

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

**神谷利夫**

**東京工業大学  
科学技術創成研究院  
フロンティア材料研究所**

# 科学・物理とは何か

古代: 天文学 (暦、農耕)、幾何学 (測量)、哲学、宗教

## 地球球体説:

アリストテレス (~BC322、マケドニア)

地球は球体

エラストテネス (~BC196、プトレマイオス朝) 地球の全周 46500 km

## 地動説:

惑星の逆行

## 万物の根源・要素

古代ギリシャ: アルケー (水、空気、土、火・・・ いろいろな説)

デモクリトス (~BC370、古代ギリシャ) 原子説

騶衍 (すうえん、~BC240、古代中国) 五行思想

## 経験

動いている物質はいつか止まる、重いものは速く落ちる

## キリスト教 etc

天地創造

地球は平坦、天動説

(進化論の否定)

# 科学・物理とは何か

古代: 天文学 (暦、農耕)、幾何学 (測量)、哲学、宗教

経験 動いている物質はいつか止まる、重いものは速く落ちる  
キリスト教 etc 地球は平坦、天動説、(進化論の否定)

暗黒ヨーロッパ時代: 西ローマ帝国崩壊 (AC476) ~ルネサンス (14C以降)

近世~近代: 身の周りの現象を数学を使って定量的に説明

近代物理:

ニュートン (~1727、イギリス) 慣性の法則 + 運動方程式 + 微分  
熱力学、統計力学、電磁気学

近代: 実験結果を説明するため、経験と直観に合わない原理を導入

アインシュタイン (1905、ドイツ) 相対性理論: 時間と距離の相対性

量子力学: 粒子性と波動性の二重性、不確定性原理

相対論的量子論 (電磁量子力学): 反粒子

現代: 抽象的な対称性などからハミルトニアンを組み、

実験結果を説明できるかどうかで正当性を検証する

中性子理論、素粒子論、統一理論、超重力理論、超弦理論

# 物理には何が要求されているか

身の周りの現象を

数学を使って定量的に説明・予測する

- 理論を作る際の前提、仮定に根拠があるか、正しいかはたいした問題ではない (数学ですら経験科学である)

実際の物理の歴史:

正確ではない前提を修正しながら、  
より広い物理現象を説明できる理論へと精密化

- Schrödinger方程式が物質をよく説明・予測できるなら、「なぜこの方程式か」を悩む必要はない

## 参考文献

- **現代化学誌 2013年～  
量子化学計算連載**
- **「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)**

# バンド計算法全般に関する参考文献

- **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).
- **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).
- **固体電子構造論**  
藤原毅夫 著、内田老鶴圃 (2015)

# 特定の計算法・プログラムの参考文献

- 第一原理シミュレータ入門 – **PHASE** & CIAO –  
山本 武範、濱田 智之、山崎 隆浩、岡本 政邦  
アドバンスソフト発行、2004年初版
- 固体の中の電子 **WIEN2k** 入門追加版  
和光システム研究所、2006
- (X $\alpha$  – 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
- (Tight-Binding) 固体の電子構造と物性  
W.A. ハリソン、現代工学社、1980



# 量子計算チュートリアル参考文献

- 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12版  
(第20回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) (2014)
- 「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)
- 「計算機セラミクス設計(安定構造、電子構造、物性)」  
セラミクス機能化ハンドブック  
(株式会社 エヌ・ティー・エス、2010年)

# バンド計算法全般に関する参考文献

- 入門: PW – OPW – PP – MT – APW – KKR – LAPW –  
KKR-ASA – LMTO  
バンド理論 物質科学の基礎として  
小口多三夫、内田老鶴圃 (1997)
- 全般  
物質の電子状態  
R.M. マーチン著、寺倉清之、寺倉郁子、善甫康成著  
Springer Japan, 2010
- Electronic Structure – Basic Theory and Practical Methods  
Richard M. Martin, Cambridge, 2004

# 第一原理計算とは

# 第一原理計算

**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)

# 第一原理法、半経験法、経験法

- **経験法**: 物理モデルの根幹の部分に経験パラメータを使う  
古典的分子動力学法、格子力学法、モンテカルロ法
- **半経験法、経験的分子軌道法**: 物理理論は量子力学にのっとるが、Fock行列などの要素に経験パラメータを使う  
Hückel法、AM1, PM3, Tight-binding法
- **準経験法**: 第一原理法により経験パラメータを決め、他には経験パラメータを使わない
- **非経験法、第一原理法**: 経験パラメータを使わない  
(*ab-initio*, *first-principles*)
  - **原則**: 経験パラメータを使わない  
結晶構造 (原子の種類と座標) だけで結果が出てくる
  - **実際にはいくつか(多く)のパラメータを入力する必要がある**  
近似モデル: 基底関数、内殻ポテンシャル、汎関数  
計算精度を決めるパラメータ:  $E_{\text{cut}}$ ,  $k$ 点数

# 量子計算で何ができるか

## 1. 波動関数が見える

- ・ 教科書でわかりにくく書いてあることを視て理解できる
- ・ 教科書に書いてある間違いを見つけられる

## 2. 結晶構造がわかる

X線解析などの構造解析が楽になる

## 3. 電子構造が分かる

バンド構造、吸収スペクトル  
誘電率、磁性 etc

## 4. 材料設計ができる？

## 2. 量子計算(第一原理計算)で何ができるか

### 1. 原子・電子の状態の可視化

- ・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(Bery位相)、圧電定数など

# 密度汎関数理論



# 一電子方程式

Schrödinger方程式

$$H\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

波動関数

$$\Psi(\mathbf{r})$$

全エネルギー

$$E$$

変数分離

$$\Psi(\mathbf{r}) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\phi_N(\mathbf{r}_N)$$

$$H(\mathbf{r}) = \sum h_i(\mathbf{r}_i)$$

$$h_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + v_i(\mathbf{r}_i)$$

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

## 一電子Schrödinger方程式

- $\varepsilon_i$ : 一電子方程式の固有値
- $\phi_i$ : 一電子方程式の固有ベクトル

物理的意味は？

# 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

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

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

Pauliの排他律を考慮した一電子Schrödinger方程式  
一電子Hartree-Fock方程式

- ・交換ポテンシャルの計算が四中心積分  
特に固体の計算では問題だった

# Slaterの $X\alpha$ 法: 局所密度汎関数法へ

Hartree-Fock方程式の交換ポテンシャル

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

平面波の波動関数で近似

$$V_{Xl}(\mathbf{r}_l) = -3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}_l) \right\}^{1/3}$$

**Slaterの $X\alpha$ ポテンシャル  
+DV積分法=DV- $X\alpha$ 法**

局所密度汎関数法 (LDA: local density functional approximation)  
の一つとして認知される

# 密度汎関数法 (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 $V_{ext}(\mathbf{r})$ 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 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数である

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

## 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

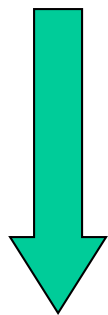
$$E = T_0[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho]$$

相互作用の  
無いときの  
運動エネルギー

電子のポテンシャル  
エネルギー

電子-電子  
静電相互作用

交換相互作用  
電子相関相互作用



変分をとる

運動エネルギー項を演算子形式に戻す

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

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

$V_{xc}$ : 別に形を仮定する必要がある: DFTの仮定

p.133 **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)**

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

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

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

• 数式表現は似ている

▪ **Schrödinger方程式:**

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

▪ **密度汎関数法:**

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

## 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

# H原子の波動関数

## Hartree-Fock (HF) 方程式

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

自己相互作用 (Self-interaction: SI) は HF 法では相殺される

## Slater's X $\alpha$ (DFT)

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

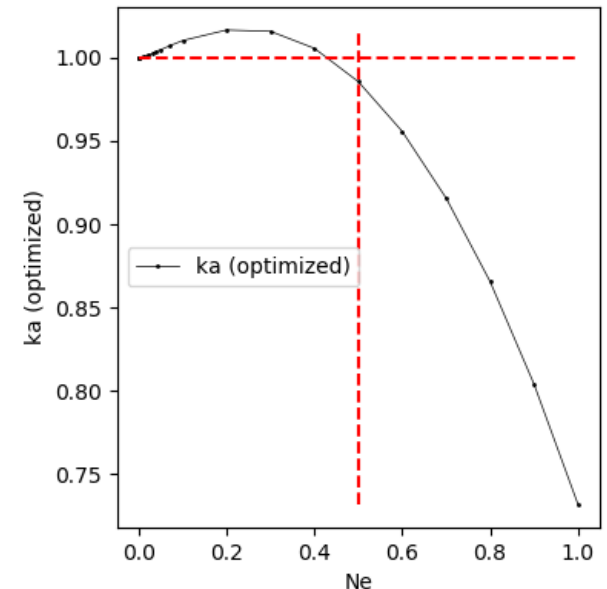
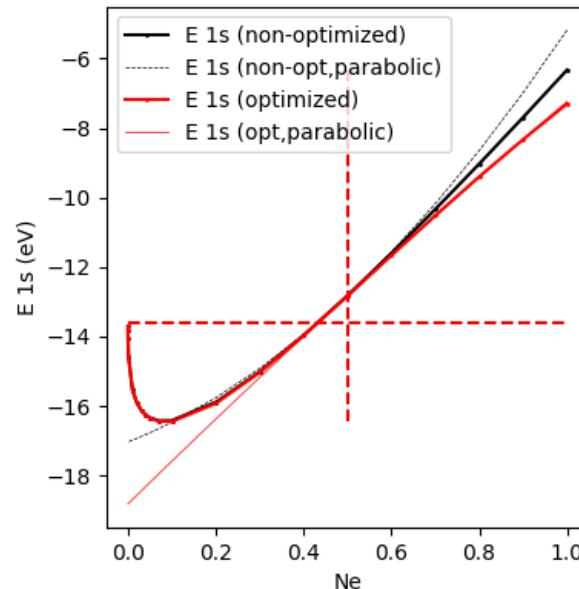
DFTでは SI は相殺されず、誤差として残る

## H1s-HF-LDA.py

1s軌道内の電子数  $N_e$  を  
変化

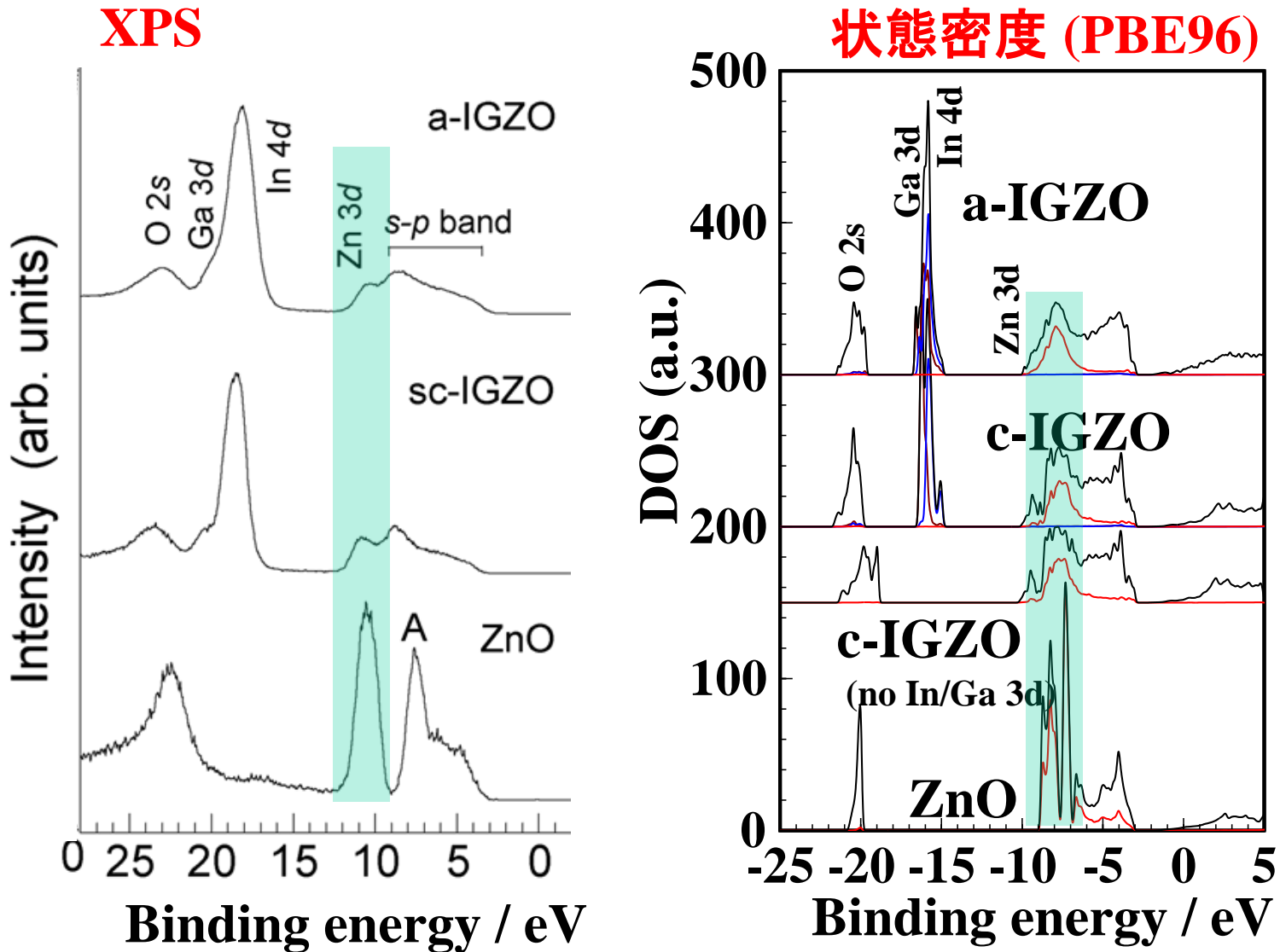
$$\alpha = 2/3$$

厳密解:  $E(1s) = -13.6 \text{ eV}$





# 図1 Zn基酸化物のXPSとDOS



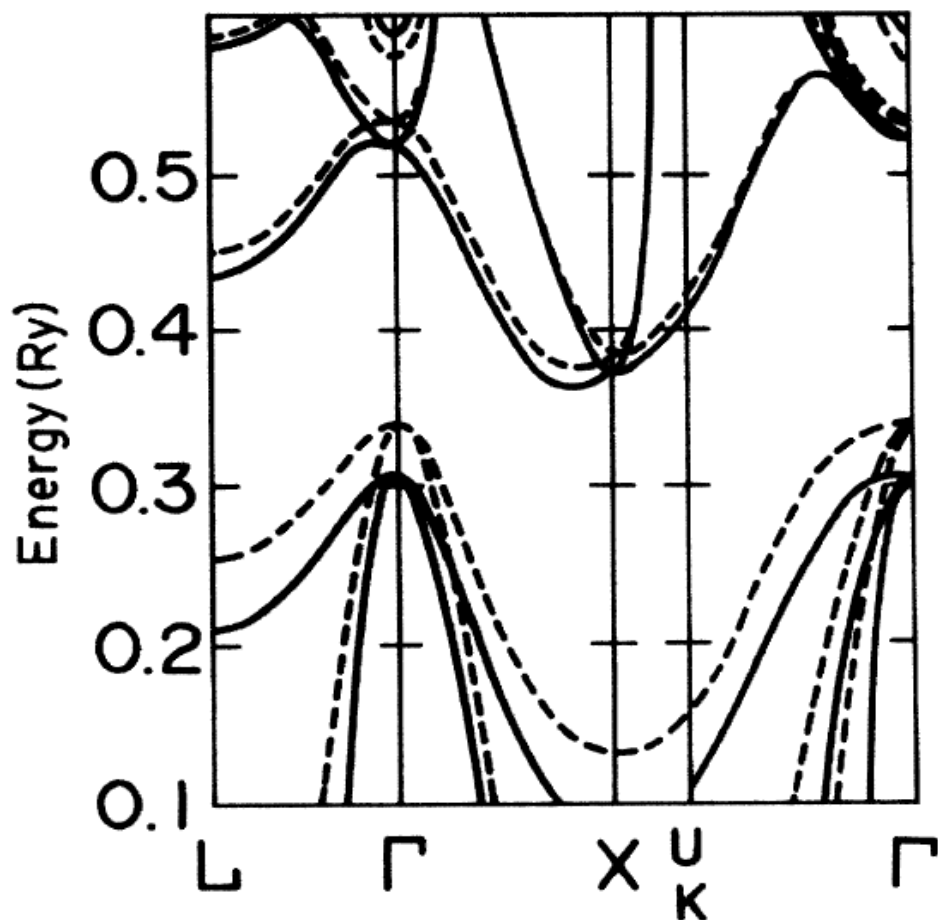
$E_F$ より測ったZn 3d 準位

XPS : -11 eV

DFT(PBE96) : -8 eV

# 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)



**DFTでは**  
**自己相互作用により**  
**占有準位の電子準位が浅くなる。**  
**\* 誤差は伝導帯よりも**  
**価電子帯の方が大きい**

FIG. 1. Energy band structures of Si along high symmetry lines. Solid curves represent the SIC-LDA calculation, and dashed curves the LDA. Fundamental energy band gap is given by the difference between the conduction band minimum near X point and the valence band top at  $\Gamma$  point. Note that the energy gap in SIC-LDA is about two times of that in LDA.

# 12. バンドギャップ問題: 光学ギャップ

藤原毅夫著、固体電子構造論 9章、内田老鶴圃 (2015)

光学ギャップ: 価電子帯端から電子を一つ取り除き、  
伝導帯端に一つ加えた時の全エネルギー変化

$$E_g = \{E_{CB}(M+1) - E_{CB}(M)\} - \{E_{VB}(M) - E_{VB}(M-1)\} = \frac{\delta E}{\delta n} \Big|_{N=M+0} - \frac{\delta E}{\delta n} \Big|_{N=M-0}$$

**光学ギャップ**

$$= \varepsilon_{M+1}(M+0) - \varepsilon_M(M-0) = \underbrace{\{\varepsilon_{M+1}(M) - \varepsilon_M(M)\}}_{\text{DFT}} + \frac{\delta E}{\delta n} \Big|_{N=M-0}^{N=M+0}$$

**DFTギャップ**

$E(N)$ : 電子が  $N$  個ある場合の全エネルギー

$M$  : 半導体で価電子帯が完全に占有されている電子数

$N = M + 0$ : CBMに微量の電子がある状態

$N = M - 0$ : VBMに微量の正孔がある状態

$\varepsilon_N(M)$  :  $M$  個の電子があるときの  $N$  番目のエネルギー準位

$N$  が  $M-0$  から  $M+0$  に変わるときに

$\delta E/\delta n$  が不連続に変わるとDFTギャップは光学ギャップとずれる

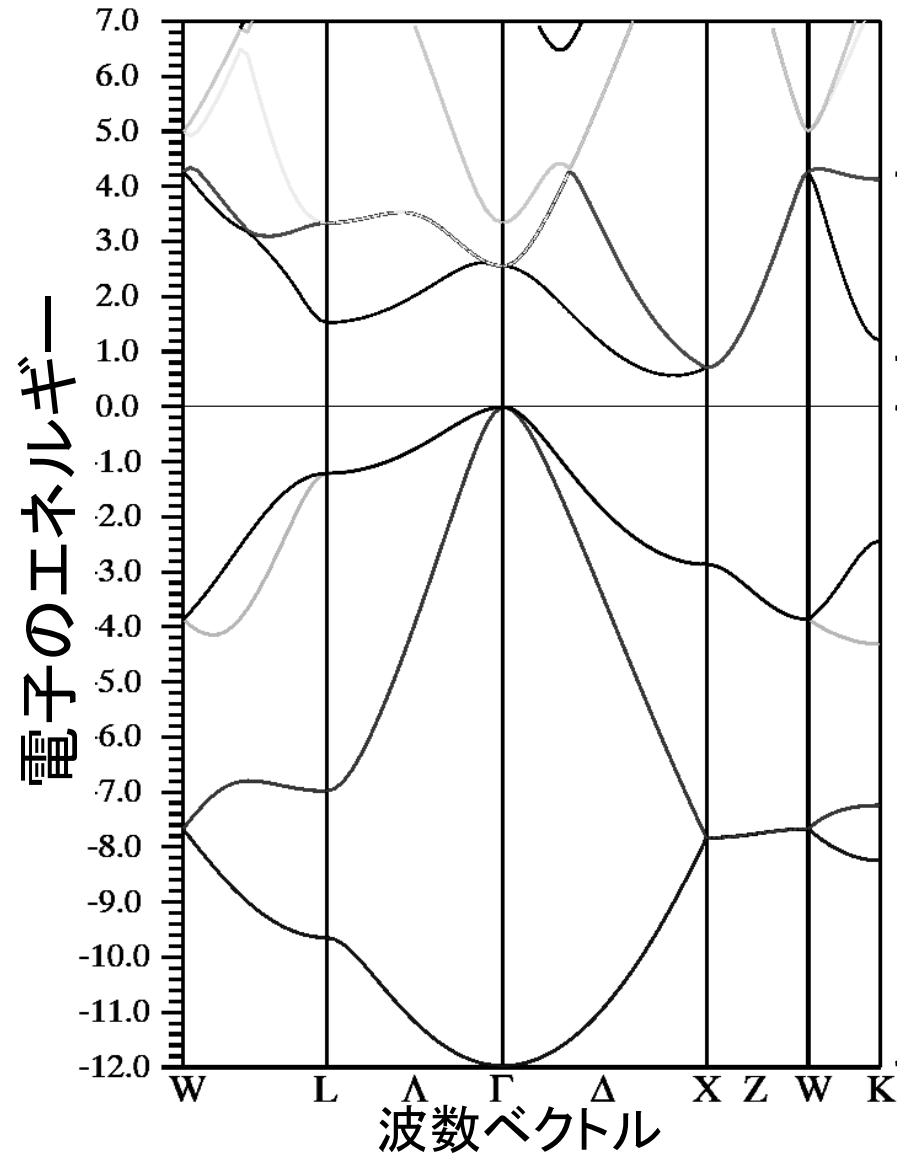
この電子相関の効果は、被占有準位を深く、非占有準位を浅くする。

前者がDFTのバンドギャップ問題の主因

# バンド構造

# 5. 図2 バンド構造の読み方

Si (WIEN2k, PBE96)



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

非占有軌道

伝導帯

仮想軌道 (virtual states)

経験的に伝導帯をよく表す

被占有軌道

価電子帯

実軌道 (real states)

# 図2 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・・・

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

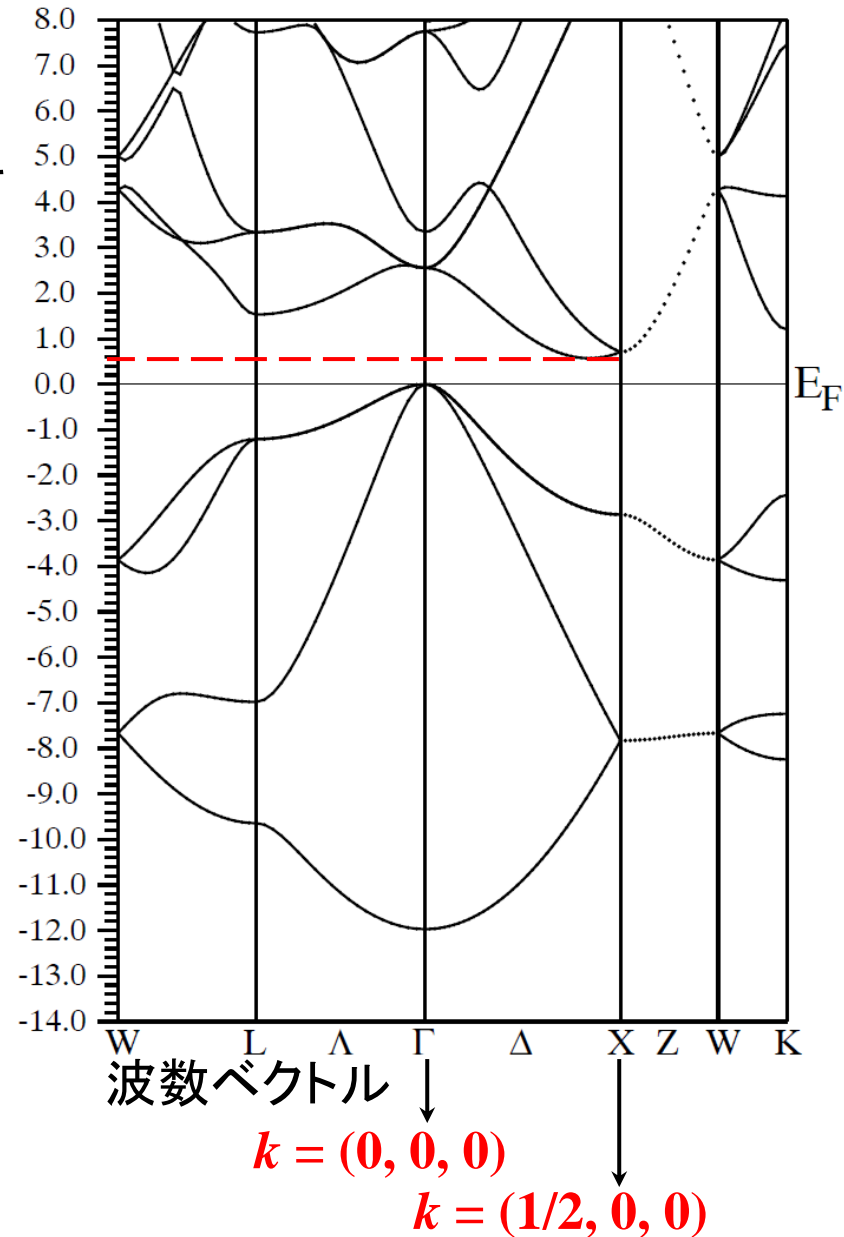
$$\mathbf{P} \rightarrow \hbar \mathbf{k}$$

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

バンド理論 (Blochの定理)

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

$k$ : Blochの波数ベクトル  
 $\hbar k$ : 結晶運動量



# 図2 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。

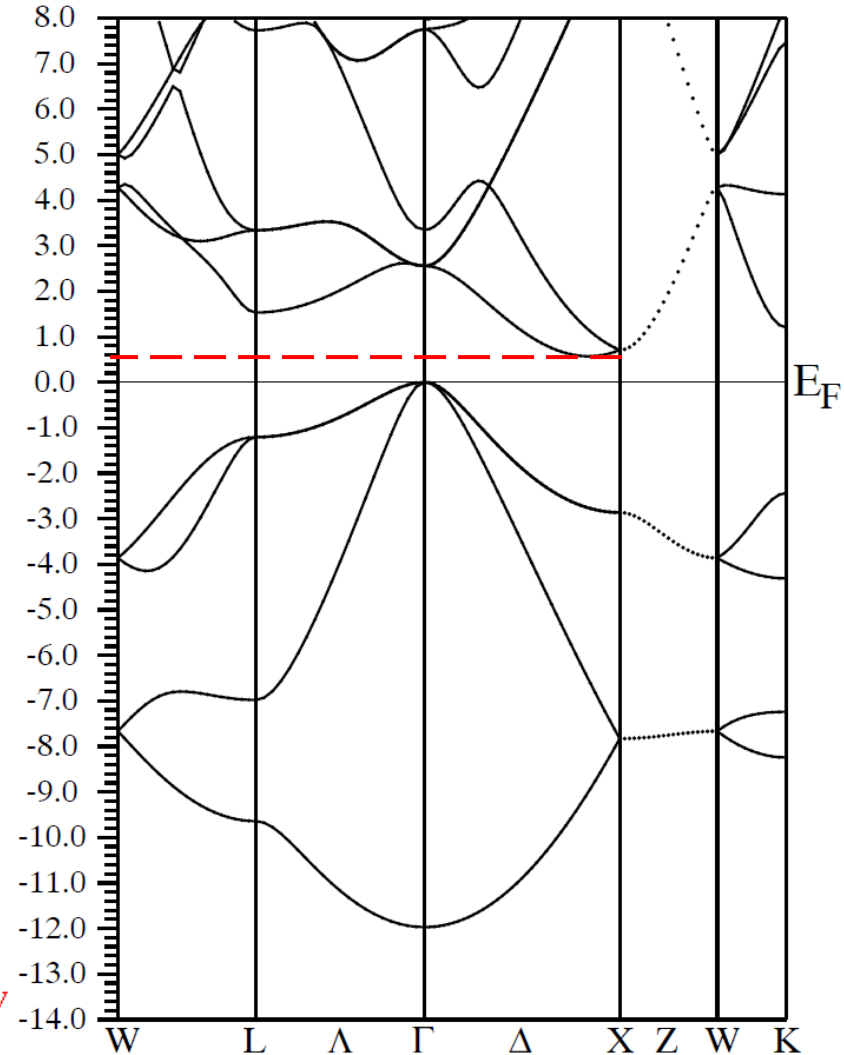
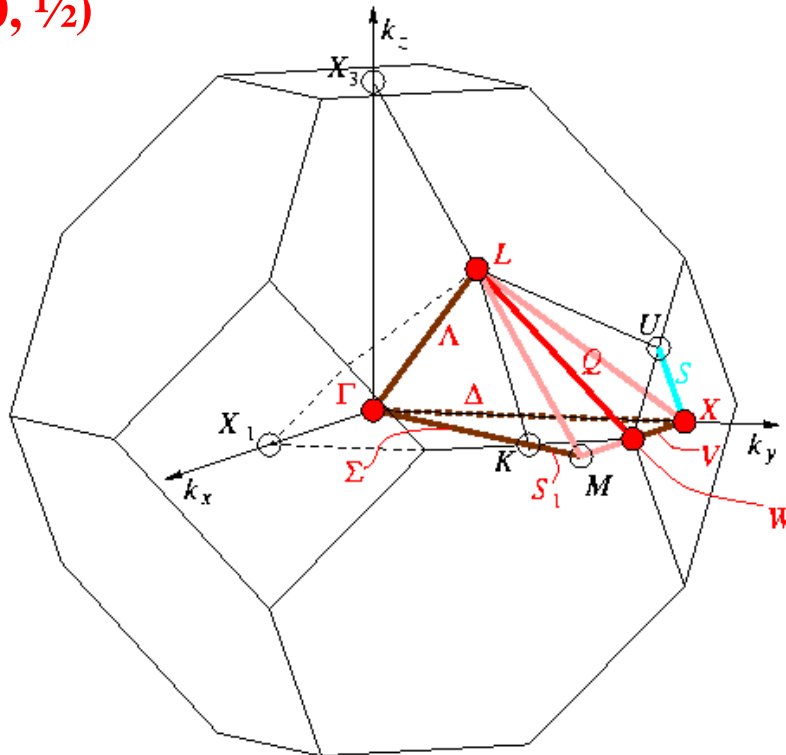
単純格子 (FCCの場合は座標が異なる)

$\Gamma$ 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



波数ベクトル

# 対称性の高い逆格子点記号の調べ方 – Crystallographic database –

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

**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
- HKLCDND 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. B 47, 447. 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.
- New Article: Nature 537, 693. 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	$m\bar{3}m$	0,0,0
R	1/2, 1/2, 1/2	1	b	$m\bar{3}m$	1/2, 1/2, 1/2
M	1/2, 1/2, 0	3	c	4mm	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			

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 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.



# XCrySDen

The screenshot displays the XCrySDen software interface. The main window shows a 3D ball-and-stick model of a crystal structure with atoms represented by spheres of different colors (red, yellow, blue, purple) within a unit cell. The interface includes a menu bar (File, Display, Modify, AdvGeom, Properties, Tools) and a toolbar with navigation and manipulation tools. A dialog box titled "XCrySDen \*\*\* K-path selection: Si" is open, showing the "Primitive Brillouin Zone" and a table for selecting points.

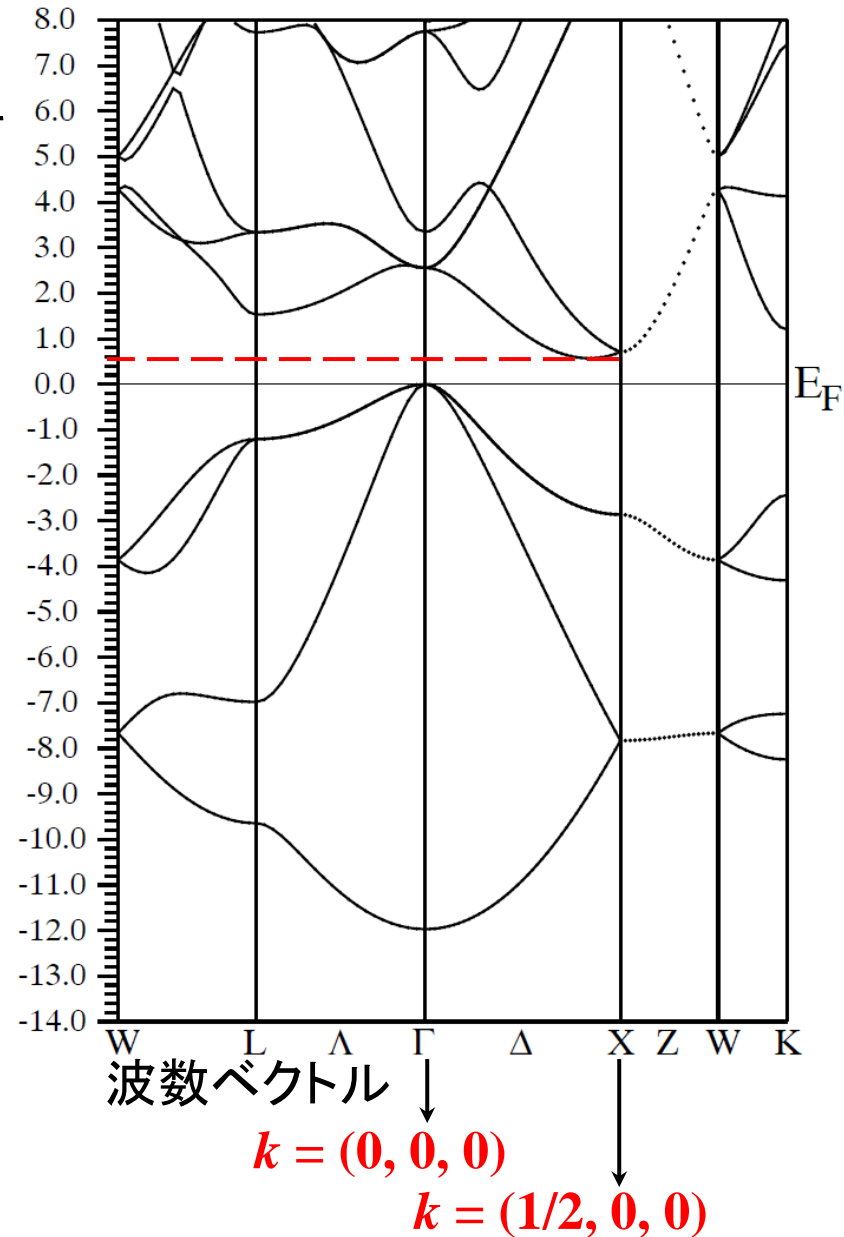
The dialog box "XCrySDen \*\*\* K-path selection: Si" contains the following controls and data:

- Buttons: Delete Last Selected Point, Delete All Selected Points
- Rotation Step: 5
- # of Selected Points: 0
- Table with columns: #, reciprocal coordinates, label
- Buttons: OK, Cancel
- Checkboxes: Display Special Points, Display Reciprocal Vectors

#	reciprocal coordinates	label
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16		
17		
18		

# 図2 バンド構造の読み方

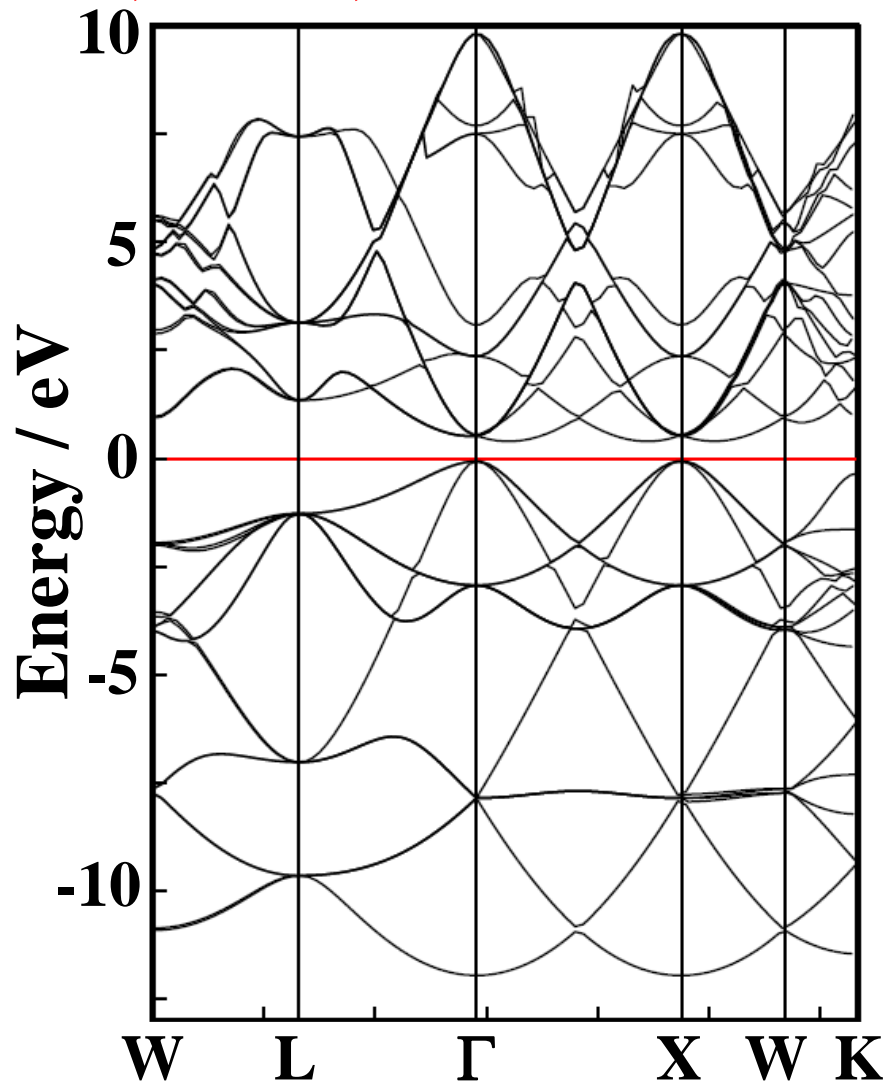
1. 横軸は**波数ベクトル $k$** を表す。  
大雑把には、 $k$ を**電子が進む方向**とみなせる。
2. 縦線が書かれているのは  
 **$\Gamma$ 点  $k = (0,0,0)$**   
**第一ブリルアンゾーン境界**
3. 同じ $k$ に着目すると、電子が取れる  
**エネルギー準位は離散的:  $E_i$**
4.  $E_i$ は $k$ が変わると連続的に変わる:  
 **$k$ に関する連続関数  $E(k)$**
5. 単位格子内の基底関数と同じ数だけの  
バンドがある
6. 一本のエネルギーバンドには、単位格子  
あたり2つの電子が入ることができる  
(スピン分極を考慮しない場合)。



# 基本的な電子構造 —直観的な理解—

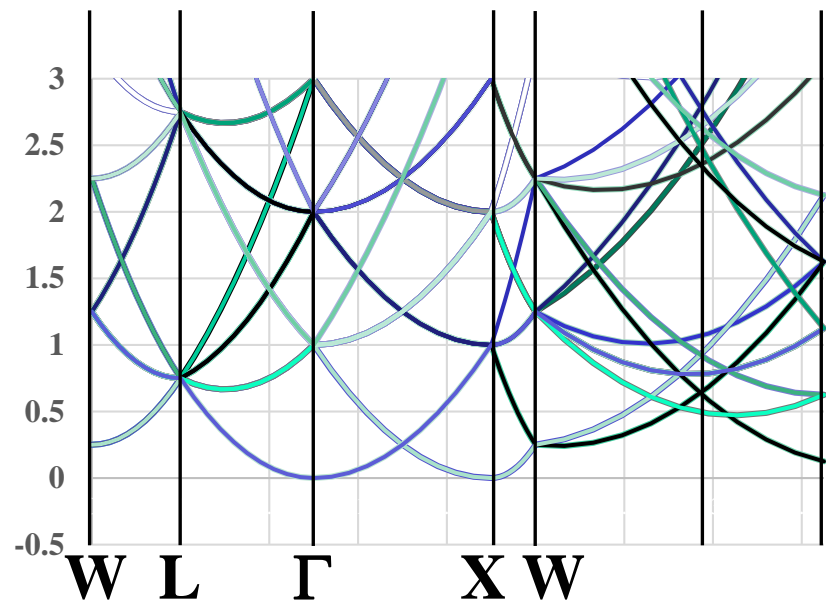
# (広がった)バンド構造は 自由電子として理解できる: Siの例

VASP, PBE96, Conventional cell



自由電子モデル

$$E_{free}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{K}^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl})^2$$

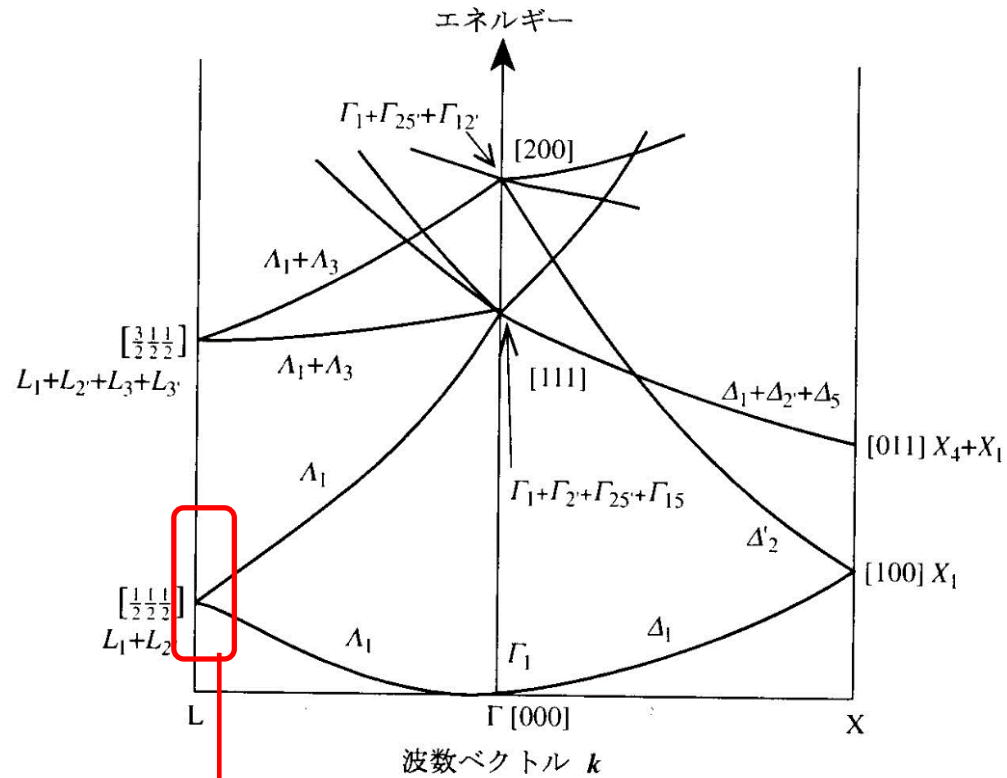
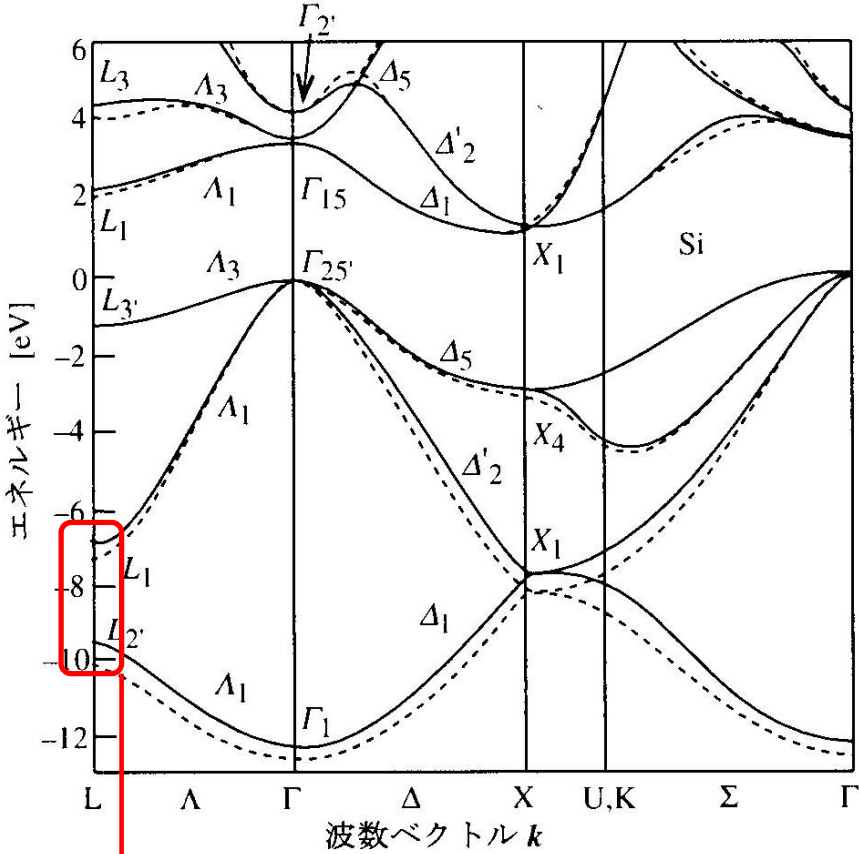


# 自由電子バンドと実際のSiのバンド構造

P.Y. ユー, M.カルドナ著, 半導体の基礎,  
Springer (1999日本語訳)

## 擬ポテンシャル法

## 自由電子モデル



BZ境界でバンドギャップが開く

自由電子モデルなのでE(k)は連続

# バンドギャップの作り方

## 1. ほとんど自由な電子近似

自由電子モデル + 周期ポテンシャル

ブリルアンゾーン境界でバンドギャップが開く  
金属では「真のバンドギャップ」ではない

# バンドギャップの作り方

## 1. ほとんど自由な電子近似

ブリルアンゾーン境界でバンドギャップが開く  
金属では「真のバンドギャップ」ではない

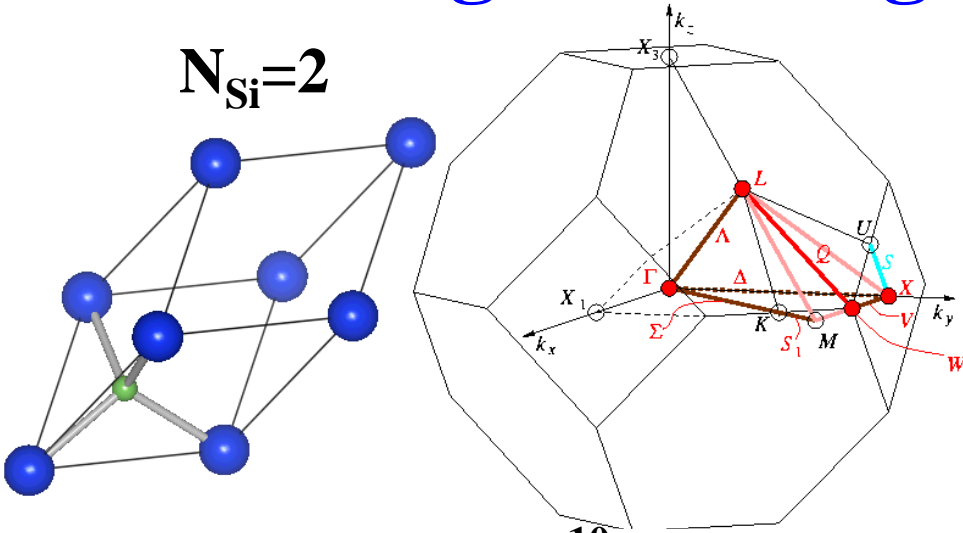
## 2. 強結合 (Tight-binding) 近似、LCAO

分子軌道のエネルギー分裂がバンドギャップ

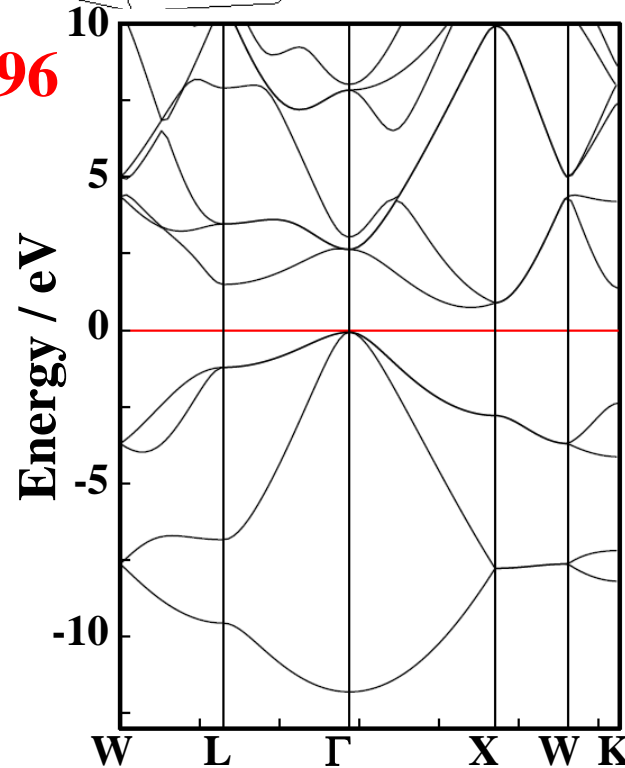
シリコンなど：結合・反結合軌道分裂

イオン性結晶：陽イオン・陰イオンの  
軌道エネルギー差

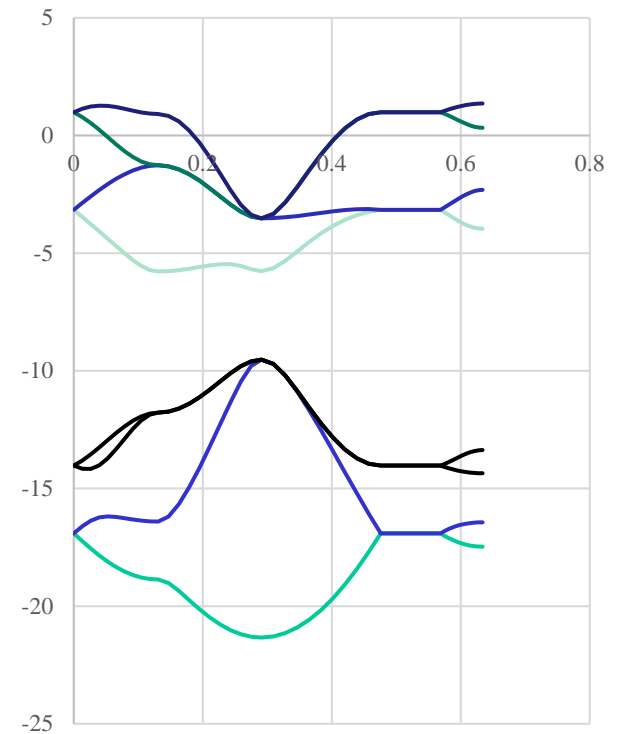
# DFTとTight-bindingのバンド構造: Siの例



**PBE96**



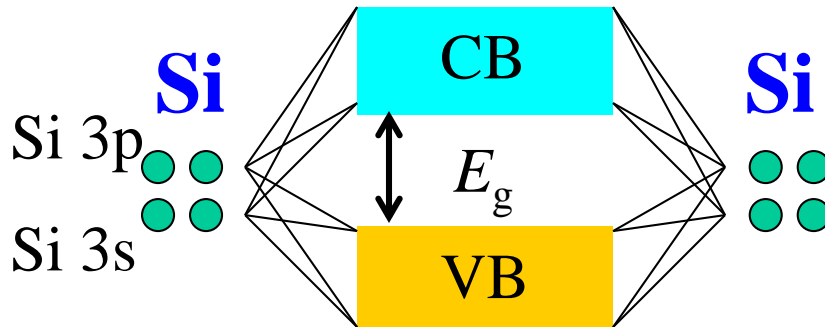
**Harrison's tight-binding**





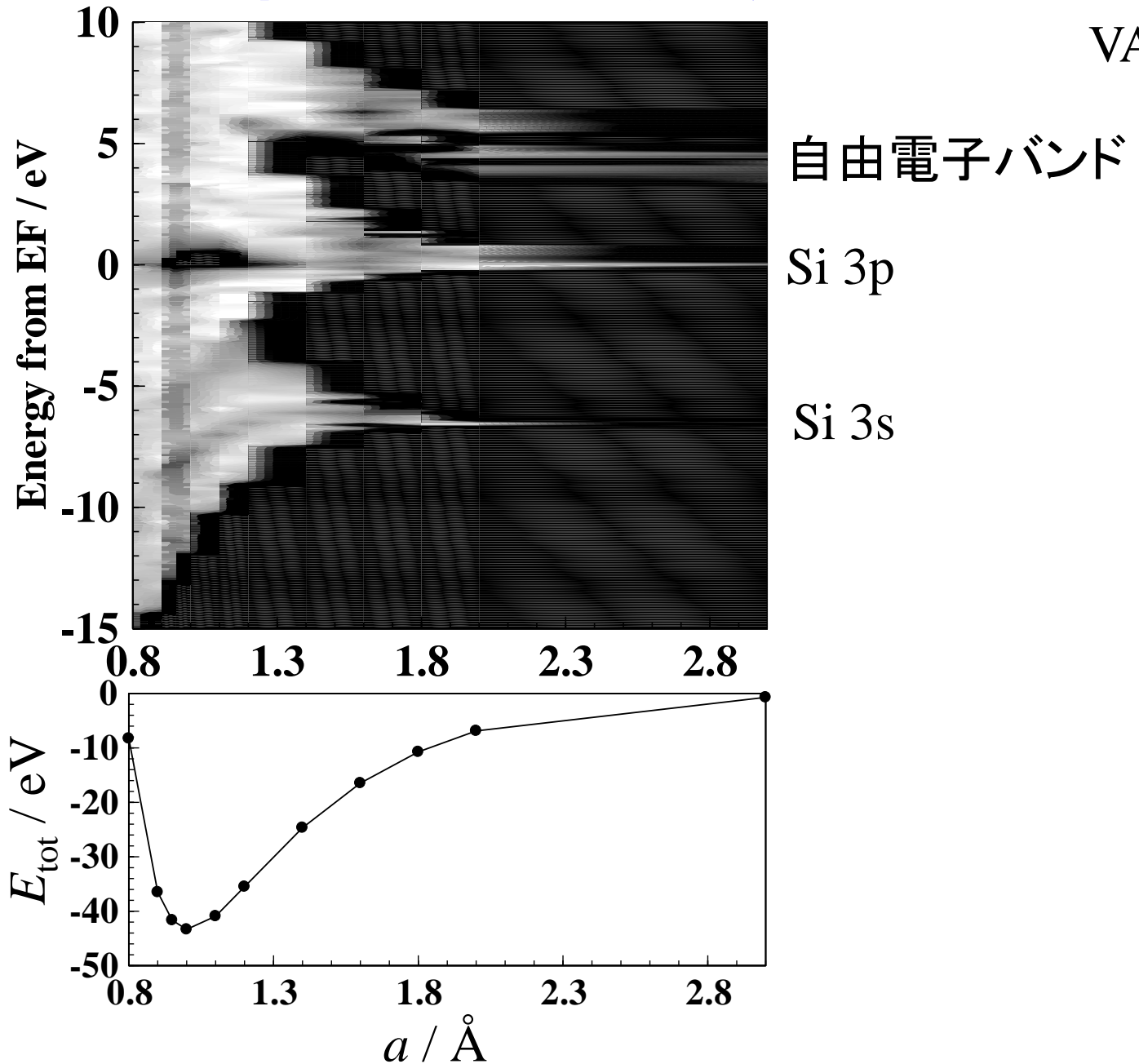
# バンドギャップができるいろいろな成因

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



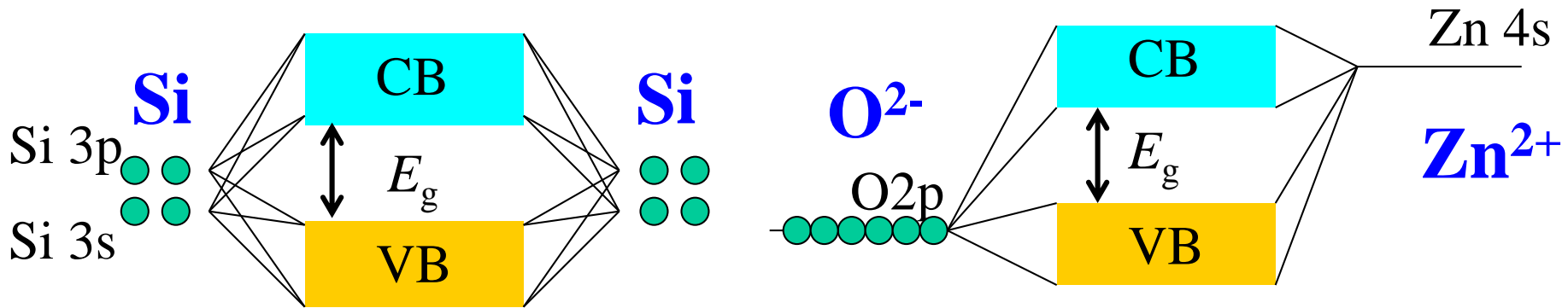
# Siのバンド構造の格子定数依存性

VASP

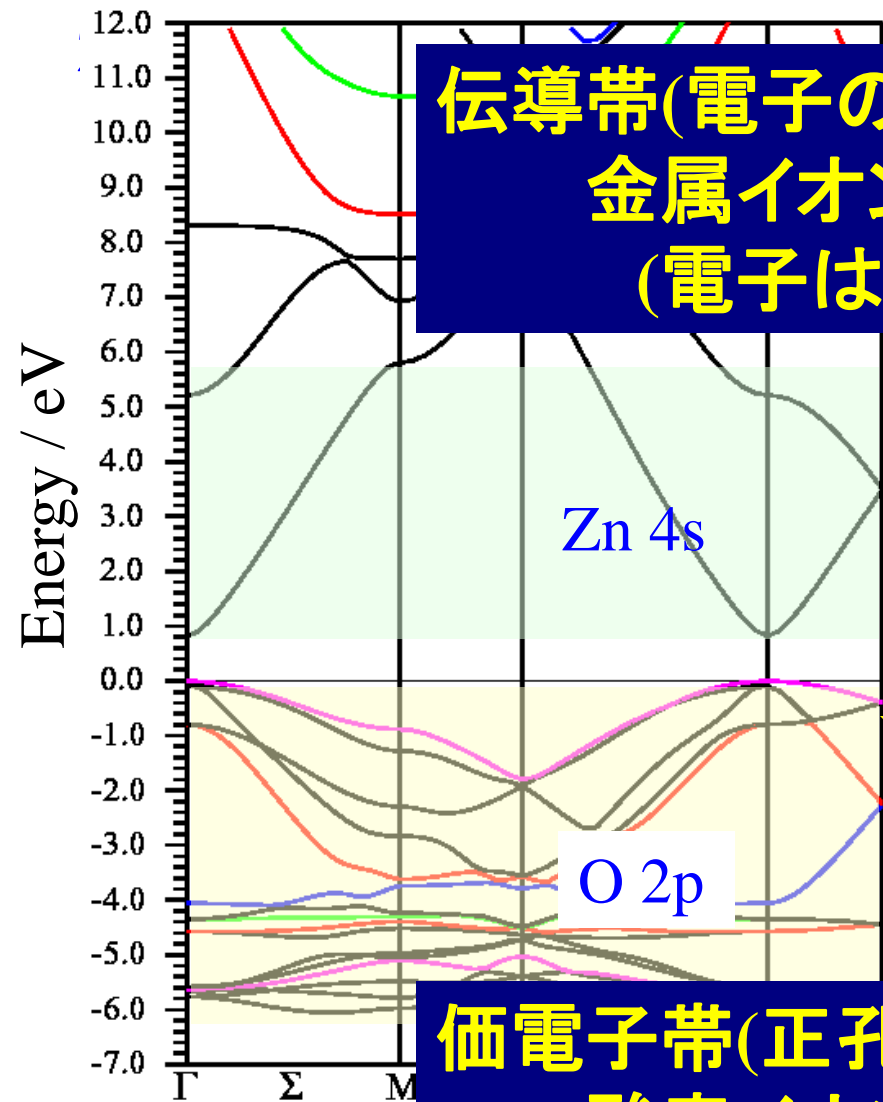


# バンドギャップができるいろいろな成因

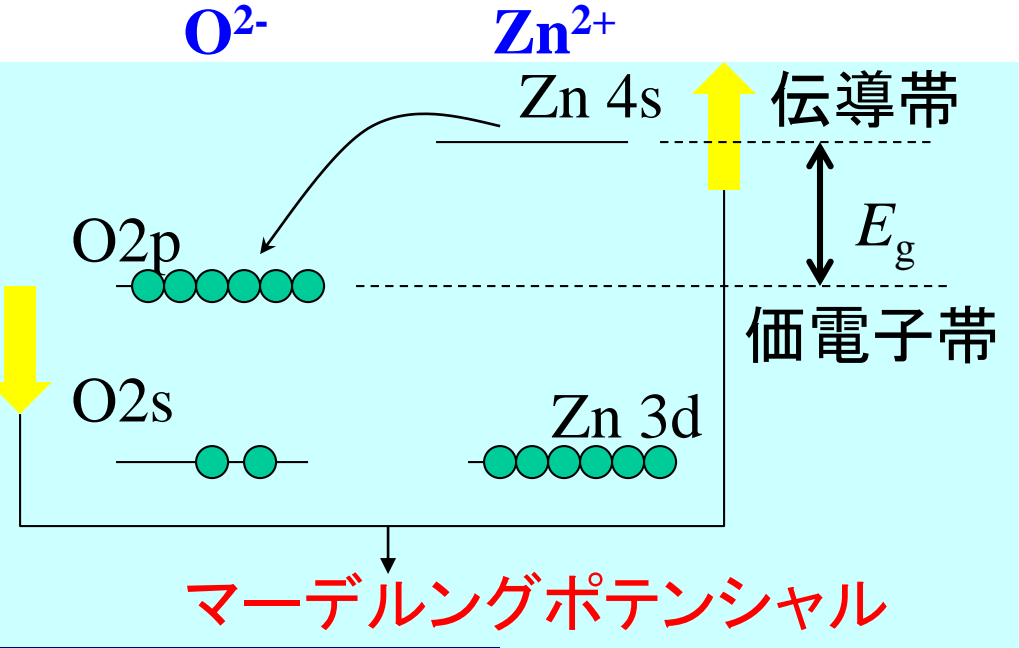
1. **共有結合(等極結合)** Siなど  
結合、反結合軌道のエネルギー分裂
2. **イオン結合(異極結合)** 酸化物など  
イオンのエネルギー準位の違いが大きく影響  
(共有結合性バンドギャップ+イオン結合性バンドギャップ)



# 酸化物の電子構造



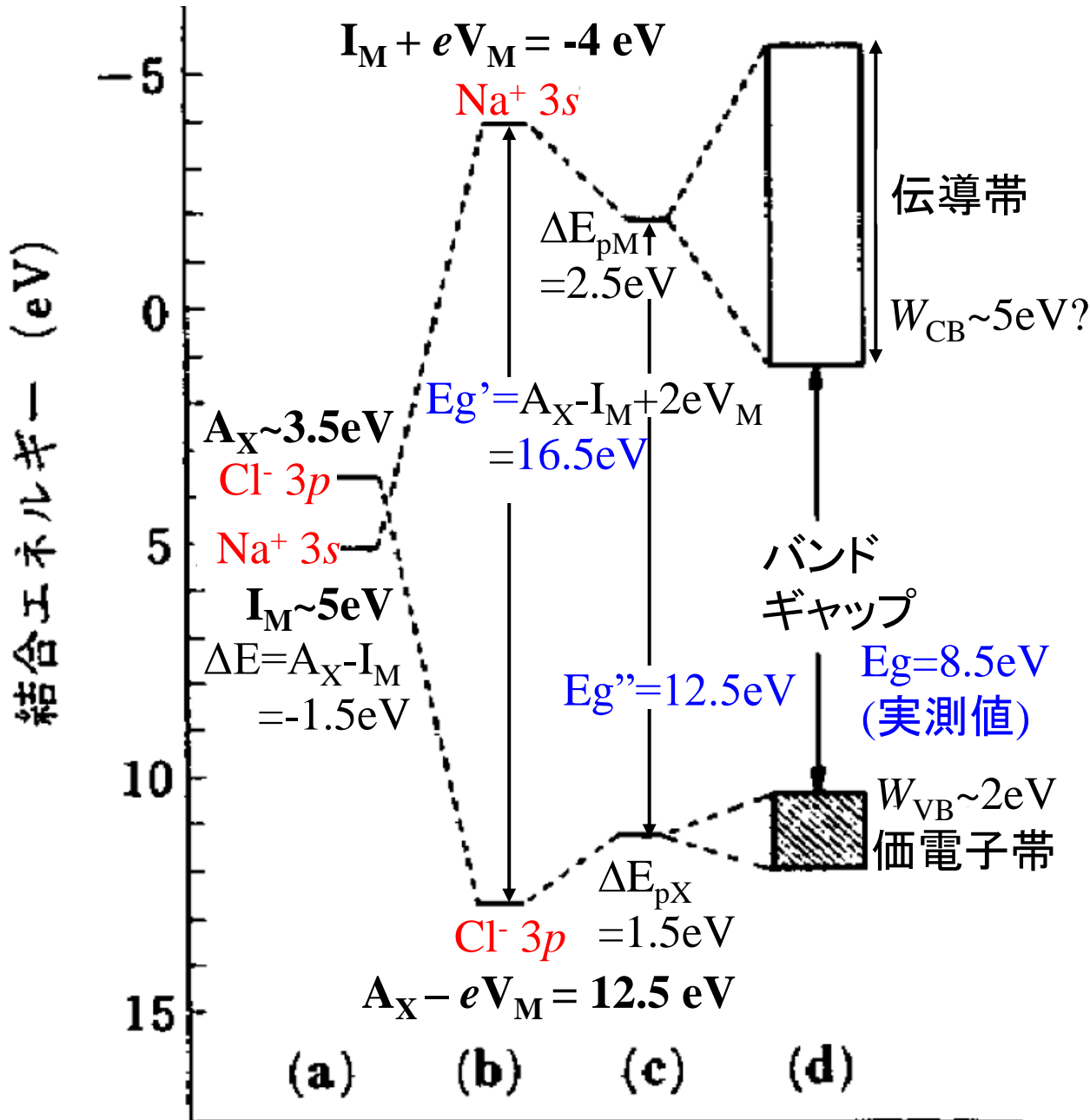
**伝導帯(電子の伝導路)**  
**金属イオンの広がった球形のs軌道**  
**(電子は動きやすい)**



**価電子帯(正孔の伝導路)**  
**酸素イオンの2p軌道**  
**(正孔は動きにくい)**

# イオン結晶の電子構造の形成

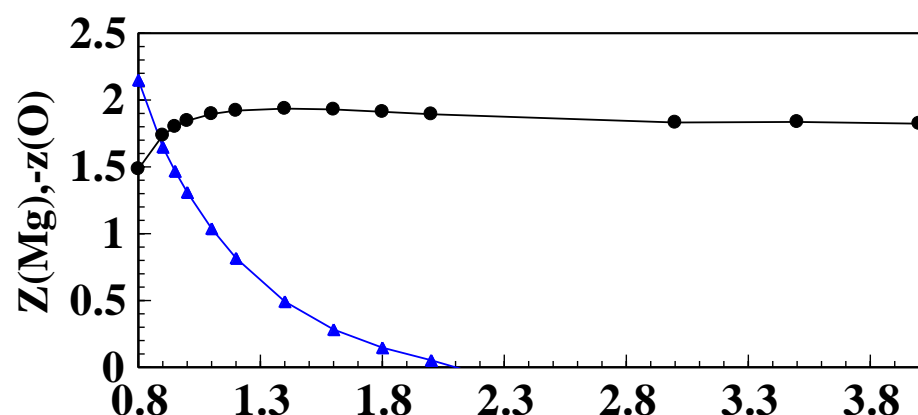
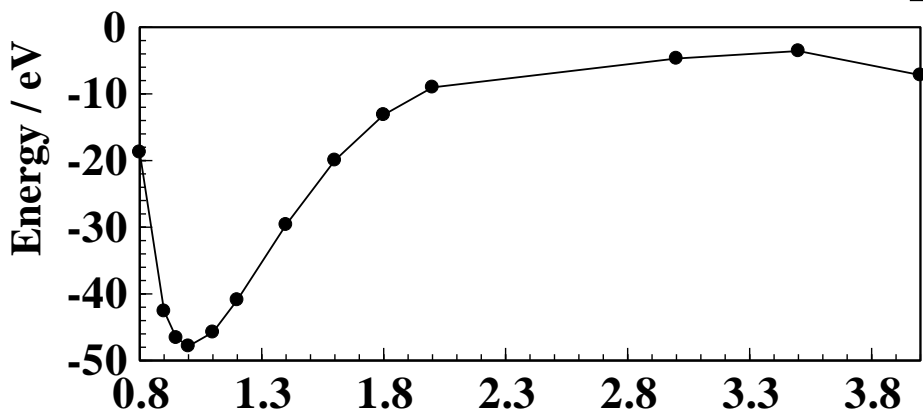
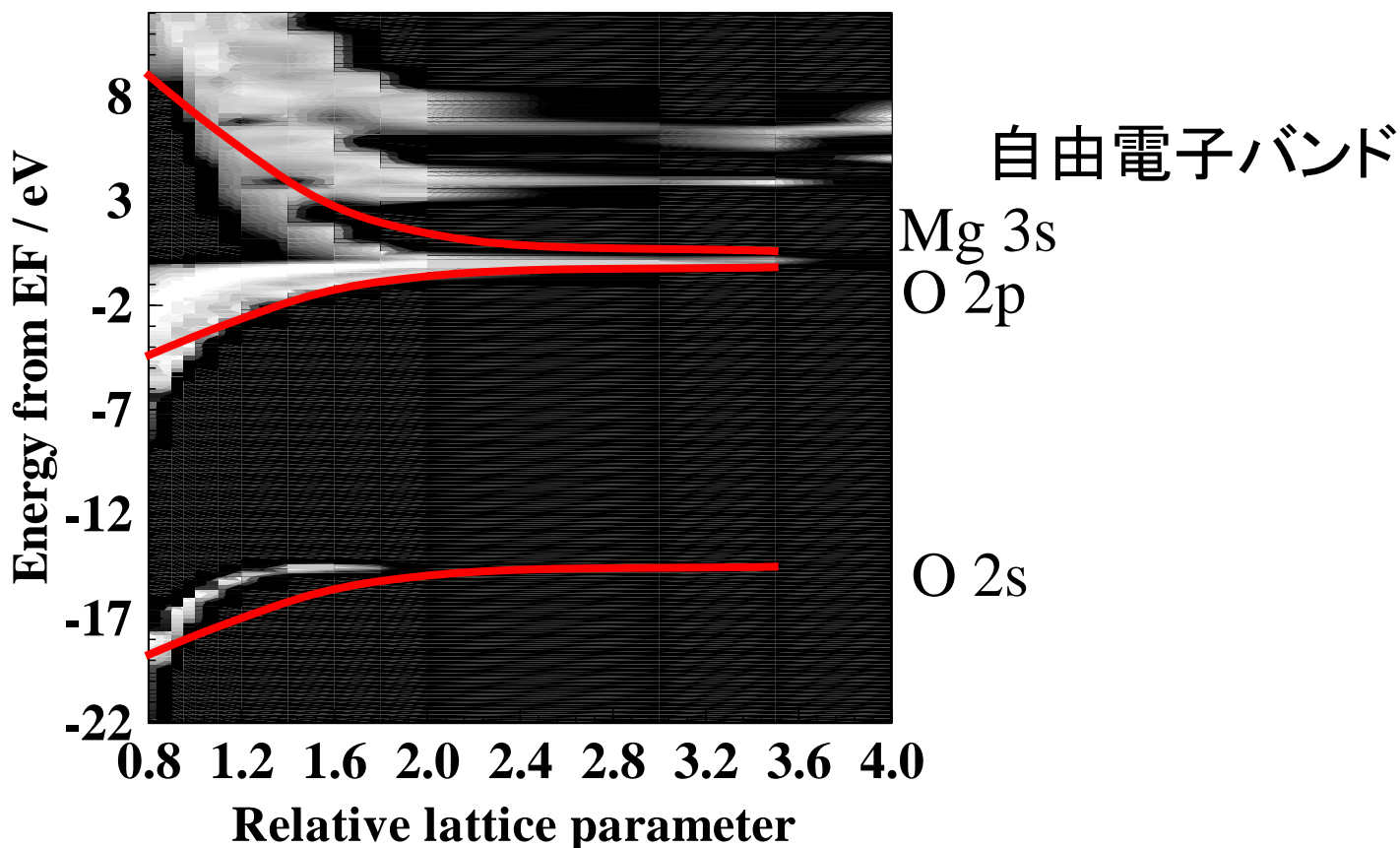
Cox, 「固体の電子構造と化学」



**Madelung potential**

Z	MP (eV)
1.0	8.96
0.82	7.31

# MgOのバンド構造の格子定数依存性



# バンドギャップの作り方

1. ほとんど自由な電子近似  
ブリルアンゾーン境界でバンドギャップが開く  
金属では「真のバンドギャップ」ではない
2. 強結合 (Tight-binding) 近似、LCAO  
分子軌道のエネルギー分裂がバンドギャップ  
シリコンなど：結合・反結合軌道分裂  
イオン性結晶：陽イオン・陰イオンの  
軌道エネルギー差
3. 電子相関  
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」。  
電子-電子反発エネルギーによる  
バンドギャップ(ハバード分裂)

**有效質量**

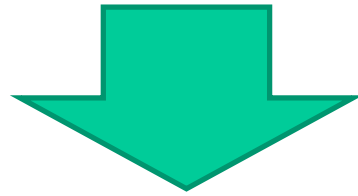


## 7. 有効媒質近似・有効質量近似

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



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

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

## 7. 図4 有効質量

## LCAOバンド

$$E(k) = \varepsilon_1 - 2|h_{12}| \cos(ka) \sim \varepsilon_1 - 2|h_{12}| + |h_{12}|a^2 k^2 + O((ka)^4)$$

自由電子

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

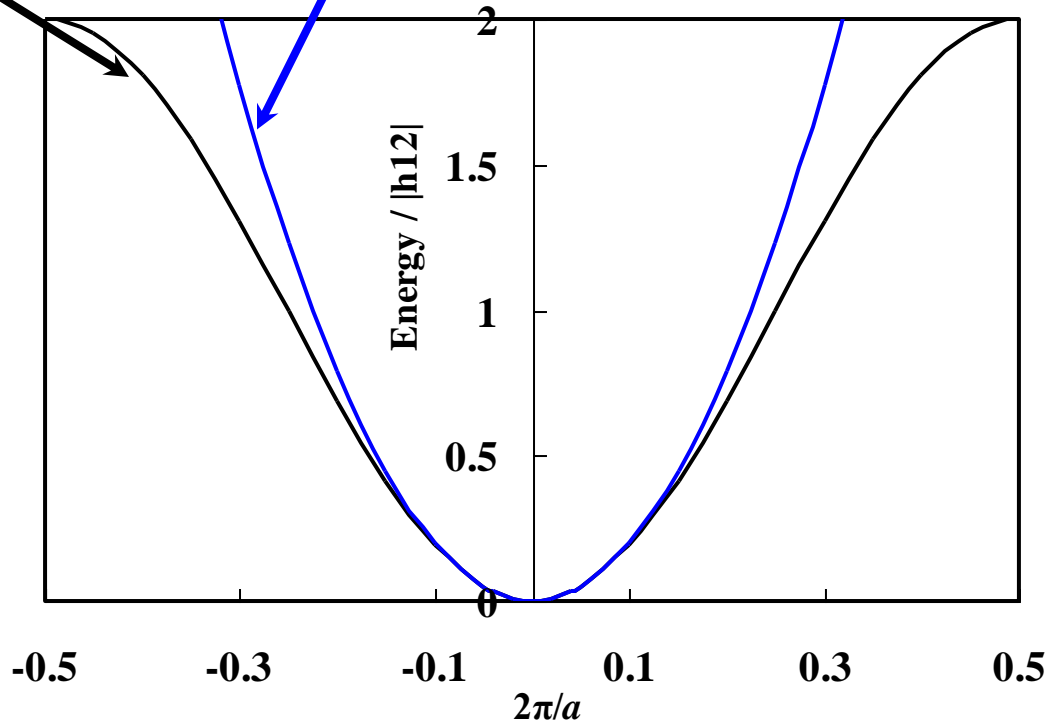
$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$

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

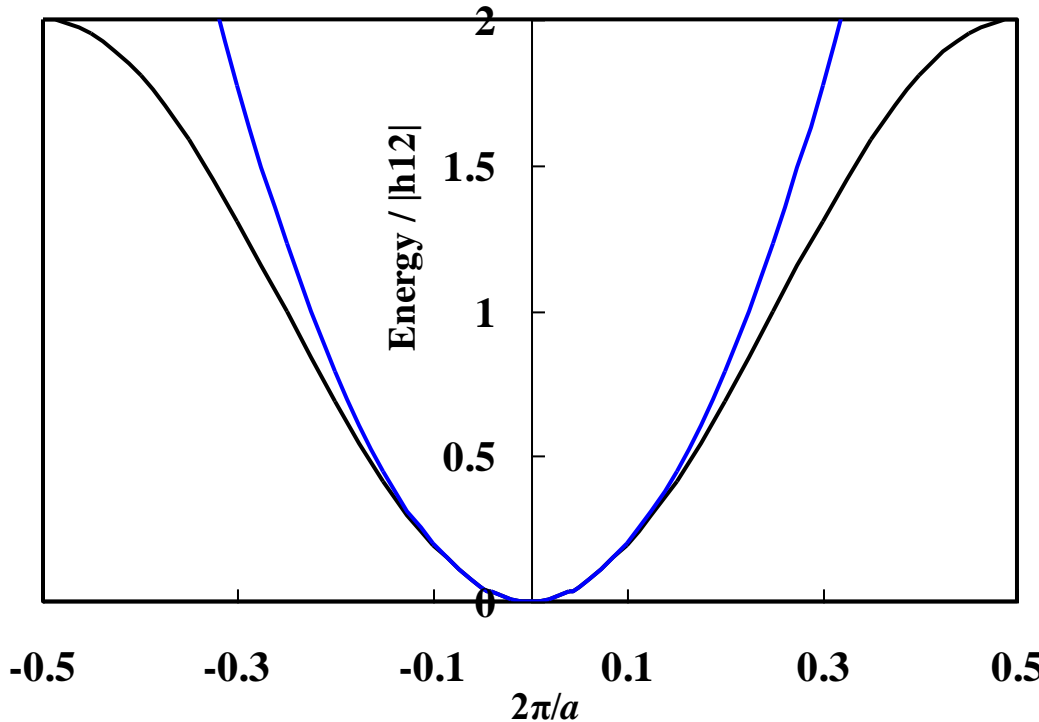
大きな混成( $|h_{12}|$ )により質量 $m^*$ は小さくなる

バンド幅  $W = 4|h_{12}|$

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



# 有効質量の量子力学的な意味



バンド理論の運動量

$$\langle P \rangle = m \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$$

電子の速度は群速度となる

$$v_g(k) = \frac{d\omega(k)}{dk}$$

バンド理論の運動方程式

$$\frac{d[\hbar k(t)]}{dt} = F = -eE$$

Newton力学と対応させる

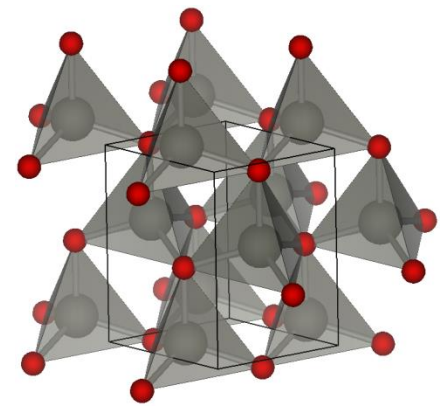
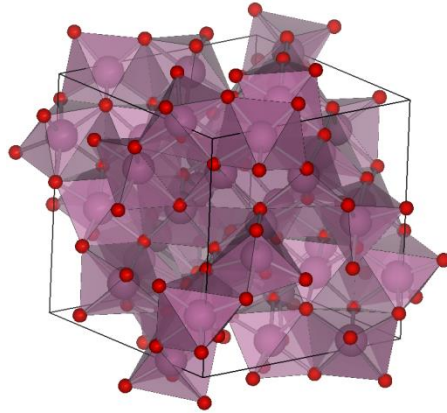
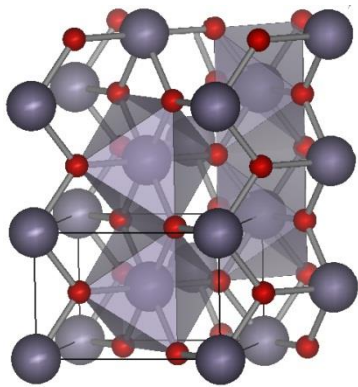
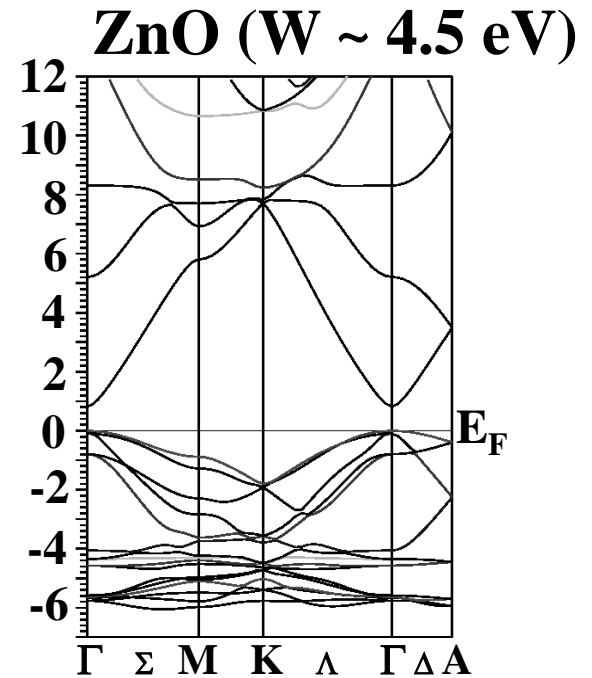
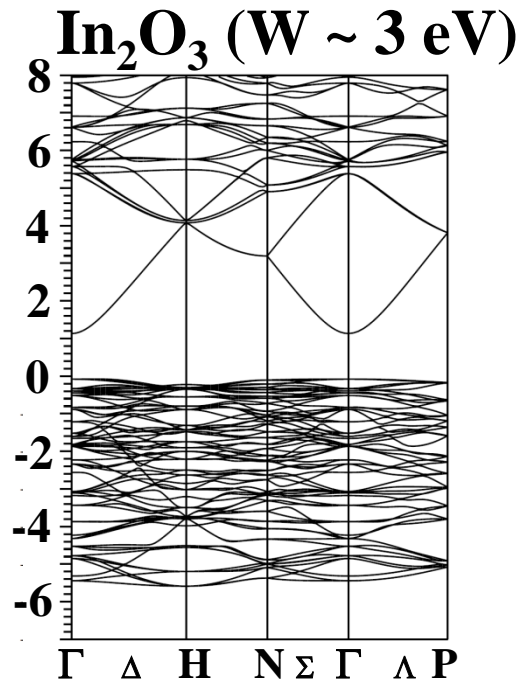
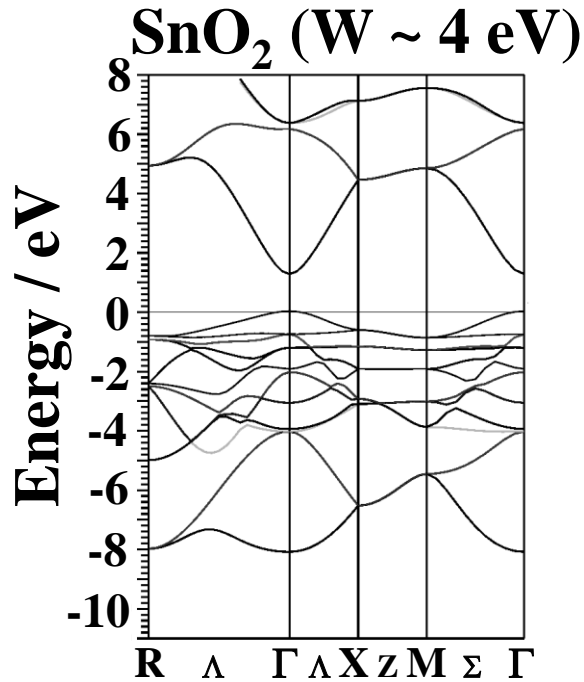
$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{dv(k)}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} F$$

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

# 透明導電性酸化物のバンド構造

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

$W$ : バンド幅  
 $a$ : 格子定数



# $\alpha$ -quartz ( $\text{SiO}_2$ )

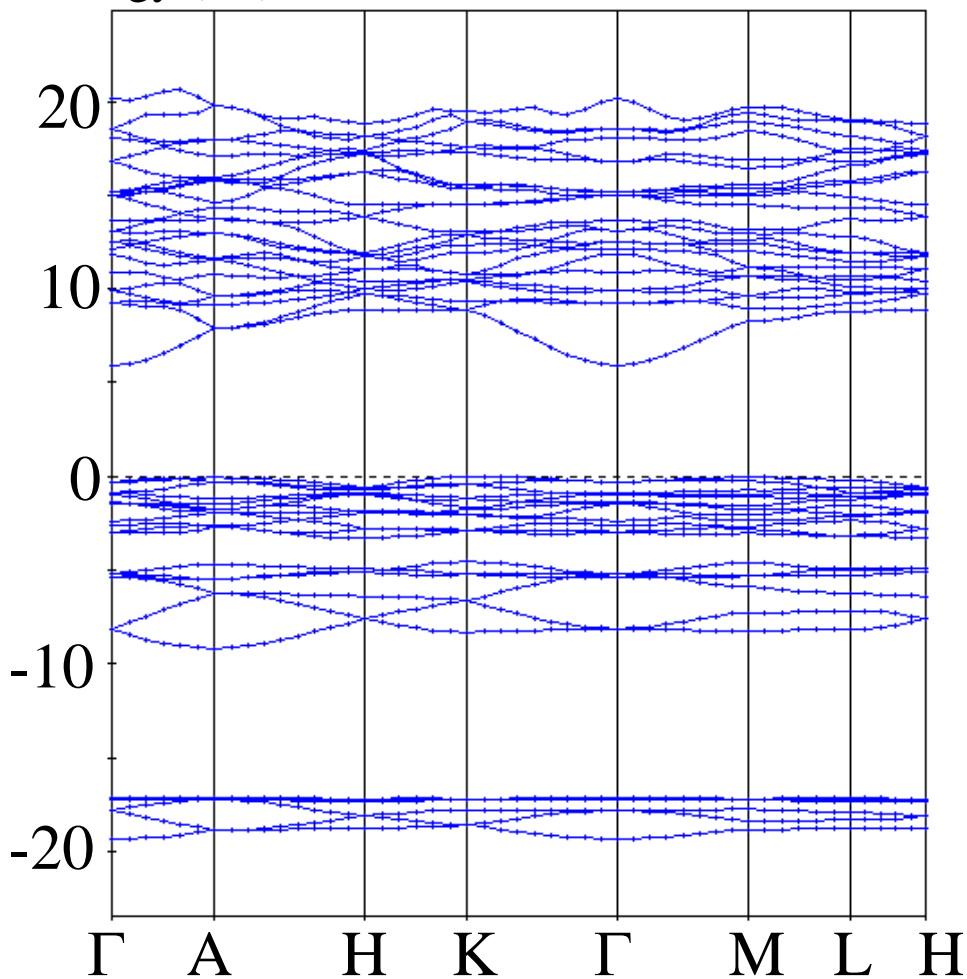
$$m_e^* = 2\hbar^2 / Wa^2$$

$$W(\text{CBM}) \sim 4 \text{ eV}$$

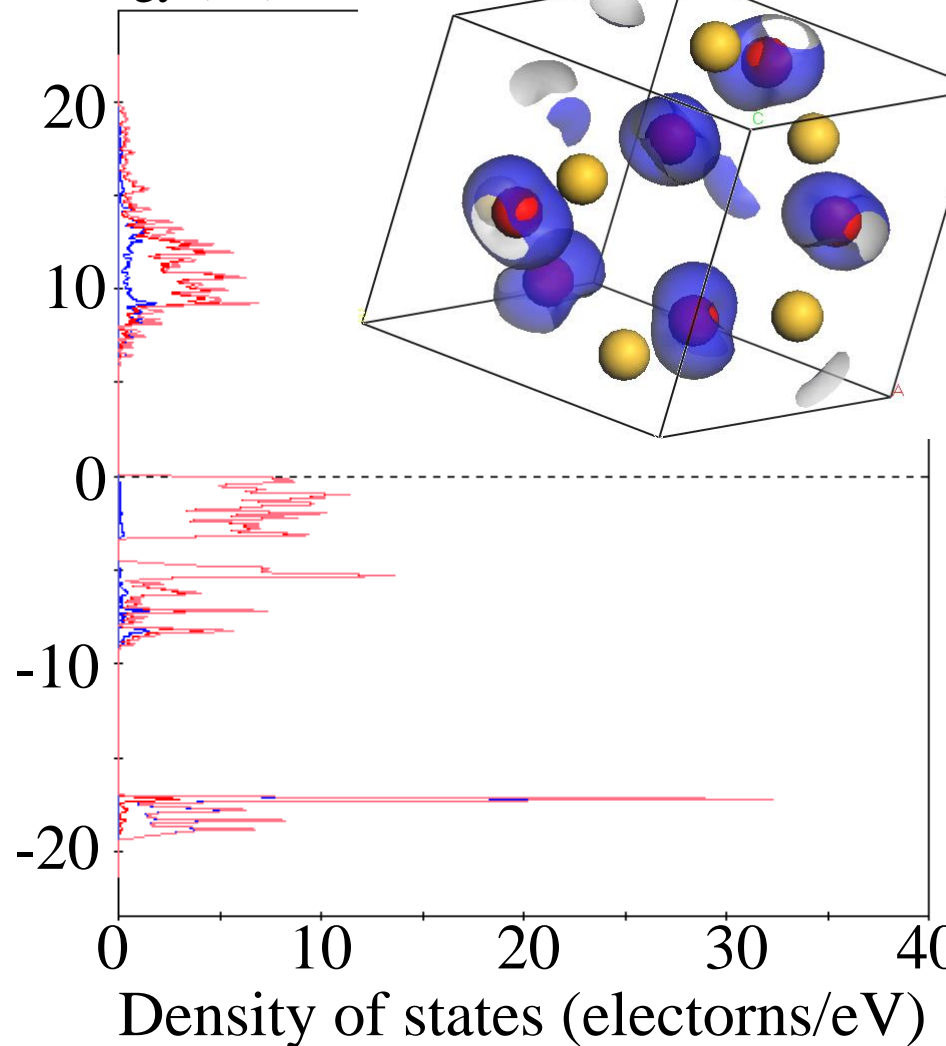
$$W(\text{VBM}) \sim 0.1 \text{ eV}$$

$$m_e^* \sim 0.5 m_e$$

Energy (eV)



Energy (eV)

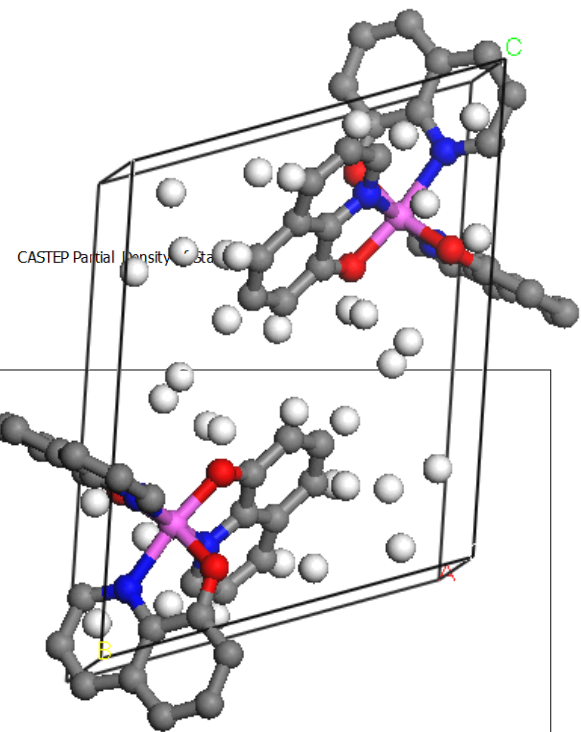


# $\beta$ -Alq<sub>3</sub>

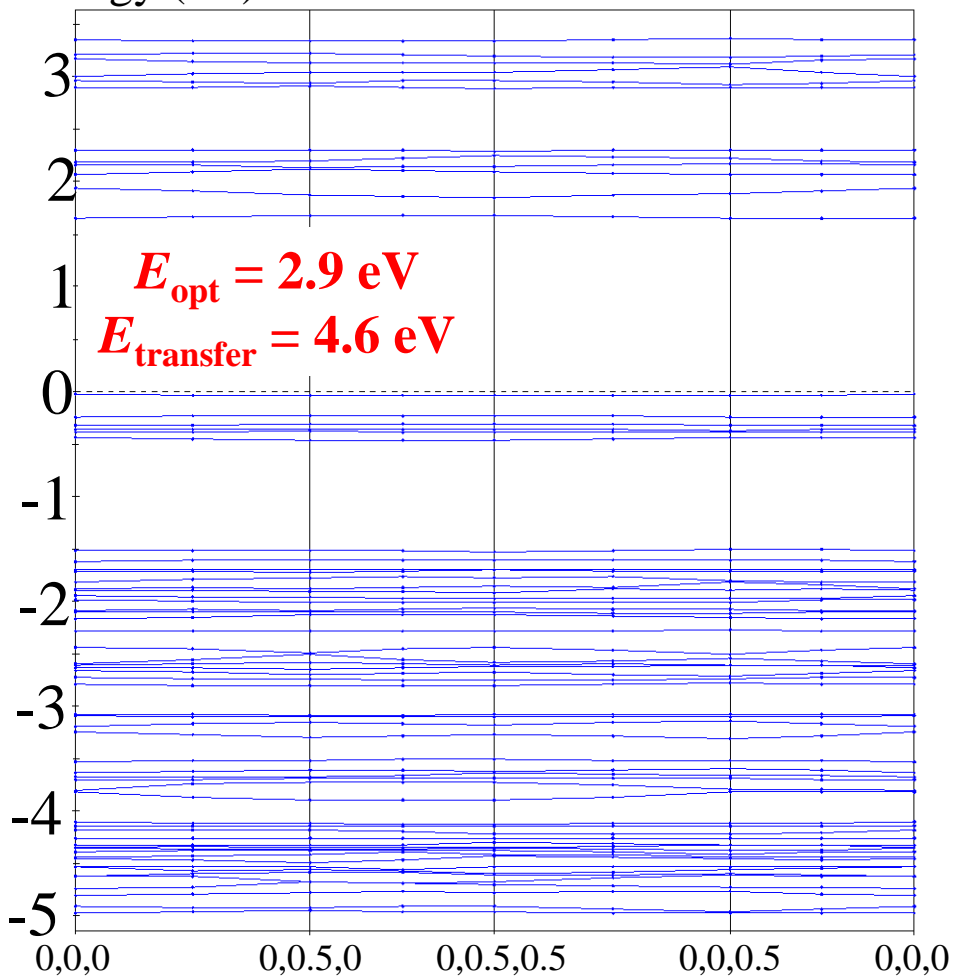
$$m_e^* = 2\hbar^2 / Wa^2$$

$$W < 0.1 \text{ eV}$$

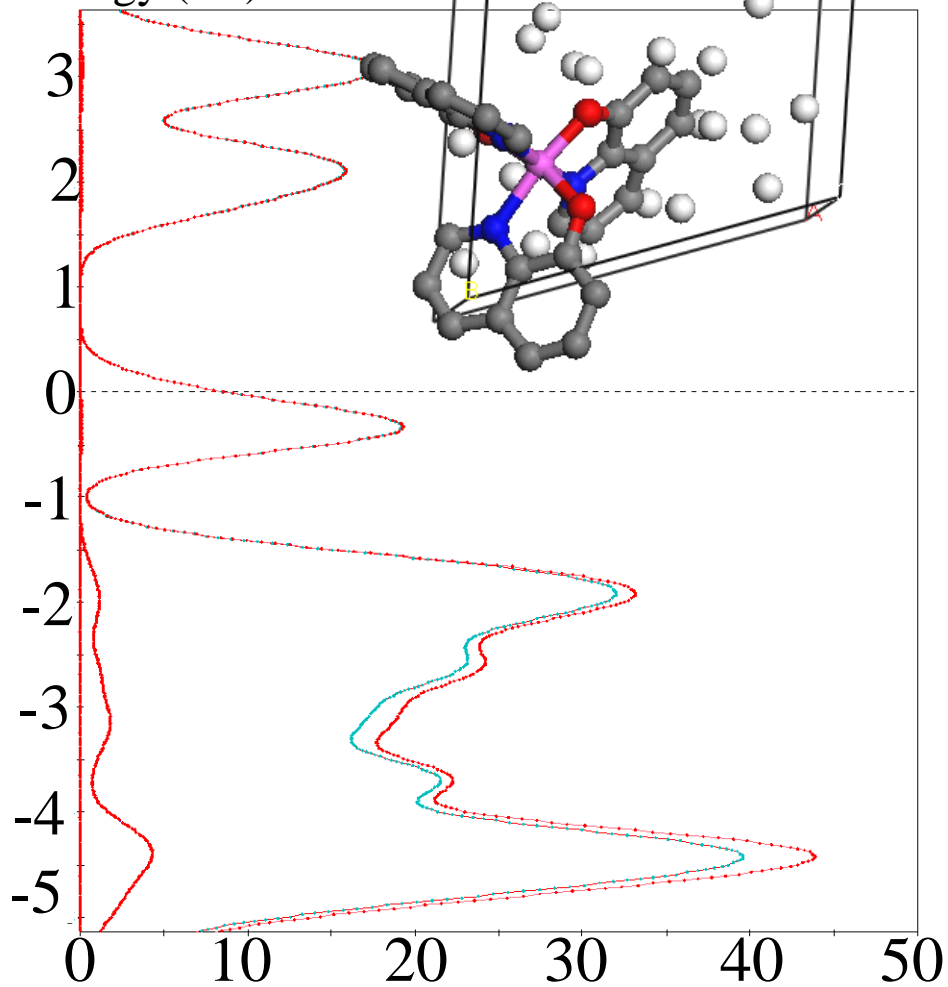
Large  $m_e^*$ : ホッピング伝導



Energy (eV)



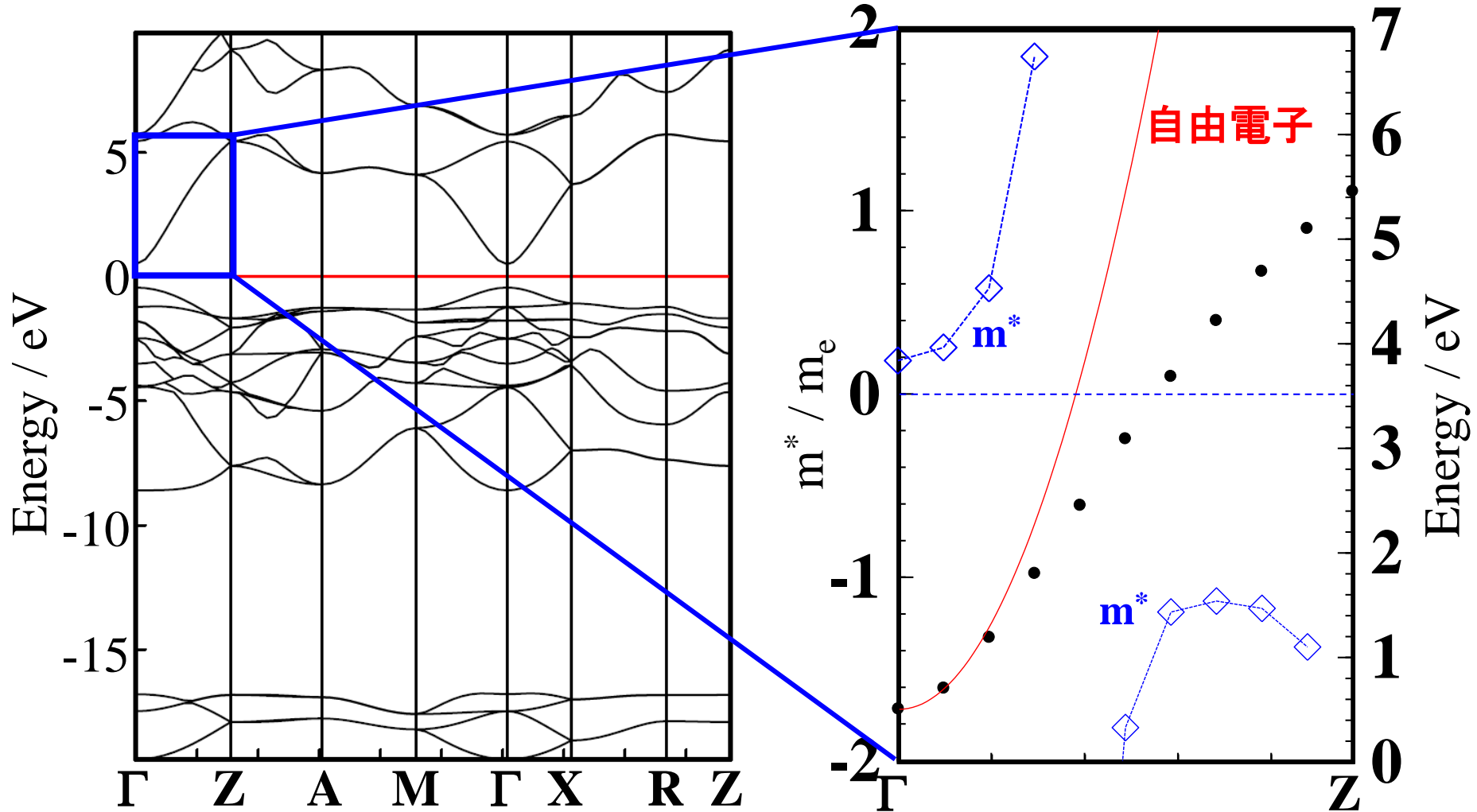
Energy (eV)



Density of states (electrons/eV)

# 6. 図4 有効質量: $\text{SnO}_2$

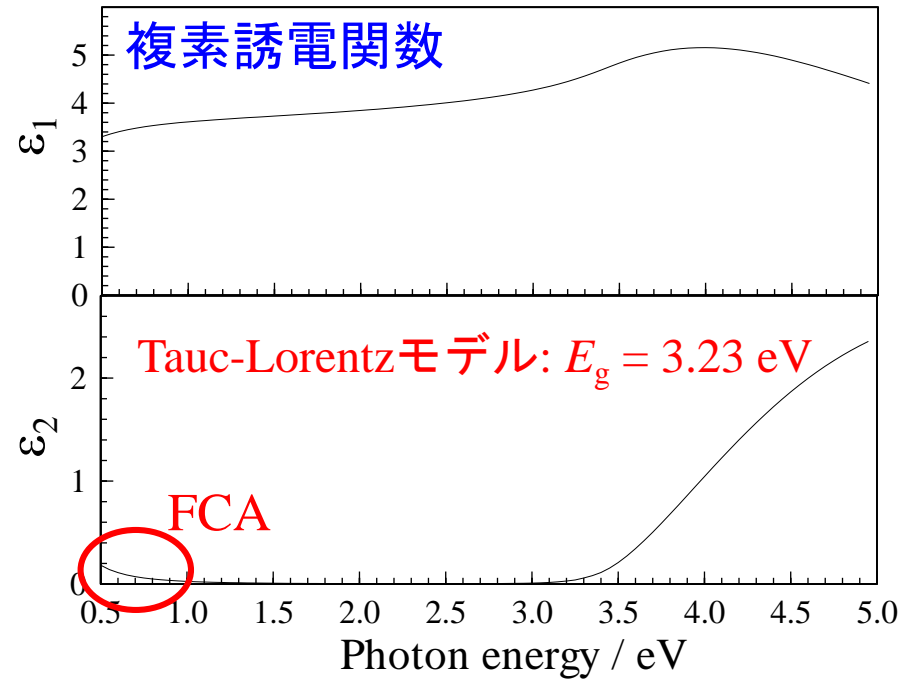
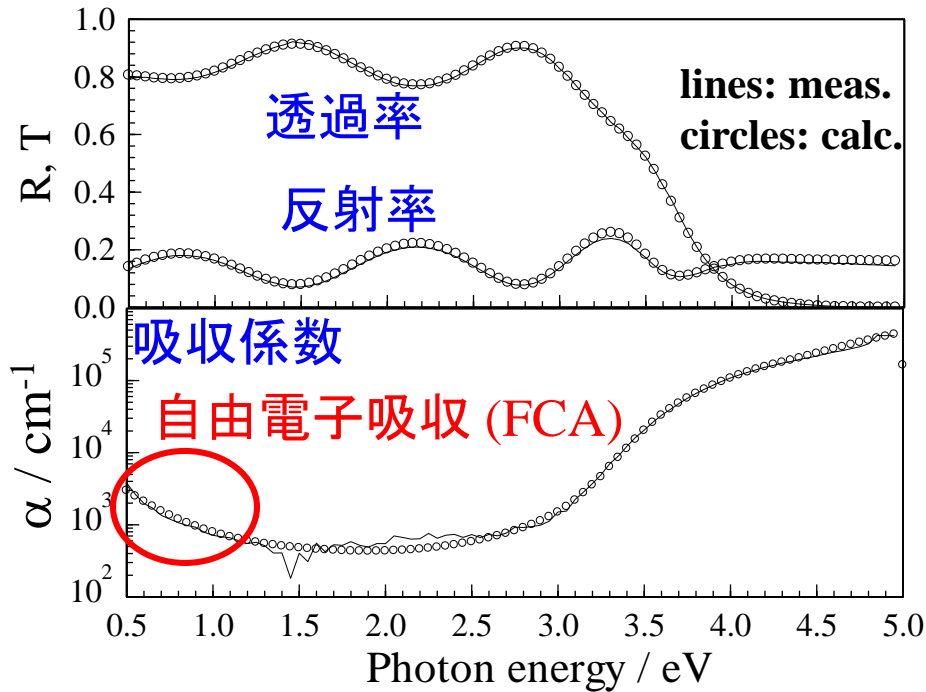
$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$



# 有効質量の測定方法: 自由電子吸収

## Free carrier absorption (FCA)

キャリアの運動が単一の緩和時間プロセスであれば  
Drudeの自由電子モデルで解析できる





# 自由電子吸収と光学伝導度

キャリア濃度  $n$  の物質で自由電子による光吸収

$$m^* \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{m^*}{\tau} \frac{dx}{dt} = qE$$

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 E + qNx = \varepsilon E$$

$$E = E_0 \exp(i\omega t)$$

$$\mu = \frac{m^* q}{\tau}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_1 = n_f^2 - k_f^2 = \varepsilon \left( 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \\ \varepsilon_2 = 2n_f k_f = \varepsilon \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \end{array} \right.$$

プラズマ周波数

$$\omega_p^2 = \frac{nq^2}{\varepsilon m^*}$$

光学伝導度

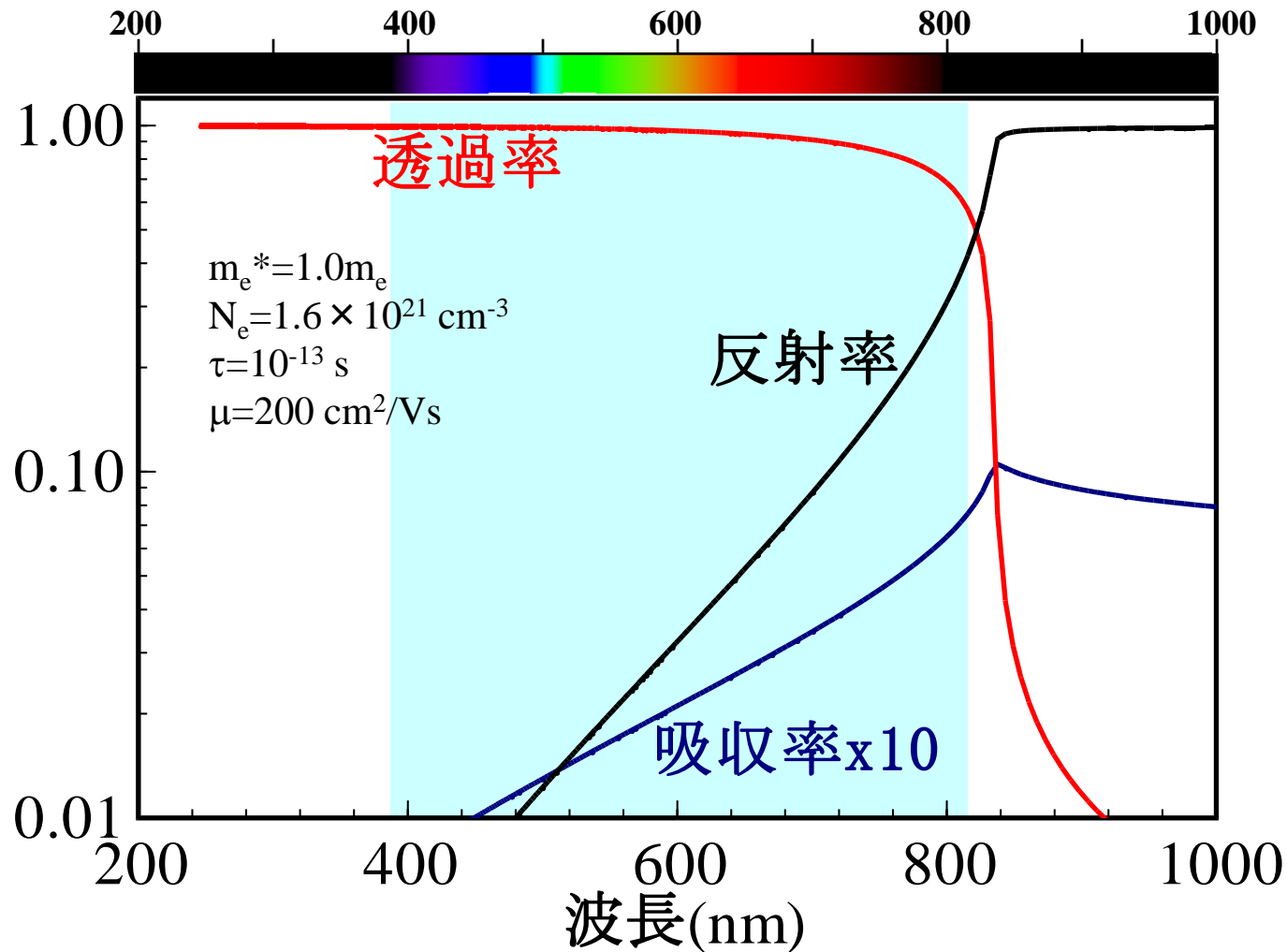
$$\sigma(\omega) = \omega \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon \frac{\omega_p^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

物質	$\sigma(10^5 \text{S/cm})$	$n(10^{22} \text{cm}^{-3})$	$\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$\lambda_p(\text{nm})$
Li	1.07	3.67	18.2	174
Ag	6.21	6.9	56	130
ITO	~0.1	~0.1	~100	~1000

ITOの場合、 $n$ が $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ を超えると急激に800nmの反射率が大きくなる

# 自由キャリアによるスペクトル

神谷利夫、細野秀雄「透明金属が拓く脅威の世界」サイエンスアイ新書



# 金属・半導体の色

アルミニウム



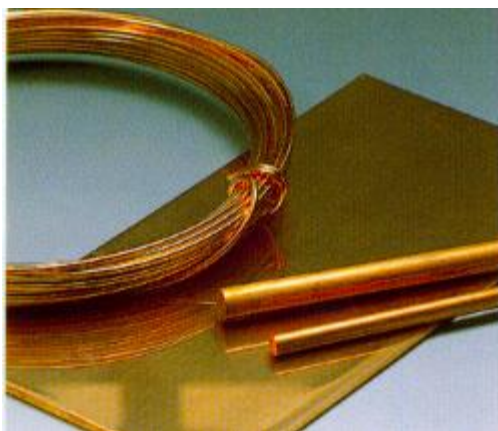
シリコン



インジウム



銅



金



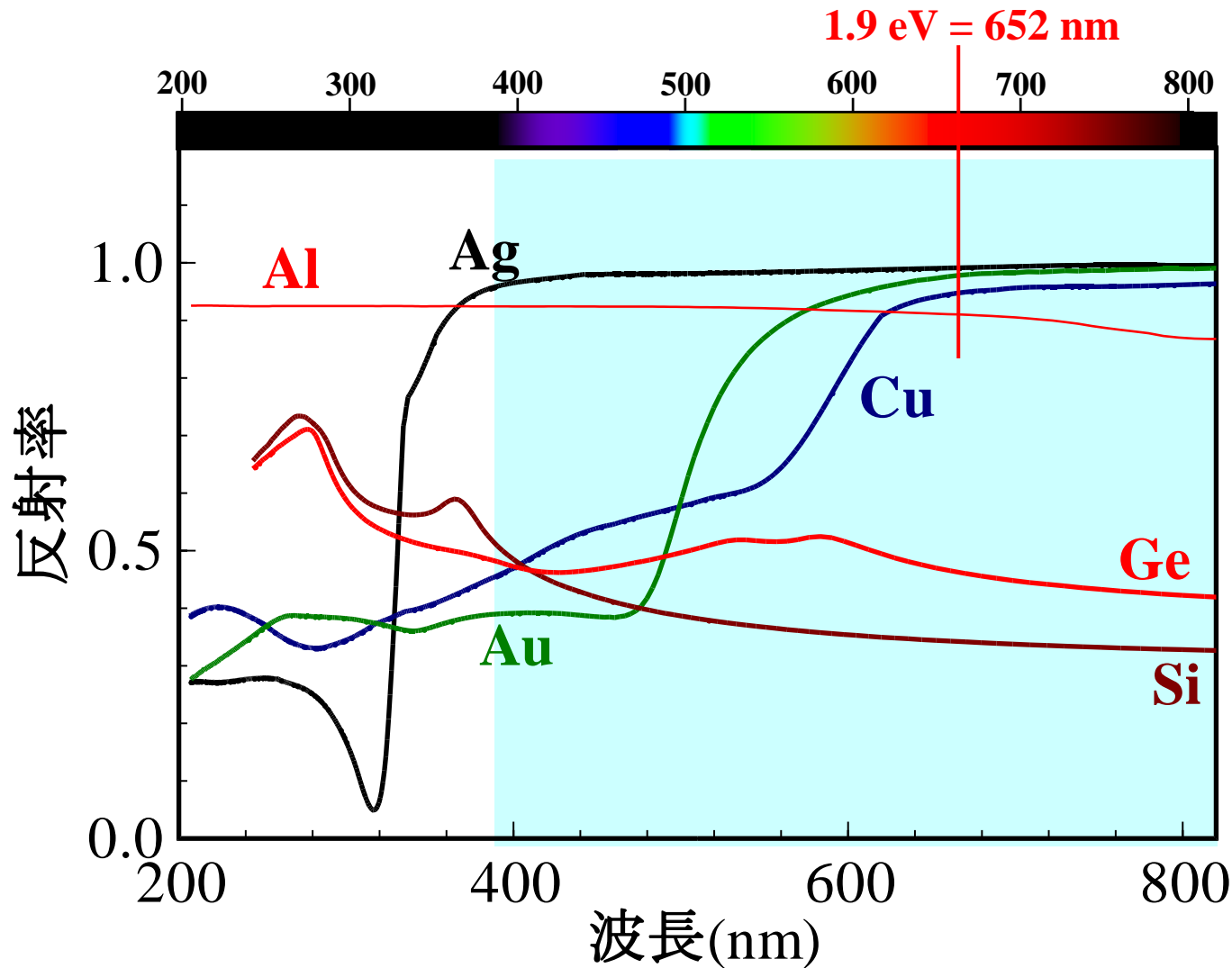
株式会社 新陽  
<http://www.sinyo.jp/prod.html>

硫黄

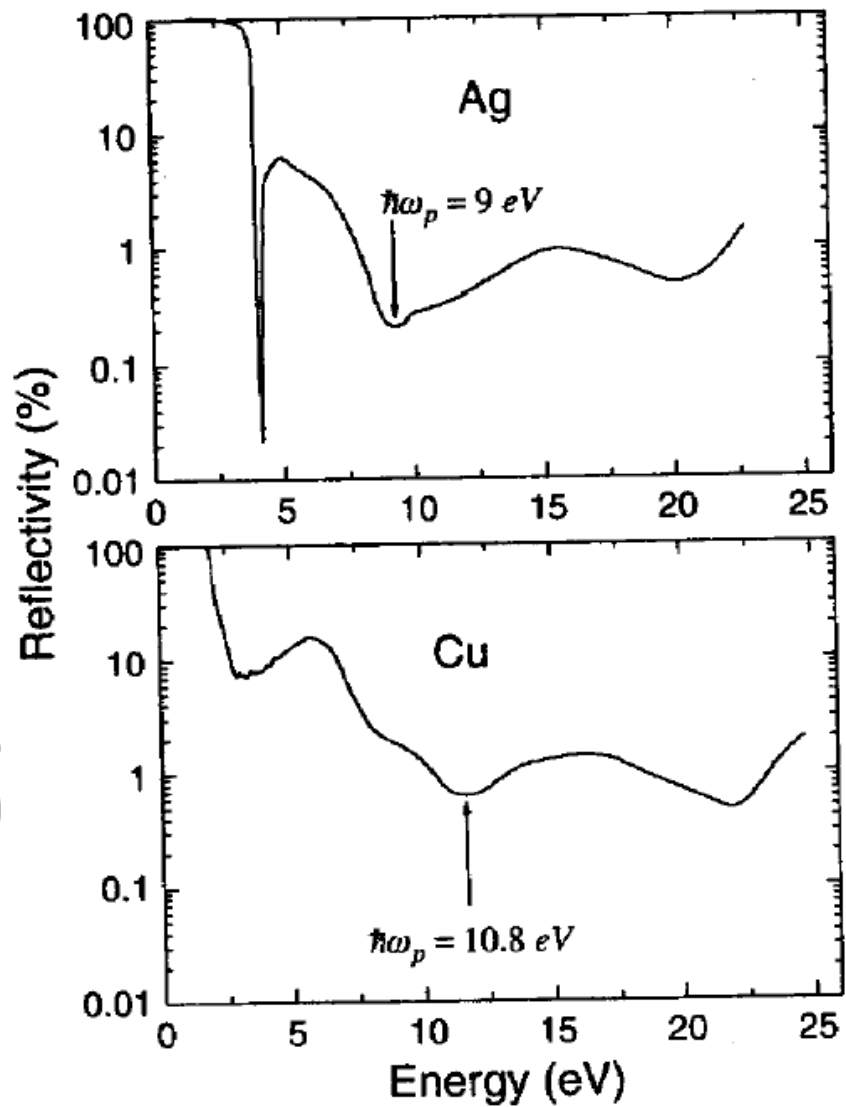
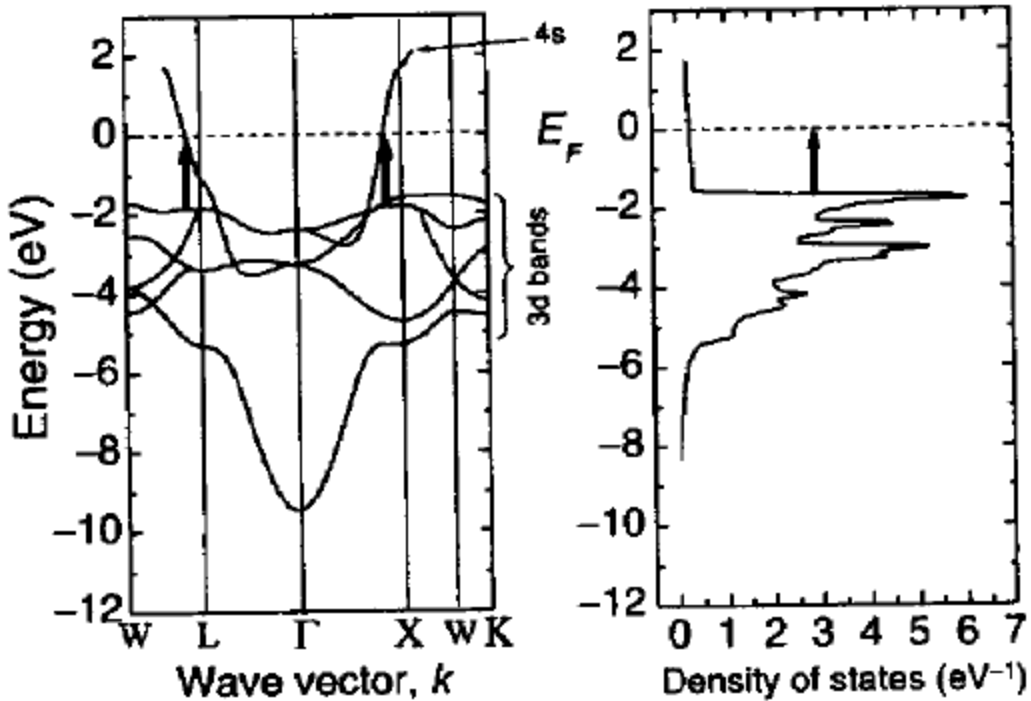


# 金属、半導体の反射率スペクトル

神谷利夫、細野秀雄「透明金属が拓く脅威の世界」サイエンスアイ新書



# Cuのバンド構造とプラズマ吸収



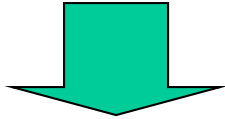
# 自由電子吸収から何が分かるか

$$\varepsilon_1 = \varepsilon \left( 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad \varepsilon_2 = \varepsilon \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega (1 + \omega^2 \tau^2)}$$

プラズマ周波数  $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon m^*}$

光学伝導度  $\sigma(0) = \varepsilon \omega_p^2 \tau$   
( $= en\mu$ )

実験で分かる量:  $\omega_p, \tau$   
未知数:  $m^*, n, \tau$



Hall効果などから、 $n_{FCA} \sim n_{Hall}$  とする

$\Rightarrow m^*, \tau$  を決める  $\Rightarrow$  光学移動度  $\mu_{FCA} = \frac{e\tau}{m^*}$

単結晶の $m^*$ を使う

$\Rightarrow n_{FCA}, \tau$  を決める  $\Rightarrow$  光学移動度  
 $n_{Hall}$ との違いを議論できる

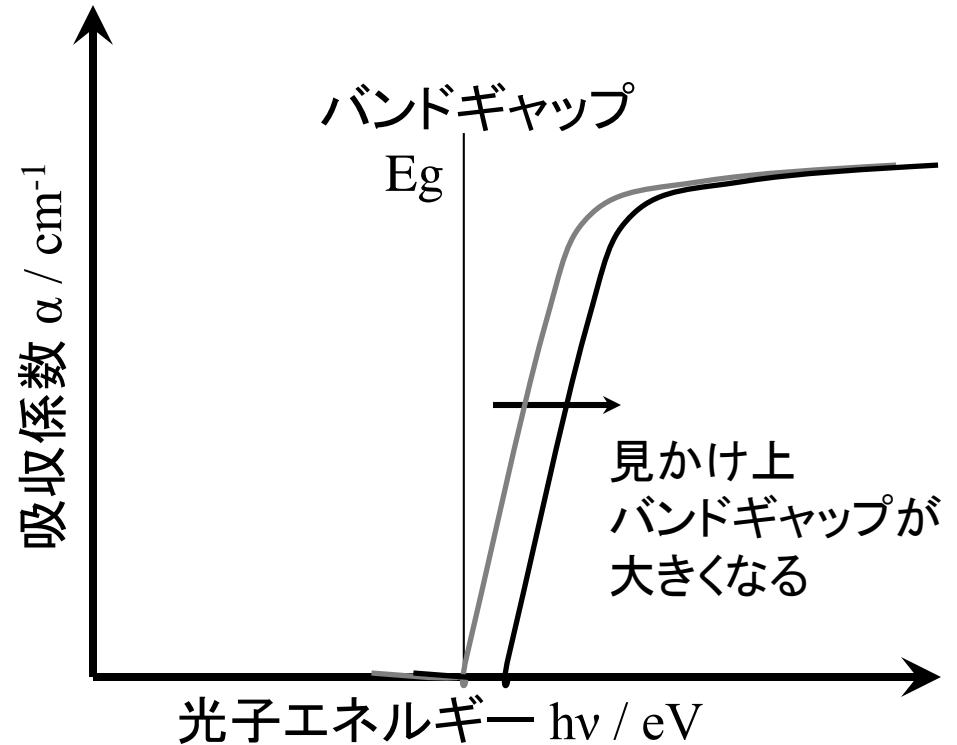
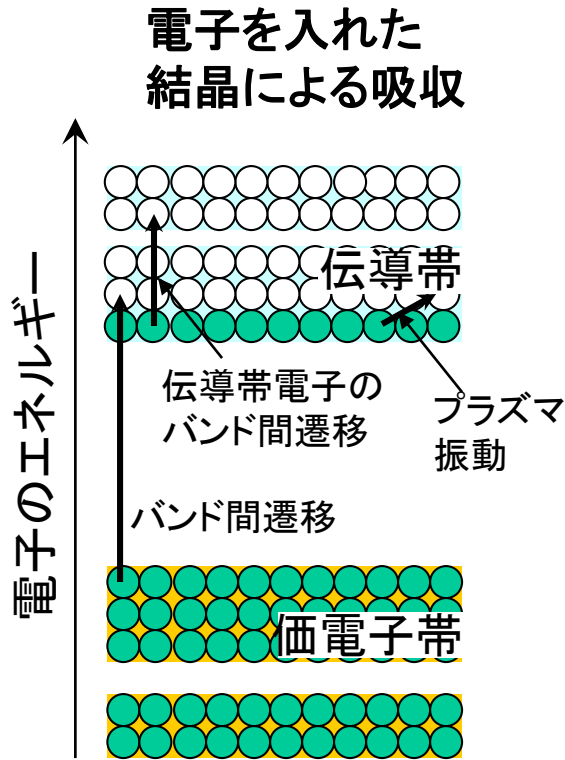
# FCA解析により求めた有効質量、緩和時間

注：高ドーピング( $>10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )膜で測定

	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	有効質量 ( $m_e$ )	$\tau$ ( $10^{-15} \text{ s}$ )	$E_g$ (eV)
Si	$\mu_e=1500$ $\mu_h=500$	$m_{et}=0.98$ $m_{el}=0.19$ $m_{ht}=0.49$ $m_{hl}=0.16$	160 (el)	1.12
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$	$\mu_e=24\sim45$	$m_e=0.3$	6.5	3.37
$\text{ZnO}:\text{Ga}$	$\mu_e=8\sim25$	$m_e=0.28\sim0.33$	5.1	3.37
<b><math>\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_5</math></b>	<b><math>\mu_e=16</math></b>	<b><math>m_e=0.32</math></b>	<b>3.0</b>	
<b><math>\text{LaCuOSe}:\text{Mg}</math></b>	<b><math>\mu_h=3.4</math></b>	<b><math>m_h=1.6</math></b>	<b>4.2</b>	<b>2.7</b>
$\text{C12A7}:\text{e}^-$	$\mu_e=5.2$	$m_e=0.82$	2.4	7
$\text{Cu}_{1.7}\text{Se}$	$\mu_h=5.3$	$m_h=1.0$	3.0	2
$\text{a-2CdO}\cdot\text{GeO}_2$	$\mu_e=12$	$m_e=0.33$	2.3	3.4
$\text{a-2CdO}\cdot\text{PbO}_2$	$\mu_e=10$	$m_e=0.30$	1.7	1.8
<b><math>\text{a-InGaO}_3(\text{ZnO})_m</math> (<math>m=1\sim4</math>)</b>	<b><math>\mu_e=13\sim21</math></b>	<b><math>m_e=0.34\sim0.36</math> (<math>m=1</math>)</b>	<b>2.5</b>	<b>3.0 ~2.85</b>
$\text{a-Zn}_{0.35}\text{In}_{0.35}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_x$	$\mu_e=10$	$m_e=0.53$	3.9	3.3

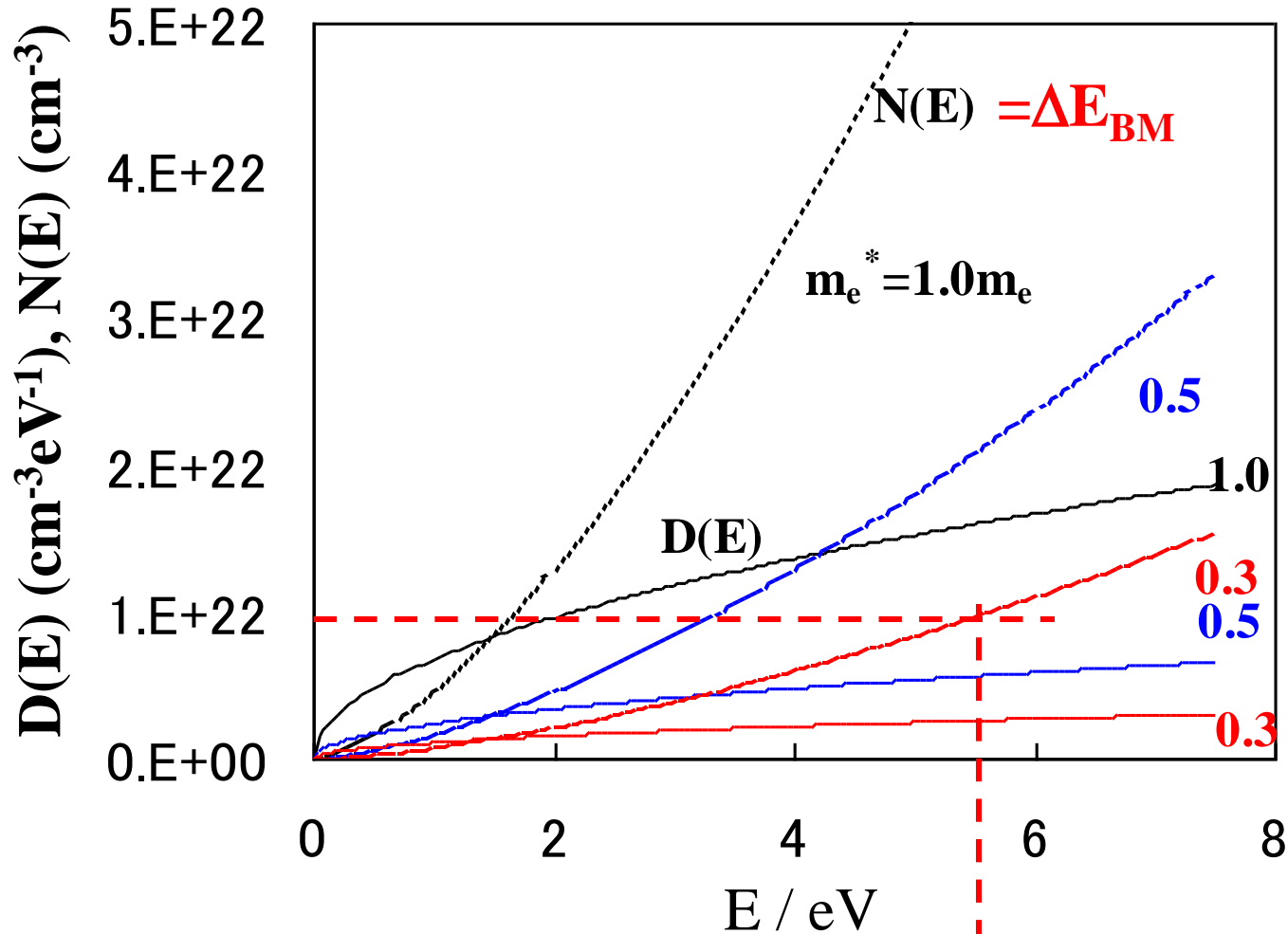
# 高ドーピング半導体の光吸収

## バンドフィリング効果 (Burstein-Moss shift)





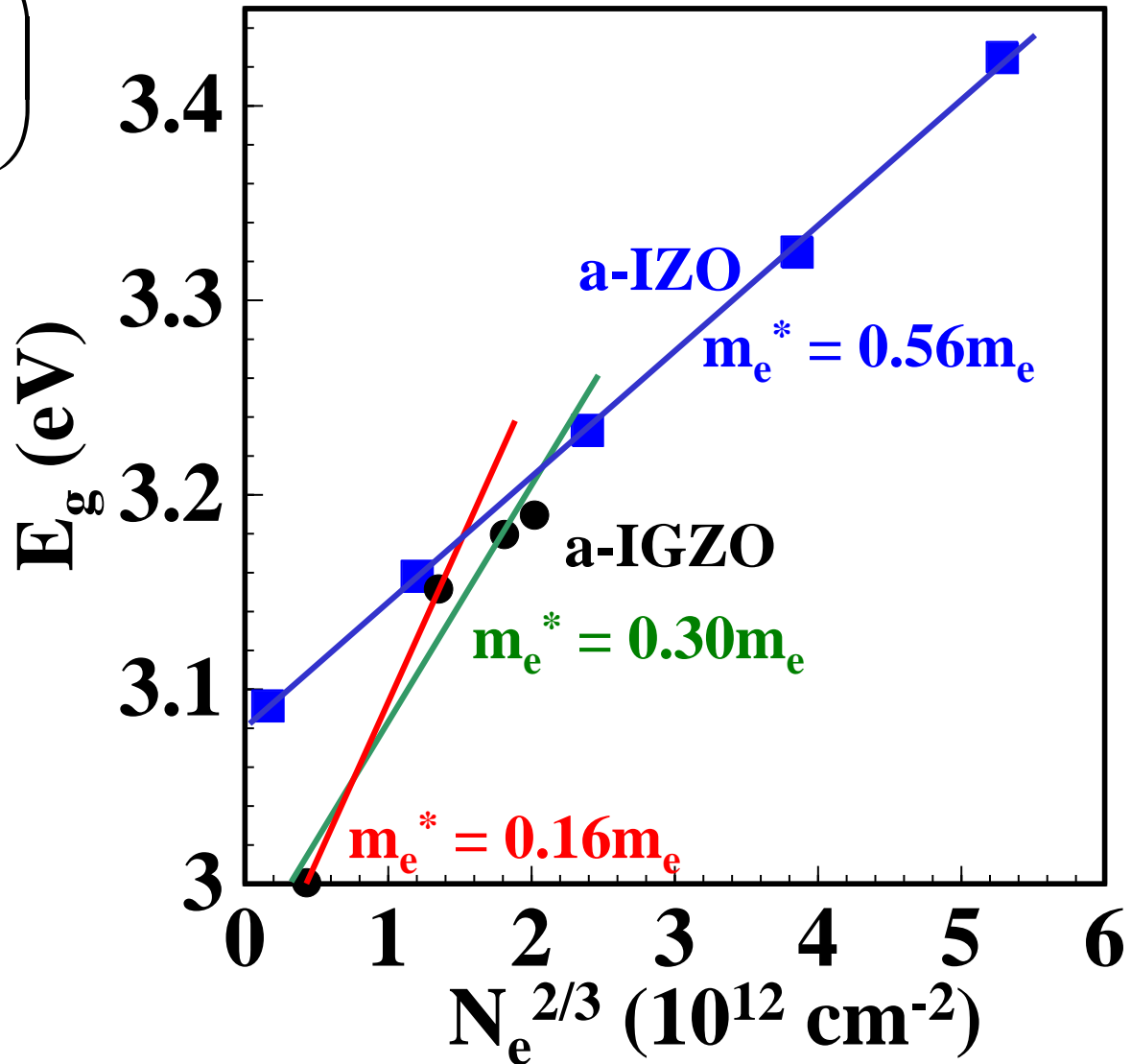
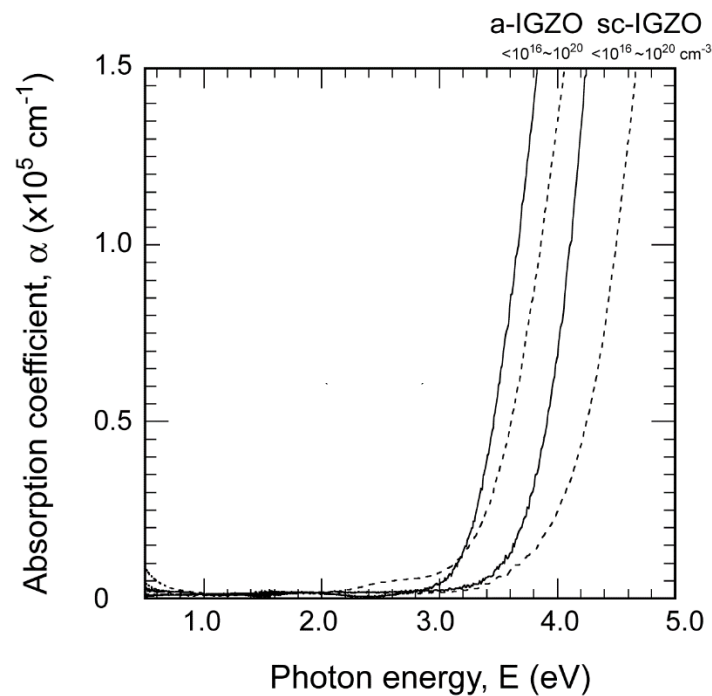
# 状態密度、電子数とフェルミ準位(BMシフト)



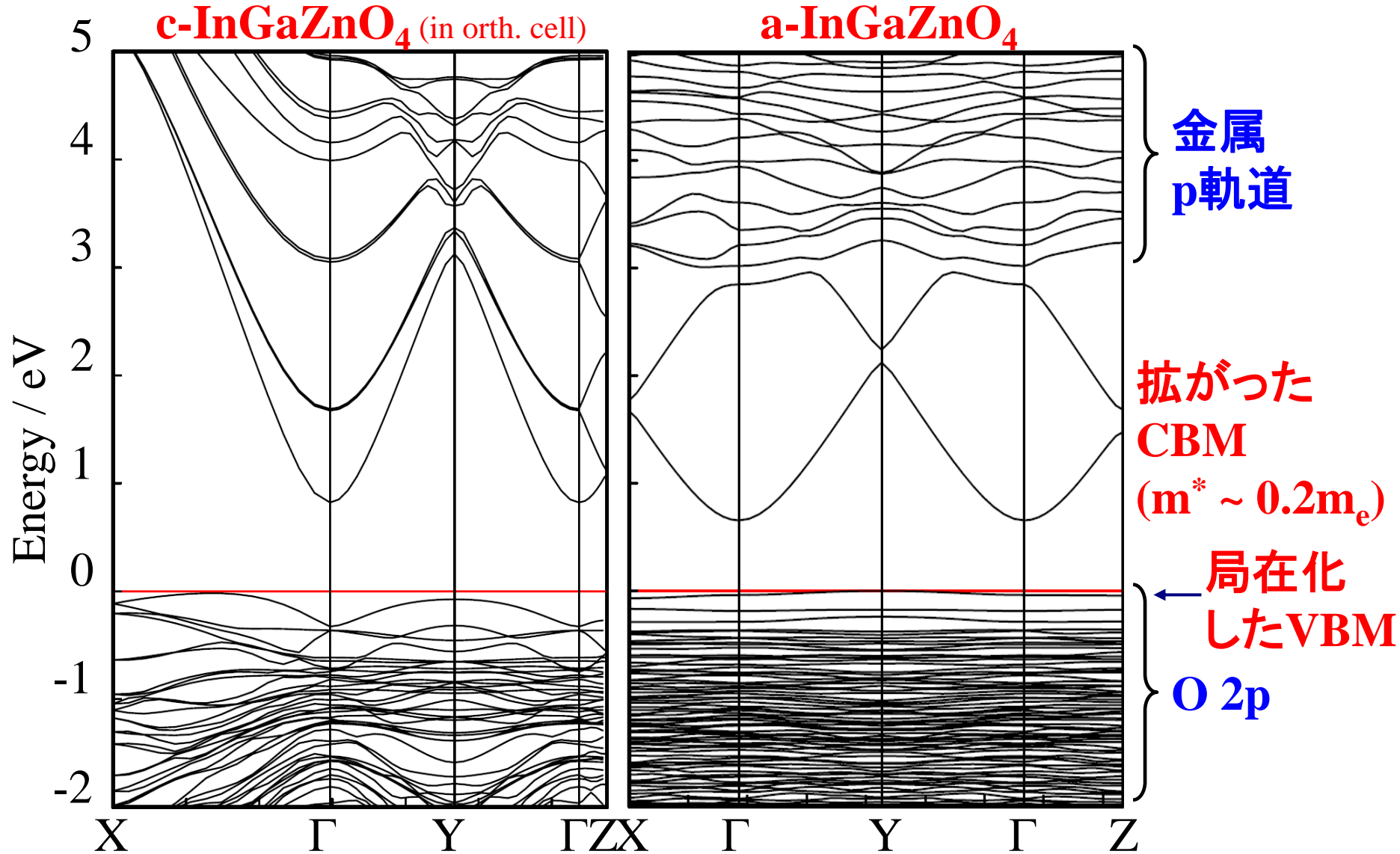
$n = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ :  $\Delta E_{\text{BM}} \sim 5.6 \text{ eV}$

# バンドフィリング効果(BMシフト)

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{h^2}{m_{de}} \left( \frac{3N_e}{16\sqrt{2}\pi} \right)^{2/3}$$

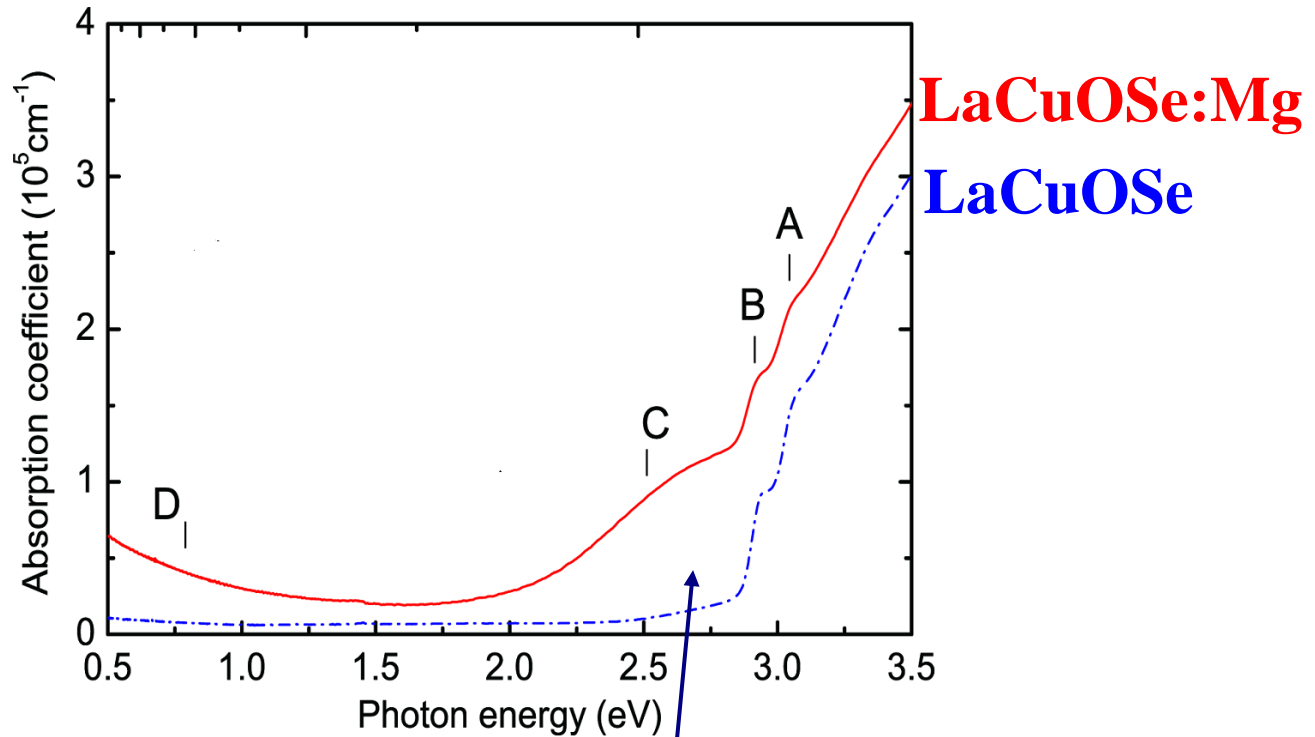


# IGZOの(擬)バンド構造



- CBMの分散はよく似ている: CBM下にも局在状態はない
- a-IGZOのVBは強く局在化

# Mgドーピングによる吸収スペクトル変化



BMシフトが見られない

励起子ピーク構造(A,B)に変化がない

新しい吸収バンドCの存在: 幅  $\sim 0.5 \text{ eV}$

LCAOバンド幅  $W = 4|h_{12}| = 0.58 \text{ eV}$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2} \quad h_{12} = \int \phi_1^* h \phi_2 dv$$

# バンド有効質量 $m_0^*$ と実測される質量 $m^*$

1. 有効質量: バンドギャップに反比例する傾向  $\frac{m}{m^*} = 1 + \frac{2P^2}{m E_g}$   
*k·p* 摂動理論

DFTのバンドギャップの過小評価  $\Rightarrow$  バンド有効質量を過小評価

2. バンド理論 (Rigid bandモデル): 格子は全く動かない  
 $\Rightarrow$  電子と相互作用しない

実際: 電子は格子の電荷と相互作用し、  
格子変形を伴って移動する

Frölich ポーラロンモデル  $m^* = m_0^*(1 + \alpha/6 + \dots)$

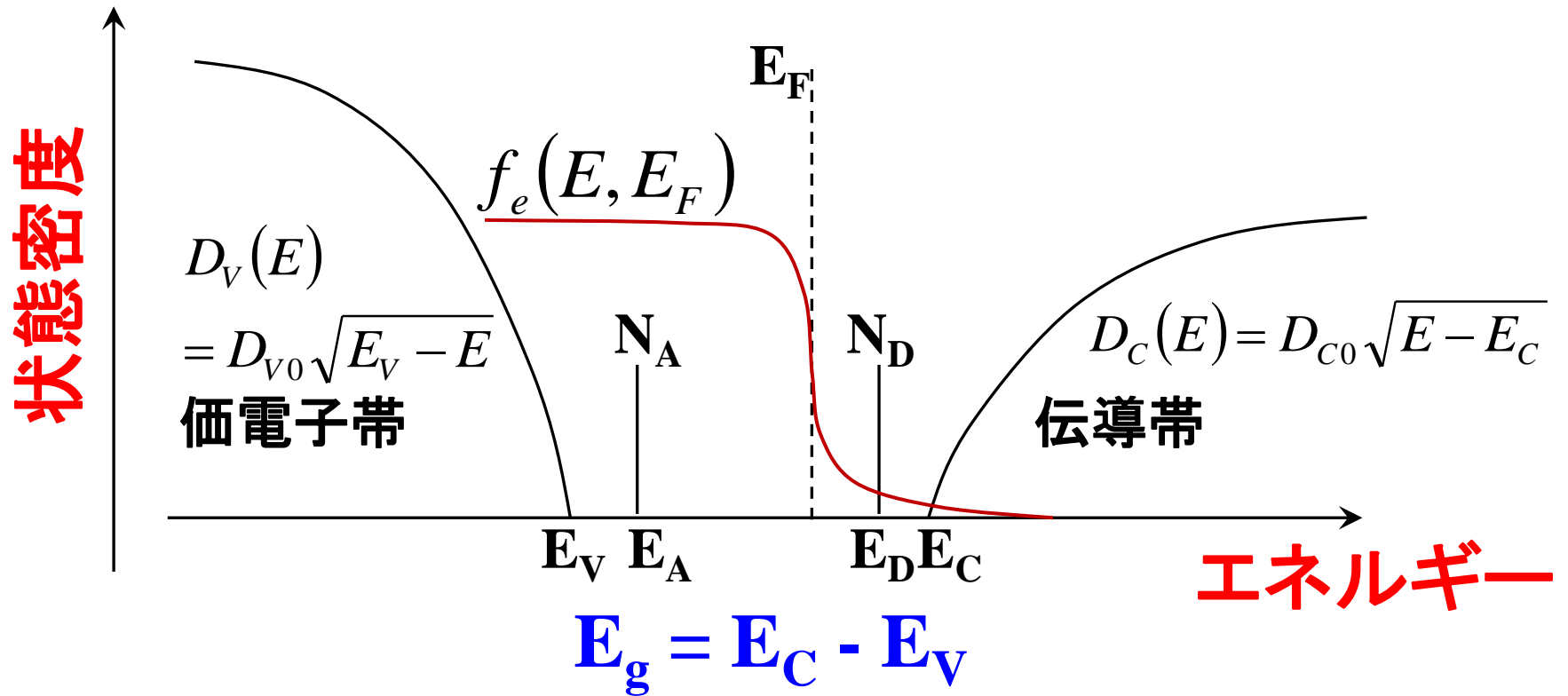
*H. Frolich: Adv. Phys. 1954, 3, p. 325.*

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

$$\alpha = 0.068 \text{ (GaAs)}$$

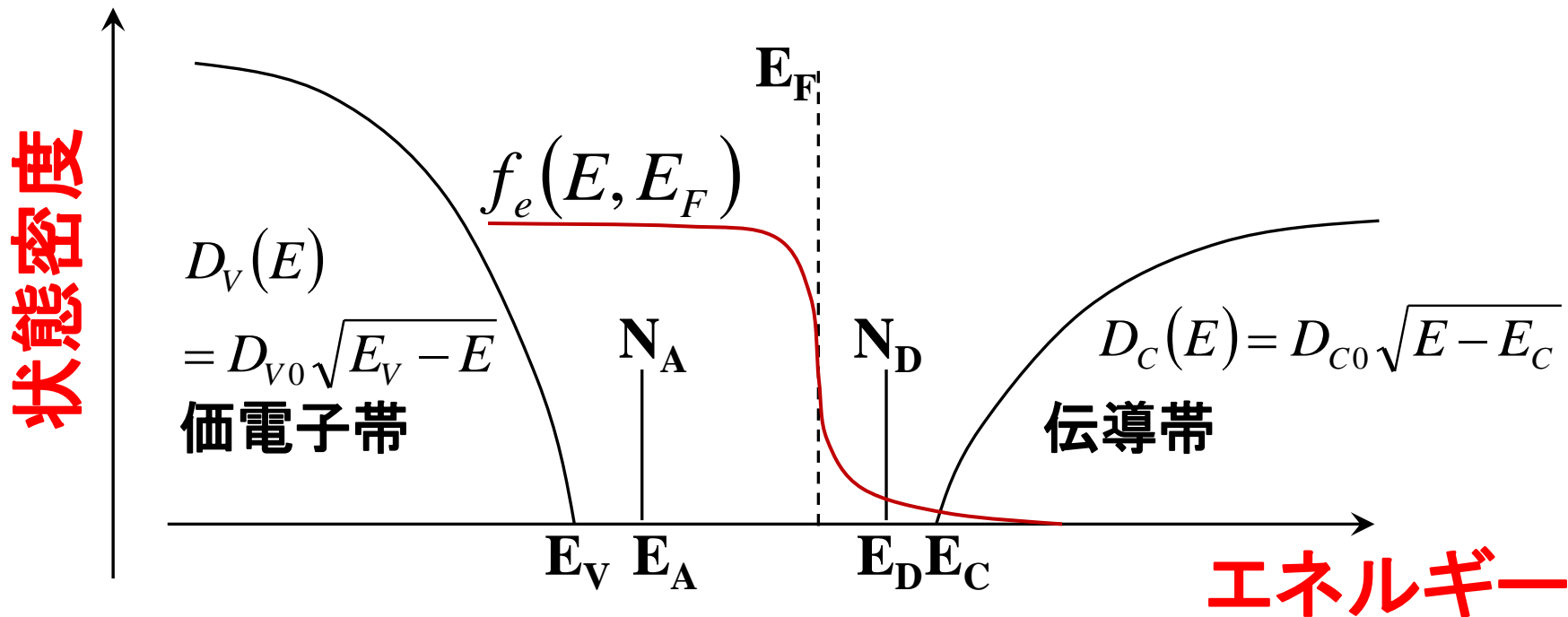
$$3.8 \text{ (SrTiO}_3\text{)}$$

# 半導体の電子構造モデル



ほかに必要な情報：散乱時間、移動度前置因子など

# 半導体の電子構造モデル



電荷中性条件

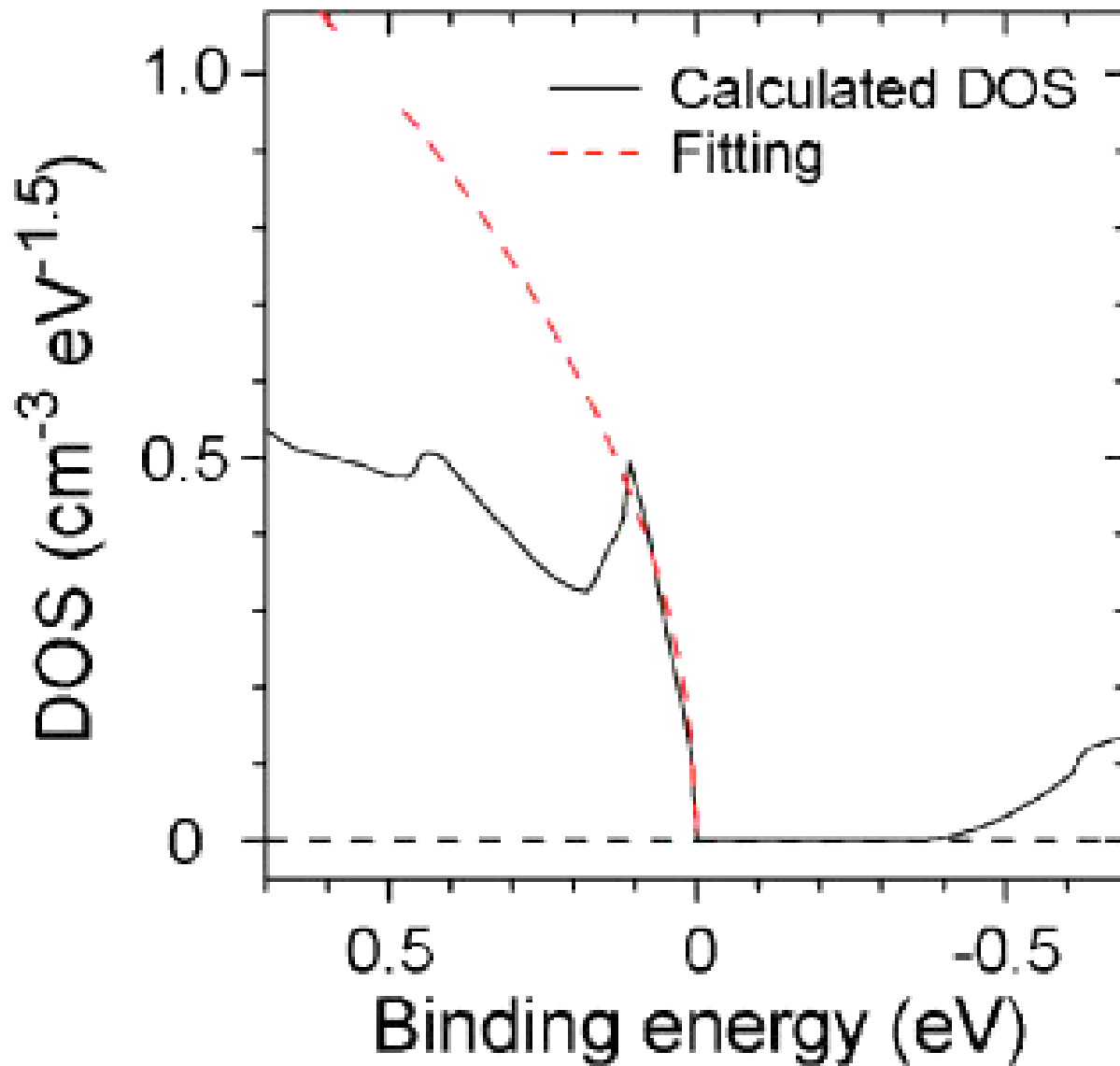
$$E_g = E_C - E_V$$

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

$$N_e = \int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f_e(E, E_F) dE$$

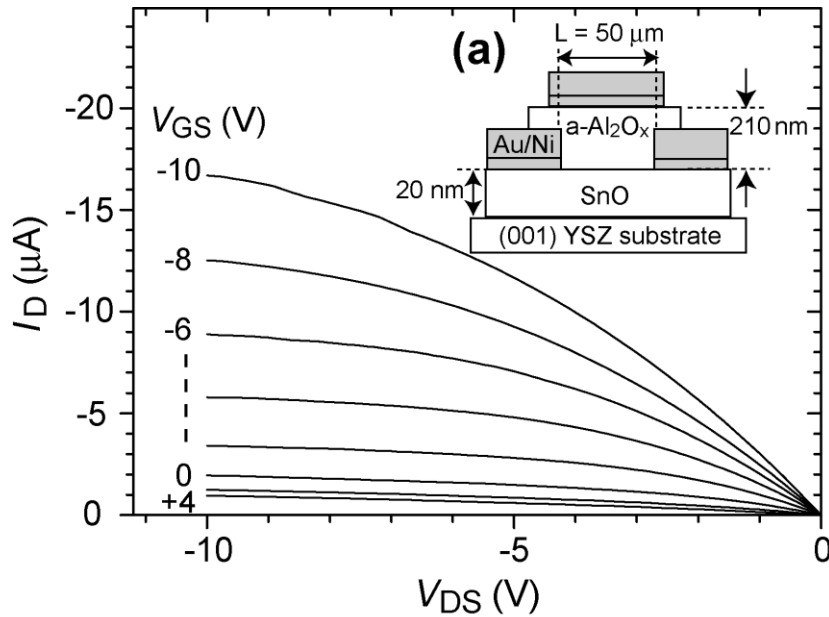
$$N_D^+ = N_D [1 - f_e(E_D, E_F)]$$

# SnOの状態密度有効質量 $m_{\text{DOS}}^*$

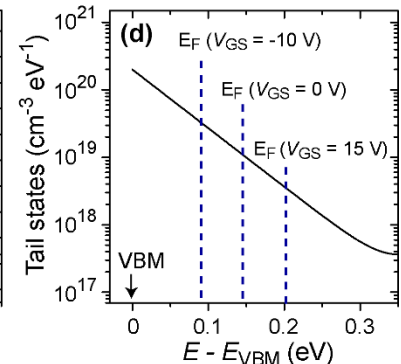
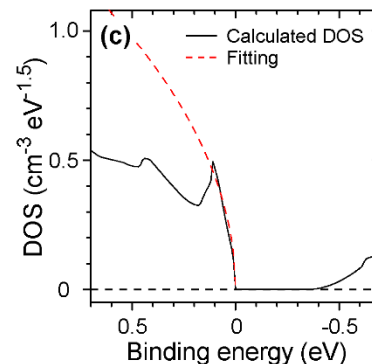
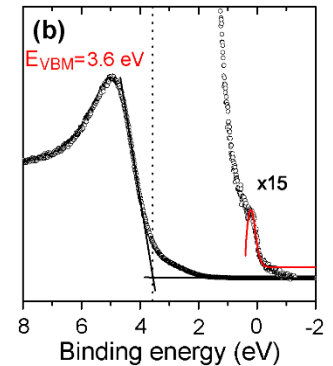
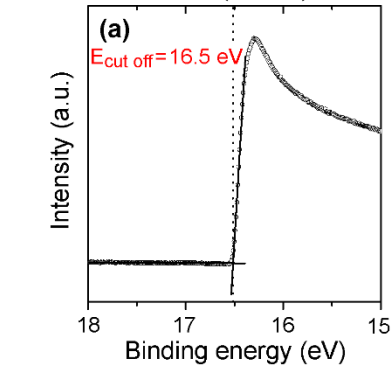
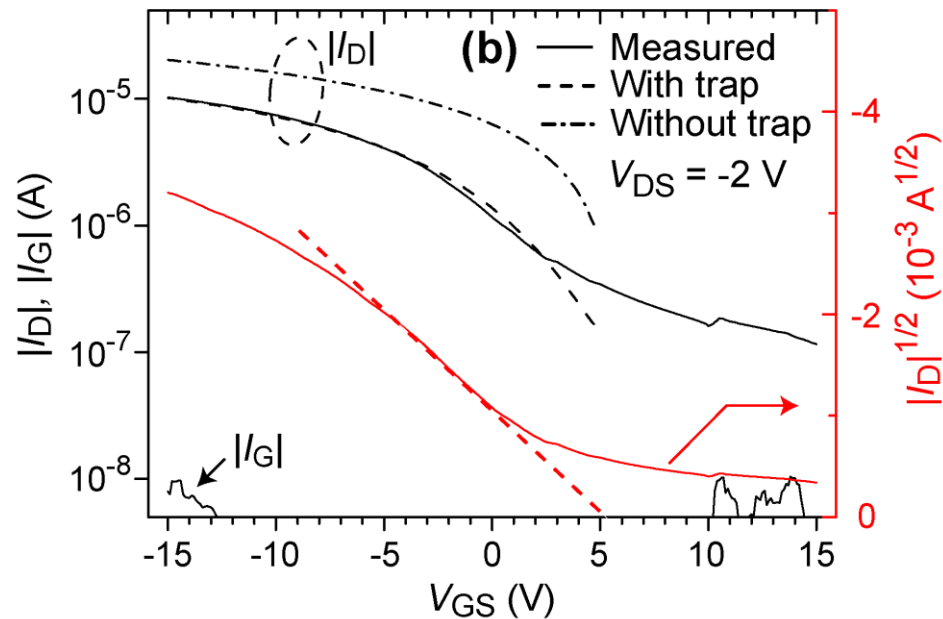




# SnO TFTの動作解析例



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 <sub>2</sub> O <sub>x</sub> ) thickness	210 nm
Relative permittivity of a-Al <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	10
Relative permittivity of YSZ	27
Relative permittivity of SnO	15
Channel dimension (L/W)	50/300 nm



# いろいろな有効質量

**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

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

**キャリア有効質量:** 電子が動くと格子イオンと相互作用

$$\mu = \frac{e\tau}{m_e^*} \quad \frac{m_e^*}{m^*} = 1 + \frac{\alpha}{6} + 0.0236\alpha^2$$

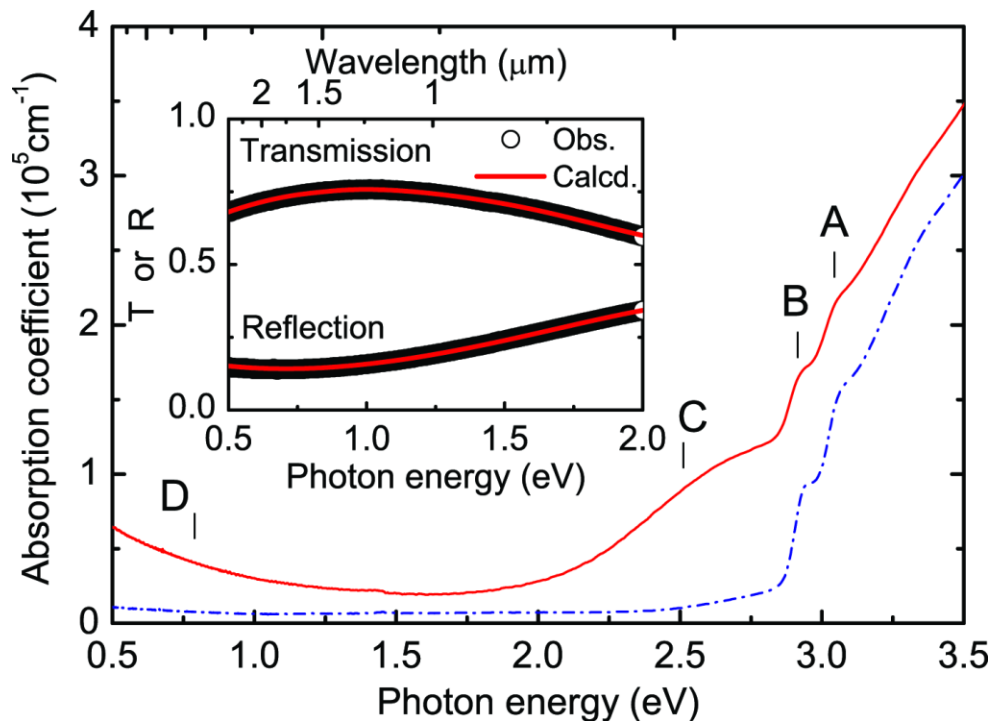
$\alpha$ : Fröhlich coupling constant

GaAs: 0.068 SrTiO<sub>3</sub> 3.77

**状態密度有効質量:**  $m_e^*$  の異方性、多重度を考慮

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

# 自由電子吸收: LaCuOSe:Mg



	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	有効質量 ( $m_e$ )	緩和時間 ( $10^{-15} \text{ s}$ )	$E_g$ (eV)
InGaO <sub>3</sub> (ZnO) <sub>5</sub>	$\mu_e=16$	$m_e=0.32$	3.0	
<b>LaCuOSe:Mg</b>	<b><math>\mu_h=3.4</math></b>	<b><math>m_h=1.6</math></b>	4.2	2.7
C12A7:e <sup>-</sup>	$\mu_e=5.2$	$m_e=0.82$	2.4	7
Cu <sub>1.7</sub> Se	$\mu_h=5.3$	$m_h=1.0$	3.0	2
a-2CdO·GeO <sub>2</sub>	$\mu_e=12$	$m_e=0.33$	2.3	3.4
a-2CdO·PbO <sub>2</sub>	$\mu_e=10$	$m_e=0.30$	1.7	1.8
a-InGaO <sub>3</sub> (ZnO) <sub>m</sub>	$\mu_e=13\sim 21$	$m_e=0.34\sim 0.36$ ( $m=1$ )	2.5	3.0 ~2.85
a-Zn <sub>0.35</sub> In <sub>0.35</sub> Sn <sub>0.3</sub> O <sub>x</sub>	$\mu_e=10$	$m_e=0.53$	3.9	3.3

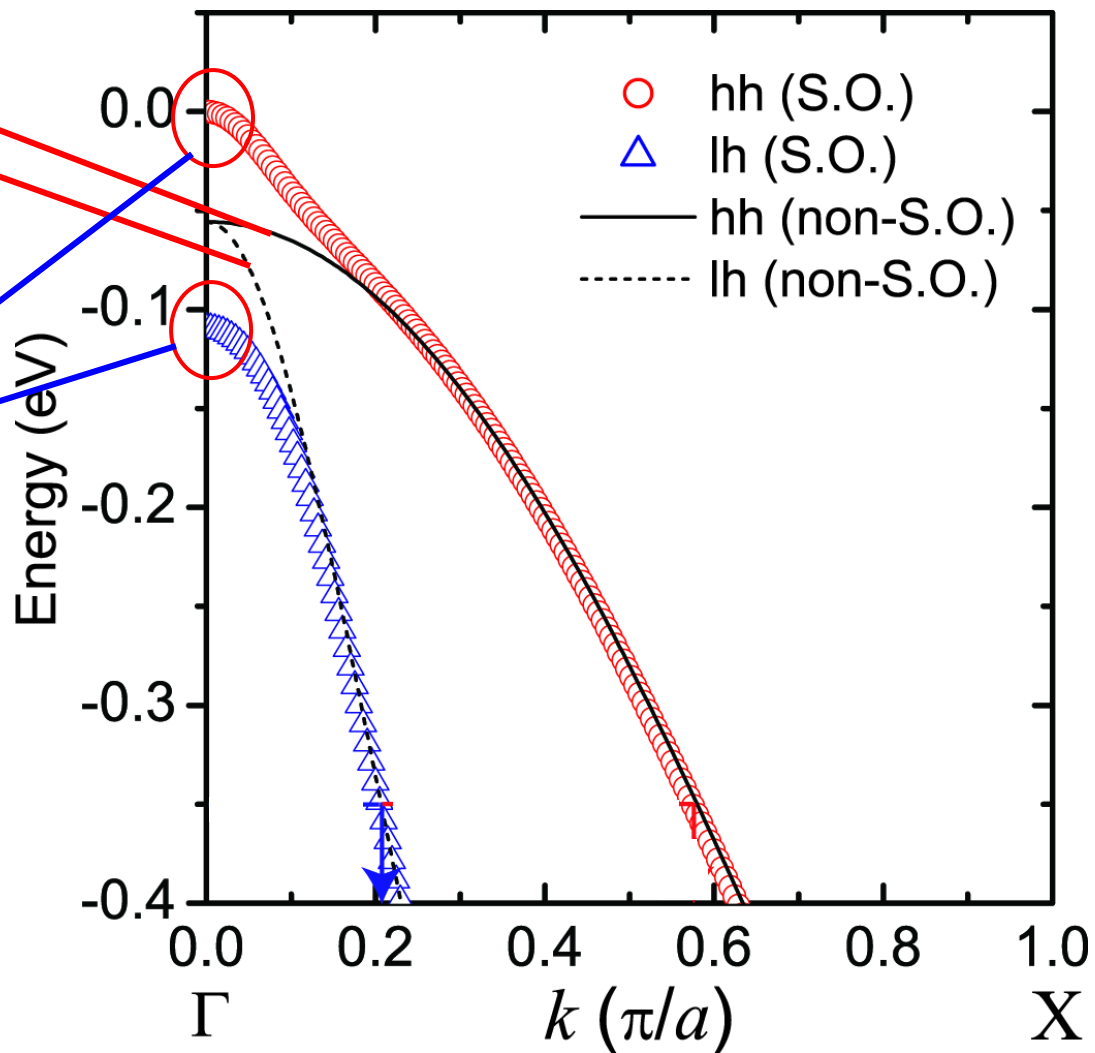
# 有効質量の第一原理計算

スピン軌道相互作用を無視

$$m^*(hh) = 1.6m_e$$
$$m^*(lh) = 0.16m_e$$

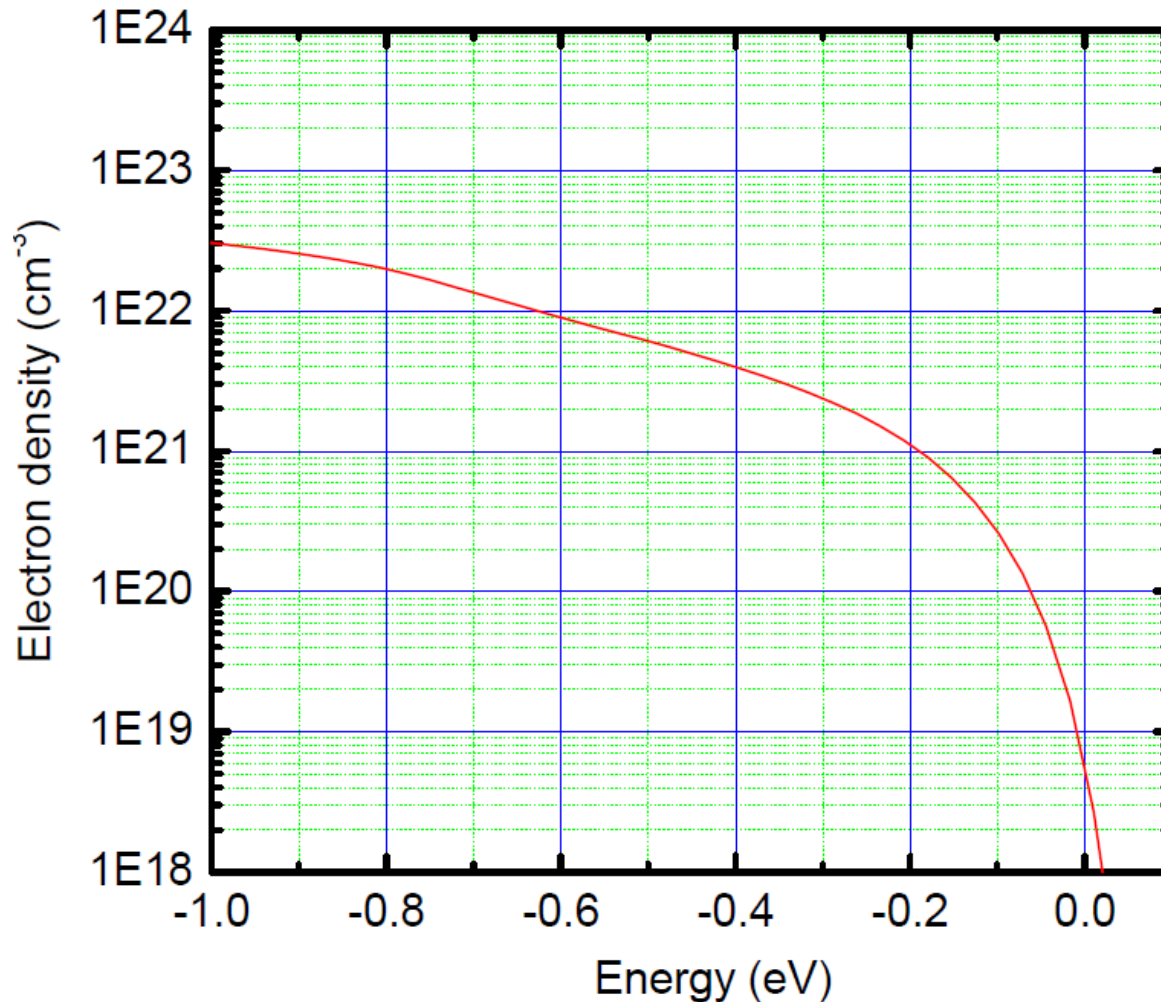
スピン軌道相互作用を考慮

$$m^*(hh) = 0.3m_e$$
$$m^*(lh) = 0.3m_e$$



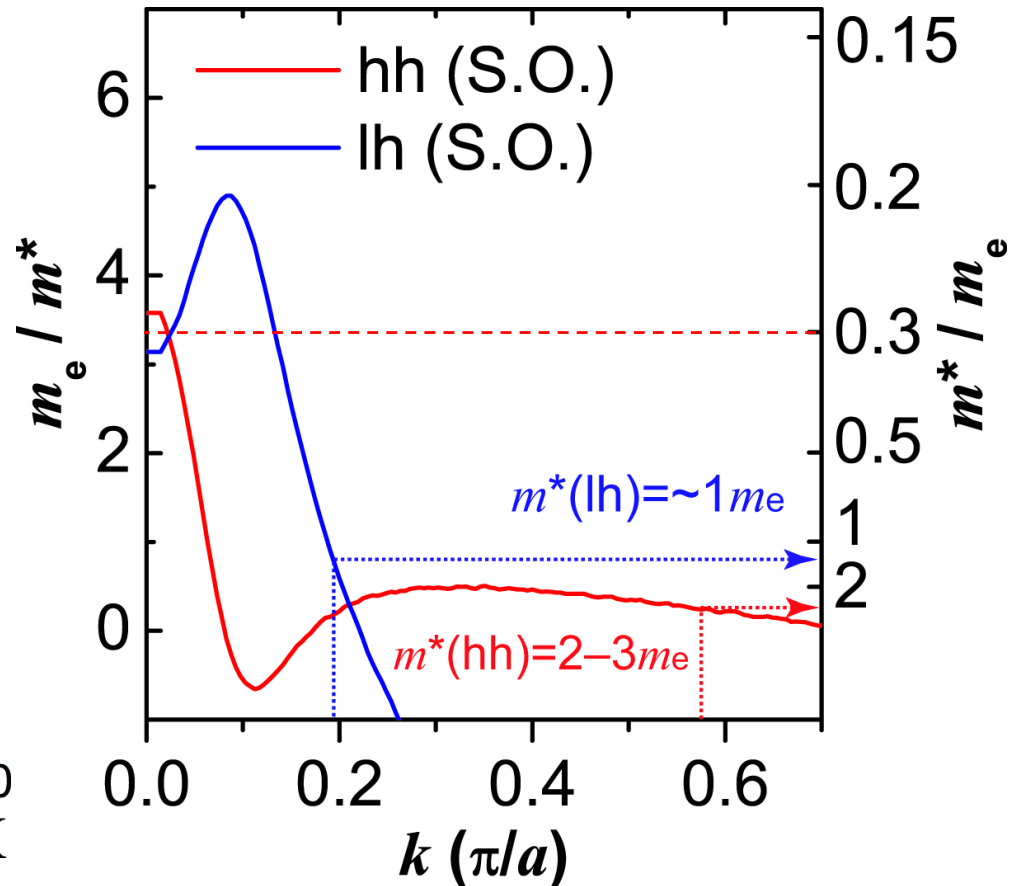
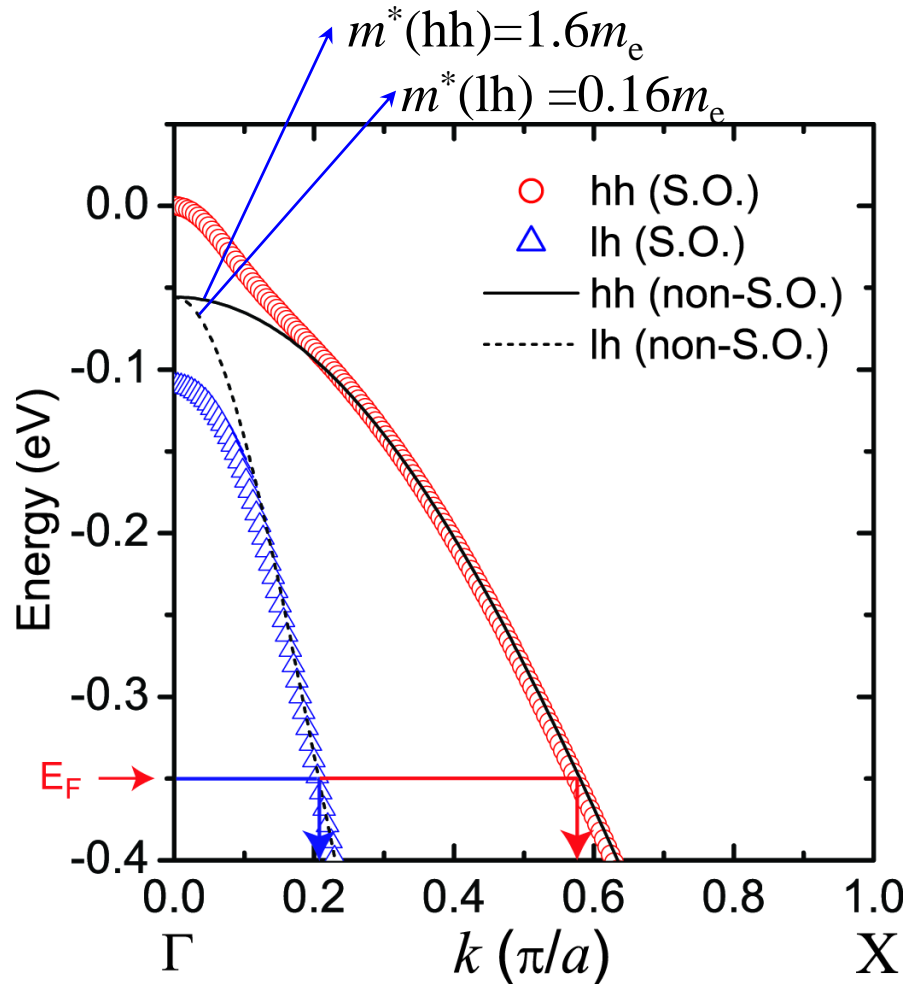
# 有効質量解析: Fermi準位

状態密度  $D_v(E)$  を積分:



$$\underline{N}_e = 1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \Rightarrow E_F = E_V - 0.35 \text{ eV}$$

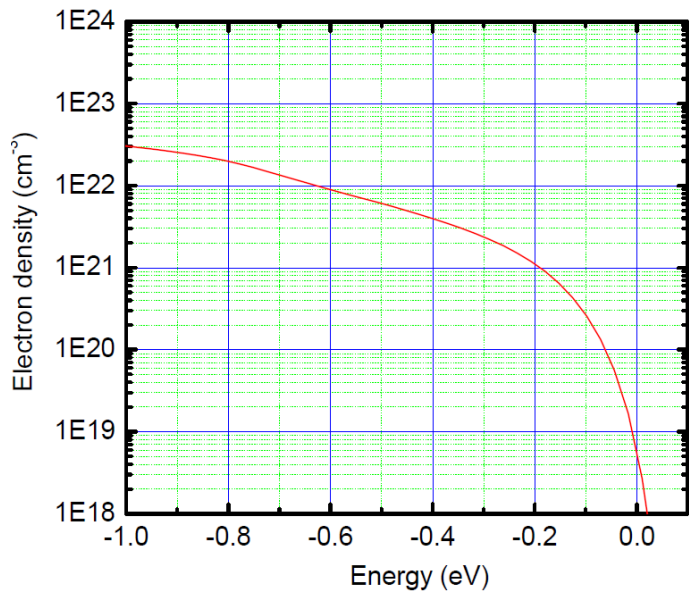
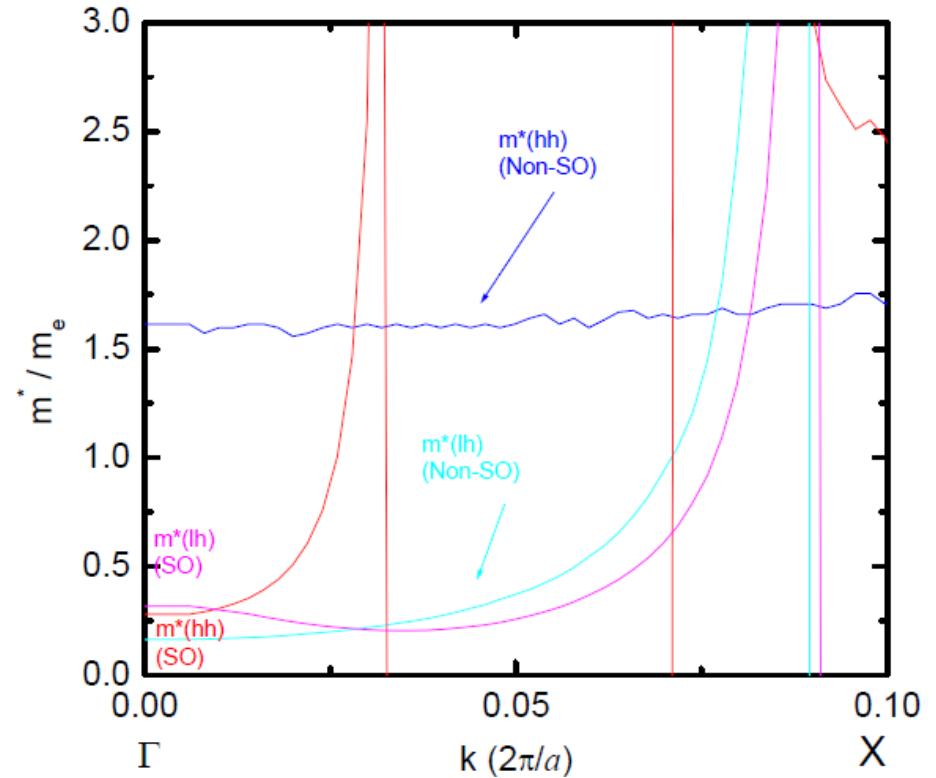
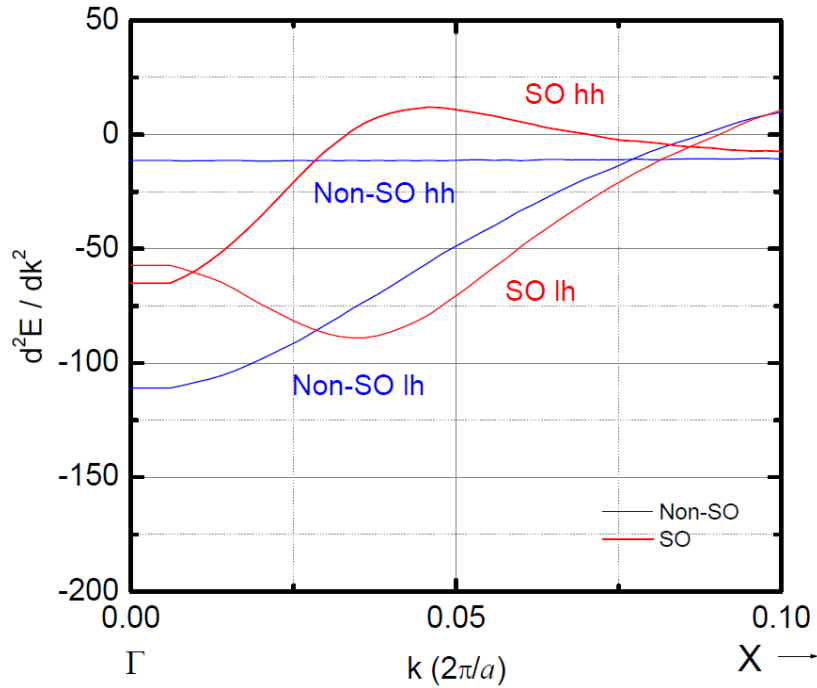
# 有効質量の第一原理計算



$E_F$  から  $k_F$

実測値 (FCA) :  $\sim 1.6m_e$   
 バンド構造 ( $\Gamma$ 点HOMO):  $\sim 0.3m_e$  (lh, hh)  
 バンド構造:  $2 \sim 3m_e$  (hh@ $k_F$ ),  $\sim 1.0m_e$  (lh)

# LaCuOSeの有効質量



実測値(FCA) :  $\sim 1.6m_e$   
 バンド構造( $\Gamma$ 点HOMO):  $\sim 0.3m_e$  (lh, hh)  
 $N_e = 1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \Rightarrow E_F = E_V - 0.35 \text{ eV}$   
 バンド構造:  $2 \sim 3m_e$  (hh)  $\sim 1.0m_e$  (lh)

移動度



## Hall効果

電荷  $q$  が速度  $v$  でドリフト移動している

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

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

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

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

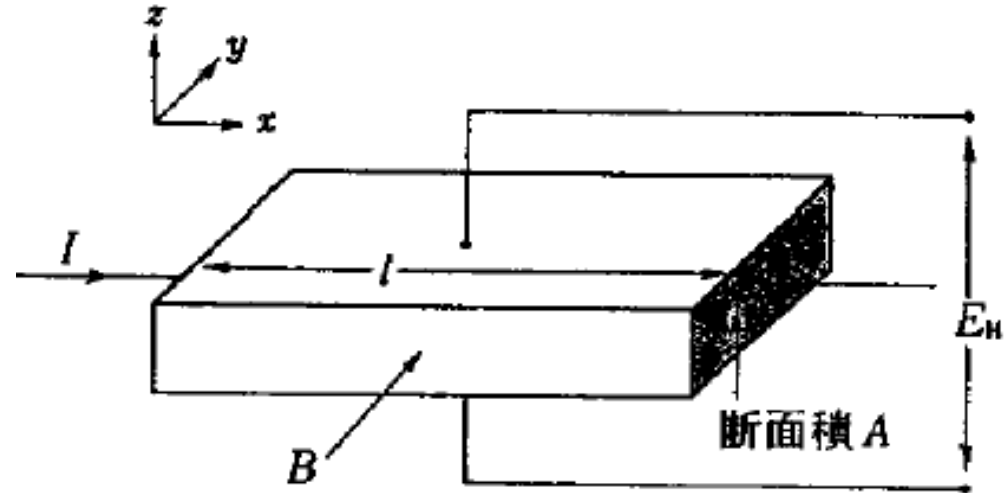


図 3.24 Hall 効果の実験

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

- ・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？

# 多バンド、狭いバンドギャップのHall係数

多バンド、多層膜

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

電子・正孔が共存

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

# 電子伝導度と移動度: Boltzmanの輸送方程式

## キャリア密度

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

## 伝導度と移動度

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

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

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

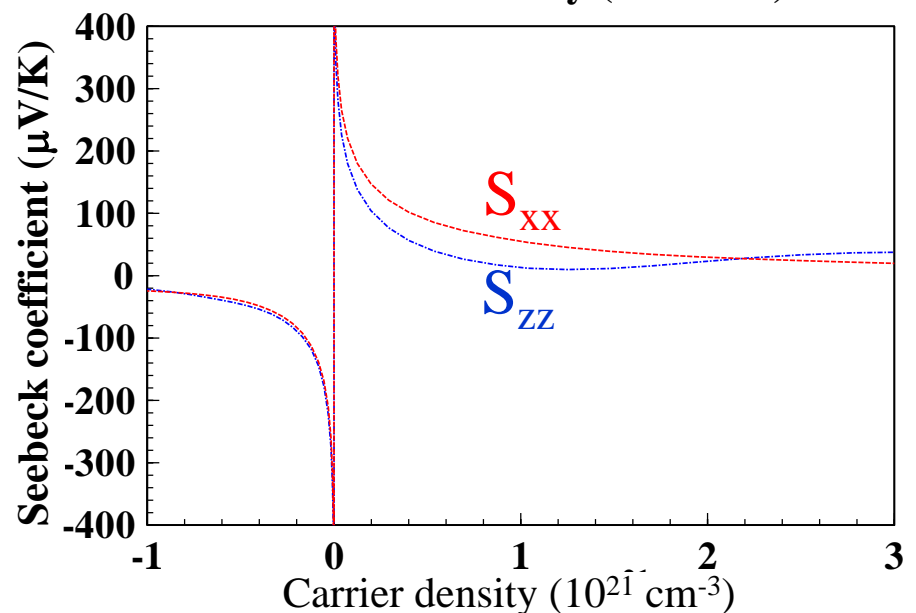
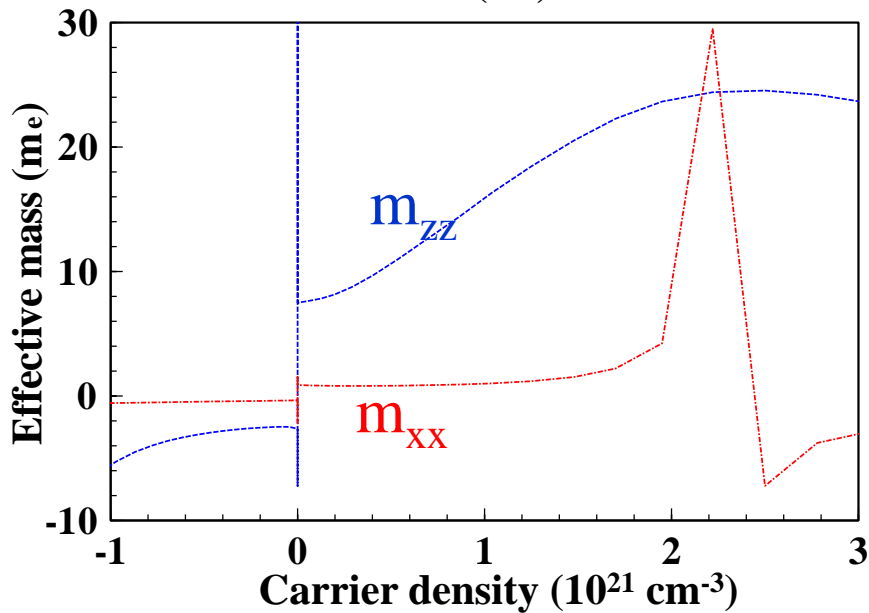
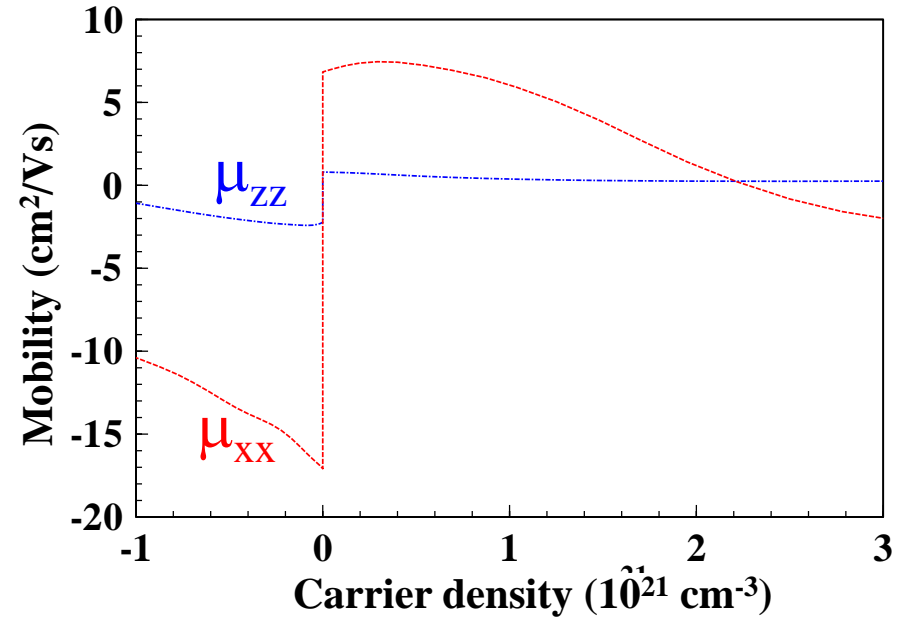
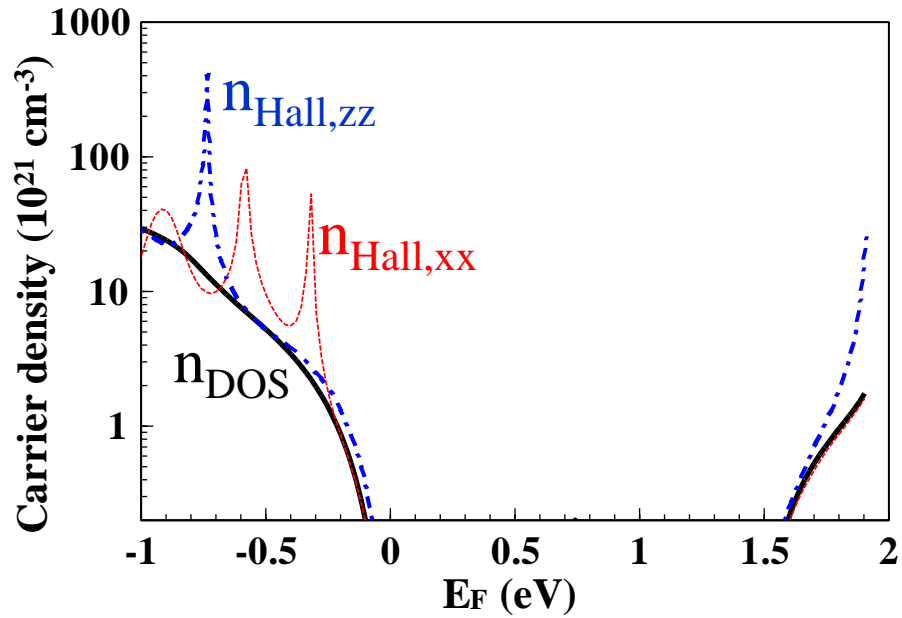
例えば、 $\tau(E) = \text{一定}$  とする

# 熱起電力(Seebeck係数)

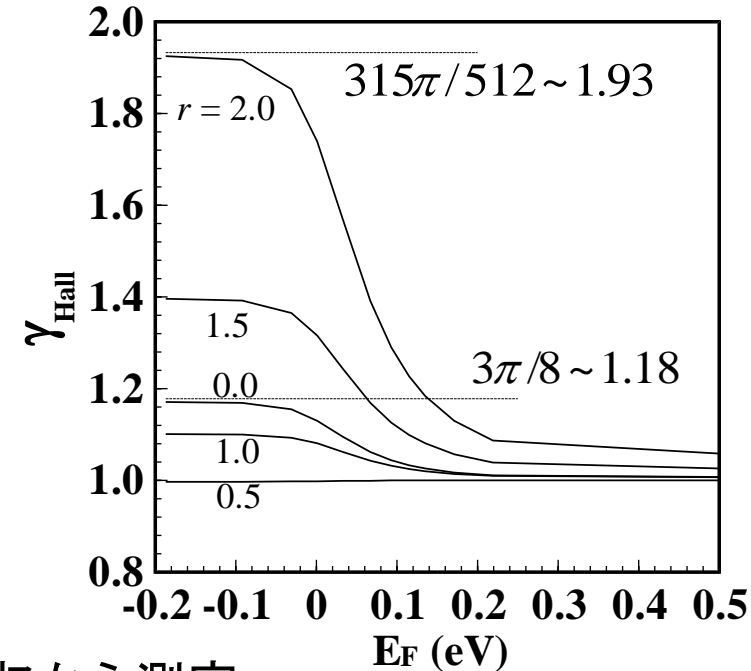
$$S = -\frac{k}{e} \frac{\int \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) D(E) v^2 \tau \left[ \frac{E - E_F}{kT} \right] dE}{\int \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) D(E) v^2 \tau dE} + \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial T}$$

## 7. 図5 キャリア輸送特性

LaCuOSe



# いろいろな移動度



- **ドリフト移動度** (定義):  $\mu_d = E / v_{drift}$
- **伝導度移動度**:  $\mu = \sigma / (en)$  どうやって  $n$  を測定?
- **Hall移動度**: Hall効果からHall係数  $R_H$  を測定  
 $V_H = R_H I_x B_Z / d$ ,  $R_H = 1 / en_{Hall} = \gamma / en$   
 $\mu_{Hall} = \sigma / (en_{Hall}) = \gamma \mu_d$   
( $\gamma = 1 - 2$ : Hall因子, 散乱因子)

- **光学移動度**: 赤外・マイクロ波領域の自由電子吸収から測定
- **MOSFET移動度**  
有効移動度、電界効果移動度、飽和移動度

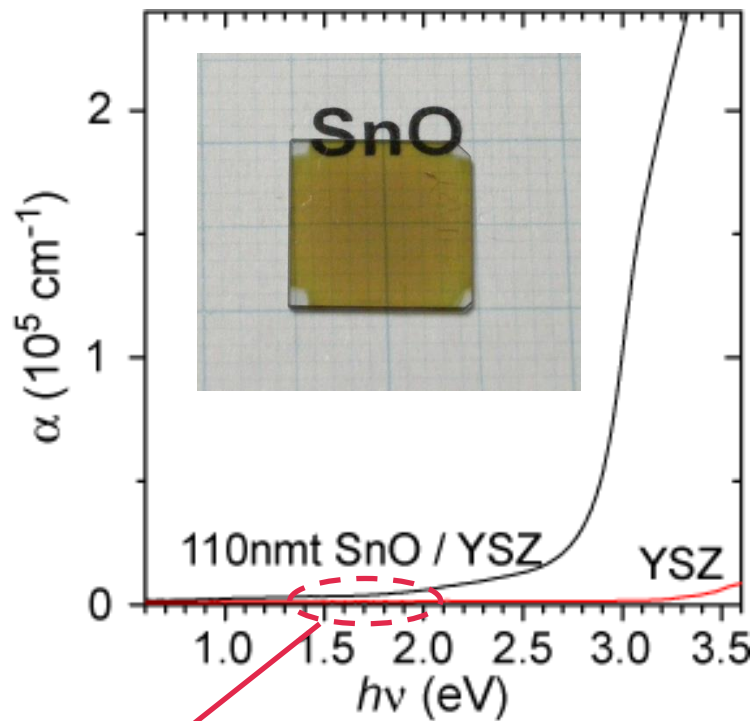
- **Time-of-flight (TOF) 移動度**  
パルス電圧・レーザー励起などで薄いシートキャリアを生成し、  
対向電極に到達する時間から移動度を測定する  
 $v = \mu E = \mu V / L$ ,  $\Delta t = L / v$ :  $\mu_{TOF} = L^2 / (V \Delta t)$

- **磁気抵抗効果移動度**

# 光学スペクトル

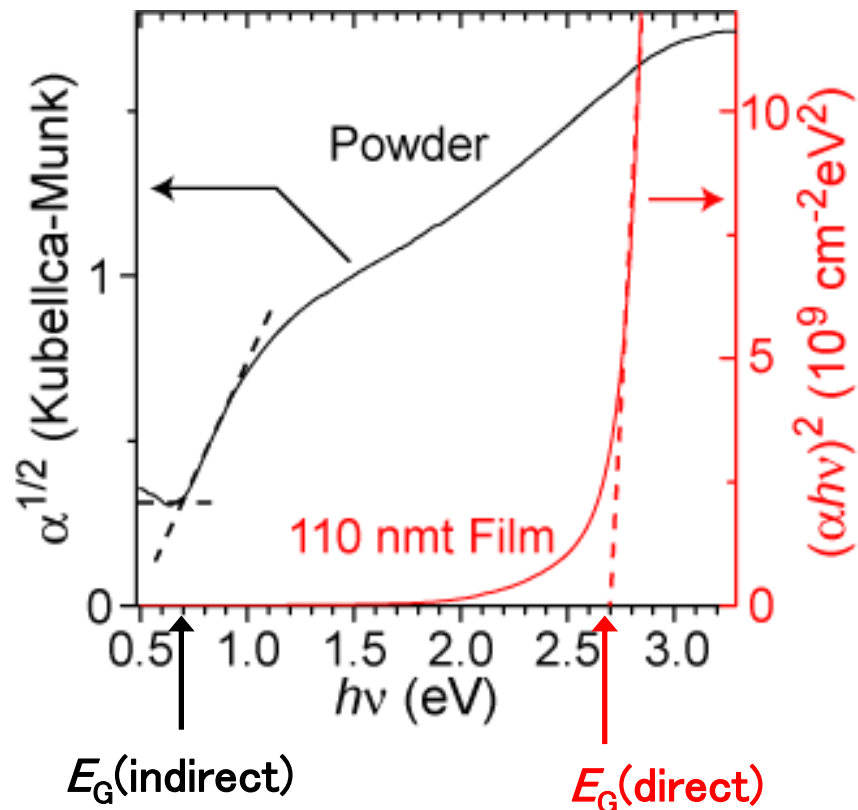
# ▼ SnOの光学ギャップ

## 薄膜の光吸収係数



\* 弱い吸収

## 光学ギャップ



\* バンド計算では**間接遷移**

→ 拡散反射法で**間接ギャップ**を測定

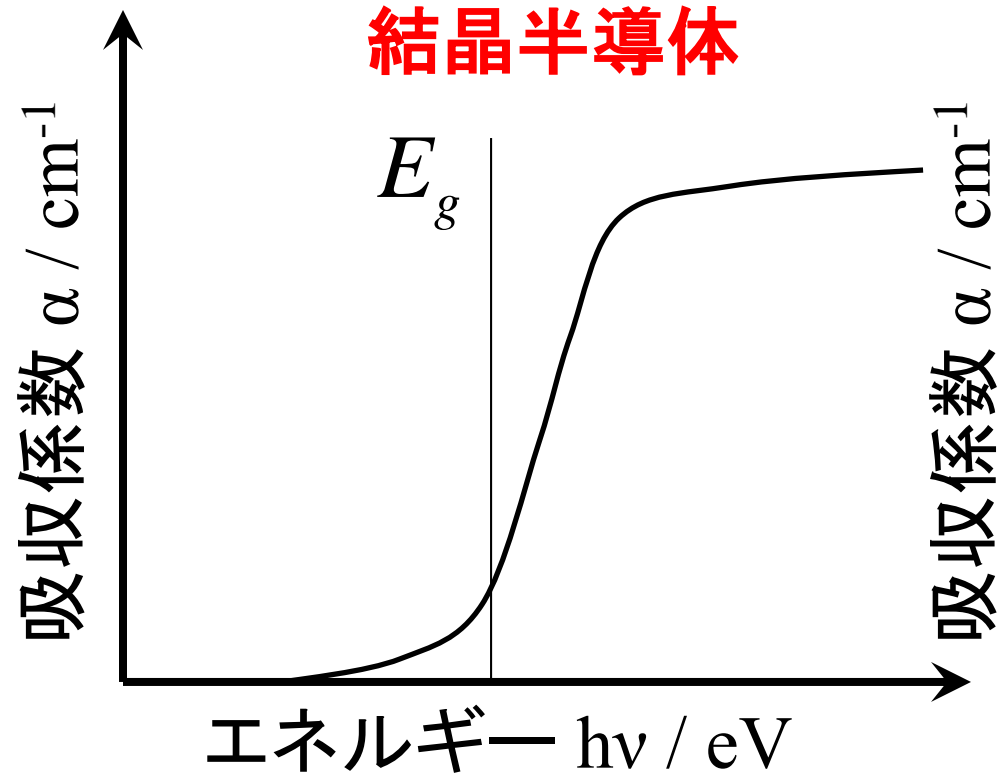
$E_G(\text{indirect}) = 0.7 \text{ eV}$  ... **光学ギャップ**

$E_G(\text{direct}) = 2.7 \text{ eV}$

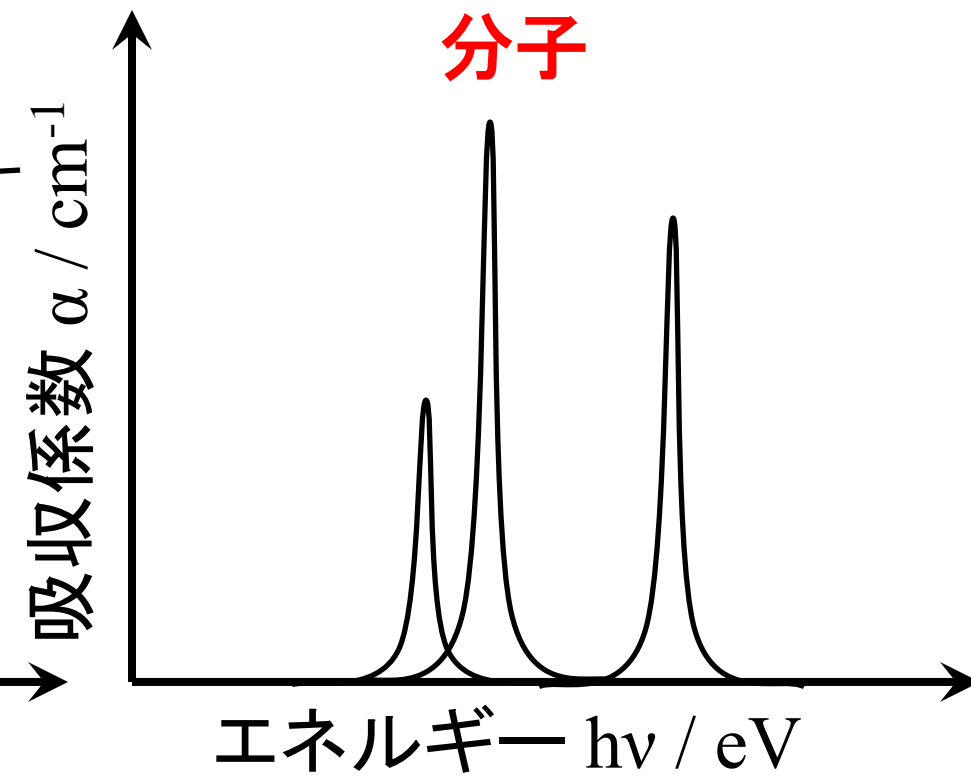


# バンドギャップの評価: バンド構造で異なる

結晶半導体



分子



- 間接遷移型  $\alpha(\hbar\omega) = (\hbar\omega \pm \hbar\omega_{ph} - E_g)^2 / \omega^2$
- 直接遷移型  $\alpha(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} / \omega^2$
- 直接禁制遷移型  $\alpha(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{3/2} / \omega$
- アモルファス  $\alpha(\hbar\omega) = B(\hbar\omega - E_0)^n / \hbar\omega$

Optical processes in Semiconductors, Dover Publications, p.36, 1971

$n=2$ がよく用いられる:  
Taucプロット

# 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

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

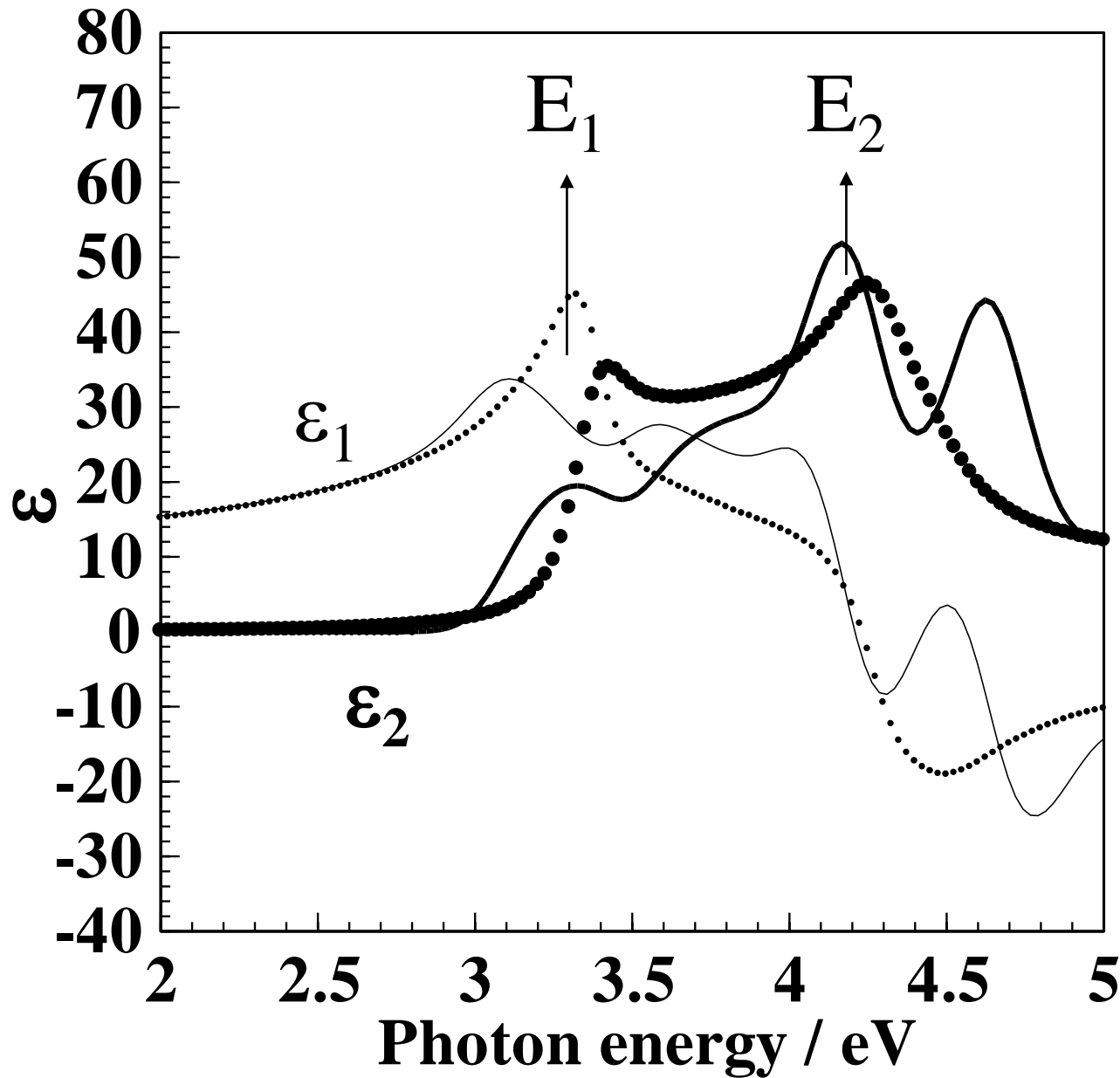
$$n(\omega) - i\kappa(\omega) = \sqrt{\epsilon_1(\omega) - i\epsilon_2(\omega)}$$

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

# 13. 図11 Siの複素誘電関数

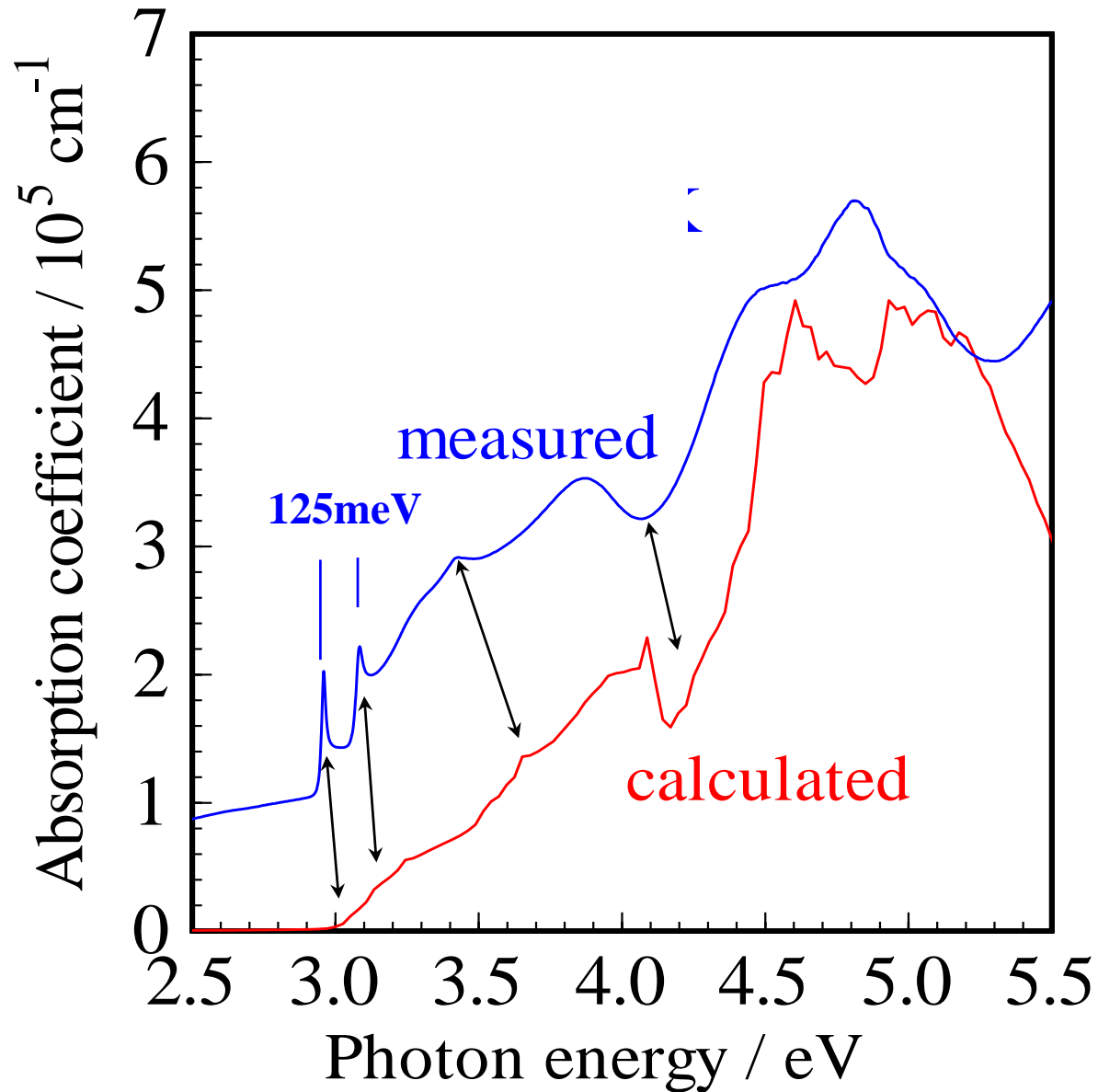
誘電関数:  $\varepsilon = \varepsilon_1 - j\varepsilon_2 = (n - jk)^2$

CASTEP, PBE



# 図11 光学スペクトル: LaCuOSe

WIEN2k+OPTICS

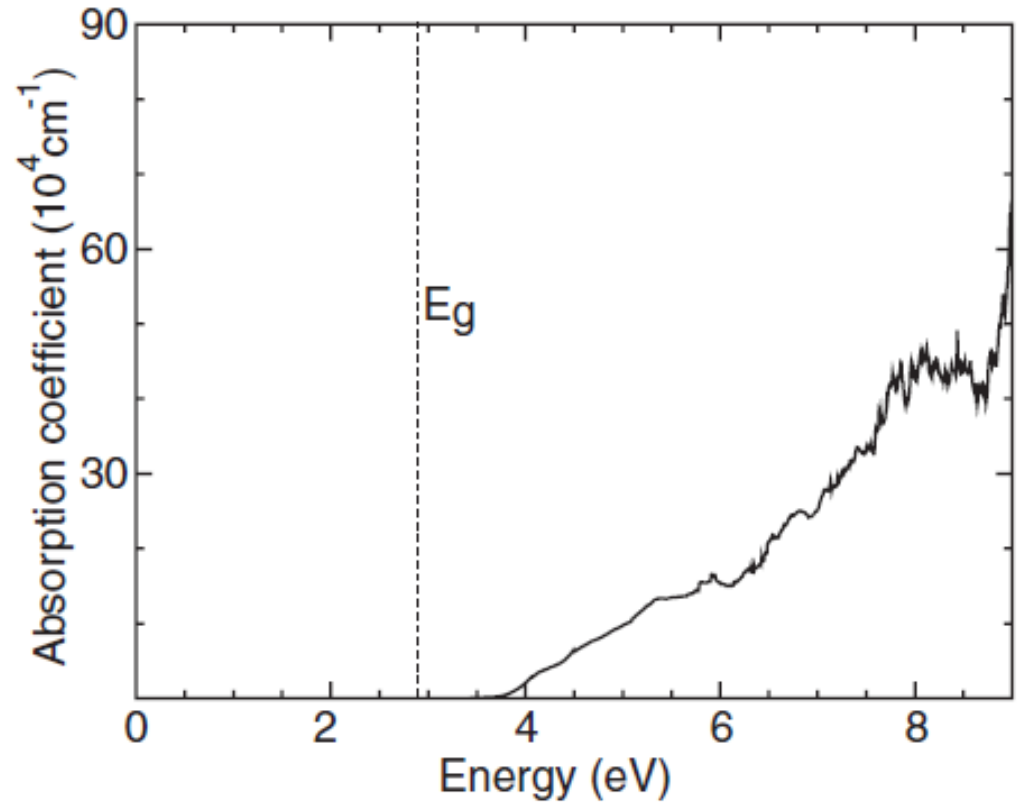
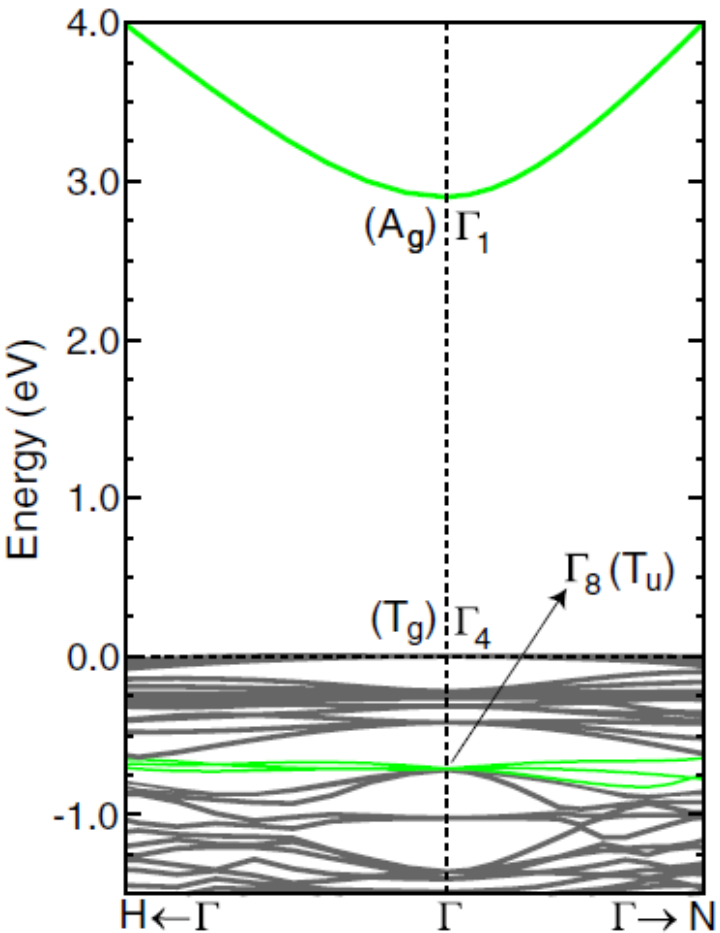


# In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の直接/間接バンドギャップ

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

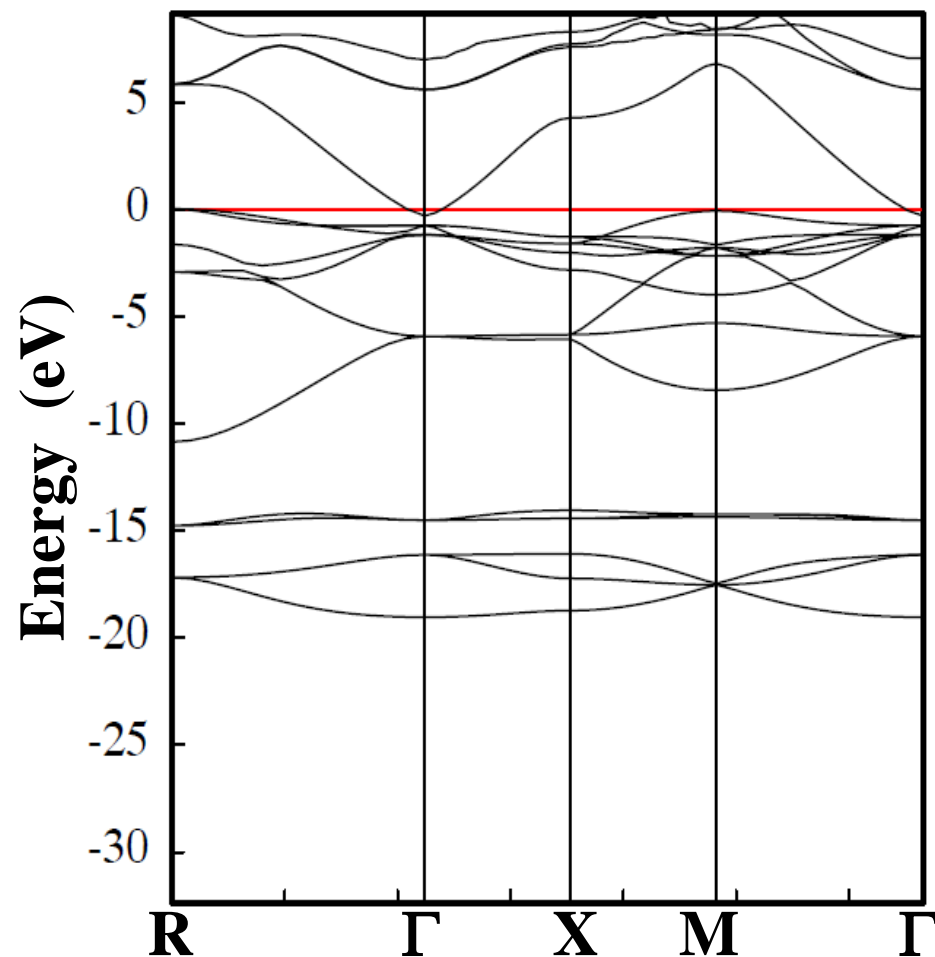


$$E_{\text{ind}} = 2.89 \text{ eV}$$

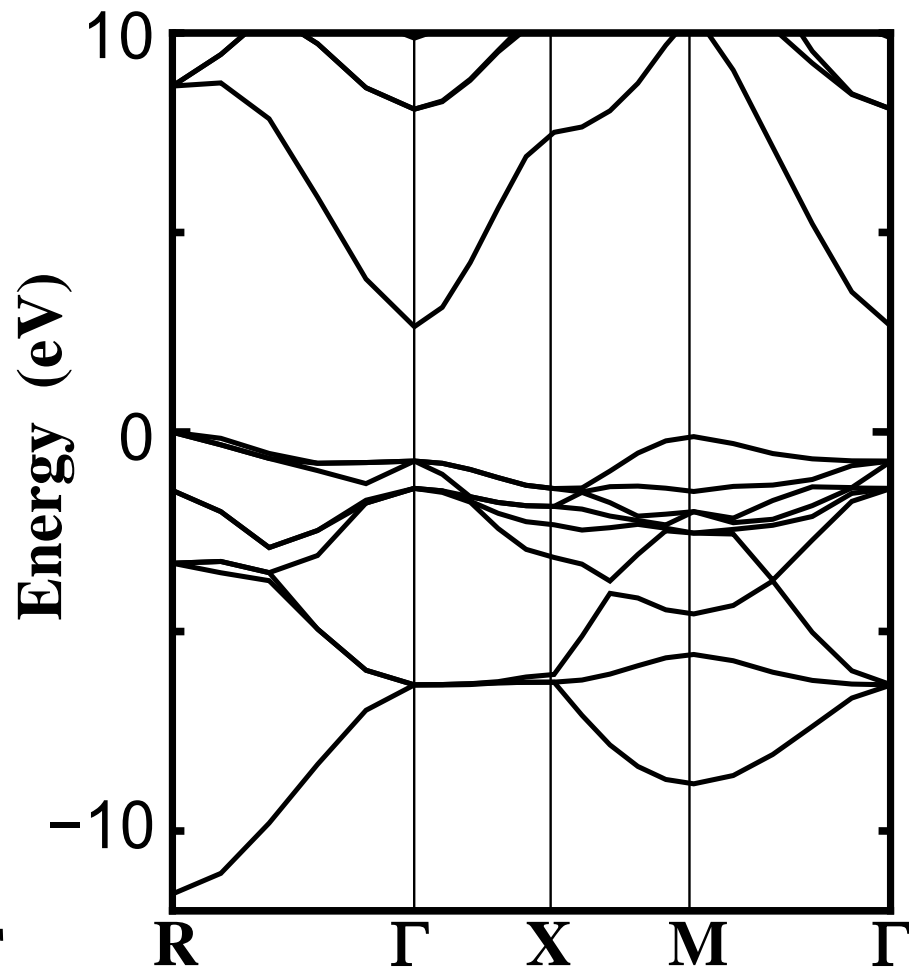
$$E_{\text{dir}} = 3.70 \text{ eV}$$

# 立方晶SrGeO<sub>3</sub>のバンド構造

GGA (PBE96)



混合汎関数(PBE0)

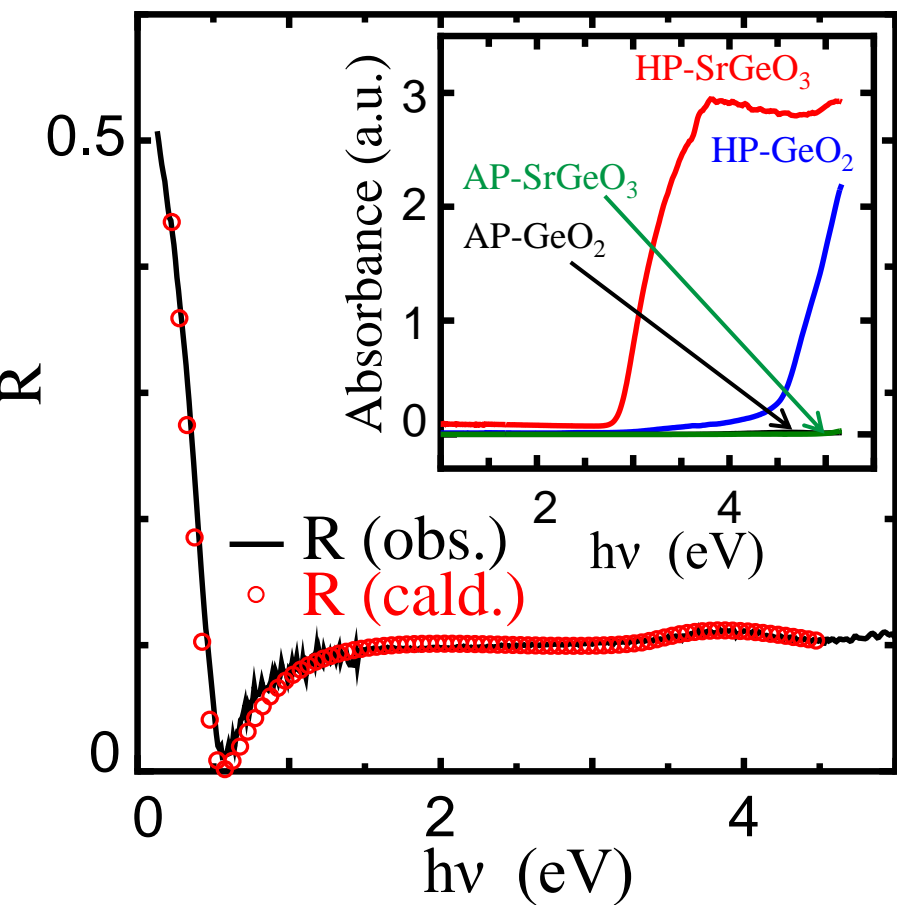


バンドギャップが負になってしまう

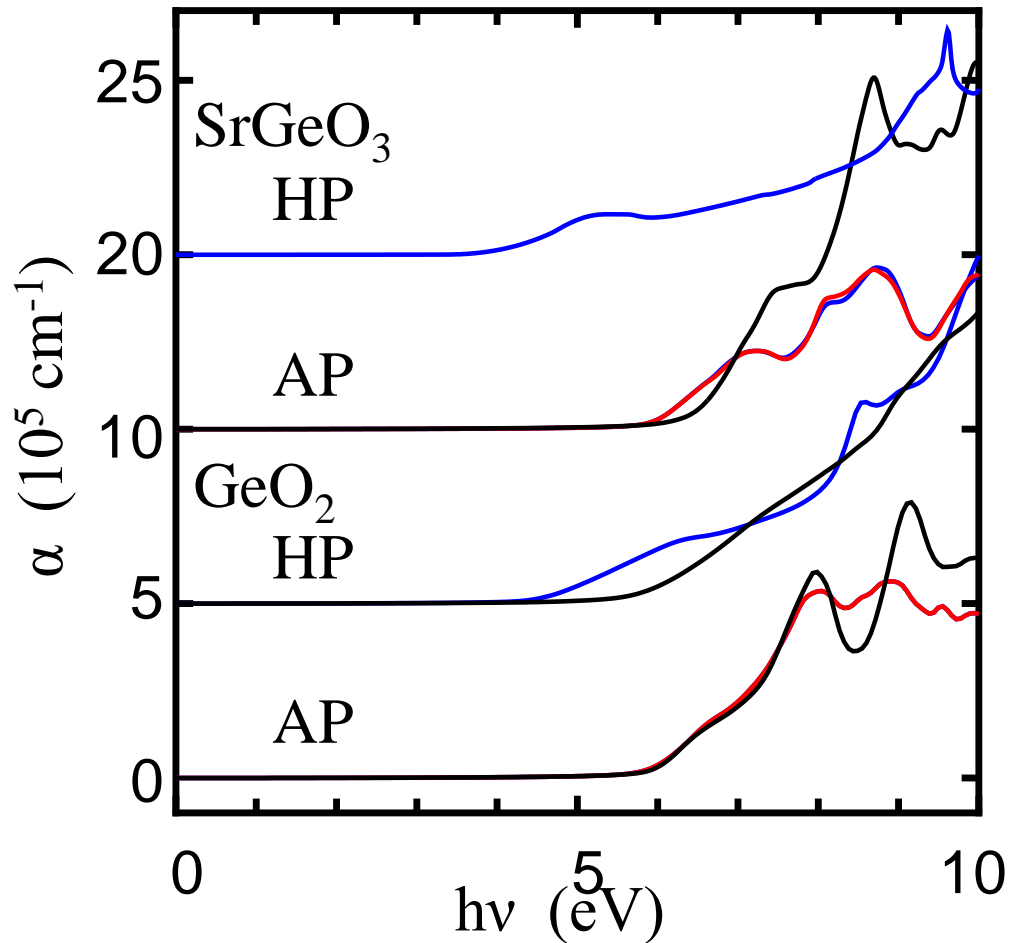
実測値  $E_g \sim 2.7$  eV

# Ge酸化物の光学スペクトル

実測



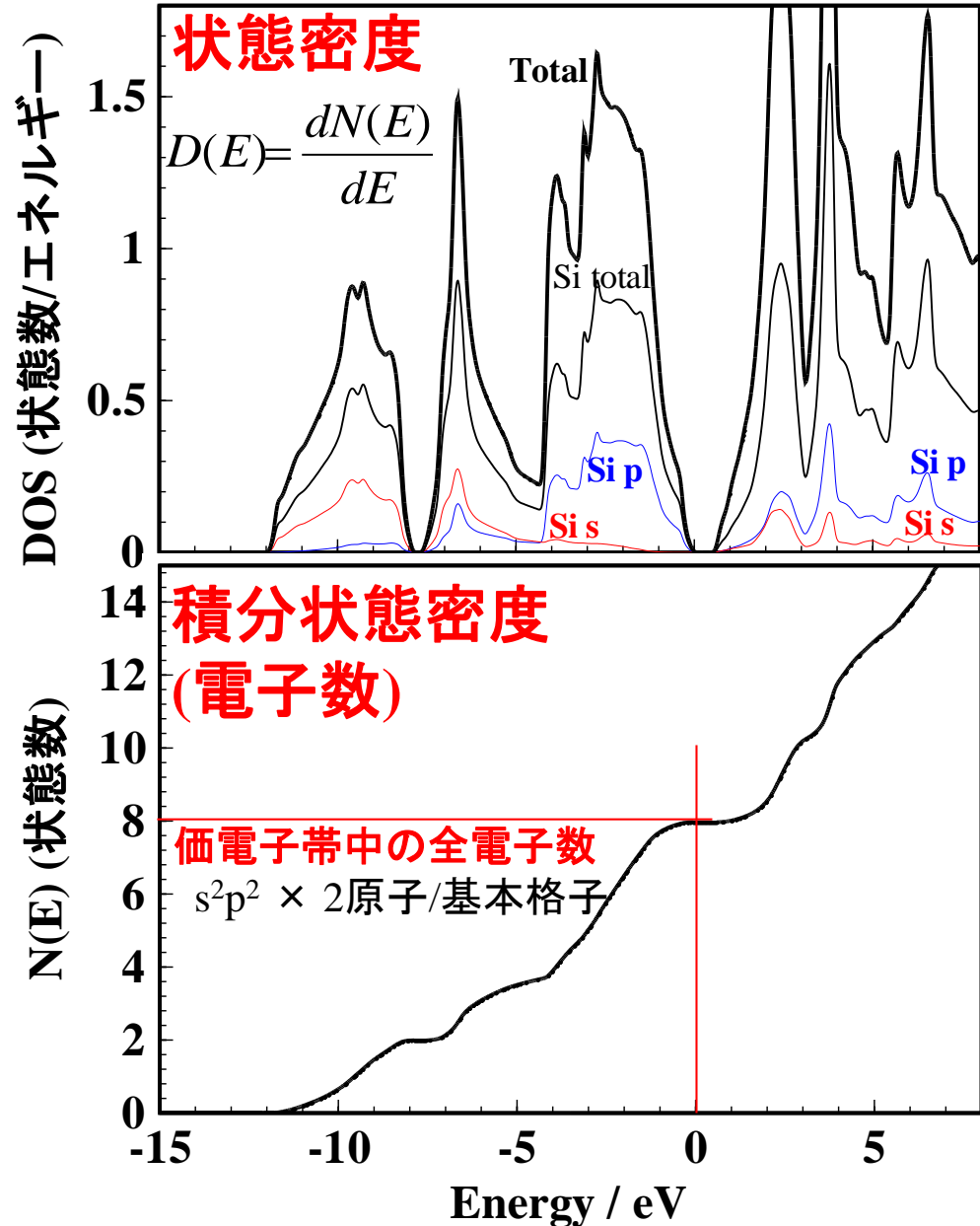
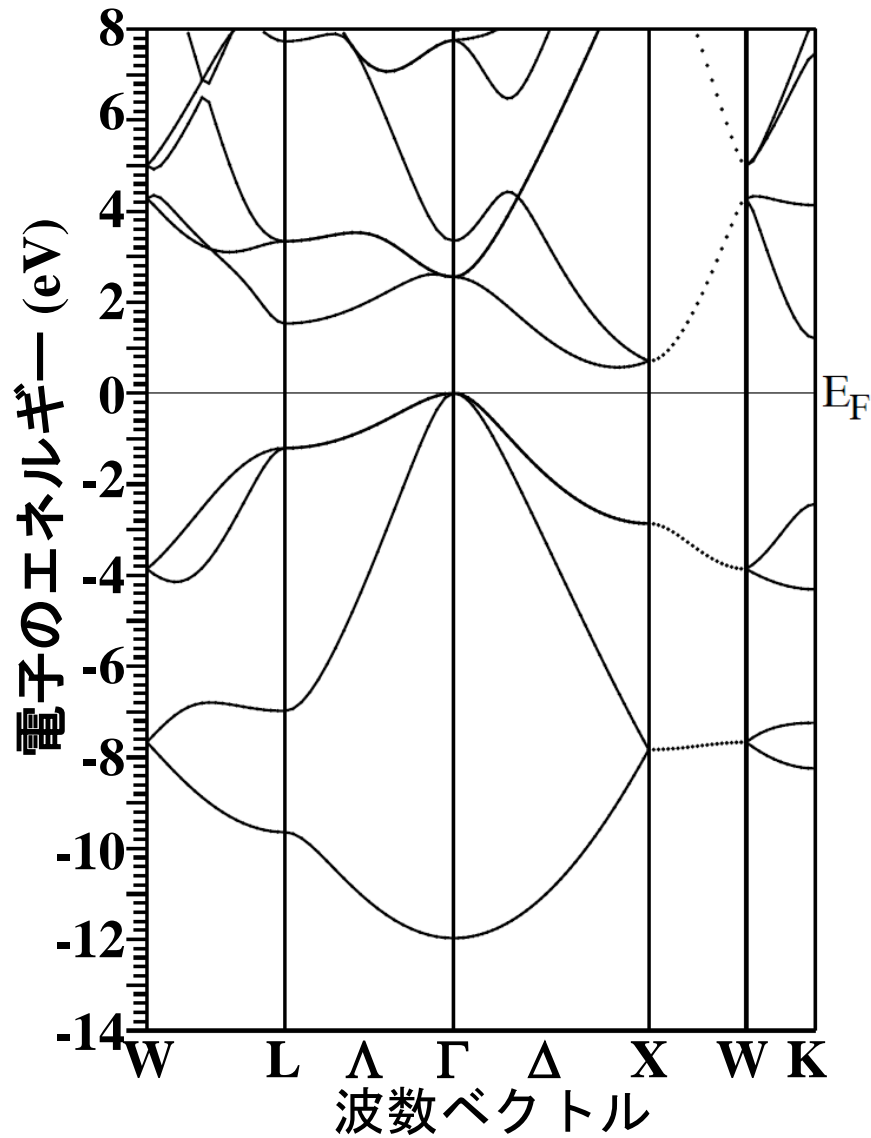
DFT



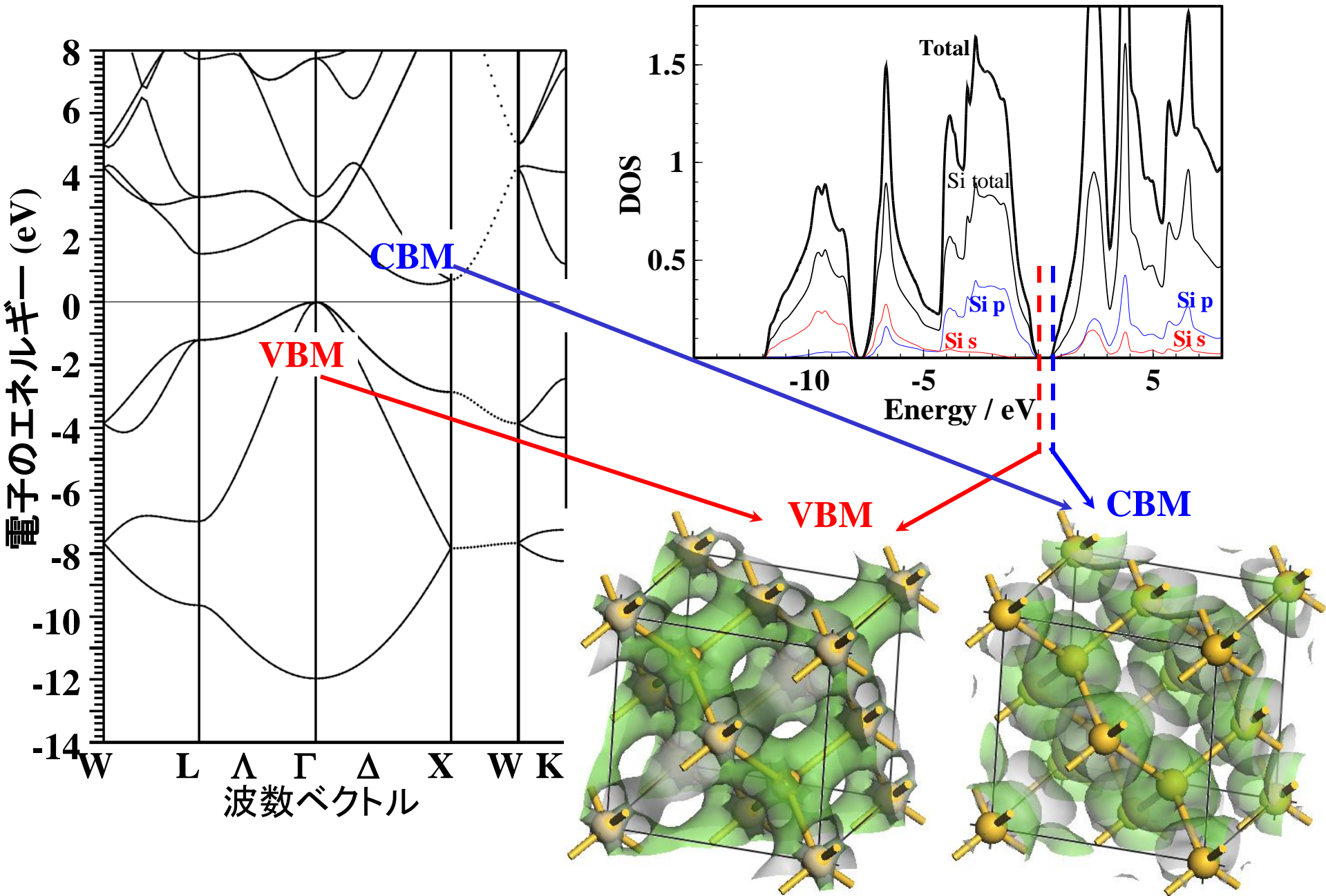
**投影狀態密度 (Projected DOS)**  
**(部分狀態密度: Partial DOS)**



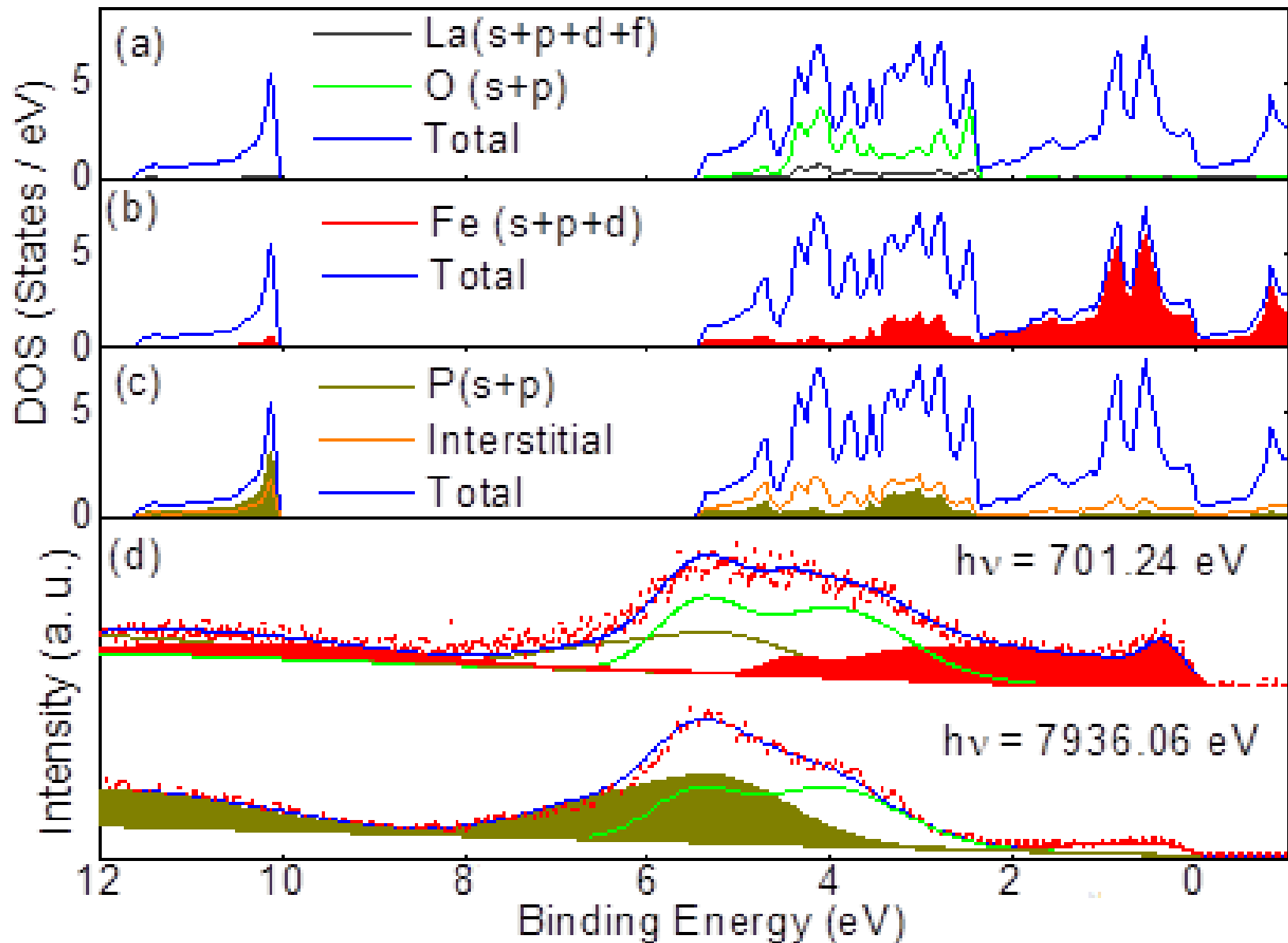
# 8. 図6 状態密度 (Density Of States: DOS)



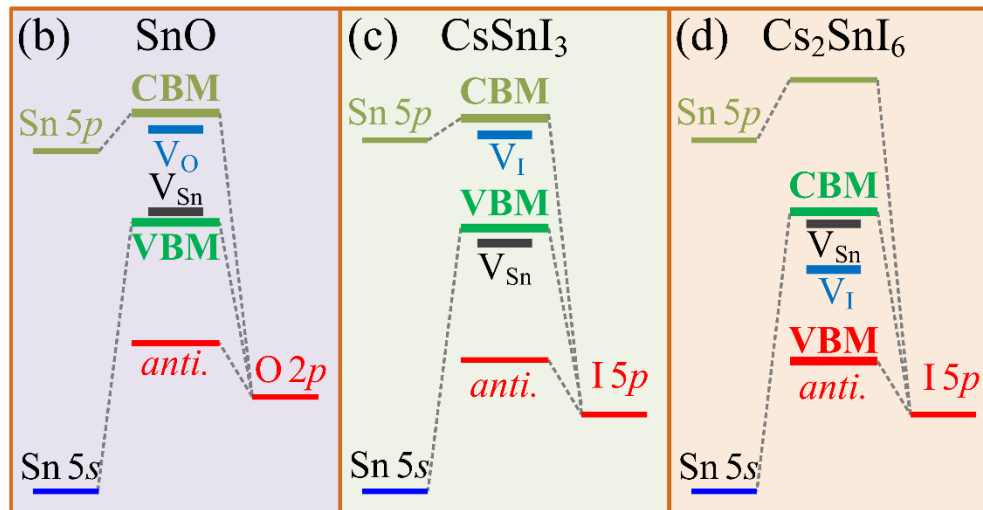
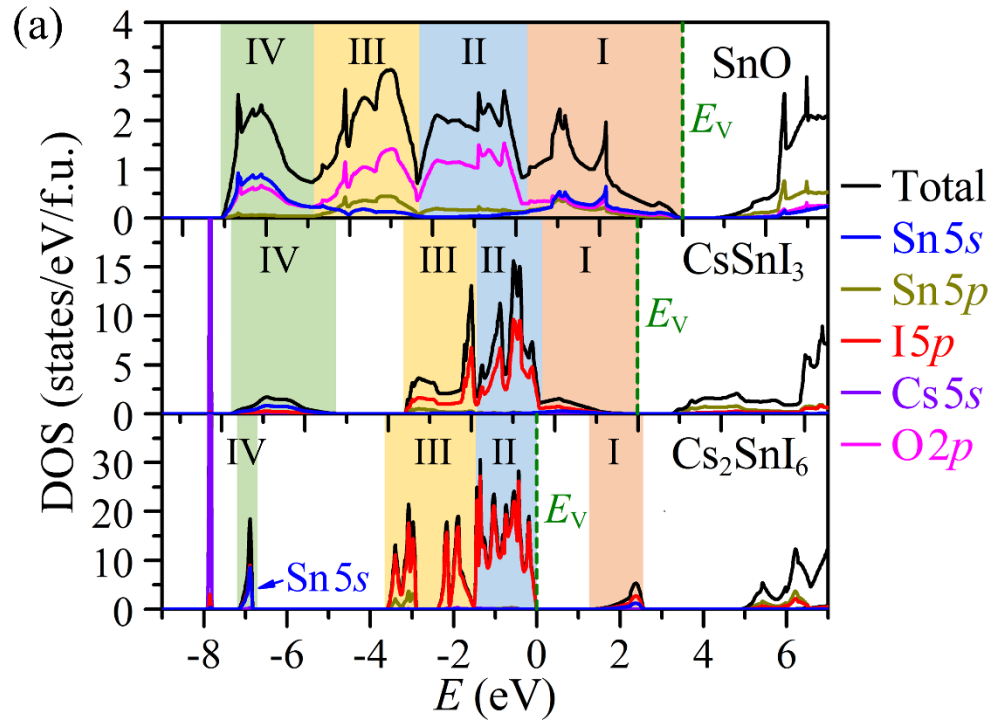
## 図7 結合状態の見方



# LaFeOPの投影状態密度



# Sn基半導体のバンドアライメントと欠陥準位



# LaZnOPのバンド構造: 比較

VASP, PAW, PBE96

O 2s, Zn 3d など共通の軌道のうち、

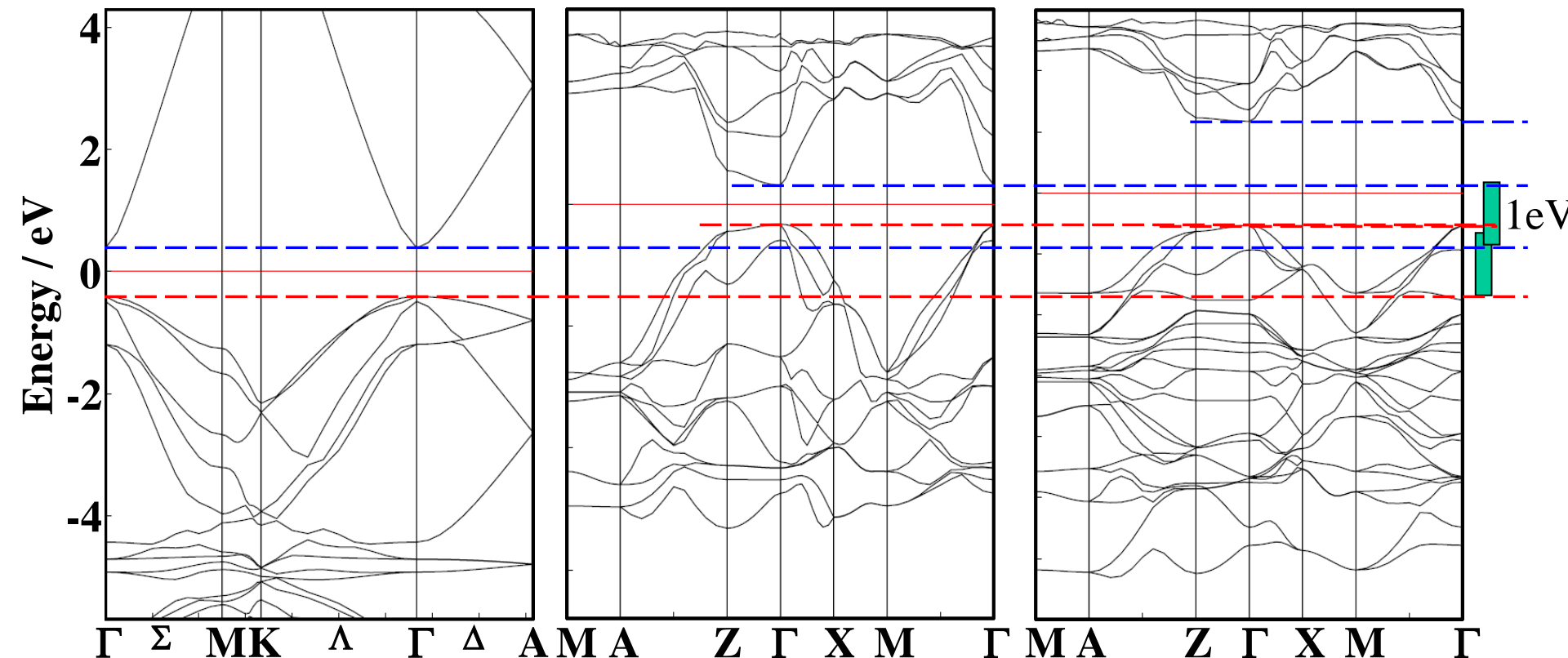
なるべく深く、Chemical shiftの小さい軌道を選ぶ。

より多くのエネルギー準位が一致すれば、”よりもっともらしい”

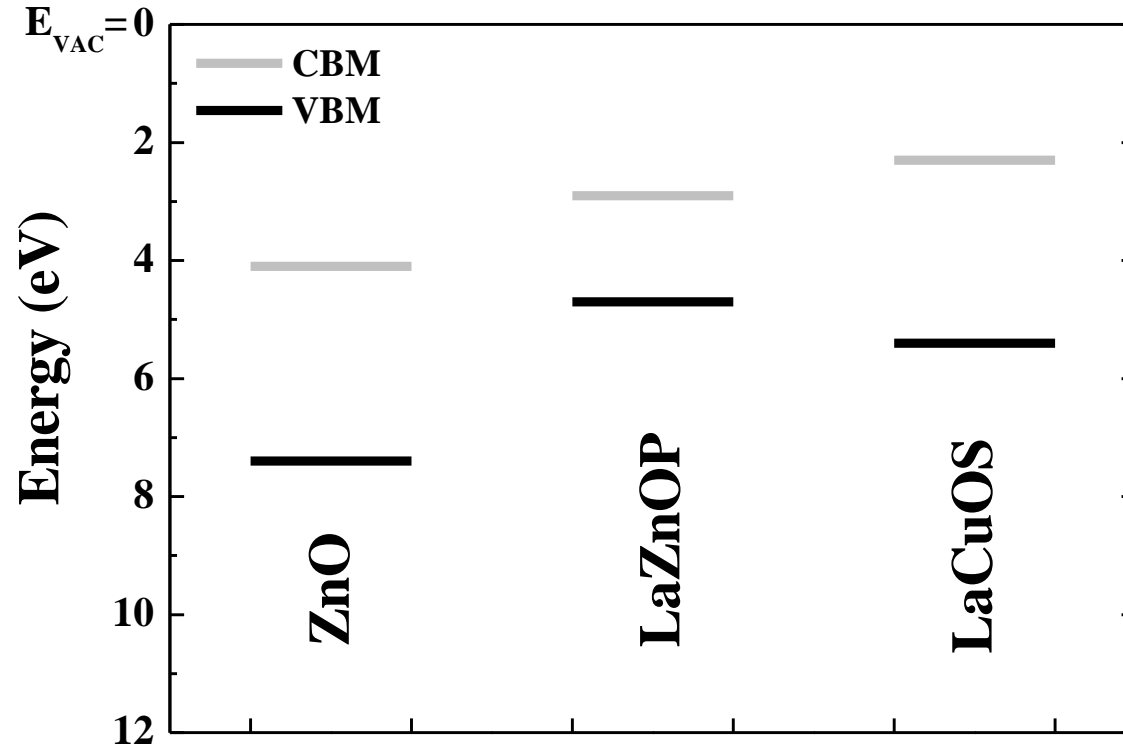
## ZnO

## LaZnOP

## LaCuOS



# ZnO と LaZnOP のバンドアライメント



LaZnOPの CBM は ~3 eV程度と浅い  
電子ドーピングが難しい原因では？

# (酸化物の) バンドギャップの決定要因

	VBM	CBM	$E_g$	例
格子定数 ↑				MgO > CaO > SrO > BaO
Madelung ↓	↑	↓	↓	MgO < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < SiO <sub>2</sub> CaO < CaF <sub>2</sub>
バンド幅 ↓	↓	↓	↑	CuAlO <sub>2</sub> > Cu <sub>2</sub> O
O-O混成 ↓	↓	→	↑	
M-O混成 ↑	↓	↑	↑	SiO <sub>2</sub>
非結合化	↑	↓	↓	BaSnO <sub>3</sub> < SrSnO <sub>3</sub>
3d/4d ↑	↑	→	↓	ZnO < (SnO <sub>2</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
カチオン 周期 ↓	→	↓	↓	MgO > CaO > BaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
カチオン 族 →	→	↓	↓	(MgO < Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < SiO <sub>2</sub> )
アニオン 周期 ↓	↑	→	↓	酸化物 > カルコゲナイド 窒化物 > ニクタイト
アニオン 族 →	↓	→	↑	フッ化物 > 酸化物 > 窒化物
アモルファス化	↑	(→)	↓	a-InGaZnO <sub>4</sub> < c-InGaZnO <sub>4</sub>

# Bader電荷とMadelungポテンシャル

	Bader charge			Madelung potential (eV)		
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>O</i>	<i>Ba</i>	<i>B</i>	<i>O</i>
BaSiO <sub>3</sub>	+2	+4	-2	-20.6	-49.2	24.7
SrTiO <sub>3</sub>	+2	+4	-2	-19.6	-45.1	23.5
SrTiO <sub>3</sub>	1.58	1.82	-1.37	-14.5	-22.3	12.6
BaCO <sub>3</sub>	1.64	0.53	-0.72	-14.3	-9.76	7.07
BaSiO <sub>3</sub>	1.65	2.90	-1.51	-16.6	-34.8	18.4
BaGeO <sub>3</sub>	1.62	1.93	-1.18	-14.8	-23.2	13.0
BaSnO <sub>3</sub>	1.60	2.15	-1.25	-14.0	-24.1	13.3
BaTiO <sub>3</sub>	1.58	1.82	-1.13	-14.2	-21.8	12.3
BaZrO <sub>3</sub>	1.58	2.41	-1.33	-13.9	-26.3	14.2
BaHfO <sub>3</sub>	1.59	2.25	-1.28	-14.0	-24.9	13.6

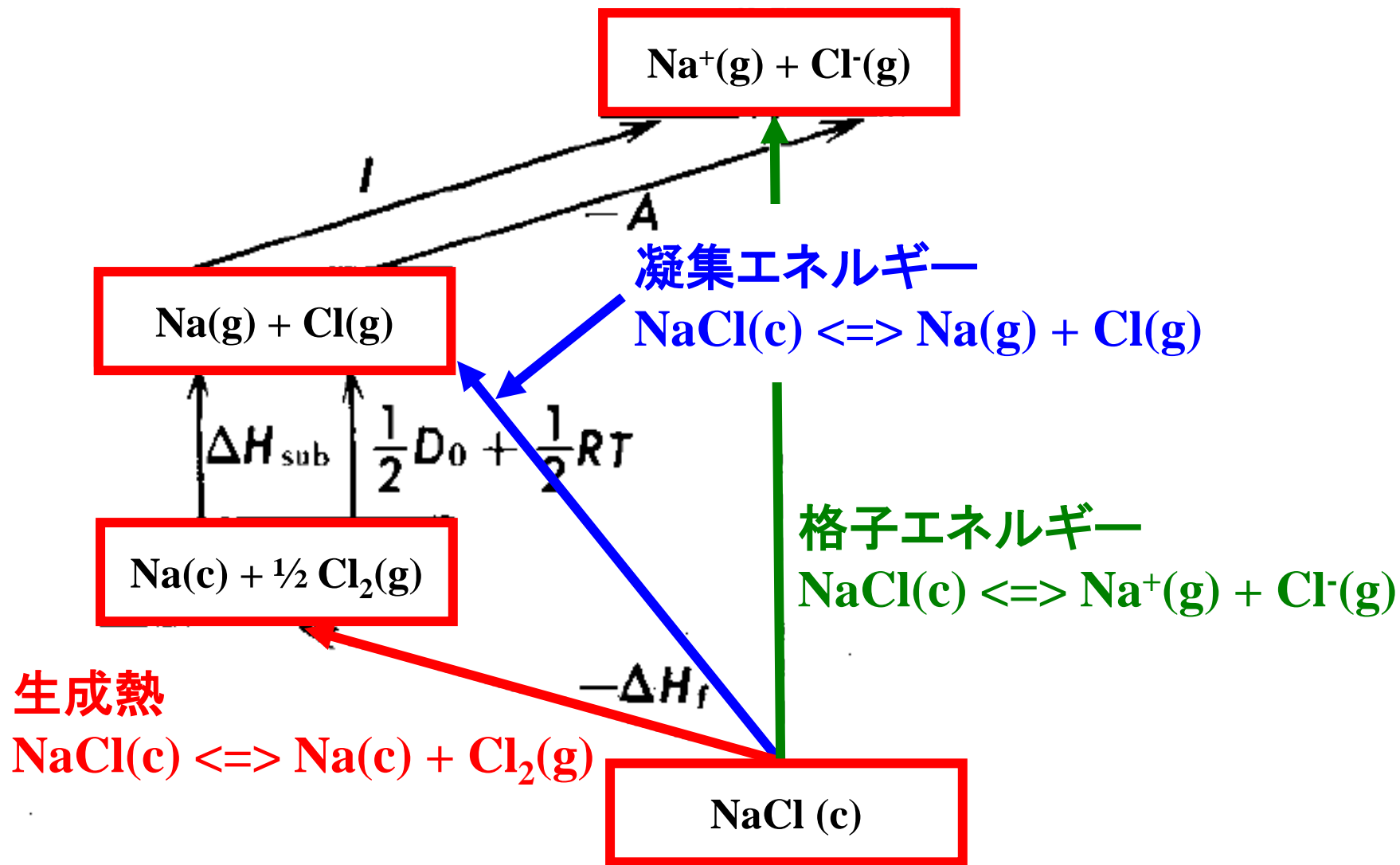


# Madelungポテンシャル

	<b>Mg/Ba<sup>2+</sup></b>	<b>Si<sup>4+</sup></b>	<b>O<sup>2-</sup></b>
<b>MgSiO<sub>3</sub></b>	-22.4	-51.5	26.9
<b>BaSiO<sub>3</sub></b>	-20.6	-47.3	24.7
<b>alpha SiO<sub>2</sub></b>	-	-45.4	46.0
<b>MgO</b>	-23.9	-	23.9

全エネルギーから何がわかるか

# 14. ボルン - ハーバーサイクル



# 例14-2: NaClの生成・凝集エネルギー

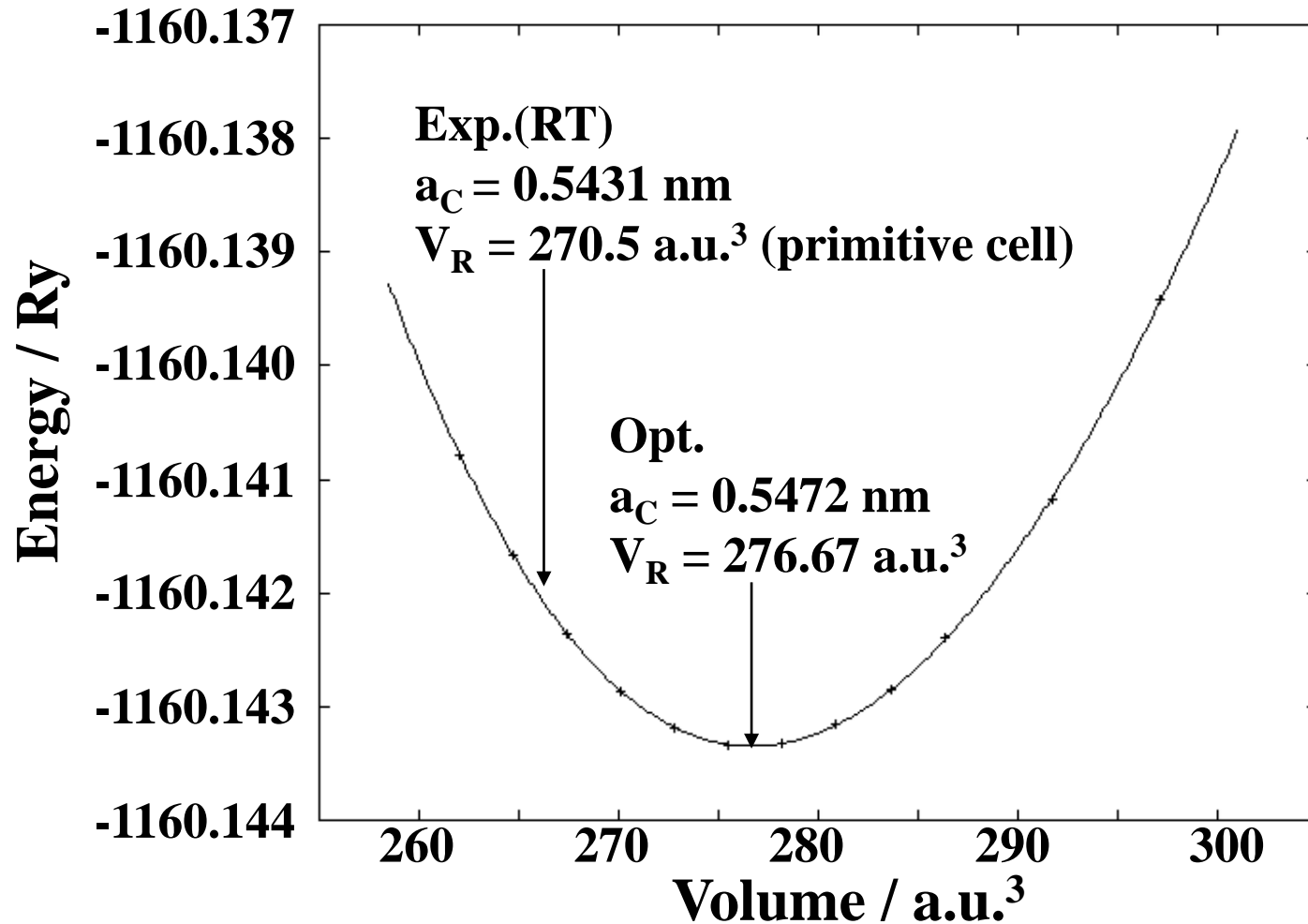


- ※ NaCl(結晶) の全エネルギー:  $E = -27.2610 \text{ eV/cell (4NaCl)}$
- ※ Na(結晶)の全エネルギー :  $E = -2.6203 \text{ eV/cell (2Na)}$
- ※ Cl<sub>2</sub>(分子)の全エネルギー :  $E = -3.5504 \text{ eV/cell (2Cl)}$
- ※ 生成エネルギー NaCl(結晶) => Na(結晶) + 1/2 Cl<sub>2</sub>(分子):  
 $-3.7301 \text{ eV/Na} = 359.9 \text{ kJ/mol}$
- ※ 1/2 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



- ※ Na(原子)の全エネルギー :  $E = -0.0007 \text{ eV/atom}$
- ※ Cl(原子)の全エネルギー :  $E = -0.0183 \text{ eV/atom}$
- ※ 凝集エネルギー NaCl(結晶) => Na(原子) + Cl(原子):  
 $6.7962 \text{ eV/NaCl} = 655.7 \text{ kJ/mol}$  文献値 641 kJ/mol
- ※ 2RT = 5.0 kJ/mol (300 K)を足してエンタルピーにする:  
 $\Delta H = 660.7 \text{ kJ/mol}$  文献値 641 kJ/mol

# 15. 図12 構造緩和計算と体積弾性率: Si

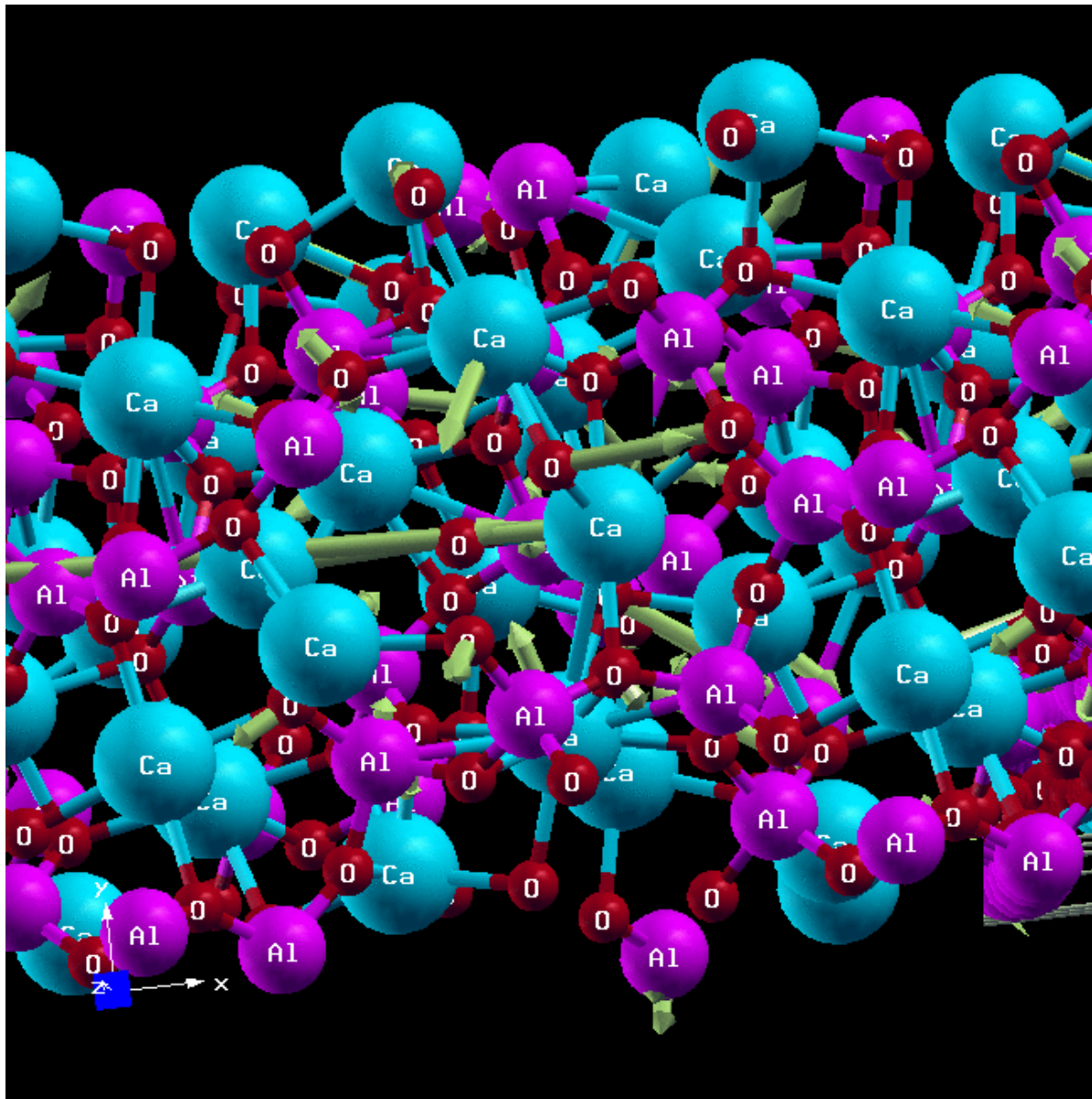


$$E = E_{\min} + 1/2 B_0 (V / V_0)^2$$

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

# 16. 一般的な構造緩和: C12A7

VASP, PBE



# 表2 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) $\alpha = 90$ ( $\alpha=89.9895$ , $\beta=89.9334$ , $\gamma=89.9619$ )

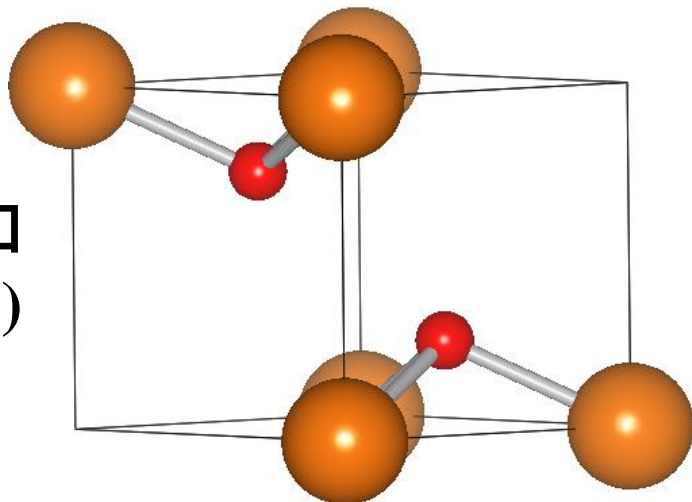
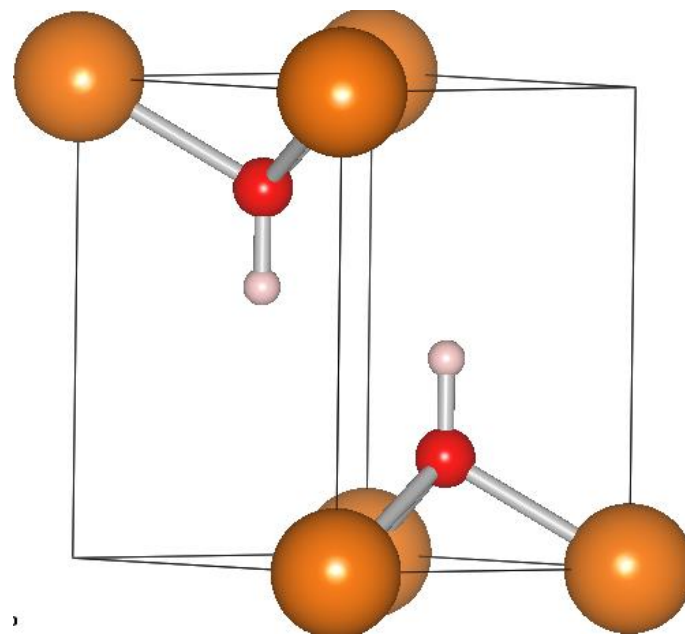
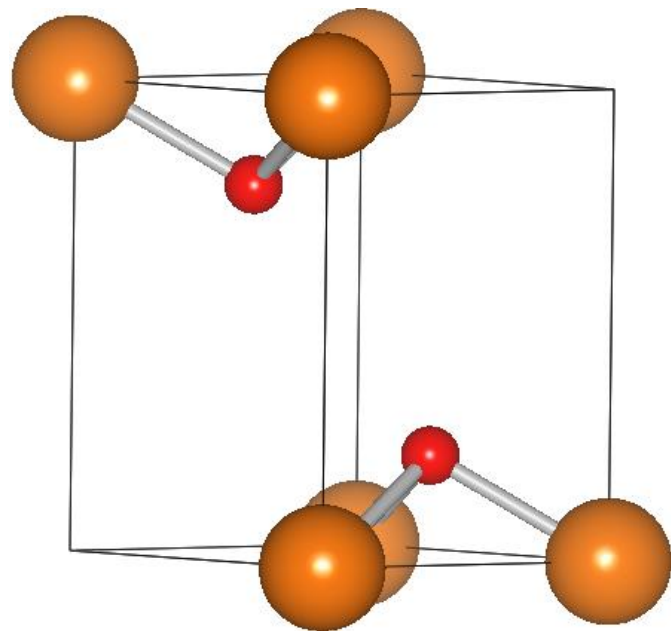




# 付録9b) 水酸化物の構造緩和計算の結果

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	

## 付録9b),表A2 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

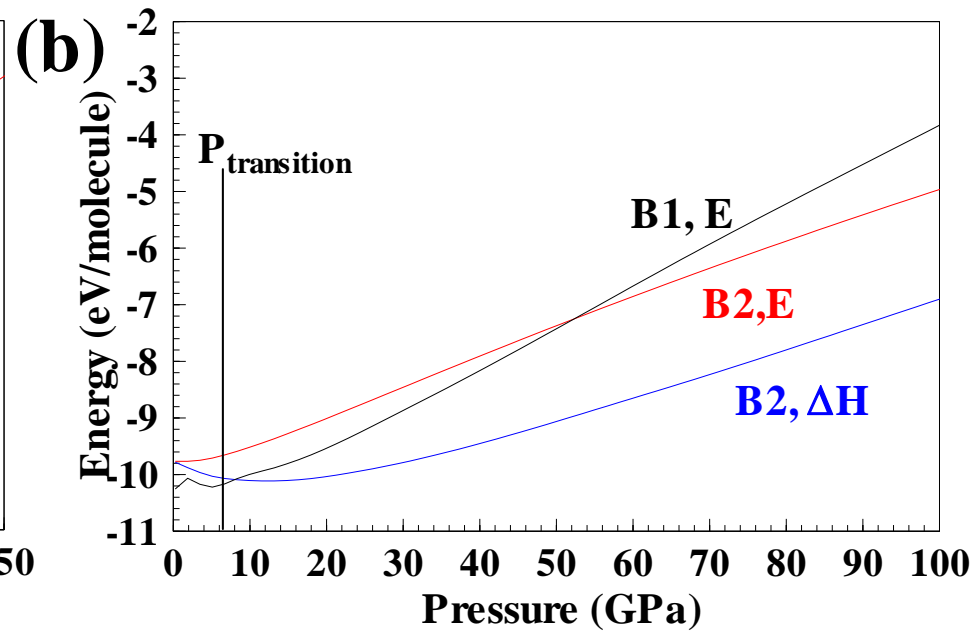
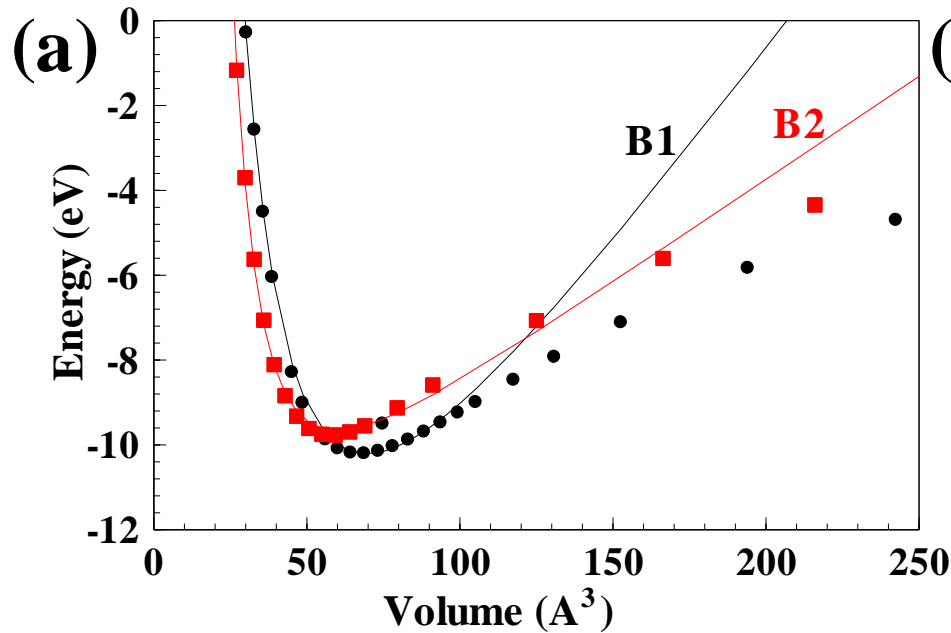
# 付録7. 図A3 BaSの圧力誘起相転移

常圧安定相: NaCl型構造(B1)

高压安定相: CsCl型構造(B2)

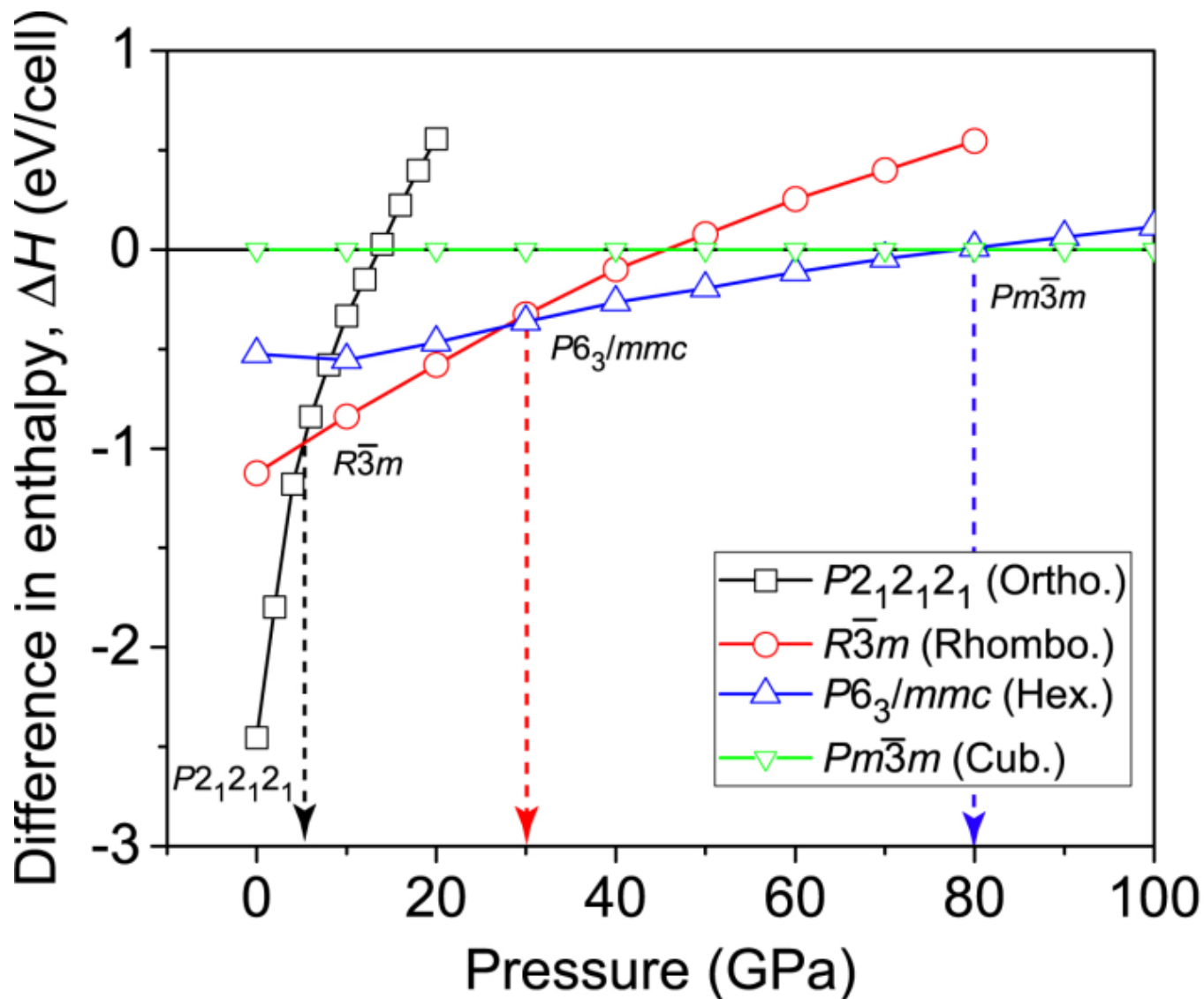
$$\Delta G = \Delta(U + PV - TS)$$

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



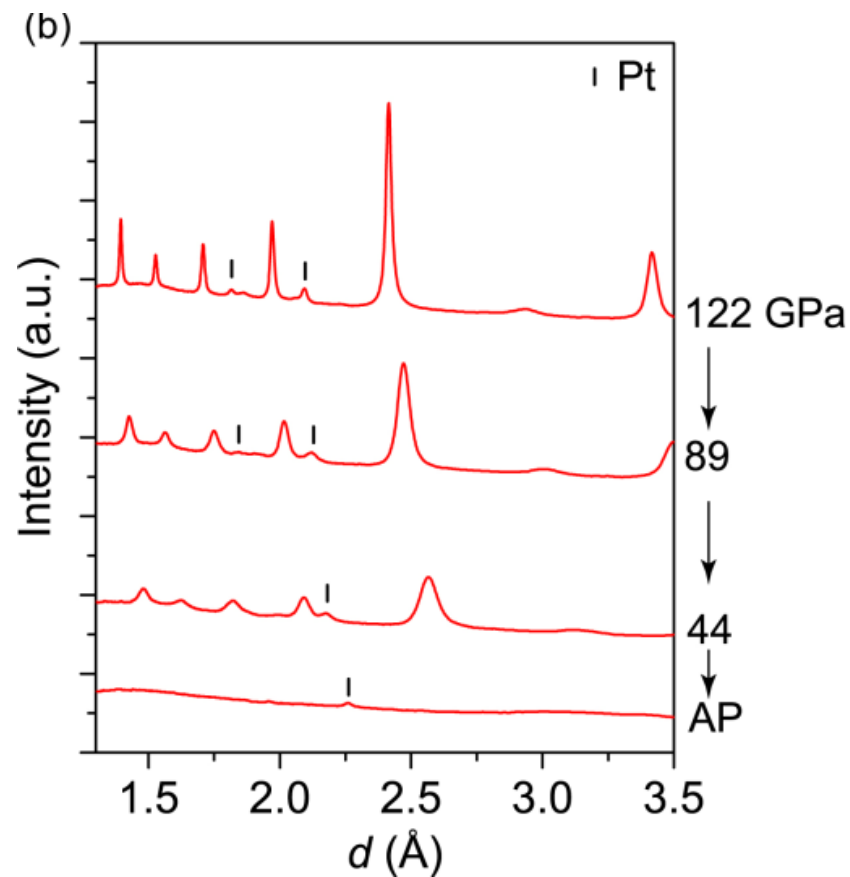
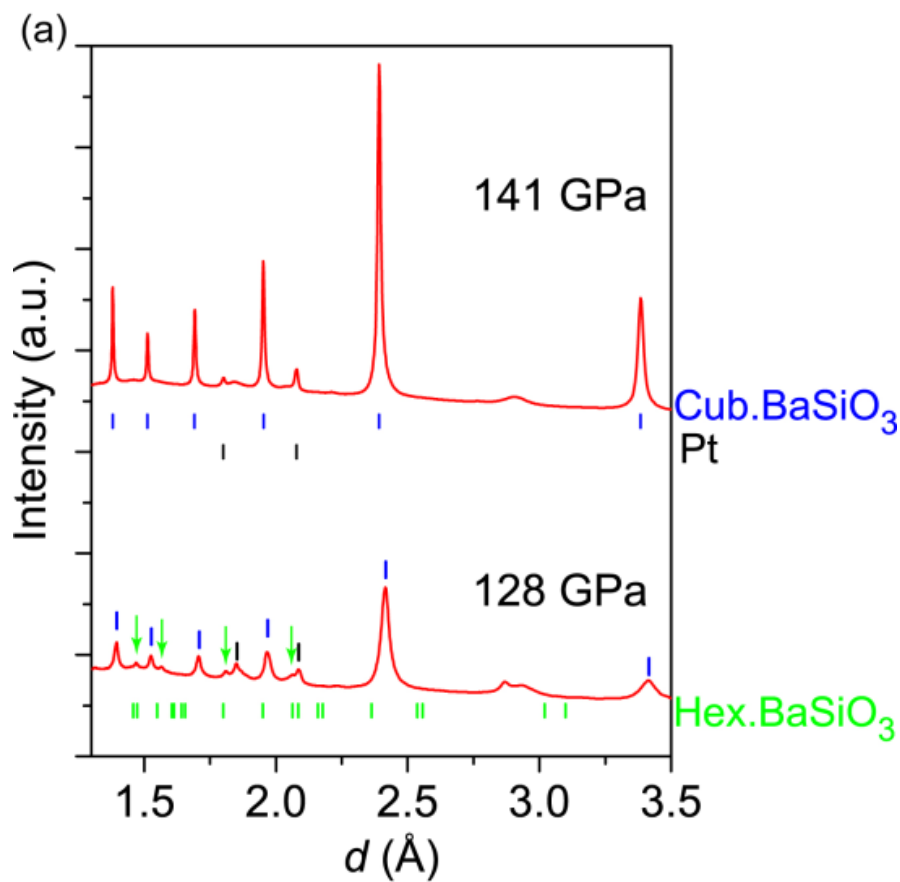
# BaSiO<sub>3</sub>の安定結晶構造の圧力依存性: DFT

第一原理計算: 立方晶BaSiO<sub>3</sub> は 80 GPa以上で安定



# BaSiO<sub>3</sub>の安定結晶構造の圧力依存性: 実験

高圧合成実験: 141 GPaで純粋な立方晶BaSiO<sub>3</sub>  
ただし常圧に戻すとアモルファス化



# 電子相関とバンドギャップ問題

# 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

# 局所密度汎関数法 LDA

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\rho(\mathbf{r})) + V_X(\rho(\mathbf{r})) + V_C(\rho(\mathbf{r})) \right) \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon \phi(\mathbf{r})$$

交換ポテンシャル  $V_X$  と相関ポテンシャル  $V_C$  をどうするか

HF交換ポテンシャル + 平面波  $V_{xl}(\mathbf{r}_l) = -3\alpha \left\{ \frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}_l) \right\}^{1/3}$

Slaterの  $X\alpha$ ポテンシャル (交換汎関数)

局所 (点  $r$  のみの) 全電子密度だけで決まっている:

**局所密度汎関数 (Local Density Approximation)**

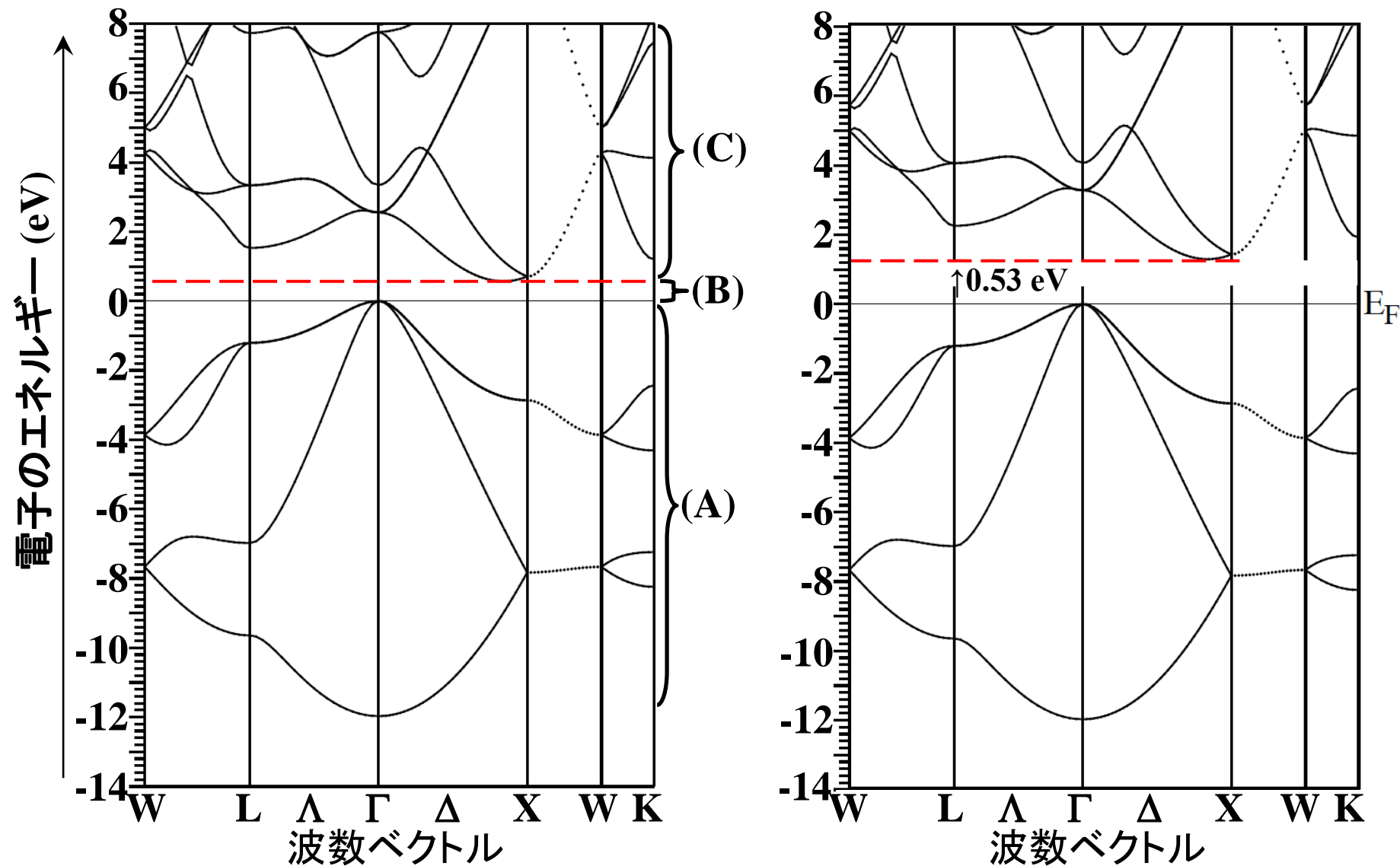
Hedin, Lundqvistの相関汎関数  $V_C = -0.0255 \log \left( 1 + 33.8537671 \rho(\mathbf{r})^{1/3} \right)$

Gunnarssonの相関汎関数  $V_C = -0.03329334 \log \left( 1 + 18.37671 \rho(\mathbf{r})^{1/3} \right)$



# 図2バンドギャップ問題 (Scissors operator)

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



# 12. バンドギャップ問題: 光学ギャップ

藤原毅夫著、固体電子構造論 9章、内田老鶴圃 (2015)

光学ギャップ: 価電子帯端から電子を一つ取り除き、  
伝導帯端に一つ加えた時の全エネルギー変化

$$E_g = \{E_{CB}(M+1) - E_{CB}(M)\} - \{E_{VB}(M) - E_{VB}(M-1)\} = \frac{\delta E}{\delta n} \Big|_{N=M+0} - \frac{\delta E}{\delta n} \Big|_{N=M-0}$$

**光学ギャップ**

$$= \varepsilon_{M+1}(M+0) - \varepsilon_M(M-0) = \underbrace{\{\varepsilon_{M+1}(M) - \varepsilon_M(M)\}}_{\text{DFT}} + \frac{\delta E}{\delta n} \Big|_{N=M-0}^{N=M+0}$$

**DFTギャップ**

$E(N)$ : 電子が  $N$  個ある場合の全エネルギー

$M$  : 半導体で価電子帯が完全に占有されている電子数

$N = M + 0$ : CBMに微量の電子がある状態

$N = M - 0$ : VBMに微量の正孔がある状態

$\varepsilon_N(M)$  :  $M$  個の電子があるときの  $N$  番目のエネルギー準位

$N$  が  $M - 0$  から  $M + 0$  に変わるときに

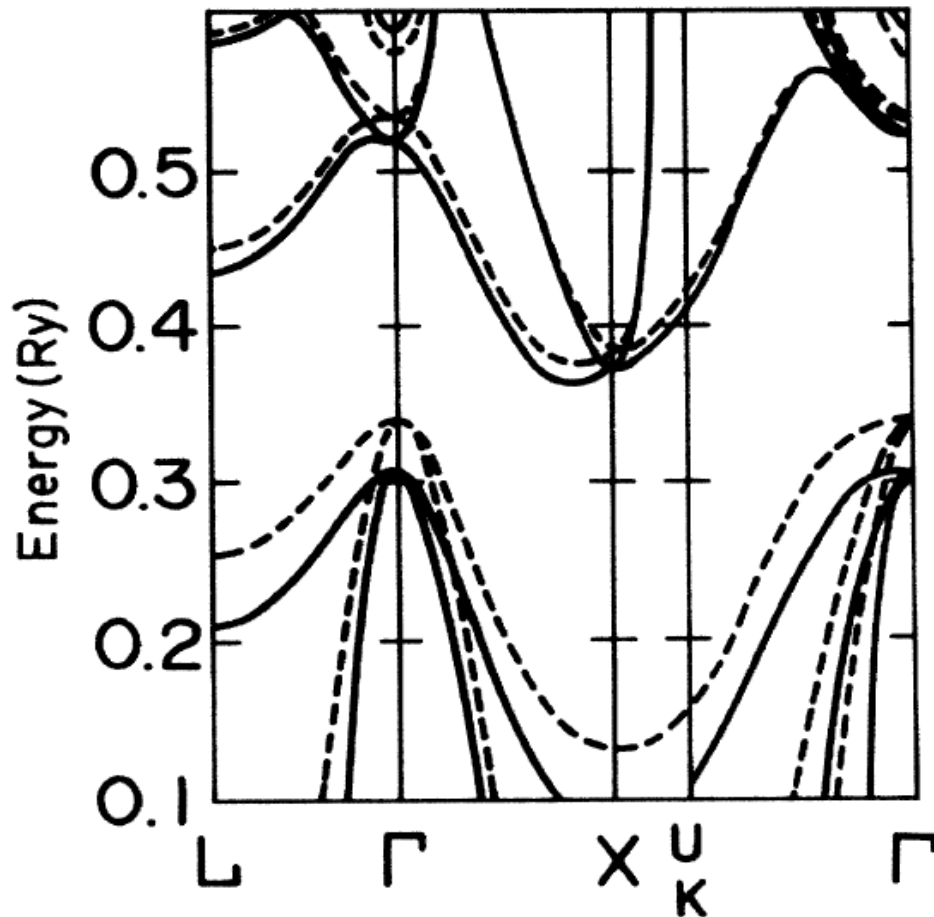
$\delta E/\delta n$  が不連続に変わるとDFTギャップは光学ギャップとずれる

この電子相関の効果は、被占有準位を深く、非占有準位を浅くする。

前者がDFTのバンドギャップ問題の主因

# 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)



**LDAの誤差は  
伝導帯よりも  
価電子帯の方が大きい**

FIG. 1. Energy band structures of Si along high symmetry lines. Solid curves represent the SIC-LDA calculation, and dashed curves the LDA. Fundamental energy band gap is given by the difference between the conduction band minimum near  $X$  point and the valence band top at  $\Gamma$  point. Note that the energy gap in SIC-LDA is about two times of that in LDA.

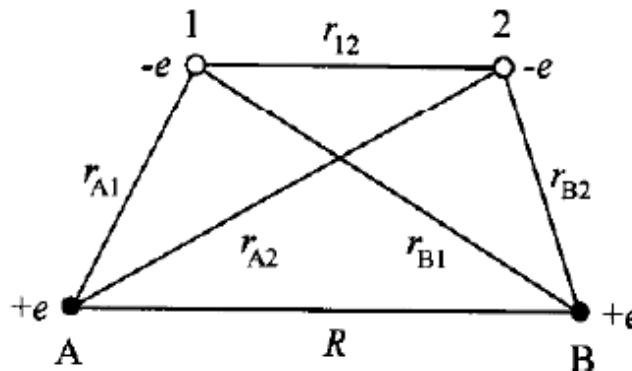
# 原子価結合法と分子軌道法

水素分子を例に:

水素原子核: A, B

電子 : 1, 2

A, Bによる波動関数:  $\phi_A, \phi_B$



**原子価結合法: 共有結合**

$$\psi_{\text{cov}}(1,2) = c_1 \phi_A(1) \phi_B(2) + c_2 \phi_A(2) \phi_B(1)$$

$$\psi_{\text{cov}\pm}(1,2) = 2^{-1/2} [\phi_A(1) \phi_B(2) \pm \phi_A(2) \phi_B(1)]$$

$$E_{\pm} = \frac{H_{11} \pm H_{12}}{1 + S_{12}}$$

**分子軌道法**  $\psi(1,2) = \phi_1 \phi_2$

**一電子軌道:**  $\phi_i(\mathbf{r}) = c_1 \phi_A(\mathbf{r}) + c_2 \phi_B(\mathbf{r})$

$$\psi(1,2) = 2 [\phi_A(1) + \phi_B(1)] [\phi_A(2) + \phi_B(2)]$$

$$= 2 \left[ \underbrace{\phi_A(1) \phi_B(2) + \phi_B(1) \phi_A(2)}_{\text{共有結合}} + \underbrace{\phi_A(1) \phi_A(2) + \phi_B(1) \phi_B(2)}_{\text{イオン結合}} \right]$$

**共有結合**

**イオン結合**

# 配置間相互作用法

## 原子価結合法: 共有結合

$$\psi_{\text{cov}\pm}(1,2) = 2^{-1/2} [\phi_A(1)\phi_B(2) \pm \phi_A(2)\phi_B(1)]$$

問題点: イオン結合が入っていない

## 分子軌道法

$$\begin{aligned} \psi(1,2) &= 2[\phi_A(1) + \phi_B(1)][\phi_A(2) + \phi_B(2)] \\ &= 2[\underbrace{\phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_B(1)\phi_A(2)}_{\text{共有結合}} + \underbrace{\phi_A(1)\phi_A(2) + \phi_B(1)\phi_B(2)}_{\text{イオン結合}}] \end{aligned}$$

問題点:  $A, B$  が無限に離れても

イオン結合の状態が必ず50%含まれる (原子に戻らない)

## 配置間相互作用 (Configuration Interaction: CI法)

$$\psi_{\text{ion}\pm}(1,2) = 2^{-1/2} [\phi_A(1)\phi_A(2) \pm \phi_A(2)\phi_B(1)]$$

$$\psi_{\pm}(1,2) = c_{\text{cov}\pm} \psi_{\text{cov}\pm}(1,2) + c_{\text{ion}\pm} \psi_{\text{ion}\pm}(1,2)$$

# 非局所密度汎関数法へ

## 局所密度汎関数法

- ・バンドギャップを過小評価する
- ・点  $r$  における全密度のみの汎関数  
密度勾配補正

一般化密度勾配法 (GGA: Generalized Gradient Approximation)

Von Weizacker (1935):  $\phi(\mathbf{r}) = (1 + \mathbf{a} \cdot \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$

Thomas-Fermi運動量汎関数への補正

$$T_W = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

Becke(1988)の交換汎関数(Becke88)

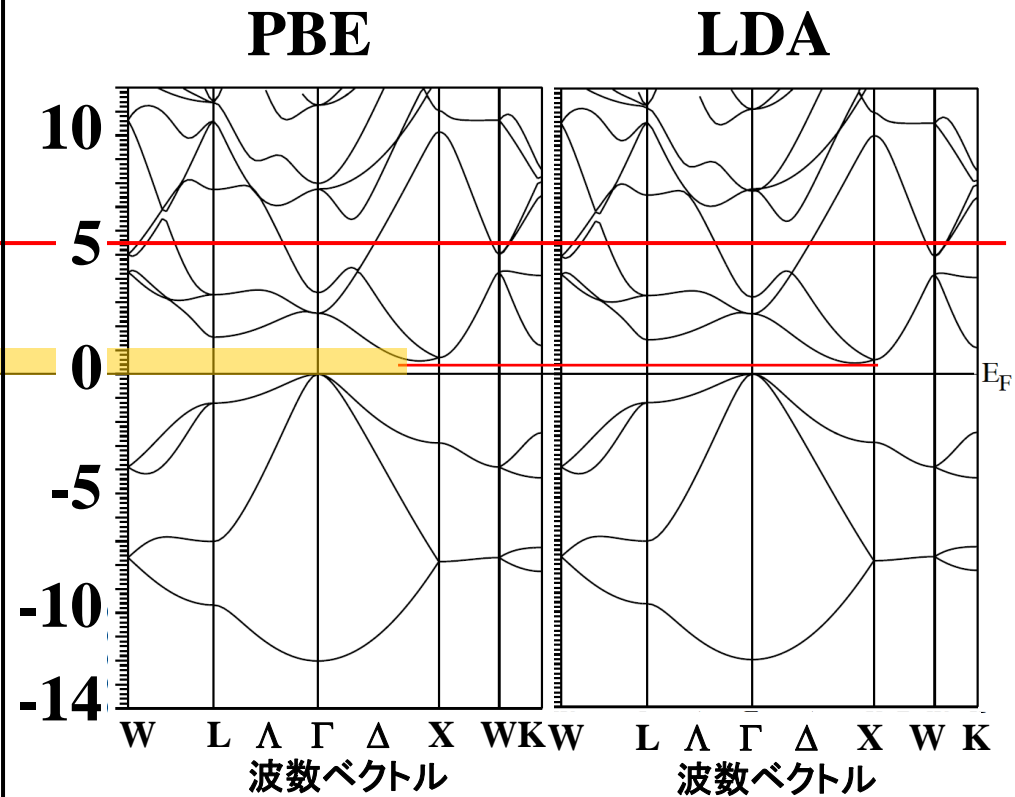
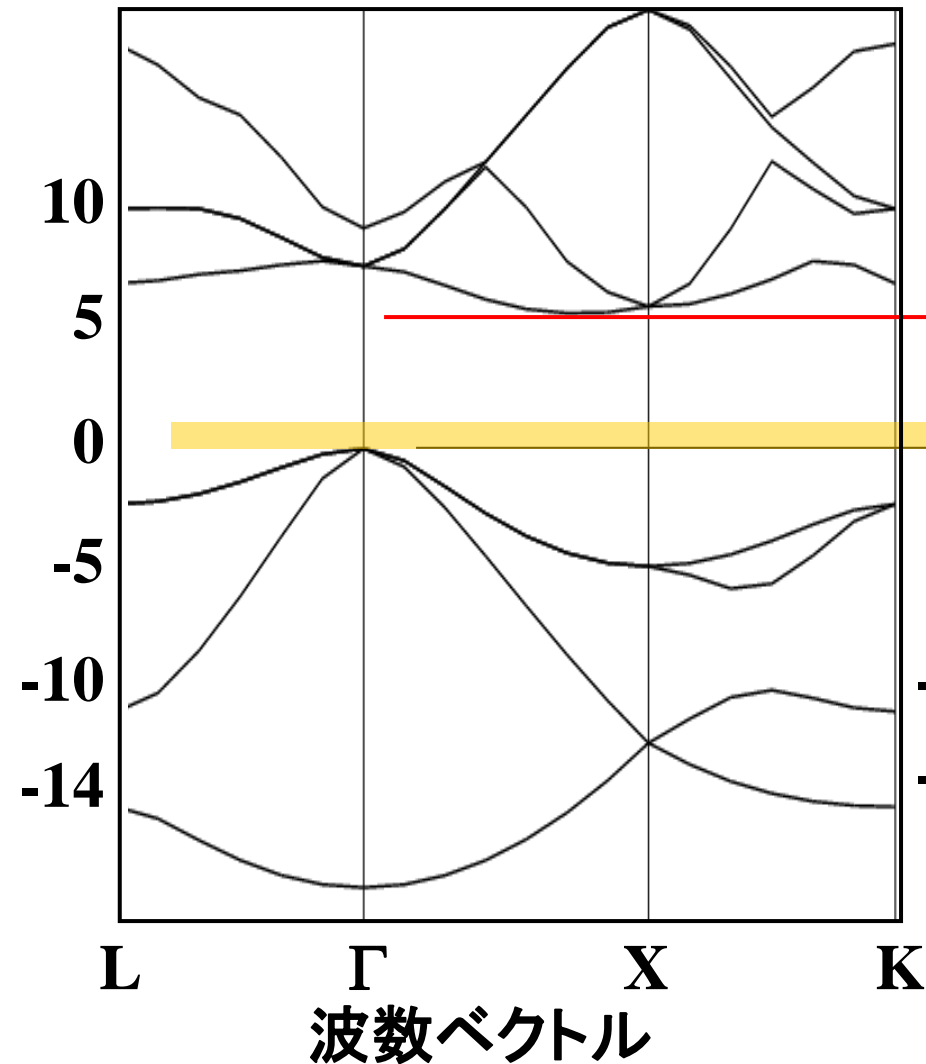
$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} - b \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6bx_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} dv + E_X^{NL}$$

$$x_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}}, \quad b = 0.0042 a.u.$$

# 12. バンドギャップ問題: HF近似とDFT

HF近似 (CRYSTAL06, 3(6)-21G)

DFT (WIEN2k)



# 付録18. 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

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

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

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

**Exact exchange:**

Hartree-Fock 交換相互作用



# 混合汎関数: PBE0, HSE03/06

## PBE0混合汎関数

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

混合パラメータ  $a = 1/4$

## HSE混合汎関数

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

混合パラメータ  $a = 1/4$

遮蔽パラメータ  $\omega \rightarrow 0$ : **PBE0**       $\omega \rightarrow \infty$ : **PBE96 (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 :  $\omega = 0.15$

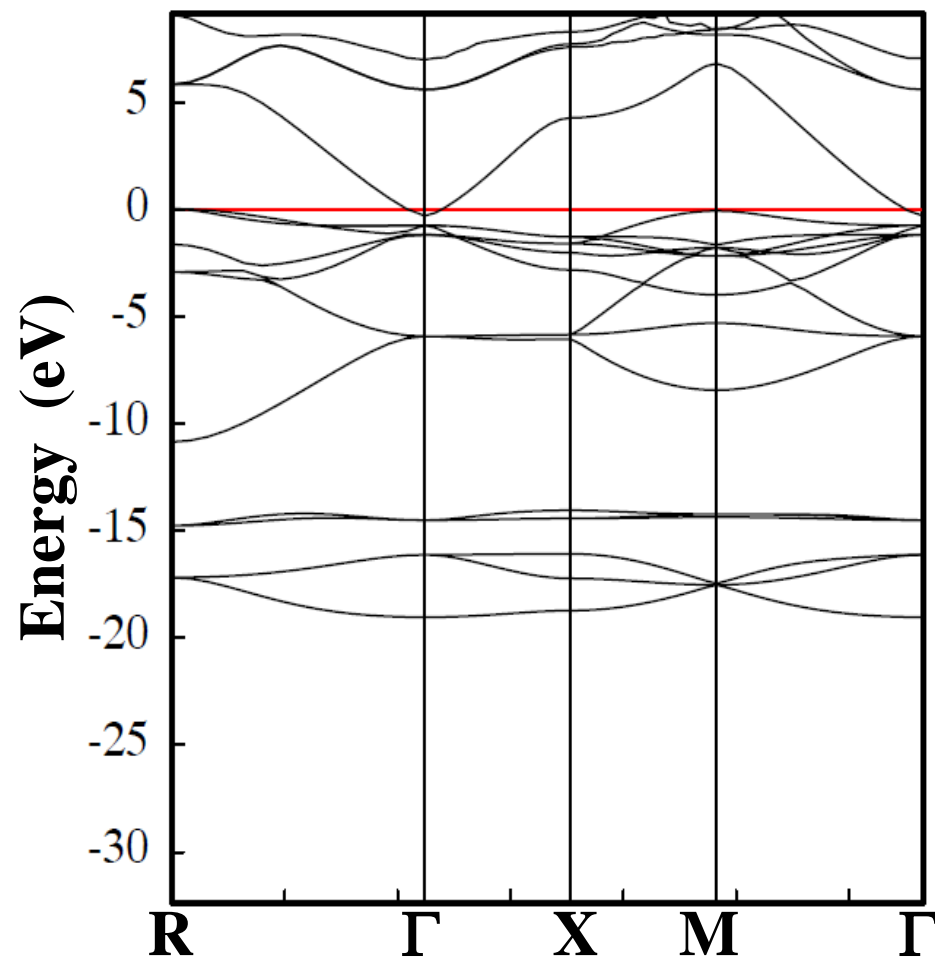
HSE06 (HSE03のERRATA):  $\omega = 0.15/2^{1/2} = 0.106$  (HF part)

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

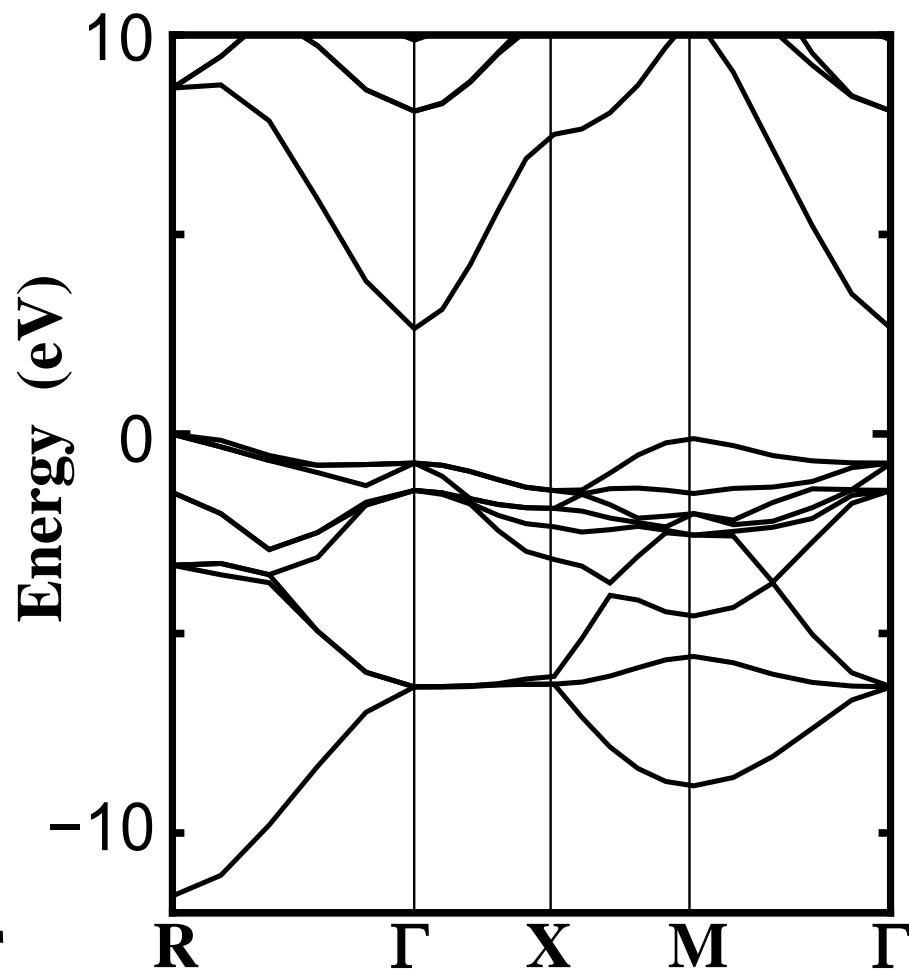
*John P. Perdew, Matthias Ernzerhof and Kieron Burke  
J. Chem. Phys. 105 (1996) 9982  
Jochen Heyd, Gustavo E. Scuseria, Matthias Ernzerhof  
J. Chem. Phys 118 (2003) 8207; 124 (2006) 219906*

# 立方晶SrGeO<sub>3</sub>のバンド構造

GGA (PBE96)



混合汎関数 (PBE0)



バンドギャップが負になってしまう

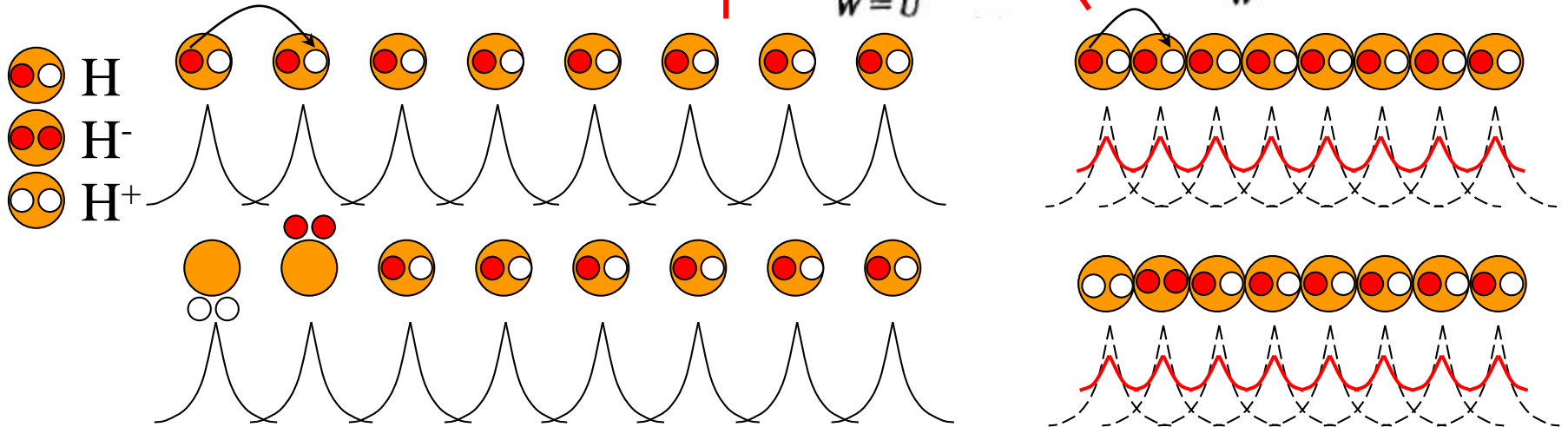
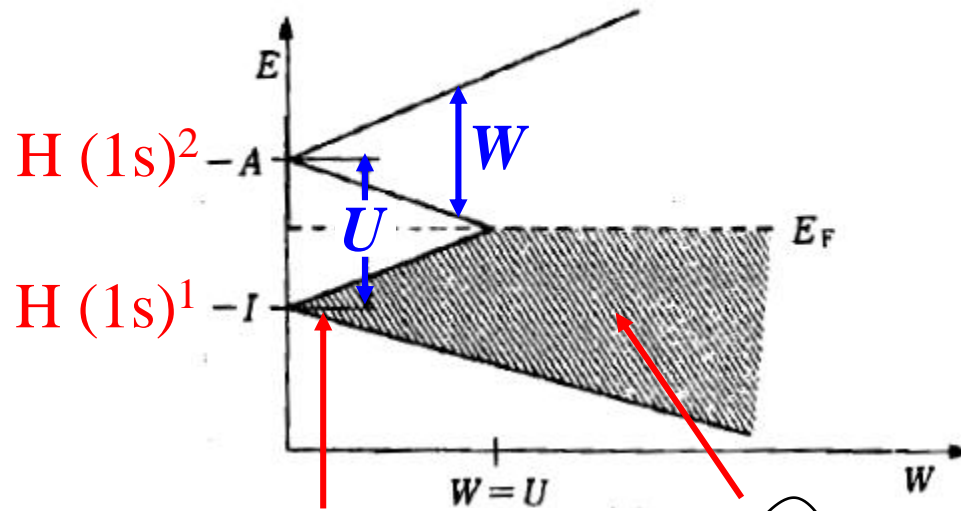
実測値  $E_g \sim 2.7$  eV

## 付録4. 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」。

# 静電反発エネルギー $U$ とバンド幅 $W$

Cox, 「個体の電子構造と化学」



**電子伝導の条件:  $W > U$**

# f電子系のPES, IPES

Cox, 「個体の電子構造と化学」

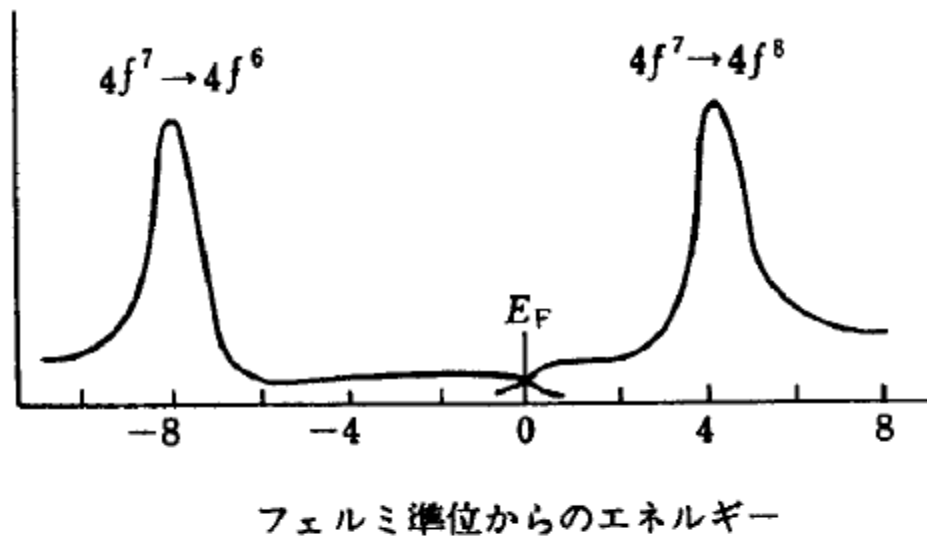


図5.3 金属ガドリニウムの光電子スペクトル ( $E < E_F$ ) と逆光電子スペクトル ( $E > E_F$ )。各方法で測定された4f配置を示してある。

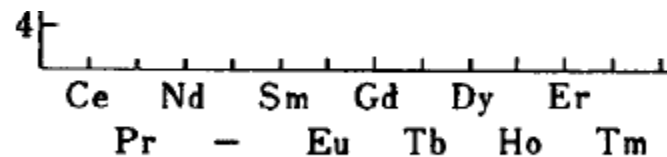
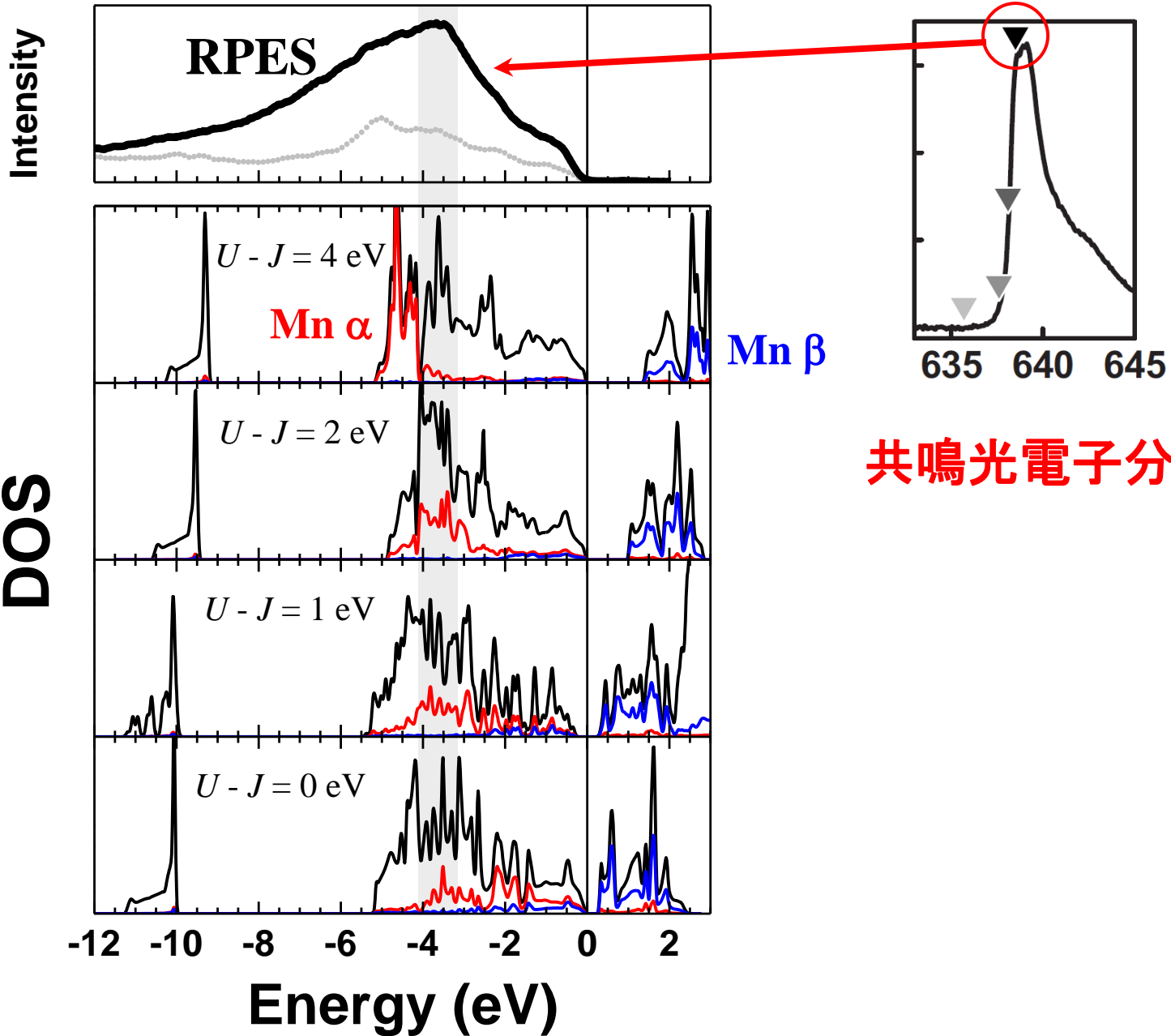


図5.4 ランタノイド金属について測定されたハバードの  $U$  の値。

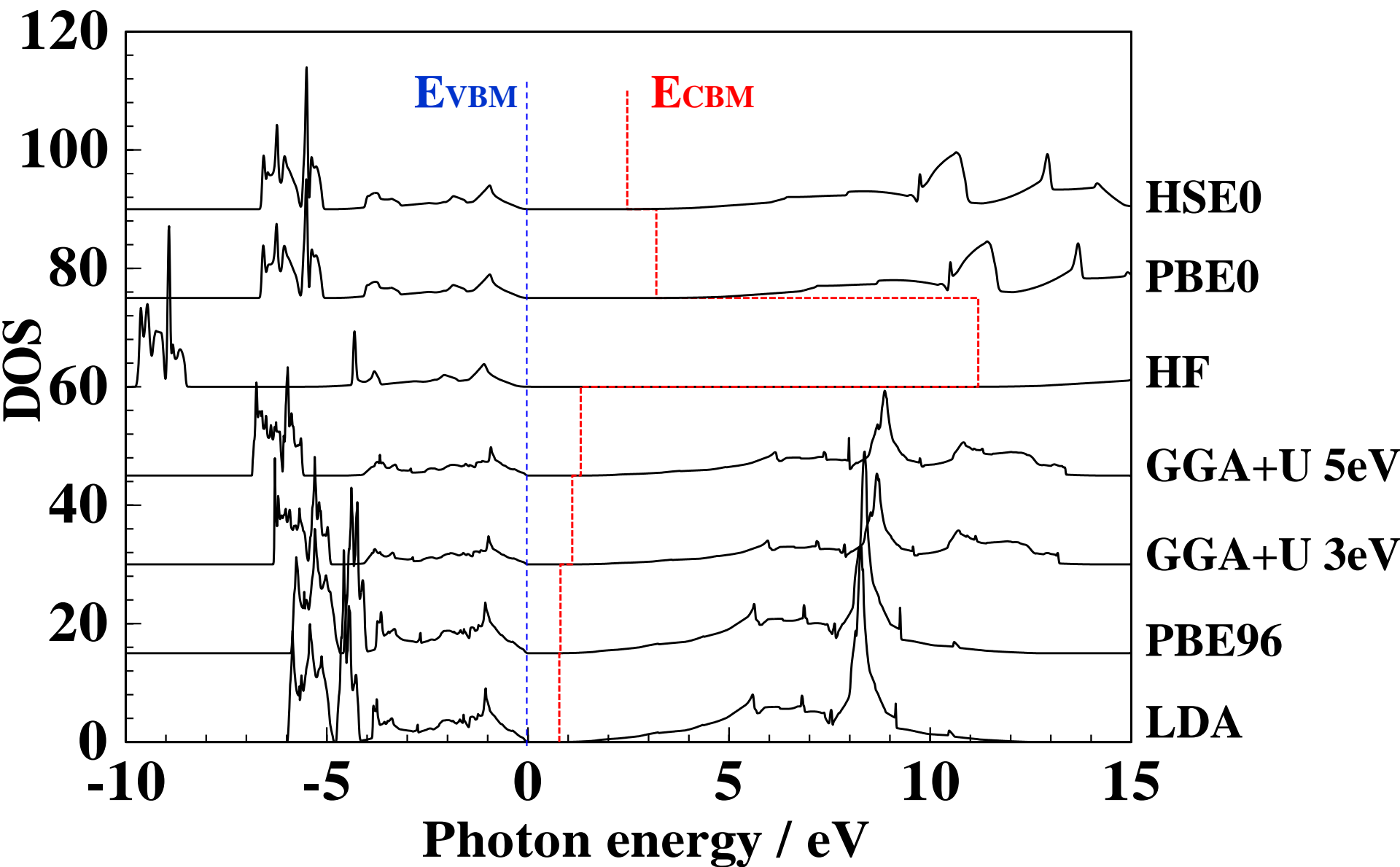
# +U近似: LaOMnP, AFM, $U-J = 0-4$ eV



共鳴光電子分光

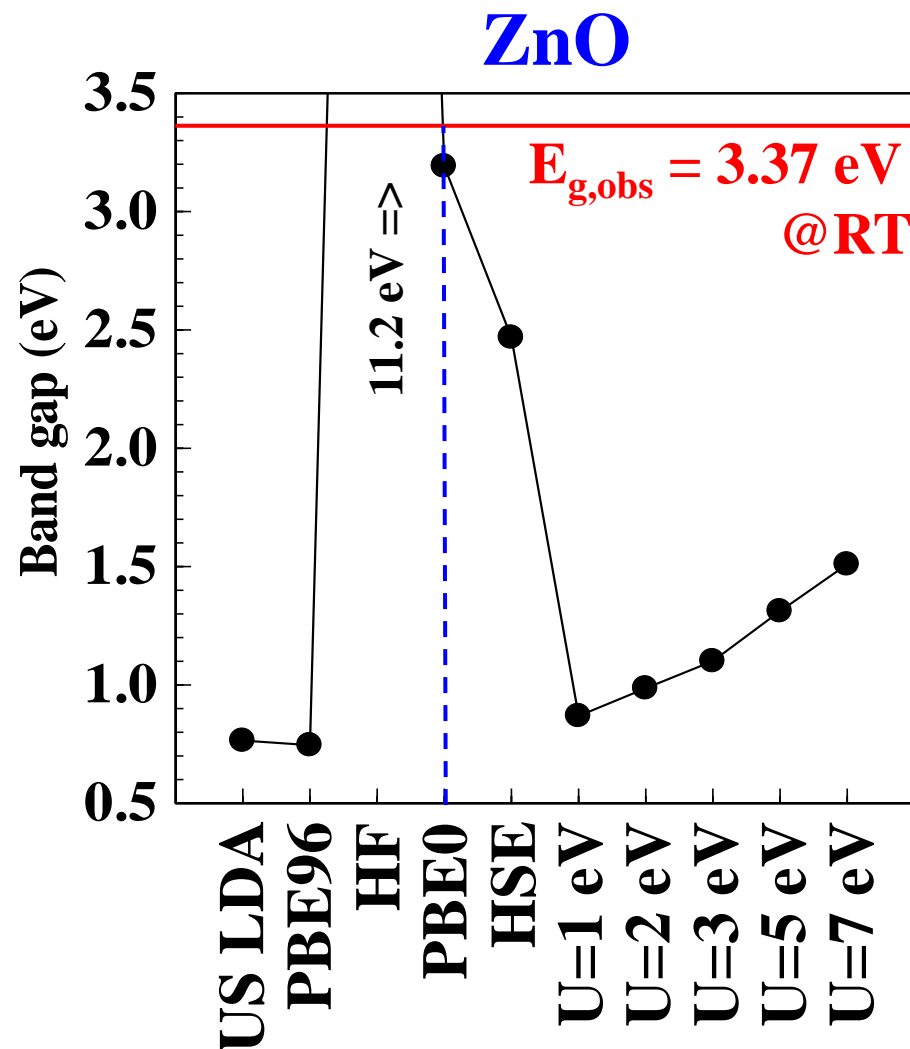
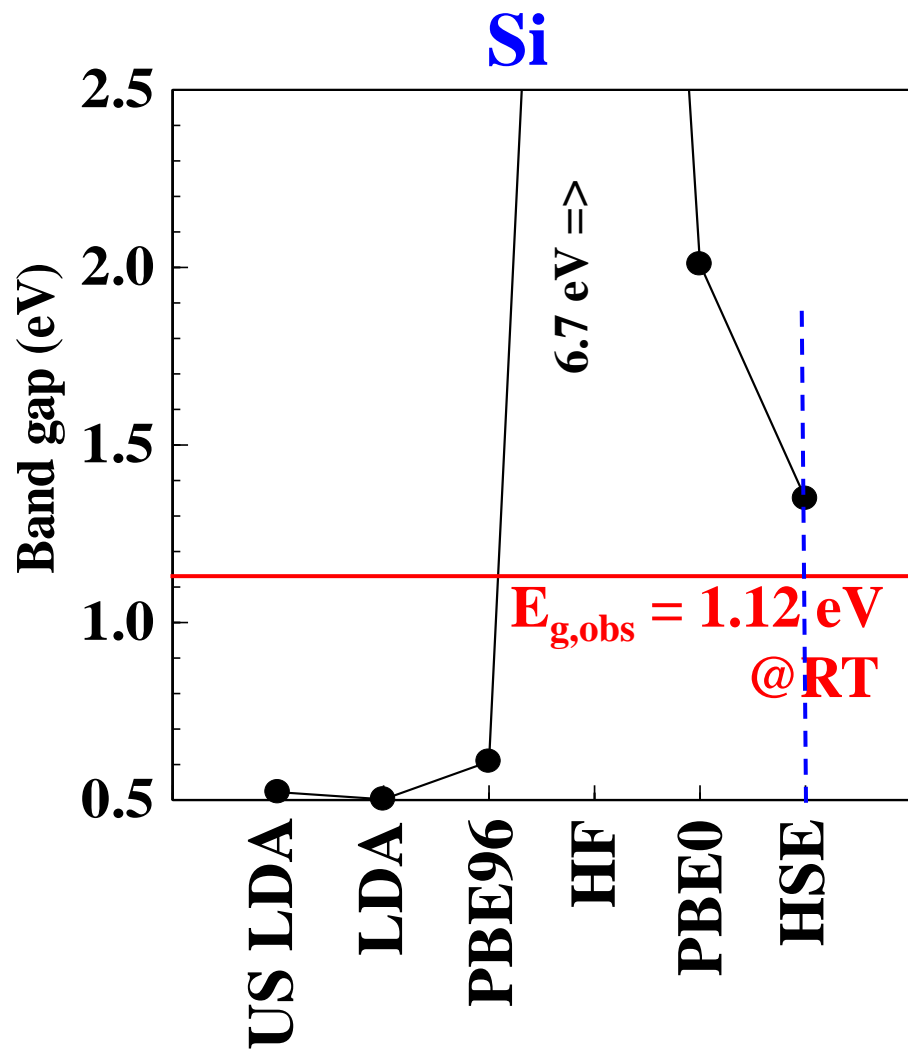
## 12. 図8 汎関数, Uの効果: ZnO

VASP



## 図8 汎関数とバンドギャップの計算値

VASP





# p.146 図10 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 –

シーエムシー出版

大場史康、第4章 半導体の物性シミュレーション

*M. Marsman et al, J. Phys.:Condens. Matter, 20, 064201 (2008)*

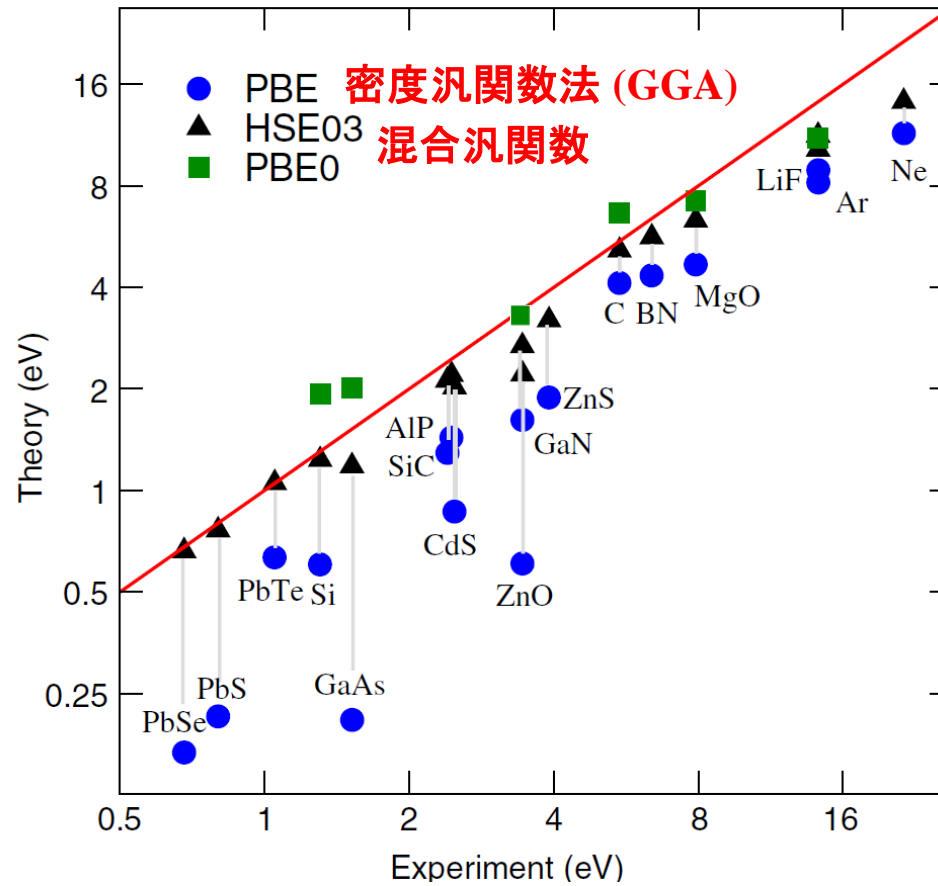
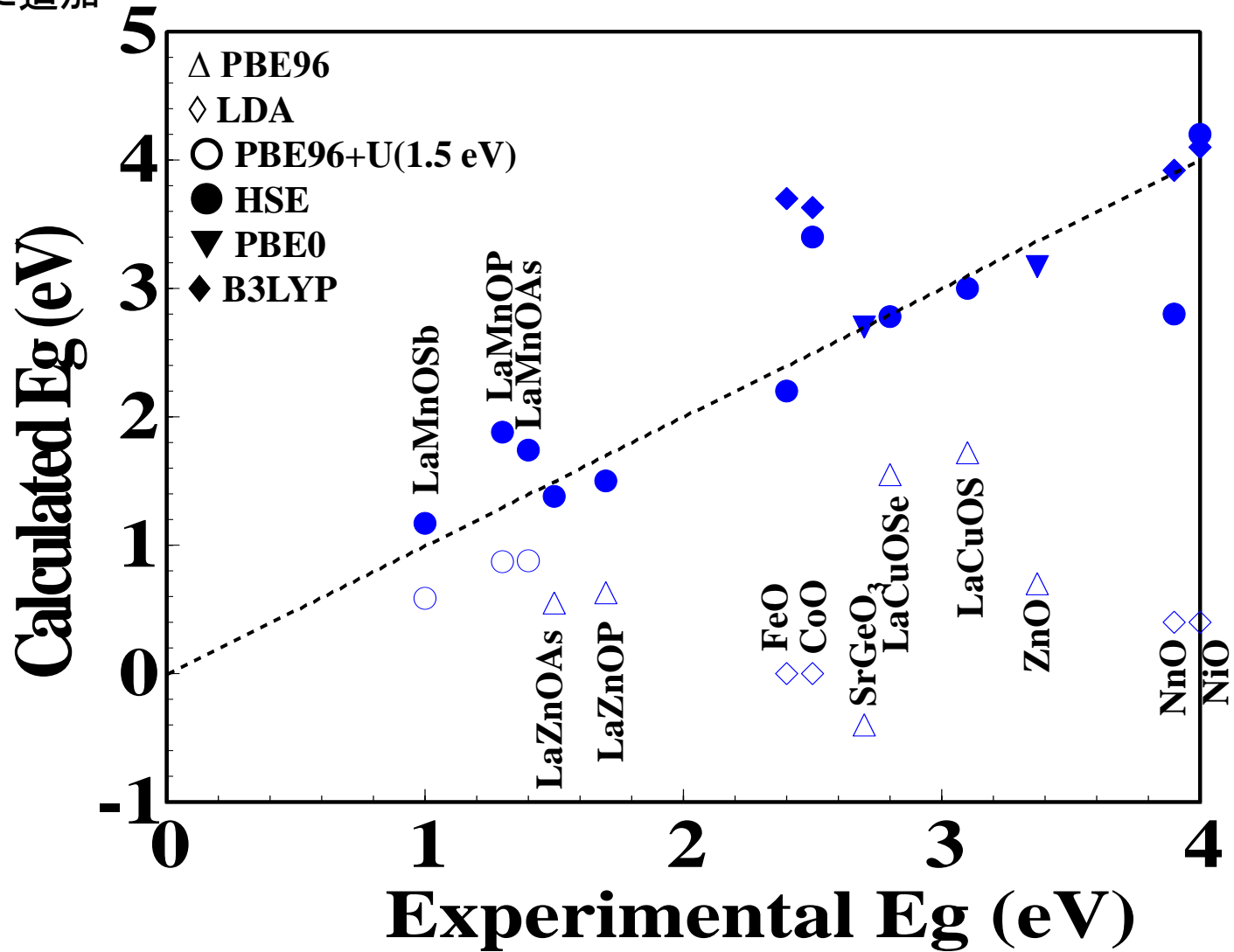


図1 様々な近似により計算された半導体および絶縁体のバンドギャップ<sup>21)</sup>。実験値との対応を明確にするため、横軸を実験値、縦軸を計算値としてプロットしている。

# 半導体のバンドギャップの計算値

M. Marsman et al, J. Phys.:Condens. Matter, **20**, 064201 (2008)

の結果に追加



## バンドギャップの計算 – beyond DFT –

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

## バンド計算の場合

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

# 図9 Jacob's ladderによる 汎関数の階層的構造

+ 非占有状態	<b>GW 近似</b> 一般化乱雑位相近似 ( <b>RPA</b> )
+ 占有状態	HF <b>Exact Exchange</b> <b>混合汎関数法</b>
+ $\tau = (-\hbar^2 / 2m)\nabla^2\phi(\mathbf{r}), \nabla^2\rho(\mathbf{r})$	<b>meta-GGA</b>
+ $\nabla\rho(\mathbf{r})$	<b>GGA</b>
$\rho(\mathbf{r})$	<b>LDA</b>

# DFTがうまく使えない例

## 1. バンドギャップ問題

Scissor operator (平行移動)

混合汎関数法

GW近似、時間依存DFT etc

## 2. 強い電子相関系 ( $d$ 電子、 $f$ 電子)

+U 近似

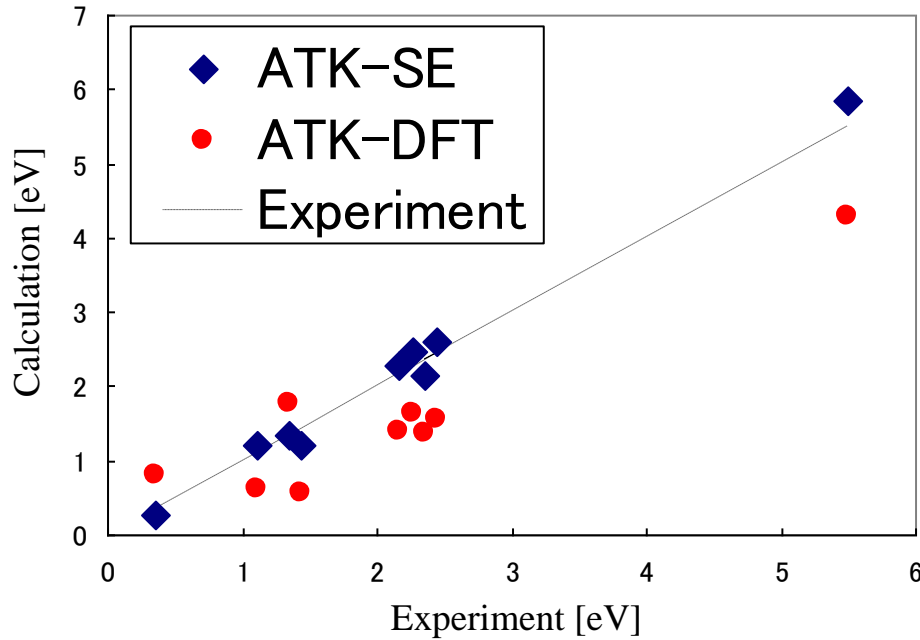
## 3. 分子間力 (van der Waals力)

vdw-DF

## 4. 強誘電体

CW汎関数、混合汎関数等で  
改善されることもあるが...

# 半経験法(ATK-SE)による 高精度バンドギャップ計算



	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
AIP	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。

# 強誘電体の安定構造: 空間群の制約を外す

空間群を指定し、Symmetryを保持したまま構造緩和させても、別の空間群の安定構造にはたどり着かない  
=> 意図的に初期構造の対称性を落とす

立方晶  $\text{BaTiO}_3$

空間群  $\text{Pm-3m}$  (#221)

$$a = b = c = 4.0577$$

$$(x,y,z)(\text{Ba}) = (0, 0, 0)$$

$$(x,y,z)(\text{Ti}) = (0.5, 0.5, 0.5)$$

$$(x,y,z)(\text{O}) = (0.5, 0.5, 0)$$

空間群  $\text{Pm-3m}$  により、以下が自動生成される

$$(x,y,z)(\text{O}) = (0.5, 0.0, 0.5)$$

$$(x,y,z)(\text{O}) = (0, 0.5, 0.5)$$



三斜晶に落としてみる

(極端に変えると発散する。差が小さいと元に戻るだけ)

$$a = 4.0 \quad b = 4.1 \quad c = 4.15 \quad \alpha = 89 \quad \beta = 91 \quad \gamma = 92$$

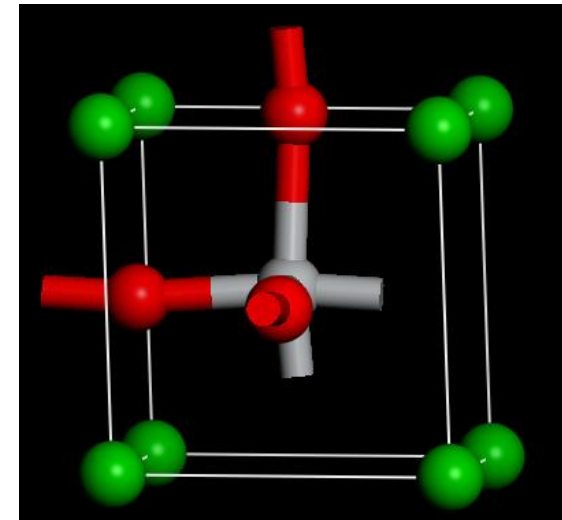
$$(x,y,z)(\text{Ba}) = (0, 0, 0)$$

$$(x,y,z)(\text{Ti}) = (0.48, 0.51, 0.5)$$

$$(x,y,z)(\text{O}) = (0.51, 0.48, 0)$$

$$(x,y,z)(\text{O}) = (0.51, 0.01, 0.48)$$

$$(x,y,z)(\text{O}) = (0.03, 0.48, 0.51)$$



# 収束結果はどうなった？

カッコ内は、ultrafine精度での計算結果

a = 4.037738 (4.149)      alpha = 89.612 (89.82)  
b = 4.037738 (4.082)      beta = 89.612 (90.25)  
c = 4.147995 (3.995)      gamma = 89.795 (90.50)  
O -0.020412 (0.0320) -0.513826 (0.4921) 0.487644 (0.4955)  
O -0.513826 (0.5147) -0.020412 (-0.0241) 0.487644 (0.4915)  
O 0.491221 (0.5177) -0.508779 (0.4844) -0.027931 (0.4955)  
Ti 0.515868 (0.4732) -0.484132 (0.5221) 0.530786 (0.5119)  
Ba 0.002149 (-0.0076) 0.002149 (0.0055) 0.011856 (0.0027)  
E<sub>tot</sub> = -3621.836476 (-3621.836231763) eV

・ 格子定数は正方晶に近い。

軸角の誤差 0.4° は計算誤差か？

x, y 座標のぶれ 0.02 は計算誤差か？

⇒ 収束判定条件を厳しくしても、立方晶、正方晶、  
菱面体晶のいずれにも収束しない

⇒ 別のアルゴリズムで確認する

(CASTEPでは実装されていないので確認不可

[damped MDはfixed cell relaxationのみ)

立方晶、正方晶、菱面体晶の対称性の制約を入れて  
構造緩和させ、全エネルギーを比較する



# BaTiO<sub>3</sub> の構造緩和計算

VASP PAW PBE96

## 立方晶BaTiO<sub>3</sub> (Pm-3m) の収束結果

$$a = b = c = 4.03802$$

$$E_{\text{tot}} = -39.61506744 \text{ eV}$$

## 正方晶BaTiO<sub>3</sub> (P4mm) の収束結果

$$a = b = 4.0199 \quad c = 4.15024$$

$$\text{Ba}(z) = 0.07189 \quad \text{Ti}(z) = 0.525723 \quad \text{O1}(z) = 0.973849 \quad \text{O2}(z) = 0.489619$$

$$E_{\text{tot}} = -39.65240202 \text{ eV}$$

## 菱面体晶BaTiO<sub>3</sub> (R3m) の収束結果

$$a = b = c = 4.07277 \quad \alpha = \beta = \gamma = 89.7908$$

$$\text{Ba}(x) = 0.01139 \quad \text{Ti}(x) = 0.497048 \quad \text{O1}(x,y,z) = (0.524850, 0.524850, 0.33862)$$

$$E_{\text{tot}} = -39.66522574 \text{ eV}$$

## 六方晶BaTiO<sub>3</sub> (P63mm, Z = 6) の収束結果

$$a = b = 5.79593 \quad c = 14.1076$$

$$E_{\text{tot}} = -237.93001368 \text{ (-39.655/BaTiO}_3\text{) eV}$$

## 斜方晶BaTiO<sub>3</sub> (Amm2, Z = 2) の収束結果

$$a = 7.4831 \quad b = 5.30039 \quad c = 5.30366$$

$$E_{\text{tot}} = -68.97416876 \text{ (-34.487/BaTiO}_3\text{) eV}$$

## 三斜晶BaTiO<sub>3</sub> (P1, Z = 1) の収束結果

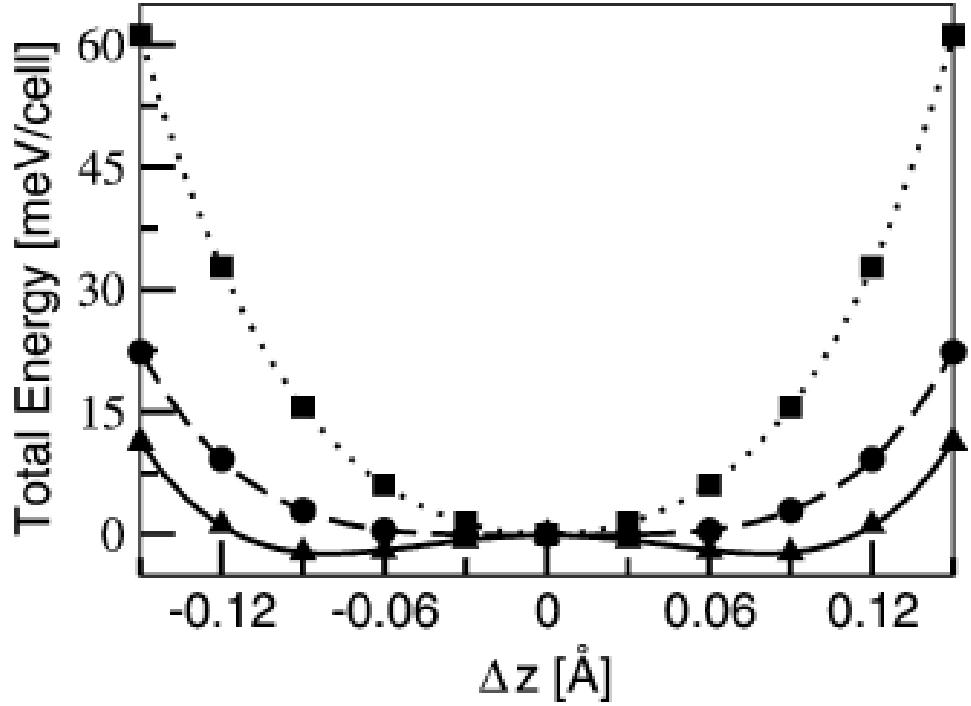
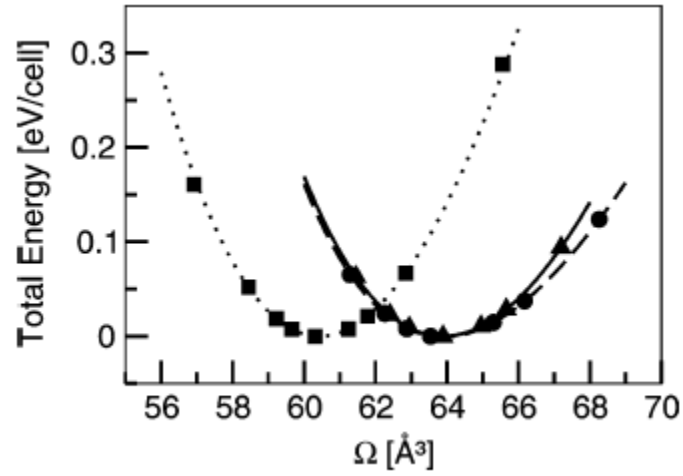
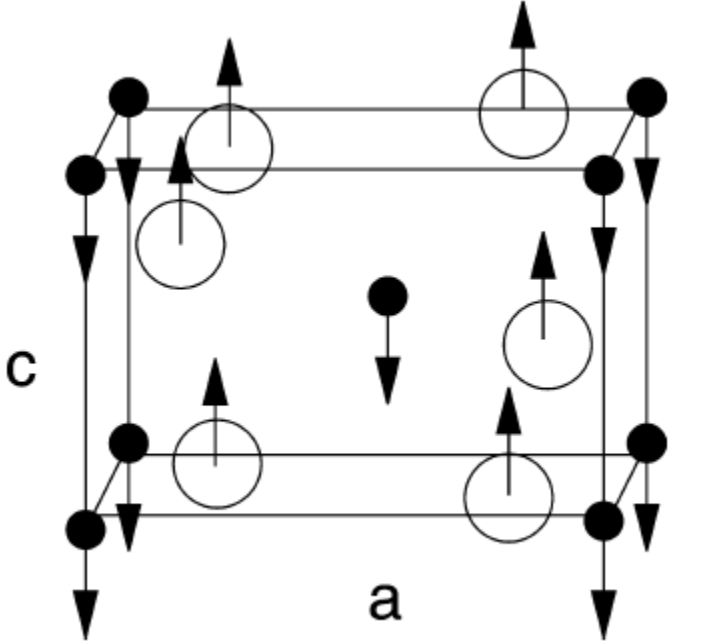
$$a = 3.99885 \quad b = 4.007 \quad c = 4.21856 \quad \alpha = 90.1598 \quad \beta = 89.9973 \quad \gamma = 89.6295$$

$$E_{\text{tot}} = -39.65689258 \text{ eV}$$

**全エネルギー: 立方晶 > 正方晶 > 六方晶 > 三斜晶 > 菱面体晶**

# Lattice dynamics of TiO<sub>2</sub> rutile: influence of gradient corrections in density functional calculations

B. Montanari, N.M. Harrison, Chem. Phys. Lett. **364**, 528 (2002)



# 半導体の欠陥計算

# 欠陥を含む構造の計算: $\text{Si}_{63} (V_{\text{Si}})$

Si-Si結合距離: 完全結晶 0.3860 nm  $V_{\text{Si}}$  0.3523 nm VASP

Si-Si共有結合のため、 $V_{\text{Si}}$  があると格子が縮む

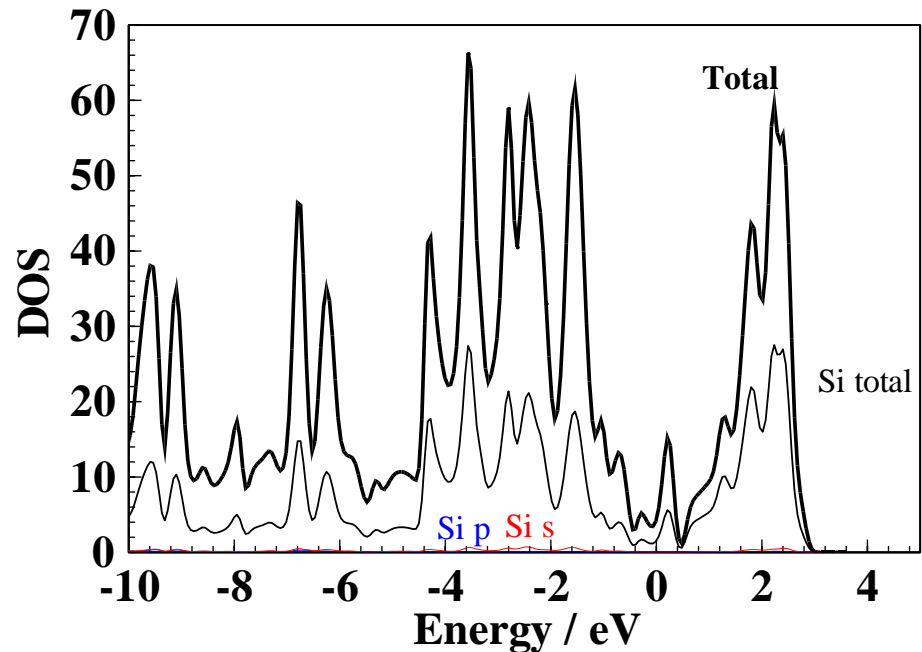
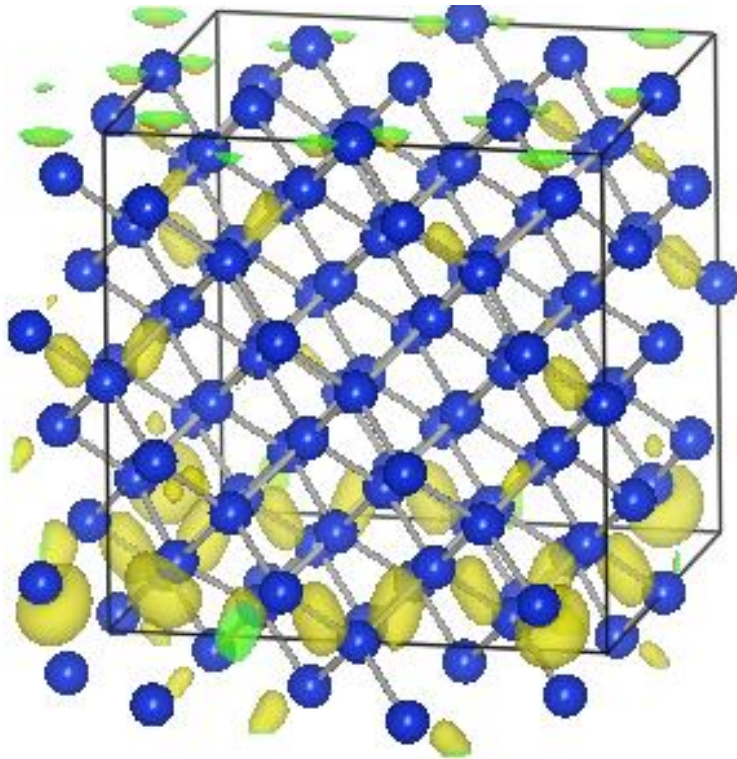
Si-Si結合解離エネルギー:

$$(E(\text{Si}_{63}) + E(\text{Si}) - E(\text{Si}_{64})) / 4 = 2.17611 \text{ eV/bond} = 210 \text{ kJ/mol}$$

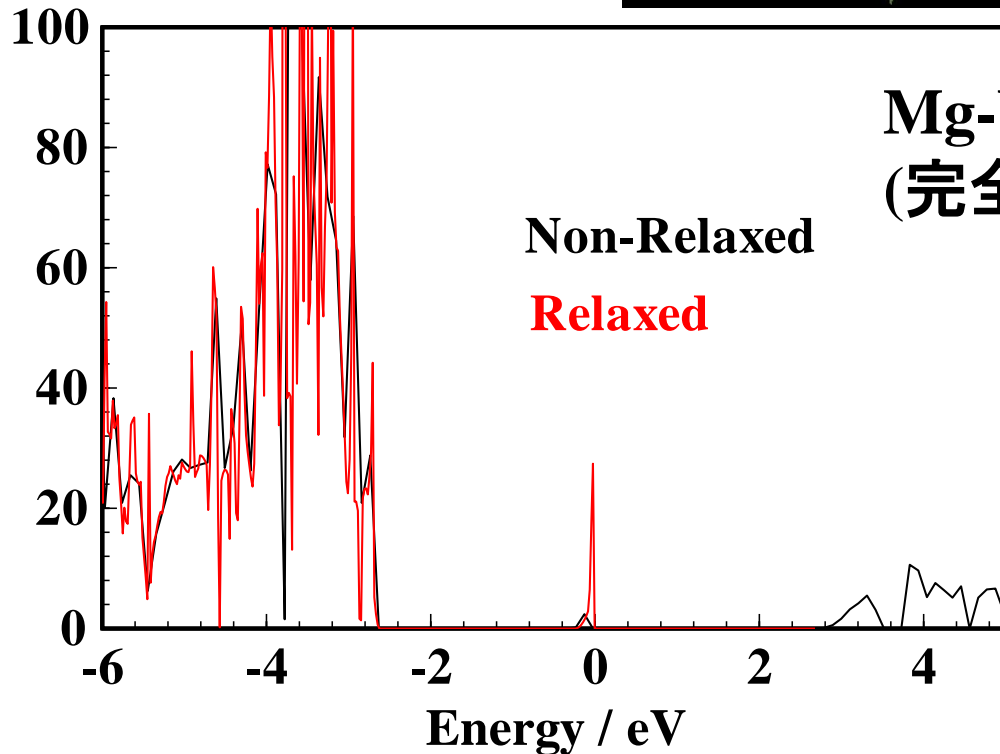
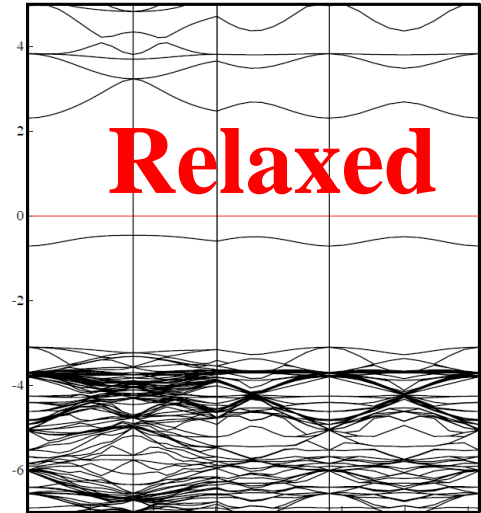
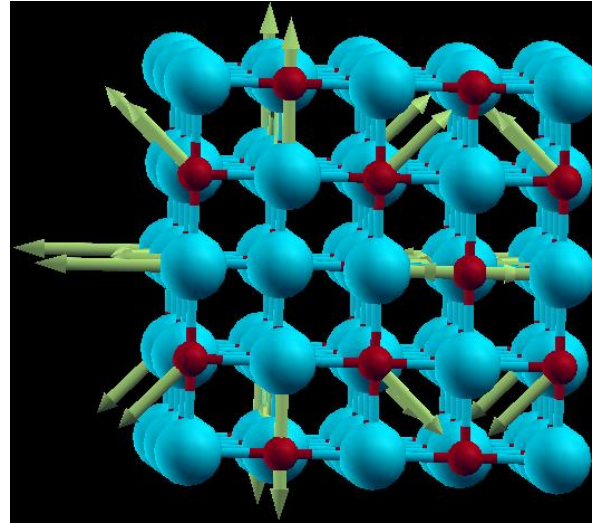
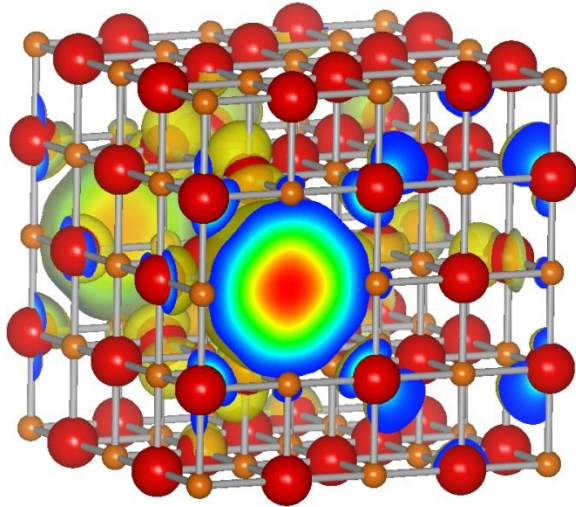
(文献値: 224 kJ/mol (化学便覧基礎編II))

Si欠陥形成エネルギー:

$$E(\text{Si}_{63}) + E(\text{Si}) - E(\text{Si}_{64}) = 8.70444 \text{ eV/bond} = 840 \text{ kJ/mol}$$



# MgOの色中心と構造緩和

 $\text{Mg}_{32}\text{O}_{31}$ 


Mg-Vo-Mg = 0.421631nm

(完全結晶:

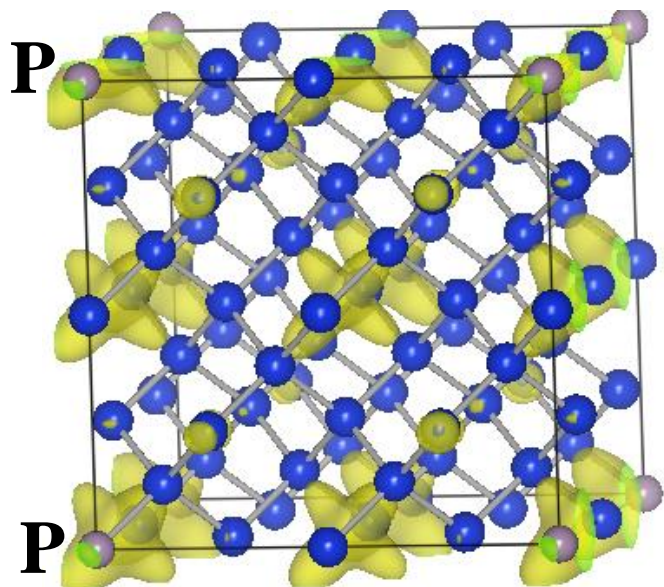
a=0.84012nm = 0.4201 nm x 2)

イオン結晶の欠陥:  
静電引力がなくなるため  
格子が広がる

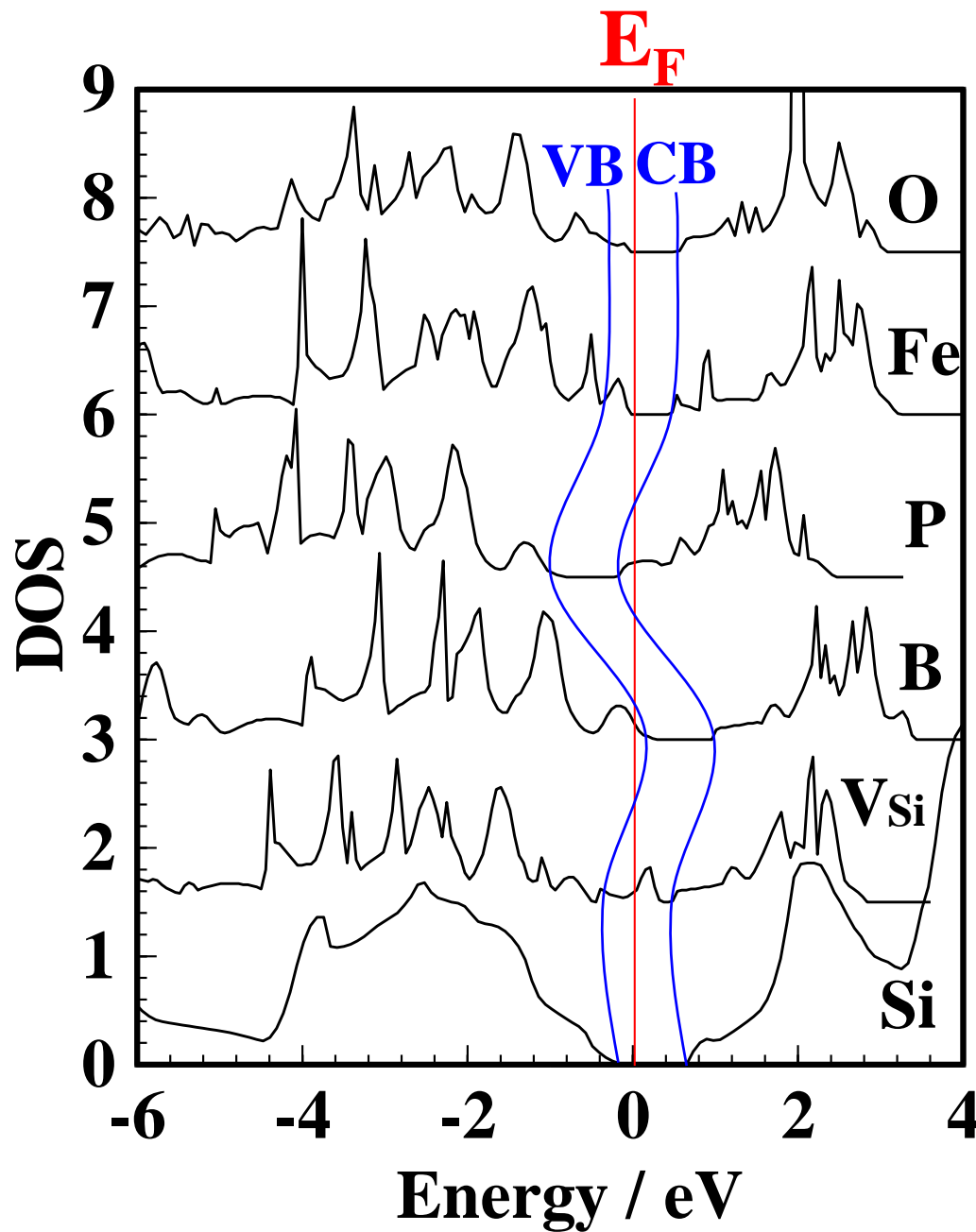
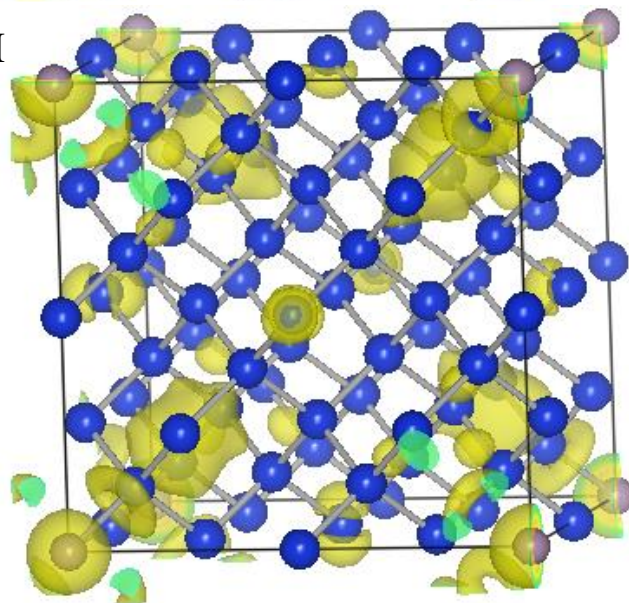
# ドーピング: Si:P

VASP, PBE

$$E = E_{\text{CBM}} + 0.18 \text{ eV}$$



$$E = E_{\text{CBM}}$$

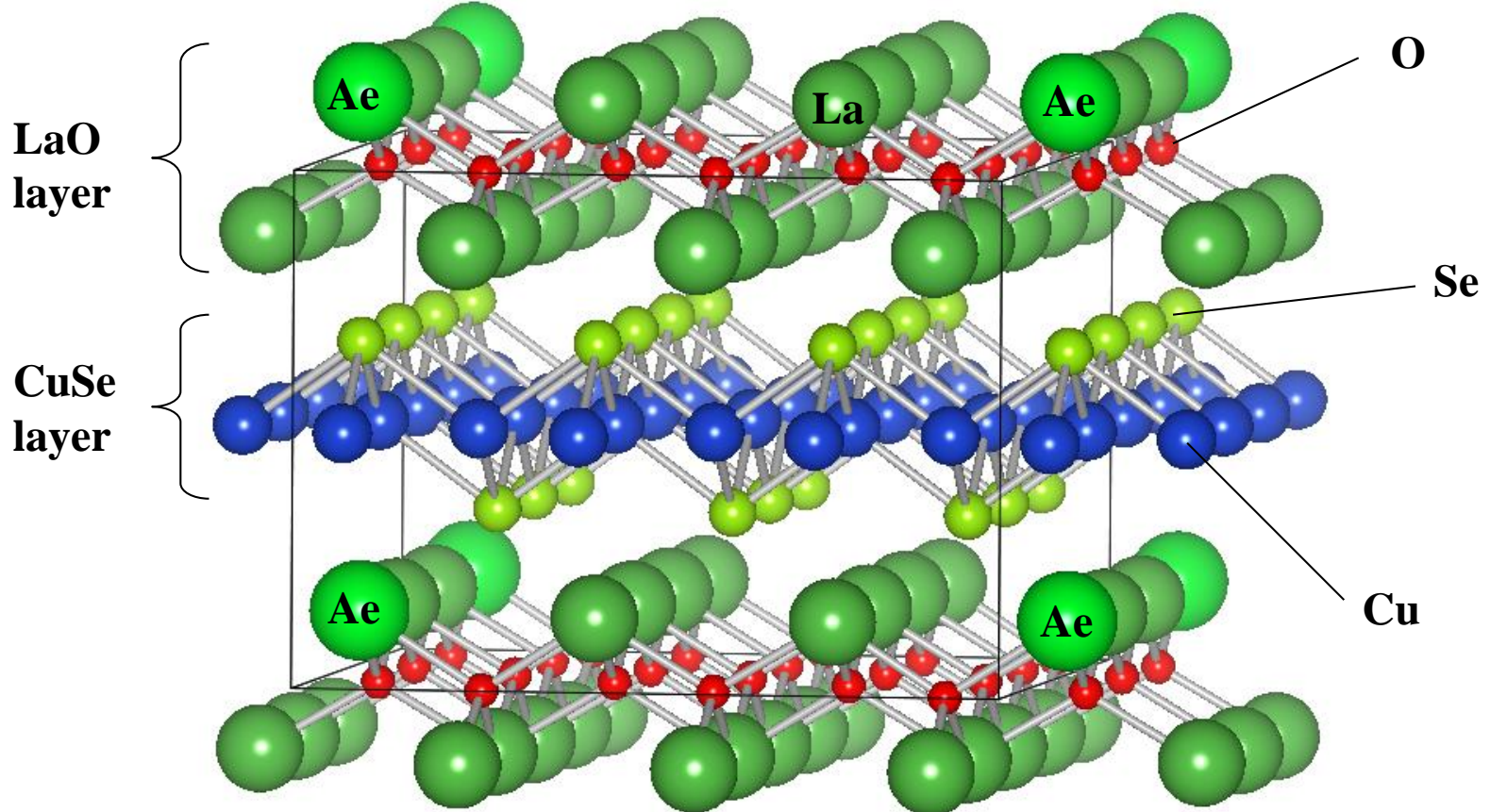


# 欠陥を含む構造の計算

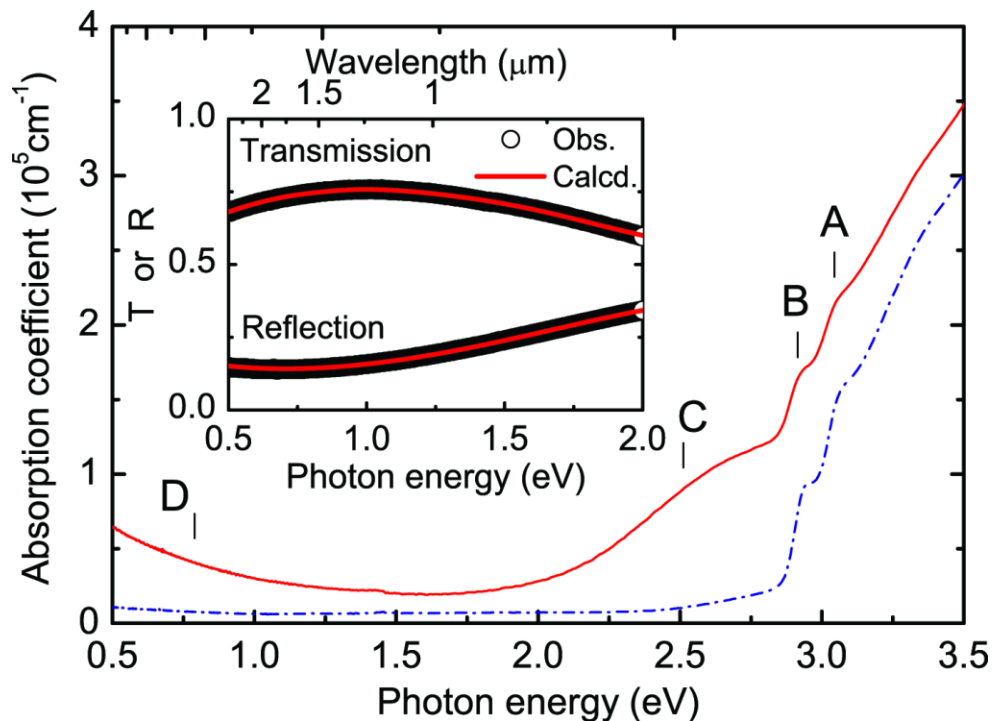
## 3×3×1 超格子モデル

● Ae (Mg, Ca, Sr)ドープモデル

● 空孔 ( $V_{Cu}$ ,  $V_{Se}$ ,  $V_{La}$ ,  $V_O$ ,  $V_{Cu+V_{Se}}$ , etc.) モデル



# 自由電子吸收: LaCuOSe:Mg

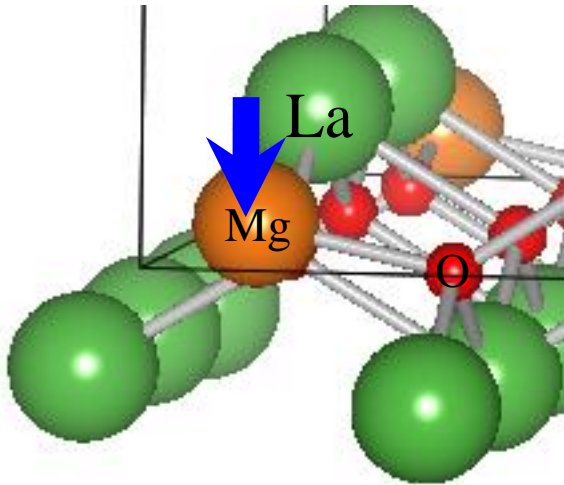


	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	有効質量 ( $m_e$ )	緩和時間 ( $10^{-15} \text{ s}$ )	$E_g$ (eV)
InGaO <sub>3</sub> (ZnO) <sub>5</sub>	$\mu_e=16$	$m_e=0.32$	3.0	
<b>LaCuOSe:Mg</b>	<b><math>\mu_h=3.4</math></b>	<b><math>m_h=1.6</math></b>	4.2	2.7
C12A7:e <sup>-</sup>	$\mu_e=5.2$	$m_e=0.82$	2.4	7
Cu <sub>1.7</sub> Se	$\mu_h=5.3$	$m_h=1.0$	3.0	2
a-2CdO·GeO <sub>2</sub>	$\mu_e=12$	$m_e=0.33$	2.3	3.4
a-2CdO·PbO <sub>2</sub>	$\mu_e=10$	$m_e=0.30$	1.7	1.8
a-InGaO <sub>3</sub> (ZnO) <sub>m</sub>	$\mu_e=13\sim 21$	$m_e=0.34\sim 0.36$ ( $m=1$ )	2.5	3.0 ~2.85
a-Zn <sub>0.35</sub> In <sub>0.35</sub> Sn <sub>0.3</sub> O <sub>x</sub>	$\mu_e=10$	$m_e=0.53$	3.9	3.3

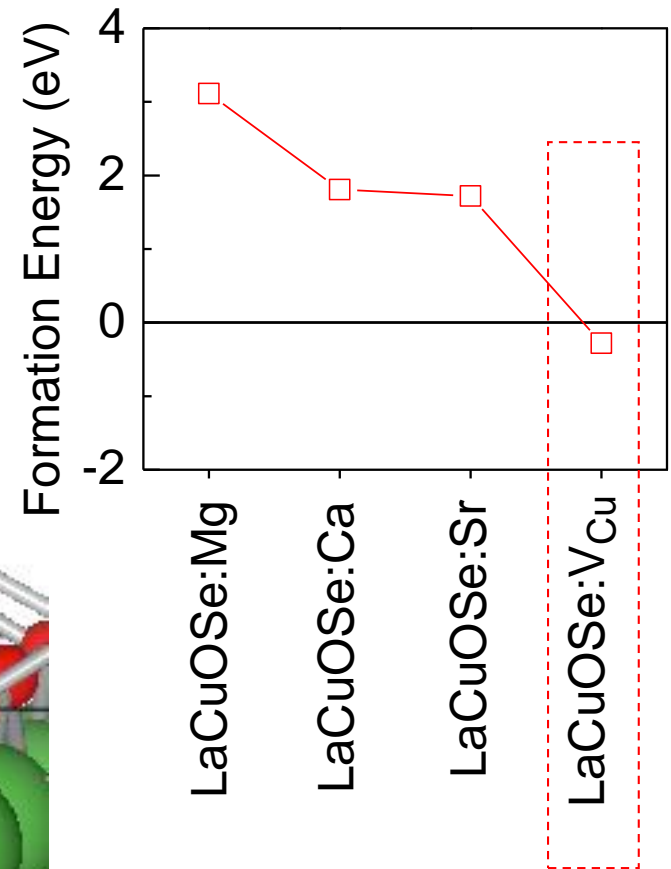
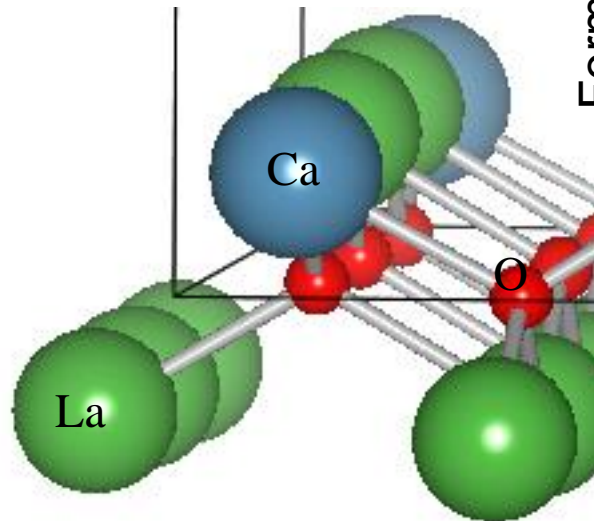
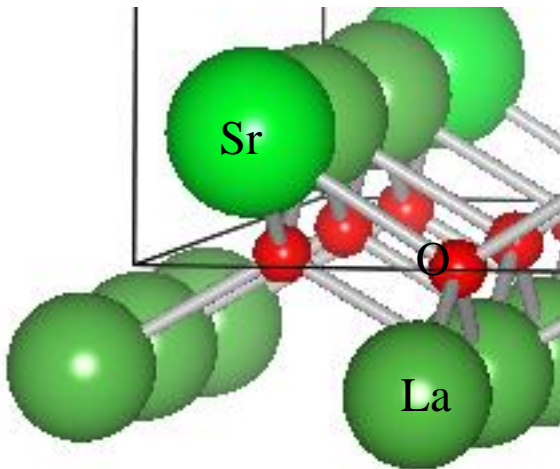


# LaCuOSe中のドーパントの生成エネルギー

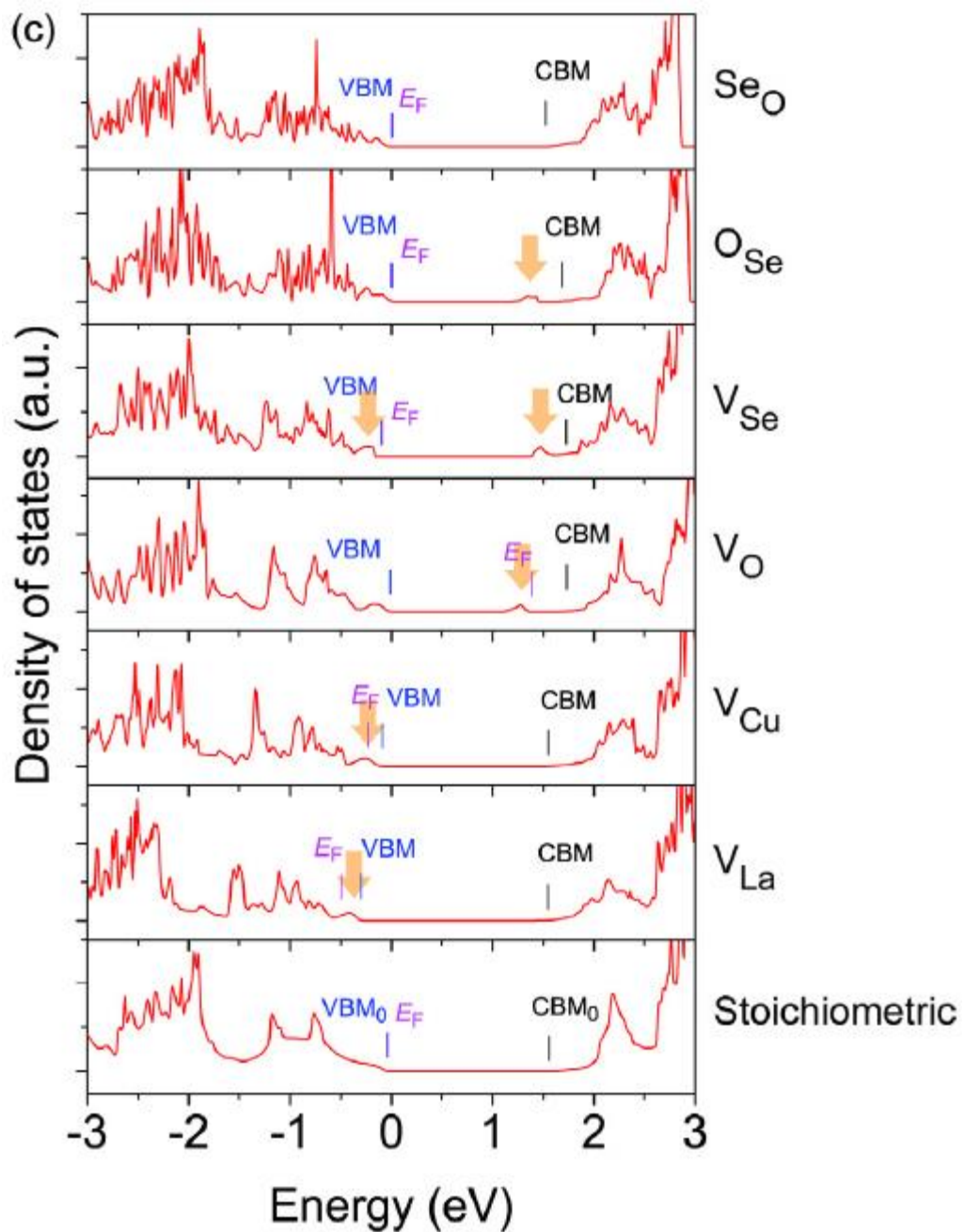
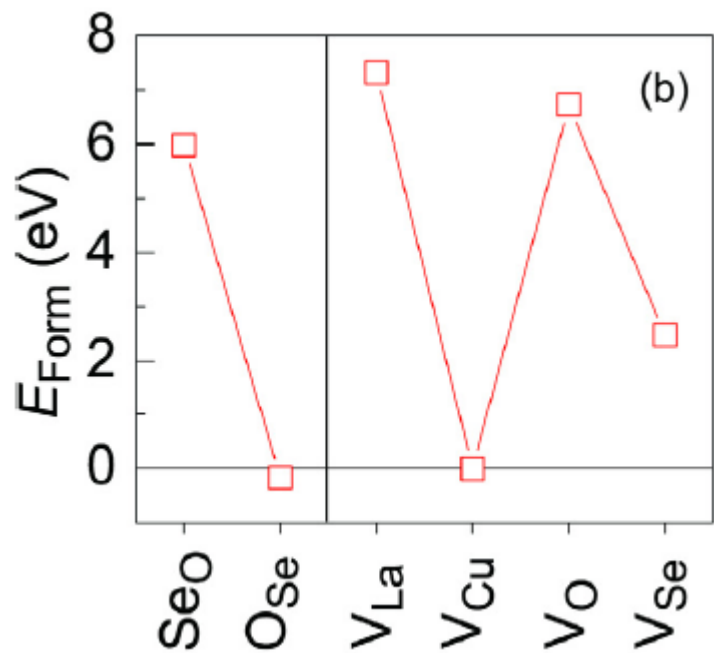
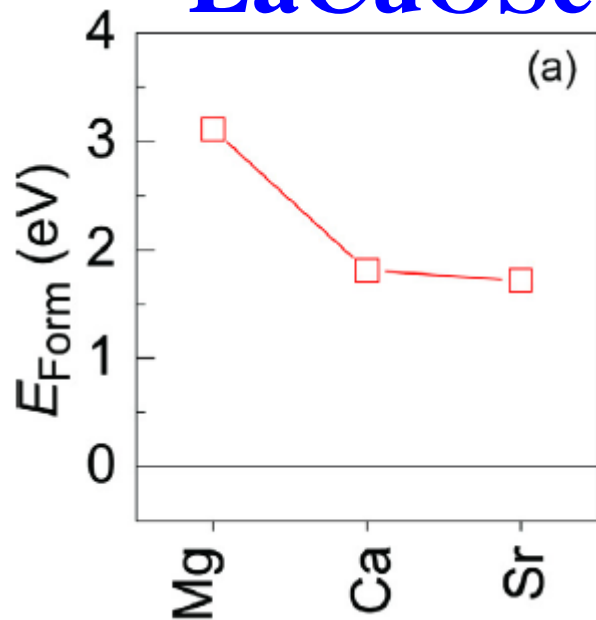
(La<sub>3</sub>Ae<sub>1</sub>)O四面体



Mg: La位置より大きく変位  
Cu欠陥 (V<sub>Cu</sub>) がもっともできやすい

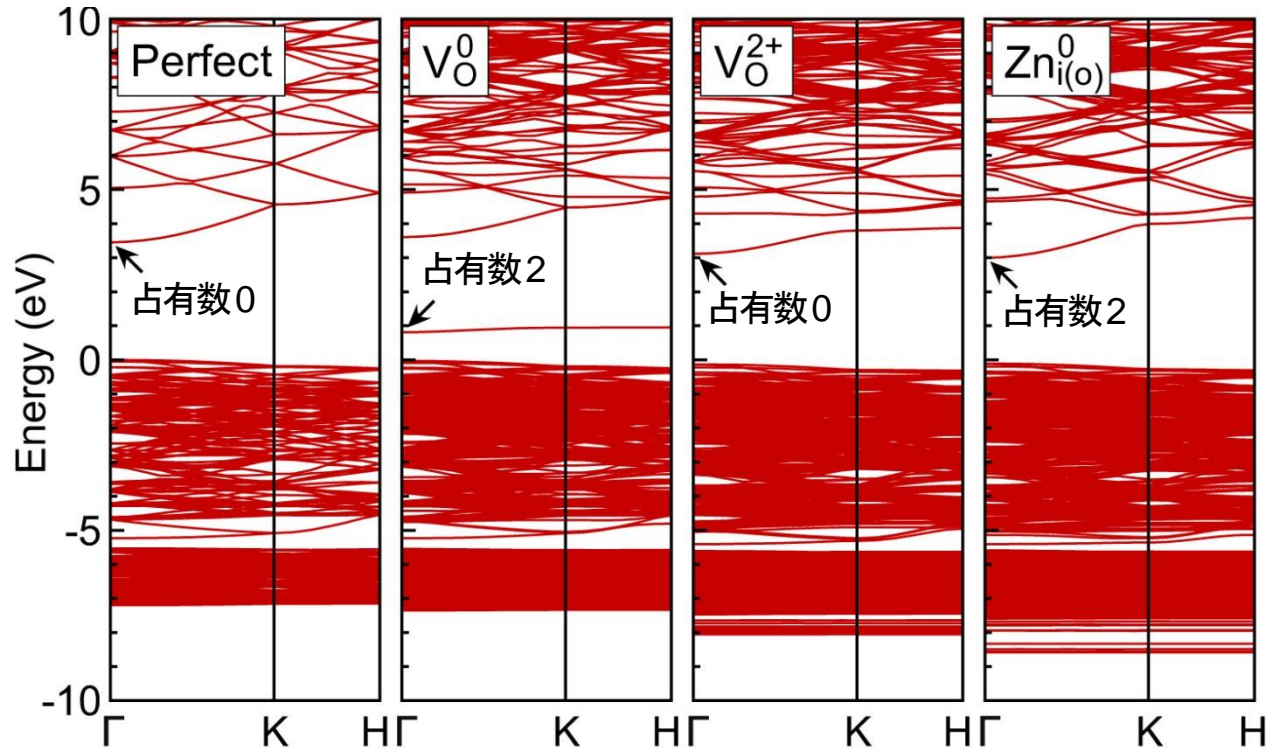


# LaCuOSeのドーピング、点欠陥

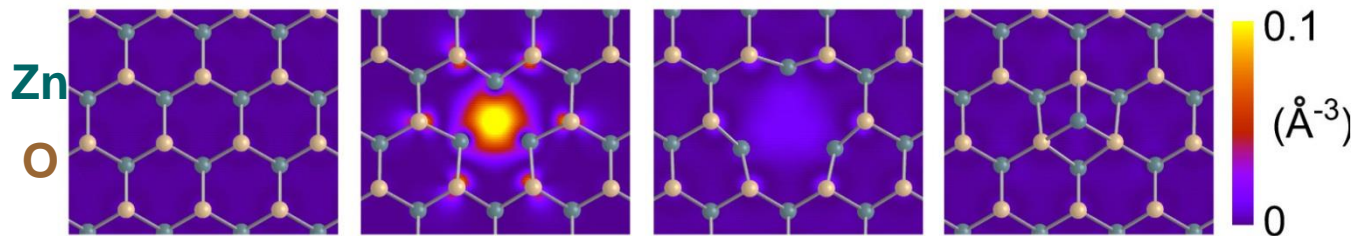


# 18. 欠陥計算の問題 (ZnO中の点欠陥の一電子準位)

完全結晶および欠陥を含むスーパーセルのバンド構造



電子状態の  
空間分布  
( $|\phi(\mathbf{r})|^2$ )



# 欠陥計算の問題

- ・ DFTの計算では、せいぜい $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  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 $10^{15} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

## 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
- ・  $E_F$  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
  - $E_F$  の生成エネルギーへの寄与は、化学ポテンシャルの定義より、 $-qE_F$  で取り入れる  
( $E_F$  の効果はこの項でしか入ってこない)
- ・ 非化学量論組成が問題になる $V_O, V_M, M_i$  などでは、雰囲気の影響が問題(酸素リッチ、酸素不足:真空など)になる
  - その効果は $O, M$  が雰囲気と熱化学平衡にあるとして、 $\mu_O, \mu_M$  を選ぶ

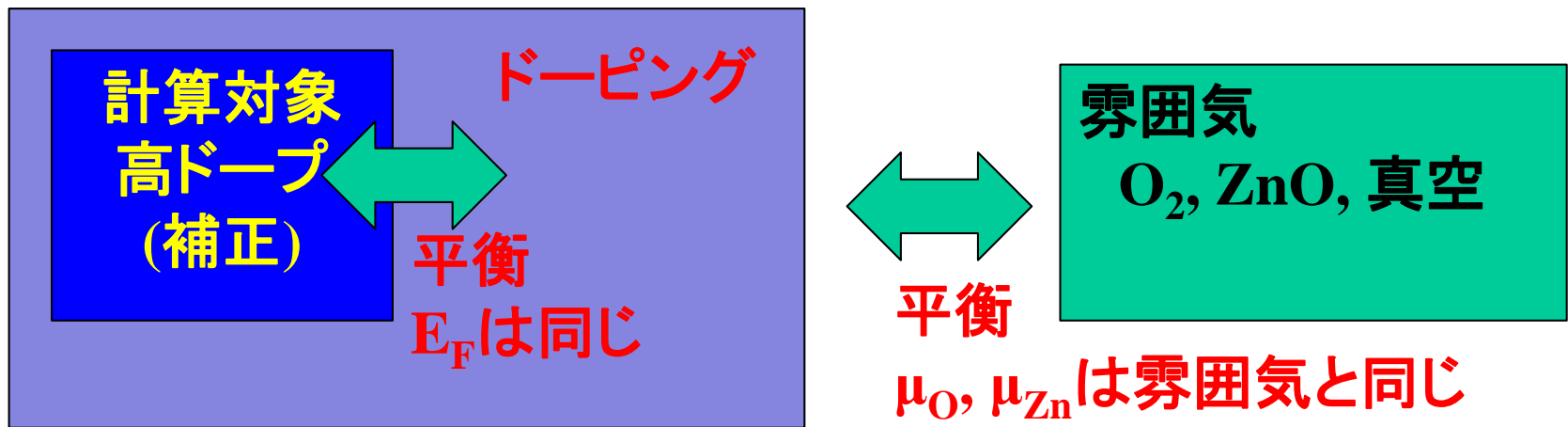
# 18. 欠陥計算の問題

透明導電体のキャリア濃度

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

半導体のキャリア濃度

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



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

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

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

ZnOとの平衡条件:  $\mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{O}} < \mu_{\text{ZnO}}$

Zn過剰条件:  $\mu_{\text{Zn}} = \mu_{\text{Zn(bulk)}}$

O過剰条件:  $\mu_{\text{O}} = \mu_{\text{O}_2}$

中間条件:  $\mu_{\text{O}} < \mu_{\text{O}_2}, \mu_{\text{Zn}} < \mu_{\text{Zn(bulk)}}$

# 欠陥生成エネルギーの補正

大場史康、第41回 薄膜・表面物理基礎講座「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」資料 (2012) 18a02, p. 70

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

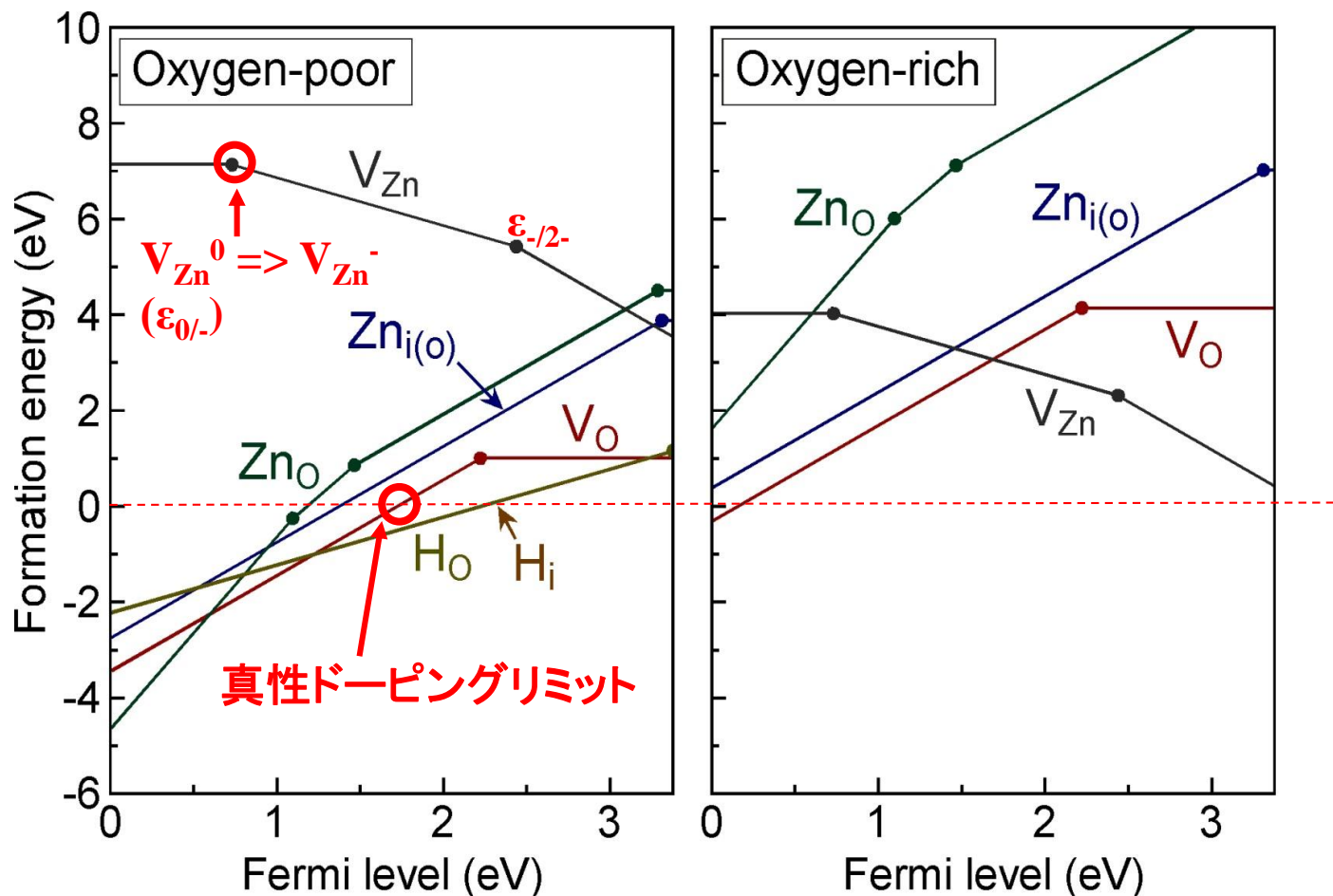
M. Bockstedte, A. Marini, O. Pankratov, and A. Rubio, Phys. Rev. Lett. 105, 026401 (2010).

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EF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

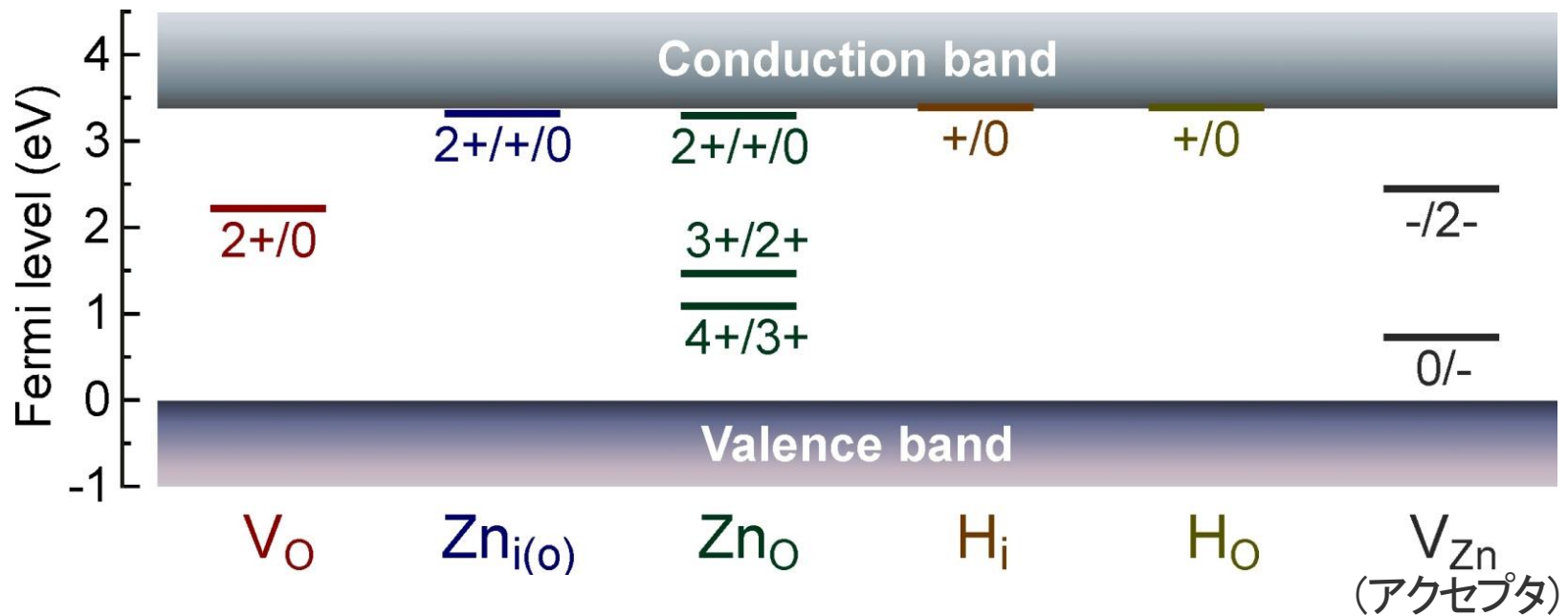
# 18. 図13 ZnOにおける 欠陥形成エネルギーと準位

HSE ( $a=0.375$ ) ハイブリッド汎関数, 192原子スーパーセル, セルサイズ無限大の極限へ外挿



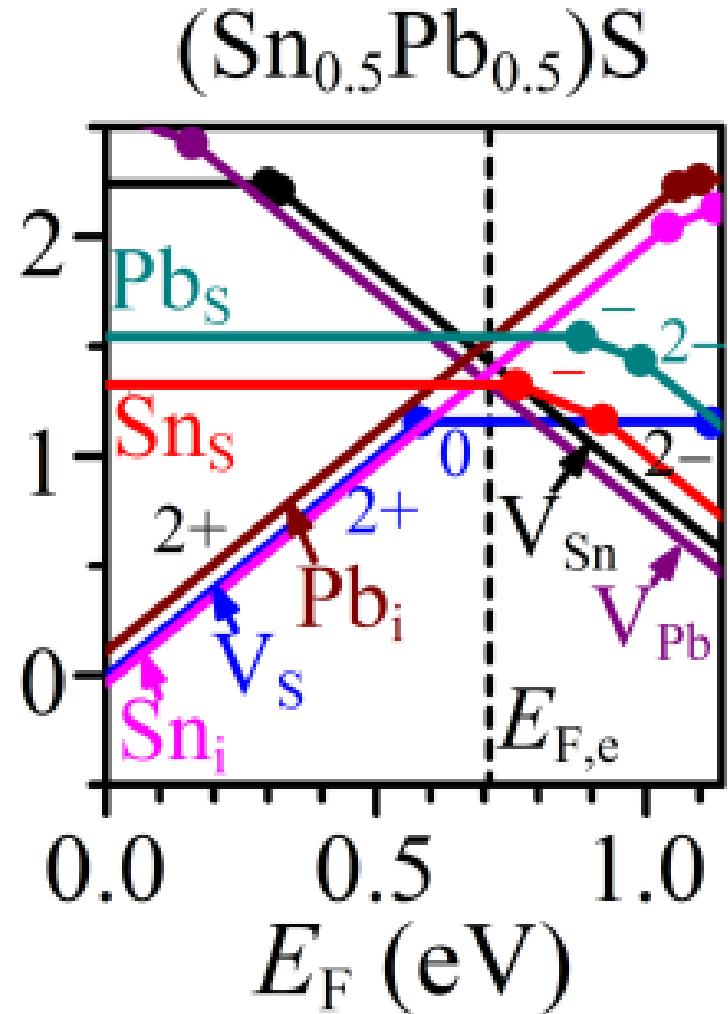
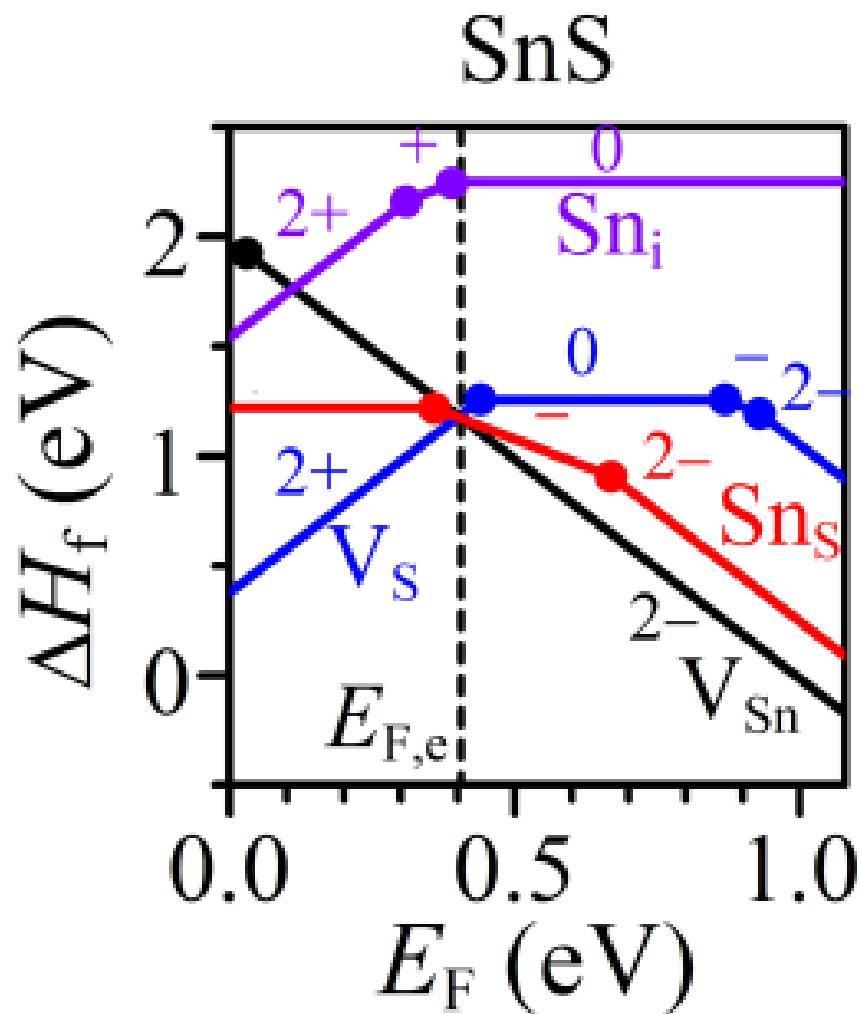
# ZnOにおける点欠陥準位

- ・全エネルギーを用いて算出した熱力学的な遷移準位
- ・HSE ( $\alpha=0.375$ ) ハイブリッド汎関数, 192原子スーパーセル, セルサイズ無限大の極限へ外挿





# SnS中の欠陥の生成エンタルピー



# 欠陥・キャリア濃度の計算結果

## Pure SnS

$$E_{F,e} - E_V = 0.41 \text{ eV}$$

$$[V_S^{2+}] = 5.0 \times 10^{15}$$

$$[V_{Sn}^{2-}] = 3.9 \times 10^{15}, [Sn_S^-] = 5.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{正孔濃度: } 1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{電子濃度: } 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}: \text{p型}$$

## Pure (Sn,Pb)S

$$E_{F,e} - E_V = 0.71 \text{ eV}$$

$$[V_{Sn}^{2-}] = 5.5 \times 10^{13}, [V_{Pb}^{2-}] = 4.6 \times 10^{14}$$

$$[Sn_i^{2+}] = 6.1 \times 10^{14}, [Pb_i^{2+}] = 3.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{正孔濃度: } 1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{電子濃度: } 1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}: \text{n型}$$

# p.155 19. 化学ポテンシャルと相の安定条件

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

原子  $M$  の化学ポテンシャル  $\mu_M$ :

上限、下限はZnO が安定になる条件で決められる

**平衡状態:**  $\Delta\mu_{\text{Zn}} + \Delta\mu_{\text{O}} = \Delta G_{\text{ZnO}}^f$

$\Delta G_{\text{ZnO}}^f$  はZnOの生成自由エネルギー

$\Delta\mu_{\text{Zn}}, \Delta\mu_{\text{O}}$  は、Zn, Oの単体の化学ポテンシャルからの差

ZnOが単体よりも安定になるための条件:  $\Delta\mu_{\text{Zn}} \leq 0, \Delta\mu_{\text{O}} \leq 0$

**“O-poor/Zn-rich” 極限:**

単体のZnが析出しはじめる境界  $\Rightarrow$  Zn中の $\mu_{\text{Zn}}$  ( $= 0$ ) に等しい

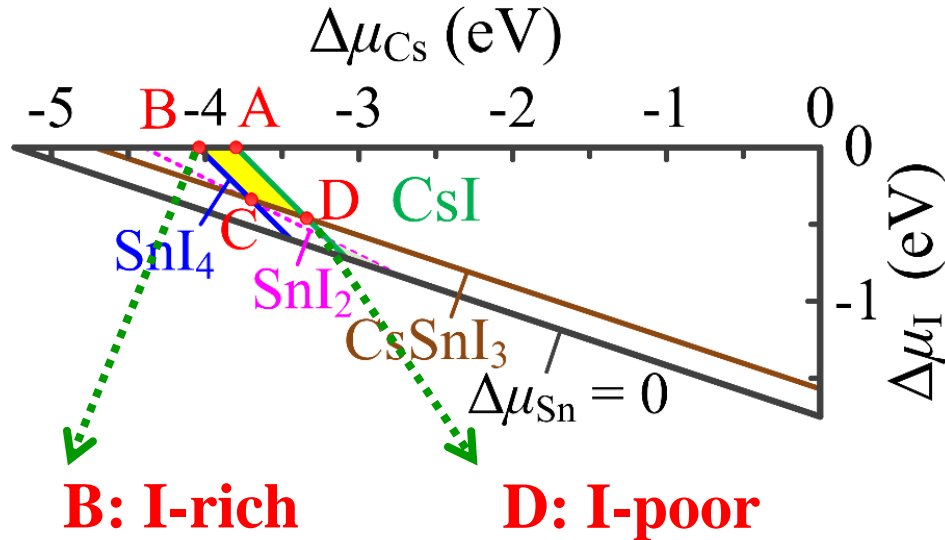
$$\Rightarrow \Delta\mu_{\text{Zn}} = 0, \Delta\mu_{\text{O}} = \Delta G_{\text{ZnO}}^f$$

**“O-rich/Zn-poor” 極限:**

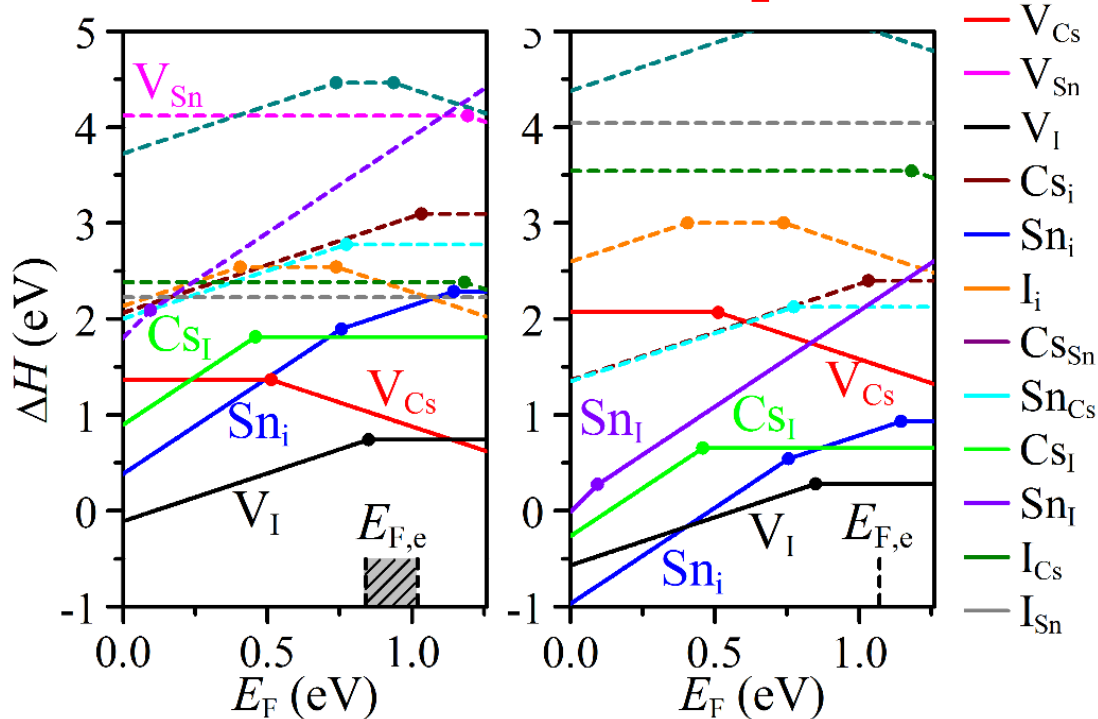
$\text{O}_2$ と平衡にある  $\Rightarrow$   $\text{O}_2$ 中の $\mu_{\text{O}}$  ( $= 0$ ) に等しい

$$\Rightarrow \Delta\mu_{\text{Zn}} = \Delta G_{\text{ZnO}}^f, \Delta\mu_{\text{O}} = 0$$

# Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>の例



黄色の  $\Delta\mu_{\text{Cs}}, \Delta\mu_{\text{I}}$  領域で  
Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub>が安定になる

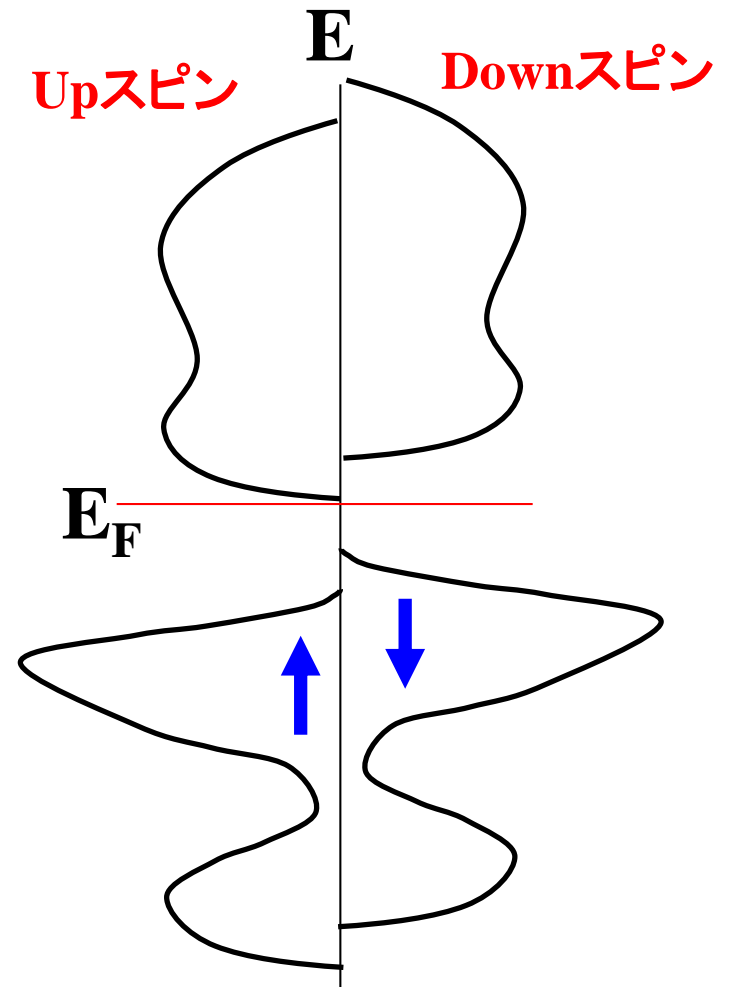
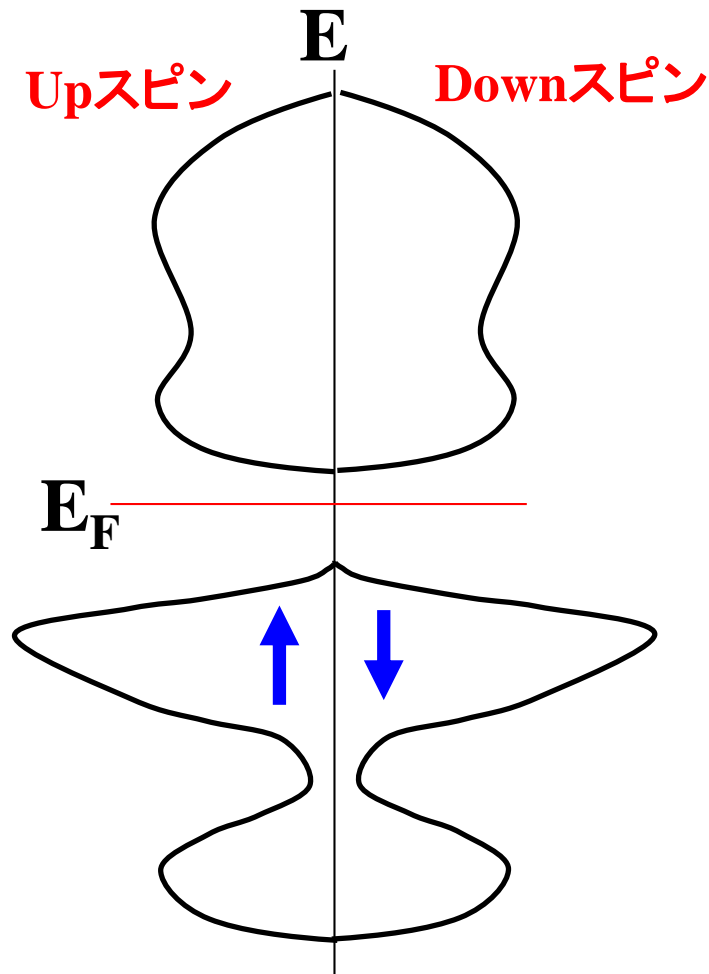


# スピン分極計算

# スピン分極した半導体の状態密度

非磁性物質

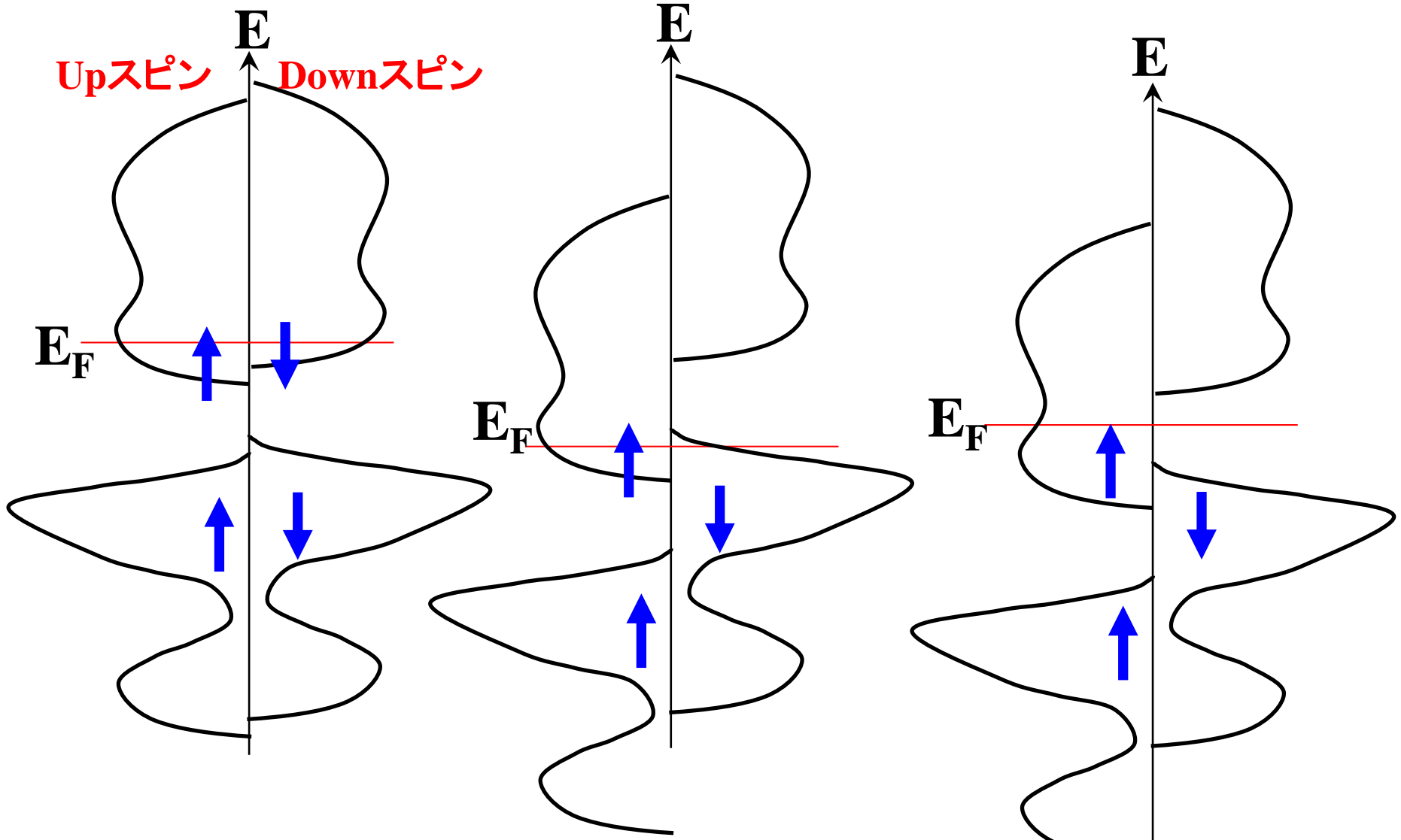
磁性物質



# Half metalの状態密度

一般的な磁性金属・半導体

ハーフメタル



# 一電子Hartree-Fock方程式

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

交換ポテンシャル

(交換相互作用)

$$V_{Xl}(\mathbf{r}_l) = -e^2 \frac{\sum_m \int \frac{\phi_l^*(\mathbf{r}_l) \phi_m^*(\mathbf{r}_m) \phi_m(\mathbf{r}_m) \phi_l(\mathbf{r}_l)}{r_{lm}} d\mathbf{r}_m}{\phi_l^*(\mathbf{r}_l) \phi_l(\mathbf{r}_l)}$$

2状態モデルのエネルギー

内部磁場

$$H = K_{12} - J_{12} \left( \frac{1}{2} + 2\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \right)$$

$$J_{12} = e^2 \int \frac{\phi_1^*(\mathbf{r}_1) \phi_2^*(\mathbf{r}_2) \phi_1(\mathbf{r}_2) \phi_2(\mathbf{r}_1)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$



# p.133 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)

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

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

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

• 数式表現は似ている

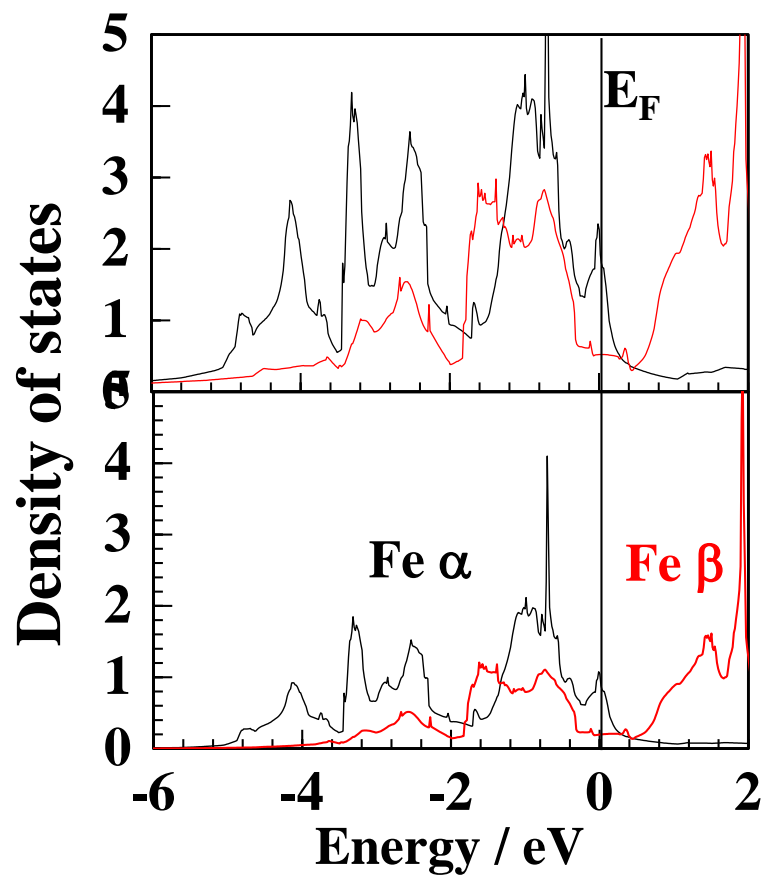
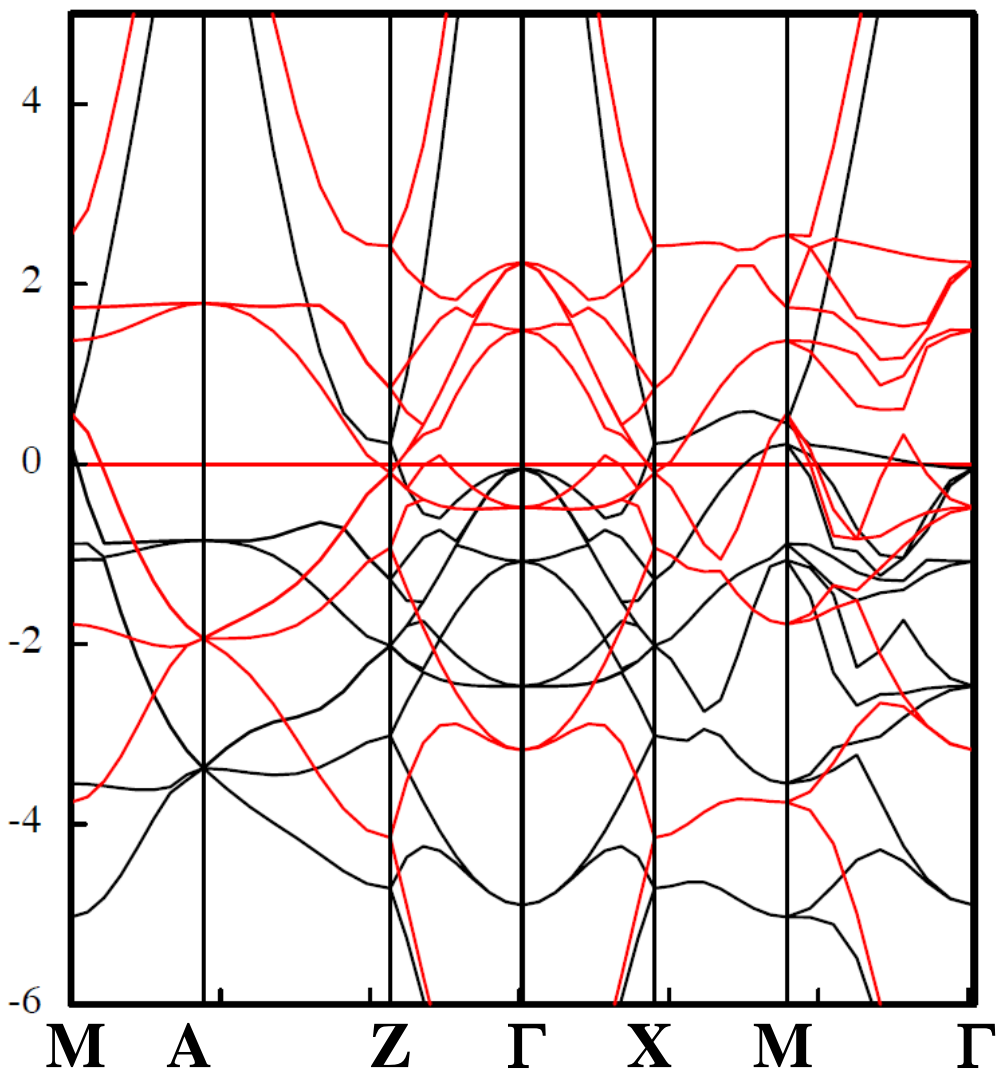
### ▪ Schrödinger方程式:

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

### ▪ 密度汎関数法:

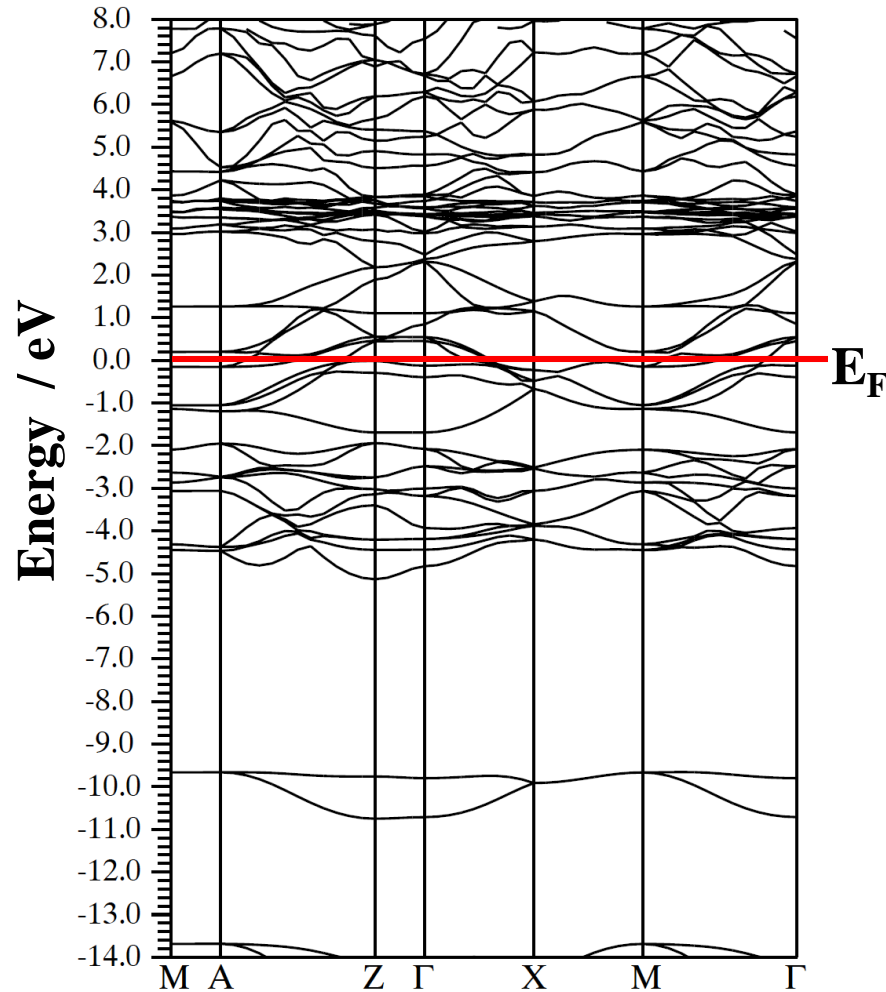
1. Hohenberg-Kohn定理 (電子密度で系の基底状態が決まる)
2. 空間座標  $r$  (電子密度  $\rho(r)$  の汎関数) だけに依存。
3. エネルギー固有値は軌道の化学ポテンシャル

# Fe(BCC) のバンド構造 (VASP, FM config.)

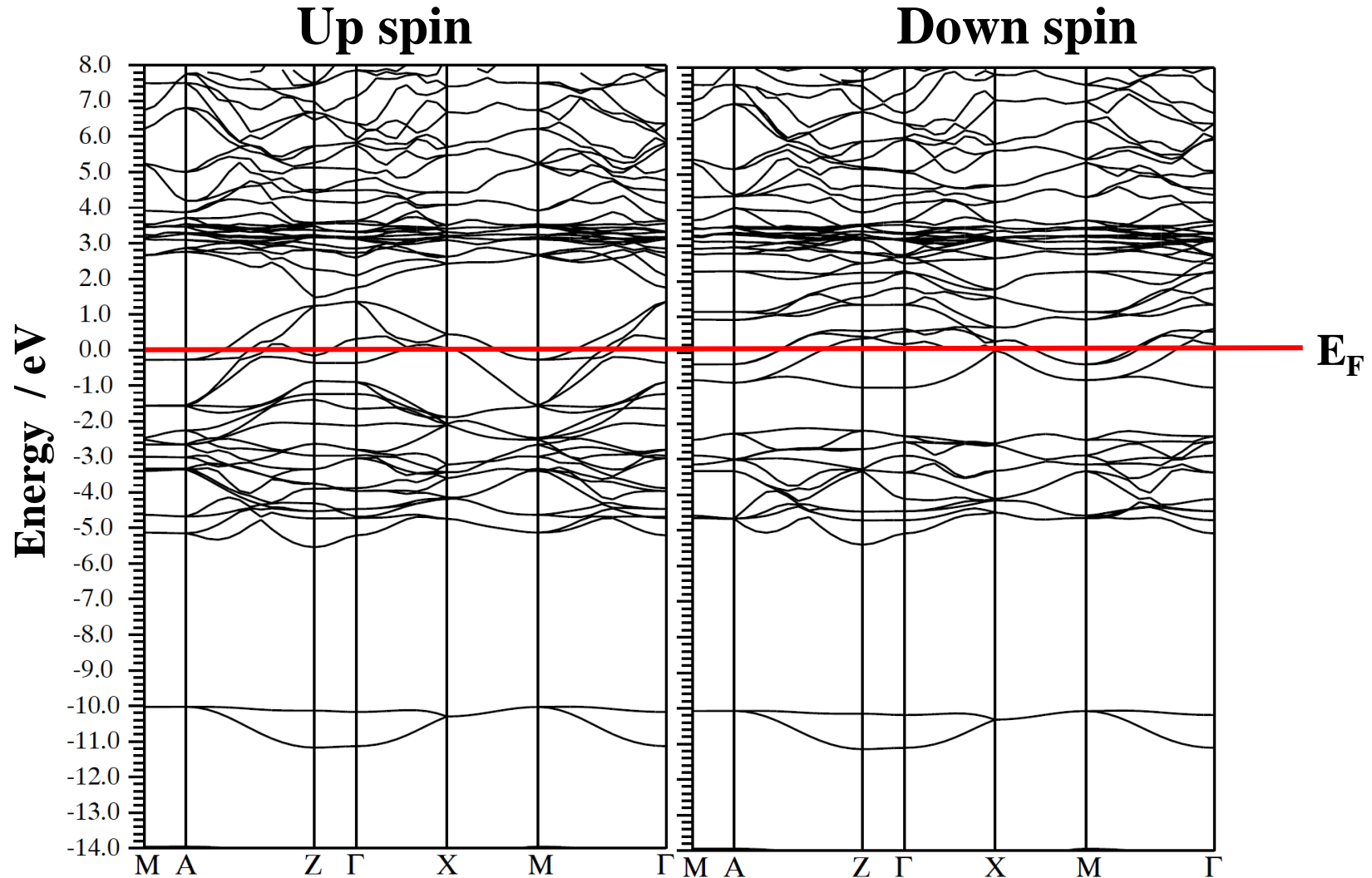


# 非スピン分極バンド構造: LaMnOP

P型/n型半導体  $E_g(\text{Exp.}) \sim 1.6\text{eV}$



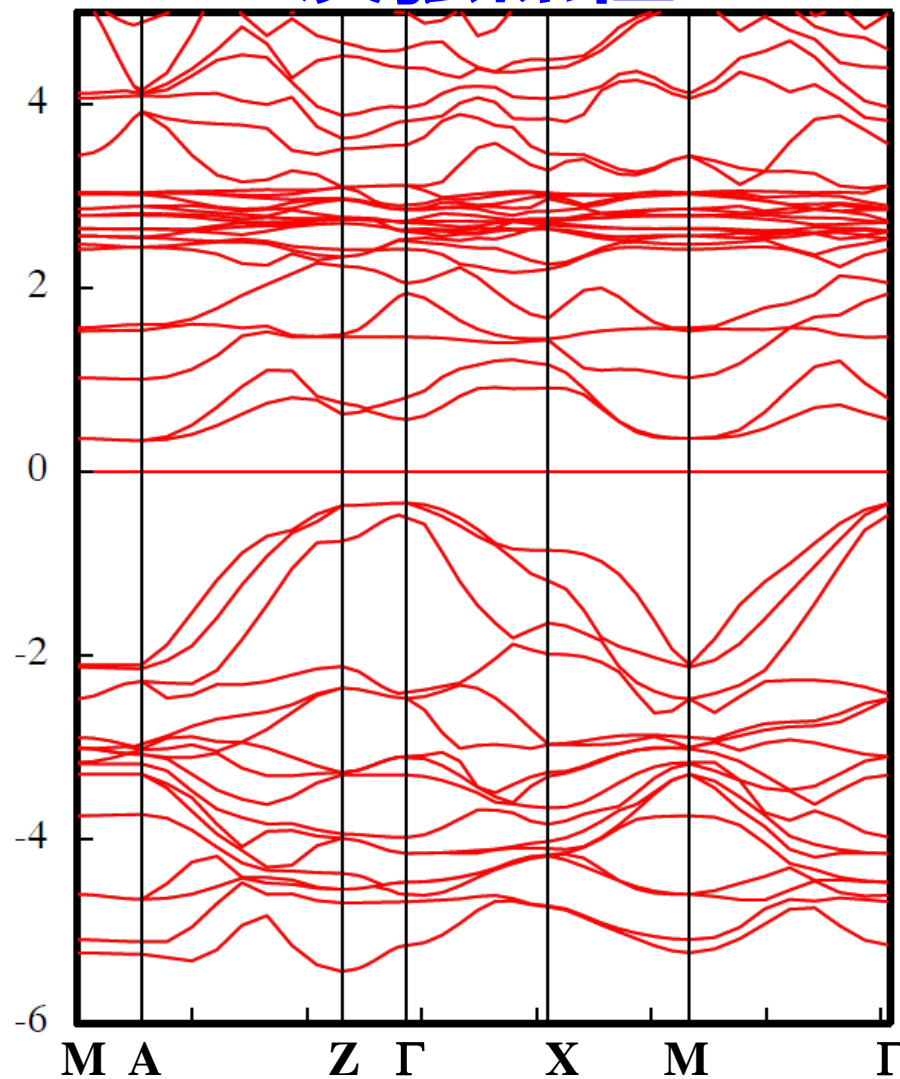
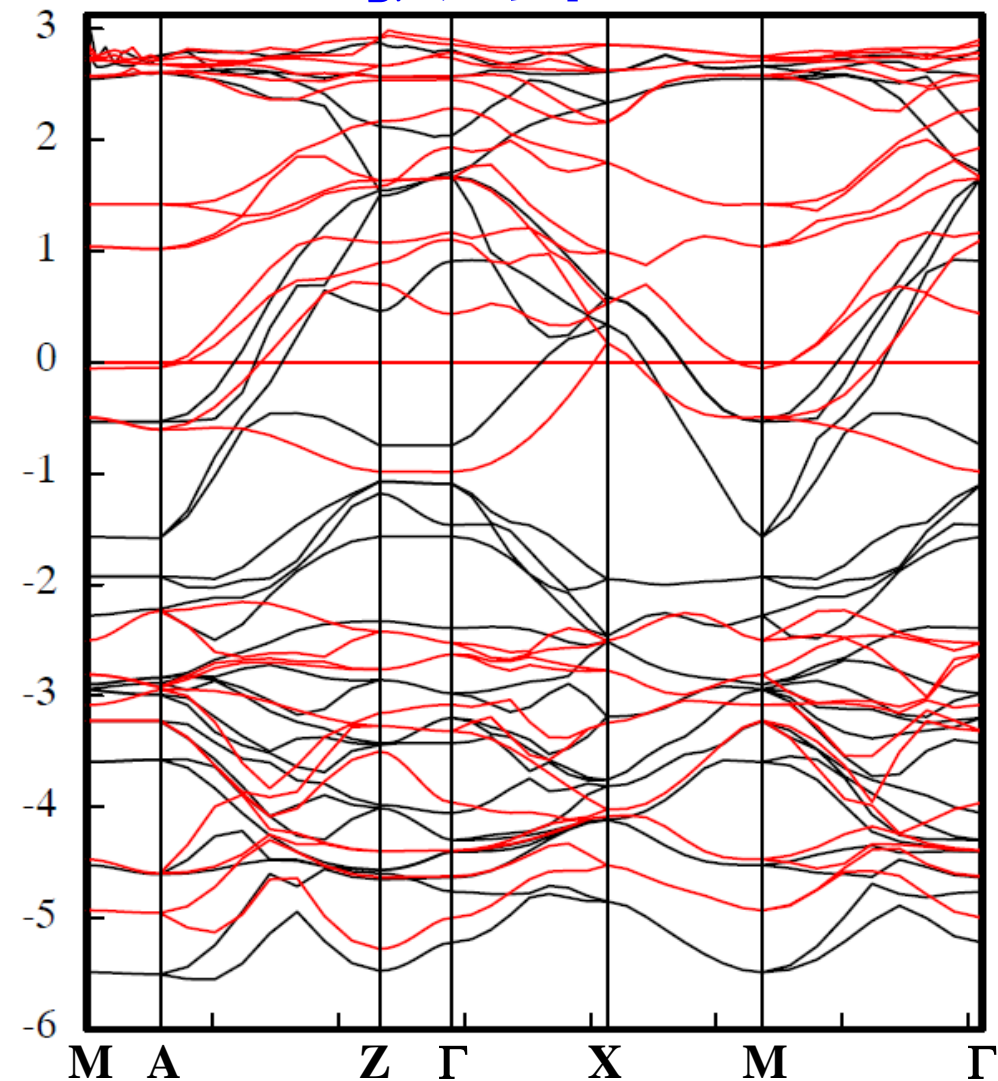
# 強磁性バンド構造: LaMnOP



# スピン分極バンド構造表示の例: LaMnOP

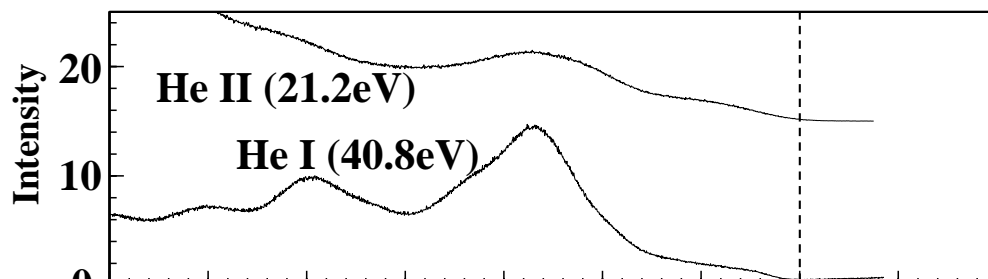
強磁性

反強磁性

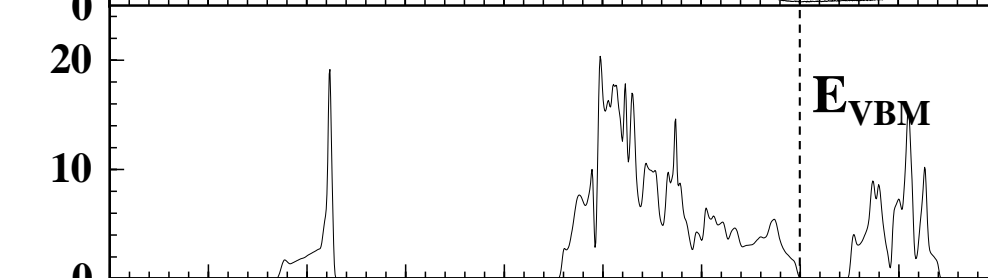


# 反強磁性のスピンの投影状態密度: LaMnOP

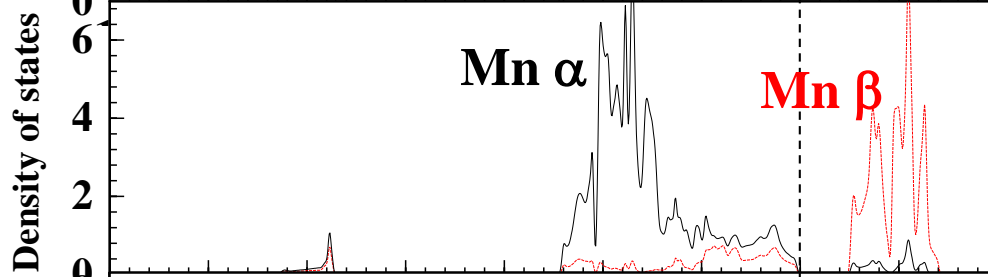
紫外  
光電子分光



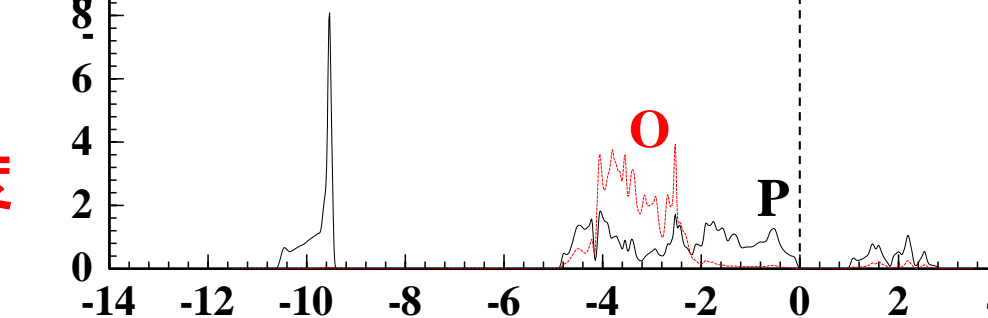
全状態密度



Mnスピン  
投影状態密度

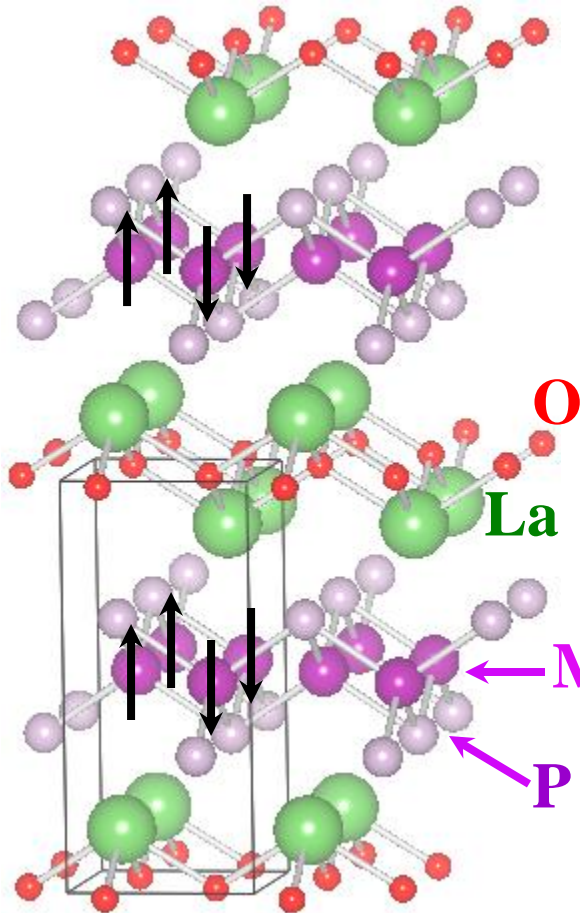


原子  
投影状態密度

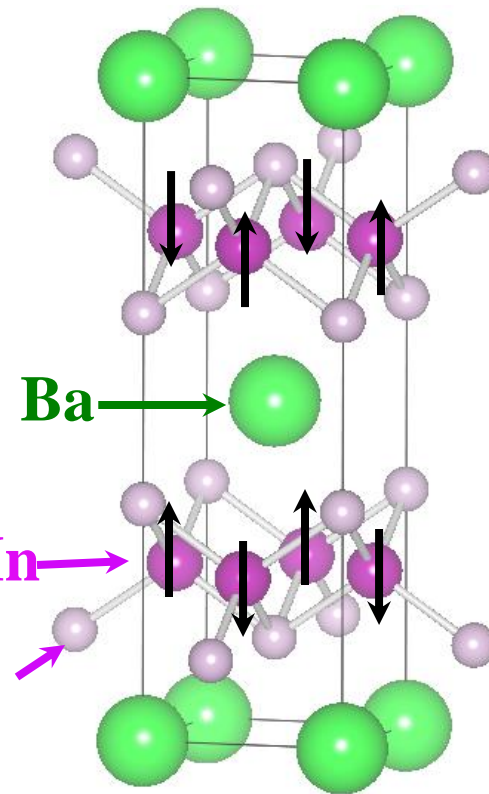


# LaMnOP, BaMn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>, KMnPの 結晶構造と磁気構造

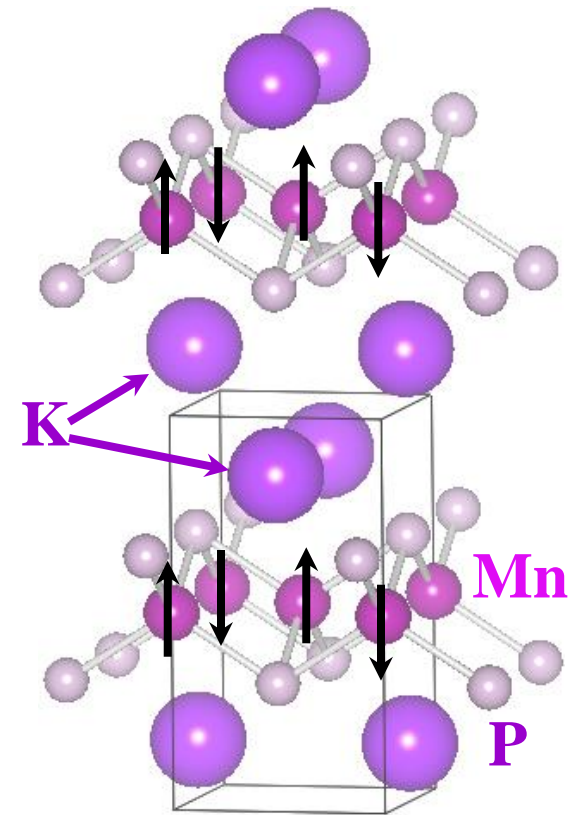
LaMnOP



BaMn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>



KMnP



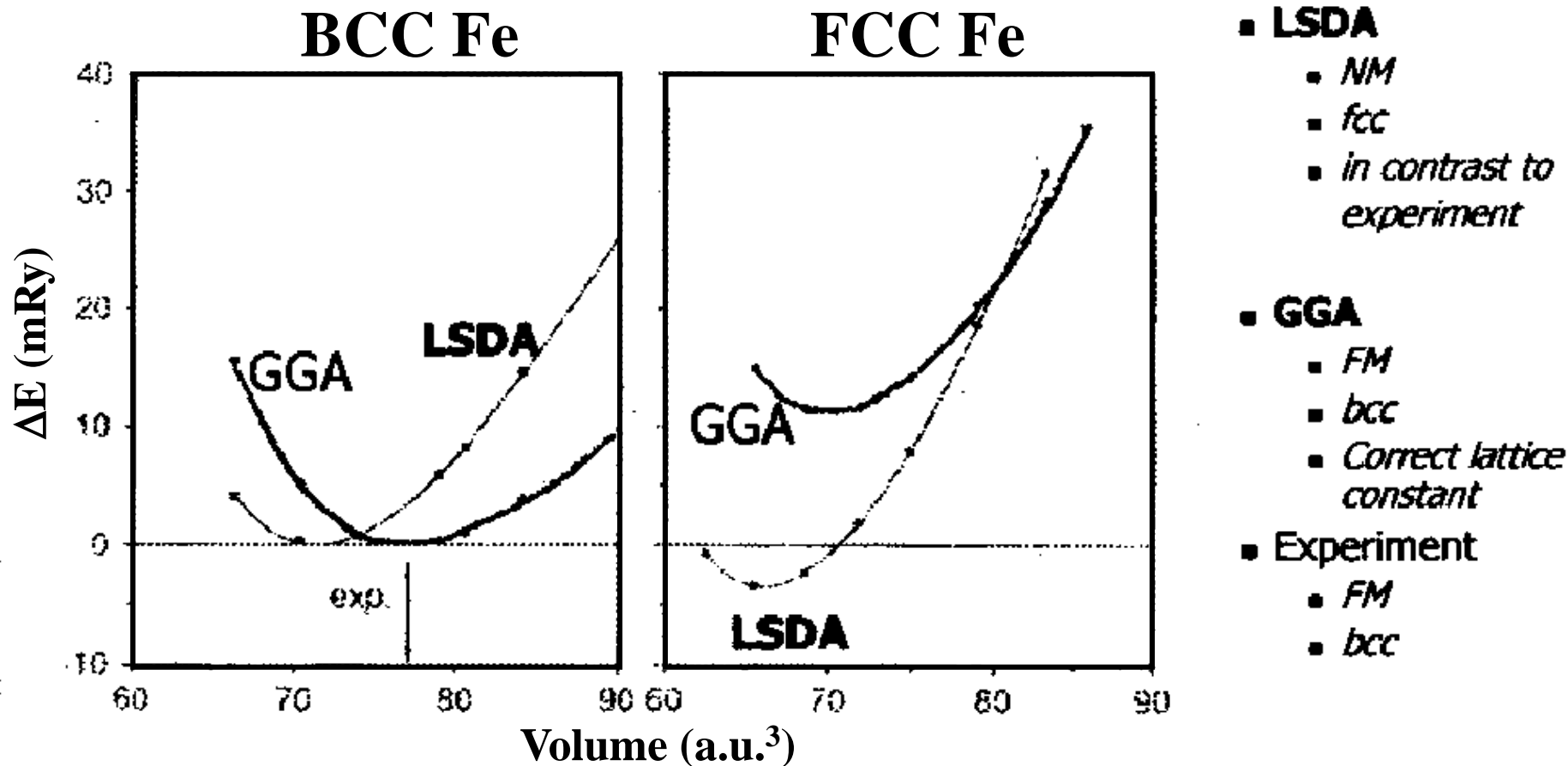
# 磁気構造、全エネルギー、安定構造

Compound Z	Spin configuration <i>a-b / c</i>	$E_{\text{tot}}$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\mu_{\text{Mn}}$
LaMnOP Z = 2	FM/FM	-59.125	0.4091	0.4091	0.8259	2.1
	AFM/AFM	-60.906	0.4110	0.4110	0.8940	3.9
	AFM/FM	-60.907	0.4111	0.4111	0.8955	3.9
	Exp.	AFM/FM	0.4058	0.4058	0.8843	2.26
BaMn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Z = 2	FM/FM	-62.766	0.4139	0.4139	1.254	3.5/3.1
	AFM/AFM	-65.415	0.4071	0.4071	1.302	3.9
	AFM/FM	-65.333	0.3893	0.4072	1.309	3.9
	Exp.	AFM/AFM	0.4037	0.4037	1.3052	4.2
KMnP Z = 2	FM/FM	-27.006	0.4245	0.4245	0.7564	0.14
	AFM/AFM	-31.989	0.4241	0.4241	0.7724	4.0
	AFM/FM	-31.988	0.4241	0.4241	0.7736	4.0
	Exp.(12K / 295K)	AFM/FM	0.42352 / 0.42505	0.42352 / 0.42505	0.76174 / 0.76291	3.96 / 2.88
MnP Z = 4	FM	-56.221	0.5263	0.3209	0.5864	2.0
	AFM(NM)	-55.201	0.5307	0.2941	0.5858	0 *
	Exp.	FM	0.5258	0.3172	0.5918	2.9 [23] (> 340K)





# 鉄の基底状態: LSDAとGGA



C. S. Wang, B. M. Klein, H. Krakauer, "Theory of Magnetic and Structural Ordering in Iron", PRL **54**, 1852 (1985)

T. C. Leung, C. T. Chan, and B. N. Harmon, "Ground-state properties of Fe, Co, Ni, and their monoxides: Results of the generalized gradient approximation", PRB **44**, 2923 (1991)

ブリルアンゾーン

**なぜ第一ブリルアンゾーンの形は  
複雑になるのか**

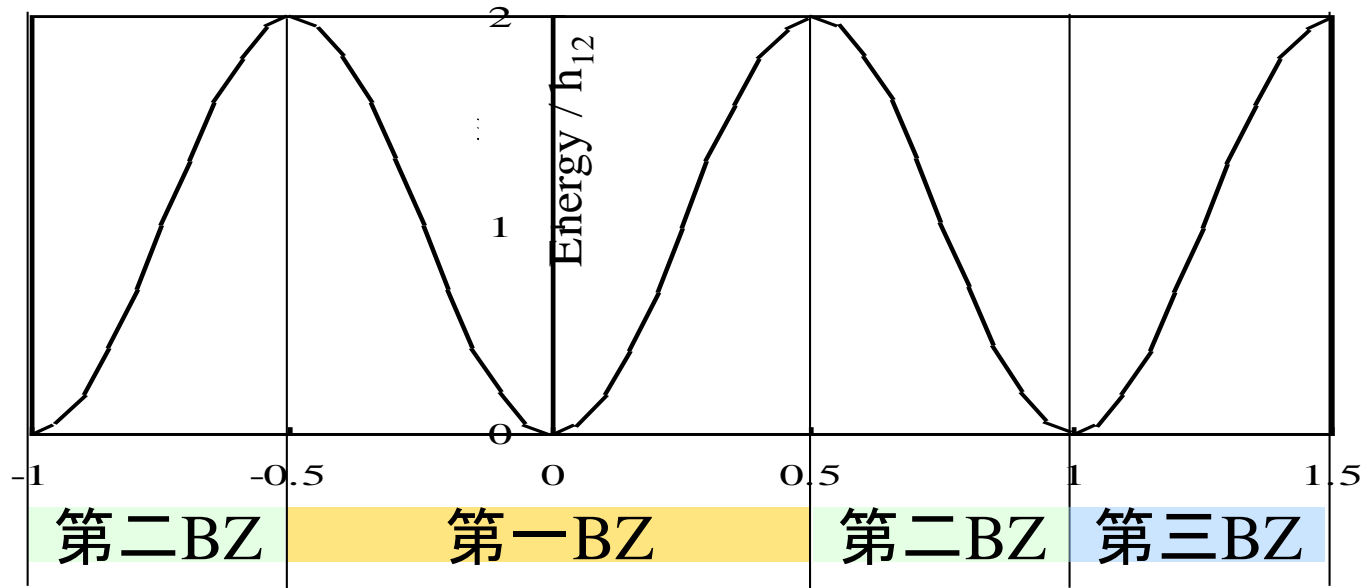
# BZの周期性

**Blochの定理:**  $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=\text{all unit cell}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \cdot u_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$

$k$ : Blochの波数ベクトル

$$\begin{aligned}\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_{\text{hkl}}}(\mathbf{r}) &= \sum_j \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{\text{hkl}}) \cdot \mathbf{r}_j) \cdot u_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \\ &= \sum_j \exp(i\mathbf{G}_{\text{hkl}} \cdot \mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \cdot u_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\end{aligned}$$

$k$  と  $k + \mathbf{G}_{\text{hkl}}$  の状態物理的に等価な状態である



拡張ゾーン表示

# 周期性を表現する方式 I: 平行多面体

結晶格子と同じ

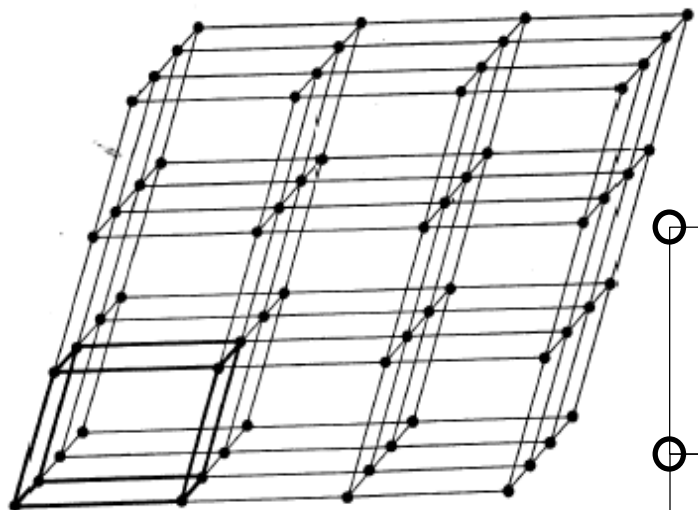
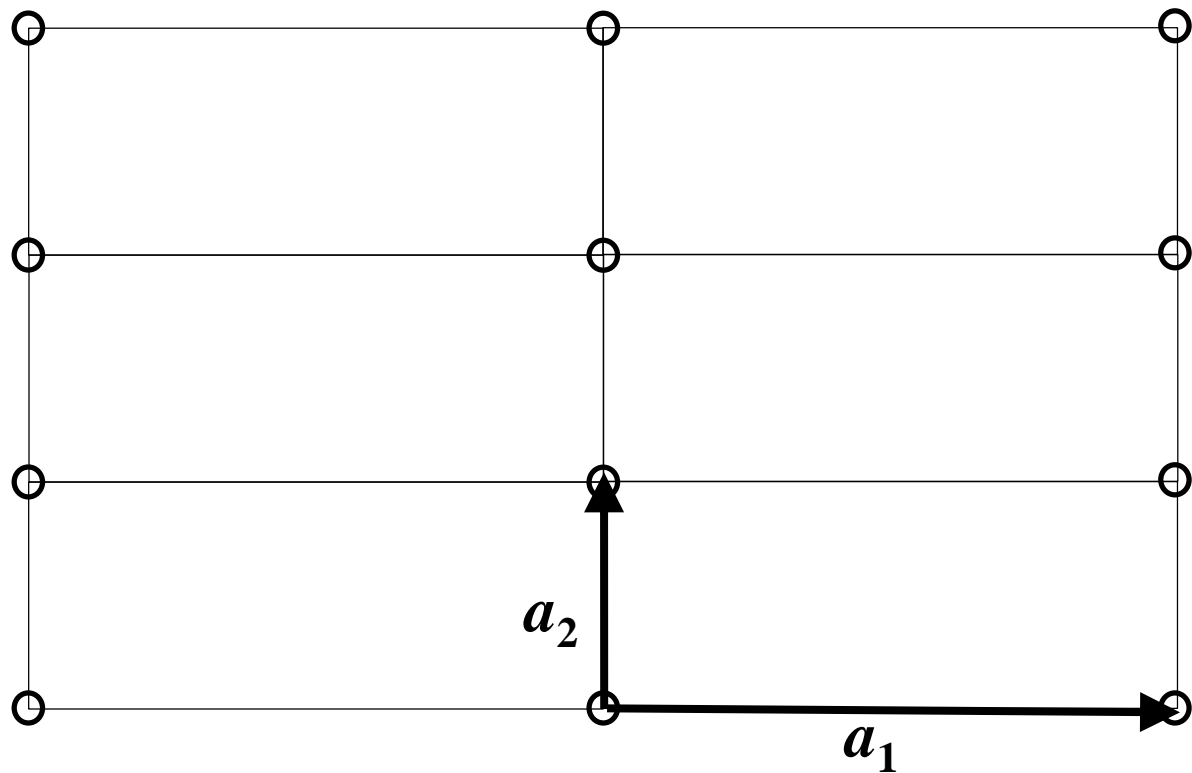


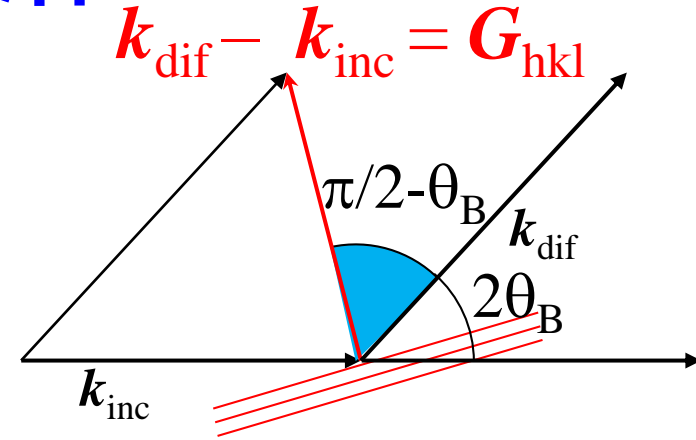
図 2-1 点 格 子.



# Braggの回折条件

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda$$

$$\Rightarrow \mathbf{k}_{inc} = \mathbf{k}_{dif} - \mathbf{G}_{hkl} \quad \text{と同じ}$$



関係式  $|\mathbf{G}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad |\mathbf{k}_{inc}| = |\mathbf{k}_{dif}| = \frac{1}{\lambda}$

$$\mathbf{k}_{dif} \cdot \mathbf{G}_{hkl} = \frac{1}{\lambda^2} \frac{1}{d_{hkl}} \cos(\pi/2 - \theta_B) = \frac{1}{\lambda} \frac{1}{d_{hkl}} \sin \theta_B$$

証明:  $\mathbf{k}_{inc} = \mathbf{k}_{dif} - \mathbf{G}_{hkl}$  の両辺の二乗をとる

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{\lambda^2} - 2\mathbf{k}_{dif} \cdot \mathbf{G}_{hkl} + \frac{1}{d_{hkl}^2}$$

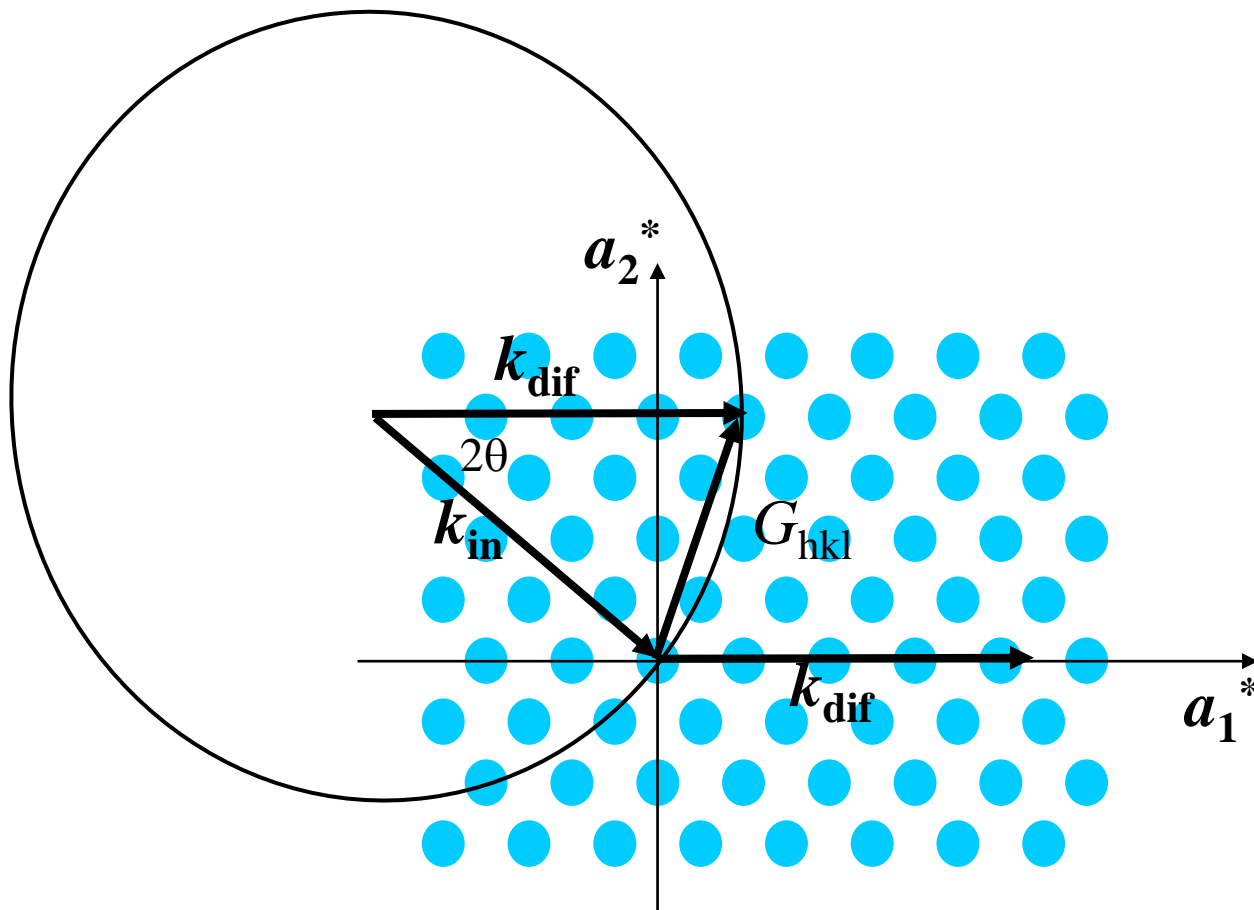
$$2\mathbf{k}_{inc} \cdot \mathbf{G}_{hkl} = 2 \frac{1}{\lambda} \frac{1}{d_{hkl}} \sin \theta_B = \frac{1}{d_{hkl}^2}$$

# Ewaldの作図法

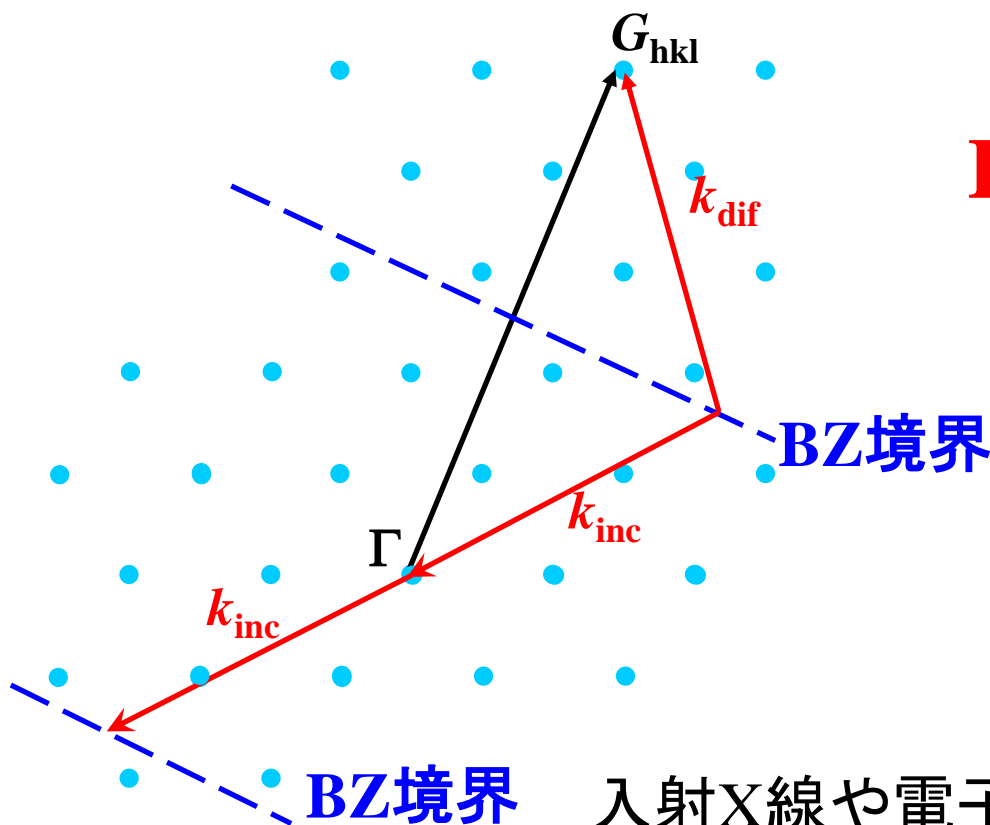
$$\mathbf{k}_{dif} = \mathbf{k}_{inc} + \mathbf{G}_{hkl}$$

Braggの回折条件

$|k_{inc}| = |k_{dif}| = 1/\lambda$ であるから、 $k_{inc}$ ,  $k_{dif}$ の終点は円弧に乗る



# 逆格子点の垂直二等分面では回折が起こる



**Braggの回折条件**

$$\mathbf{k}_{dif} = \mathbf{k}_{inc} + \mathbf{G}_{hkl}$$

BZ境界

BZ境界

入射X線や電子の波数ベクトルが  
 $\Gamma$ 点と逆格子点 $\mathbf{G}_{hkl}$ の垂直二等分面に乗る:  
Braggの回折条件を満たす

BZ境界の定義: 逆格子点 $\mathbf{G}_{hkl}$ の垂直二等分面  
電子は回折され、バンドギャップが開く

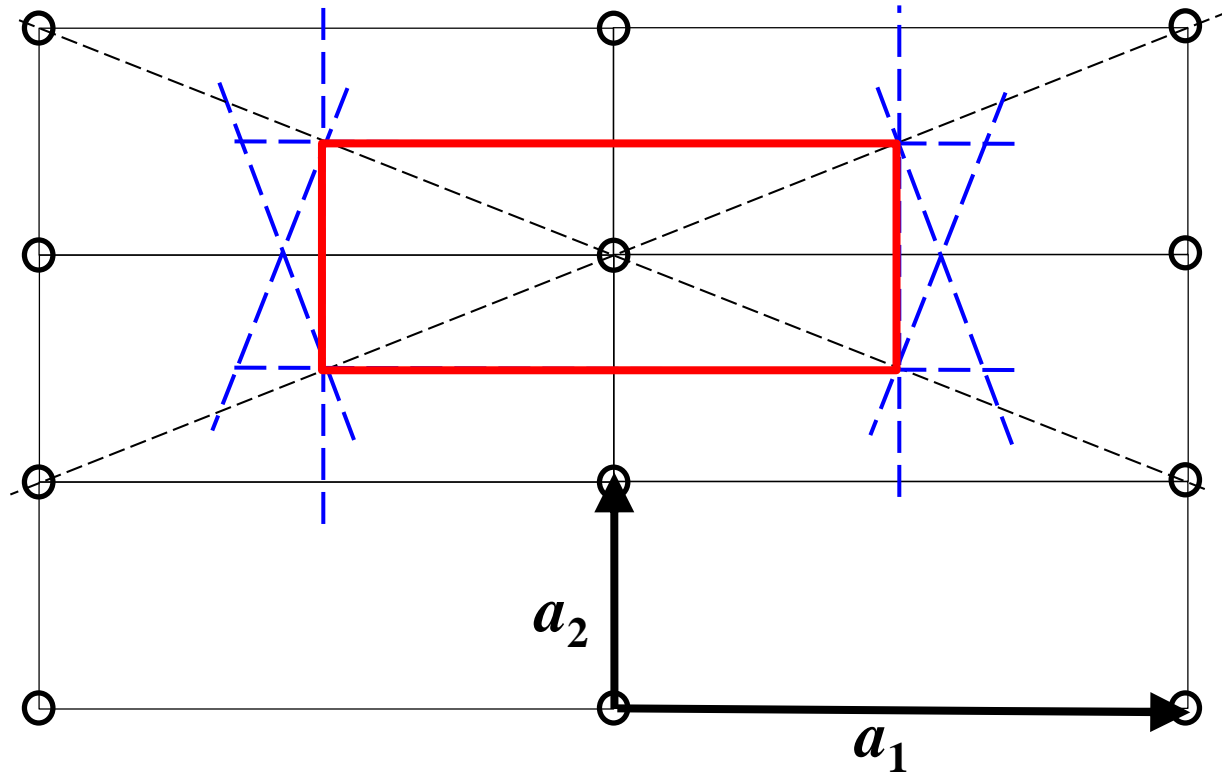


# 周期性を表現する方式 II: Wigner-Seitz (WS) 格子

空間を同じ多面体で埋め尽くすにはどうしたらよいか？

Wigner-Seitz (WS) 胞:

2つの格子点の垂直二等分面が作る最小の多面体

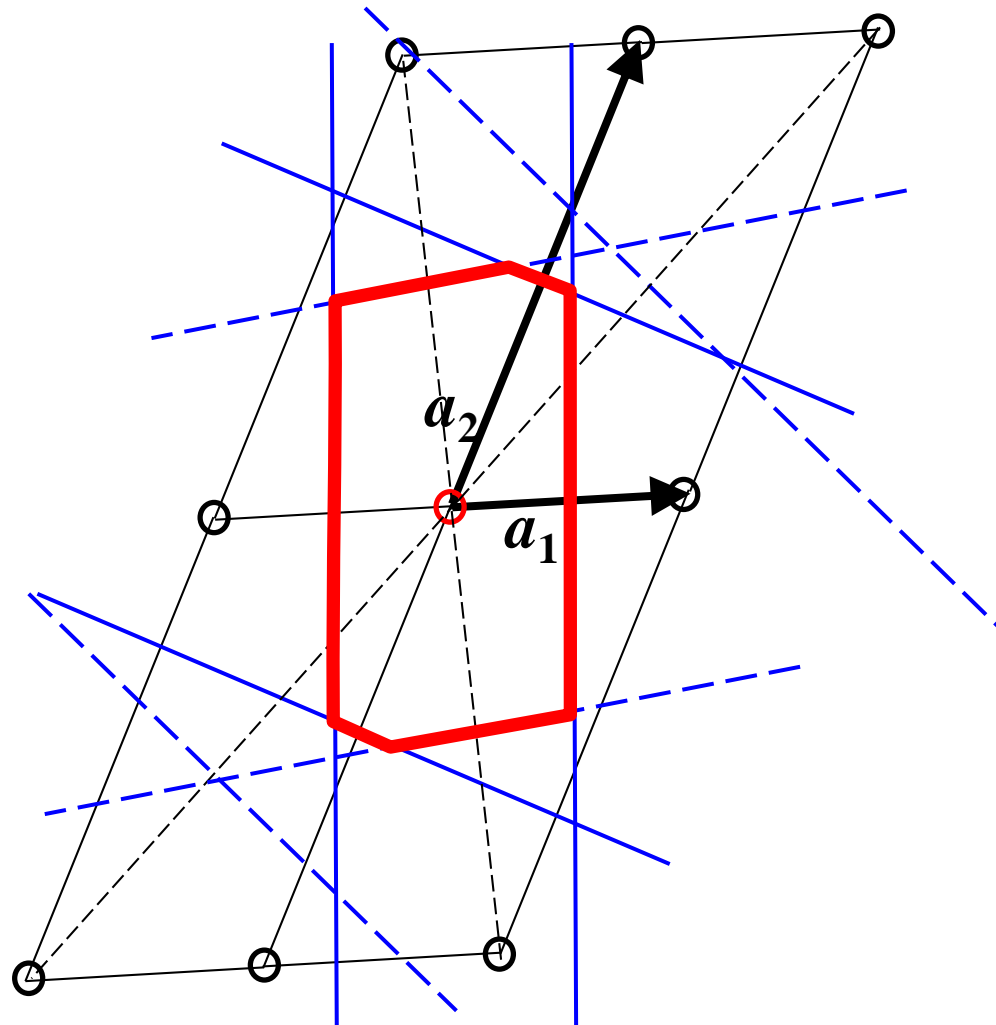


# Wigner-Seitz (WS) 格子

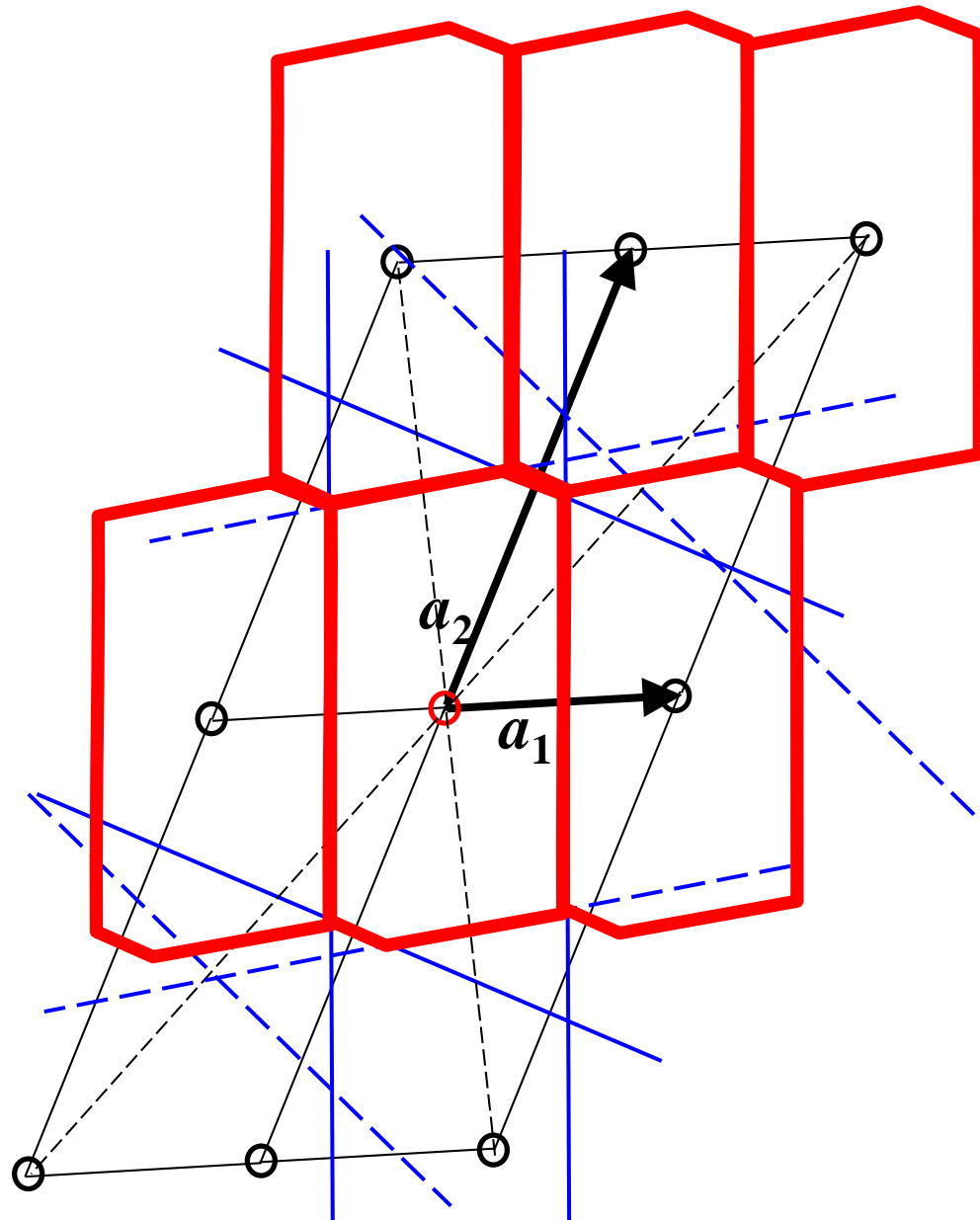
空間を同じ多面体で埋め尽くすにはどうしたらよいか？

Wigner-Seitz (WS) 胞:

2つの格子点の垂直二等分面が作る最小の多面体



# Wigner-Seitz 格子



# 逆格子の2つの定義

回折学 (本資料の回折学部分)

$$\mathbf{a}_k^* = \frac{\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j}{\mathbf{a}_k \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)} \quad \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij}$$

$$|\mathbf{a}_j^*| = a_j^* \sim \frac{1}{a_j}$$

固体物理 (本スクール講義)

$$\mathbf{a}_k^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j}{\mathbf{a}_k \cdot (\mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j)} \quad \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$$

$$\mathbf{R} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3 \quad |\mathbf{R}|^2 = \sum g_{ij}x_ix_j \quad g_{ij} = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^* \quad |\mathbf{G}_{hkl}|^2 = \sum S_{ij}h_ih_j = \frac{1}{d_{hkl}^2} \quad S_{ij} = \mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j^*$$

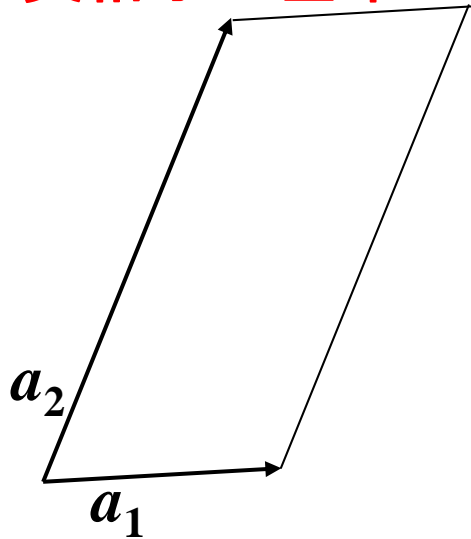
$$\mathbf{k}_{def} = \mathbf{k}_{inc} + \mathbf{G}_{hkl} \quad \text{Braggの回折条件}$$

$$\mathbf{G}_{hkl} \quad (hkl) \text{面に垂直な法線ベクトル}$$

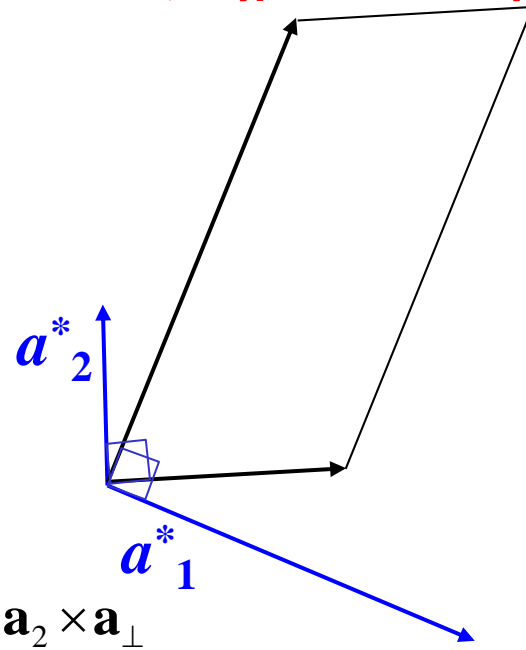
# どうやって逆格子を描くか

- 実格子のフーリエ変換  
逆格子の長さ: 実格子の逆数  
角度:  $\alpha^* = 180^\circ - \alpha$
- 逆格子の基本ベクトルは実格子の基本ベクトルに直交する
- ブラベー格子の消滅側を考える  
(基本格子の基本ベクトルを考えるのと同じ結果が得られる)

実格子の基本ベクトル



逆格子の基本ベクトル

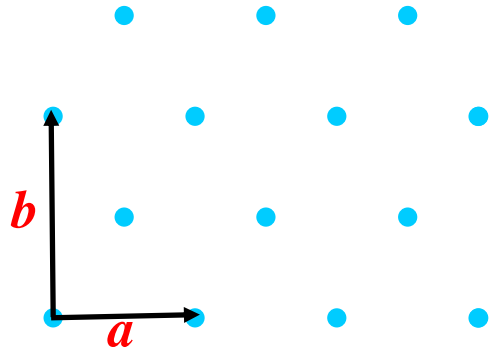


$$\mathbf{a}_1^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_\perp}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_\perp)}$$

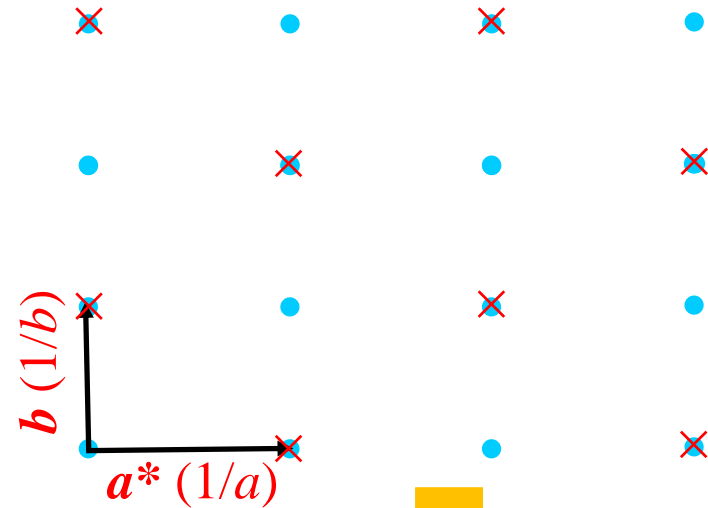
# 2次元面心直方格子の逆格子

実格子

Bravais格子からスタート



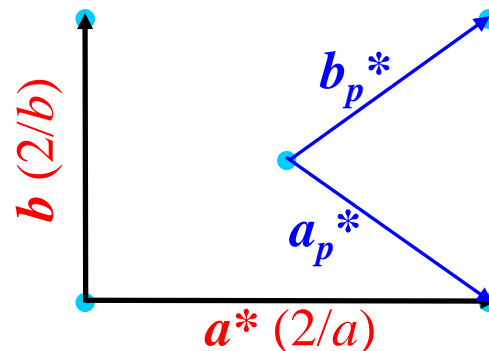
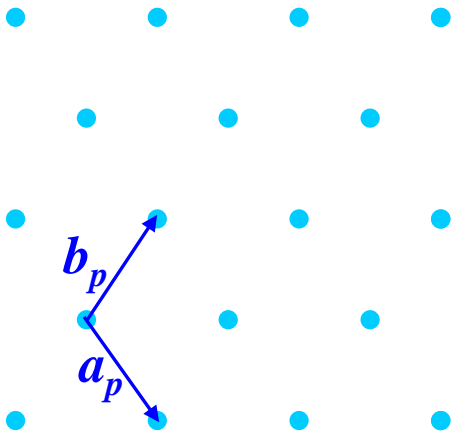
逆格子



× 消滅測 ( $h+k = \text{奇数}$ ) で消える

逆格子も面心直方格子

Primitive格子からスタート



# 実格子と逆格子のBravais格子の関係

## 実格子

単純格子

(P, H, R)

面心格子

(FC)

体心格子

(BC)

一面心格子

(A, B, C)

## 逆格子

単純格子

(P, H, R)

体心格子

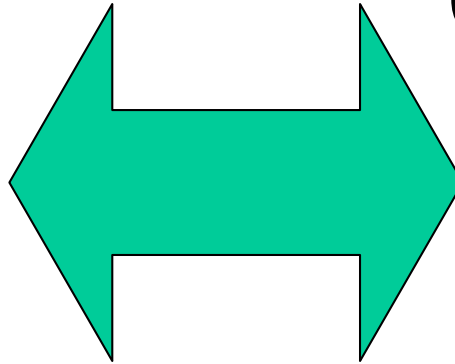
(BC)

面心格子

(FC)

一面心格子

(A, B, C)

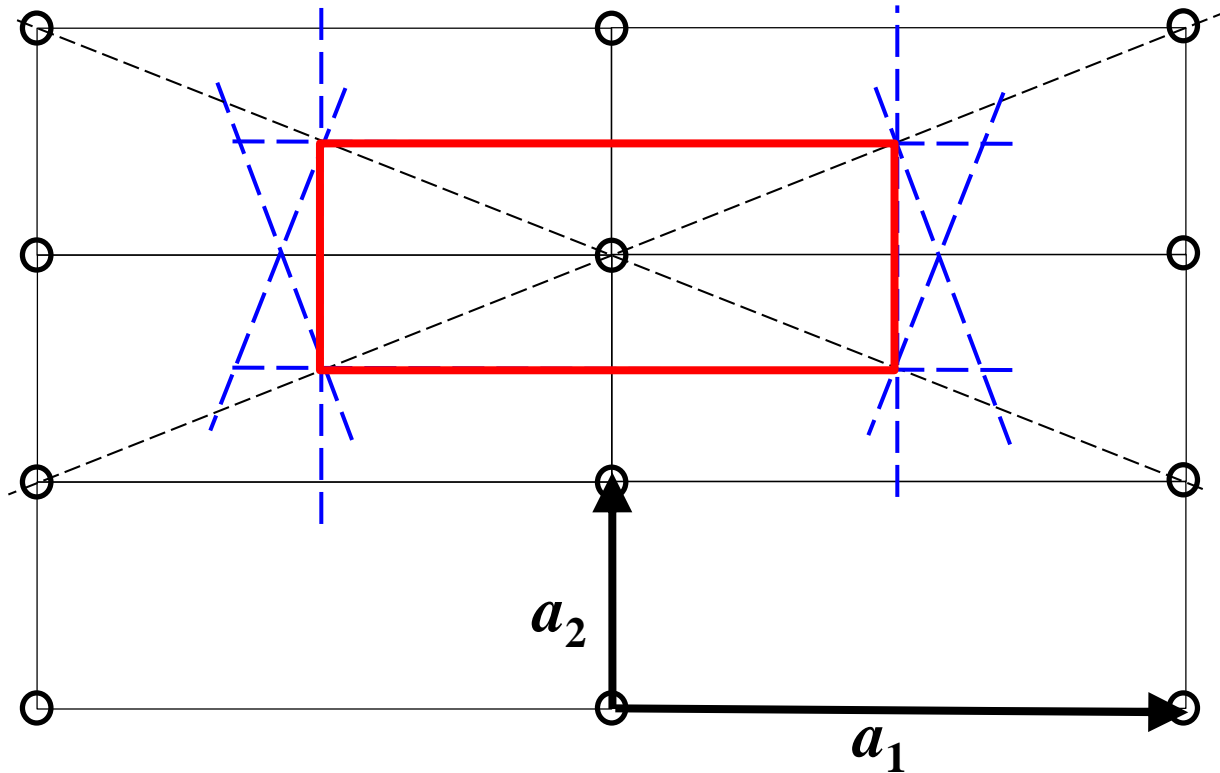


# 周期性を表現する方式 II: Wigner-Seitz (WS) 格子

空間を同じ多面体で埋め尽くすにはどうしたらよいか?

Wigner-Seitz (WS) 胞:

2つの格子点の垂直二等分面が作る最小の多面体



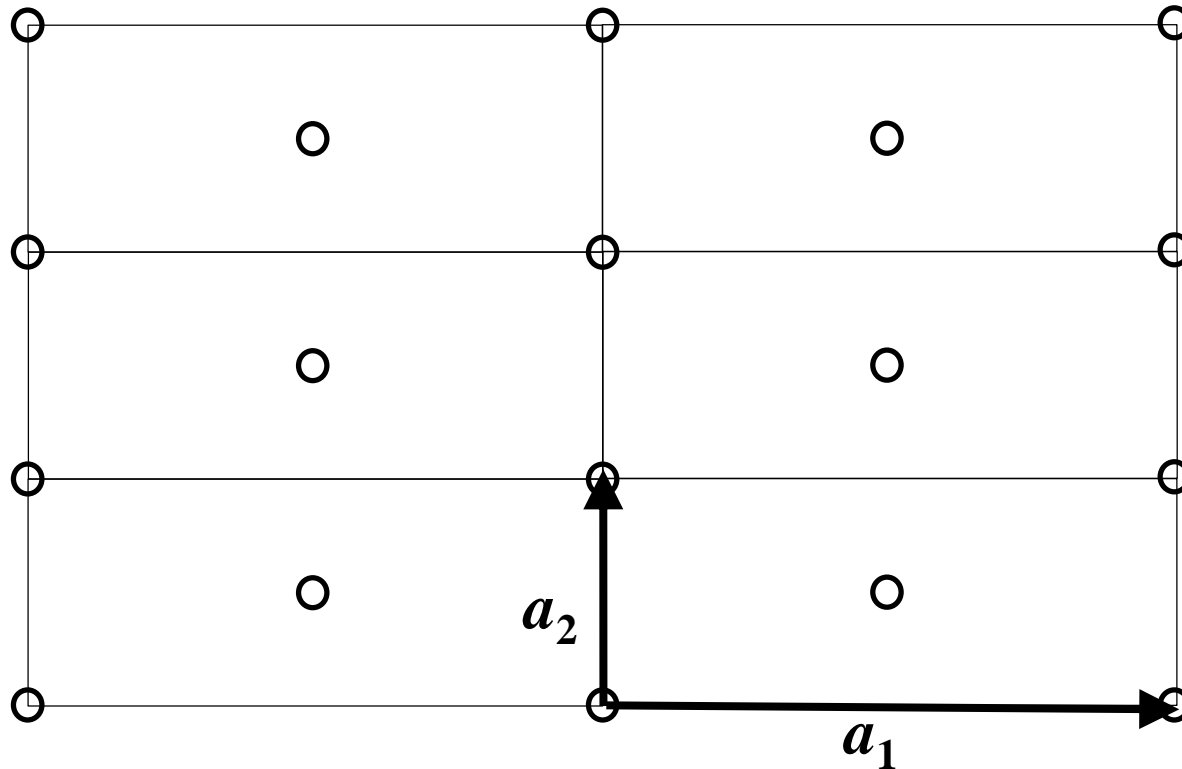


# Wigner-Seitz (WS) 格子: 面心直方格子

空間を同じ多面体で埋め尽くすにはどうしたらよいか?

Wigner-Seitz (WS) 胞:

2つの格子点の垂直二等分面が作る最小の多面体

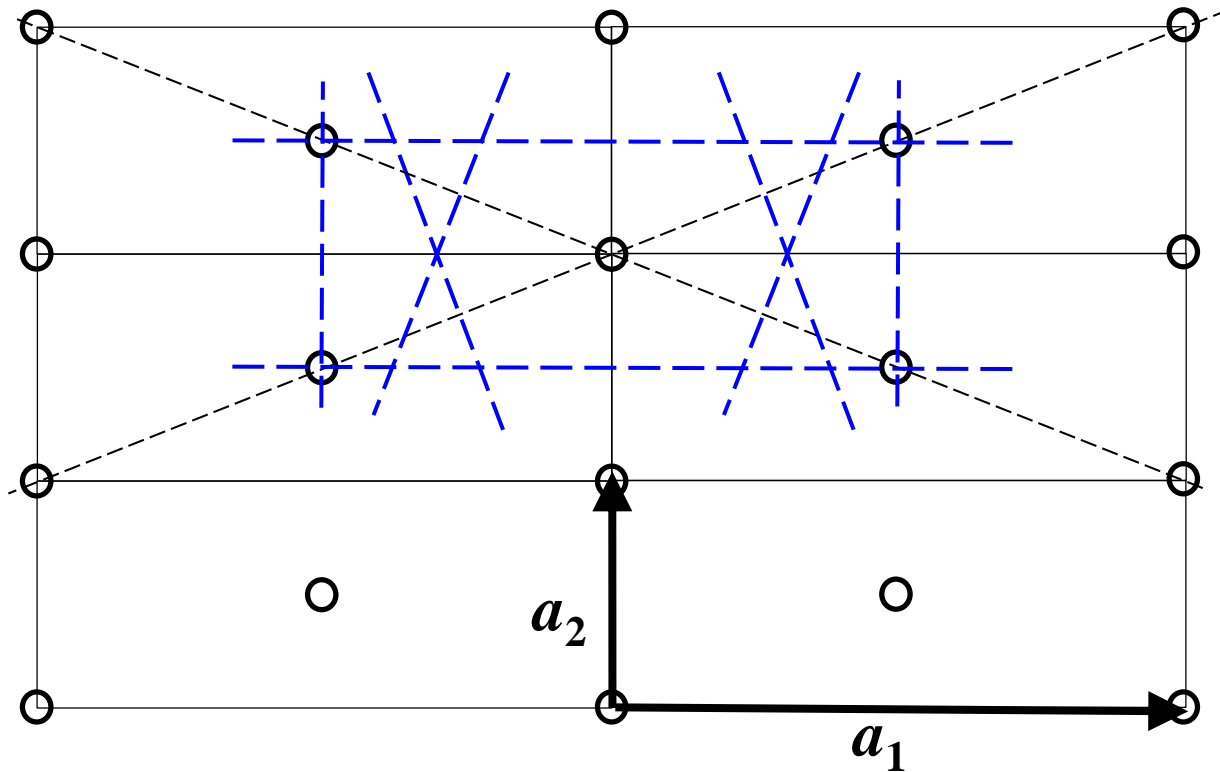


# Wigner-Seitz (WS) 格子: 面心直方格子

空間を同じ多面体で埋め尽くすにはどうしたらよいか？

Wigner-Seitz (WS) 胞:

2つの格子点の垂直二等分面が作る最小の多面体

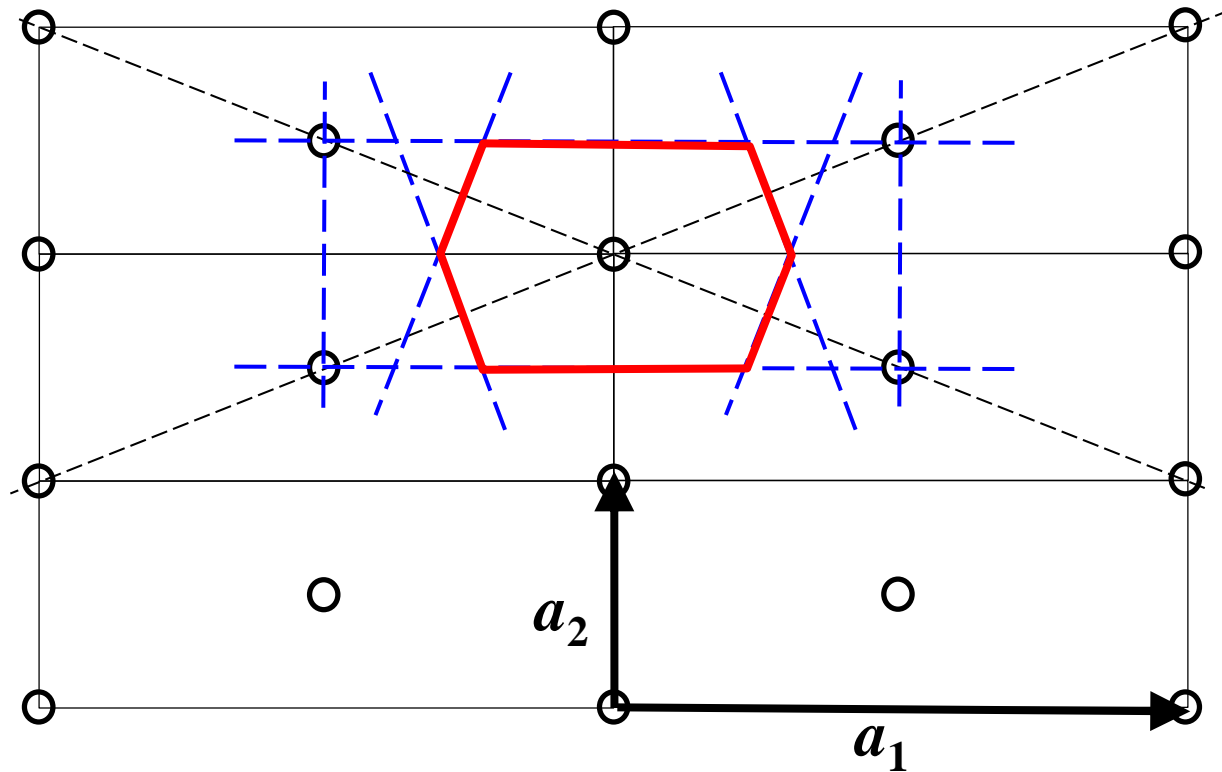


# Wigner-Seitz (WS) 格子: 面心直方格子

空間を同じ多面体で埋め尽くすにはどうしたらよいか？

Wigner-Seitz (WS) 胞:

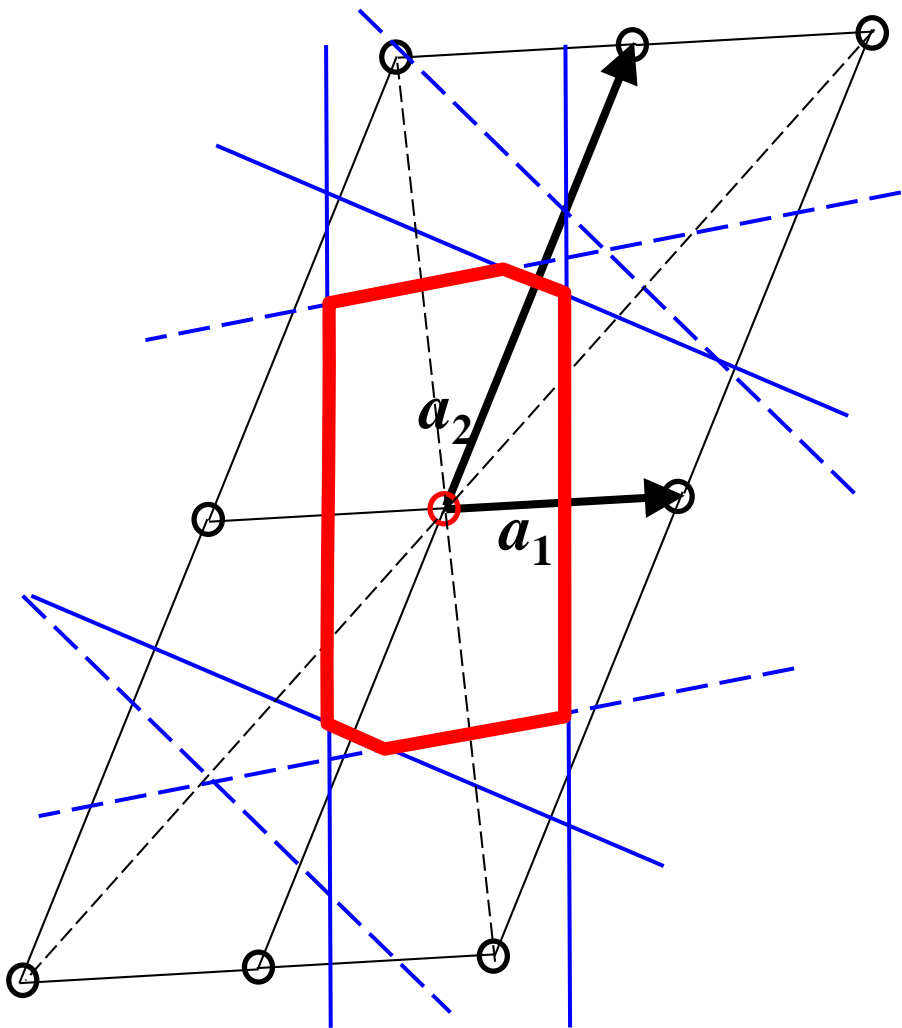
2つの格子点の垂直二等分面が作る最小の多面体



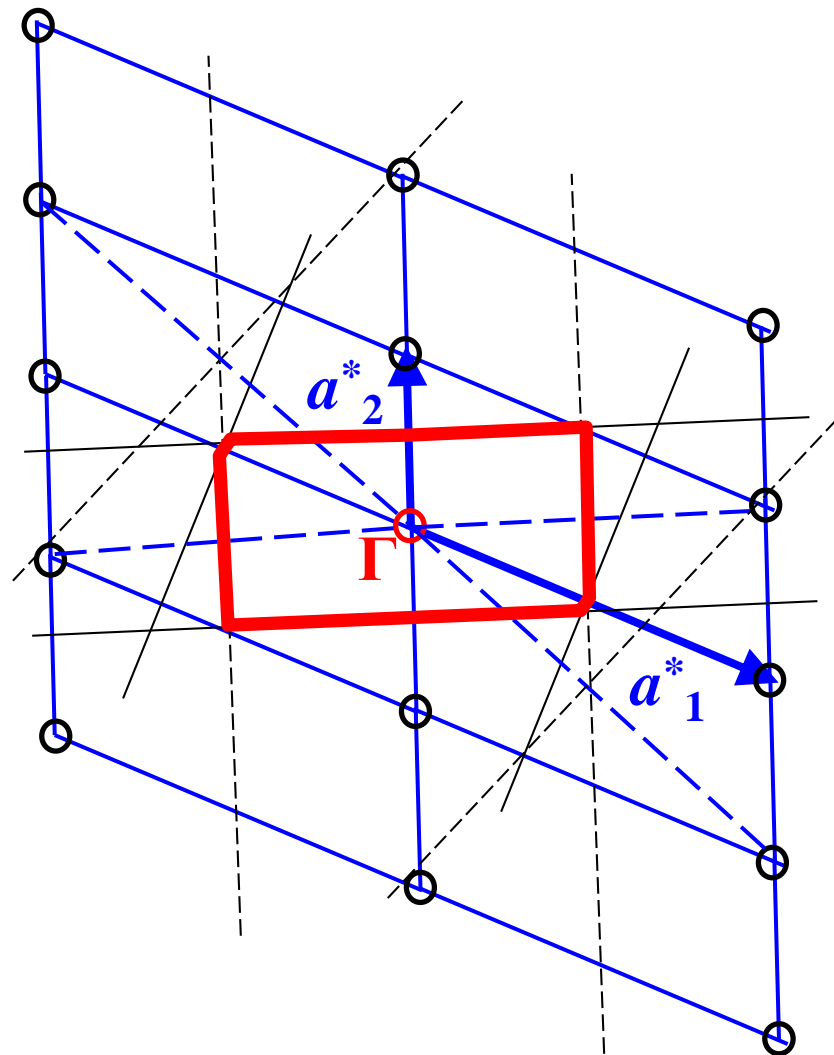
# 第一ブリルアンゾーン: 1st BZ

逆格子の原点 ( $\Gamma$ 点) を中心とする最小のWigner-Seitz胞

実格子のWS胞



逆格子のWZ胞: 第一BZ



# XCrySDen

Microsoft PowerPoint - [OHP.ppt]    tw2web - Microsoft Internet Explorer

ASTEC-X 4.00

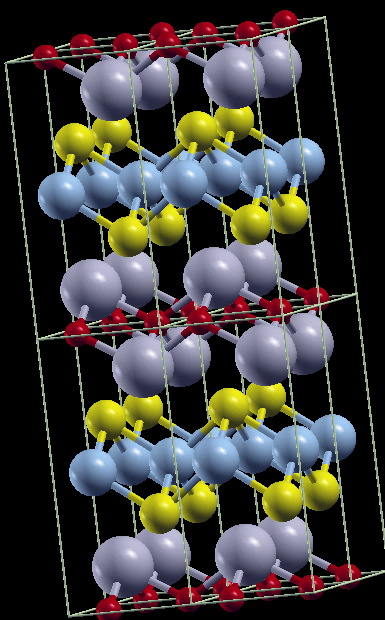
XCrySDen: LaCuOSe-Opt.struct

File    Display    Modify    AdvGeom    Properties    Tools

tkan

1 (    2 (

S



Zoom +    Zoom -

Trans Step: 0.05

0.00 0.2

Rot +X    Rot +Y    Rot +Z

Rotation buttons

Disc    Click-ar    Click-ar

Rotation Step: 1

-180 0

Light

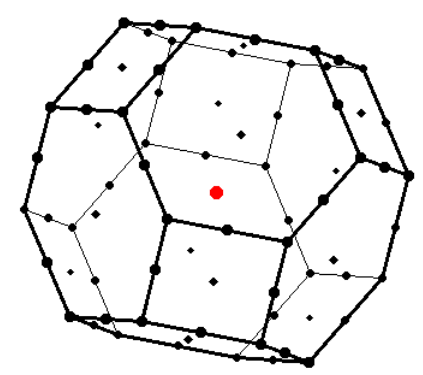
AtomInfo    Distance    Angle    Dihedral

F    M:

XCrySDen \*\*\* K-path selection: Si

Primitive Brillouin Zone    Conventional Brillouin Zone

Primitive Brillouin Zone



Delete Last Selected Point    Delete All Selected Points

Rotation Step: 5

# of Selected Points: 0

#	reciprocal coordinates	label
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16		
17		
18		

Display Special Points    Display Reciprocal Vectors

OK    Cancel

tkamiya@kamiya2    XCrySDen: LaCuO

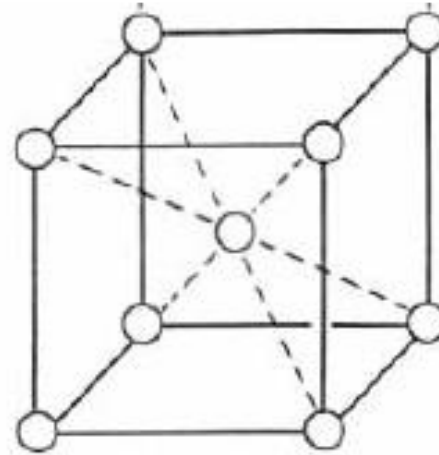
スタート    郵便受け    ASTEC...    tw2web - ...    FileVisor...    Acrobat ...    OHP.ppt



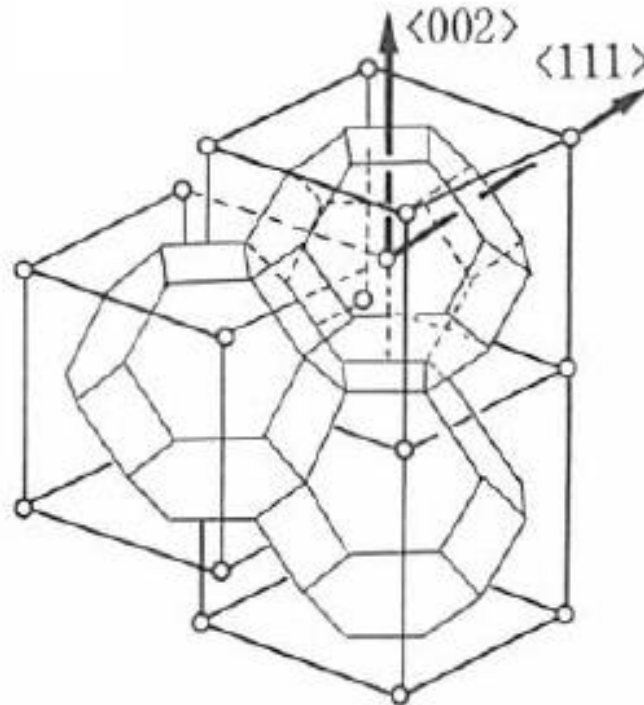
# FCCの1st BZ

水谷宇一郎著、金属電子論、内田老鶴圃 (1995)

(a) 面心格子 (FCC) の逆格子は  
体心格子 (BCC)



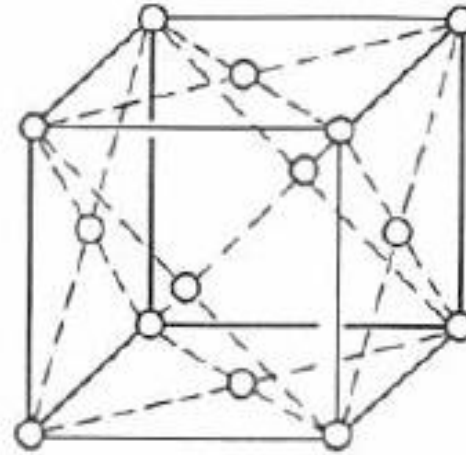
(b) BCCのWS胞を作る (1st BZ)  
8枚の正六角形 {111}面  
6枚の正方形 {002}面



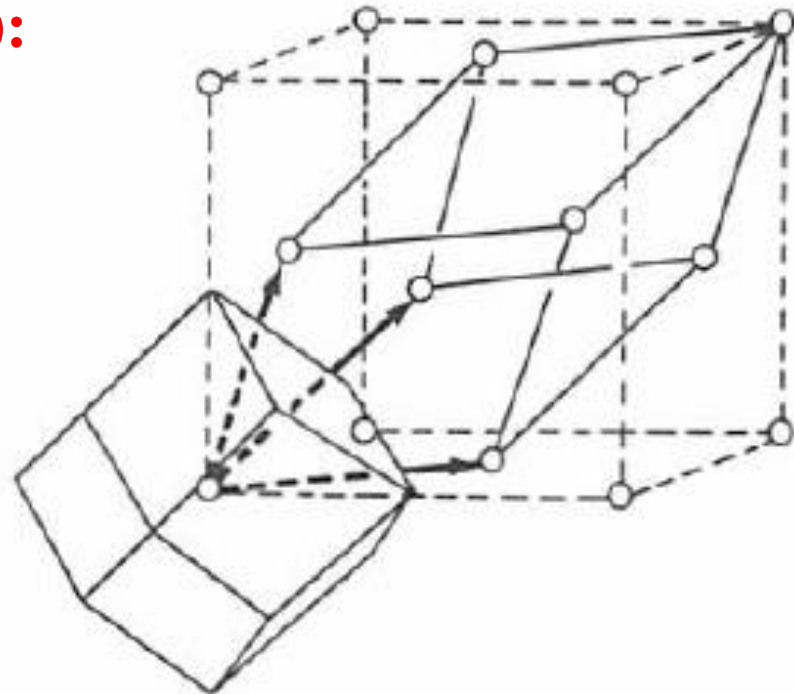
# BCCの1st BZ

水谷宇一郎著、金属電子論、内田老鶴圃 (1995)

(a) 体心格子 (BCC) の逆格子は  
面心格子 (FCC)



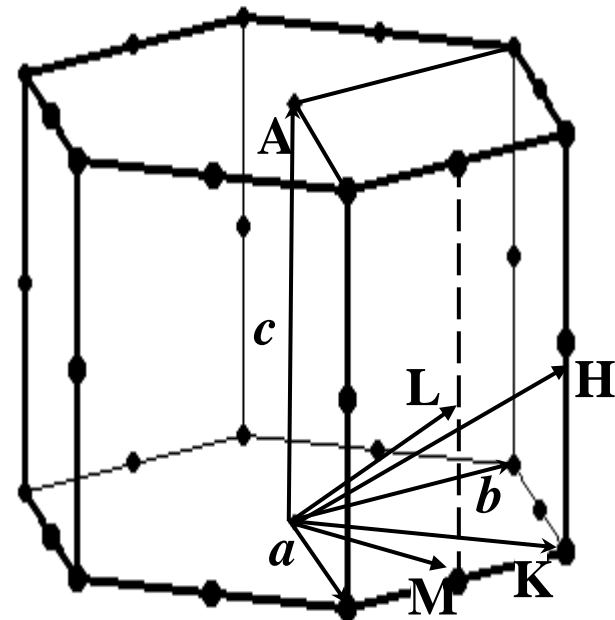
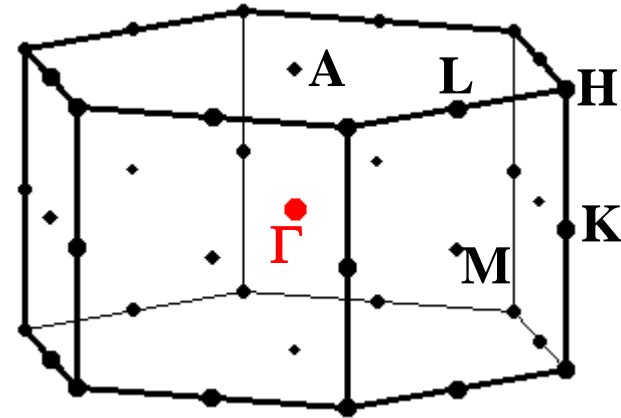
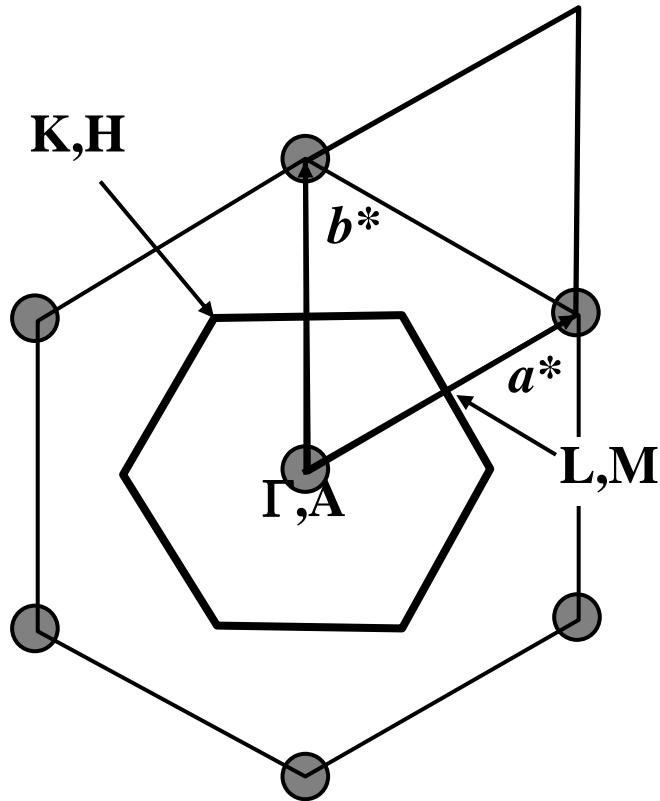
(b) FCCのWS胞を作る (1st BZ):  
12枚のひし形 {110}面





# 六方格子の第一ブリルアンゾーン

六方格子の逆格子も六方格子

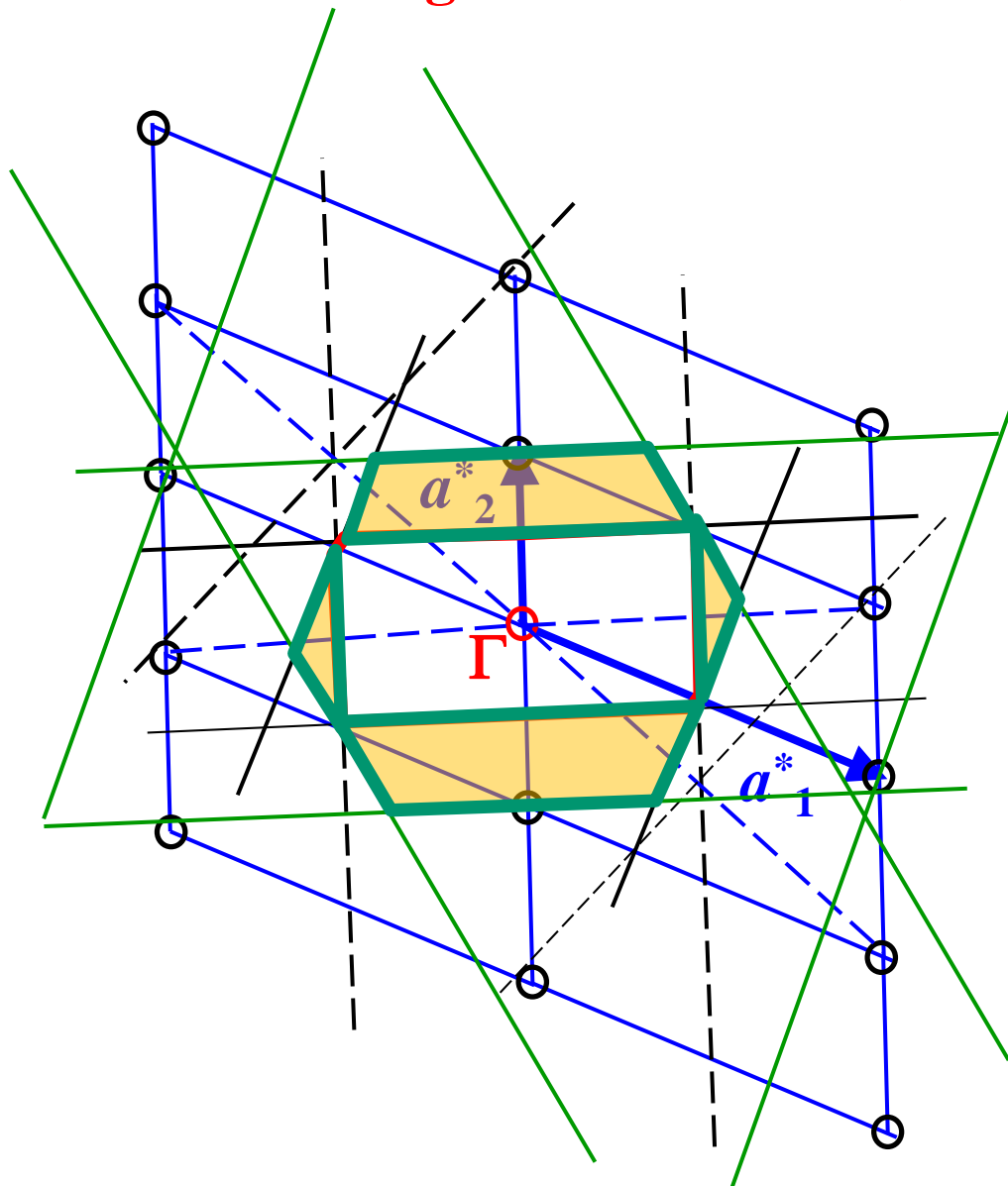


第二以降の

ブリルアンゾーンは複雑

# 第二ブリルアンゾーン

二番目に大きな逆格子のWigner-Seitz格子で、FBZを含まない領域



# BZの形

水谷宇一郎著、金属電子論、内田老鶴圃 (1995).

L. Brillouin, Wave Propagation in periodic structures, Dover Publication (1953).

## 2次元正方格子の第1 ~ 第10 BZ

