

第一原理計算と熱力学、半導体統計

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

第一原理計算と密度汎関数理論

解析力学: ハミルトン方程式と交換関係

ハミルトニアン

$$H(q, p, t) = \sum_r p_r \dot{q}_r - L(q, p, t)$$

デカルト座標

$$H(r, p, t) = \sum_r \frac{1}{2m_i} p_i^2 + V(r, p)$$

ハミルトンの運動方程式

$$\frac{\partial q_r}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_r}, \frac{\partial p_r}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q_r}$$

ポアッソン括弧 (古典的な交換関係) $\{A, B\} = \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} - \frac{\partial B}{\partial p_i} \frac{\partial A}{\partial q_i} \right)$

運動方程式 $\dot{A} = \{H, A\} + \frac{\partial A}{\partial t}$ A, B: 物理量

A が時間に依存しなければ $\dot{A} = \{H, A\}$

量子化: Heisenbergの不確定性原理

共役な物理量の交換関係から自然に導出される: $qp_q - p_q q = [q, p_q]i\hbar$

$$\left. \begin{array}{l} \hat{x} = x, \quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}, \hat{p}_x = p_x \end{array} \right\} \text{どちらも交換関係を満たす}$$
$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar$$

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \sim h$$

Schrödinger方程式

古典的なハミルトニアン (物理量は **C数** classical)

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1, \dots, t) = \sum_r \frac{1}{2m_i} |\mathbf{p}_i|^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_1, \dots)$$

ハミルトニアン中の物理変数 (x, p など) を演算子 (**Q数**) とみなし、
量子交換関係を満たすように置き換える

交換関係 $\hat{x}_i \hat{p}_{x,i} - \hat{p}_{x,i} \hat{x}_i = i\hbar$  $\hat{x}_i = x_i, \hat{p}_{x,i} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}$

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad \text{Schrödinger方程式}$$

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_l \nabla_l^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \right\} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$$

E は H 演算子の固有値: 全エネルギー

Ψ : $|\Psi|^2$ が電子密度分布

- ・多変数(粒子数×6)の連立偏微分方程式
- ・一般的には、解析的に解けない

一電子方程式

Schrödinger方程式

波動関数 全エネルギー

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad E$$

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

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

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

$$h_i \phi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \phi(\mathbf{r}_i) \quad \text{一電子 Schrödinger 方程式}$$

- ε_i : 一電子方程式の固有値
 - ϕ_i : 一電子方程式の固有ベクトル
- 物理的意味は？

原子単位 (a.u.): 方程式の規格化

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

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

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

共通単位: a.u.

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

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

単位: ボーア (bohr)

H 1s 軌道の半径

単位: リュードベリ (Rydberg)

H 1s 軌道のエネルギー準位

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

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

単位: ハートリー (Hartree)

第一原理計算とは

広義：

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

量子計算：

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

↔ 半経験法 (Tight-binding法)

全エネルギーから何が計算できるか

第一原理計算: 全エネルギー E を精度良く計算できる

=> 原理的に、すべての物性が計算できる

- ・ 安定構造: E が最小になる格子定数、原子座標を求める
- ・ 電子準位 (バンド構造): $e_i(k) = E(n_{k,i}) - E(n_{k,i} - 1)$ (実際には一電子方程式の解)
- ・ 弾性率テンソル

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

歪 e_{ij} を与えて $U(e_{ij})$ を計算

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

歪 e_{ij} を与えて応力 σ_{ij} を計算

- ・ 誘電率テンソル

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

電場 E_i を与えて $U(E_i)$ を計算

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

分極 P_i は Berry 位相から計算

エネルギー関数 U :

0 K, 定積: 内部エネルギー E (DFTの全エネルギー)

0 K, 定圧: エンタルピー $H = U + PV$

>0 K, 定積: Helmholtzの自由エネルギー

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

電子の状態密度 フォノン状態密度
から計算 から計算

原子基底関数からのバンド理論

Linear Combination of Atomic Orbitals: LCAO

一次結合と変分法: Roothaan-Hall方程式

リツツの変分原理:

任意の波動関数 Ψ に対するハミルトニアン H の期待値 $\langle H \rangle$ は基底状態のエネルギー固有値 E_0 よりも大きいか等しい

$$\langle H \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle \geq E_0$$

正確な波動関数 Ψ を基底関数 u_n の一次結合で近似する

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} C_n u_n$$

変分原理により、エネルギーの期待値を係数 C_n あるいは C_m^* で最小化

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_m \sum_n C_m^* C_n \langle u_m | H | u_n \rangle}{\sum_n C_n^* C_n \langle u_m | u_n \rangle}$$

$$\sum_m C_m \langle u_n | H | u_m \rangle - E \sum_m C_m \langle u_n | u_m \rangle = 0$$

量子計算の方程式は多くの場合、固有値問題に帰着する

Roothaan-Hall方程式

$$\sum_m C_m \langle u_n | H | u_m \rangle - E \sum_m C_m \langle u_n | u_m \rangle = 0$$

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = E\mathbf{S}\mathbf{C}$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \cdots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{ss} & & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \cdots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

共鳴積分 (Fock matrix)

移送積分 (transfer matrix)

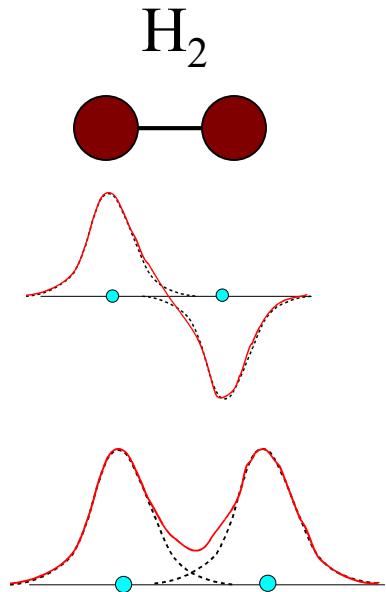
$$H_{nm} = \langle u_n | H | u_m \rangle$$

重なり積分 (overlap integral)

$$S_{nm} = \langle u_n | u_m \rangle$$

水素分子 H_2

重なり積分を無視 $S_{nm} = \delta_{nm}$



$$H_{1s1s} = \epsilon_{1s}$$

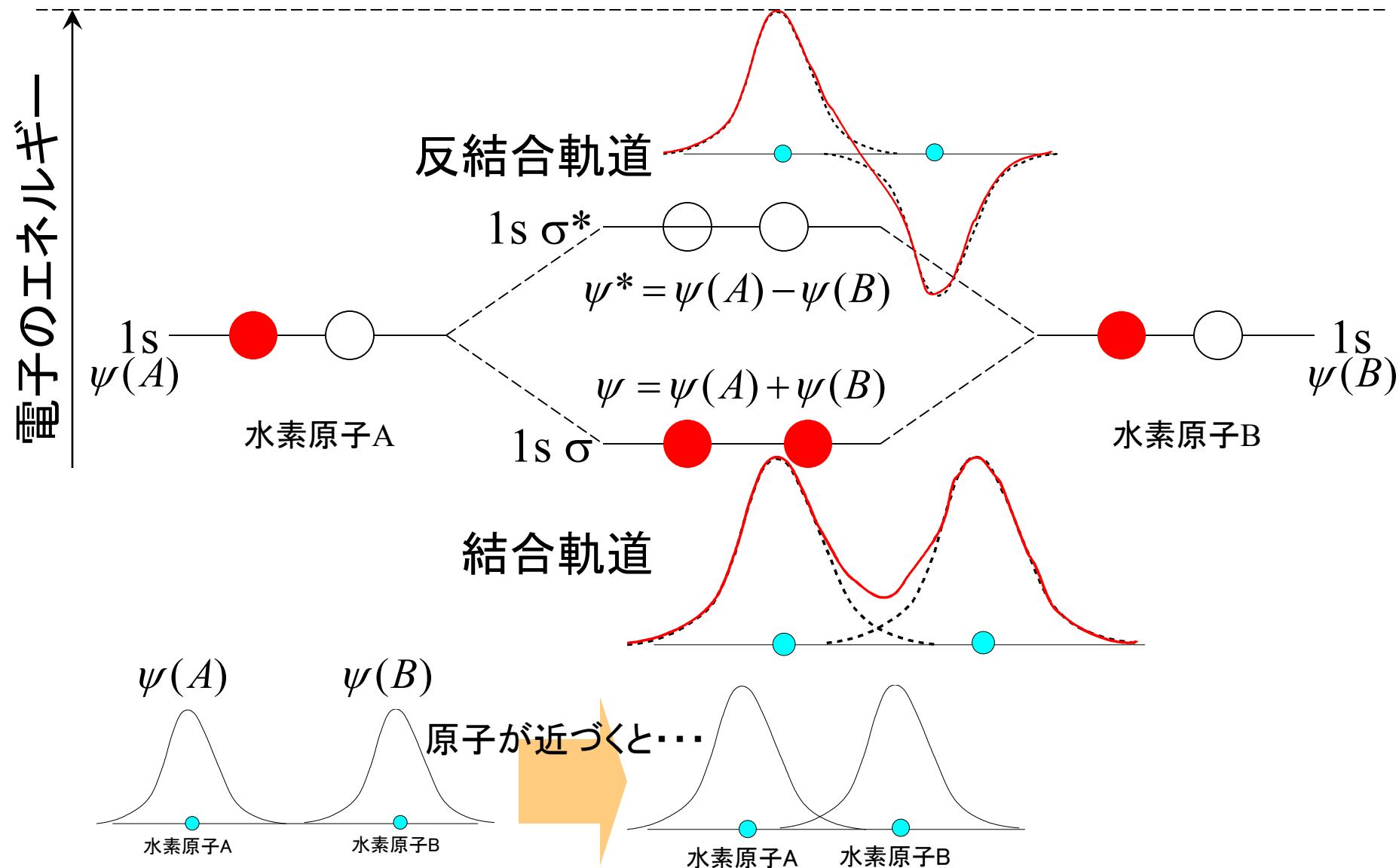
$$\begin{vmatrix} \epsilon_{1s} - \epsilon & h_{12} \\ h_{12} & \epsilon_{1s} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\epsilon = \epsilon_{1s} \pm h_{12}$$

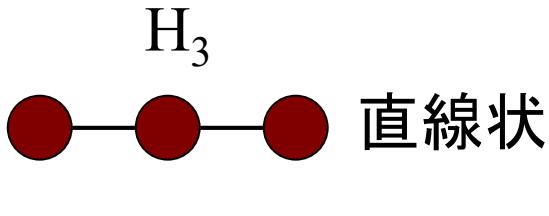
$$\phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 \pm \varphi_2)$$

水素分子の電子構造

真空準位=0V



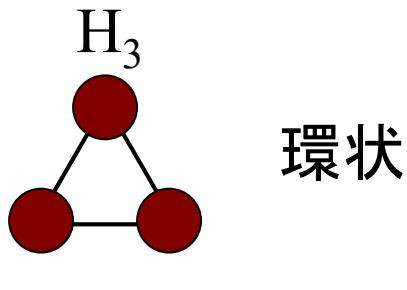
水素分子H₃



$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

$$\varepsilon_{\pm} = \varepsilon_{1s} \pm \sqrt{2}h_{12}, \quad \varepsilon_{non-bonding} = \varepsilon_{1s}$$

$$\phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_+ \pm \varphi_2), \quad \varphi_- = \frac{1}{2}(\varphi_1 + \sqrt{2}\varphi_2 + \varphi_3)$$



$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ h_{12} & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix}$$

$$c_i^{(l)} = \exp(i k_l x_j)$$

$$k_l = \frac{2\pi}{Na} l \quad l \text{ は } 0 \sim 2 \text{ の整数}, a \text{ は原子間距離}$$

$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

環状H₃分子の解

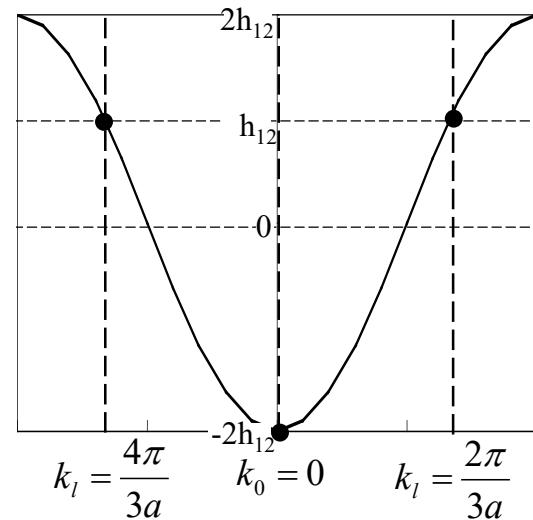
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ h_{12} & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \quad k_l = \frac{2\pi}{Na} l \quad N=3, l=0, 1, 2, \dots, N-1$$

$$\phi_{kl} = \sum_j \varphi_j \exp(ik_l x_j) \quad E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} \\ h_{12} & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \exp(ik_l a) \\ \exp(i2k_l a) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} + h_{12}(\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a)) \\ \varepsilon_{1s} \exp(ik_l a) + h_{12}(1 + \exp(i2k_l a)) \\ \varepsilon_{1s} \exp(i2k_l a) + h_{12}(1 + \exp(ik_l a)) \end{pmatrix} = [\varepsilon_{1s} + h_{12}(\exp(ik_l a) + \exp(i2k_l a))] \begin{pmatrix} 1 \\ \exp(ik_l a) \\ \exp(i2k_l a) \end{pmatrix}$$

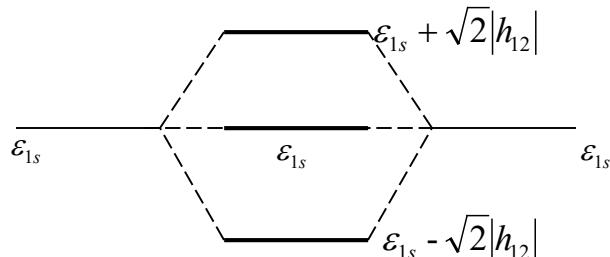
環状H₃分子のエネルギー準位

$$\varepsilon_{1s} - 2|h_{12}| \quad \varepsilon_{1s} + |h_{12}| \quad \varepsilon_{1s} + |h_{12}|$$



直線状H₃分子のエネルギー準位

$$\varepsilon_{1s} - \sqrt{2}|h_{12}| \quad \varepsilon_{1s} \quad \varepsilon_{1s} + \sqrt{2}|h_{12}|$$



1種類の波動関数が周期的に並んでいる場合の解

環状H₃分子の結果は、N個の水素原子が環状に繋がっているH_N分子にそのまま拡張できる。

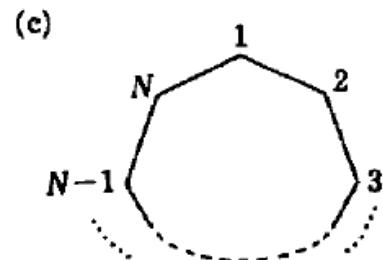
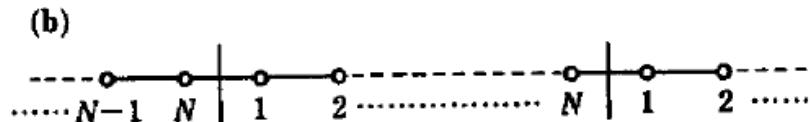
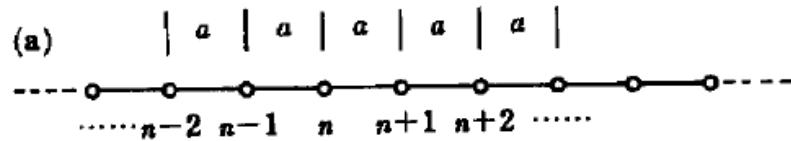
$$\begin{pmatrix} \epsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \epsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 \\ 0 & h_{12} & \epsilon_{1s} & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & h_{12} \\ h_{12} & 0 & \cdots & h_{12} & \epsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

$$k_l = \frac{2\pi}{Na} l \quad c_i^{(l)} = \exp(i k_l x_j)$$

$$\phi_{kl} = \sum_j \varphi_j \exp(i k_l x_j)$$

$$E(k_l) = \epsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

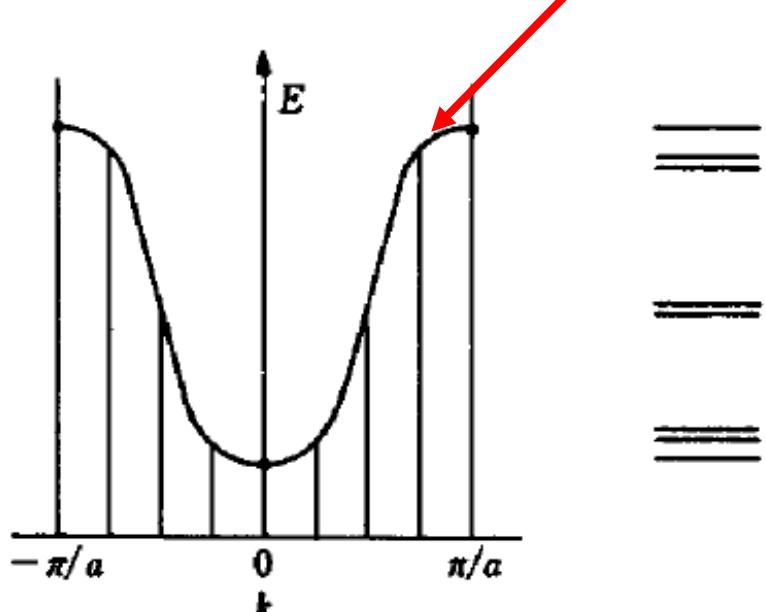
1種類の波動関数が周期的に並んでいる場合 (H_N 分子) の解



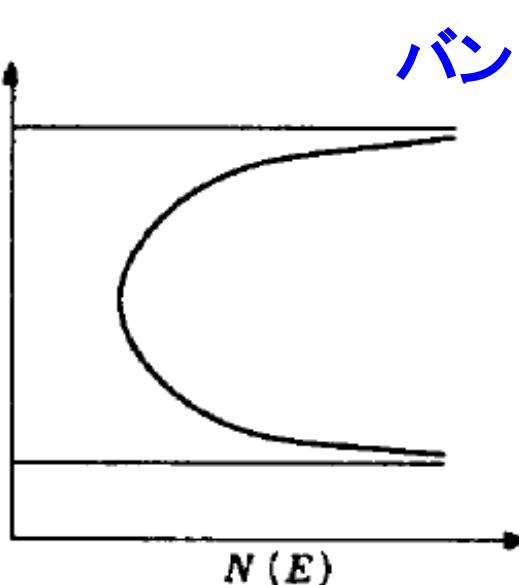
$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & h_{12} \\ h_{12} & 0 & \cdots & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$

$$\phi_{kl} = \sum_j \varphi_j \exp(ik_l x_j) \quad k_l = \frac{2\pi}{Na} l$$

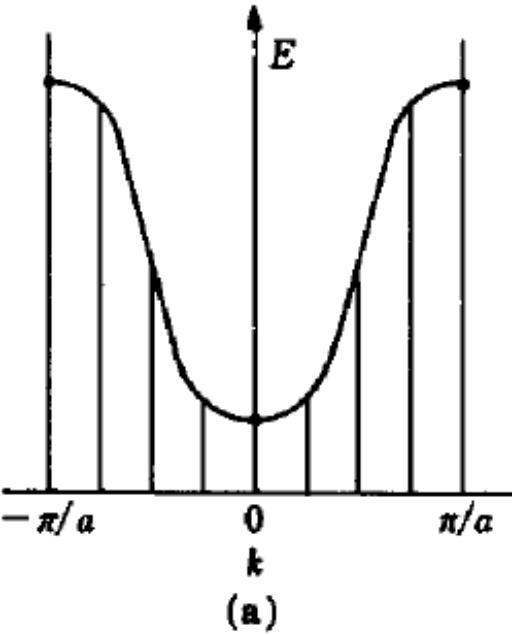
$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$



≡
≡
≡



ベンゼン(C_6H_6)の波動関数とBlochの定理

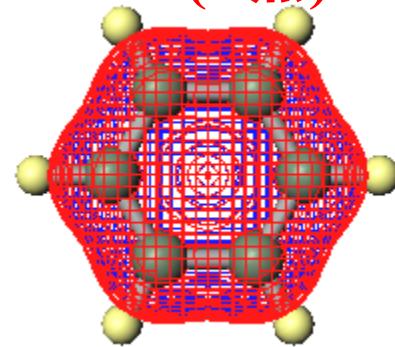


≡
≡
≡

(b)

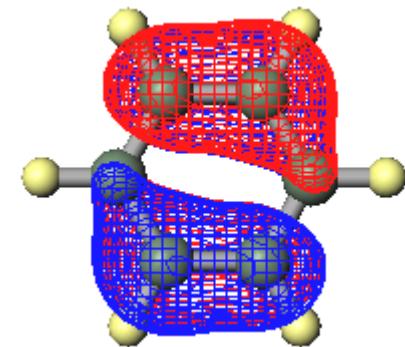
#11 A_{2u} -13.381 eV

$k = 0$ (Γ 点)



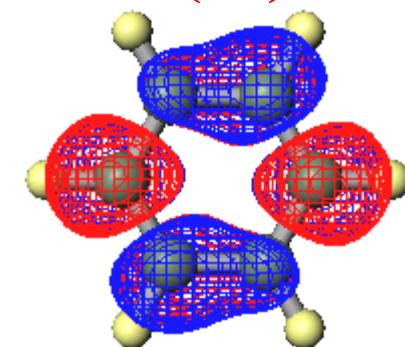
#14,15 E_{1g} -9.653 eV

$k = 1/(3d)$



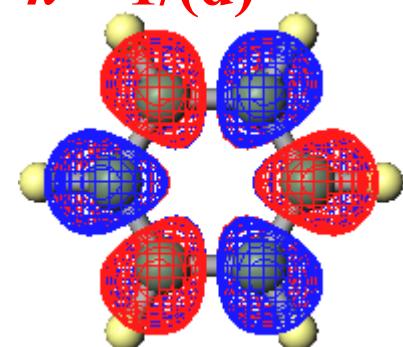
#16,17 E_{2u} 0.555 eV

$k = 1/(2d)$



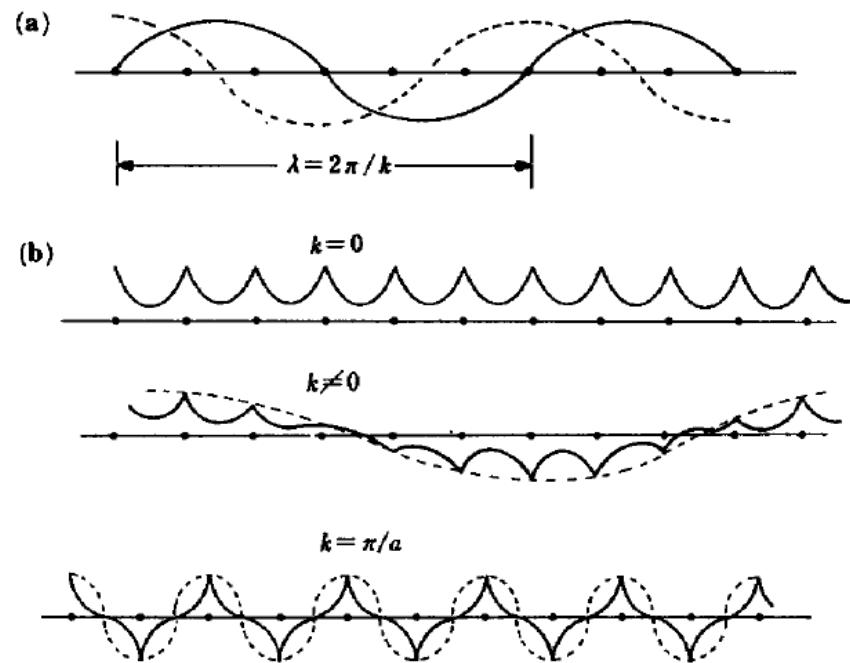
#18 B_{1g} 2.978 eV

$k = 1/(d)$



Blochの定理

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 & h_{12} \\ h_{12} & \varepsilon_{1s} & h_{12} & 0 & 0 \\ 0 & h_{12} & \varepsilon_{1s} & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & h_{12} \\ h_{12} & 0 & \cdots & h_{12} & \varepsilon_{1s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \\ c_N \end{pmatrix}$$



$$k_l = \frac{2\pi}{Na} l, c_i^{(l)} = \exp(i k_l x_j)$$

$$\varphi_{kl} = \sum_j c_i^{(l)} \phi_j = \sum_j \underline{\phi_j} \overline{\exp(i k_l x_j)}$$

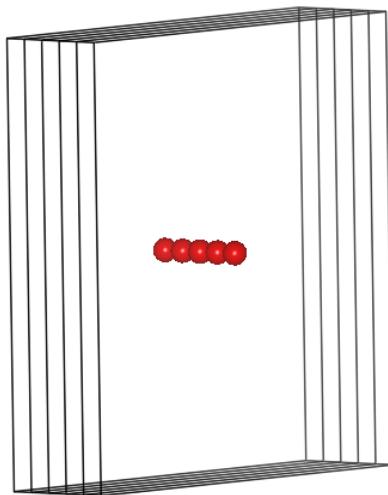
周期関数 **位相因子**

$$E(k_l) = \varepsilon_{1s} + 2h_{12} \cos(k_l a)$$

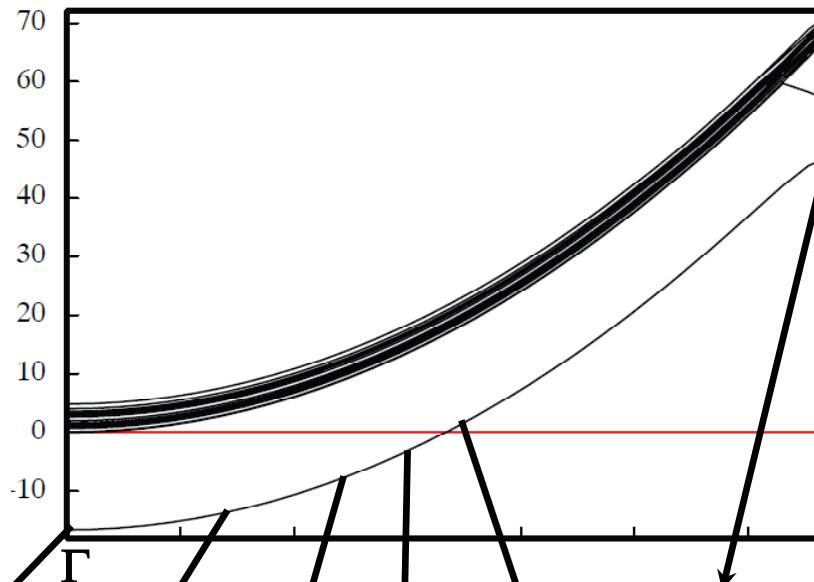
Blochの波数ベクトル k

一次元水素結晶: 波数ベクトルと結晶軌道

$a=0.74, b=c=14.8 \text{ \AA}$



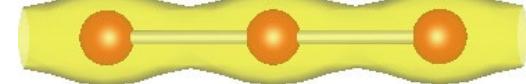
$1/2a=0.676 \text{ \AA}^{-1}$



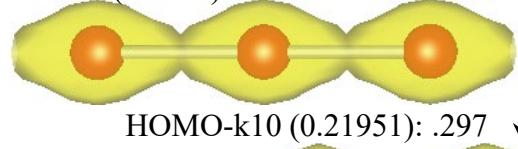
HOMO-k1 (0,0,0): 0



HOMO-k5 (0.0976): .132



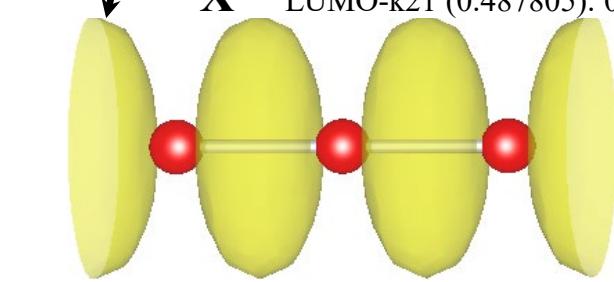
HOMO-k8 (0.1707): .231



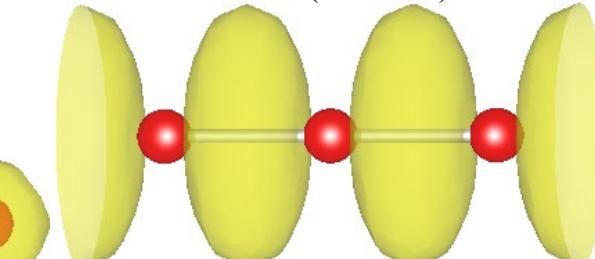
HOMO-k10 (0.21951): .297



LUMO-k21 (0.487805): 0.66



LUMO-k15 (0.341463): .46

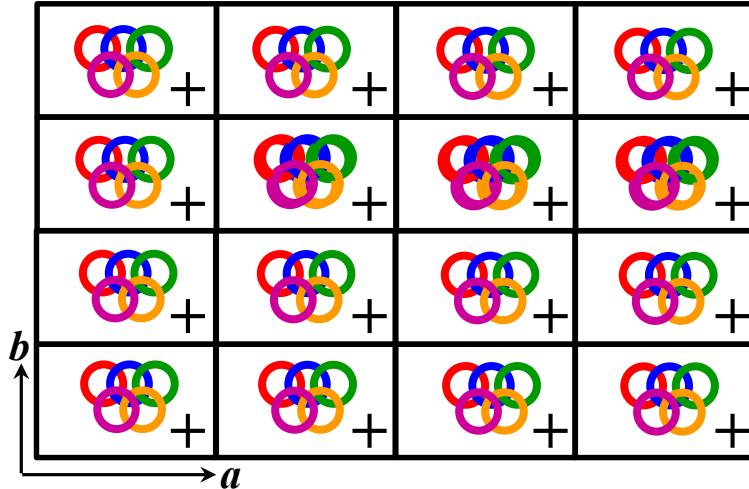


異なる波数 k をもつ電子密度は異なる

Blochの k ベクトルの意味

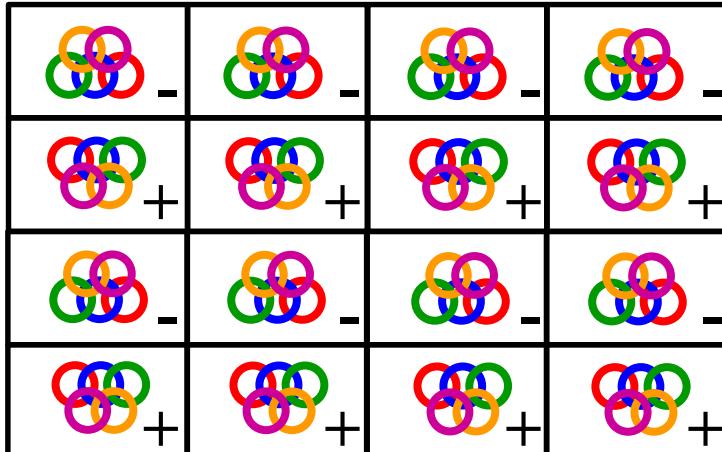
$\Gamma: k = (0, 0, 0)$

$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 1$: どの単位格子の位相も同じ



$Y: k = (0, 1/2, 0)$

$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \exp[i\pi(n_x)]$: n_y が奇数の時反転

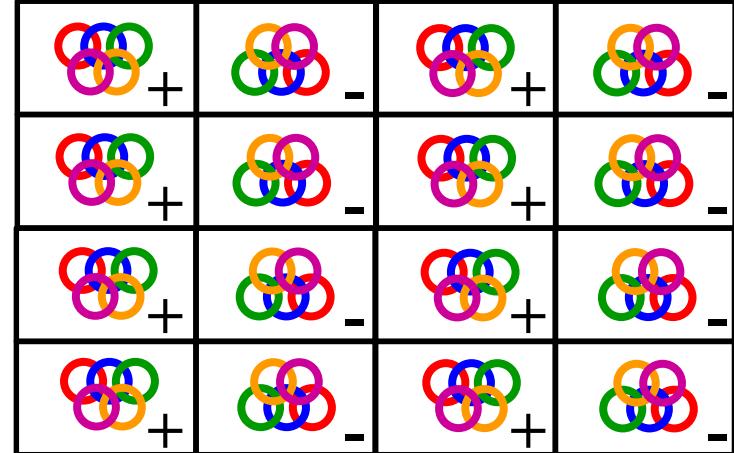


$X: k = (\pi/a, 0, 0)$ [波数単位]

$(\pi, 0, 0)$ [位相単位]

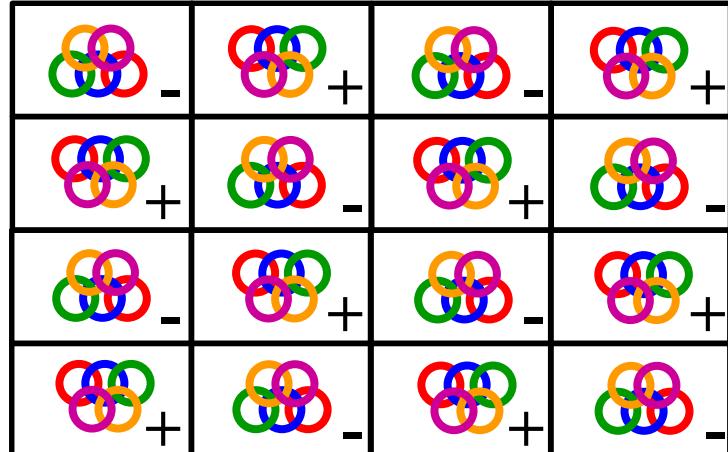
$(1/2, 0, 0)$ [逆格子定数単位 ($2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c$)]

$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \exp[i\pi(n_x)]$: n_x が奇数の時反転



$M: k = (1/2, 1/2, 0)$

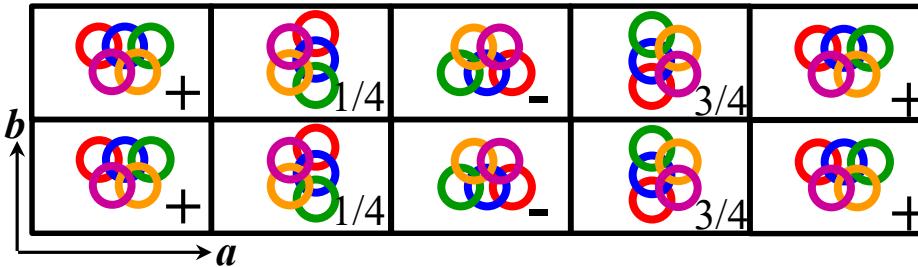
$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \exp[i\pi(n_x + n_y)]$: $n_x + n_y$ が奇数の時反転



Blochの k ベクトルの意味

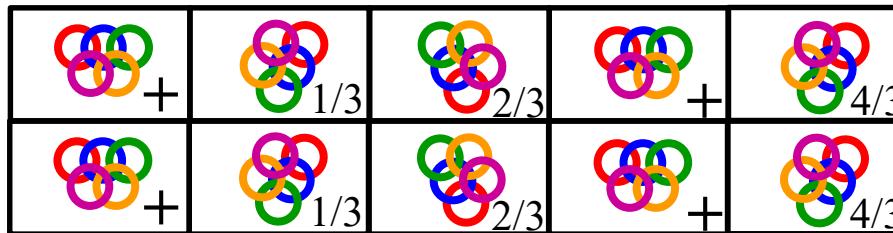
$$\Delta_x : k = (1/4, 0, 0) \text{ [in } (2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c)]$$

$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \exp[i\pi(n_x/2)]$: a 方向に4周期で位相が戻る

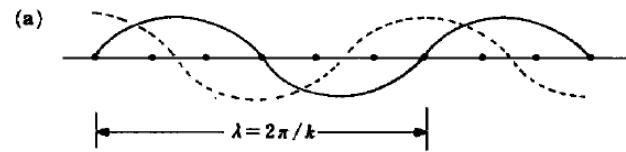


$$\Delta_x : k = (1/3, 0, 0)$$

$\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \exp[i\pi(n_x/3)]$: a 方向に3周期で位相が戻る



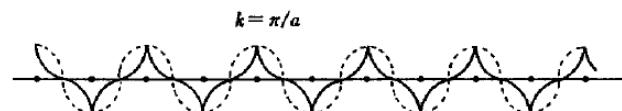
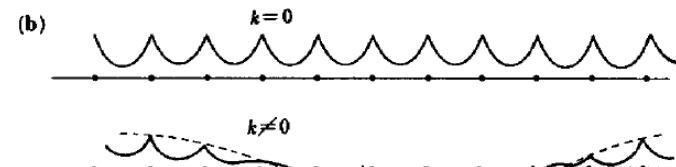
Γ 点 ($k=0$): 結合性



任意の $k \neq 0$:

1/ k に比例する数($2\pi/ka$)の
単位格子を考慮している

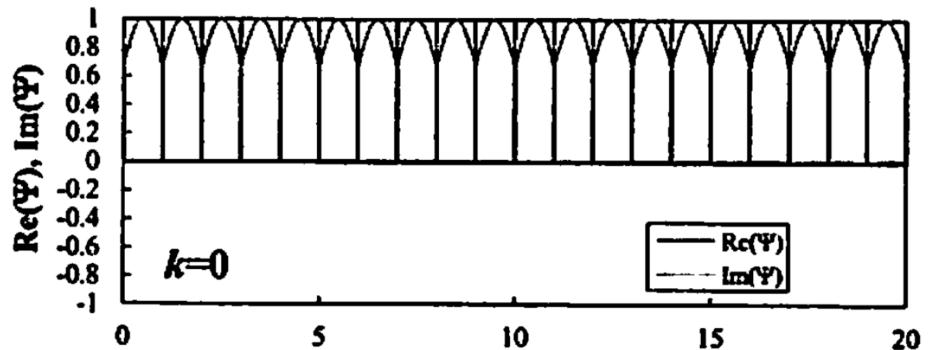
BZ境界: 反結合性



Blochの k ベクトルの意味

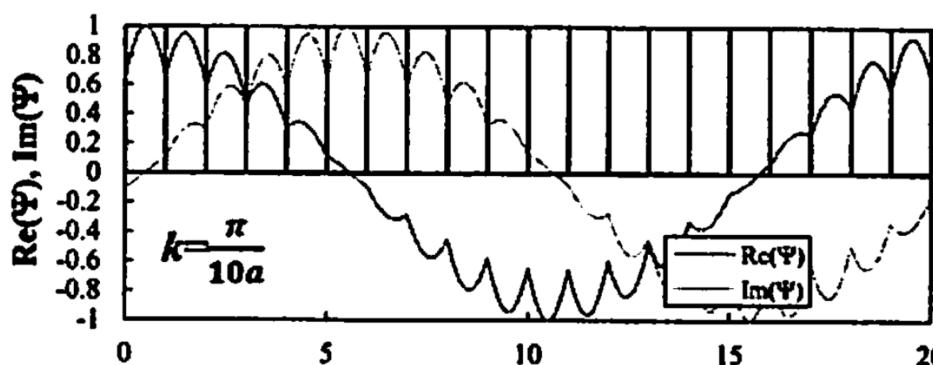
杉山、結晶工学スクールテキスト p. 110

Γ 点 ($k=0$)：結合性

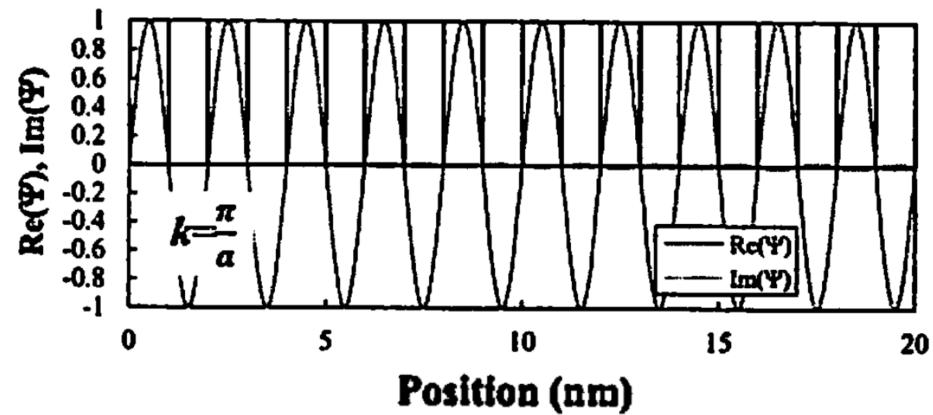


任意の $k \neq 0$ ：

1/ k に比例する数($2\pi/ka$)の
単位格子を考慮している



BZ境界：反結合性

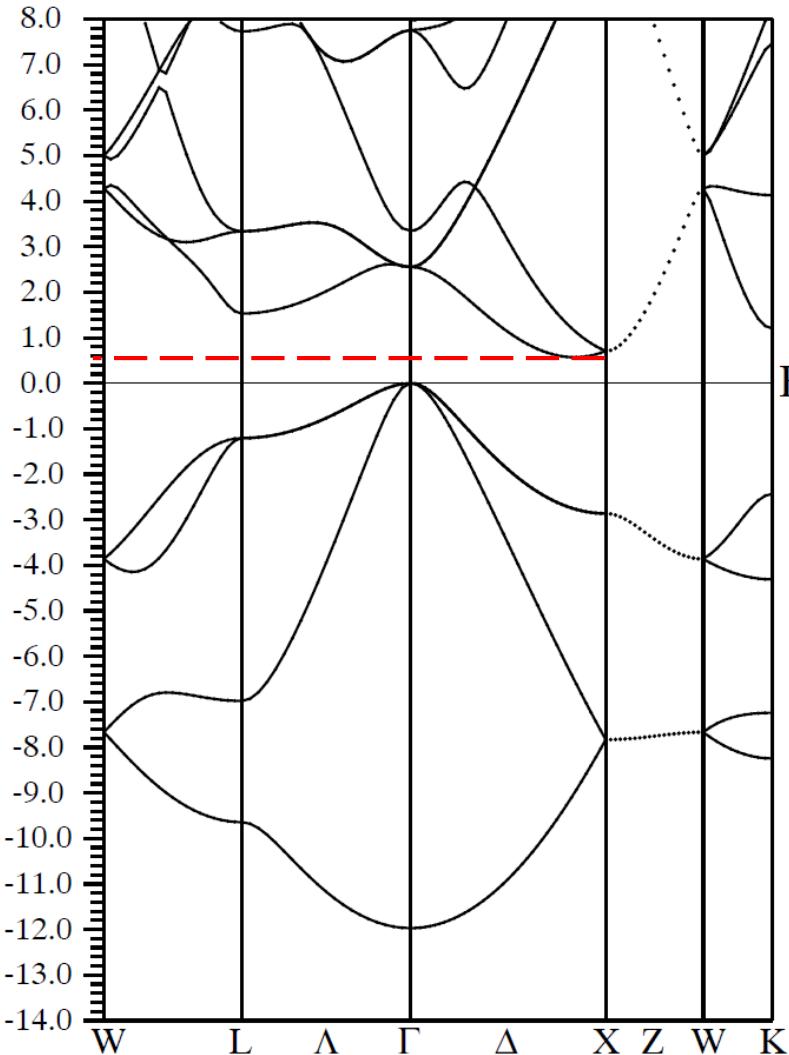


バンド構造の読み方

バンド構造の読み方

Si (WIEN2k, PBE96)

電子のエネルギー



波数ベクトル

- 縦軸は電子のエネルギーを表す
下へ行くほど電子は安定
 - 特に明記されていない場合、
フェルミエネルギーを原点にとっている
 - 電子は線で描かれたエネルギーをとる
- 非占有軌道
伝導帶
仮想軌道 (virtual states)
経験的に伝導帯をよく表す
- 被占有軌道
価電子帯
実軌道 (real states)

バンド構造の読み方

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

波数ベクトルとは…

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

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

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

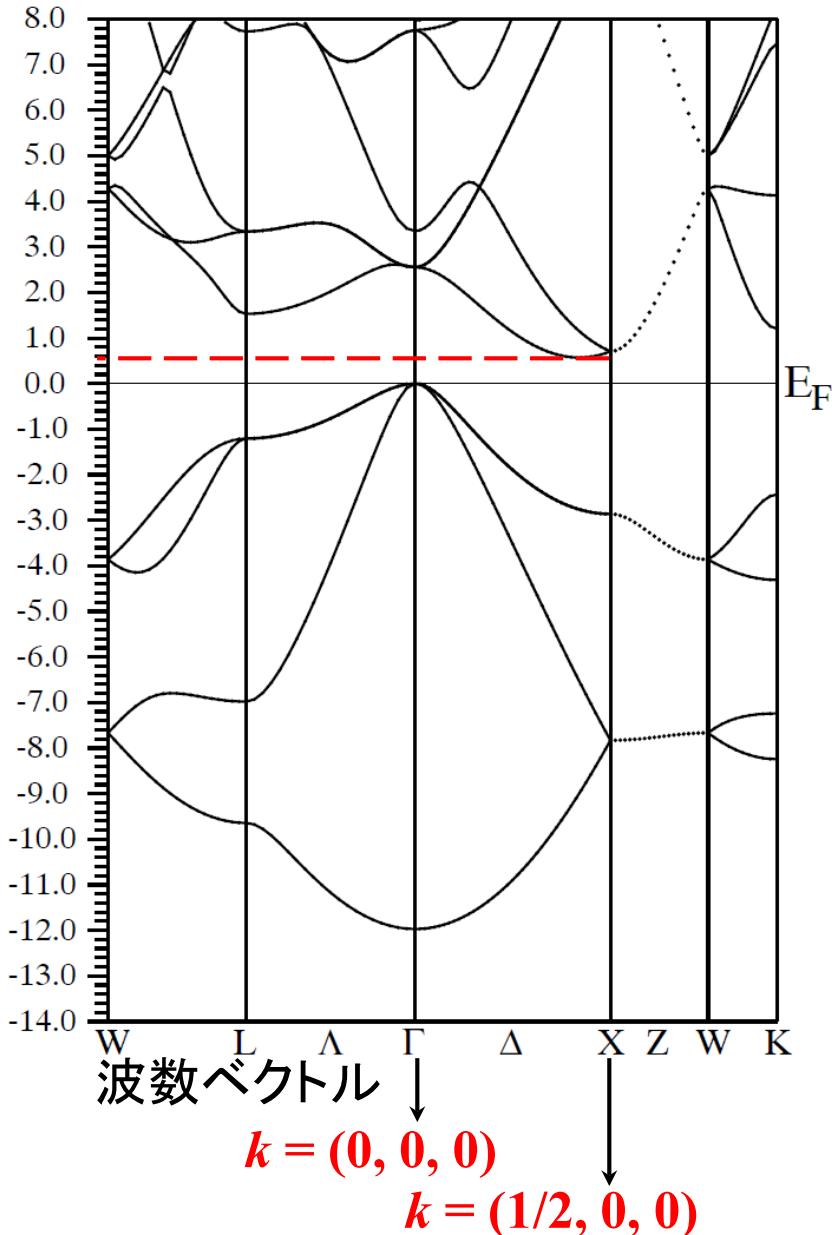
バンド理論 (Blochの定理)

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

\mathbf{k} : Blochの波数ベクトル

$\hbar k$: 結晶運動量

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



バンド構造の読み方

対称性の高い k 点だけが描かれている。

W, L, Γ, X, K は逆空間における

対称性の高い点

データベースなどで調べられる。

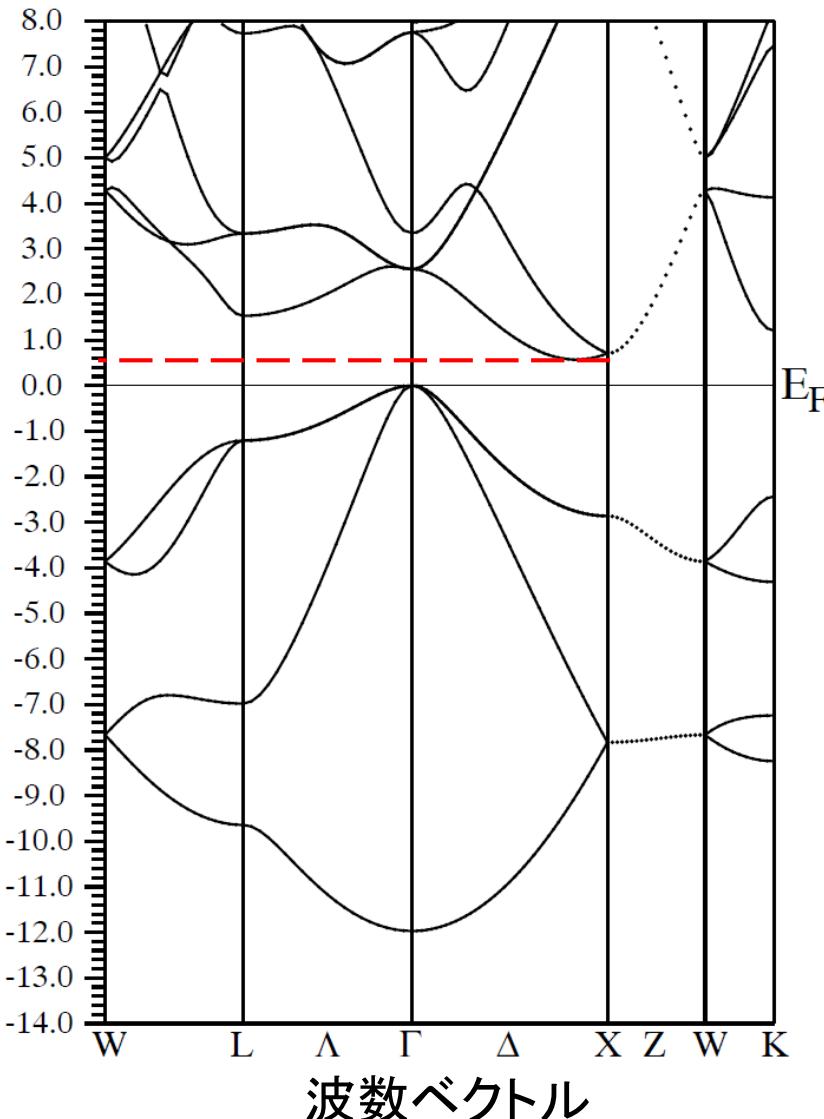
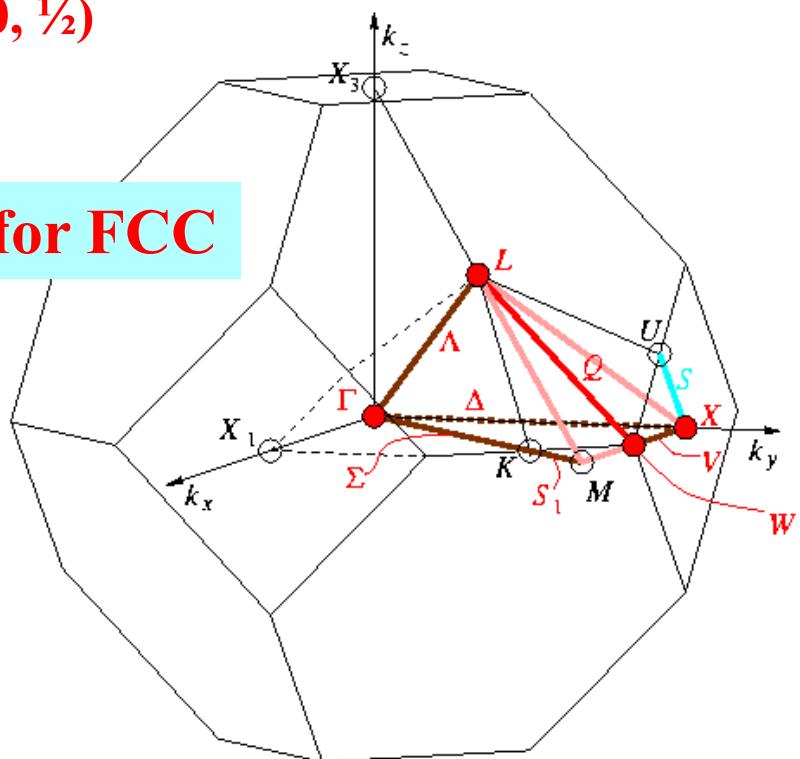
単純格子 (FCC の場合は座標が異なる)

Γ 点: $k = (0, 0, 0)$ (単位は $1/a$ など*)

X 点: $(1/2, 0, 0)$

Z 点: $(0, 0, 1/2)$

* 逆格子の基本ベクトル



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

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

Crystallographic Programs - Microsoft Internet Explorer

ファイル(□) 編集(□) 表示(□) お気に入り(□) ツール(□) ヘルプ(□)

戻る(□) 前(□) 次(□) 検索(□) お気に入り(□) メディア(□) リンク(□)

アドレス(□) http://www.cryst.ehu.es/cryst/ 移動(□) リンク(□)

LAMA

Materials Laboratory at UPV/EHU

Bilbao Crystallographic Server

More ...

Contact us
About us
Publications
Forums
News

New programs:

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

Simple retrieval tools:

- Table of space group symbols
 - GENPOS -- Generators and General Positions of Space Groups
 - WYCKPOS -- Wyckoff Positions of Space Groups
 - MAXSUB -- Maximal Subgroups of Space Group
 - NORMALIZER -- Normalizers of Space Groups

Space Group Representations:

- KVEC -- The k-vector Types of Space Groups
- POINT -- Point Group Tables
- REPRES -- Space Group Representations
- COREL -- Correlations Between the Representations

Solid State Applications

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

ICSDB

Incommensurate Structures Database

For comments, please mail to cryst@wm_lc.ehu.es

Bilbao Crystallographic Server
http://www.cryst.ehu.es/get_kvec.html

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

ファイル(□) 編集(□) 表示(□) お気に入り(□) ツール(□) ヘルプ(□)

戻る(□) 前(□) 次(□) 検索(□) お気に入り(□) メディア(□) リンク(□)

アドレス(□) http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-kv-list?enum=129&fig=14ommmp 移動(□) リンク(□)

Bilbao Crystallographic Server → k vectors types

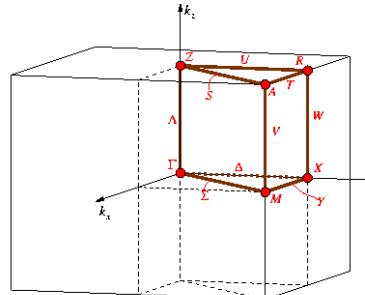
The k-vector Types of Group 129 [P 4/n m m]

Brillouin zone

(Diagram for arithmetic crystal class 4/mmmP)
(P4/mmm-D_{4h}¹ (123) to P₂/ncm-D_{4h}¹⁶ (138))

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

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



The PostScript file with the Brillouin zone.

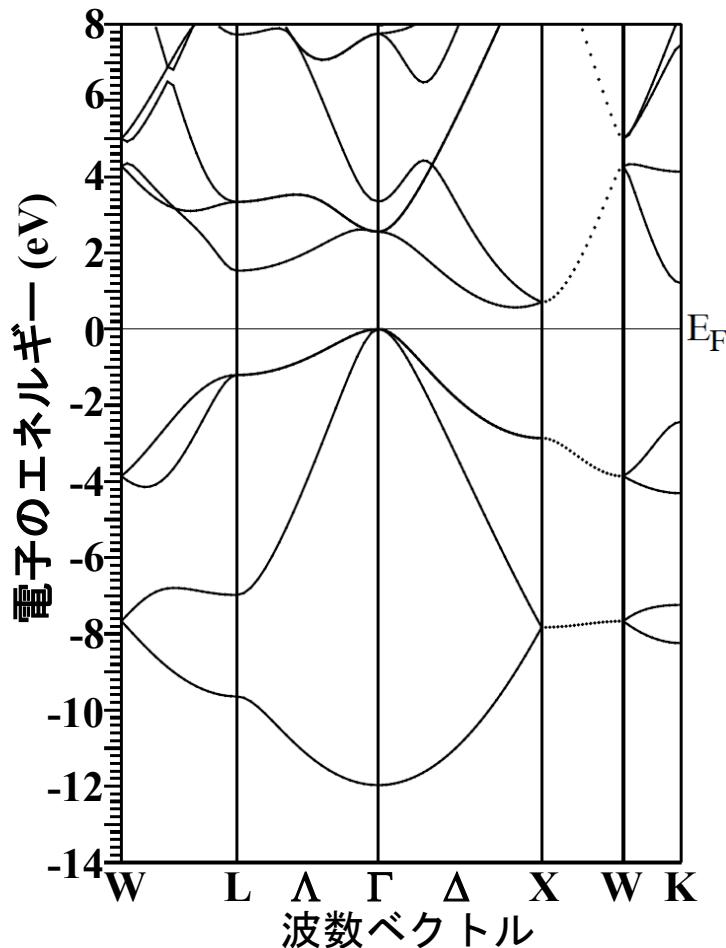
Bilbao Crystallographic Server
http://www.cryst.ehu.es

For comments, please mail to cryst@wm_lc.ehu.es

状態密度の読み方

Density Of States: DOS

状態密度 (Density Of States: DOS)



状態密度 $D(E)$:

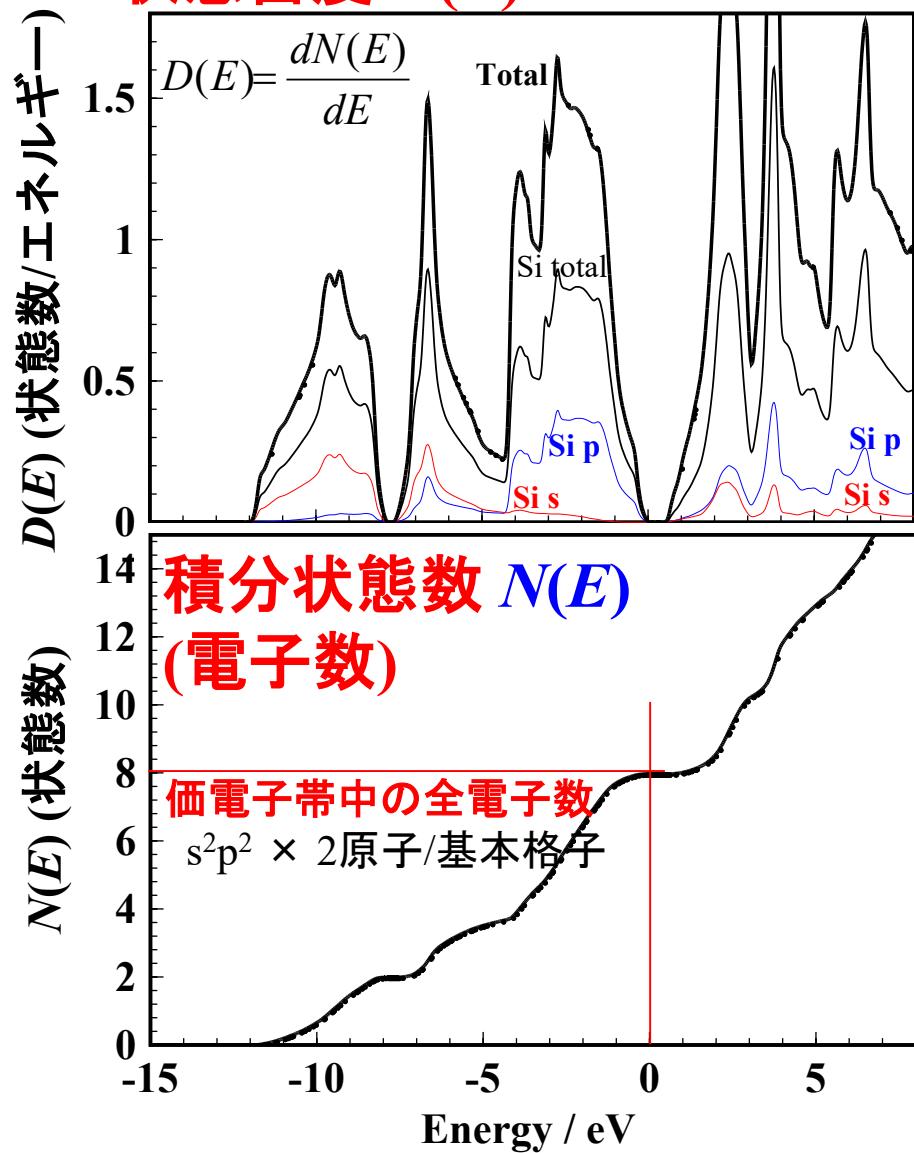
$E \sim E + dE$ の範囲の状態数

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

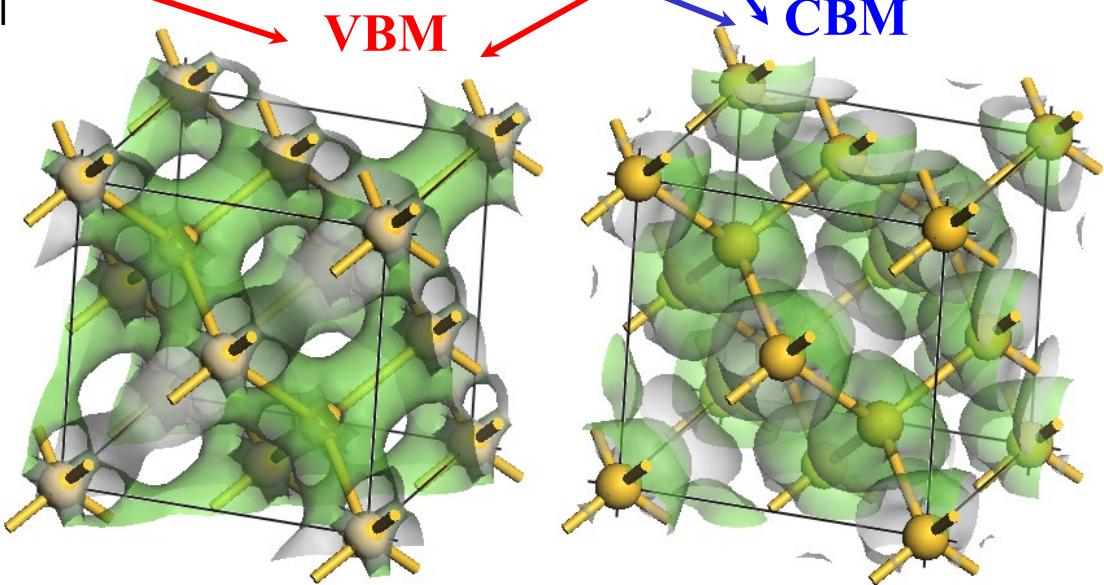
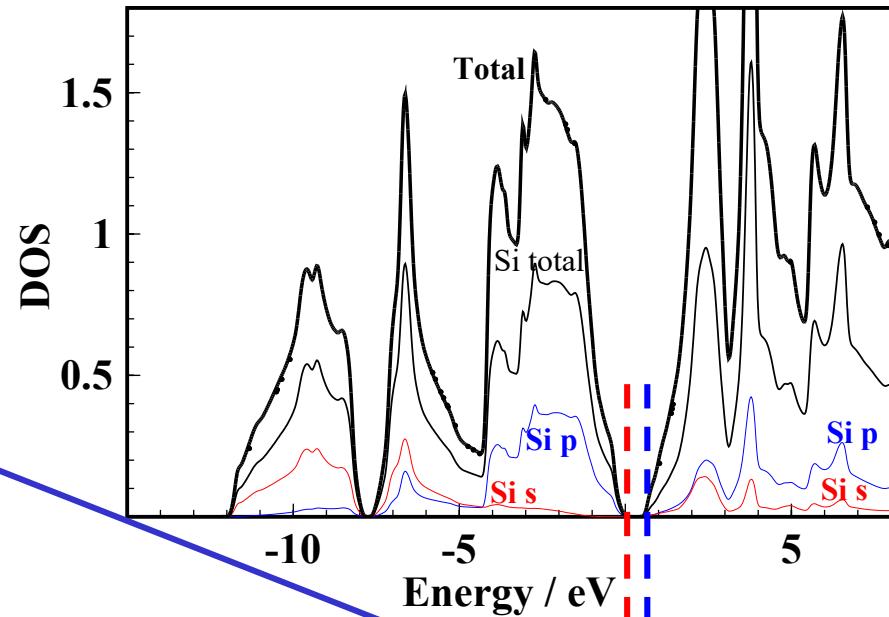
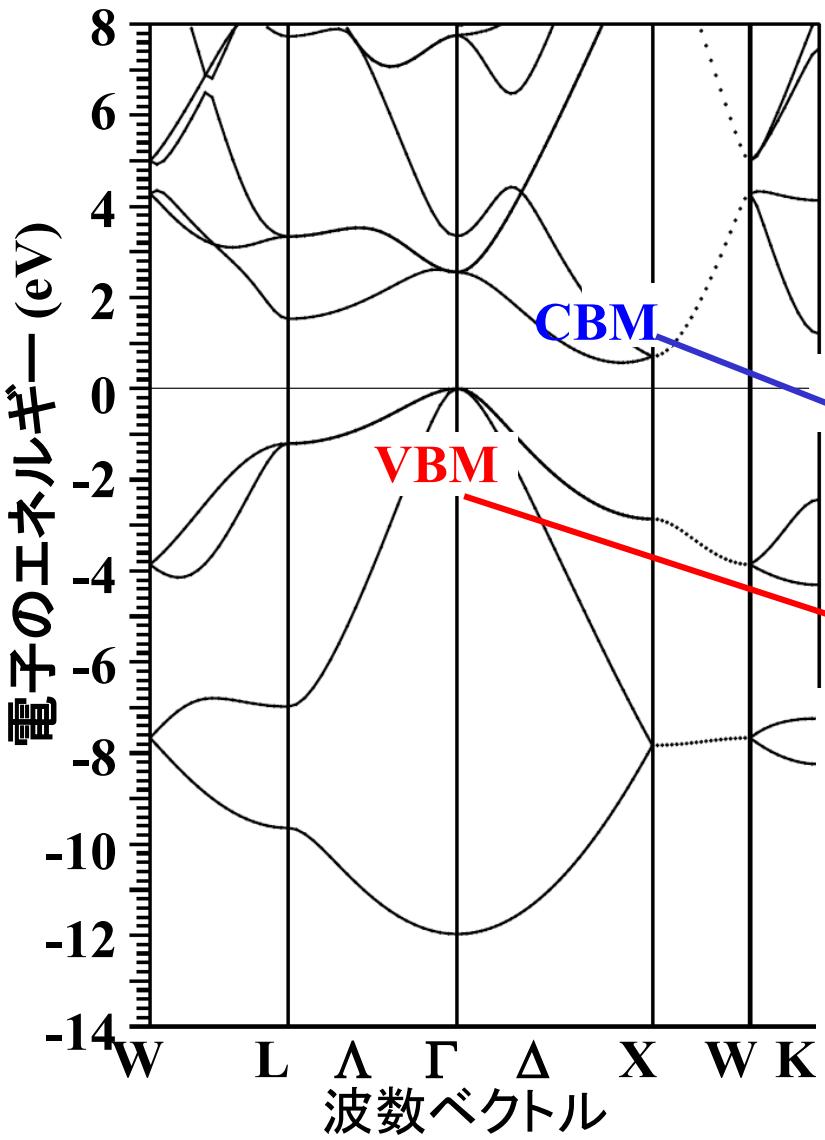
E を ΔE 每のメッシュに区切り、

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

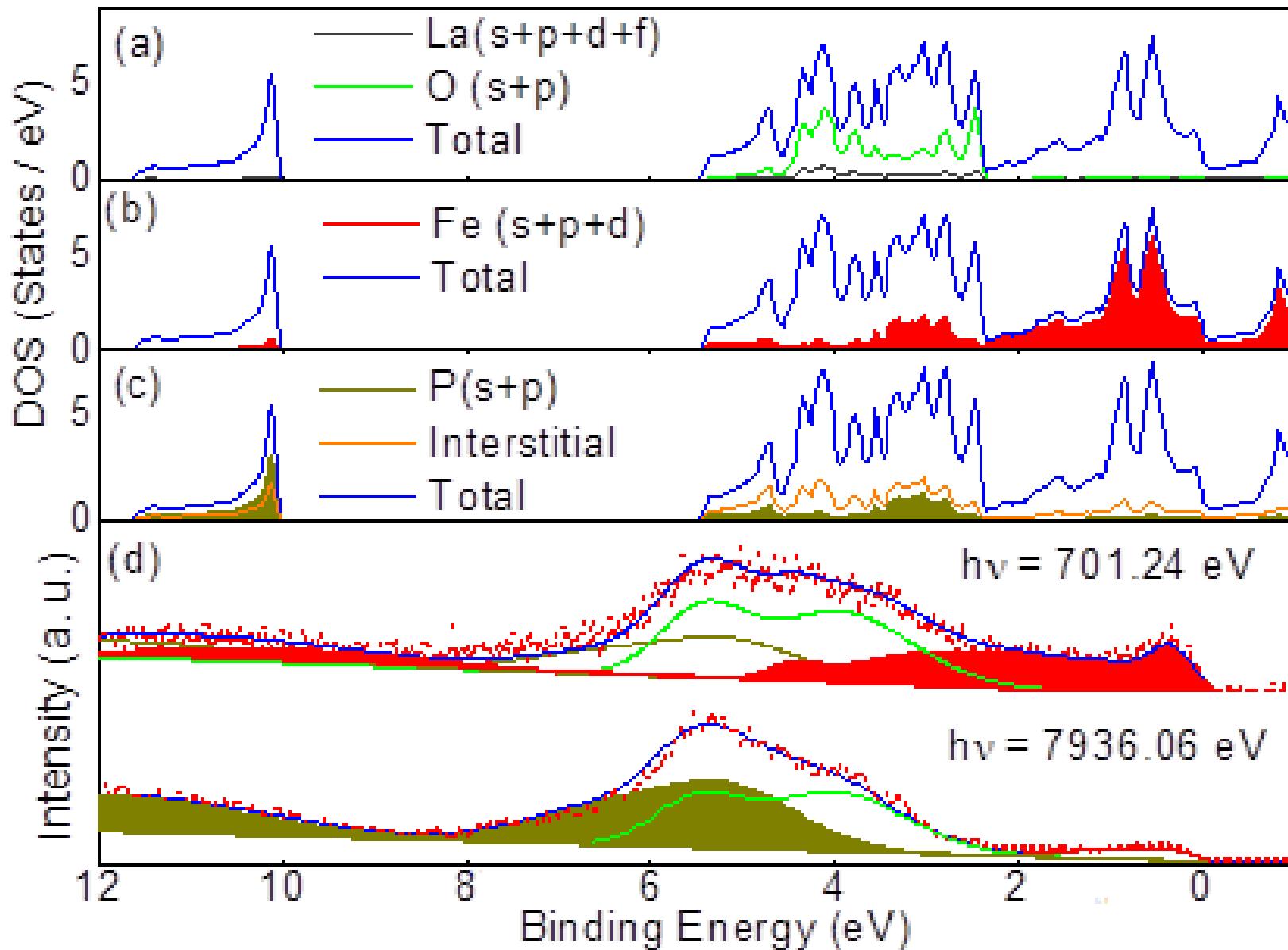
状態密度 $D(E)$



結合状態の見方



鉄系超伝導体 LaFeOP の投影状態密度



半導体統計 Semiconductor statistics

分布関数から物理量を求める手順

1. 全粒子数 $\Rightarrow \mu$ を決定

$$N = \sum_i f(E_i) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \int D(E) f(E) dE$$

2. 全エネルギーを計算

$$E = \sum_i E_i f(E_i) = \int E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \int E D(E) f(E) dE$$

3a. 統計平均として物理量 P を導出

$$P = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \int P(E) D(E) f(E) dE$$

3b. 分配関数 (状態和) の微分として物理量を導出

平均エネルギー $\frac{d}{d(1/k_B T)} \ln Z = - \sum \frac{E_i \exp(-E_i/k_B T)}{Z} = -\langle E \rangle \quad (4.34)$

(平均) 粒子数 $\langle N \rangle$ $\frac{d}{dE_i} \ln Z = -\frac{1}{k_B T} \sum \exp(-E_i/k_B T) / Z = -\frac{1}{k_B T} \langle N \rangle$

(平均) 分極 $\langle \mu \rangle$ $\frac{d}{dB} \ln Z = \frac{1}{k_B T} \sum \mu_i \exp(+\mu_i B/k_B T) / Z = \frac{1}{k_B T} \langle \mu \rangle$

3c. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

Helmholtzエネルギー $F = -N k_B T \ln Z \quad (4.41)$

体積弾性率 B_V : $F = F_0 + (1/2)B_V(V/V_0)^2 \rightarrow B_V = d^2F/d(V/V_0)^2$

統計分布関数と μ の意味

Maxwellの速度分布関数: 古典力学、理想気体、空間の等方性から導出

$$f(v)drdv = \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) drdv \quad (3.29)$$

Maxwell-Boltzmann分布: 等重率の原理、最大確率の分布

$$f(E) = Z^{-1} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) = \exp(-[E - \mu]/k_B T) \quad (4.29)$$

(大)正準分布: 一般化された統計分布、すべての基本、M-B分布と同じ形

Fermi-Dirac分布: スピンが半整数(波動関数が粒子の交換で反対称)の粒子(電子)

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1} \quad (8.5)$$

Bose-Einstein分布: スpinが整数(波動関数が粒子の交換で対称)の粒子

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] - 1} \quad (7.20) \quad (^4\text{He}, \text{スpinのない原子核})$$

Planck分布: スpinが整数、波動関数が対称の粒子で、粒子数が保存されない

$$f(E) = \frac{1}{\exp[E/k_B T] - 1} \quad (7.21) \quad (\text{光子、フォノン})$$

μ : 化学ポテンシャル(電子を扱う場合は、フェルミエネルギー E_F)

全粒子数 N の条件から決められる

$$N = \sum_i f(E_i) = \int D(E) f(E) dE$$

なぜ分配関数が便利なのか

分配関数 $Z = \sum_i \exp(-e_i / k_B T)$

$$d(\ln Z) = -\frac{\sum_i e_i \exp(-e_i / k_B T)}{\sum_i \exp(-e_i / k_B T)} d\left(\frac{1}{k_B T}\right) = -\frac{E}{N} d\left(\frac{1}{k_B T}\right)$$

Helmholtzエネルギー $F = -Nk_B T \ln Z$

平均エネルギー $\langle E \rangle = -N \frac{d \ln Z}{d(1/k_B T)}$

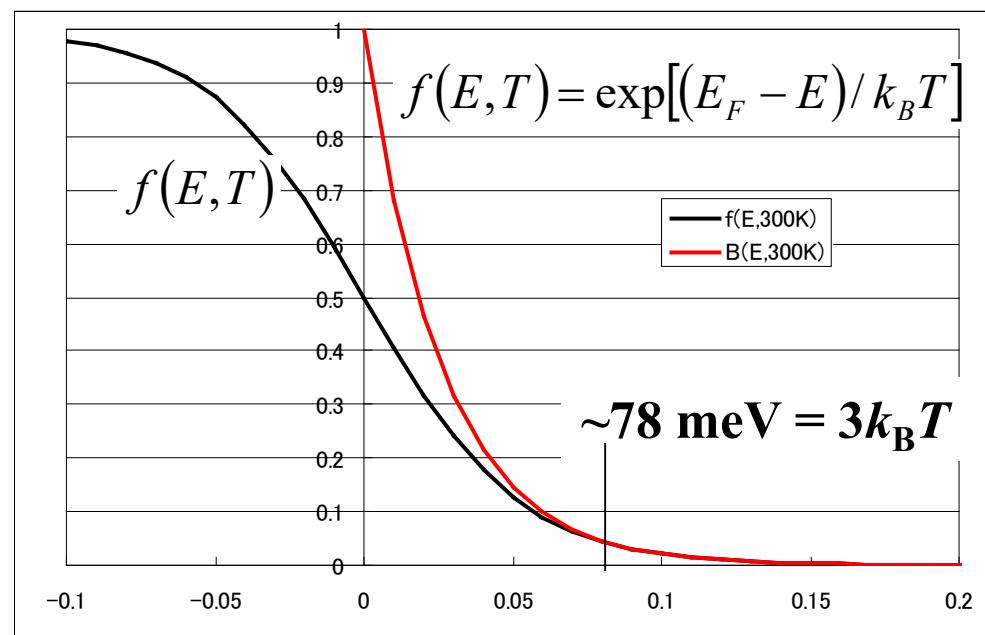
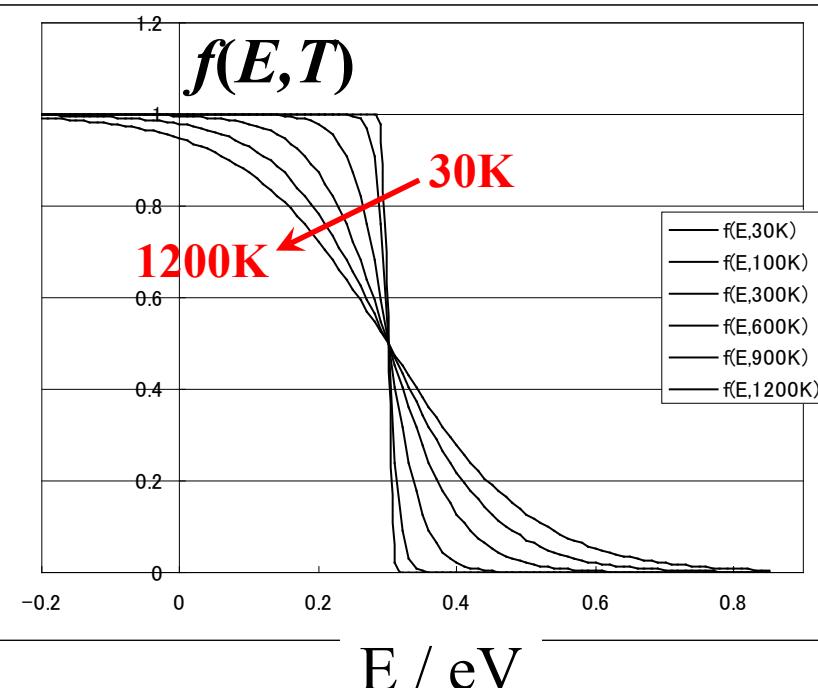
(平均) 粒子数 $\langle N \rangle$ $\frac{d \ln Z}{d e_i} = -\frac{1}{k_B T} \sum_i \exp(-e_i / k_B T) / Z = -\frac{1}{k_B T} \langle N \rangle$

大分配関数 $Z_G = \sum_{\{ni\},i} \lambda^{n_i} \exp(-\beta E_{N,i})$
 $\lambda = e^{\beta \mu}$

グランドポテンシャル (熱力学ポテンシャル)

$$\Omega = -Nk_B T \ln Z_G$$

有限温度のFermi-Dirac分布関数の形



$$f(E, T) \Rightarrow 1$$

$$f(E, T) = 1/2$$

$$f(E, T) = \exp[(E_F - E)/k_B T] \Rightarrow 0 \quad (E - E_F \gg k_B T)$$

$$(E - E_F \ll k_B T)$$

$$(E = E_F)$$

$(E - E_F)/k_B T$ が大きい高温では Boltzmann 分布と同じ振る舞いをする
「非縮退電子ガス」

↔ 「統計的に縮退した電子ガス」

自由電子近似: 状態密度と E_F

自由電子近似による状態密度関数

$$D(E) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E}$$

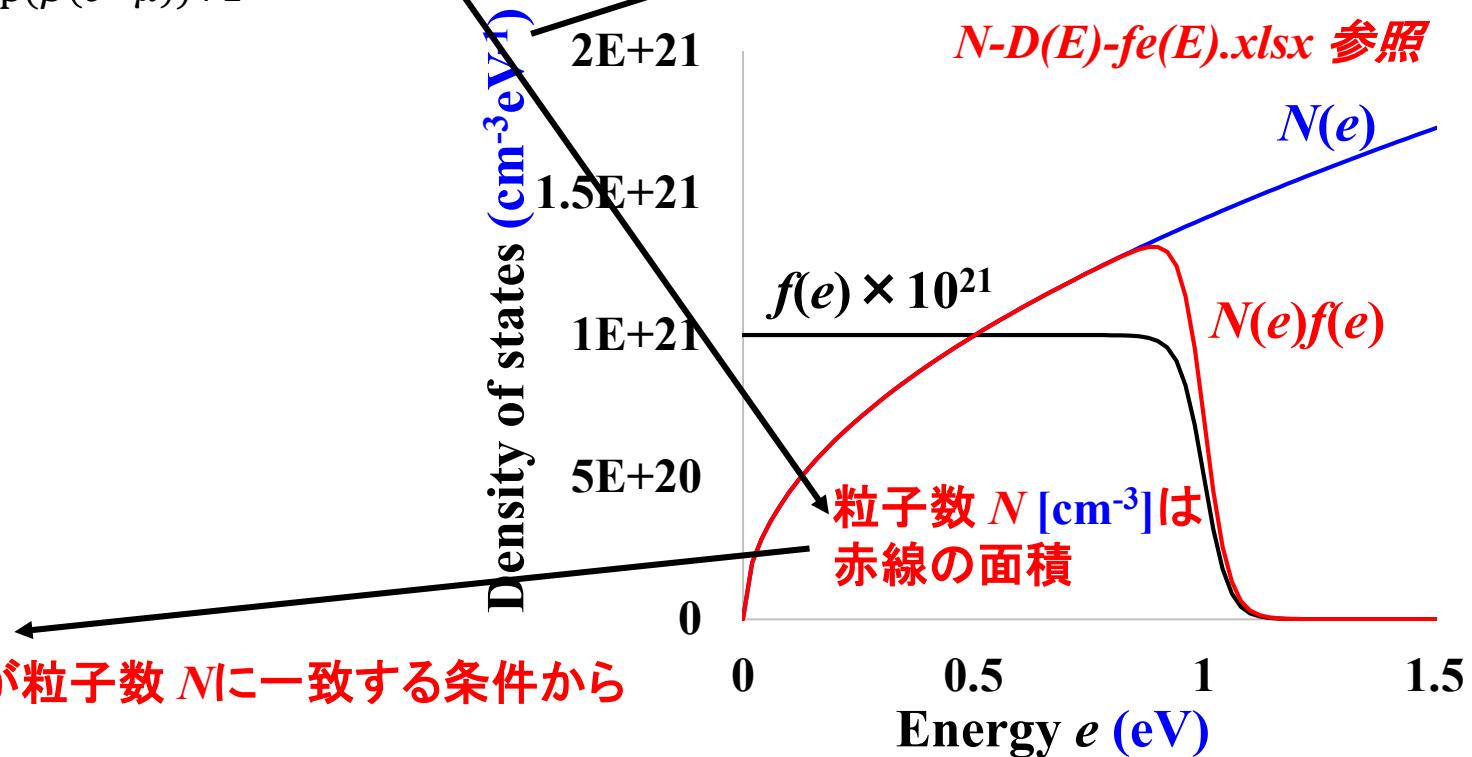
$$N = \int_0^\infty D(E)f(E) dE$$

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty EN(E)f(E) dE$$

$$f(E) = \frac{1}{\exp(\beta(e-\mu))+1}$$

状態密度の「密度」は
体積当たり状態数の
エネルギー密度

N-D(E)-fe(E).xlsx 参照



金属の E_F の計算: プログラム

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/index.html>

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/ef-t-metal.html>

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/ef-t-metal.html>

方針: 有限温度 T における $N(e)f(e, E_F)$ の積分を $E = 0 \sim \infty$ (実際には $E_F + ak_B T$) で行い、電子密度 N に等しくなる $E_F(T)$ を求める。

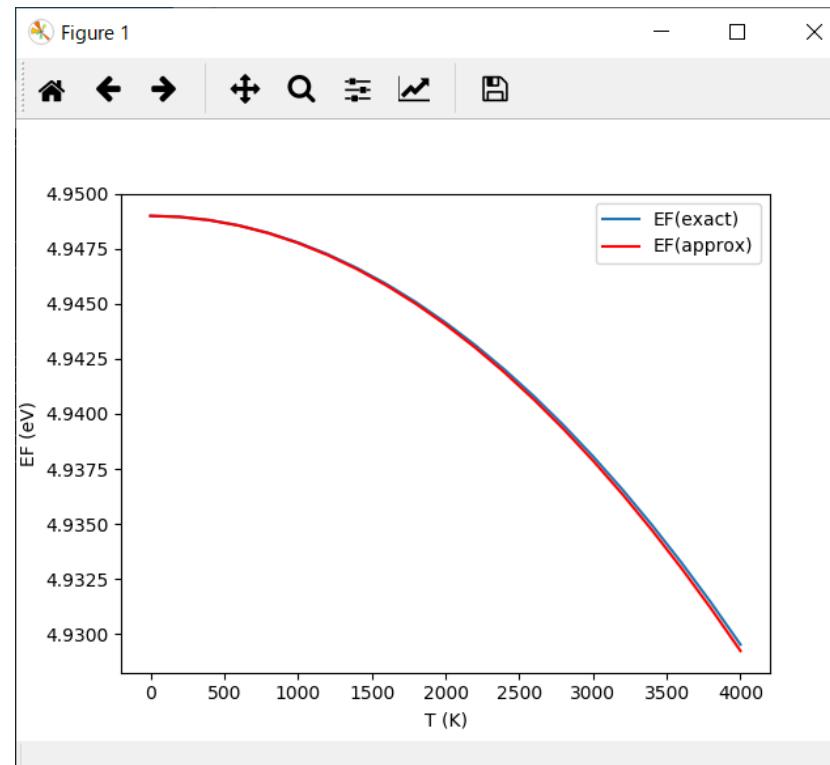
$E_F(T)$ の初期値として 0 K の $E_F(0)$ を用いることで、Newton法でも安定して計算ができる。

近似式 $E_F(T) = EF(0) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(E_F(0)) / N(E_F(0))$ と比較する。

プログラム: ef-t-metal.py

実行法: python ef-t-metal.py

T (K)	E_F (Newton法, eV)	E_F (近似式, eV)
0	4.948988	4.948988
600	4.948554	4.948544
1200	4.947248	4.947211
1800	4.945069	4.944990
2400	4.942013	4.941880
3000	4.938075	4.937882
3600	4.933247	4.932994
4000	4.929529	4.929243



自由電子・非縮退近似: 自由電子濃度

$$D_C(E) = (2S+1) \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{E - E_C} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m_e^{*2/3}}{h^3} \sqrt{E - E_C}$$

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E-E_F)/k_B T] + 1} \sim e^{\beta(E-E_F)} \quad \beta = 1/(k_B T)$$

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f(E) dE \sim \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m_e^{*2/3}}{h^3} e^{-\beta(E_C-E_F)} \int_0^{\infty} \sqrt{e} \exp(-\beta e) de \\ e = E - E_C$$

$$\sqrt{e} = x, e = x^2 \quad de = 2x dx$$

$$\int_0^{\infty} \sqrt{e} \exp(-\beta e) de = \int_0^{\infty} 2x^2 \exp(-\beta x^2) dx$$

$$\int_0^{\infty} x^2 \exp(-x^2) dx = \frac{1}{4} \sqrt{\pi}$$

$$n_e \sim \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m_e^{*2/3}}{h^3} e^{-\beta(E_C-E_F)} \int_0^{\infty} 2x^2 \exp(-\beta x^2) dx = \frac{1}{2\pi^{3/2}} \frac{1}{\beta^{3/2}} \frac{m_e^{*2/3}}{h^3} e^{-\beta(E_C-E_F)}$$

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

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^{*} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{伝導帶有効状態密度}$$

同様に

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

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h^{*} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{価電子帶有効状態密度}$$

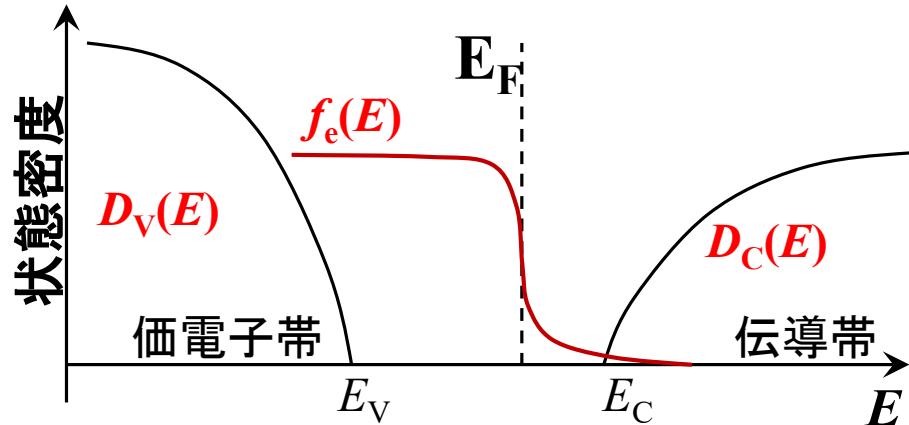
半導体: 自由電子密度、自由正孔密度

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

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

$$D_e(E) = D_{C0} \sqrt{E - E_C} \quad (9.41)$$

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



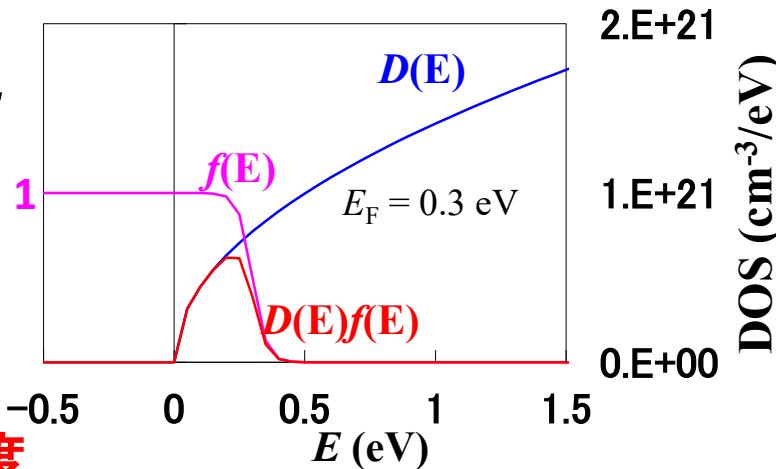
非縮退半導体 $\beta(E - E_F) \gg 1$ では

$$\begin{aligned} n_e &\sim \int_{E_C}^{\infty} \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m_e^{*3/2}}{\hbar^3} \sqrt{E - E_C} \exp(-\beta(E - E_F)) dE \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m_e^{*3/2}}{\hbar^3} e^{-\beta(E_C - E_F)} \int_0^{\infty} \sqrt{e} \exp(-\beta e) de \end{aligned}$$

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

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

伝導帶有効状態密度



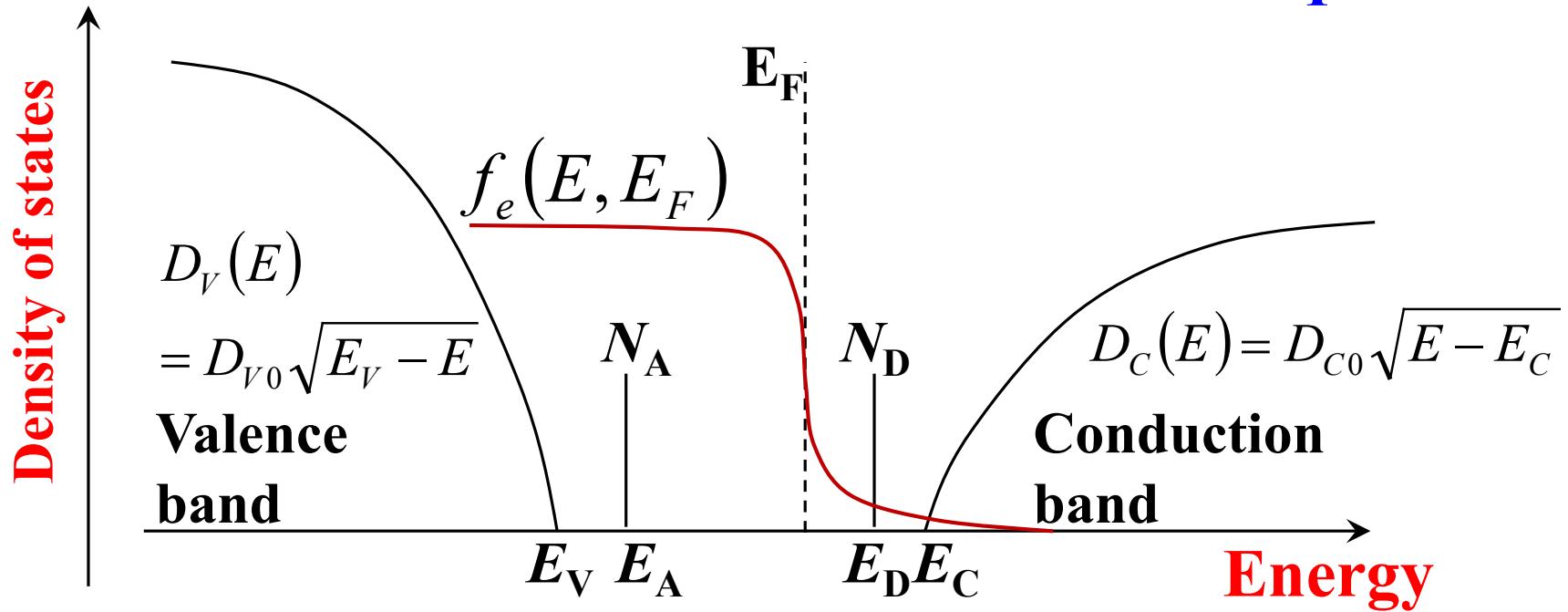
同様に

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

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

価電子帶有効状態密度

How to calculate Fermi level E_F



$$E_g = E_C - E_V$$

Charge neutrality condition

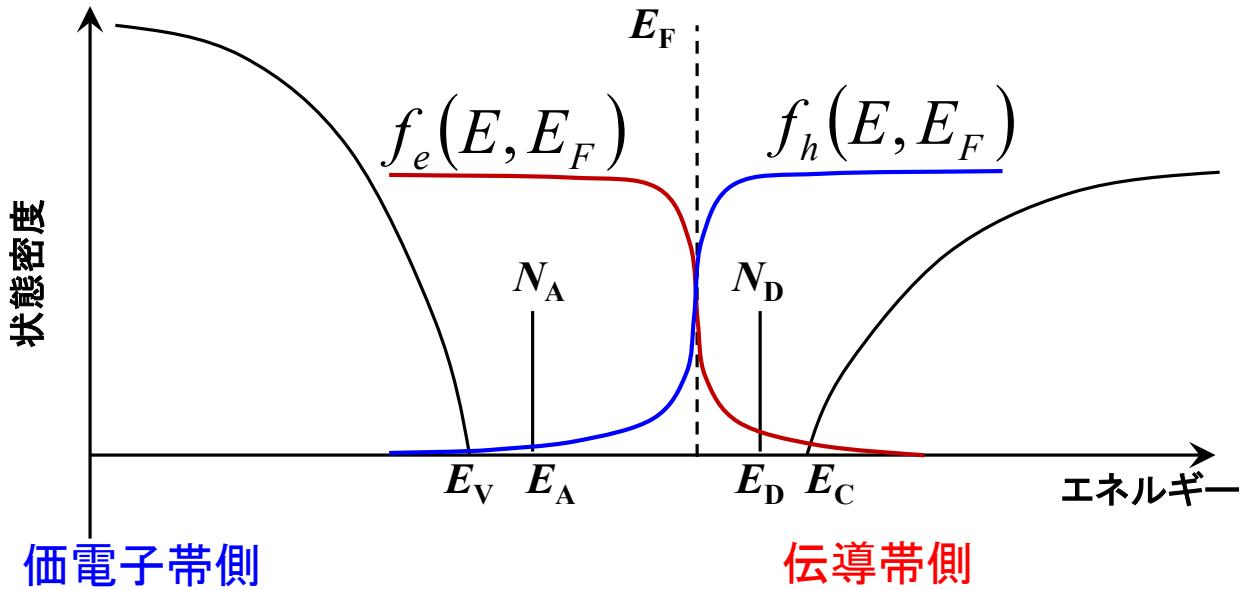
$$N_A^- + N_e^- = N_D^+ + N_h^+ \quad \xrightarrow{\hspace{1cm}} E_F$$

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

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

半導体の状態密度、電子、正孔

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



価電子帯側

$$D_h(E) = D_{V0} \sqrt{E_V - E}$$

$$D_A(E) = N_A \delta(E - E_A)$$

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

自由正孔密度

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

非縮退半導体密度

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

イオン化アクセプター密度

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

伝導帯側

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

$$D_D(E) = N_D \delta(E - E_D)$$

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

自由電子密度

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

非縮退半導体密度

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

イオン化ドナー密度

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

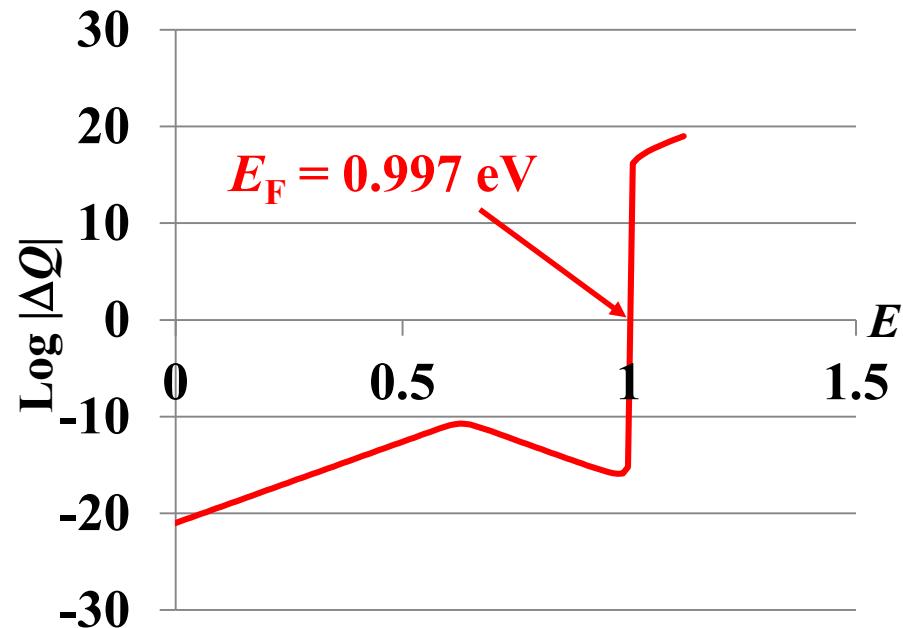
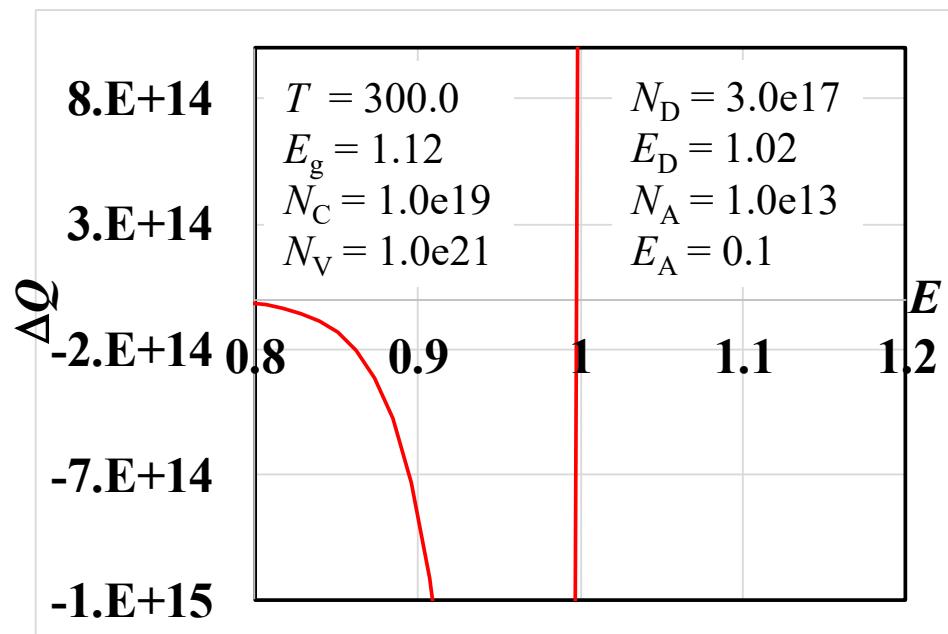
How to calculate E_F : Illustrative solution

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

$$N_D^+ = N_D [1 - f_e(E_D, E_F)] \quad N_A^- = N_A [1 - f_h(E_A, E_F)]$$

$$f_h(E, E_F) = 1 - f_e(E, E_F)$$

Plot $\Delta Q = (N_A^- + N_e) - (N_D^+ + N_h)$ w.r.t. E_F and find $\Delta Q = 0$



Bisection method (二分法): Monotonic func (单調関数)

Solution of $f(x) = 0$ for monotonic function $f(x)$

1. Start from a range $[x_0, x_1]$ where $f(x_0) < 0$ & $f(x_1) > 0$
(or $f(x_0) > 0$ & $f(x_1) < 0$)
*** Solution exist in this range for a monotonic function**
2. Solve the equation by the following iterative procedure

Case $f(x_0) < 0$ and $f(x_1) > 0$: Judge by $f(x_0) \cdot f(x_1) < 0$

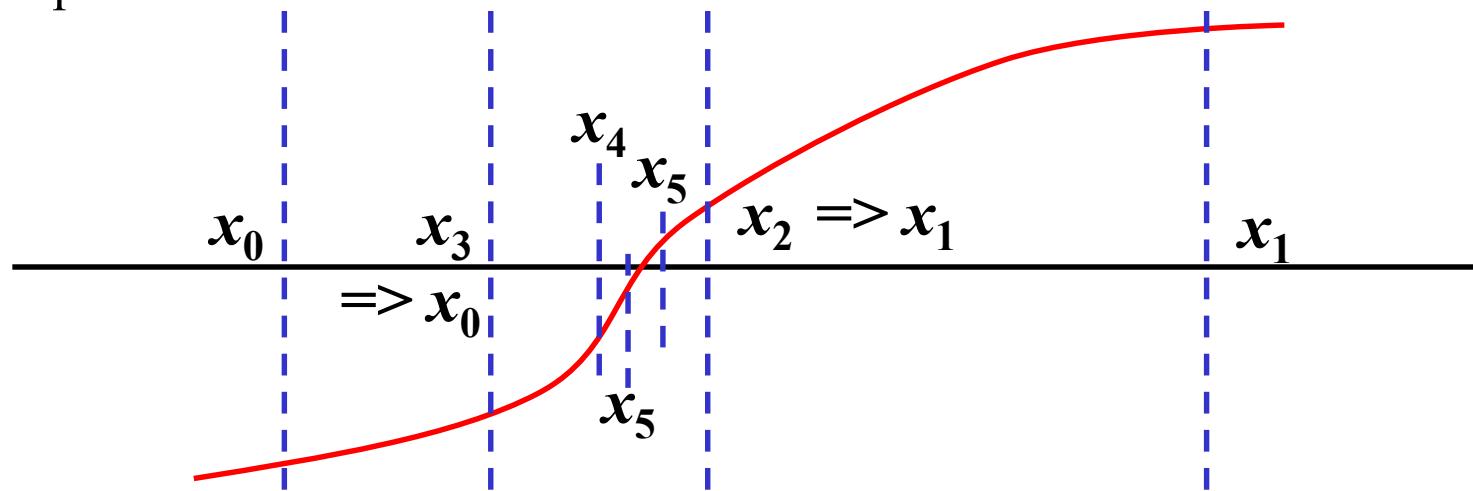
1. $x_2 = (x_0 + x_1) / 2.0$

2. If $f(x_2) > 0$ ($f(x_0) \cdot f(x_2) < 0$), x_1 is replaced with x_2

If $f(x_2) < 0$ ($f(x_1) \cdot f(x_2) < 0$), x_0 is replaced with x_2

3. Solution x_2 is obtained when $|x_1 - x_0|, |f(x_1) - f(x_0)|$ becomes less than EPS.

4. Repeat 1 – 3



Fermi準位の計算: プログラム

プログラム: EF-T-semiconductor.py

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/EF-T-semiconductor.html>

使用法: python EF-T-semiconductor.py EA NA ED ND Ec Nv Nc

使用例: python EF-T-semiconductor.py 0.05 1.0e15 0.95 1.0e16 1.0 1.2e19 2.1e18

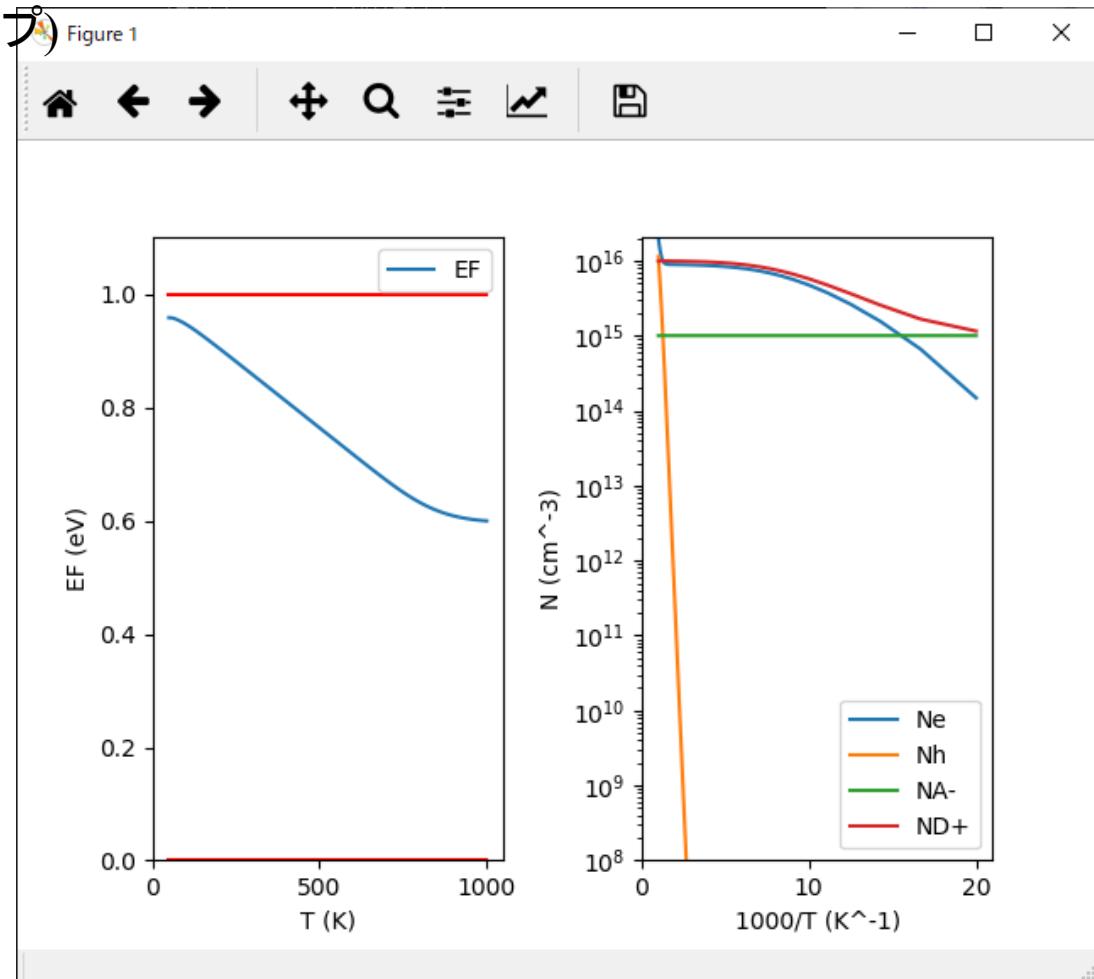
$E_c = 0$, $E_c = 1.0$ eV (= バンドギャップ)

$E_A = 0.05$ eV, $N_A = 10^{15}$ cm $^{-3}$,

$E_D = 0.95$ eV, $N_D = 10^{16}$ cm $^{-3}$

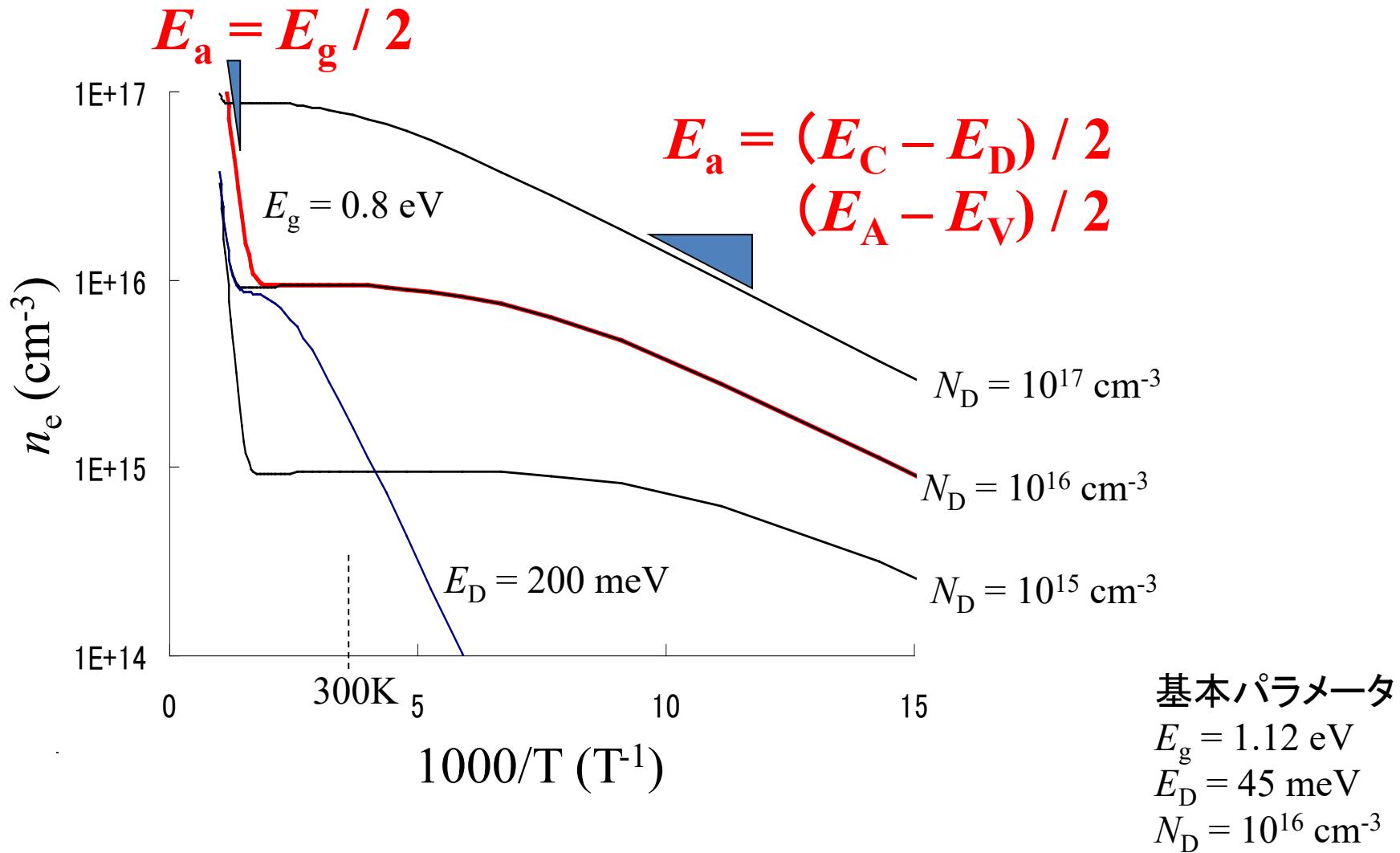
$N_c = 1.2 \times 10^{19}$ cm $^{-3}$

$N_v = 2.1 \times 10^{18}$ cm $^{-3}$



キャリア密度の温度依存性とドナー準位

真性領域 – 出払い領域 – 不純物領域



計算した $D(E)$ を使っても同様

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

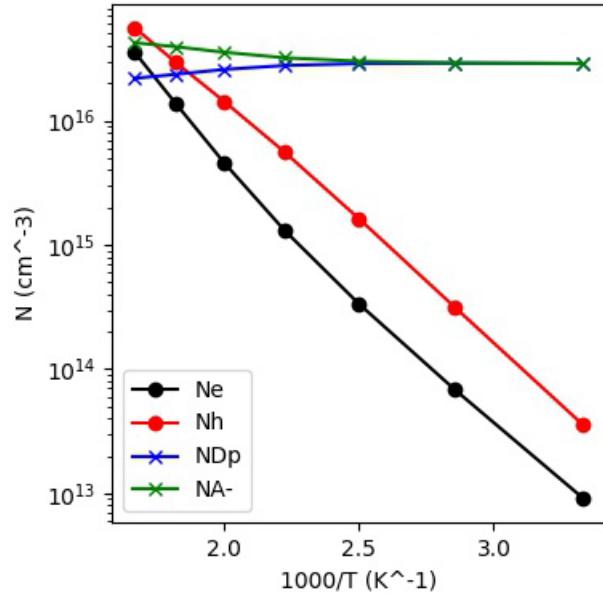
$$N_D^+ = N_D [1 - f_e(E_D, E_F)] \quad N_A^- = N_A [1 - f_h(E_A, E_F)]$$

$$\Delta Q = (N_A^- + N_e) - (N_D^+ + N_h) = 0$$

EF-T-DOS.py, TotalDOS-SnSe.dat

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/inside/EF-T-DOS/EF-T-DOS.html>

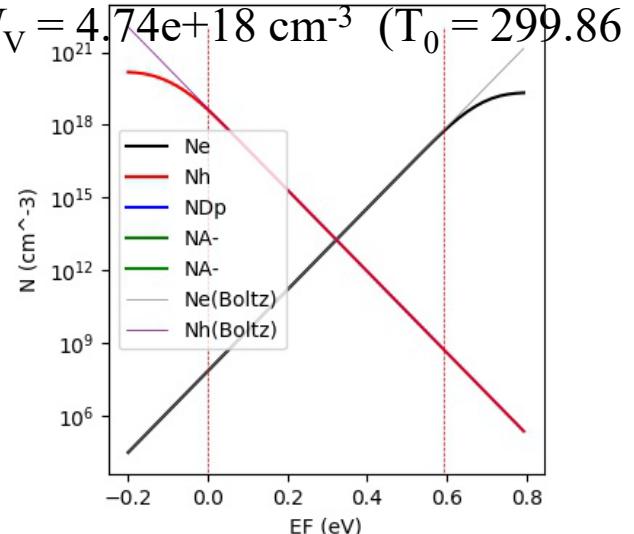
run python EF-T-DOS.py T



run python EF-T-DOS.py EF
Effective DOSs at the mid gap 0.2963 eV:

$$N_C = 6.26 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad (T_0 = 299.86 \text{ K})$$

$$N_V = 4.74 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \quad (T_0 = 299.86 \text{ K})$$



Hall効果

電荷 q が速度 v でドリフト移動している

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

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

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

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

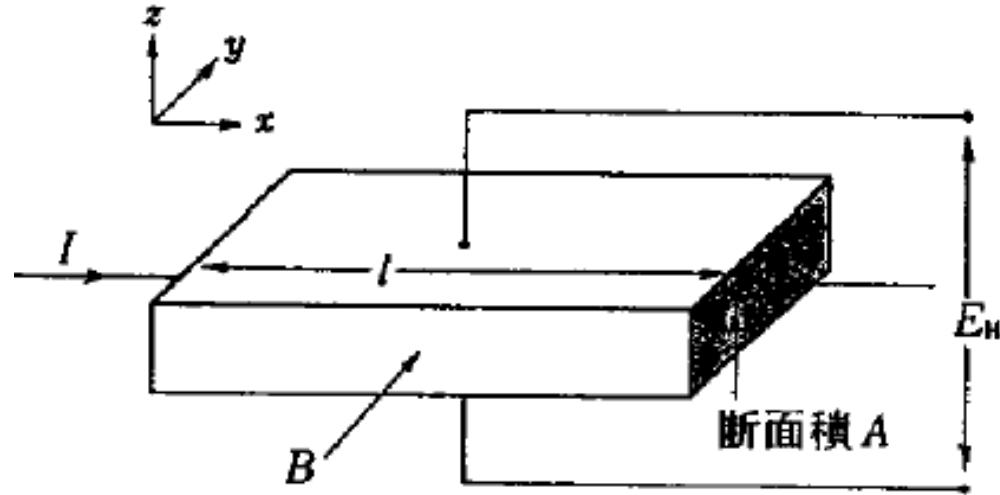


図 3・24 Hall 効果の実験

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

・速度 v に分布がある場合は？

・異方性がある場合は？

・異なる移動度(有効質量)のキャリアが混在している場合は？

多バンド、狭いバンドギャップのHall係数

多バンド、多層膜

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

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

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

$$\sigma_x = e n_e \frac{e}{m_e^*} \langle \tau^1 \rangle \rightarrow \mu_{drift}$$

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

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

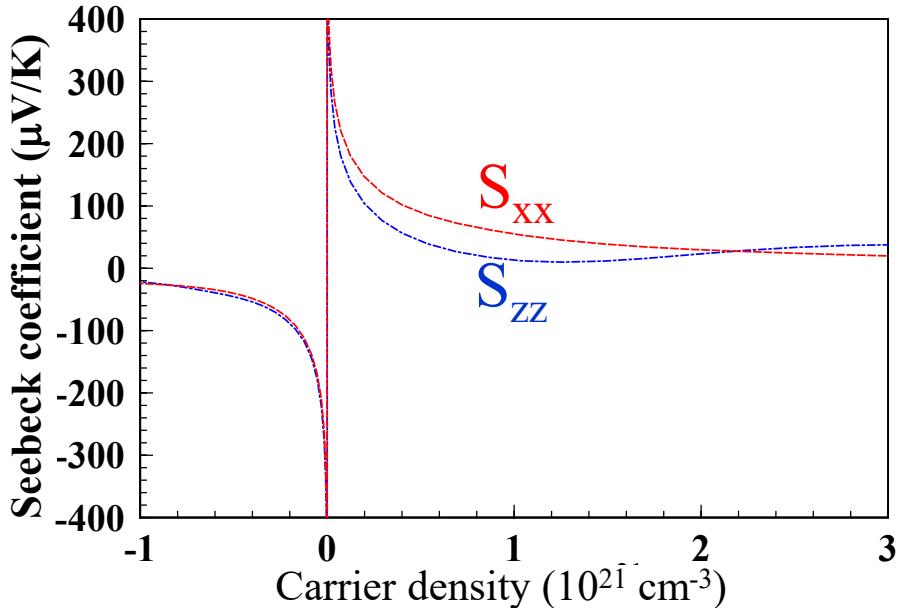
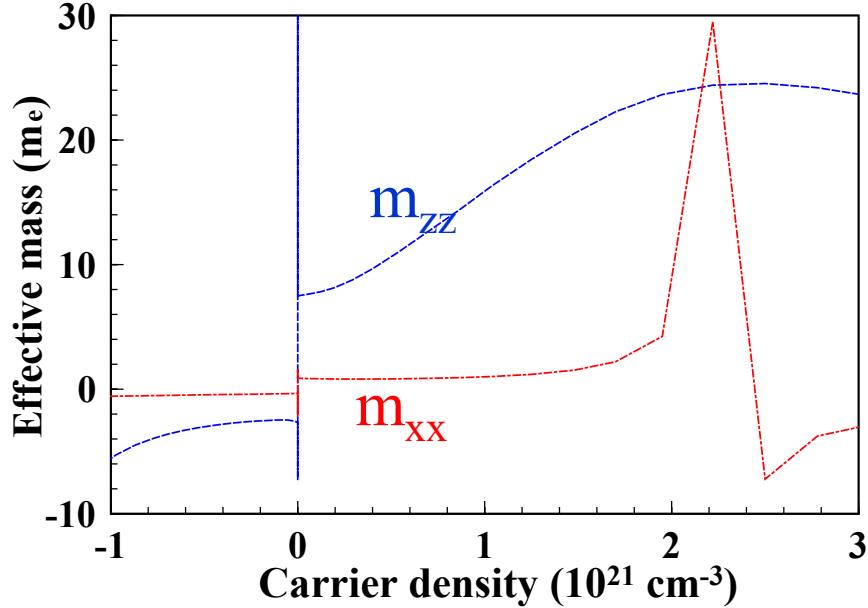
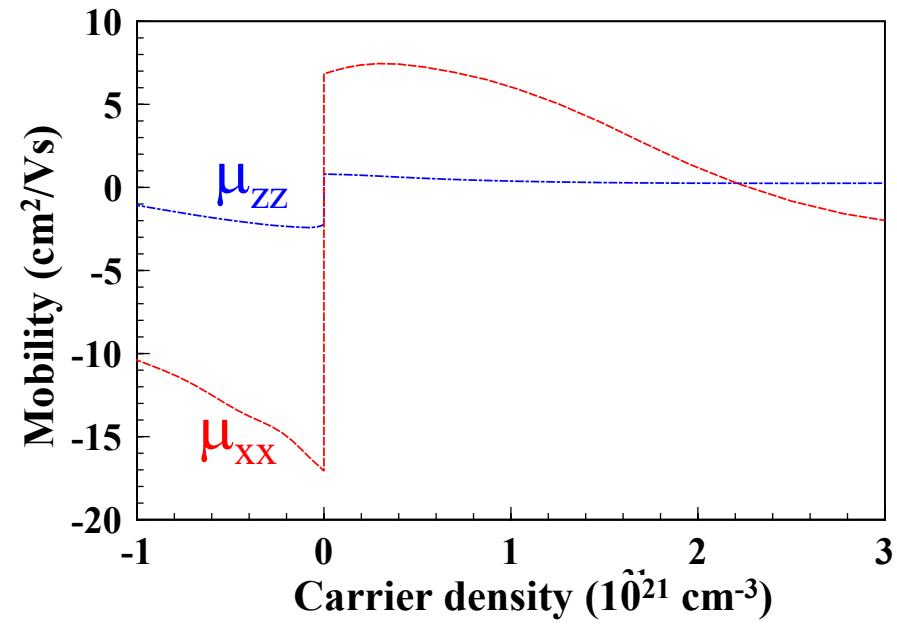
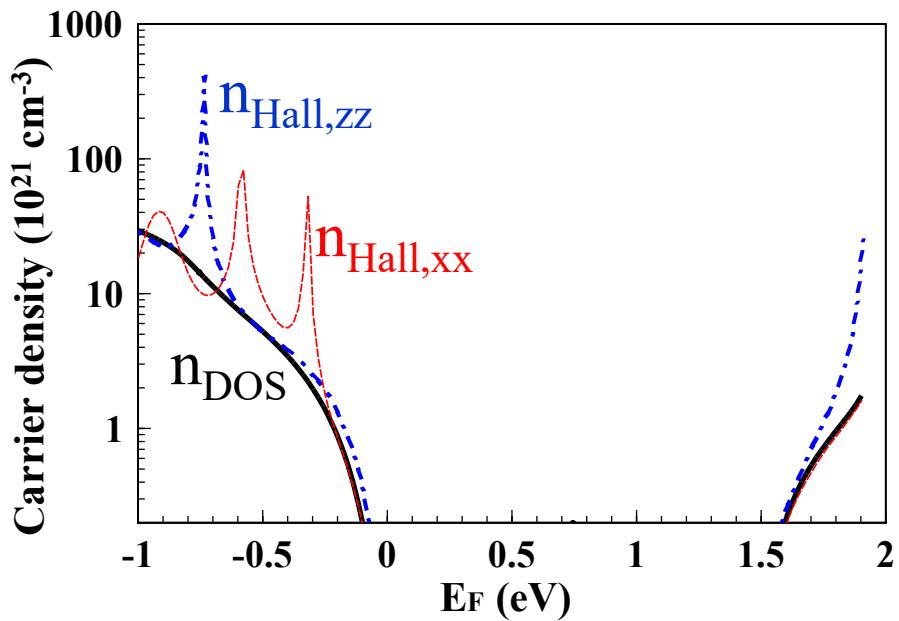
例えば、 $\tau(E)=\text{一定}$ という仮定で計算できる

熱起電力(Seebeck係数)

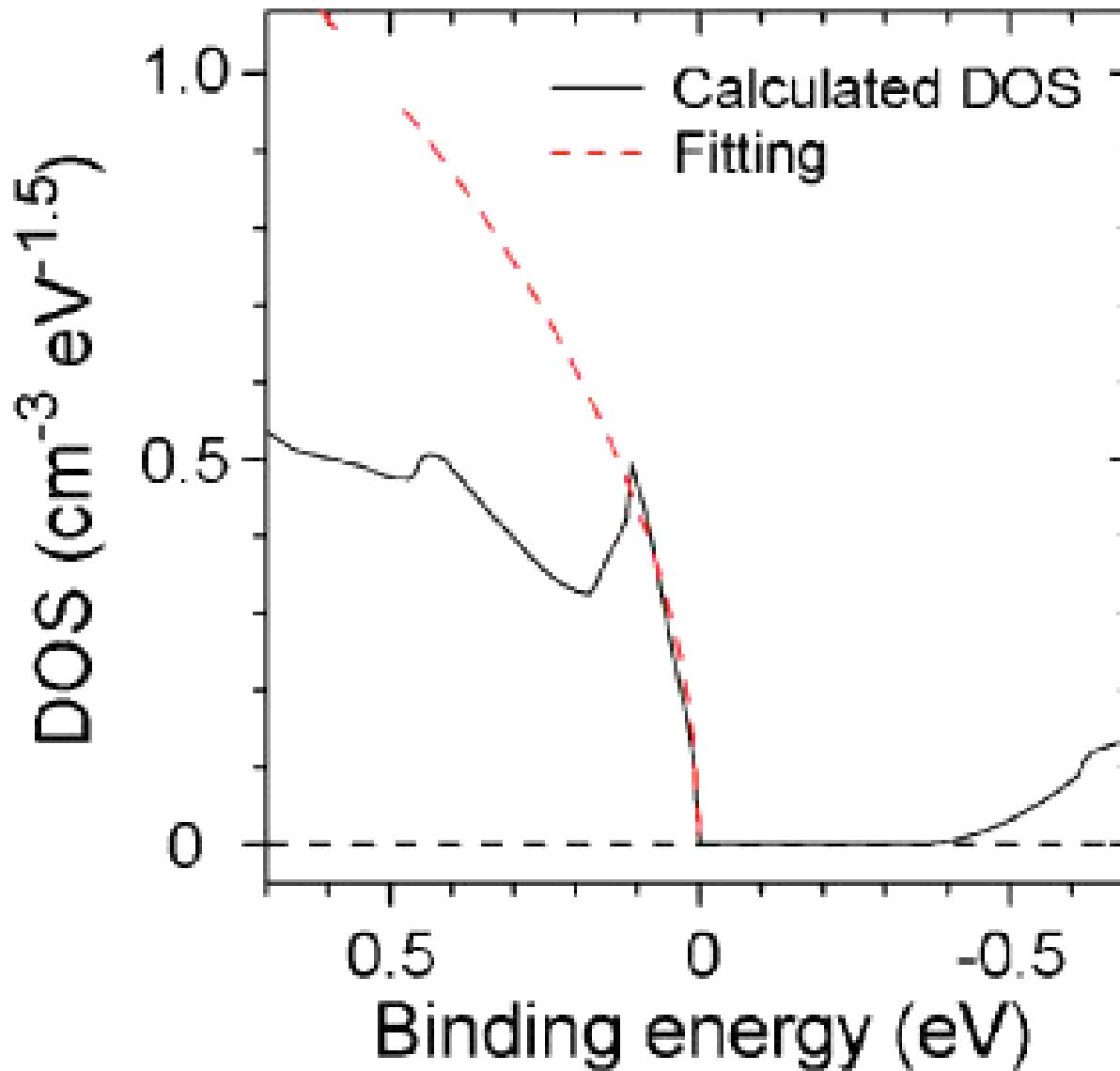
$$S = -\frac{k}{e} \frac{\int \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) D(E) v^2 \tau \left[\frac{E - E_F}{kT} \right] dE}{\int \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) D(E) v^2 \tau dE} + \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial T}$$

キャリア輸送特性: BoltzTraP

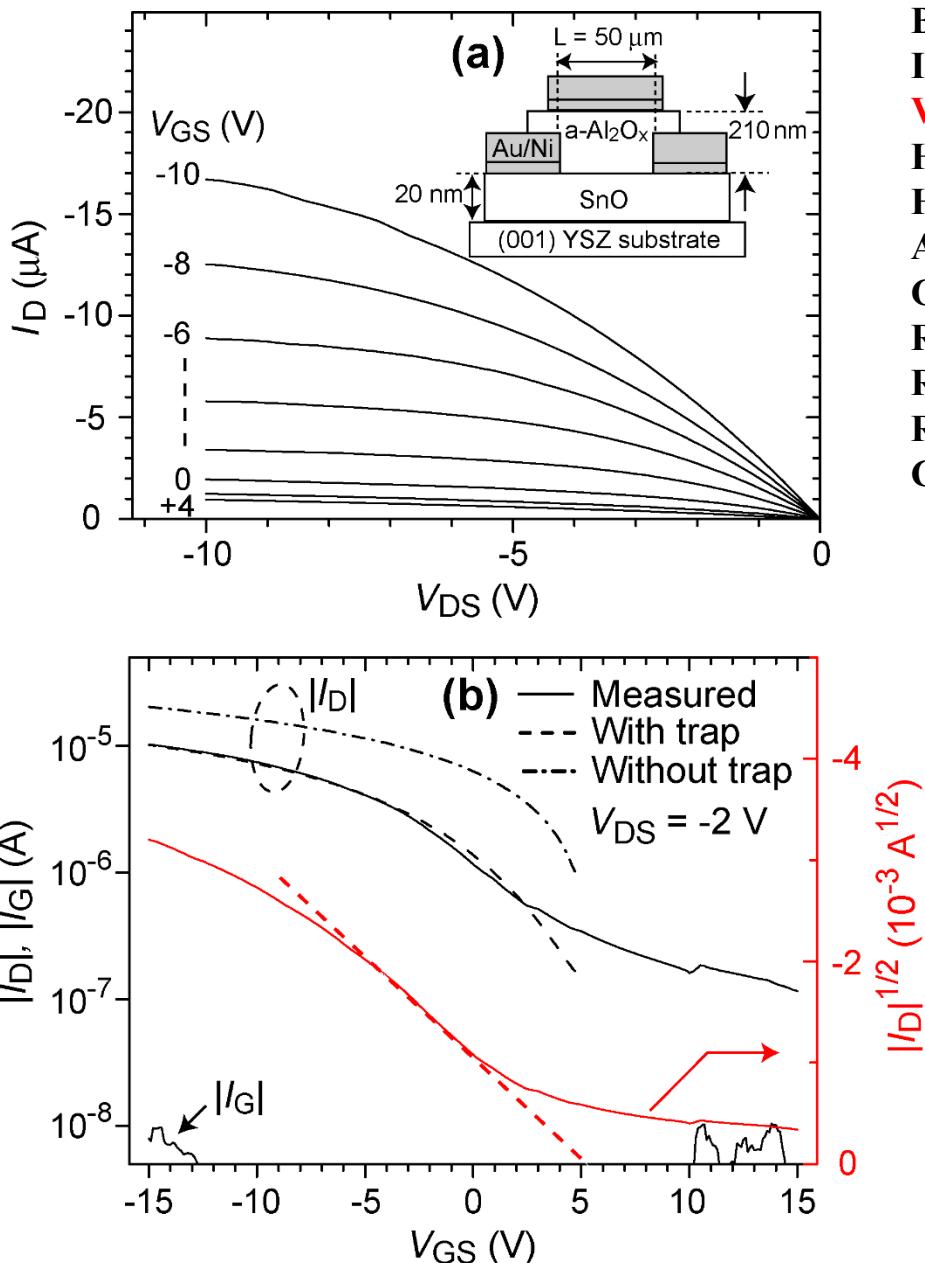
LaCuOSe



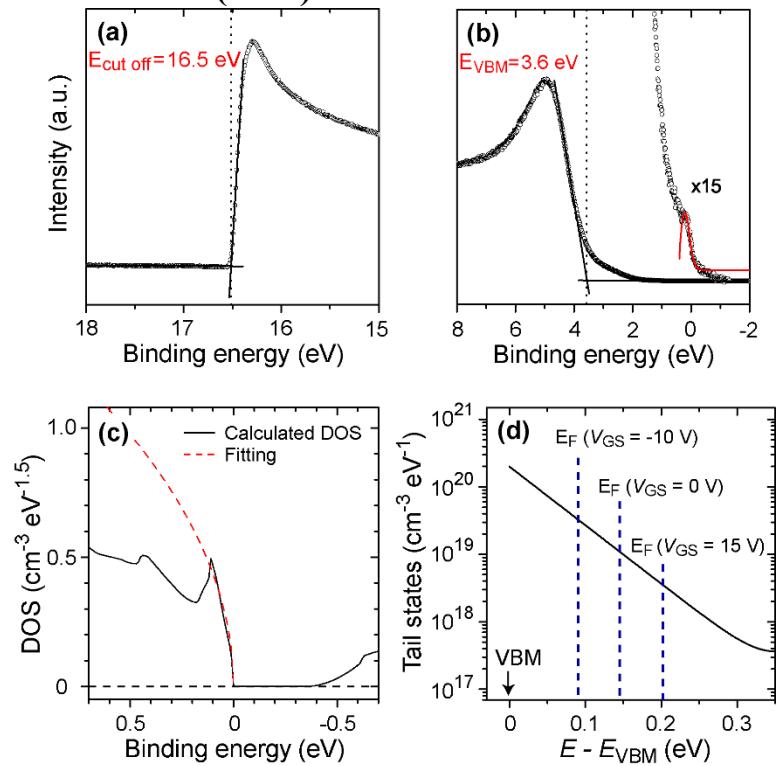
SnOの状態密度有効質量 m_{DOS}^*



デバイスシミュレーションへの応用: SnO TFT



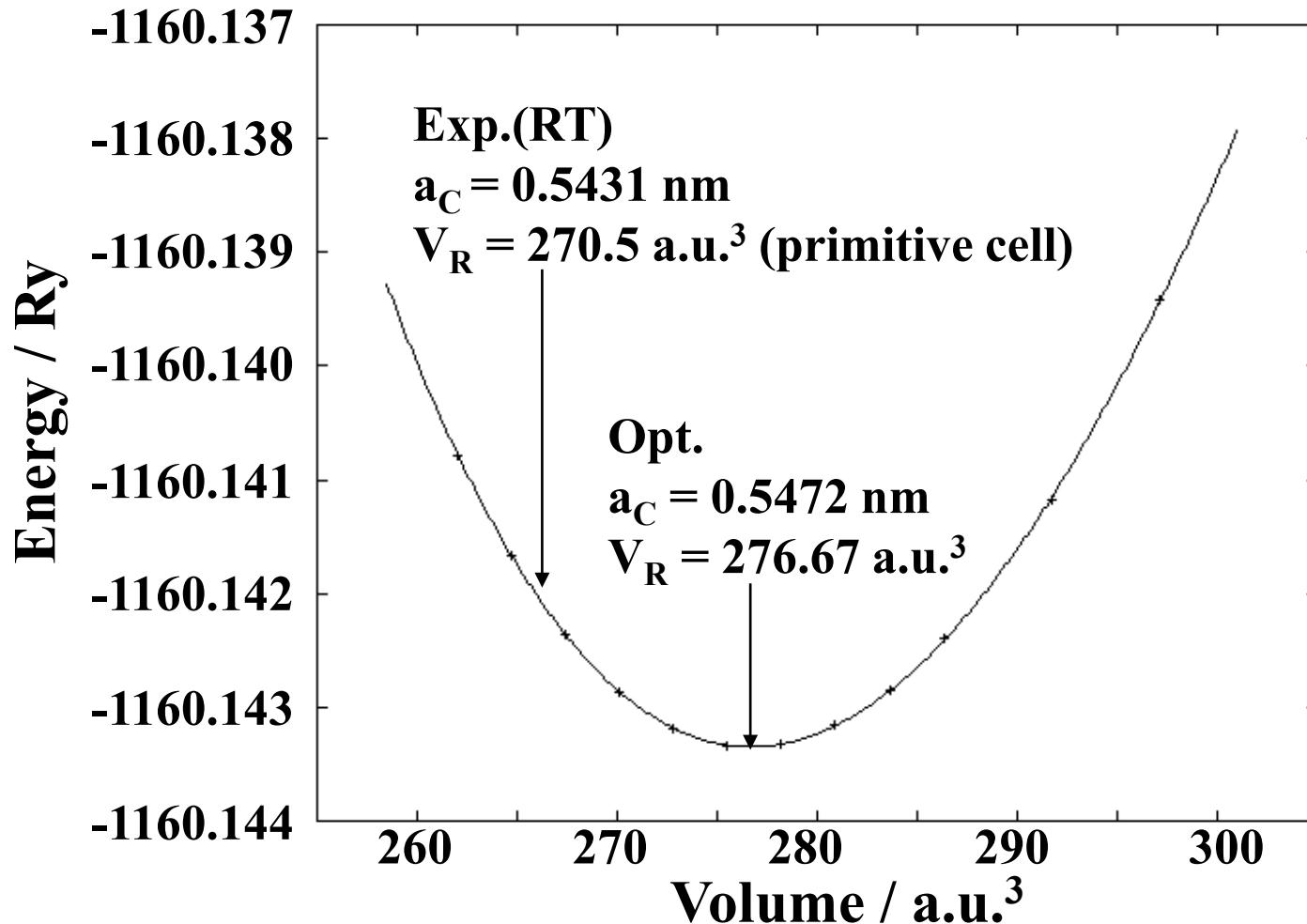
Parameters	Values
Band gap of SnO	0.7 eV
Ionisation potential of SnO	5.8 eV
VB DOS effective mass in SnO	2.05 m_e
Hole mobility in SnO at RT	2.4 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Hole density in SnO at RT	$2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Activation energy of hole density in SnO	45 meV
Gate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



全エネルギーから何がわかるか

絶対零度における安定構造

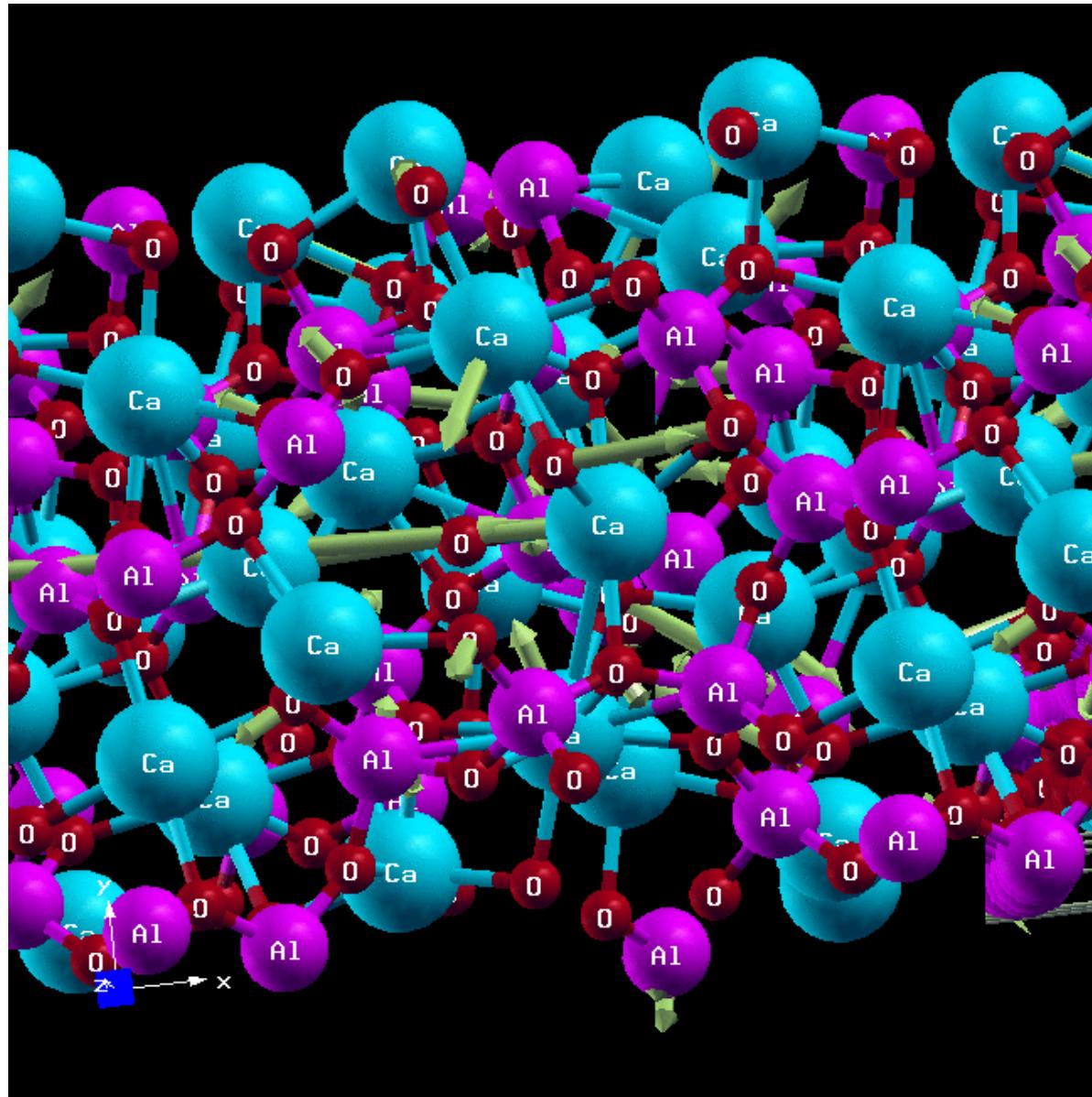
構造緩和計算と体積弾性率: Si



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

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

一般的的な構造緩和: C12A7



VASP, PBE

一般的な構造緩和計算の結果

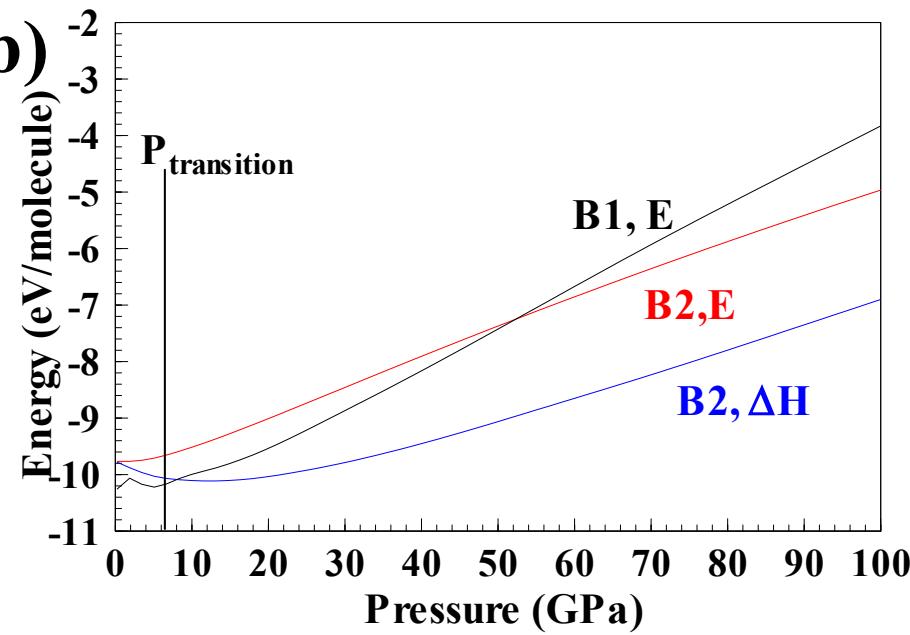
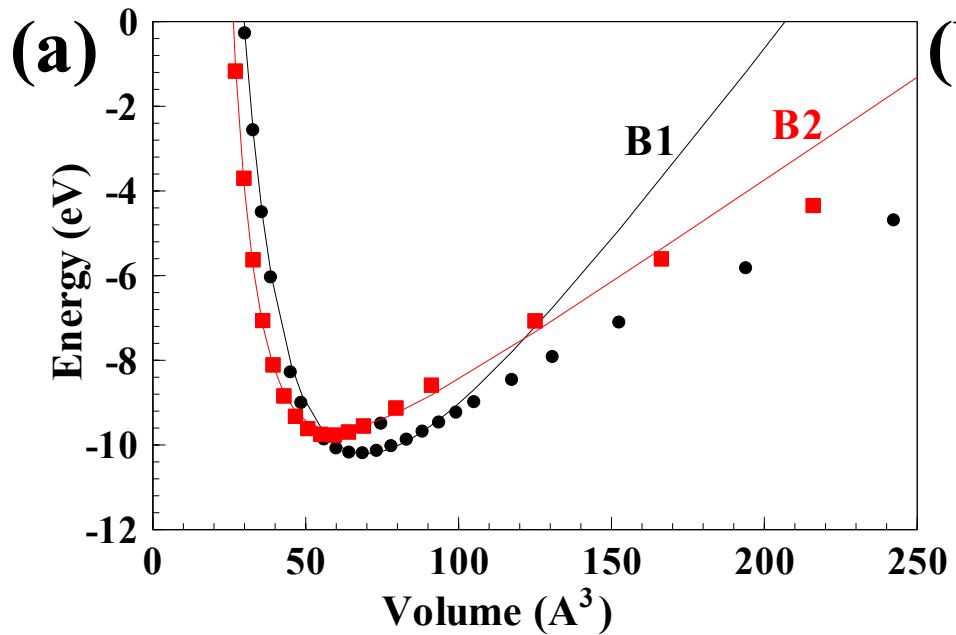
カッコ内がPBEでの計算結果。1%以内の誤差で計算できている

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

BaSの圧力誘起相転移: ΔH (0 K 近似)

常圧安定相: NaCl型構造(B1)
高圧安定相: CsCl型構造(B2)

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



有限温度の相転移: VASP + Phonopy

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

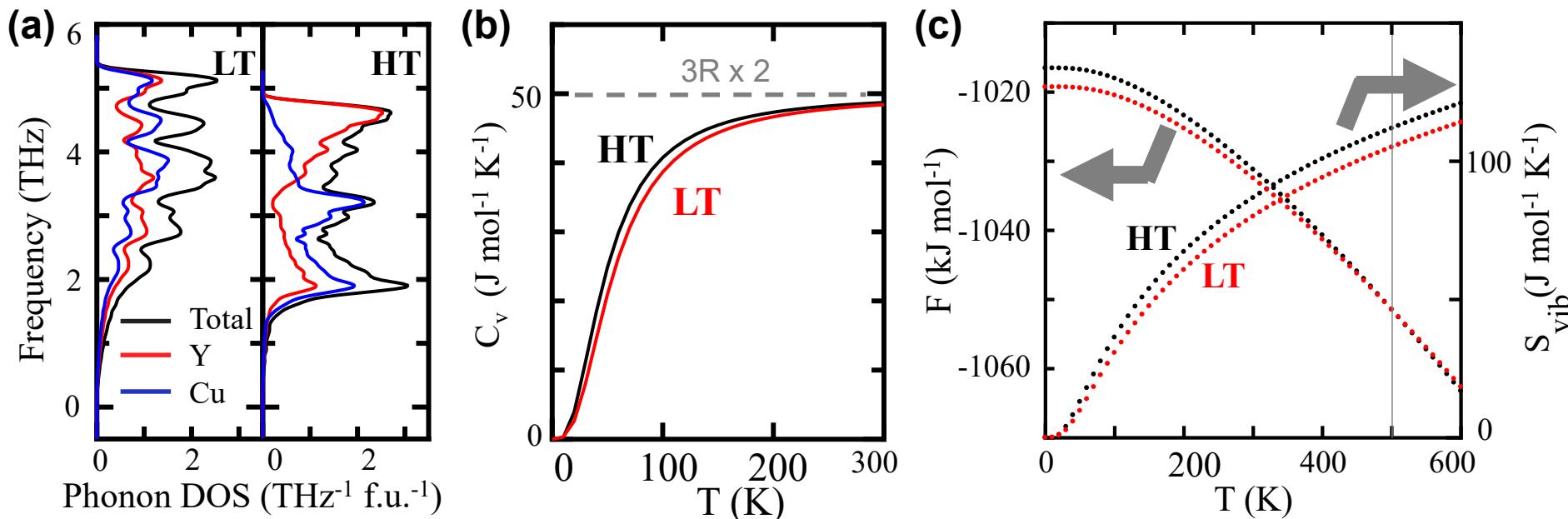
$$F_{phonon} = \frac{1}{2} \sum \hbar\omega_q + k_B T \sum \ln(1 - e^{-\hbar\omega_q/k_B T})$$

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

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

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

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



反應熱、相安定性

熱力学における公理：熱力学三法則

- ・**熱力学第零法則**: $T_A = T_B$ であり $T_C = T_A$ であれば、 $T_C = T_B$
2つの系 A, B が熱平衡にあり、第三の系 C がこのうちの
いずれかと熱平衡にあれば、もう一つの系とも熱平衡にある
- ・**熱力学第一法則 (エネルギー保存の法則)**
一般の系: $\Delta U = Q + W$
系に生じるエネルギー変化 ΔU は 系外とやり取りする熱 Q か仕事 W だけ
孤立系 : $\Delta U = 0$ (系外との Q, W のやり取りがない)
孤立系において全エネルギー (内部エネルギー) は一定に保たれる
- ・**熱力学第二法則 (エントロピー増大の法則)**
孤立系において自発変化が起こると、
系のエントロピーはそれにより増大する: $\Delta S > 0$
- ・**熱力学第三法則 (エントロピーには原点がある)**
絶対温度が 0 K に近づくと、系の絶対エントロピーもゼロに近づく。
 - ・完全結晶状態(基底状態が縮退していない)である物質について
 - ・熱力学三法則の中ではもっとも妥当性が怪しい。

化学反応はどのように進むか

熱力学三法則

第一法則: エネルギー保存則

孤立系において全エネルギーは一定に保たれる(孤立系において $\Delta U=0$)

第二法則: エントロピー増大の法則

孤立系において自発変化が起こると、系のエントロピーはそれにより増大する。

第三法則: エントロピーの絶対値を決められる

絶対温度が0Kに近づくと、系の絶対エントロピーもゼロに近づく。

孤立系でない場合:

系に生じるエネルギー変化 ΔU は熱 q か仕事 w のやり取りで生じる: $\Delta U = q + w$

=> エントロピーではなく、系の自由エネルギーにより判断

自由エネルギー

孤立系 $-\Delta S \leq 0$

エントロピー

定温・定積系 $\Delta F \leq 0$

Helmholtzエネルギー

定温・定圧系 $\Delta G \leq 0$

Gibbsエネルギー

例: 一定圧力、一定温度で粒子数が一定の場合、

- ・系のGibbsエネルギーが最小になるように反応が進む
- ・平衡状態では 反応式の両辺の $\Delta G = 0$

平衡の三条件

2つの系 A、B が平衡にある時は以下の条件が満たされている

- ・ **熱的平衡** : 温度が等しい $T_A = T_B$
- ・ **力学的平衡** : 圧力が等しい $P_A = P_B$
- ・ **化学的平衡** : すべての構成元素と電子の化学ポテンシャルが等しい
 $\mu_A = \mu_B$

自由エネルギー

・ 断熱・孤立系 (0 K, 0 atm)	内部エネルギー	U
・ 断熱・定圧 (0 K)	エンタルピー	$H = U + PV$
・ 定温・定積 (0 atm)	Helmholtzエネルギー	$F = U - TS$
・ 定温・定圧	Gibbsエネルギー	$G = U + PV - TS$

第一原理計算: 断熱近似 (電子と原子核の運動を別に扱う)

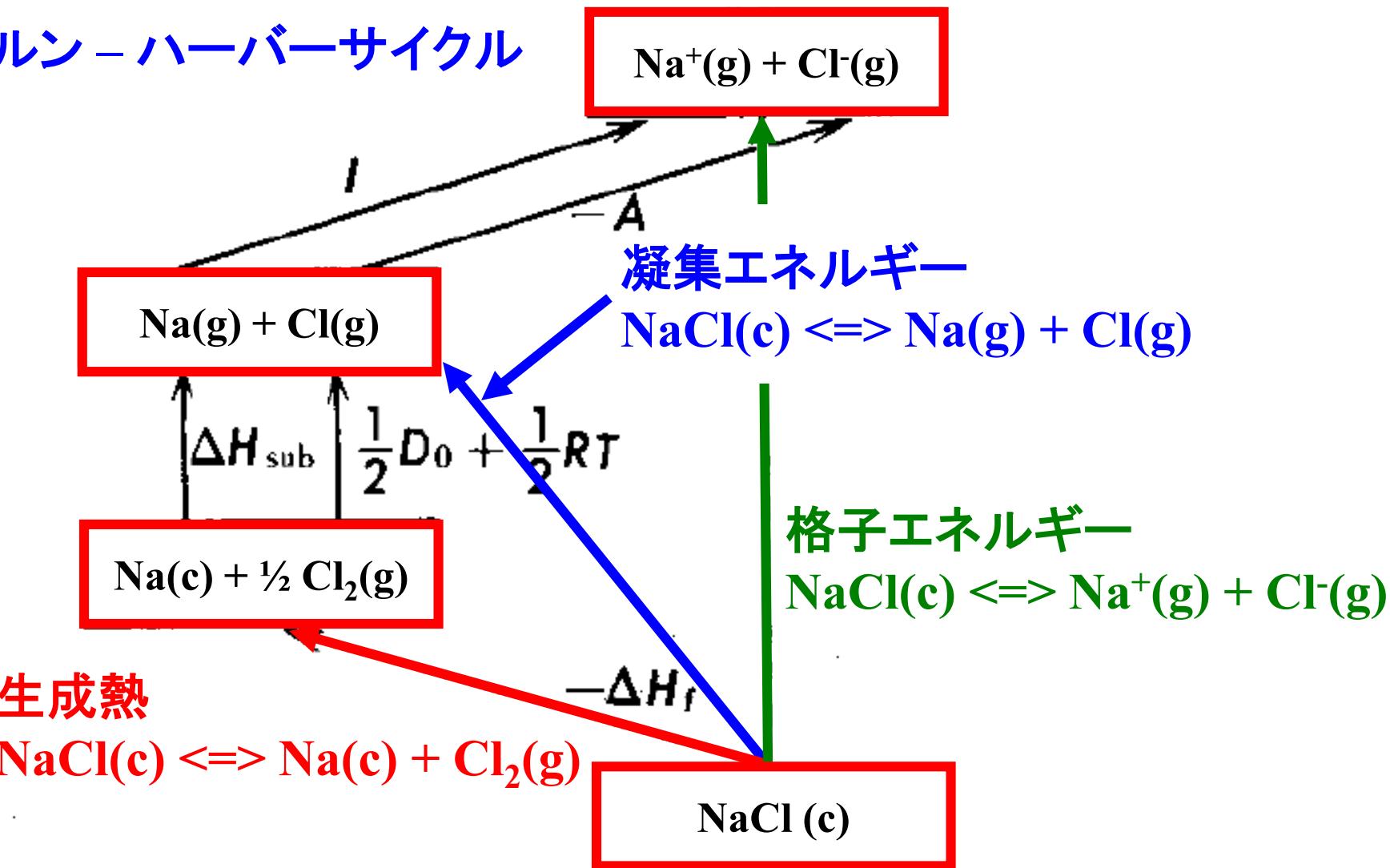
電子系の計算 : 電子の内部エネルギー U_{el} 、体積 V 、圧力 P

Rigid band近似: 電子の励起エネルギー $\Delta U_{el}(T)$, 配置エントロピー $\Delta S_{ele}(T)$

核系の計算 : フォノンエネルギー U_{phonon} , エントロピー S_{phonon} (あるいは F_{phonon})

全エネルギーから…

ボルン－ハーバーサイクル



反応熱、生成エネルギー etc: 反応式を書き、それぞれのエネルギーを計算



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

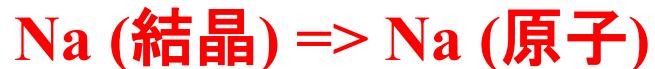
$$0\text{ K}, \text{有限圧力} : \Delta H = (H(C) + H(D)) - (H(A) + H(B))$$

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

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

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

例: Naの昇華熱



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

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

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

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

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

※ 文献値: 108 kJ/mol

NaClの生成・凝集エネルギー



- ※ NaCl(結晶) の全エネルギー: $E = -27.2610 \text{ eV/cell}$ (4NaCl)
- ※ Na(結晶)の全エネルギー : $E = -2.6203 \text{ eV/cell}$ (2Na)
- ※ Cl₂(分子)の全エネルギー : $E = -3.5504 \text{ eV/cell}$ (2Cl)
- ※ 生成エネルギー $\text{NaCl(結晶)} \Rightarrow \text{Na(結晶)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{分子})$:
 $-3.7301 \text{ eV/Na} = 359.9 \text{ kJ/mol}$
- ※ $\frac{1}{2} RT = 1.2 \text{ kJ/mol}$ (300 K)を足してエンタルピーにする:
 $\Delta H = 361 \text{ kJ/mol}$ 文献値 411 kJ/mol



- ※ 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 $\text{NaCl(結晶)} \Rightarrow \text{Na(原子)} + \text{Cl(原子)}$:
 $6.7962 \text{ eV/NaCl} = 655.7 \text{ kJ/mol}$ 文献値 641 kJ/mol
- ※ $2RT = 5.0 \text{ kJ/mol}$ (300 K)を足してエンタルピーにする:
 $\Delta H = 660.7 \text{ kJ/mol}$ 文献値 641 kJ/mol

Siの凝集エネルギー

Si (結晶) => Si (原子)

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

※ Si(原子)の全エネルギー -0.862 eV

※ $RT = 2.49 \text{ kJ/mol}$ (300 K)を足してエンタルピーにする:
 $\Delta H = 434 \text{ kJ/mol}$ 文献値 446 kJ/mol

結合エネルギーは、結合数 2 で割ればよい。

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

§ 2.8 化学ポテンシャル

粒子 a の化学ポテンシャルの定義:

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

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

その他の関係式

$$dS = \frac{P}{T} dV + \frac{dU}{T} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j \quad (2.40)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j \quad (2.41)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j \quad (2.41)$$

$$G(T, p, N_a) = \sum_a N_a \mu_a$$

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

化学的相安定性: SrTiN₂を例に

- 可能性のある相: Sr, Ti, N₂, SrN, Sr₂N, SrN₂, SrN₆, TiN, Ti₂N, など
- 熱力学条件: 自由エネルギー = 構成元素の化学ポテンシャルの和

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

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

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

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

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

- 異相として単体が析出しない条件

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

- 他の異相が出現しない条件:

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

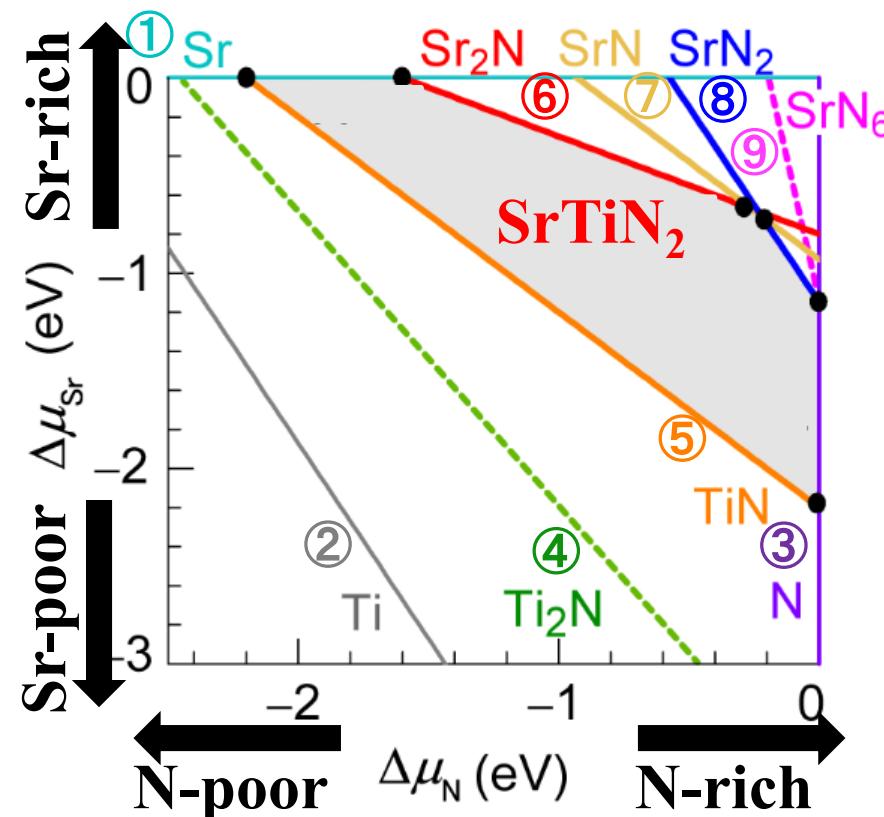
$$\Delta\mu_{Ti} + \Delta\mu_N < \Delta H_{TiN} \textcircled{5}$$

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

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

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

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



安定境界における平衡条件: SrTiN_2 を例に

1. 热力学の化学平衡条件:

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

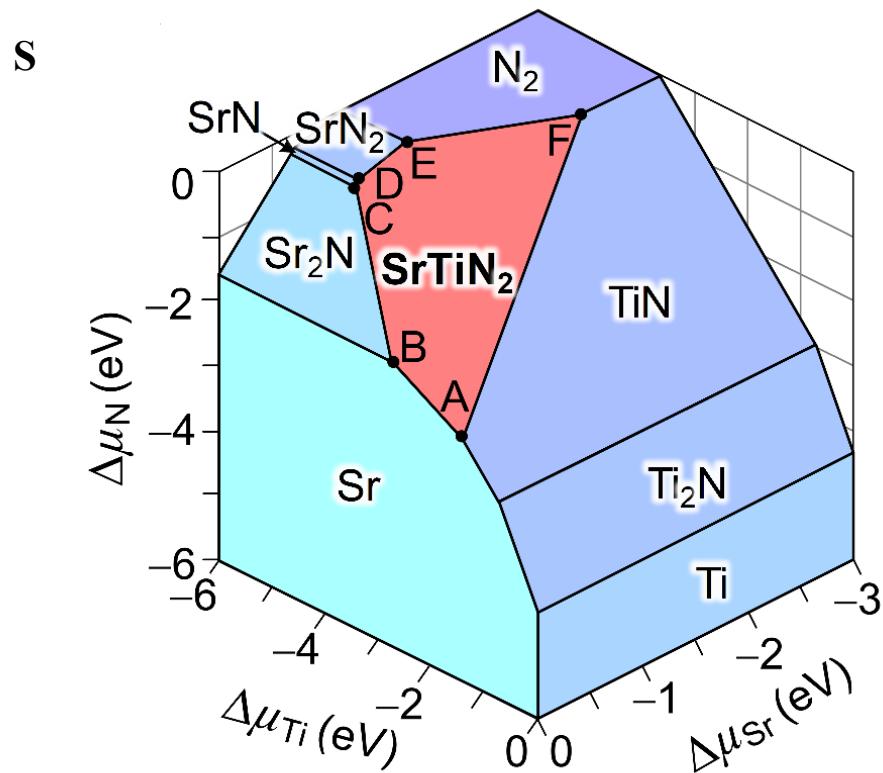
A point: SrTiN_2 はSr, TiNと平衡

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

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

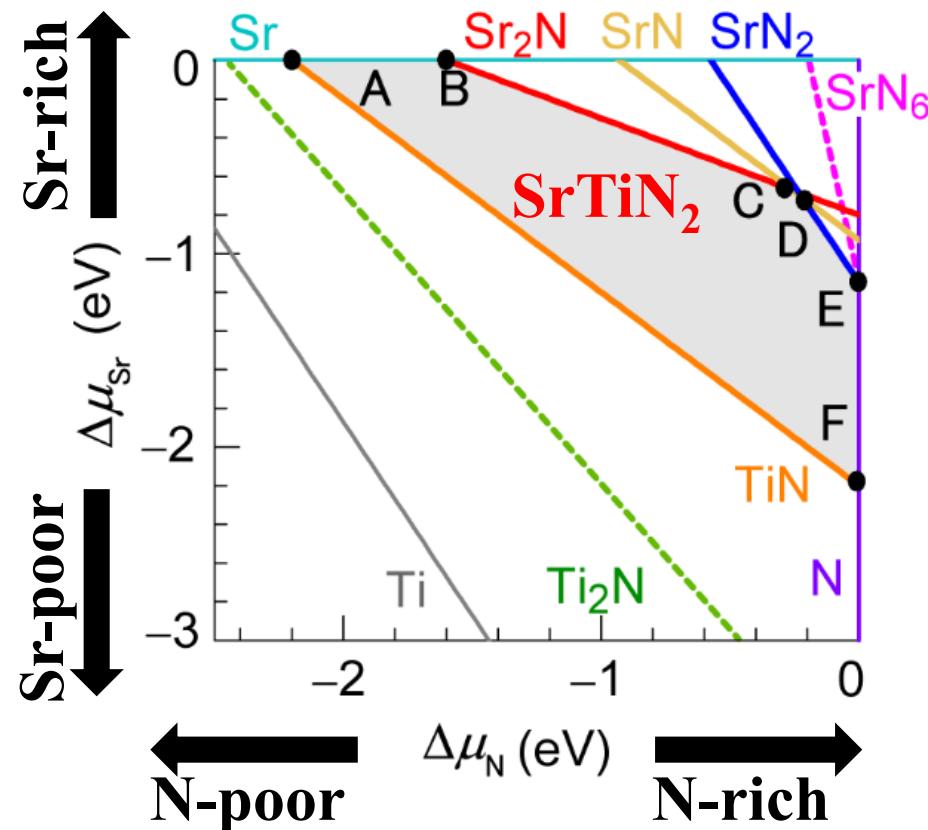
SrTiN_2 の条件 $\Rightarrow \Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{Ti}} + 2\Delta\mu_{\text{N}} = \Delta H_{\text{SrTiN}_2}$ (DFTで計算)

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



cf. Chestaで描画

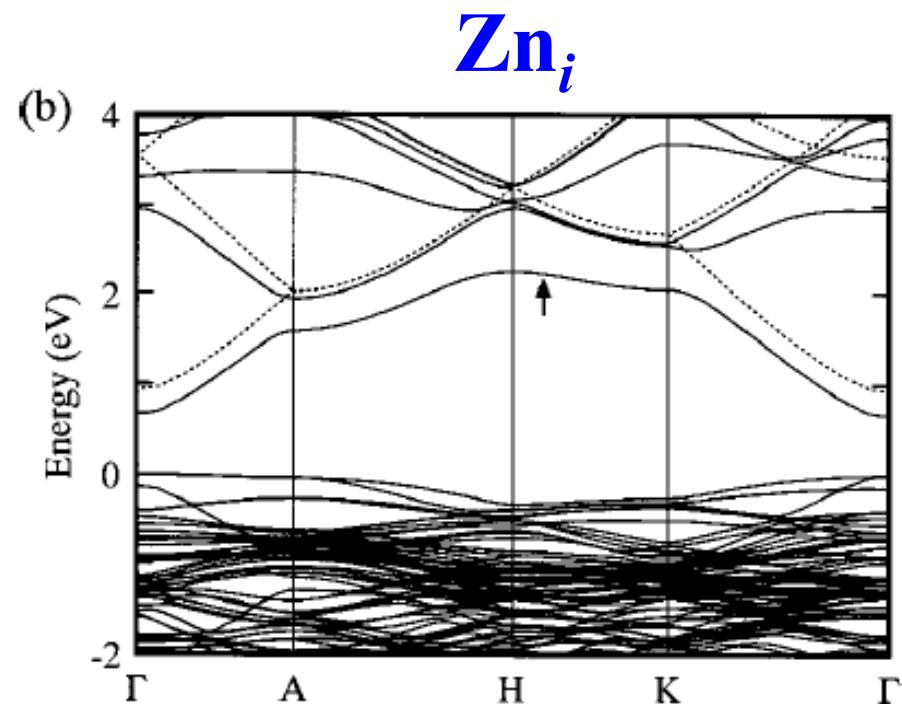
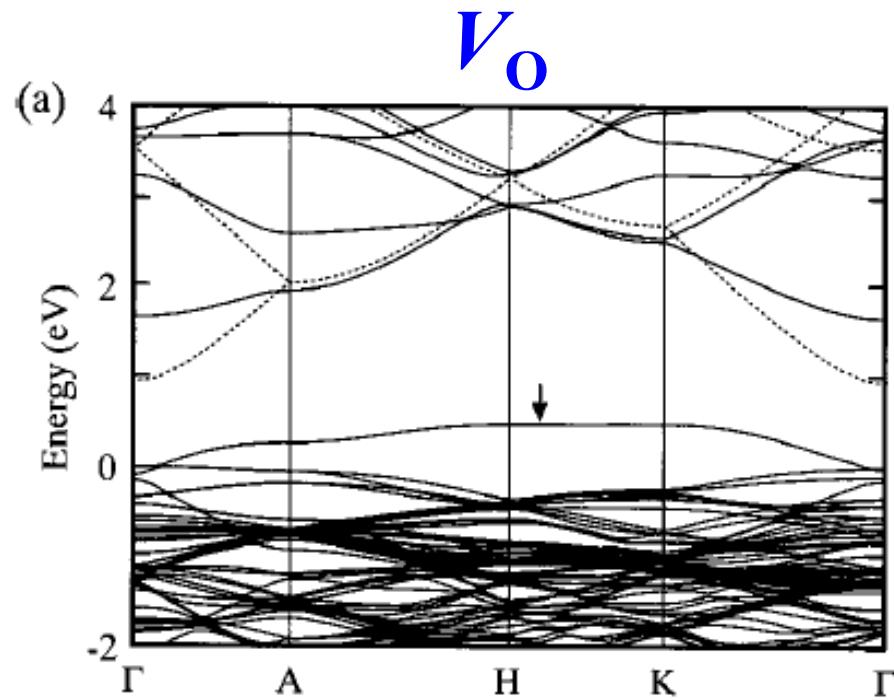
<https://www.aqua.mtl.kyoto-u.ac.jp/wordpress/chesta.html>



欠陥の生成エネルギー

欠陥計算の問題 (ZnO中の点欠陥の一電子準位)

128原子supercellに欠陥を導入



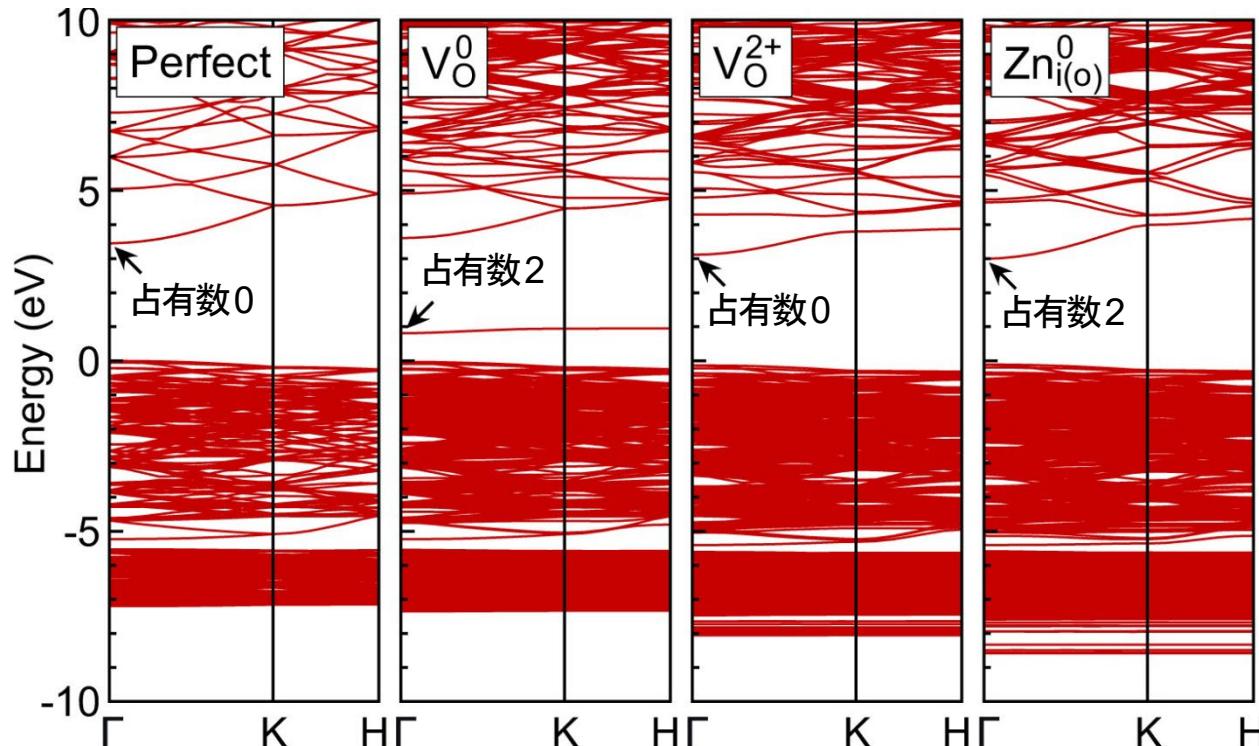
分散が小さい: 局在化している欠陥

理想結晶の分散と平行: ホストと強く混成して非局在化

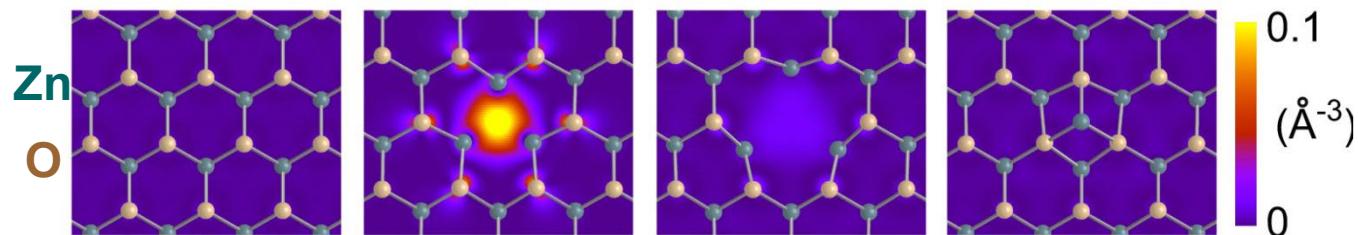
【注意】supercellの大きさを変えて結果が変わらないことを確認する必要

欠陥計算の問題 (ZnO中の点欠陥の一電子準位)

完全結晶および欠陥を含むスーパーセルのバンド構造



電子状態の
空間分布
($|\phi(\mathbf{r})|^2$)



欠陥計算の問題

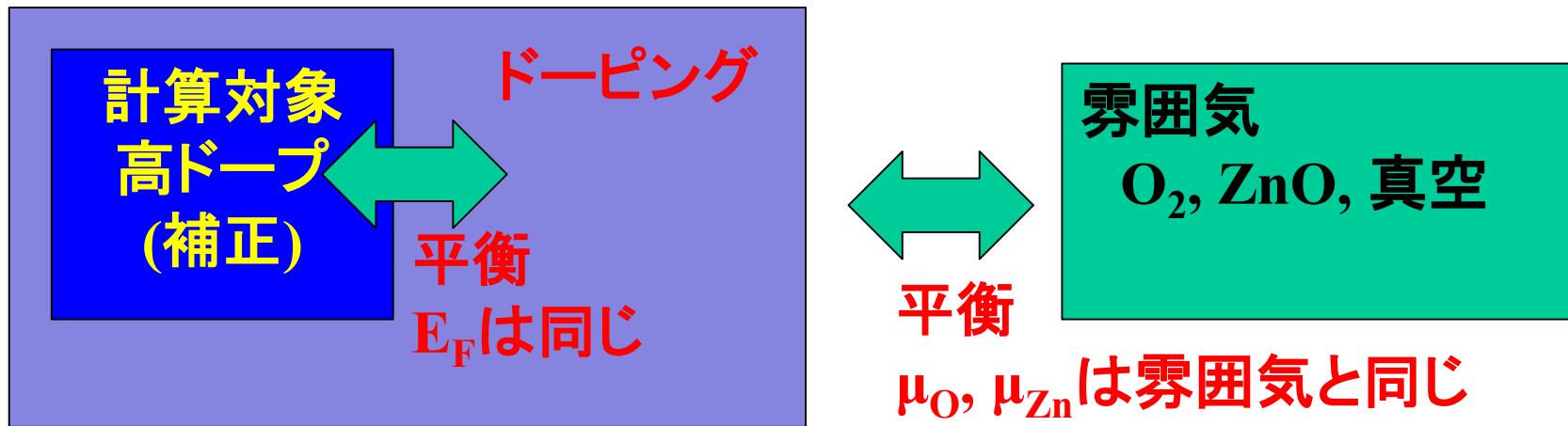
透明導電体のキャリア濃度

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

半導体のキャリア濃度

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

【注意】いずれにしても、欠陥計算は「**希薄極限**」



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

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

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

O過剰条件: $\mu_O = \mu_{O2}$

中間条件: $\mu_O < \mu_{O2}, \mu_{Zn} < \mu_{Zn(\text{bulk})}$

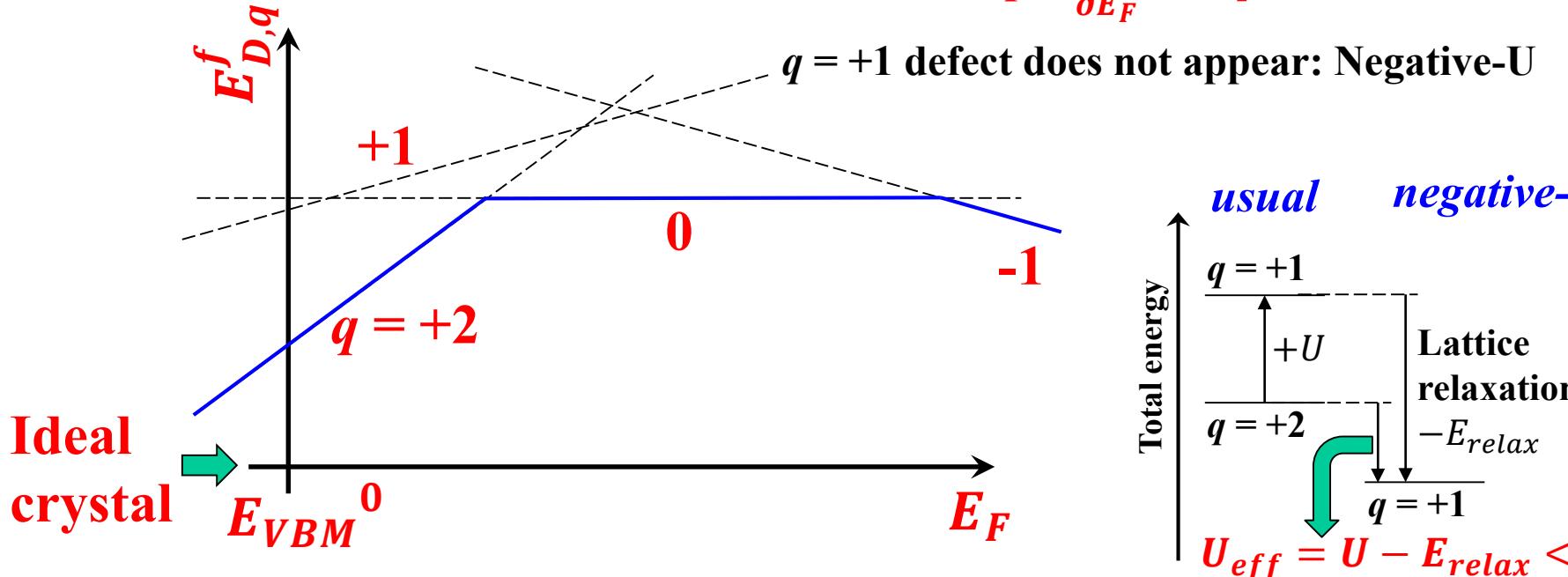
Problem of defect calculation

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

q : Charge of defect with respect to the charge of the ideal crystal site
e.g., H⁻ at O²⁻ site: $q = +1$, H_O⁺

Define $E_{VBM}^0 = 0$

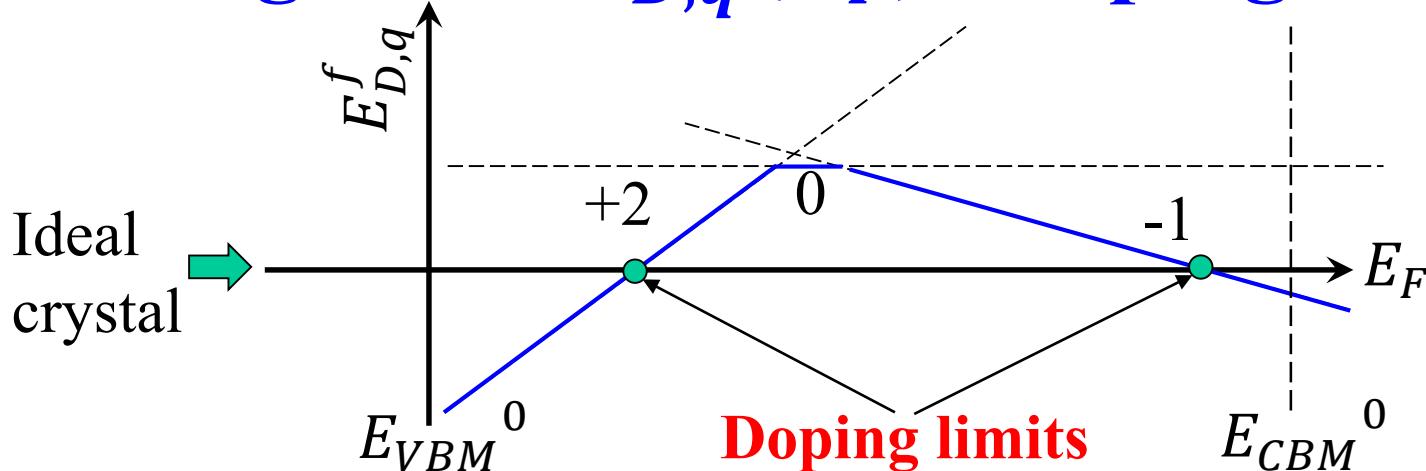
$$E^f_{D,q}(E_F, \mu) = E^f_{D,q}(0, \mu) + \frac{qE_F}{\text{slope}} \quad \frac{\partial E^f_{D,q}}{\partial E_F} = q$$



from canonical distribution (Boltzmann / Gibbs distribution)

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

Negative $E_{D,q}^f(E_F)$: Doping limit



For negative $E_{D,q}^f$, $[D^q] \gg [\text{ideal}]$ (the total crystal sites),
 Indicating E_F is pinned between E_F 's of $E_{D,q}^f(E_F) \sim 0$

$[D^q]$ can be calculated as follows,
 but not consistent with the assumption of ‘dilution limit’

Partition function: $Z(E_F) = \sum_{site,D,q} e^{-\beta G_{D,q}(E_F)} = \sum_{D,q} N_{site} e^{-\beta G_{D,q}(E_F)}$

Probability of D_q : $P_{D,q} = N_{site} e^{-\beta G_{D,q}(E_F)} / Z$

$$\langle N_{D,q} \rangle = N_{site} P_{D,q} / Z$$

For $e^{-\beta G_{D,q}(E_F)} \ll 0$, $Z(E_F) \sim N_{site}$, $\langle N_{D,q} \rangle \sim N_{site} e^{-\beta G_{D,q}(E_F)}$

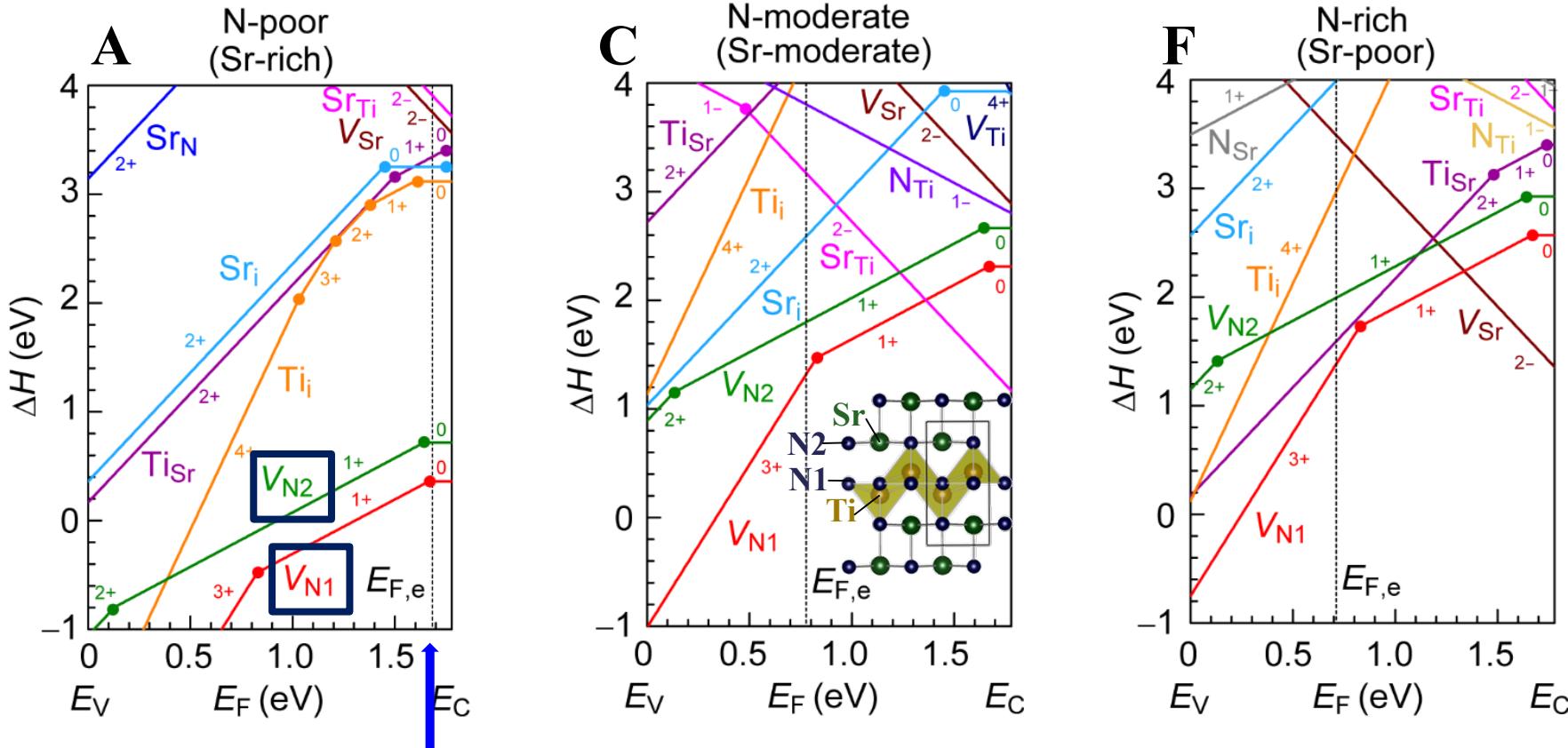
代表的な安定境界における欠陥生成エネルギー

欠陥の生成エネルギーは、関連粒子（元素、電子）の化学ポテンシャルの関数

電子の化学ポテンシャル = フェルミ準位

帶電欠陥の生成エネルギーはフェルミ準位に依存

E_F に関するグラフになる



平衡フェルミ準位 $E_{F,eq}$: 電荷中性条件から決定される

欠陥の電荷総和 + 自由正孔電荷 + 自由電子電荷 = 0

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

ドナー準位、アクセプター準位: SnS (:H)

欠陥電荷は正味電荷 (結晶サイトからの差):

O^{2-} 位置を F^- で置換すると F_{O^-}

中性酸素欠損: V_O^0 : O^{2-} がなくなり、 $2e^-$ が捕獲されている
=> 電子が捕獲されていない酸素欠損は $V_O^{..}$ (V_O^{2+})

ドナー : 中性状態から、電子を放出できる状態 (欠陥)

イオン化ドナーは 正の電荷 (正の傾き) をもつ

アクセプター : 中性状態から、電子を捕獲できる状態 (欠陥)

イオン化アクセプターは 負の電荷をもつ

ドナー準位 (電荷遷移準位):

正の傾きが変化する交差点

傾き +1 => 0, +2 => +1:

Single donor

傾き +2 => 0: Double donor

アクセプター準位 (電荷遷移準位):

負の傾きが変化する交差点

傾き 0 => -1, -1 => -2:

Single acceptor

