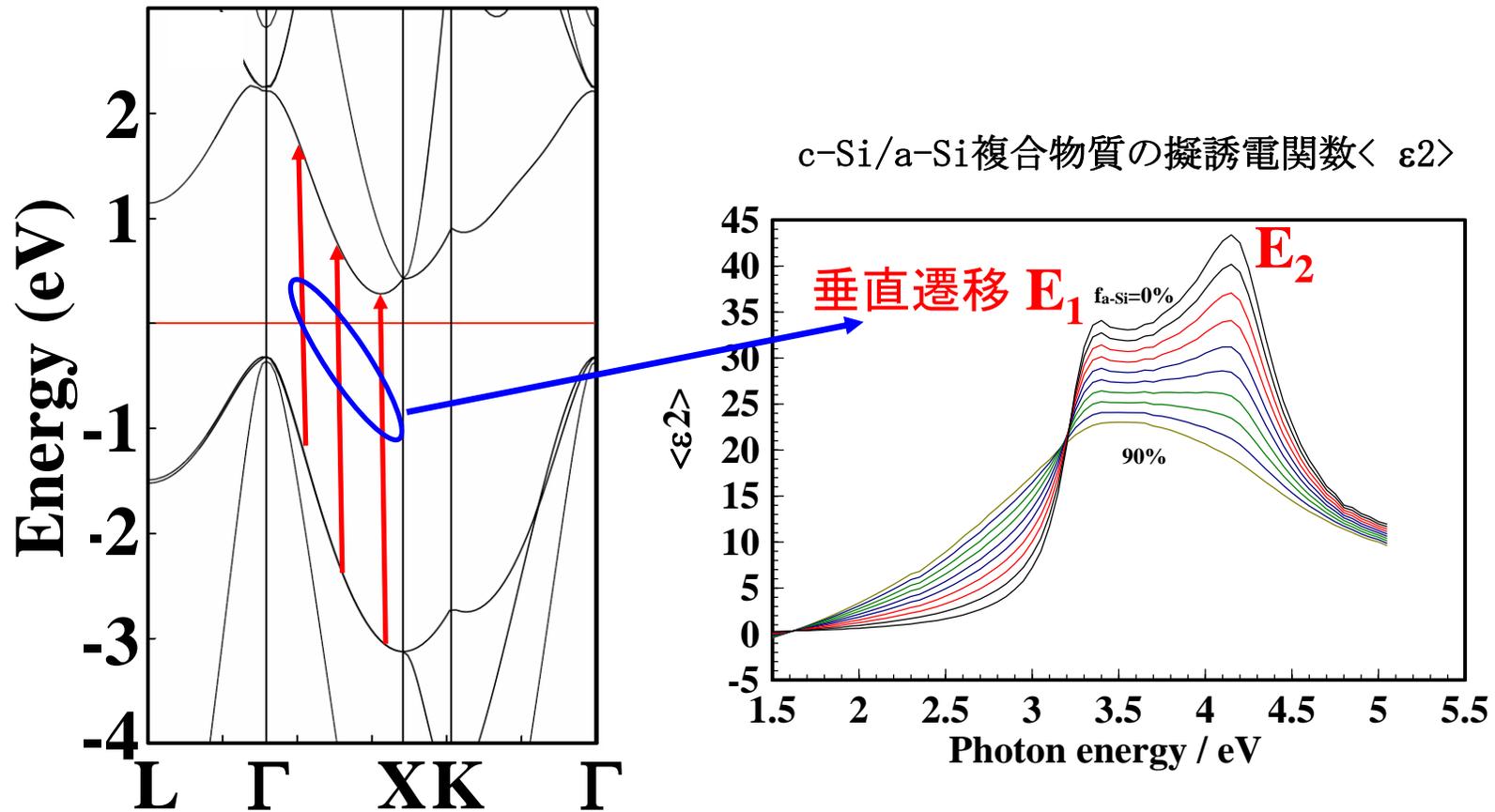
非輻射再結合が優勢になりやすい

(× LED)



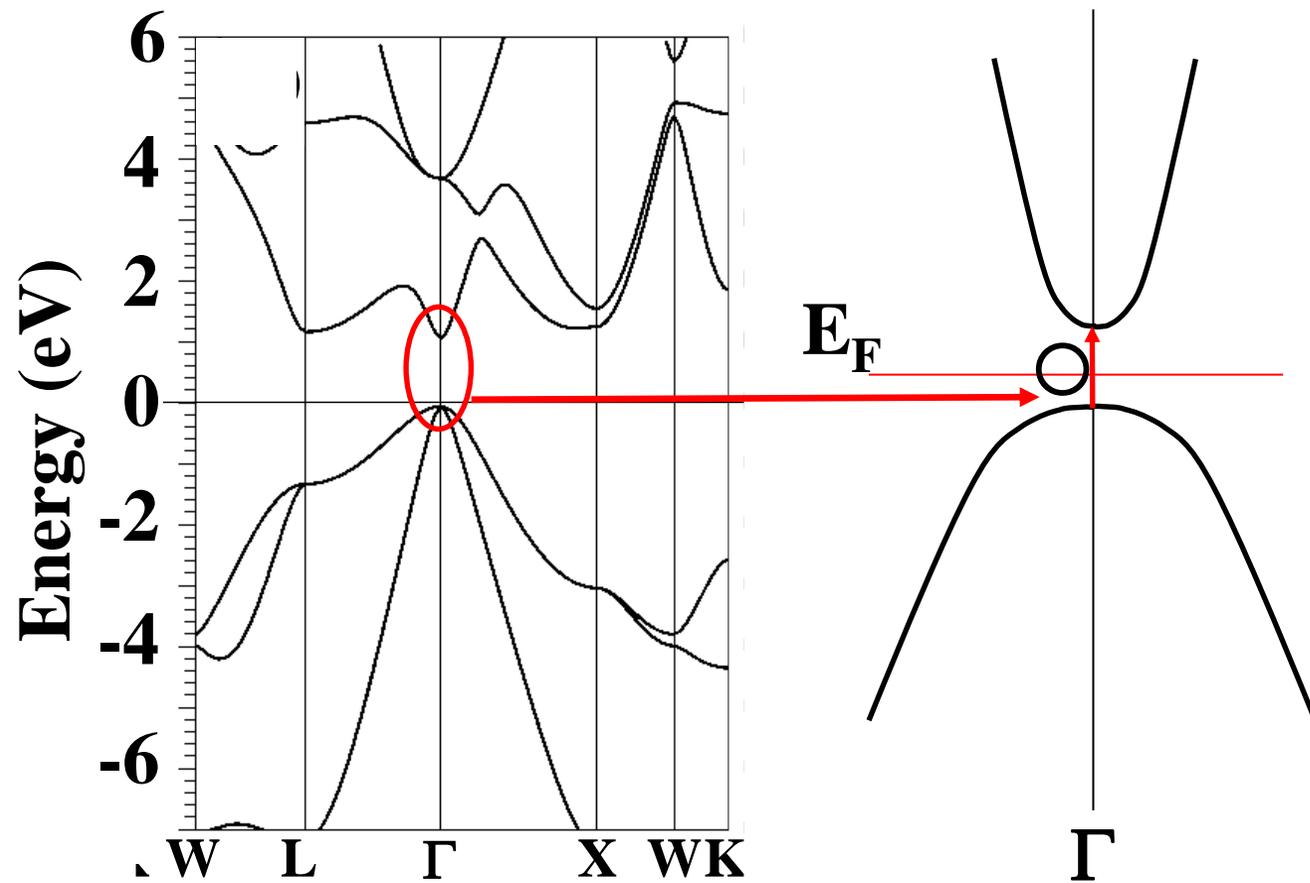
# 図6-1(B) バンド構造の読み方: 半導体

**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6-1(C) バンド構造の読み方: 半導体

GaAs 直接遷移型: 吸収係数大きい (○太陽電池向き)

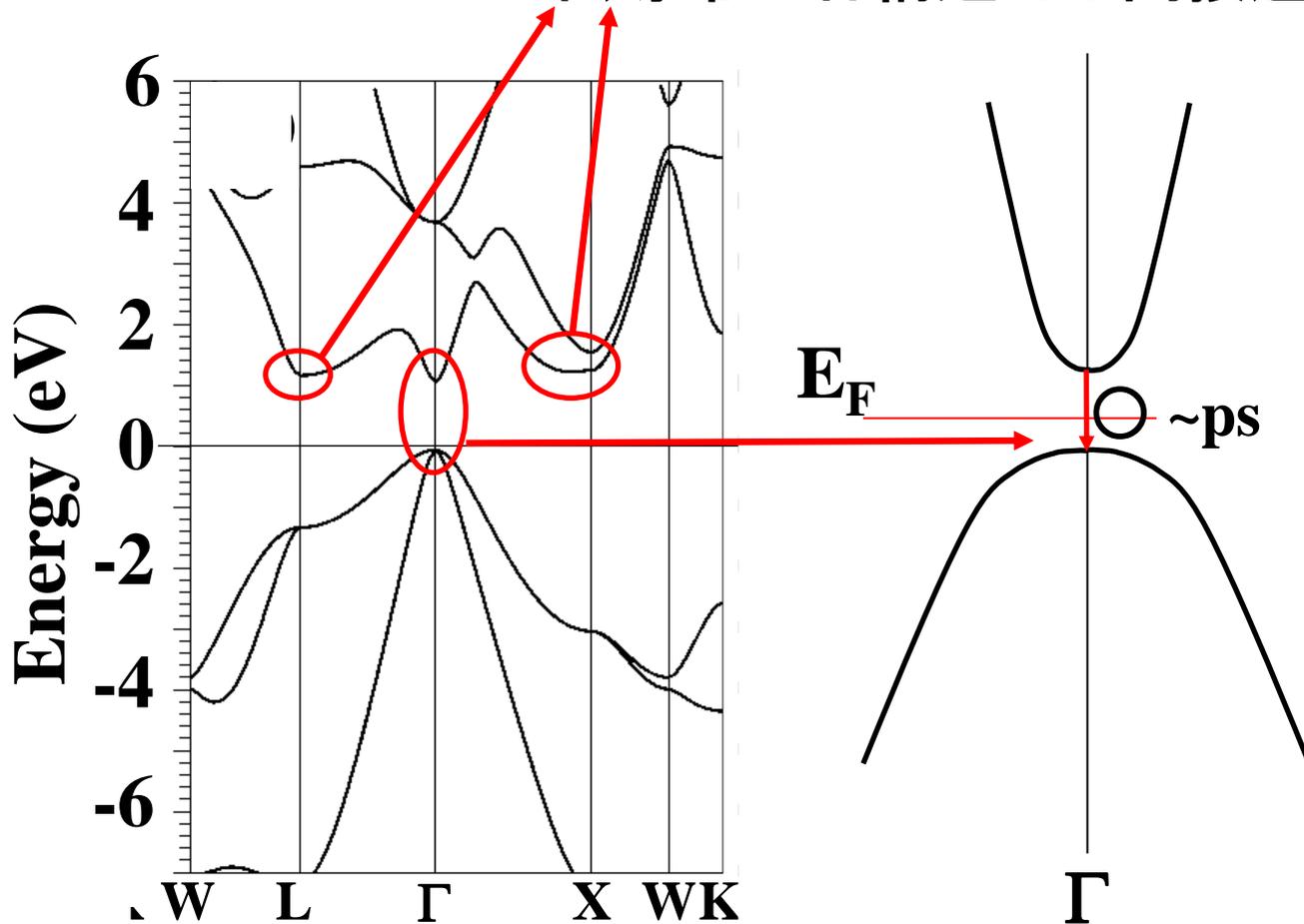


# 図6-1(C) バンド構造の読み方: 半導体

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)



# 内 容

- |                              |            |
|------------------------------|------------|
| 1. 密度汎関数理論                   | 3章         |
| 2. (バンド構造図の読み方)<br>有効質量・輸送特性 | 4~6章<br>7章 |
| 3. 状態密度                      | 8章         |
| 波動関数の可視化                     | 9章         |
| バンドギャップのでき方                  | 付録3a       |
| バンドギャップ問題(密度汎関数)             | 10章        |
| 光学スペクトル                      | 11章        |
| 4. 全エネルギー                    |            |
| 凝集エネルギー・生成エネルギー              | 12章        |
| 物性(弾性定数)                     | 13章        |
| 安定構造(構造緩和)                   | 13~14章     |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方            | 付録4a       |
| 6. その他(付録)                   |            |

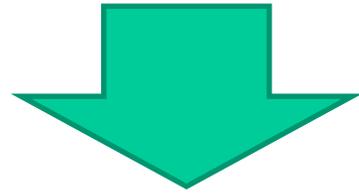
## 7. 有効媒質近似・有効質量近似

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



神谷利夫、「機能性化合物の設計」、金属 2020年10月号  
<http://conf.msl.titech.ac.jp/jsap-crystal/metal202010-preprint.pdf>  
848ページ以降に、周期構造の透過率スペクトルとバンド構造の  
関係についての説明があります

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  $\epsilon$  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

$\epsilon$ ,  $m_e^*$ ,  $m_h^*$  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  $\mu = \frac{e\tau}{m_e^*}$   $\sigma = eN_{free}\mu$

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

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

# 図7-1(A) 有効質量

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

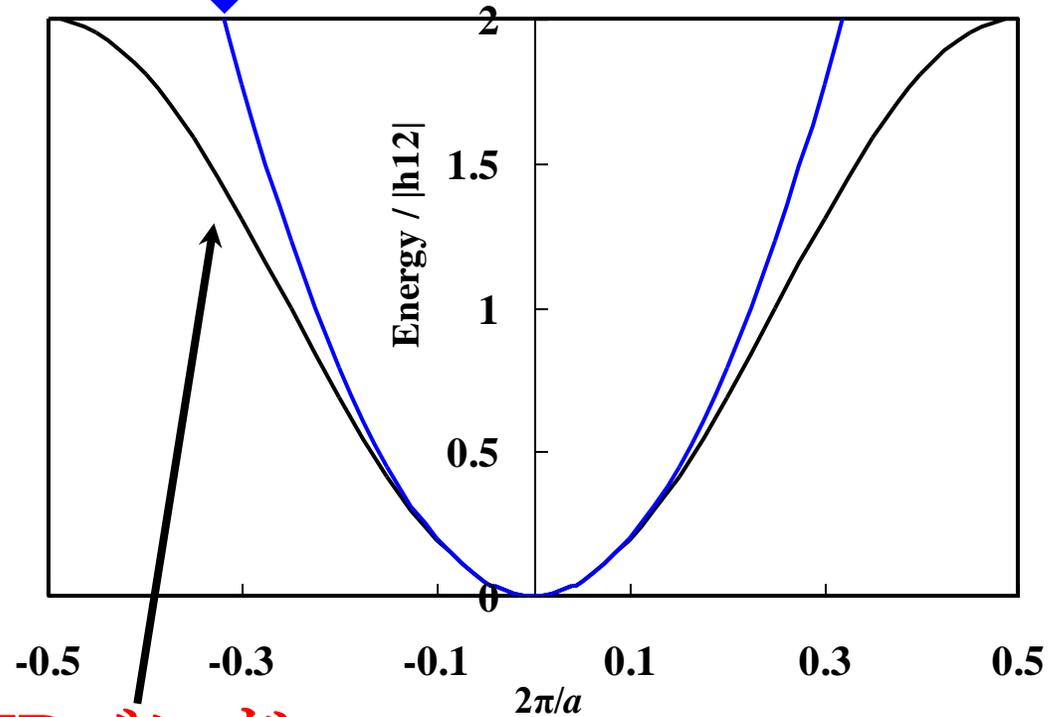
$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

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

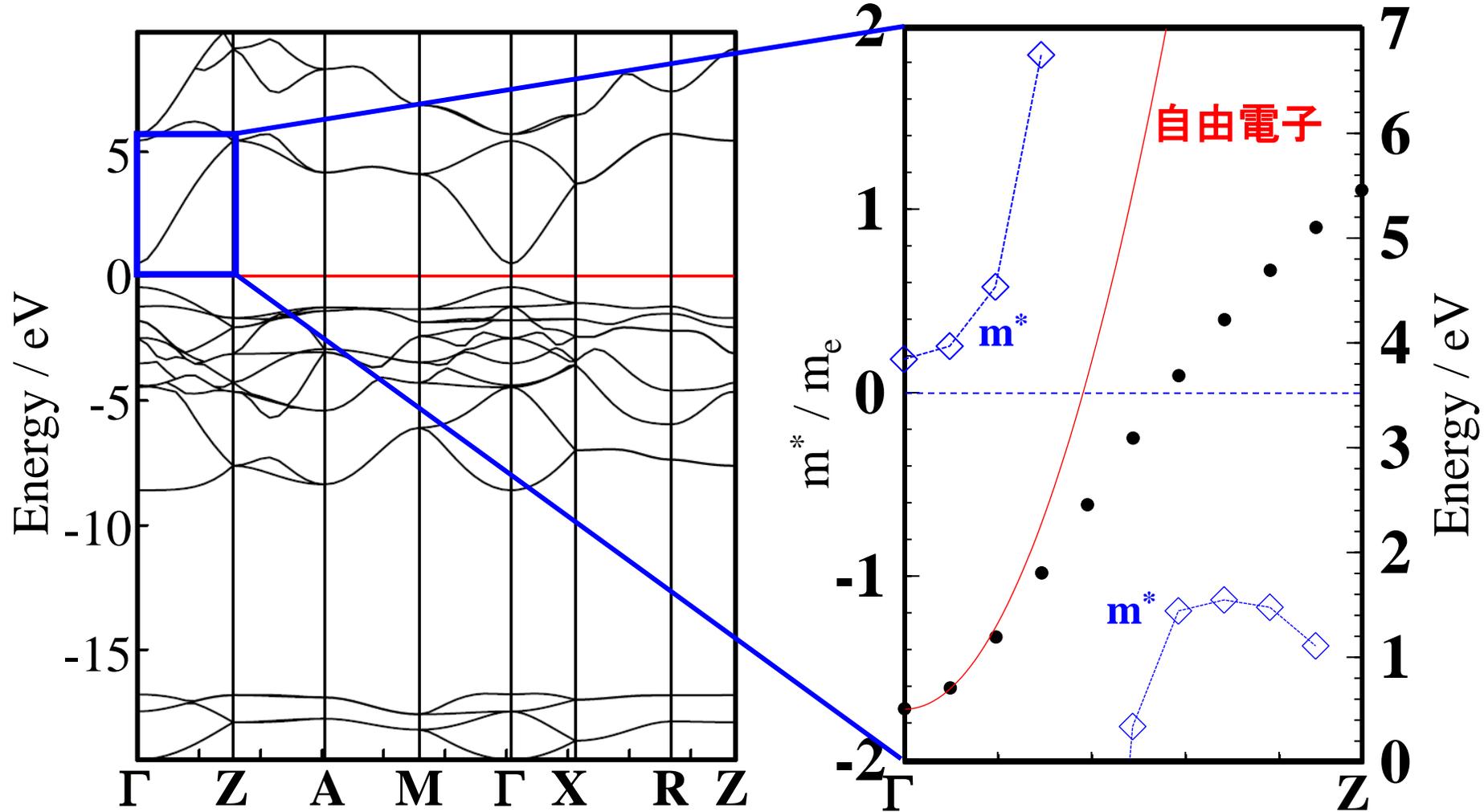


TBバンド

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

# 図7-1(B,C) 有効質量: SnO<sub>2</sub>

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



# 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

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

**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

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

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

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

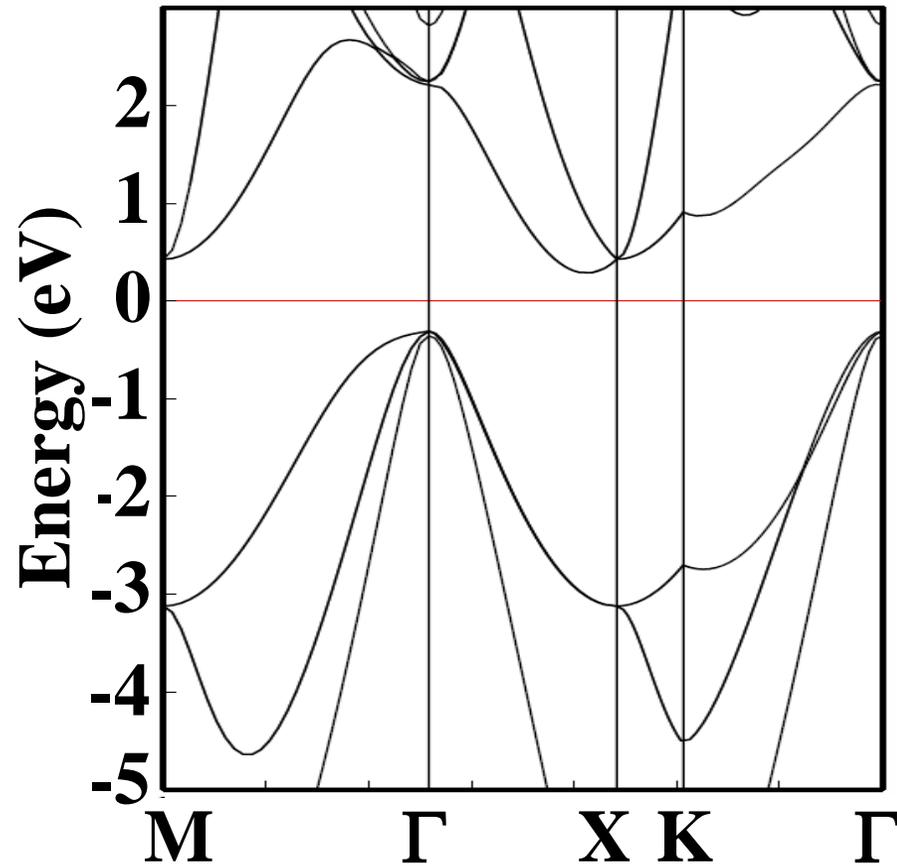
Hall効果など

**状態密度有効質量:**  $m_e^*$  の異方性、多重度  $M$  を考慮

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

有効状態密度  
熱電係数など  
(weighted mobility)

## 表A7c-1 Siの有効質量



$k \cdot p$ 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:

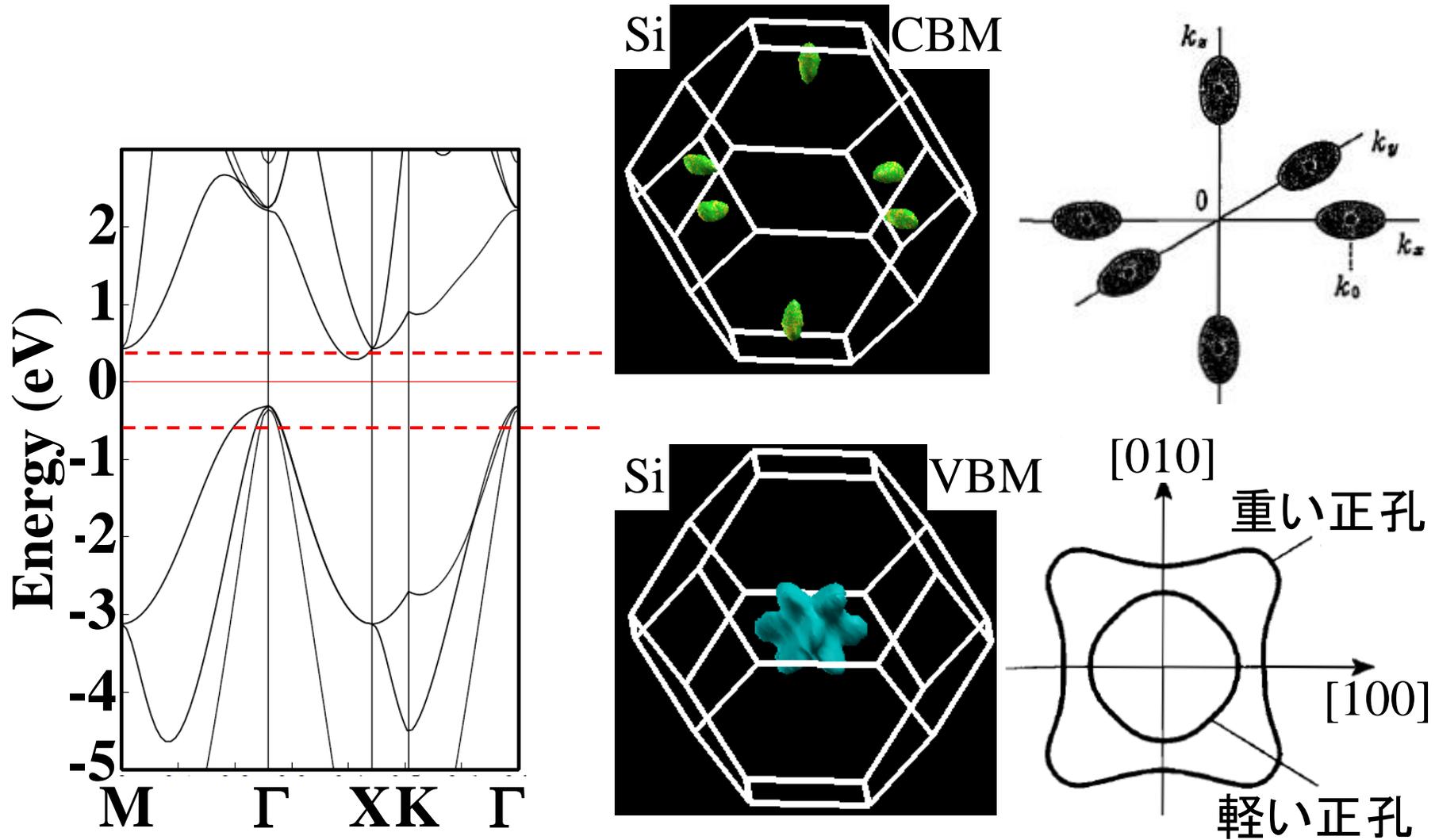
lh  $0.19m_e$  (等方的)

hh  $0.83m_e$  (<110>)  $0.26m_e$  (<100>)

分裂バンド (split off hole band)

$0.14m_e$  (<110>)  $0.22m_e$  (<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  $E = \hbar^2 k^2 / 2m_e$  になる  $k$  が大きい

=> 有効質量が大きい

# 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  $\tau$ : 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

# 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

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

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

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

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

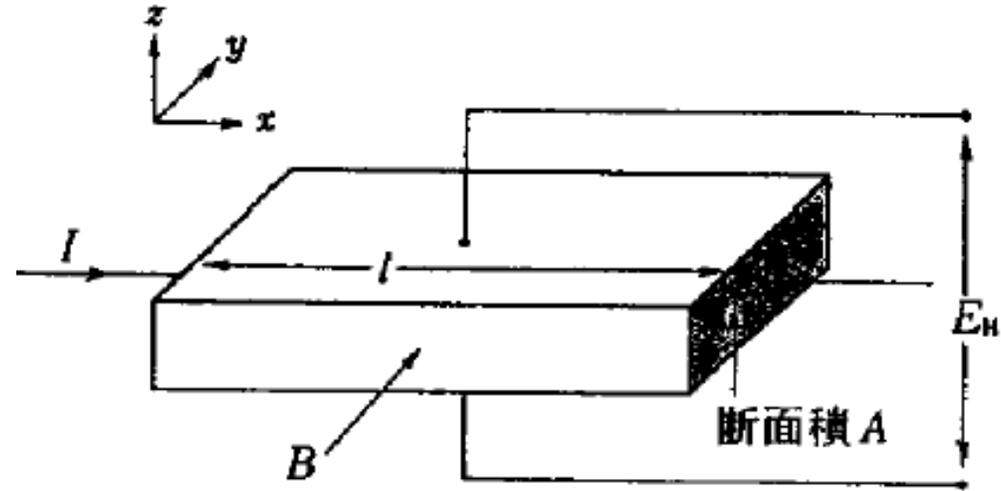


図 3.24 Hall 効果の実験

→ キャリア極性( $R_H$ の符号)、キャリア濃度 $n_{Hall}$ 、移動度 $\mu_{Hall}$

- ・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？

# 電子伝導度と移動度: Boltzmann方程式＋緩和時間近似

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

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

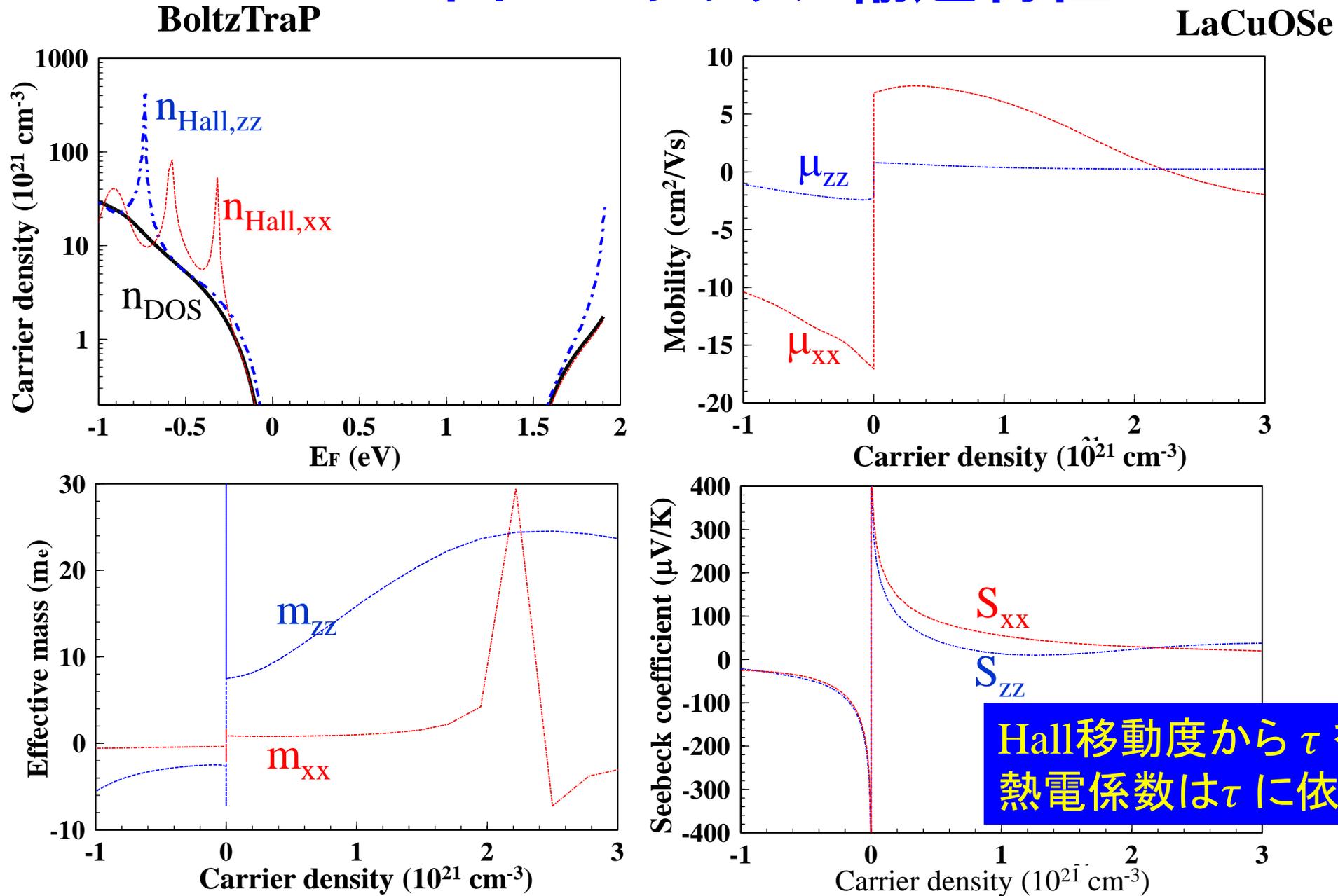
$$\tau(E, T) = \tau_0 T^p (E - E_C)^{r-1/2} \quad r: \text{散乱因子}$$

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  $\tau$  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  $\tau$  に依存しない

# 図7-4 キャリア輸送特性



SnOの状態密度有効質量  $m_{\text{DOS}}^*$ 

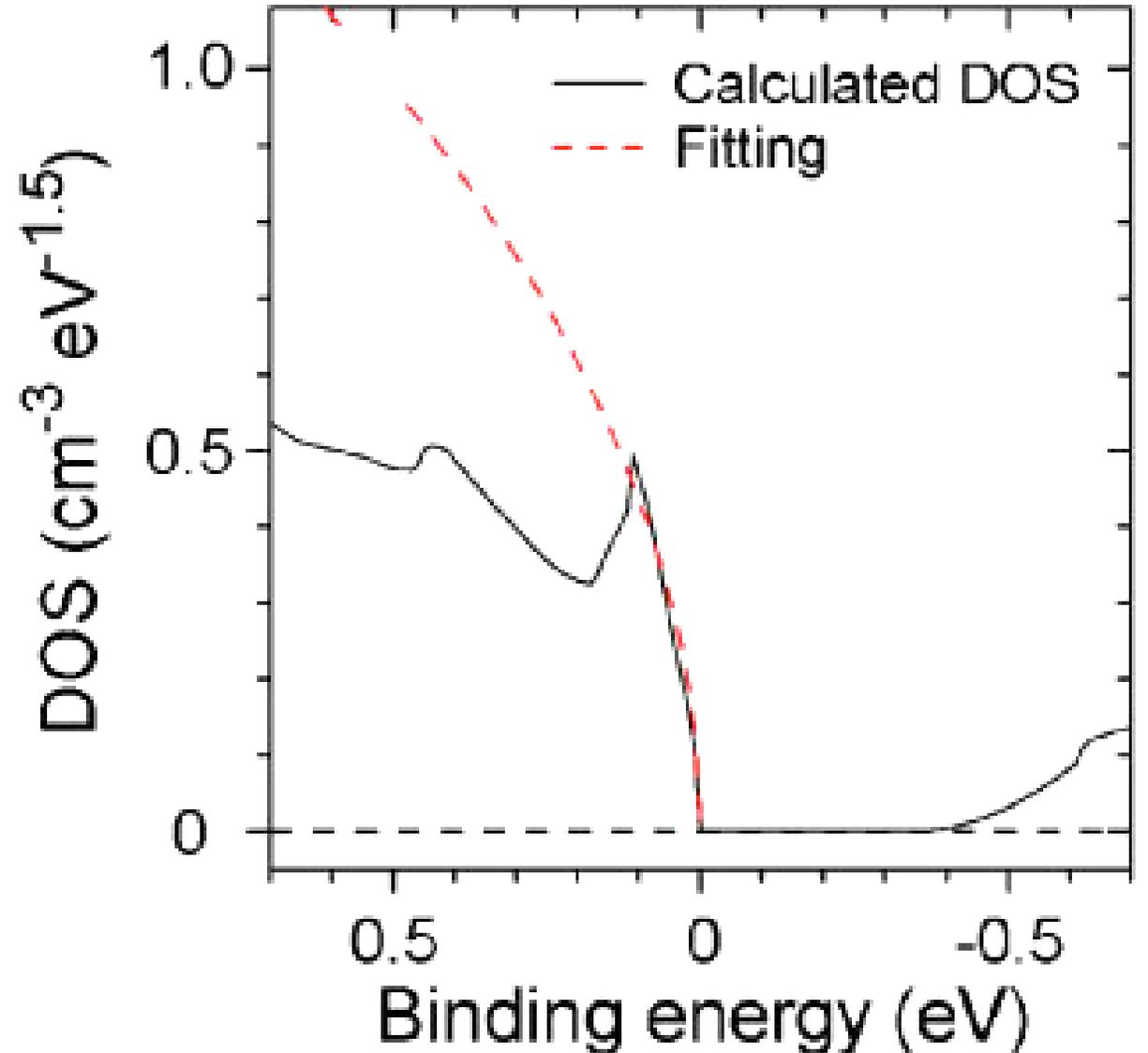
半導体・デバイスシミュレーション  
(自由電子近似)

非縮退半導体の自由電子密度

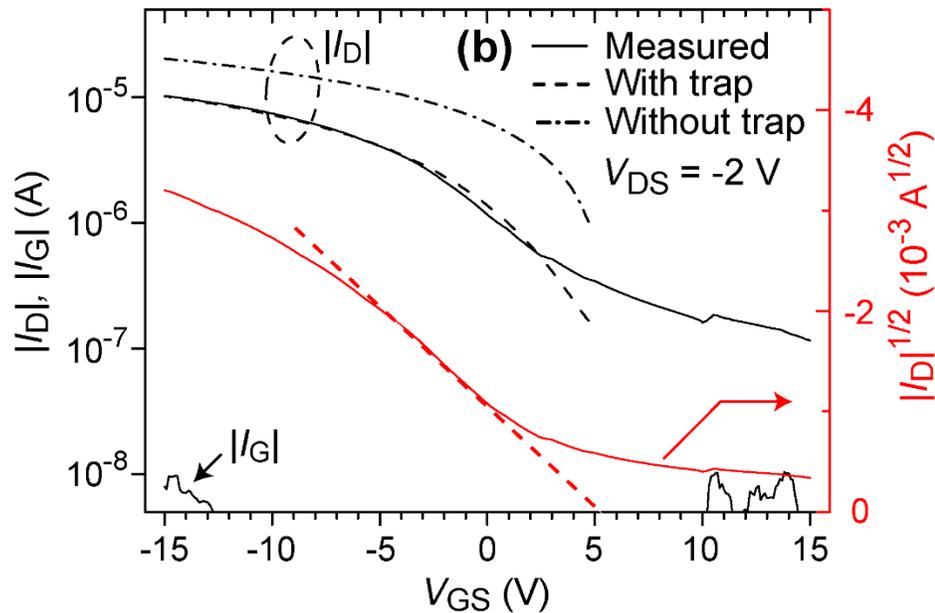
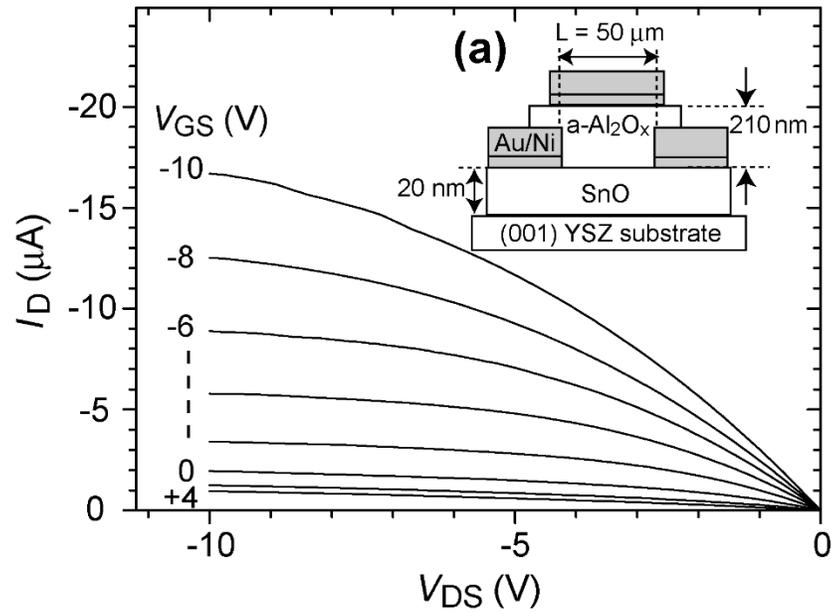
$$n_e \sim N_C \exp(-\beta(E_C - E_F))$$

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

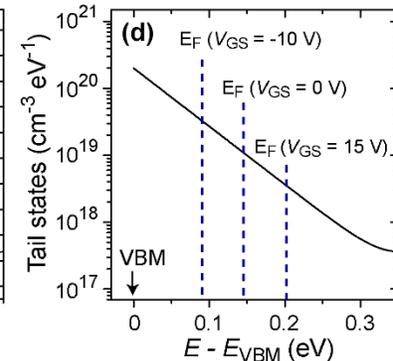
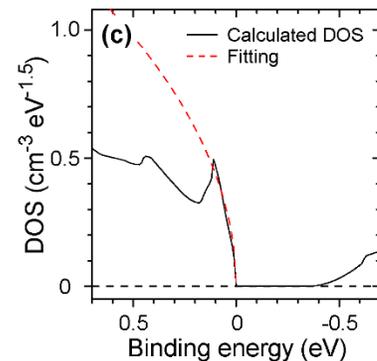
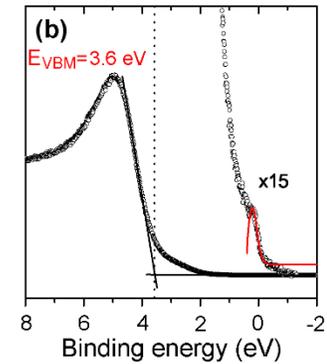
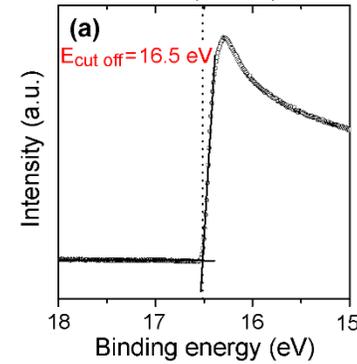
伝導帯有効状態密度  $N_C$  が必要  
=> 状態密度有効質量  $m_{\text{DOS}}^*$  が  
分かればよい



# デバイスシミュレーションへの応用: SnO TFT



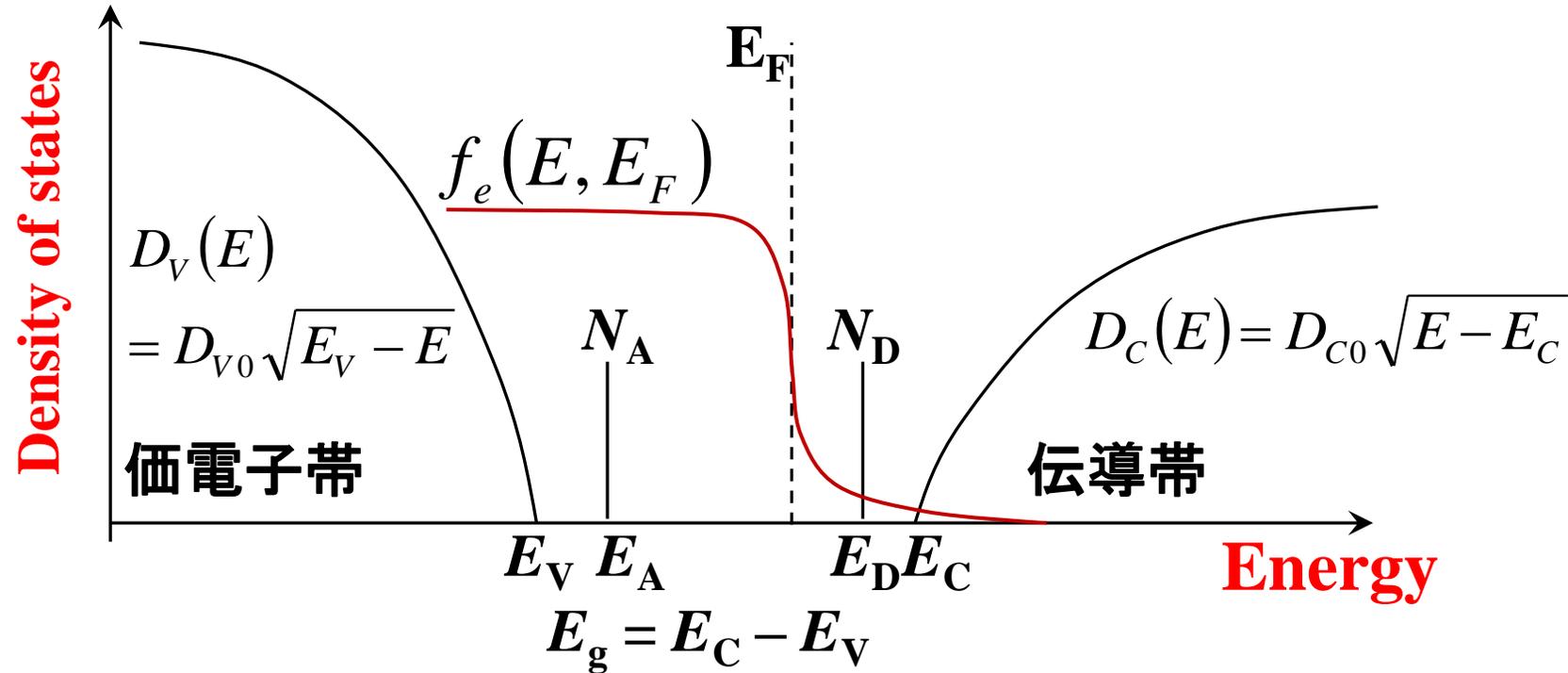
Parameters	Values
Band gap of SnO	0.7 eV
Ionisation potential of SnO	5.8 eV
<b>VB DOS effective mass in SnO</b>	<b>2.05 <math>m_e</math></b>
Hole mobility in SnO at RT	2.4 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Hole density in SnO at RT	$2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Activation energy of hole density in SnO	45 meV
Gate insulator (a- $\text{Al}_2\text{O}_x$ ) thickness	210 nm
Relative permittivity of a- $\text{Al}_2\text{O}_x$	10
Relative permittivity of YSZ	27
Relative permittivity of SnO	15
Channel dimension (L/W)	50/300 nm



# フェルミ準位 $E_F$ の計算方法

<http://conf.msl.titech.ac.jp/jsap-crystal/>

半導体の統計物性の温度依存性

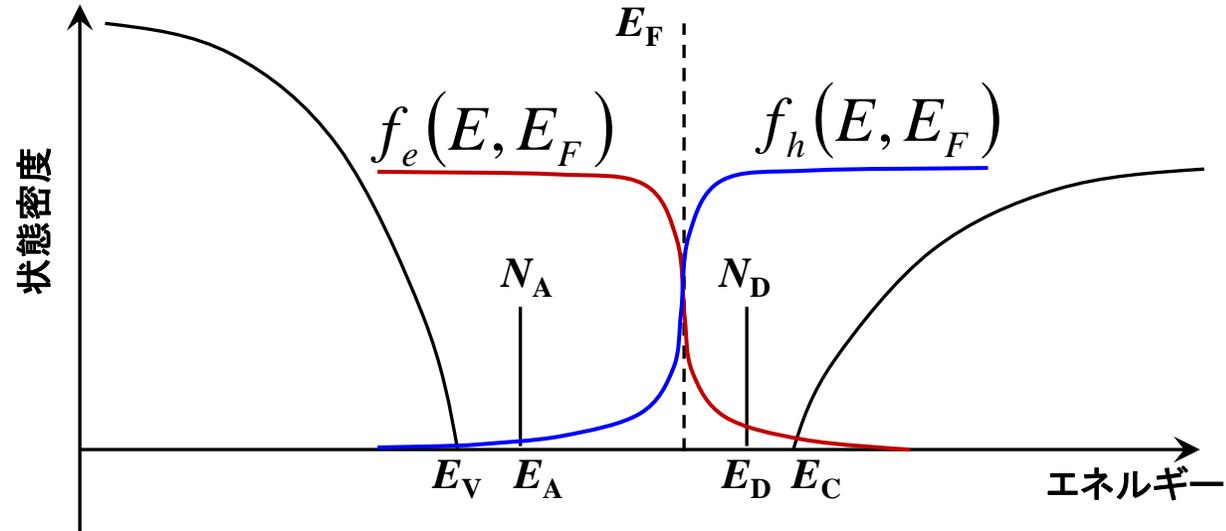


電荷中性条件

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

# 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

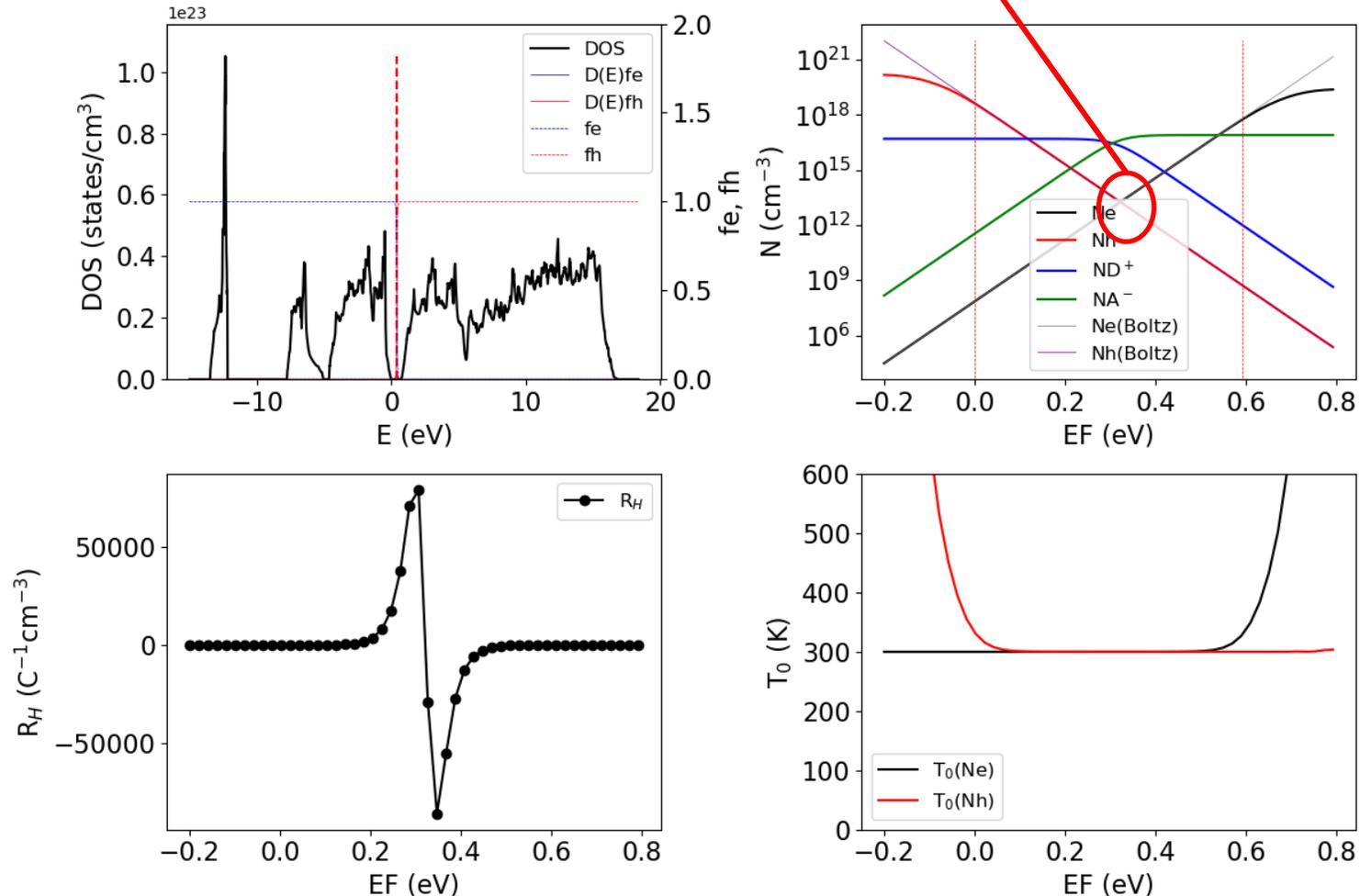
$$N_D^+ = N_D(1 - f_e(E_D, E_F))$$

# VASPの $D(E)$ を使って $N_C, N_V$ を計算

python EF-T-DOS.py EF

T = 300 K , EF = 0.4 eV

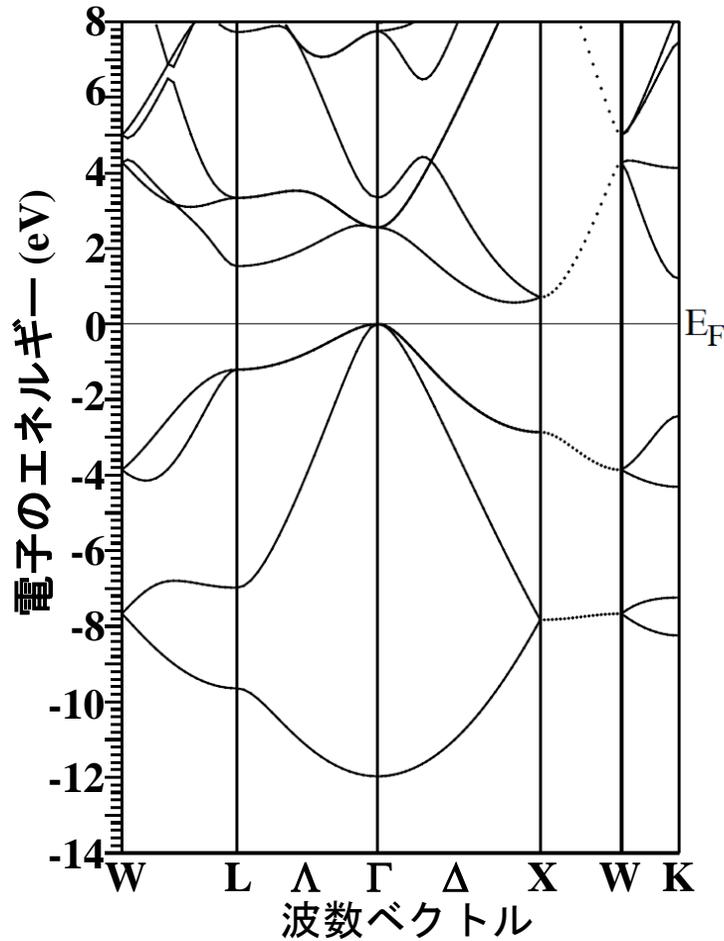
$$N_C = 6.36 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad N_V = 4.75 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$



# 内 容

- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| 1. 密度汎関数理論  | 3章                             |
| 2. (バンド構造図の読み方)<br>有効質量・輸送特性                                      | 4~6章<br>7章                     |
| 3. 状態密度<br>波動関数の可視化<br>バンドギャップのでき方<br>バンドギャップ問題(密度汎関数)<br>光学スペクトル | 8章<br>9章<br>付録3a<br>10章<br>11章 |
| 4. 全エネルギー<br>凝集エネルギー・生成エネルギー<br>物性(弾性定数)<br>安定構造(構造緩和)            | 12章<br>13章<br>13~14章           |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方   | 付録4a                           |
| 6. その他(付録)  |                                |

# 図8-1 状態密度 (Density Of States: DOS)



状態密度  $D(E)$ :

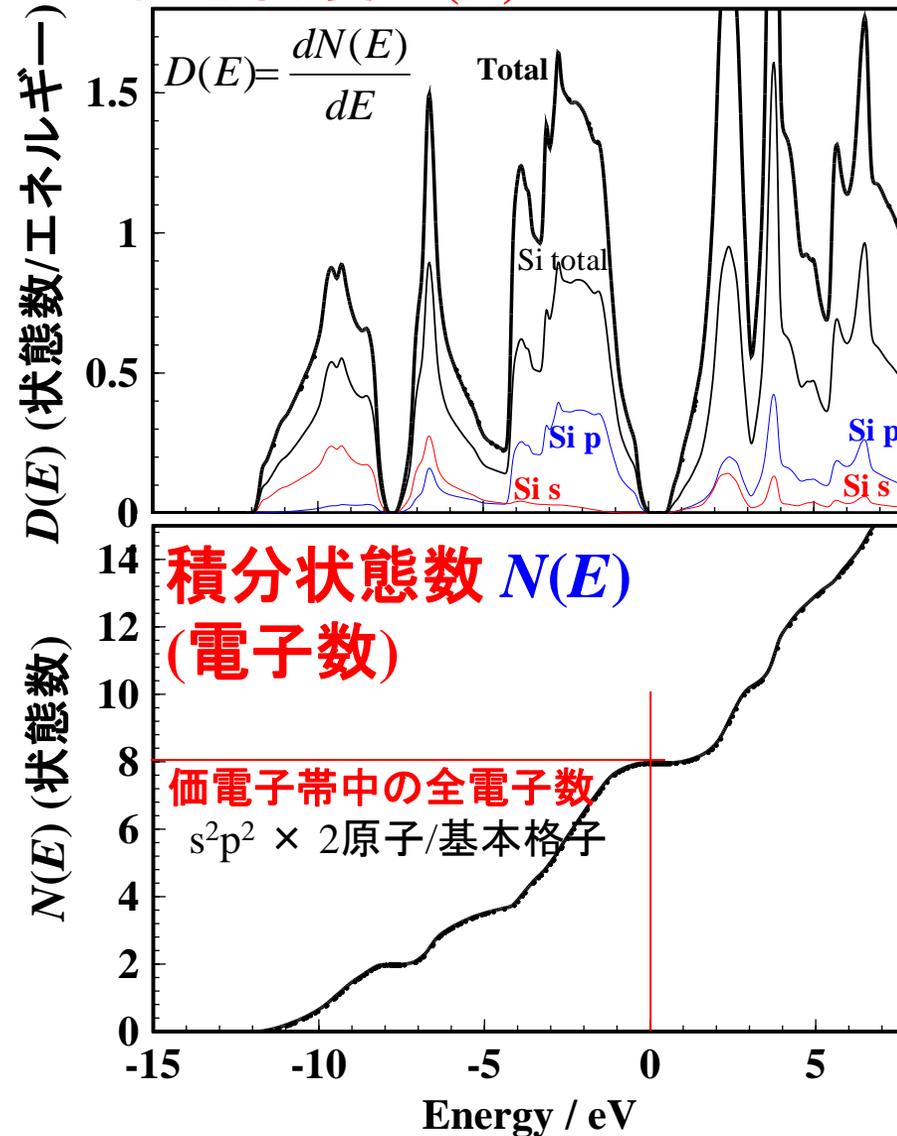
$E \sim E + dE$  の範囲の状態数

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

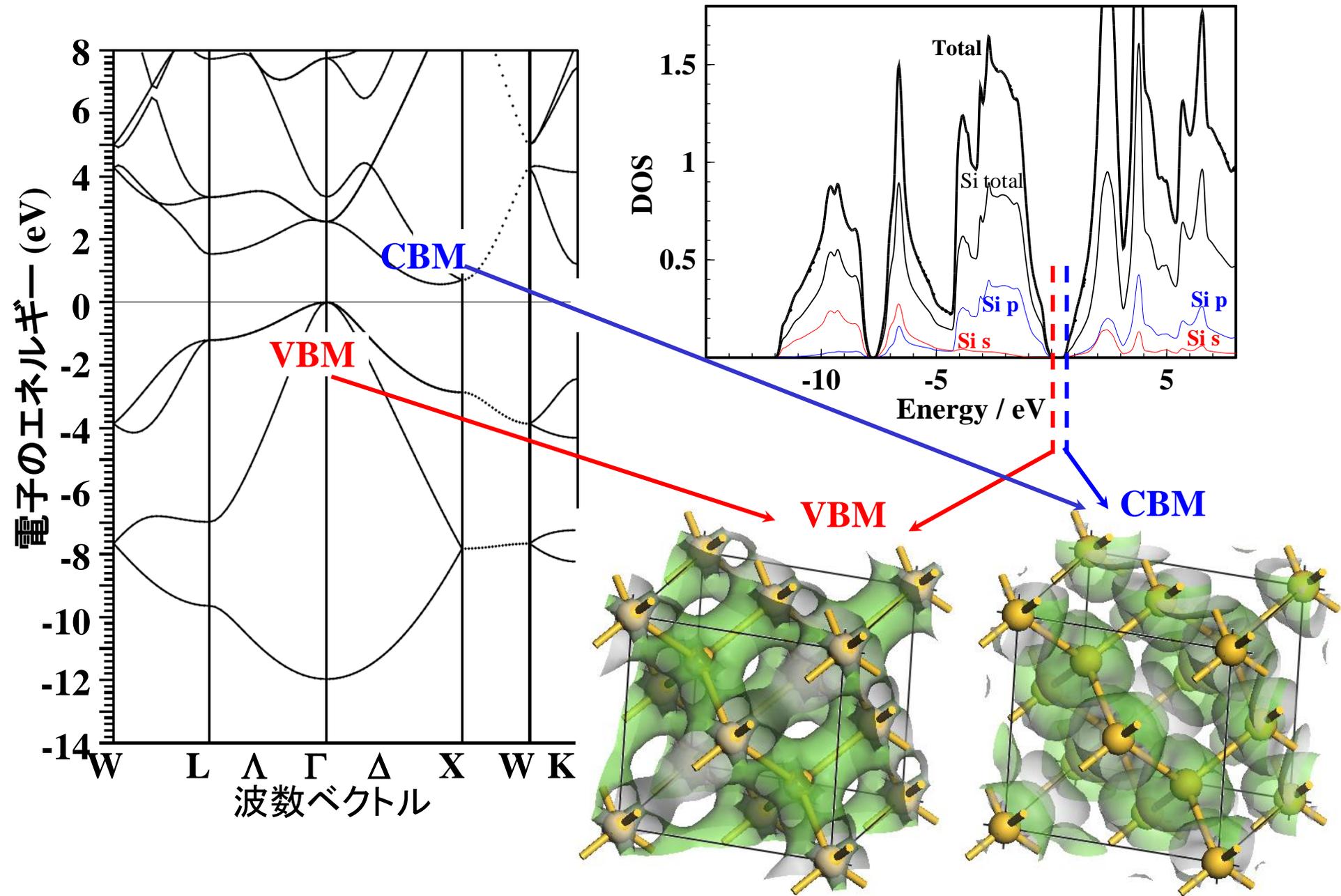
$E$  を  $\Delta E$  毎のメッシュに区切り、

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

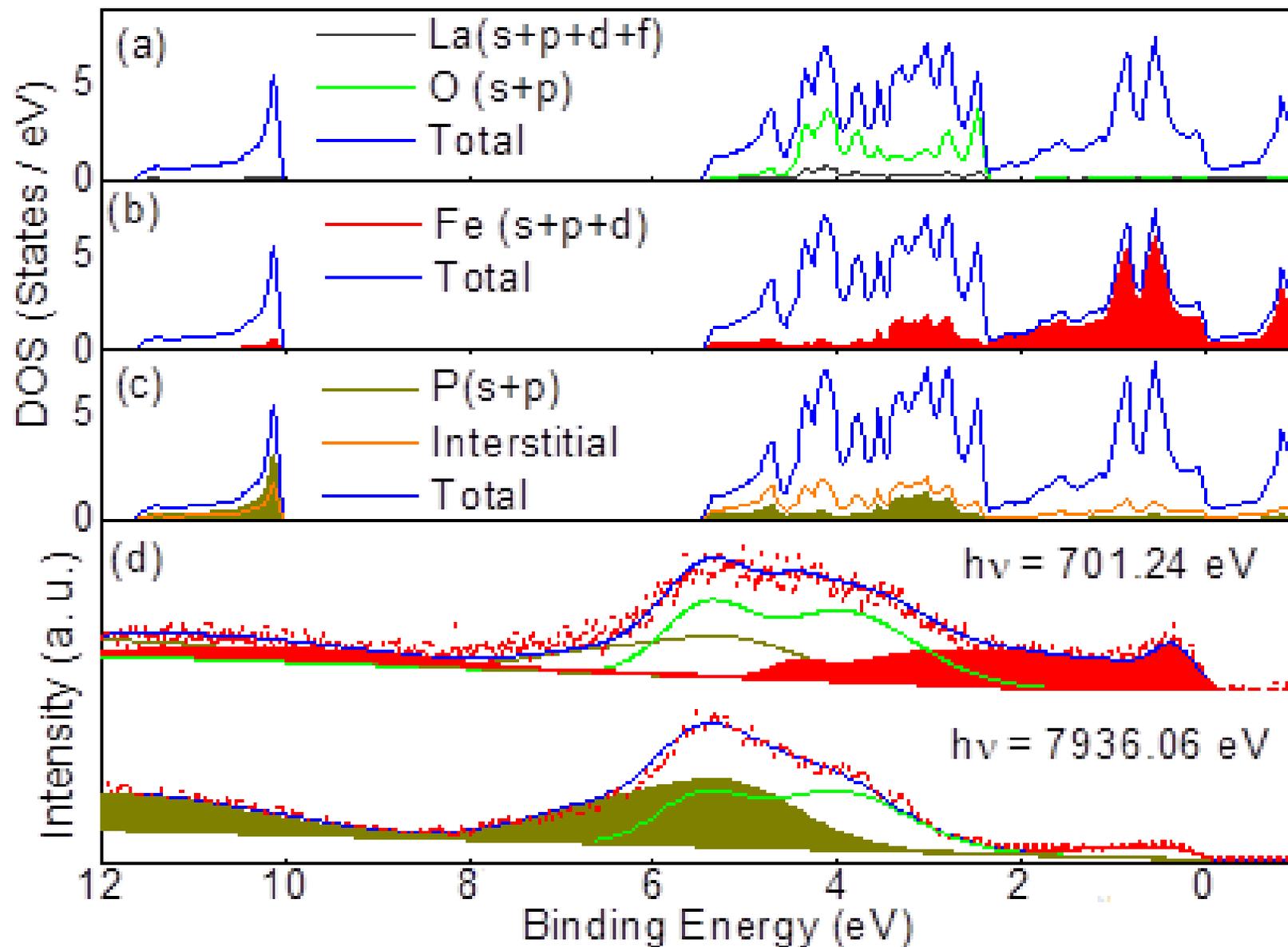
状態密度  $D(E)$



## 図8.1,9-1 結合状態の見方



# 鉄系超伝導体 LaFeOP の投影状態密度



# 付録2d 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

## 付録2e 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)

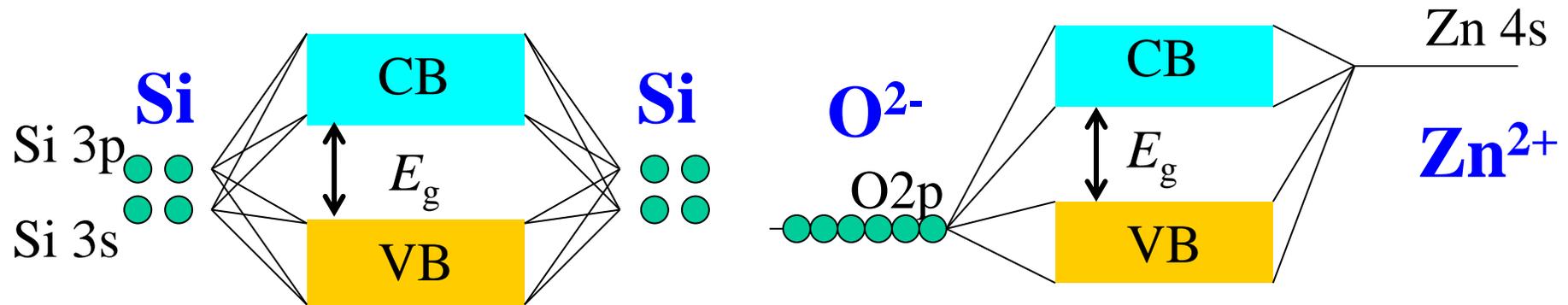
- ・ ボルン有効電荷 (Born effective charge)  
イオン変位による誘電率から逆算  
イオンの変位に伴う電子の移動による効果加わる  
誘電率が小さい物質ではそれらしい値が得られる  
高／強誘電率材料でははるかに大きくなる
- ・ イオンを隣の単位格子に移動した際の電気分極から計算  
イオン価数が整数で、バンドギャップが常に開いている  
場合にしか使えない

# 内 容

- |   |                                       |
|---|---------------------------------------|
| 1. 密度汎関数理論  | 3章                                    |
| 2. (バンド構造図の読み方)<br>有効質量・輸送特性  | 4~6章<br>7章                            |
| 3. 状態密度<br>波動関数の可視化<br>バンドギャップの <b>でき方</b><br>バンドギャップ問題(密度汎関数)<br>光学スペクトル | 8章<br>9章<br><b>付録3a</b><br>10章<br>11章 |
| 4. 全エネルギー<br>凝集エネルギー・生成エネルギー<br>物性(弾性定数)<br>安定構造(構造緩和)                    | 12章<br>13章<br>13~14章                  |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方   | 付録4a                                  |
| 6. その他(付録)  |                                       |

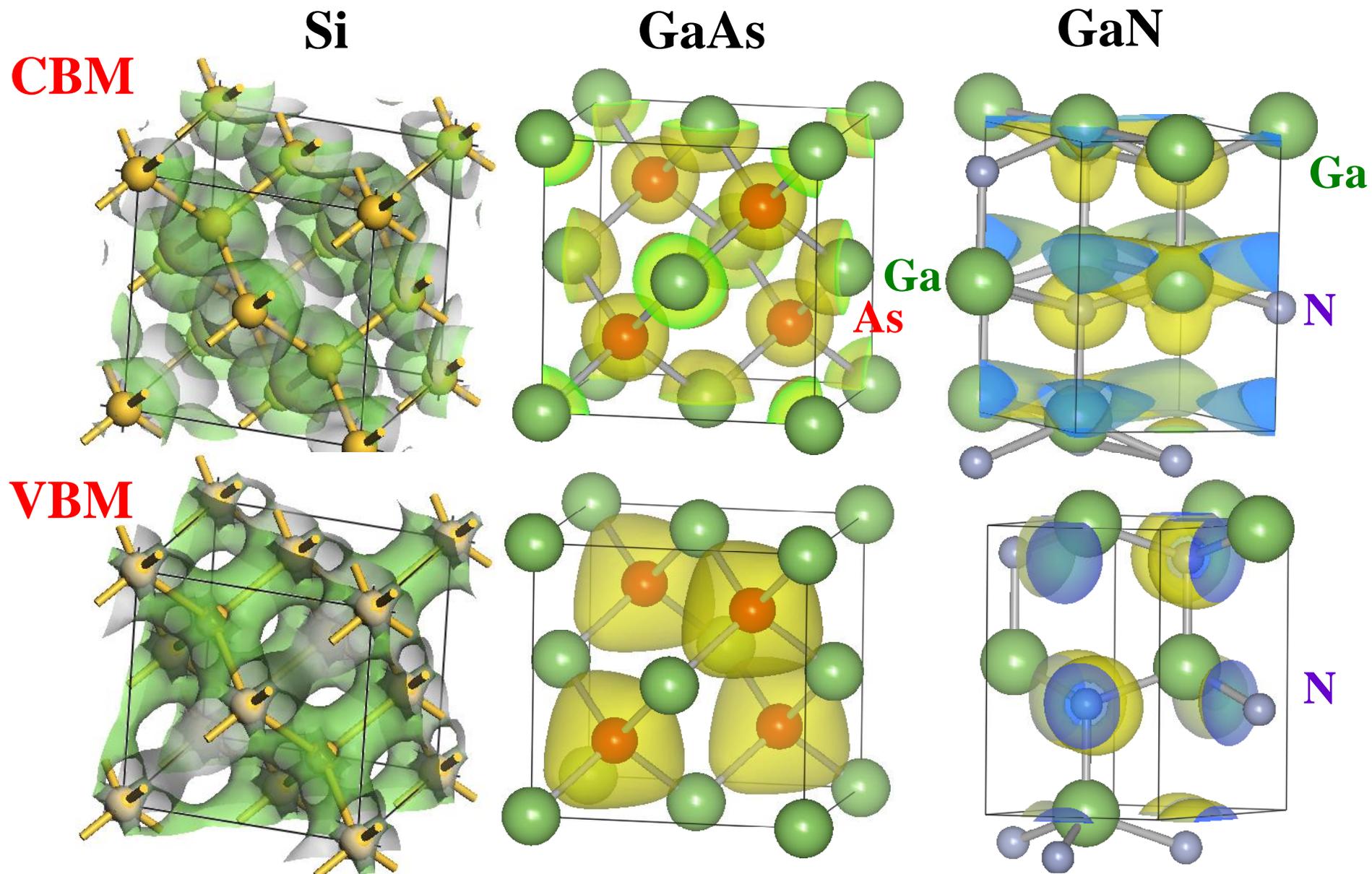
# 付録3a: バンドギャップの成因

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9-1 波動関数 (電子密度)

VASP,PBE96



## 付録3a: 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  | 3章                             |
| 2. (バンド構造図の読み方)<br>有効質量・輸送特性                                      | 4~6章<br>7章                     |
| 3. 状態密度<br>波動関数の可視化<br>バンドギャップのでき方<br>バンドギャップ問題(密度汎関数)<br>光学スペクトル | 8章<br>9章<br>付録3a<br>10章<br>11章 |
| 4. 全エネルギー<br>凝集エネルギー・生成エネルギー<br>物性(弾性定数)<br>安定構造(構造緩和)            | 12章<br>13章<br>13~14章           |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方   | 付録4a                           |
| 6. その他(付録)  |                                |

## 付録2b 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

## 付録2b 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**

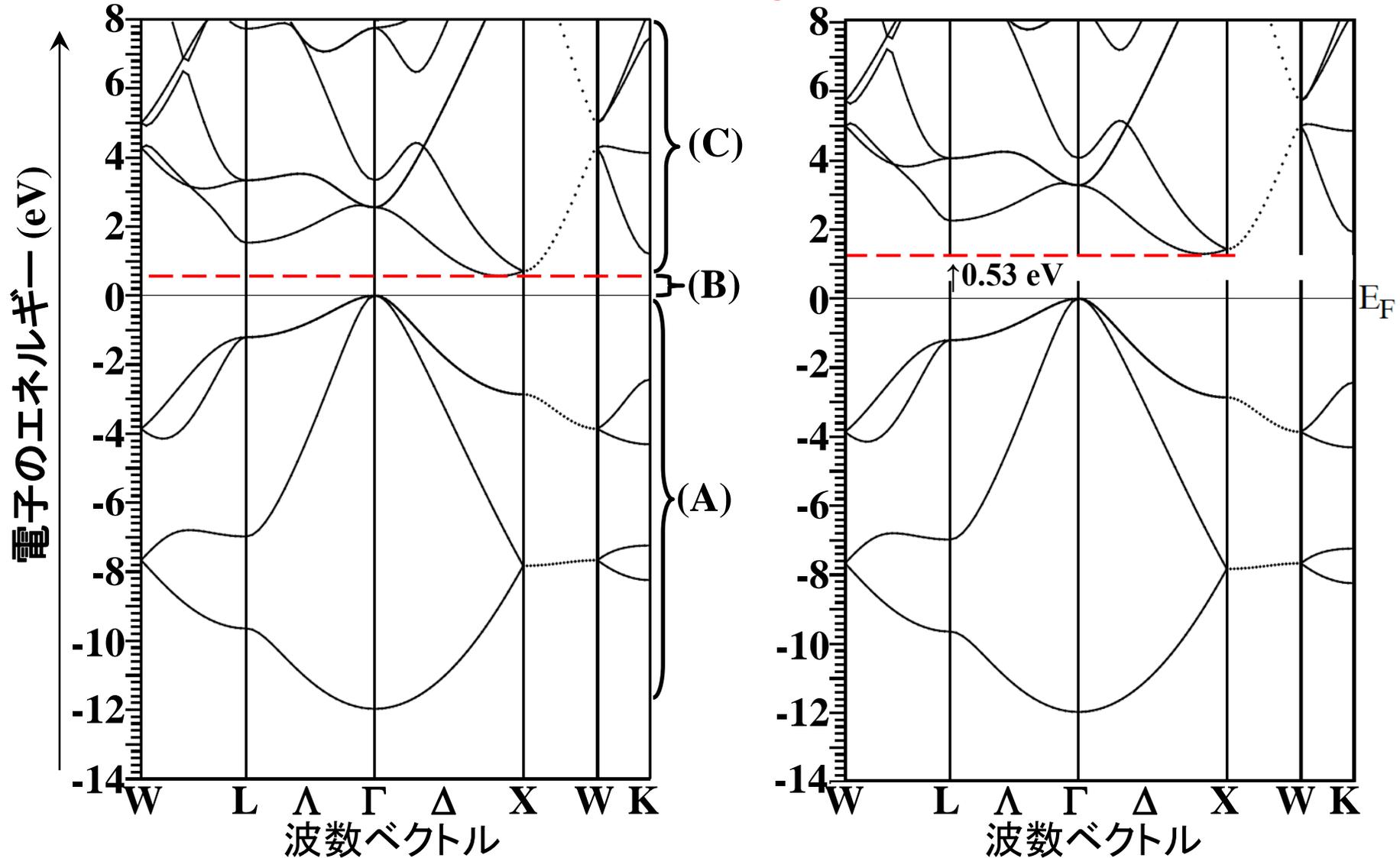
一般化密度勾配近似

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

**Exact exchange:**

Hartree-Fock 交換相互作用

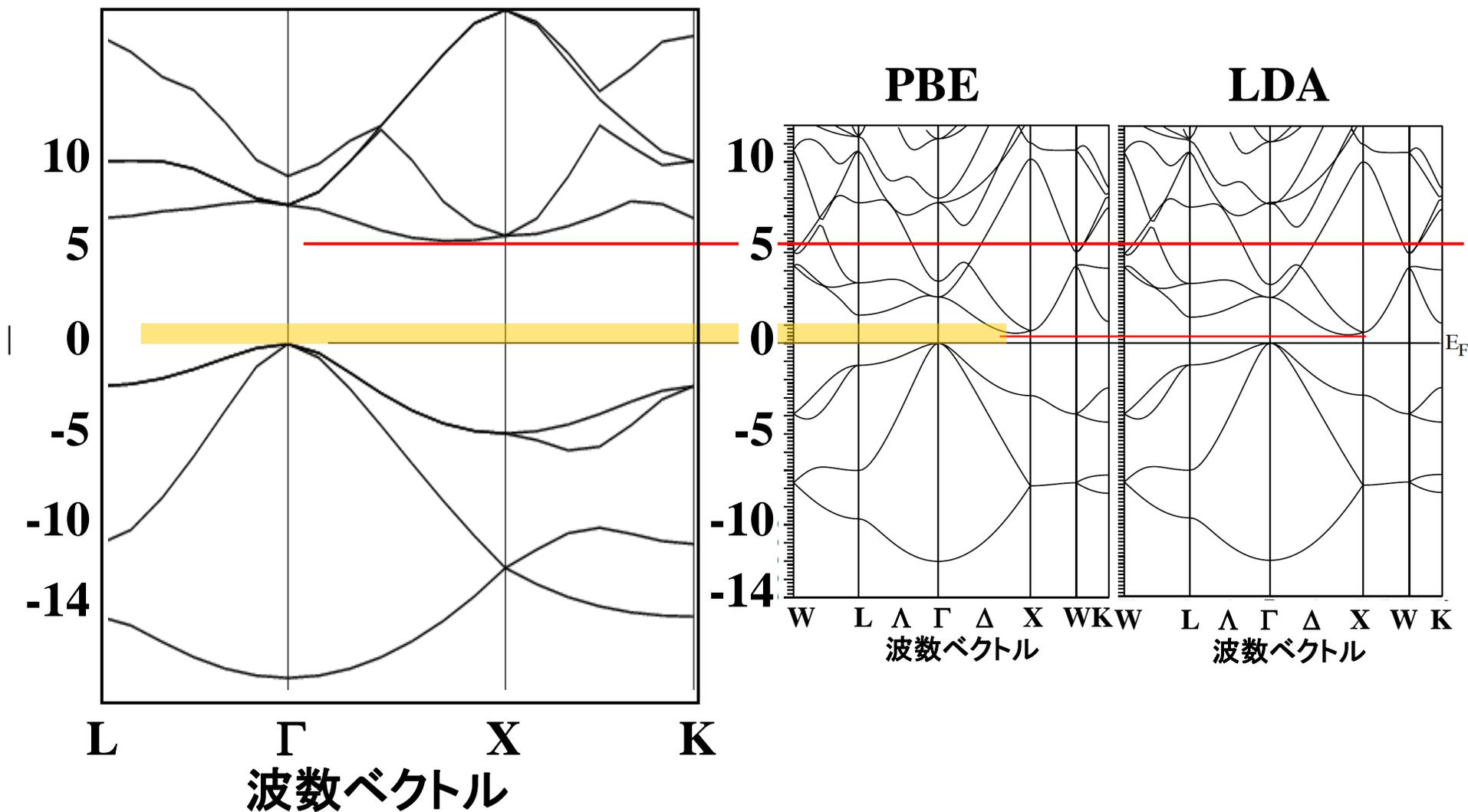
## 10章, 図5-1 バンドギャップ問題

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

# 10. バンドギャップ問題: HF近似とDFT

HF近似 (CRYSTAL06, 3(6)-21G)

DFT (WIEN2k)



# 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

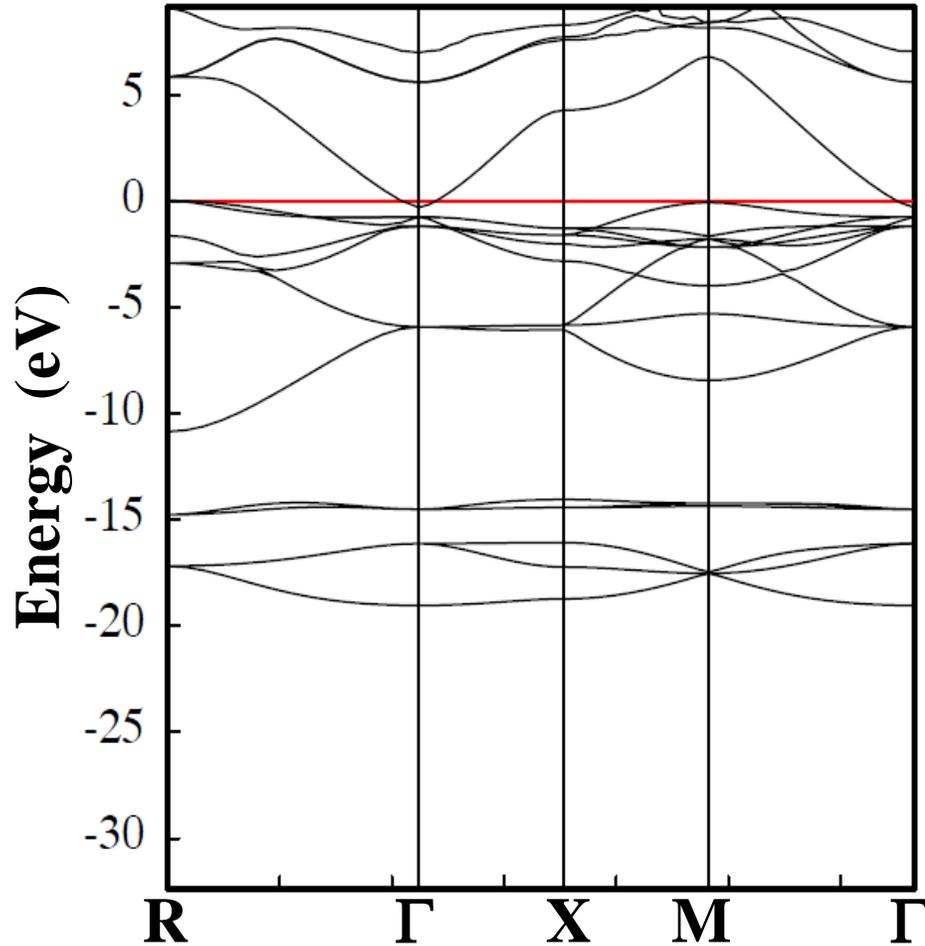
## バンド計算の場合

- (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)



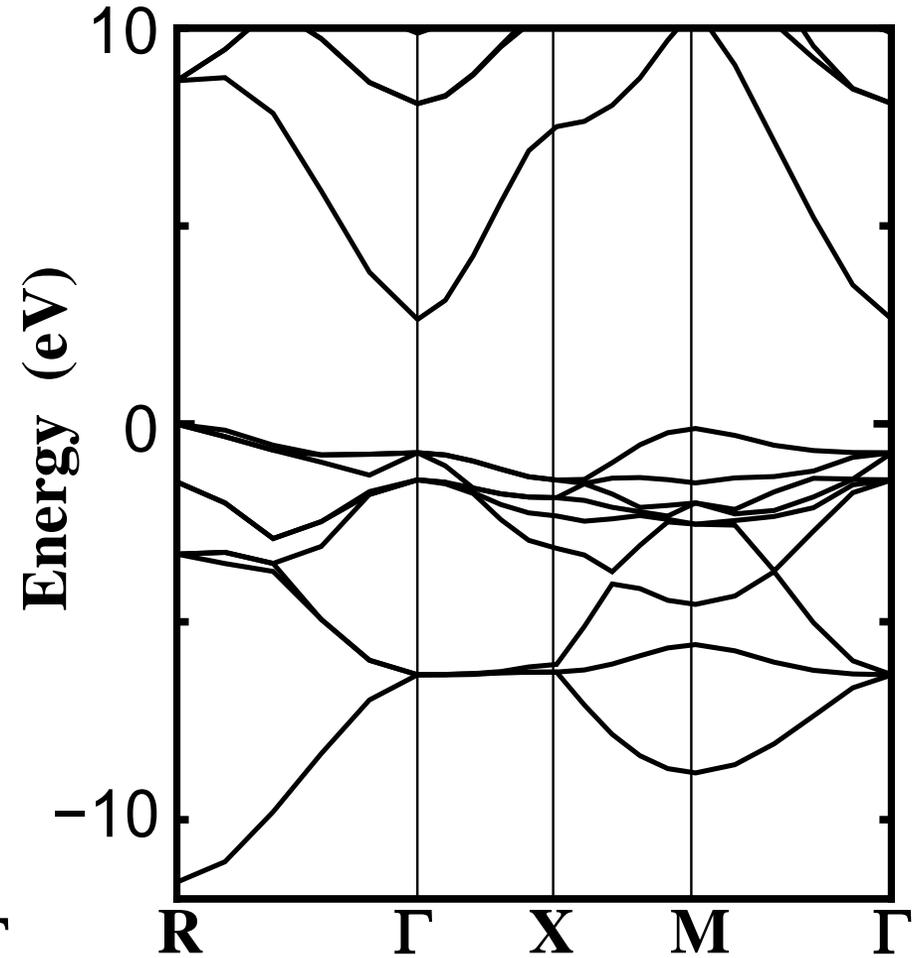
# 立方晶SrGeO<sub>3</sub>のバンド構造

GGA (PBE96)



バンドギャップが負になってしまう

混合汎関数 (PBE0)

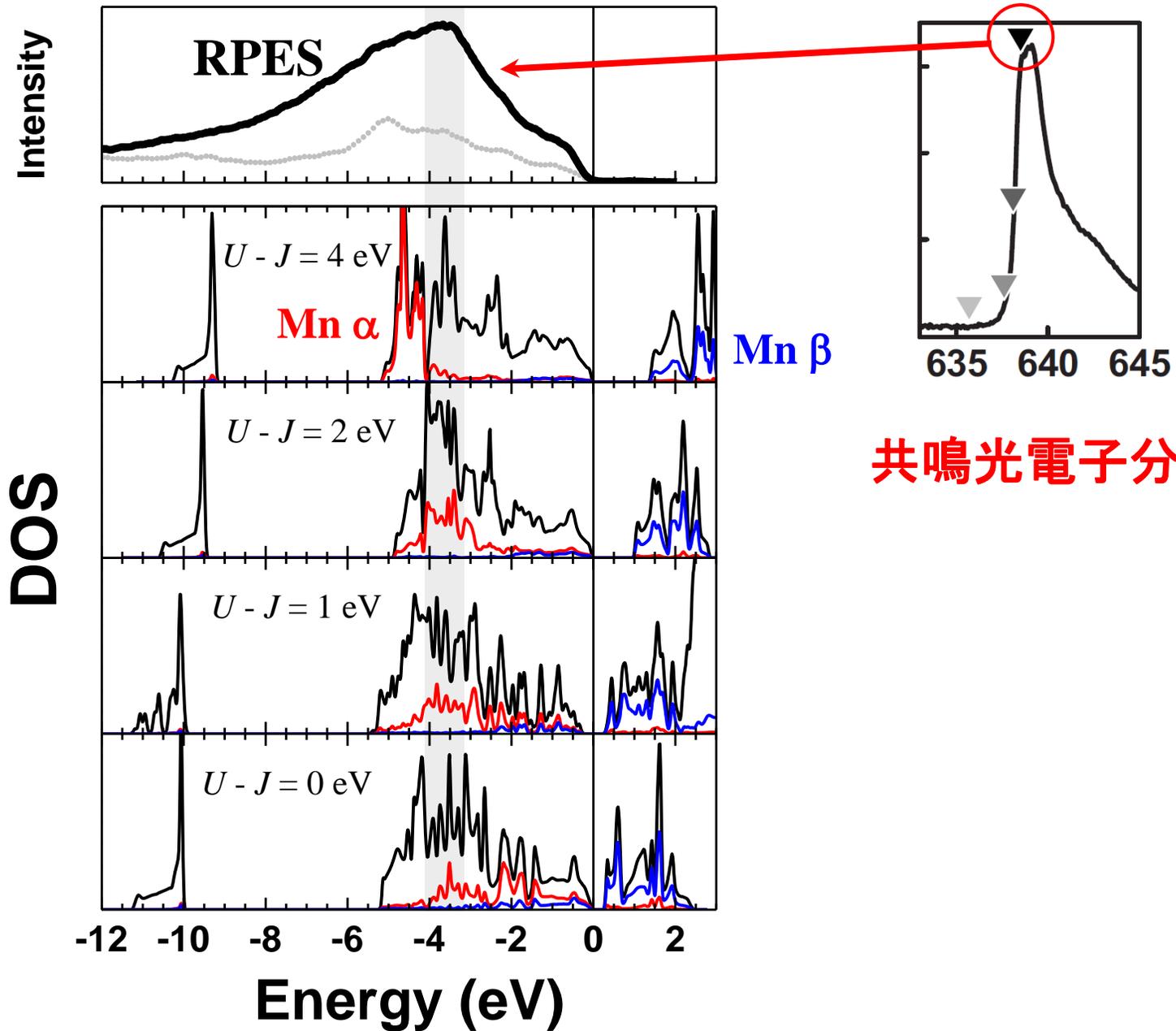


実測値  $E_g \sim 2.7$  eV

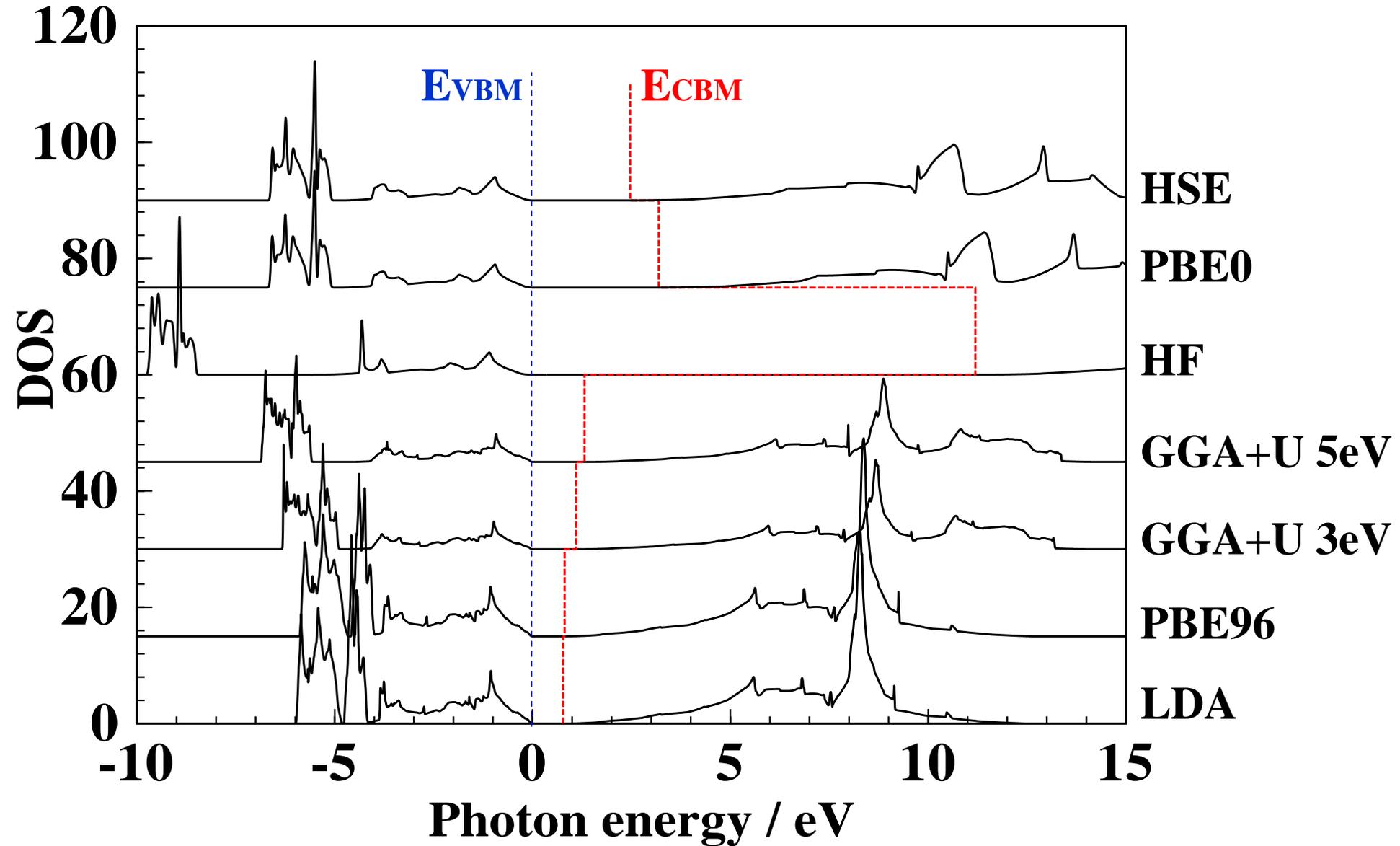
## 付録3a. バンドギャップの成因

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」。

p.211 **10.  $+U$  近似: LaOMnP, AFM,  $U - J = 0-4$  eV**

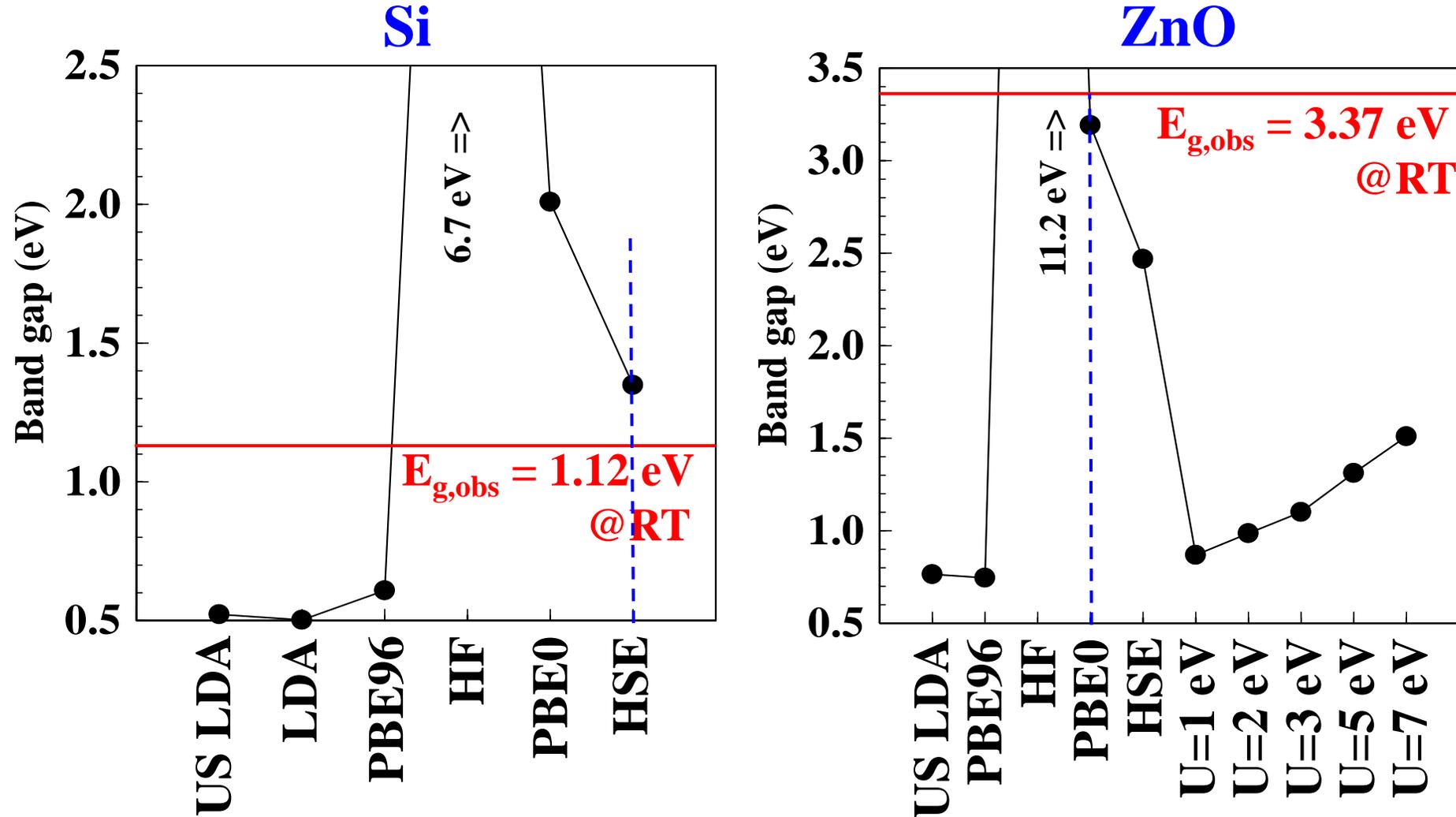


共鳴光電子分光



## 図10-1(A)汎関数とバンドギャップの計算値

VASP



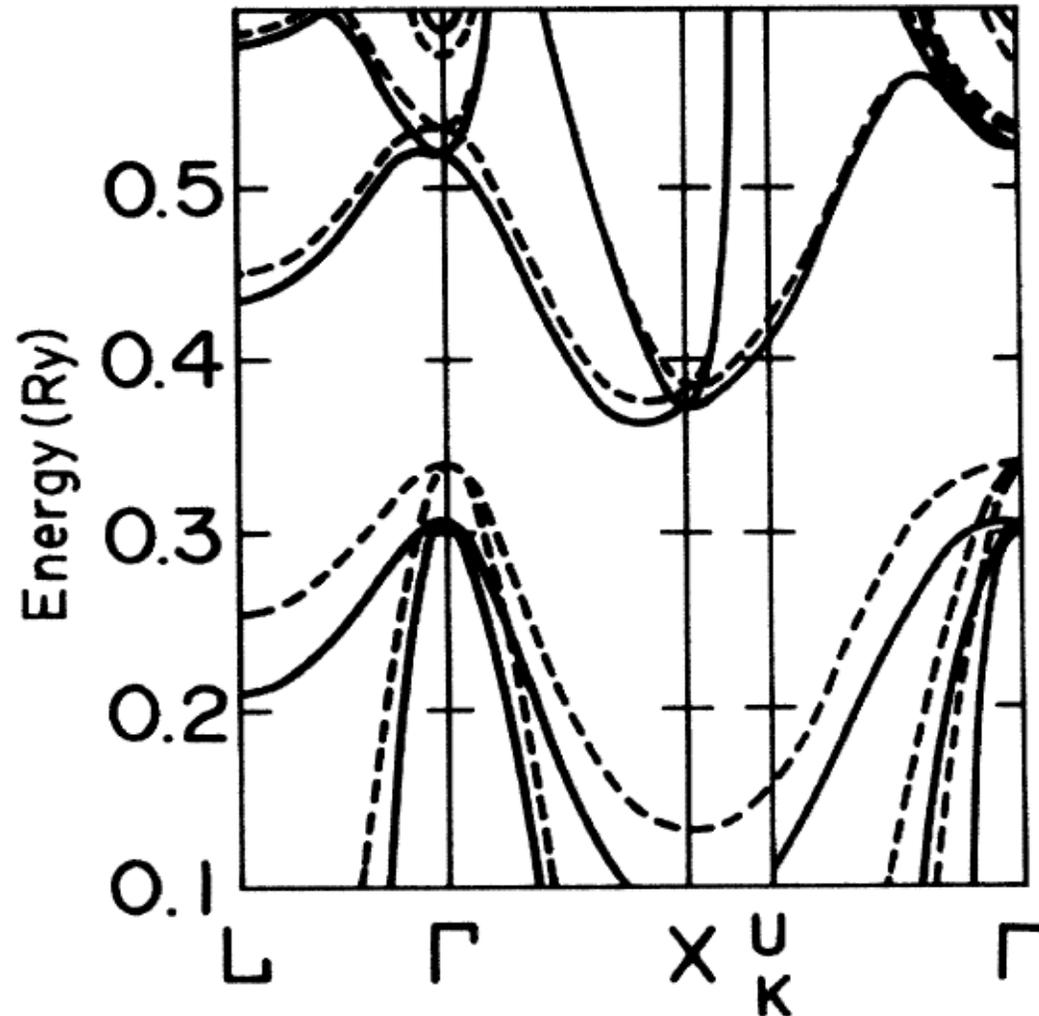
# バンドギャップ問題の起源

1. DFTが基底状態に対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:

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

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

## p.208 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 $X\alpha$ (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**

## 4. 「電子準位」 $\varepsilon_i$ 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

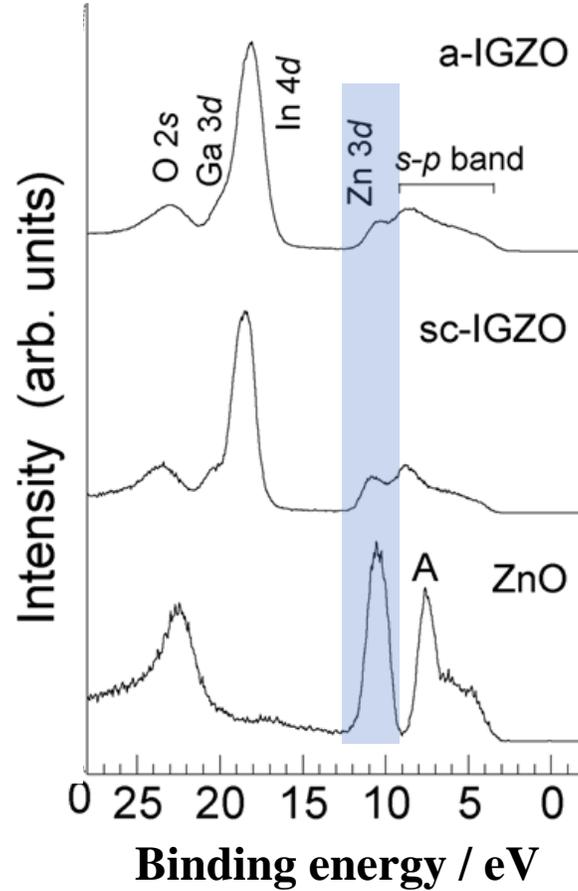
光電子分光の結合エネルギーより浅くなる

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

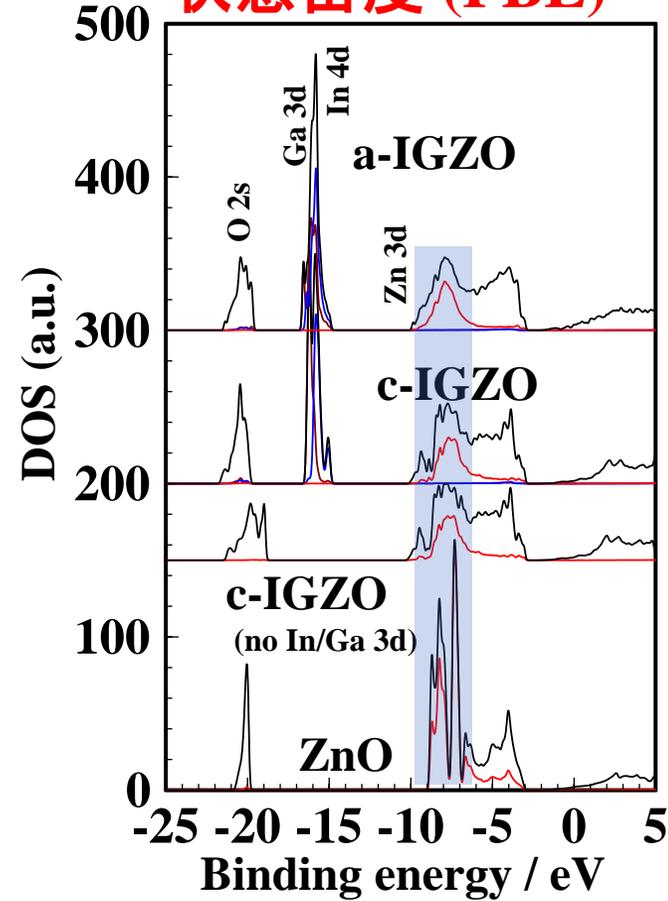
**Slaterの遷移状態理論**

# 図4-1 Zn基酸化物のXPSとDOS

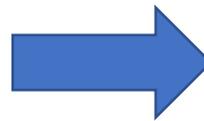
## 光電子スペクトル (XPS)



## 状態密度 (PBE)



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

# 図10-4 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)

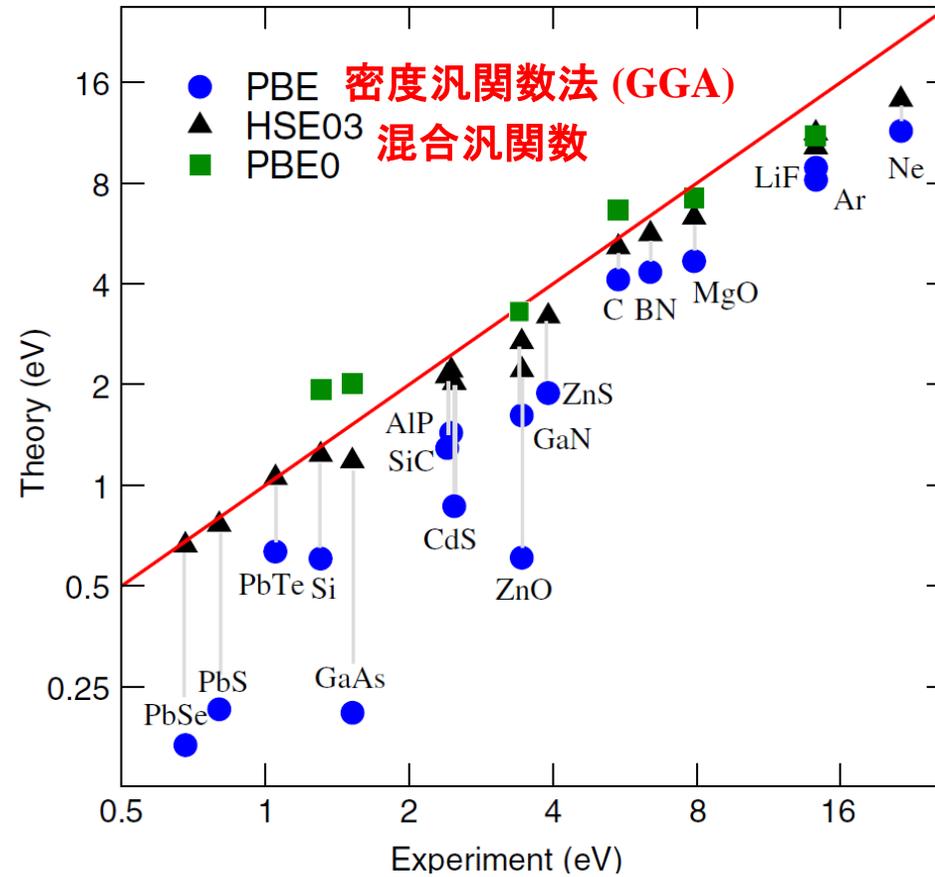
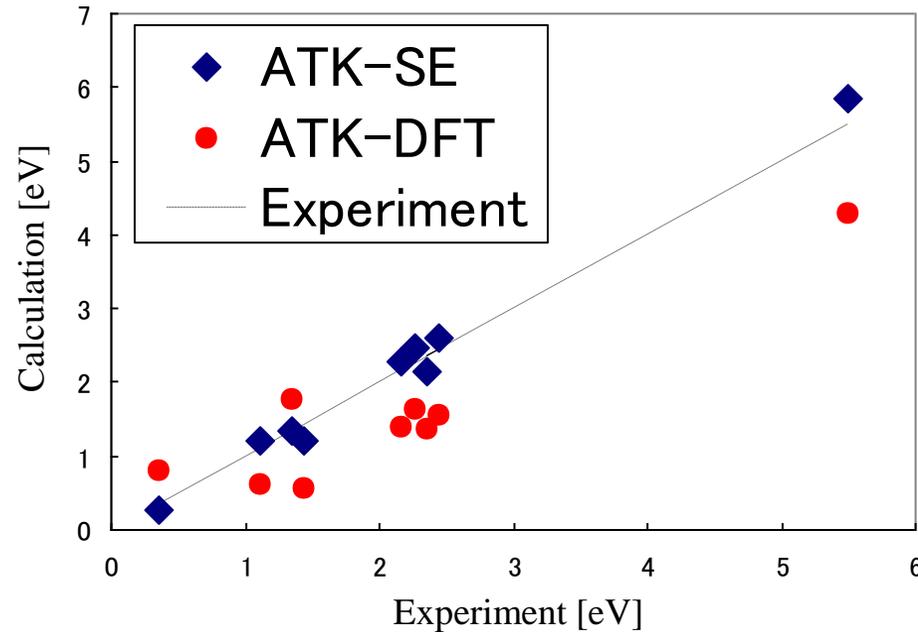


図1 様々な近似により計算された半導体および絶縁体のバンドギャップ<sup>21)</sup>。実験値との対応を明確にするため、横軸を実験値、縦軸を計算値としてプロットしている。



# 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。

# 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 (**PBE**, **PBEsol**, revPBE)
2. より正確な計算 (バンドギャップ、欠陥電荷遷移準位)  
狭バンドギャップ半導体: **HSE** 混合汎関数  
広バンドギャップ半導体: **PBE0** 混合汎関数  
バンドギャップの再現性の高い汎関数を選択  
(場合によっては 混合係数や遮蔽係数を調整)

# 内 容

- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| 1. 密度汎関数理論  | 3章                             |
| 2. (バンド構造図の読み方)<br>有効質量・輸送特性                                      | 4~6章<br>7章                     |
| 3. 状態密度<br>波動関数の可視化<br>バンドギャップのでき方<br>バンドギャップ問題(密度汎関数)<br>光学スペクトル | 8章<br>9章<br>付録3a<br>10章<br>11章 |
| 4. 全エネルギー<br>凝集エネルギー・生成エネルギー<br>物性(弾性定数)<br>安定構造(構造緩和)            | 12章<br>13章<br>13~14章           |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方   | 付録4a                           |
| 6. その他(付録)  |                                |

p.213 **11. 光学スペクトル (誘電関数 $\epsilon^*$ , 吸収係数 $\alpha$ )**

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

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

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

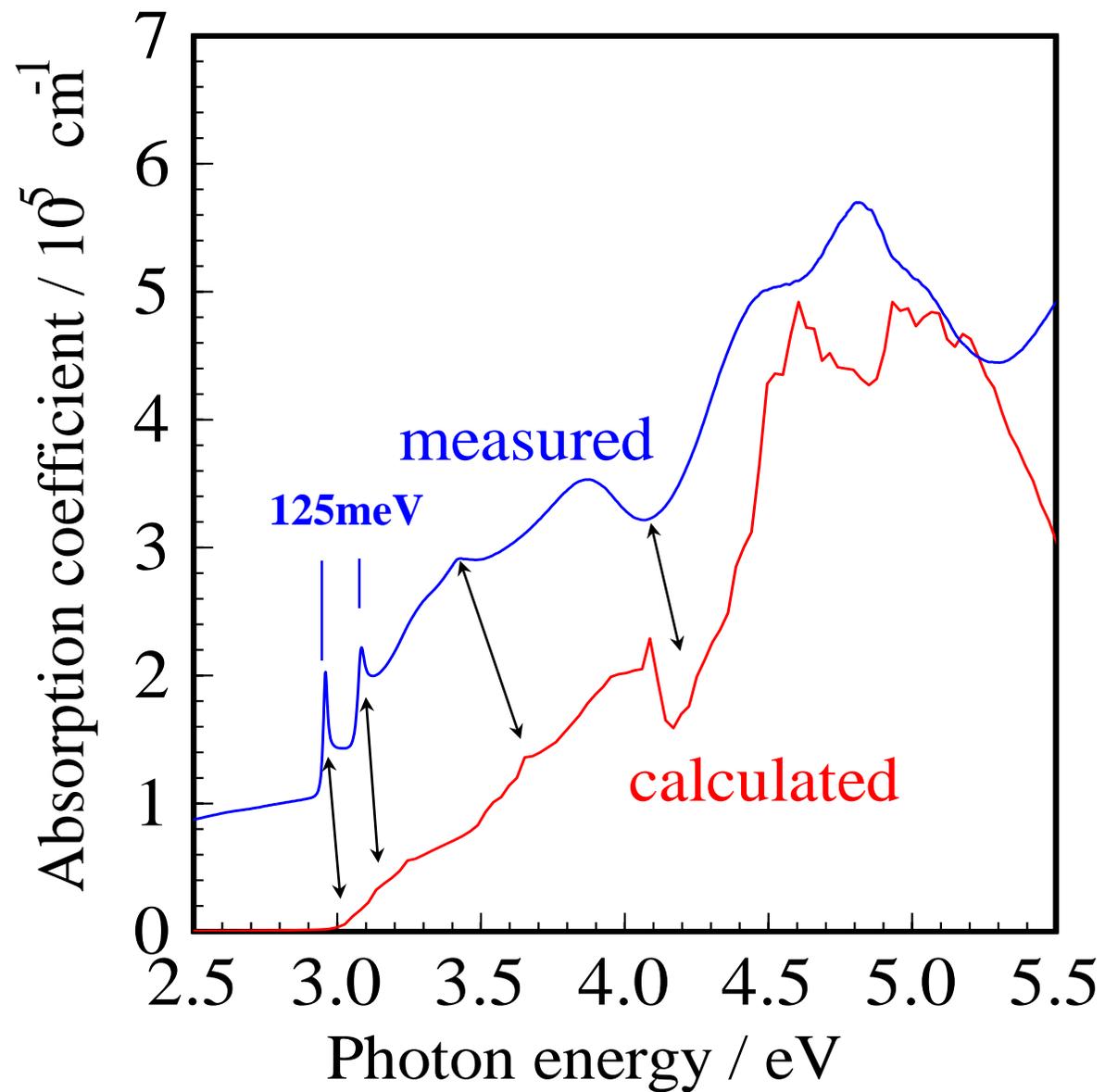
**Kramers-Kronig変換**

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

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

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

WIEN2k+OPTICS

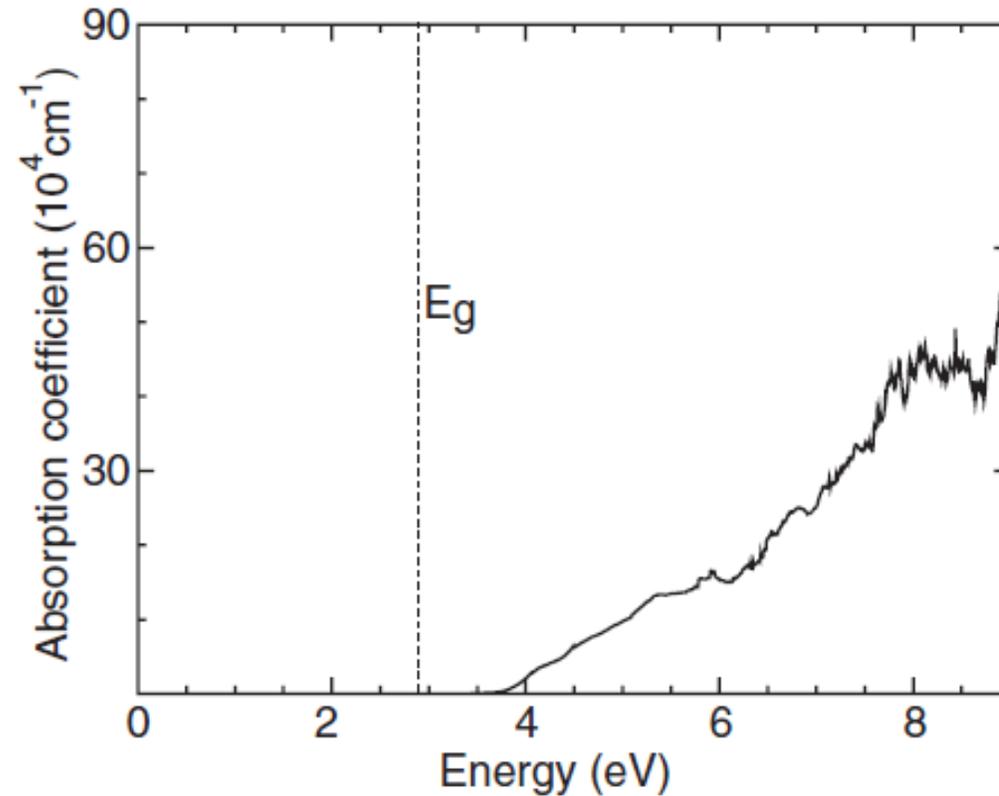
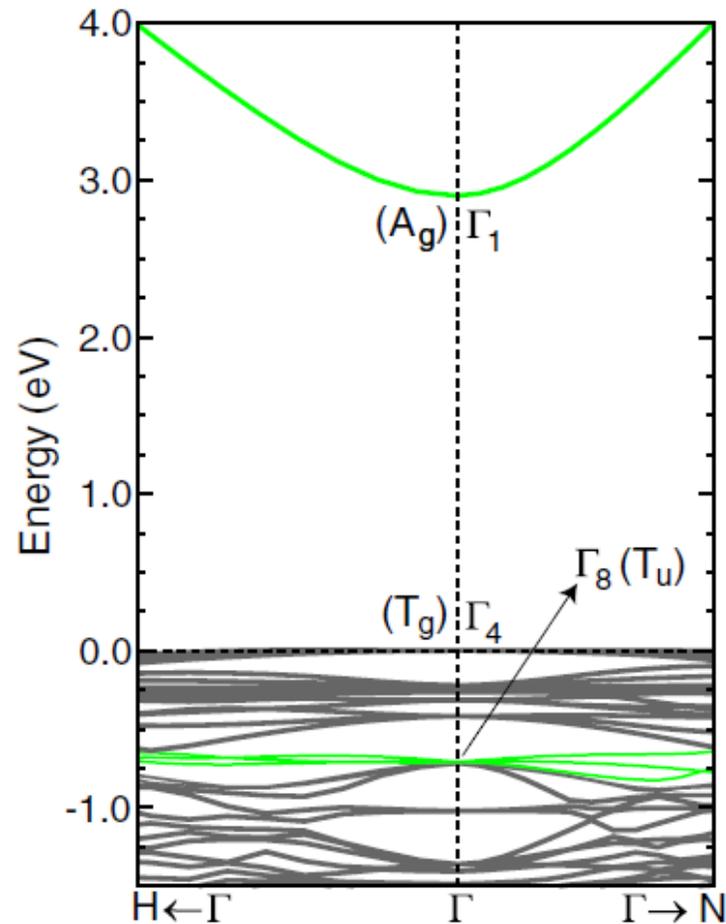


# In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の直接/間接バンドギャップ

Nature of the band gap of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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

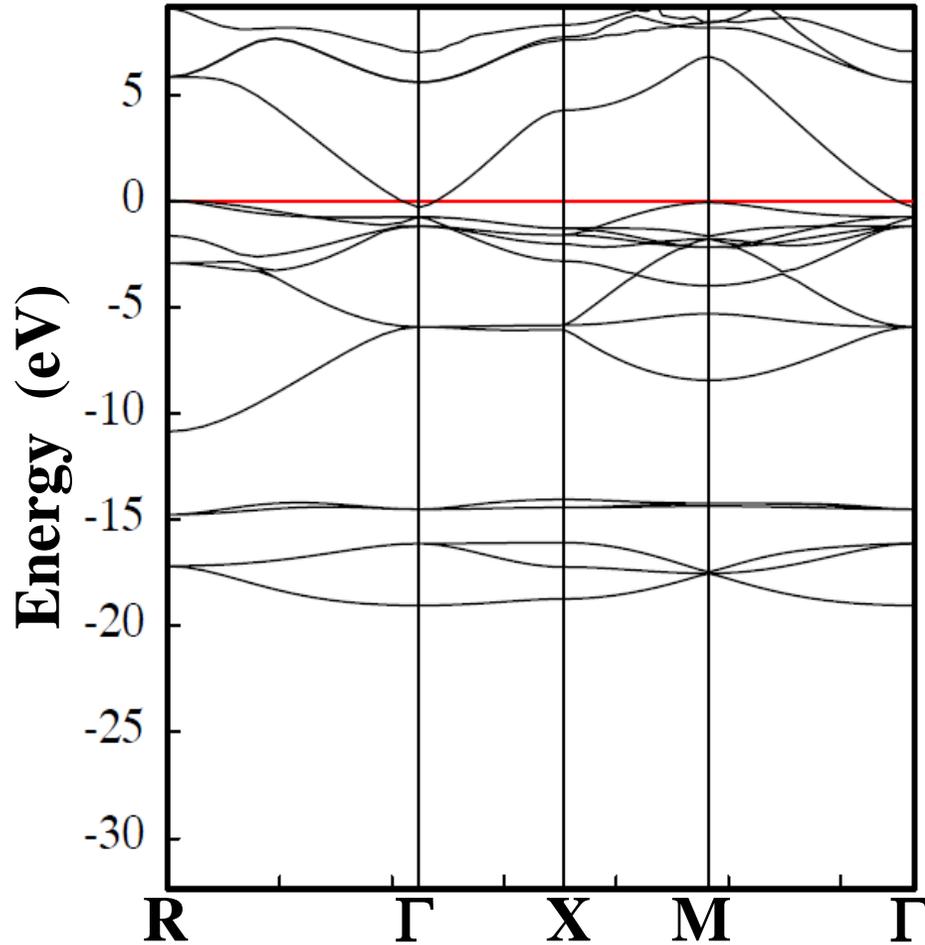


$$E_{\text{ind}} = 2.89 \text{ eV}$$

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

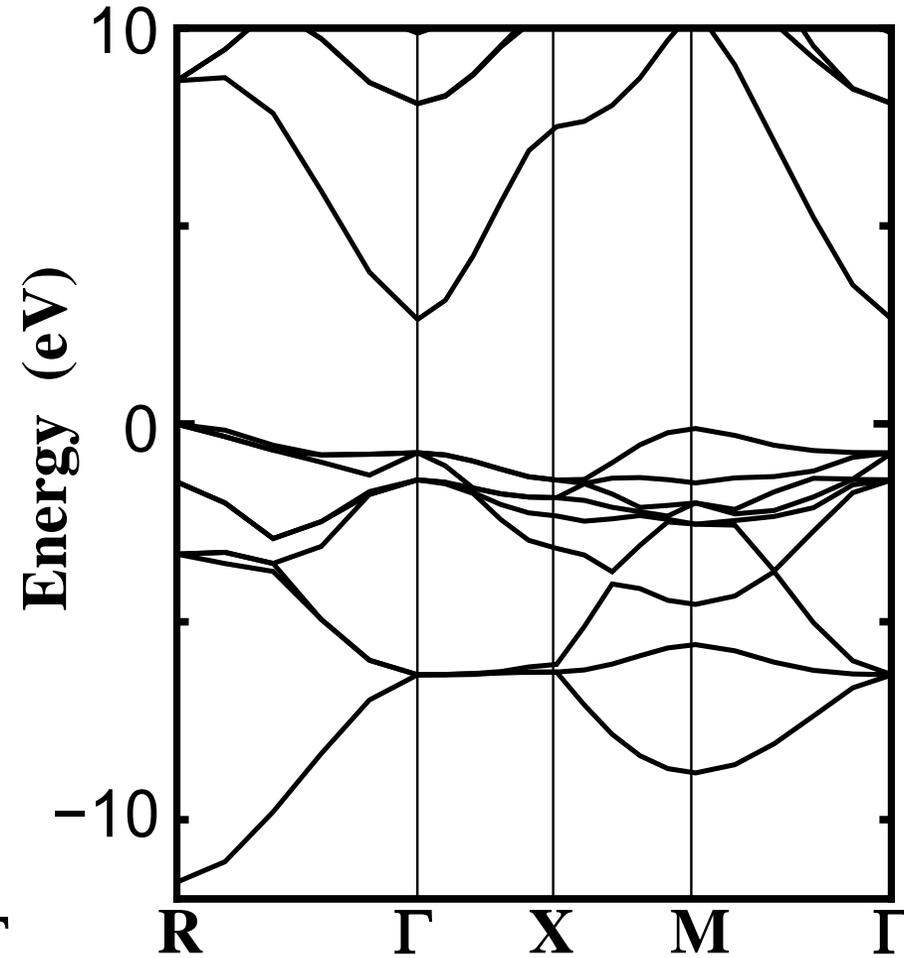
# 立方晶SrGeO<sub>3</sub>のバンド構造

GGA (PBE96)



バンドギャップが負になってしまう

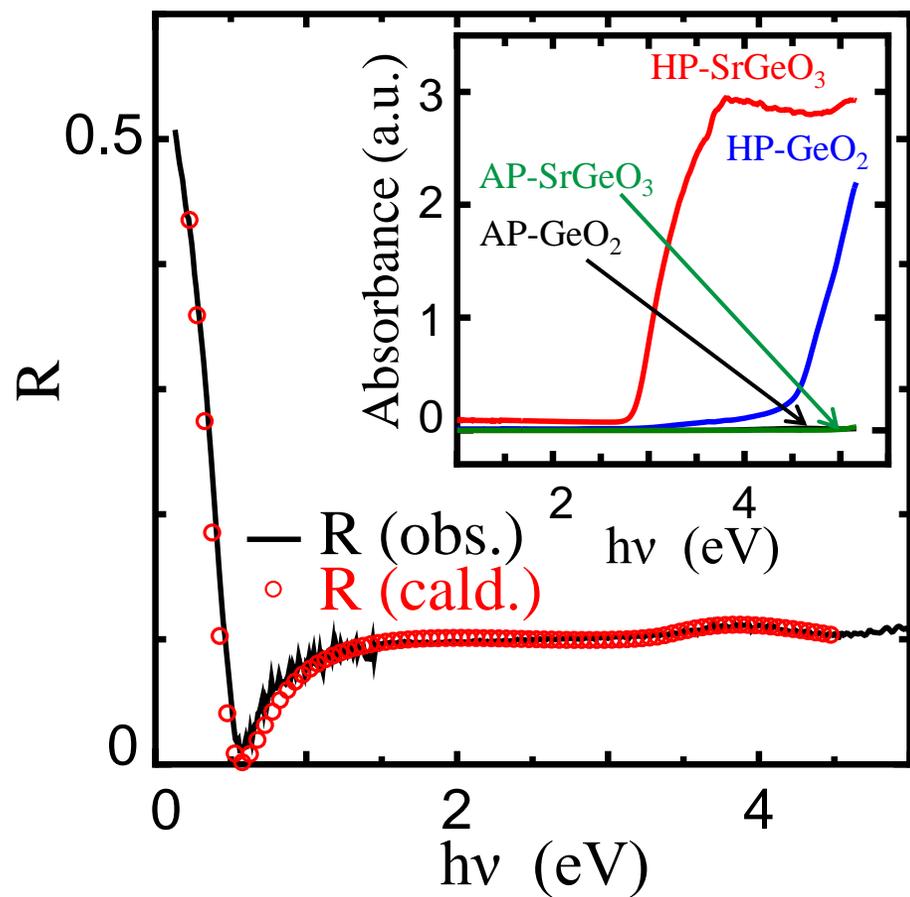
混合汎関数(PBE0)



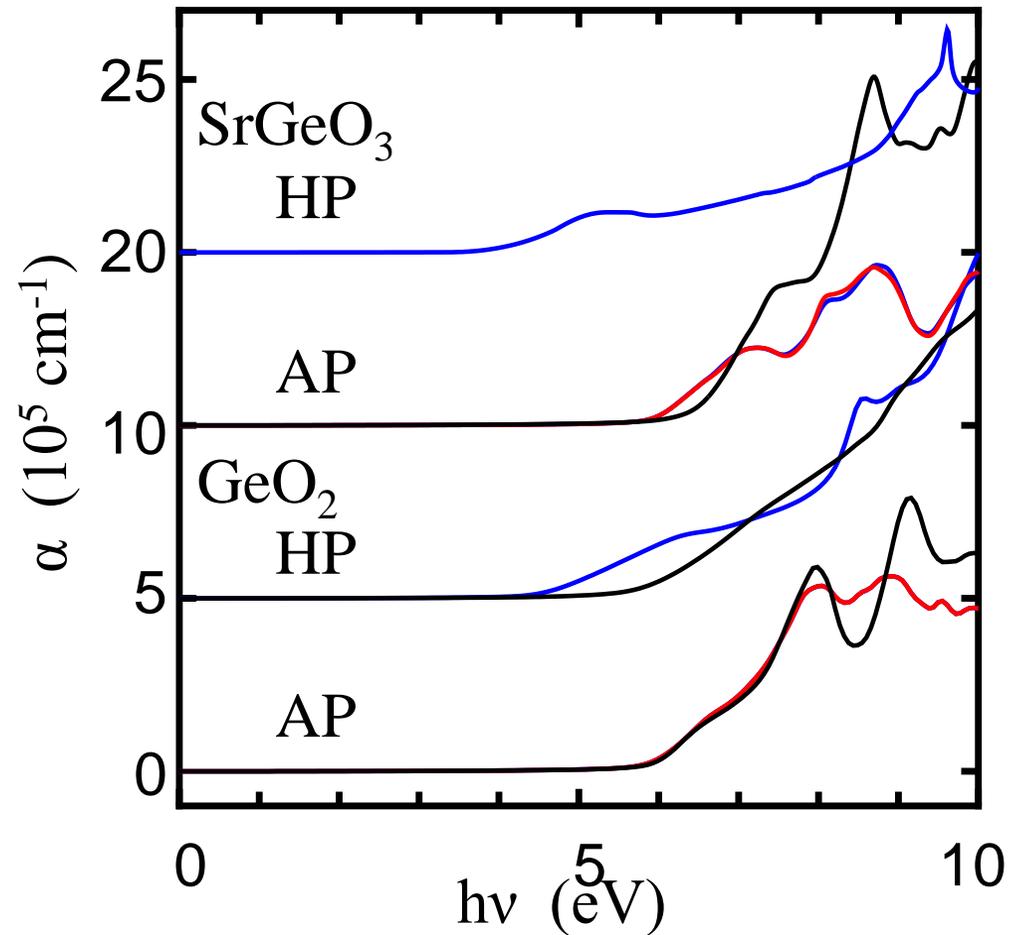
実測値  $E_g \sim 2.7$  eV

# Ge酸化物の光学スペクトル

実測



DFT

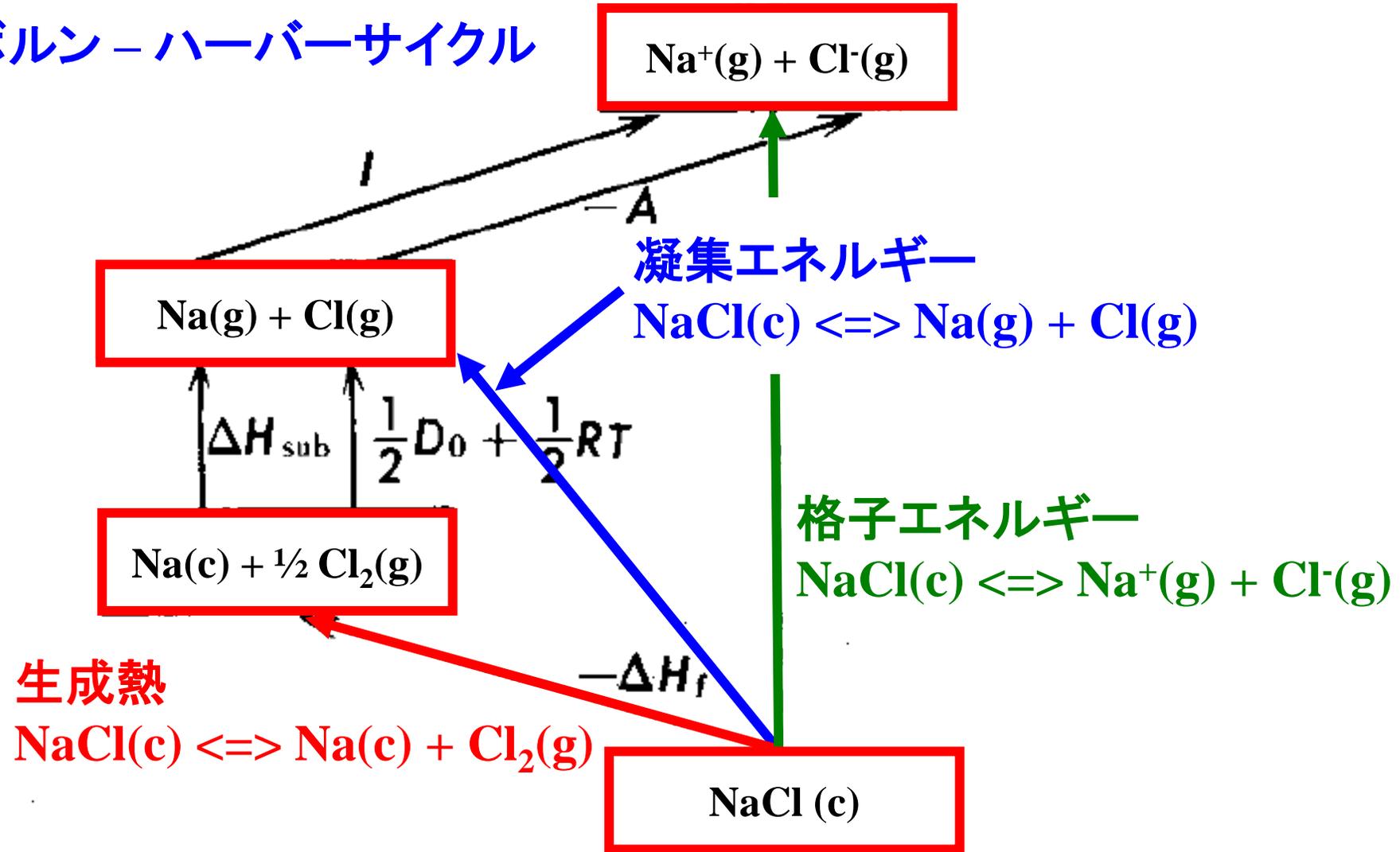


# 内 容

- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| 1. 密度汎関数理論  | 3章                             |
| 2. (バンド構造図の読み方)<br>有効質量・輸送特性                                      | 4~6章<br>7章                     |
| 3. 状態密度<br>波動関数の可視化<br>バンドギャップのでき方<br>バンドギャップ問題(密度汎関数)<br>光学スペクトル | 8章<br>9章<br>付録3a<br>10章<br>11章 |
| 4. 全エネルギー<br>凝集エネルギー・生成エネルギー<br>物性(弾性定数)<br>安定構造(構造緩和)            | 12章<br>13章<br>13~14章           |
| 5. 欠陥形成エネルギー図の読み方   | 付録4a                           |
| 6. その他(付録)  |                                |

## 全エネルギーから...

ボルン-ハーバーサイクル



## 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) => Na (結晶) + 1/2 Cl<sub>2</sub> (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 :  $E = -2.6203 \text{ eV/cell (2Na)}$

※ Cl<sub>2</sub>(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 Cl<sub>2</sub>(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

## 例12-3: 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

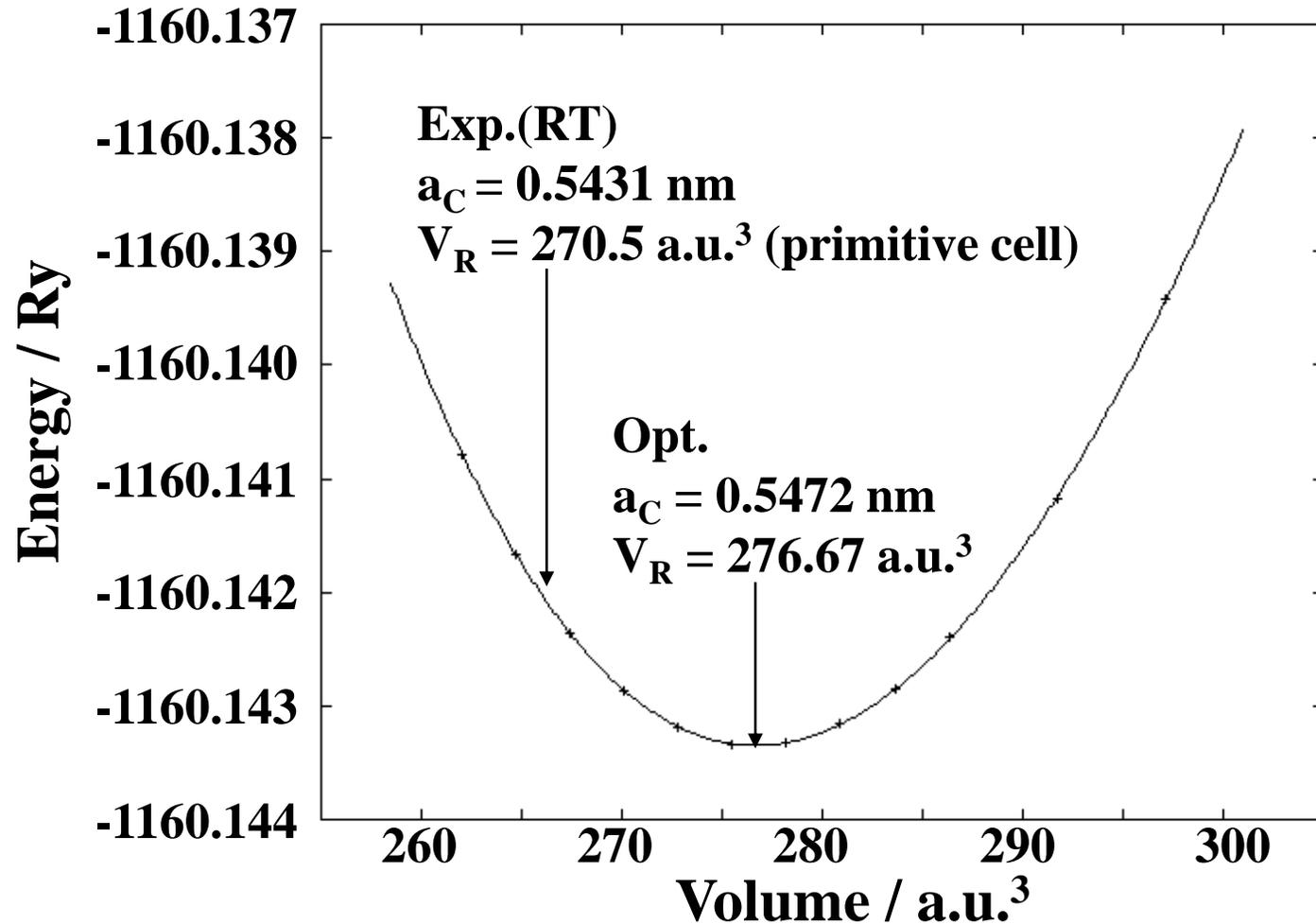
※ RT = 2.49 kJ/mol (300 K)を足してエンタルピーにする:

$\Delta H = 434 \text{ kJ/mol}$  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13-1 構造緩和計算と体積弾性率: Si

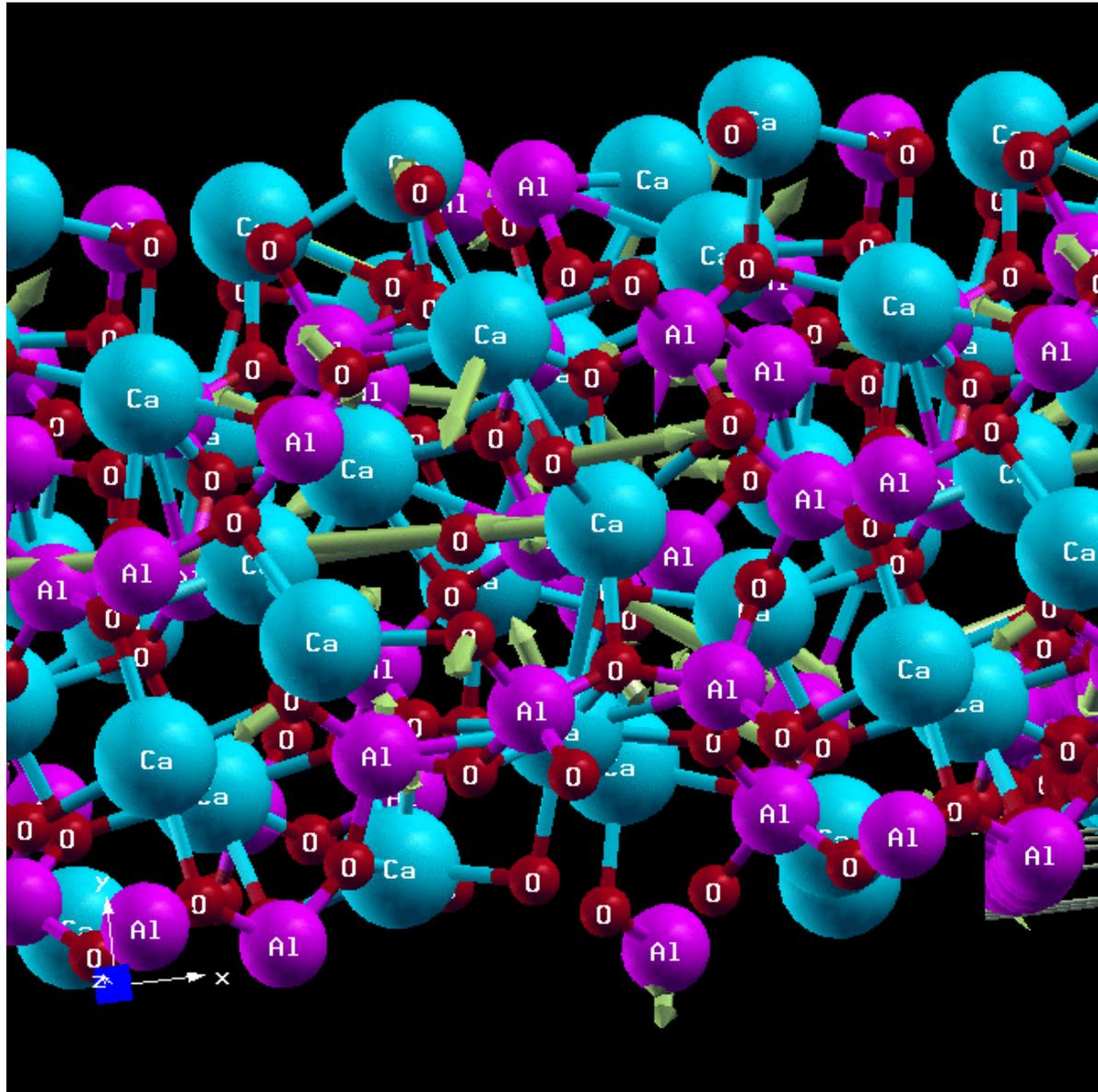


$$E = E_{\min} + 1/2 B_0 (V / V_0)^2$$

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

# 14. 一般的な構造緩和: C12A7

VASP, PBE



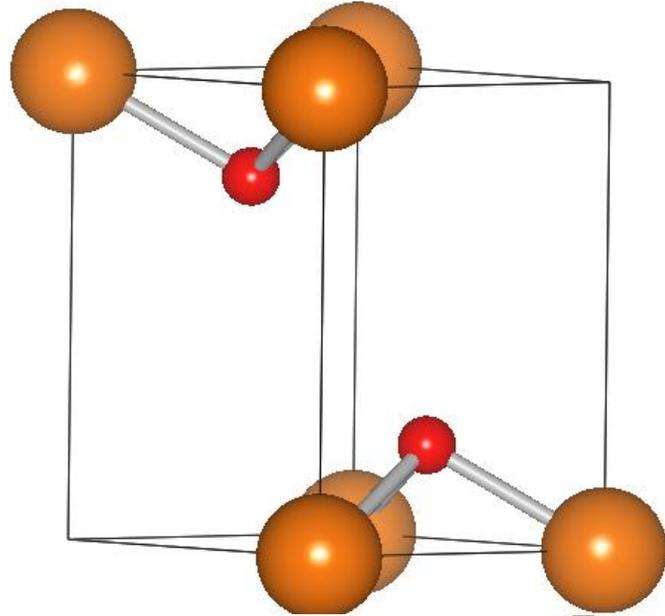
# 表14-1 一般的な構造緩和計算の結果

カッコ内がPBE96での計算結果。1%以内の誤差で計算できている

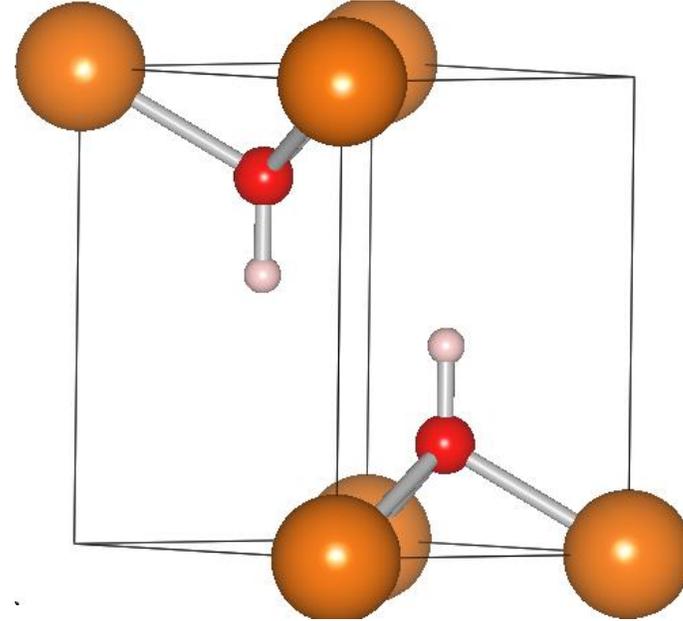
Al (FCC)	$a = 4.04975$ (4.0462)
Ca (FCC)	$a = 5.5884$ (5.51942)
Mg (HCP)	$a = 3.2094$ (3.1869) $c = 5.2103$ (5.19778)
Na (BCC)	$a = 4.235$ (4.20437)
Si	$a = 5.41985$ (5.46631)
GaAs	$a = 5.65359$ (5.7605)
GaN (wurzite)	$a = 3.186$ (3.24541) $c = 5.176$ (5.28965) $z(\text{N}) = 0.375$ (0.375783)
NaCl	$a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

# 付録6b Mg(OH)<sub>2</sub>の構造緩和計算の結果

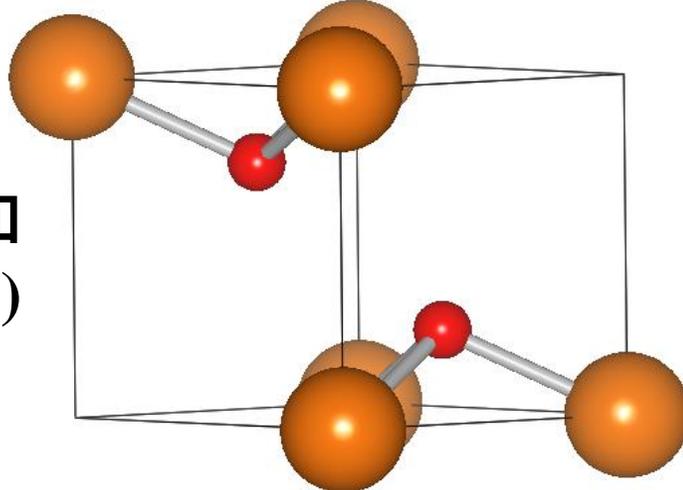
ICSD#28275



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) <sub>2</sub>	8.79	8.74	924.66
Ca(OH) <sub>2</sub>	9.52	9.32	986.09
Sr(OH) <sub>2</sub>	9.31	9.16	968.89
Ba(OH) <sub>2</sub>	8.85	8.95	946.3
Fe(OH) <sub>2</sub>	5.25	5.43	574.04
MgO	5.49	5.68	601.24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.26	7.81	825.5

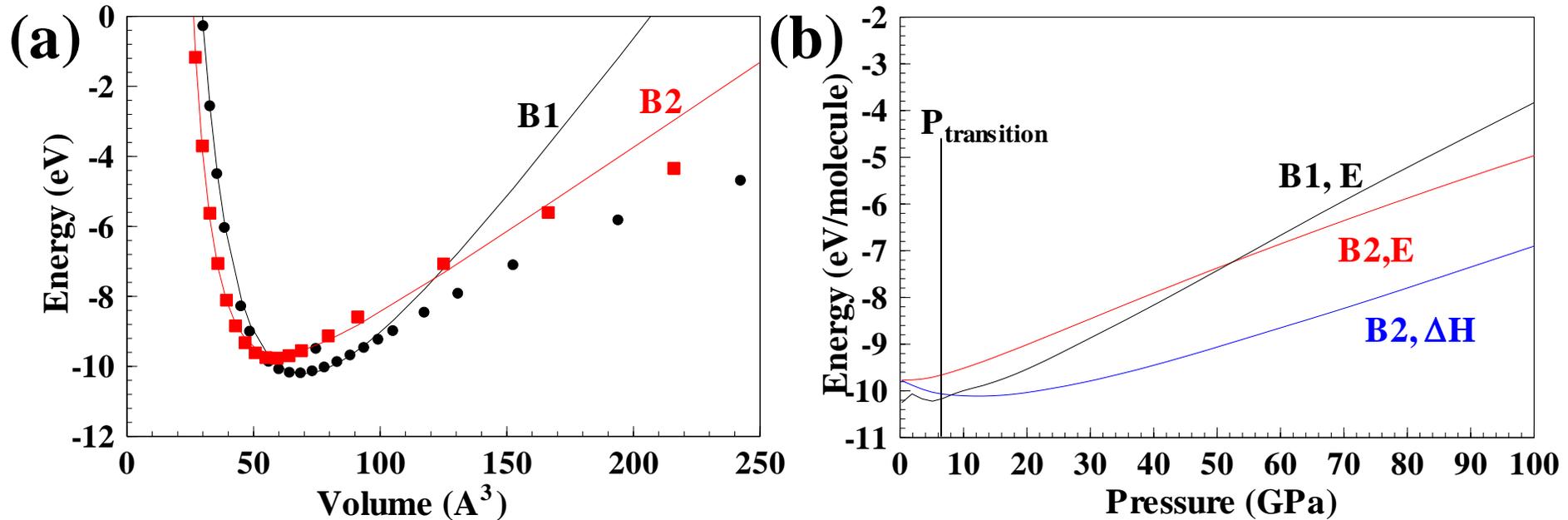
# 図A5-1 BaSの圧力誘起相転移

常圧安定相: NaCl型構造(B1)

高压安定相: CsCl型構造(B2)

$$\Delta G = \Delta(U + PV - TS)$$

$$\Rightarrow \sim \Delta H = \Delta E_{scf} + P\Delta V$$

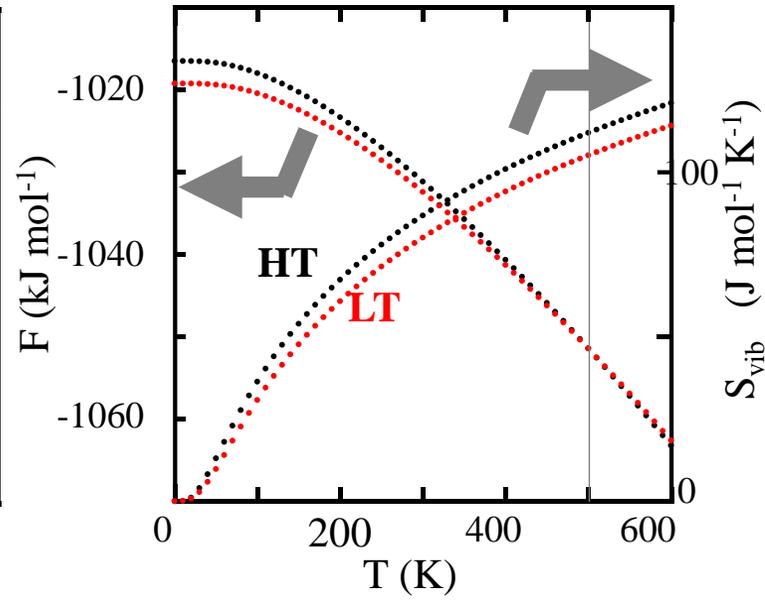
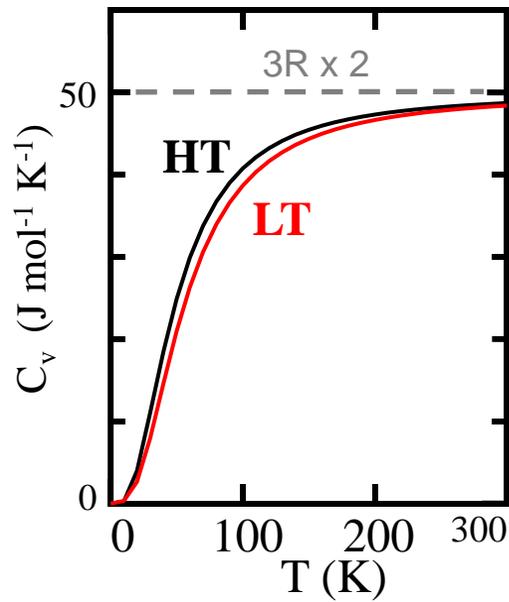


## YCuの高温相 (HT) と低温相 (LT)

溝口他, Inorg. Chem. 58, 11819 (2019)

調和近似:  $F(V, T) =$

$$E_0(V) + F_{phonon}(V, T) + F_{electron}(V, T)$$



非調和フォノン計算

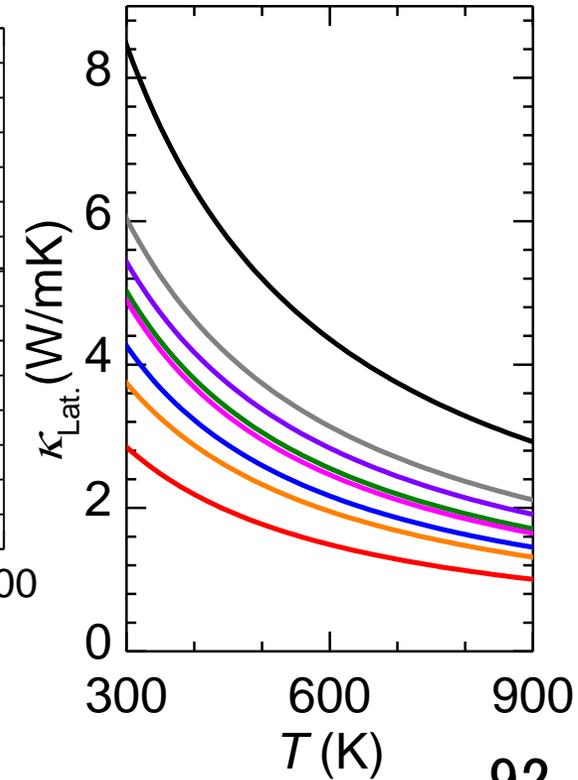
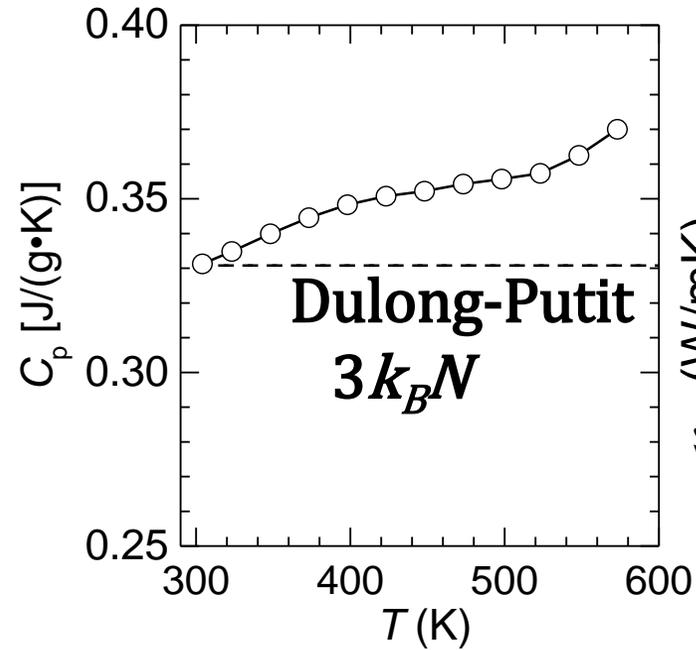
NIMS 只野先生と共同研究 (ALAMODE)

**SnS**

**AB:X**

高温物性:  
過剰比熱

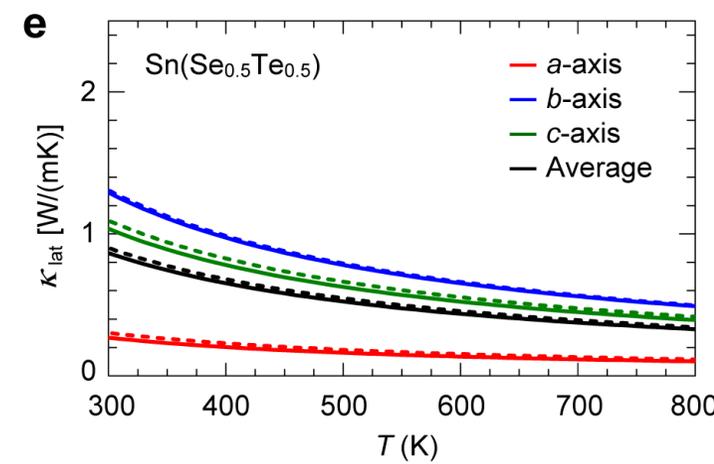
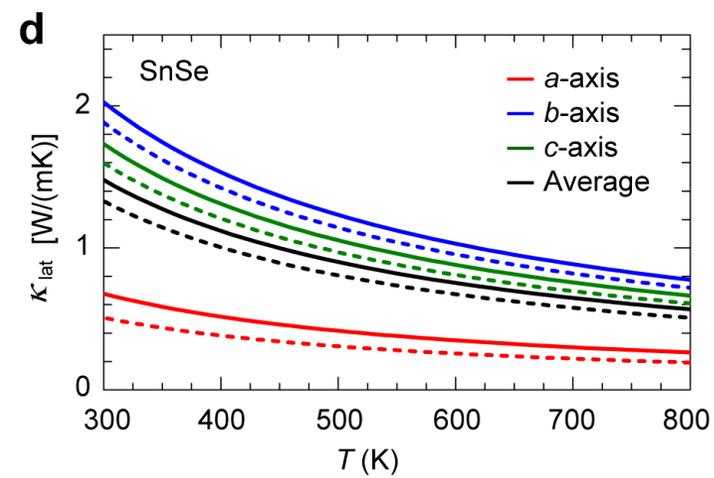
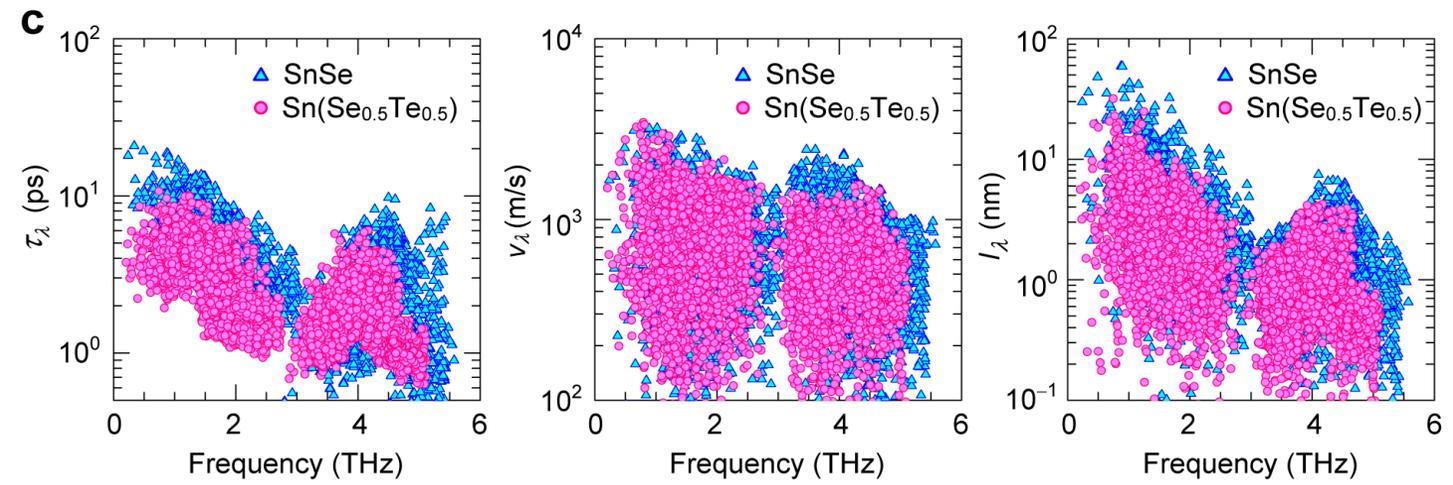
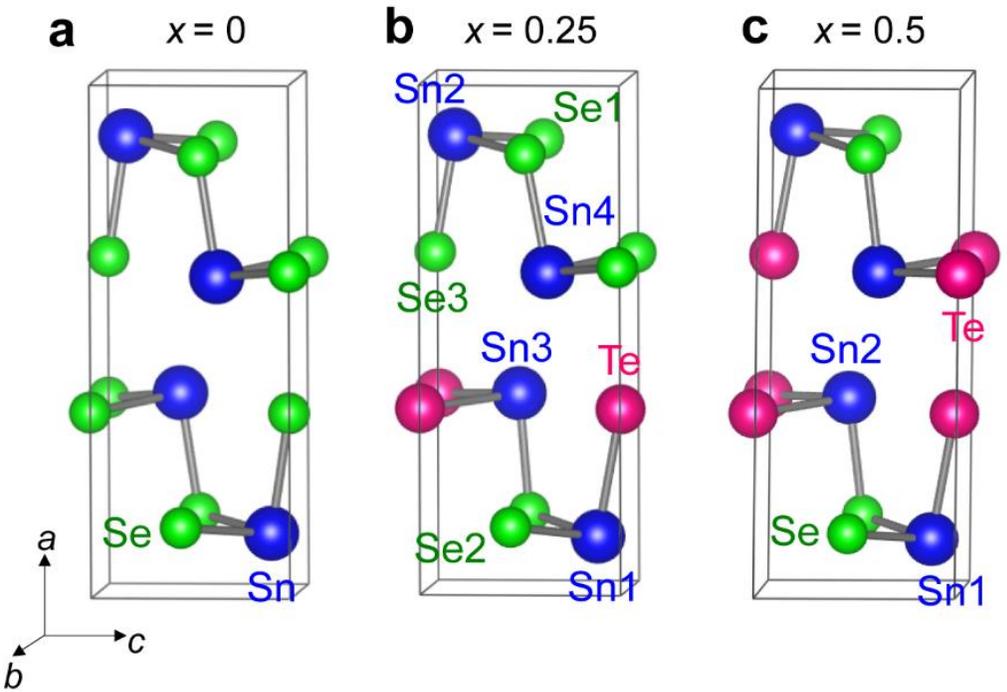
熱伝導度:  
強い配置依存性



# フォノン-フォノン散乱: 非調和フォノン計算

He, Katase, Tadano他, Adv. Sci. 2105958 (2022)

## 非平衡 TeドーピングSnSe

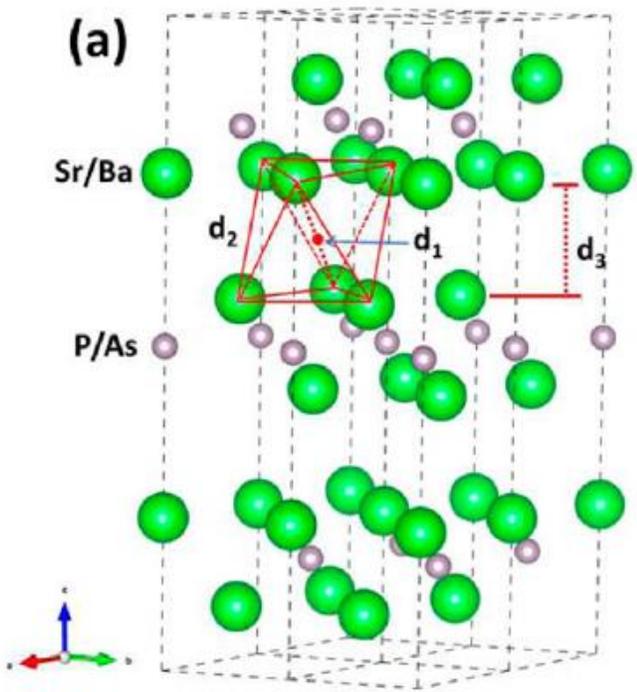


# 新物質探索: 遺伝的アルゴリズムによる新構造発見

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

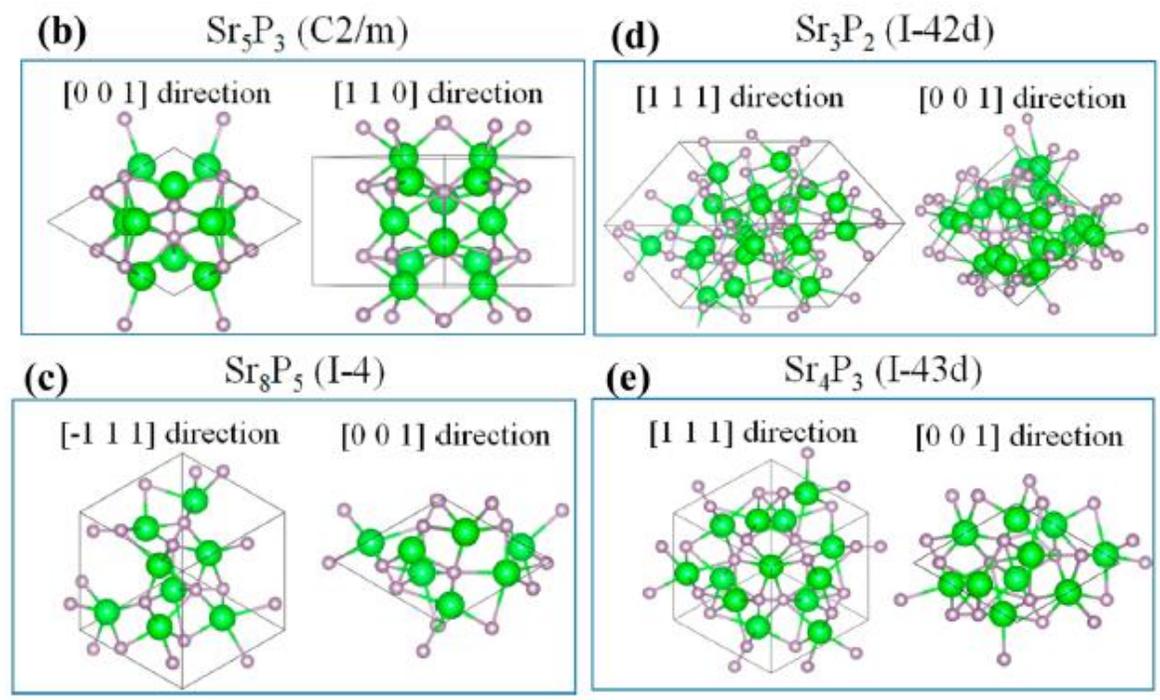
1. カチオンリッチ化合物
2. N, Pは金属元素から電子をはぎとる適当な電子親和力
3. 結晶構造の制約をはずす:  
**CARYPSO**

## Sr<sub>2</sub>P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 **Sr<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, Ca<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>**  
 1次元 **Sr<sub>5</sub>P<sub>3</sub>**  
 2次元 **Y<sub>2</sub>C, Sr<sub>2</sub>N, Ba<sub>2</sub>N**

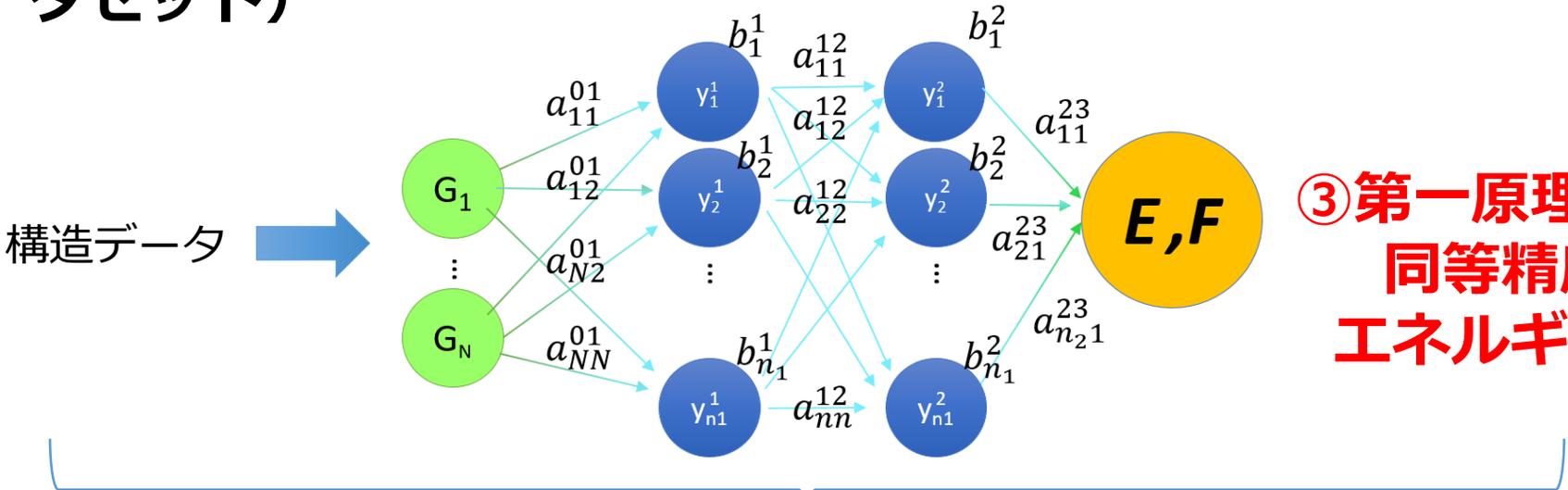
磁性エレクトライド  
 表面エレクトライド  
 トポロジカルエレクトライド  
 金属間化合物エレクトライド

# 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



③ 第一原理計算と同等精度のエネルギー/力

中温度域における高ヒドリド伝導体設計

JACS, 2022, in press.

極微量不純物の物性への影響

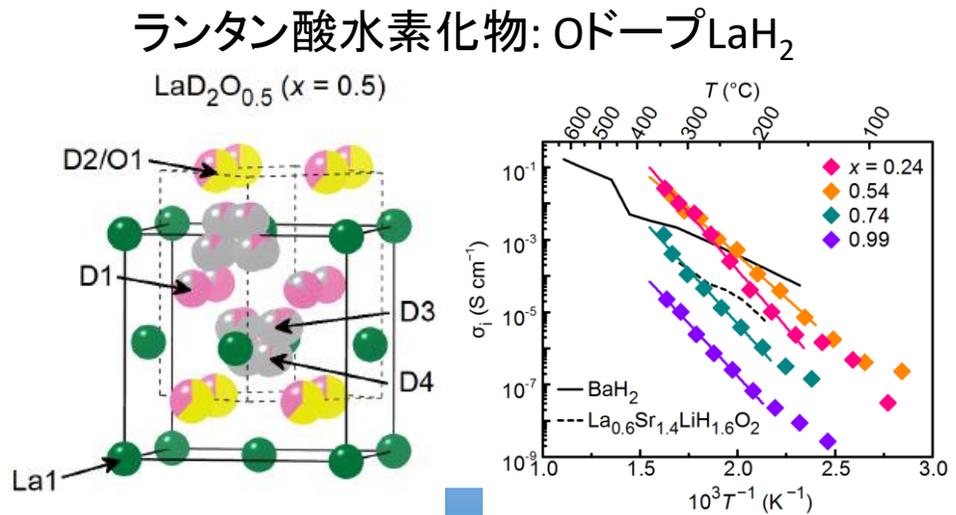
In progress.

触媒反応解析のための広範囲な反応経路解析

In progress.

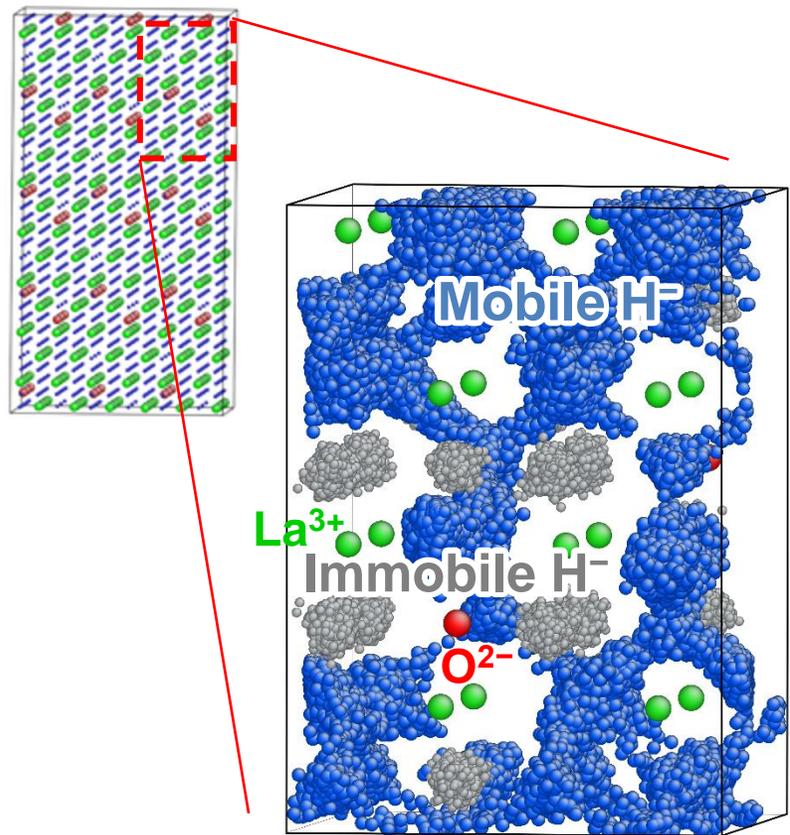
# 機械学習ポテンシャル: H-伝導体 $\text{La}(\text{H},\text{O})_x$ の機構解明

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

# 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