

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

2024年度 応用物理学会 結晶工学分科会 結晶工学スクール 関連資料

東京工業大学 科学技術創成研究院 神谷利夫

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

- pythonについて、必要なモジュール (numpy, scipyなど) をインストールしてください
- 下記の「レベル」の★の数は、プログラムの難易度を表しています
- *.py のリンクをクリックすると、pythonプログラムのダウンロードができます。場合は、リンクをマウスで右クリックし、ファイルに保存してください。ドット) あるいは (プログラムコード・実行結果) をクリックすると、上でプログラムコードを表示します。けされているので、プログラムを理解する場合はこちらをご覧ください。

スライドDL

2023年度 結晶工学スクール 「バンド構造を用いた材料開発 (実践編)」 資料

- 神谷講義スライド [Kamiya-Slides2024.pdf](#) (2024/7/29 17:09更新)
- 講義資料本文 [20240729Text.pdf](#) (2024/7/29 17:09更新)
付録 [20210805Appendix.pdf](#)

チュートリアル

- 2024年5月12日 チュートリアル: 実空間像から理解するバンド理論 (↑と同じページ)
- 2024年5月17日 チュートリアル: 第一原理計算で何がわかるか (資料・録画)
- 2023年7月28日 チュートリアル: どのように第一原理バンド計算の条件を決めるか (資料・録画)
- 2024年7月18日 チュートリアル: 欠陥の第一原理計算 (資料・録画)

結晶学関係・一般

- pythonについて: [python.pdf](#)

結晶関係

- VESTAによる見やすい結晶構造図の描き方 (VESTAについては <http://jp-minerals.org/vesta/jp/>)
複雑な結晶構造: [VESTA-DrawComplexCrystal.pdf](#)
結晶の表面構造: [VESTA-DrawSurfaceStructure.pdf](#)
ミラー指数の表記法: [MillerIndex.pdf](#)
結晶格子とベクトル演算 - 非直交格子の法線ベクトルの計算法 - : [Crystal-VectorAnalysis.pdf](#)
- 結晶構造関係プログラム
資料: [Crystal.pdf](#)
 - *レベル★★ 結晶構造・ベクトル解析基本ライブラリ [tkcrystalbase.py](#) (プログラムコード)
説明: 他のpythonプログラムからimportして使用する。
 - *レベル★★ 単体格子・逆格子描画 [crystal_draw_cell.py](#) (プログラムコード・実行結果)
実行方法: `python crystal_draw_cell.py`
 - *レベル★★ 単体格子変換・描画 [crystal_convert_cell.py](#) (プログラムコード・実行結果)
実行方法: `python crystal_convert_cell.py crystal_name conversion_mode kRatom`
実行例: `python crystal_convert_cell.py FCC FCCPrim`
 - *レベル★★ 原子間距離 [crystal_distance.py](#) (プログラムコード)
実行方法: `python crystal_distance.py`

バンド理論

- レベル★ 二次元波動関数の描画 [wavefunction2D.py](#) (プログラムコード・実行結果)

説明: 自由電子モデル、箱型ポテンシャル量子ドット、水素原子用モデルの2次元波動関数を描画
使用しているアルゴリズム: なし

Usage1: `python wavefunction2D.py pw kx0 ky0 kz0 kx ky kz`

自由電子。

波数ベクトル(量子数) (kx0, ky0, kz0) (任意実数) をもち、
Bloch波数 (kx, ky, kz) の波動関数 (平面波) を描画

Usage2: `python wavefunction2D.py qbox nx ny nz kx ky kz`

無限大ポテンシャルに閉じ込められた量子ドット。

量子数 (nx, ny, nz) (= 1, 2, 3...) をもち、

Bloch波数 (kx, ky, kz) の波動関数 (正弦・余弦関数) を描画

Usage3: `python wavefunction2D.py H n l m kx ky kz`

水素原子様モデル。

量子数 (n, l, m) (n = 1, 2, ..., l = 0, 1, ..., n-1, m = -l, -l+1, ..., l-1, l) をもち、

Bloch波数 (kx, ky, kz) の波動関数 を描画。見やすいように、動径関数のサイズは適当に変えている

実行方法: `python wavefunction2D.py pw 0.1 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0`

波数ベクトル (0.1, 0, 0), Bloch波数 (0, 0, 0) の平面波波動関数を描画

実行方法: `python wavefunction2D.py pw 0.1 0.0 0.0 0.5 0.0 0.0`

波数ベクトル (0.1, 0, 0), Bloch波数 (1/2, 0, 0) の平面波波動関数を描画

実行方法: `python wavefunction2D.py pw 0.1 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0`

波数ベクトル (0.1, 0, 0), Bloch波数 (1, 0, 0) の平面波波動関数を描画

実行方法: `python wavefunction2D.py qdot 1 1 1 0.0 0.0 0.0`

量子数 (1, 1, 1) の量子ドットの波動関数を描画

実行方法: `python wavefunction2D.py H 1 0 0 0.0 0.0 0.0`

H 1s (n = 1, l = 0, m = 0) の水素原子の波動関数を描画

実行方法: `python wavefunction2D.py H 2 1 1 0.0 0.0 0.0`

H 2p_x (n = 2, l = 1, m = 1) の水素原子の波動関数を描画

- レベル★★ 三次元自由電子バンド [free_electron_band.py](#) (プログラムコード・実行結果)

説明: 自由電子モデル (ゼロポテンシャル) による三次元バンド構造
使用しているアルゴリズム: なし

実行方法: `python free_electron_band.py`

資料: [pw.pdf](#)

- レベル★★★ 平面波基底による一次元バンド計算 [pw1d.py](#) (プログラムコード・実行結果)

説明: 平面波基底と井戸型ポテンシャルによる一次元バンド構造

使用しているアルゴリズム: フーリエ変換 (numpy.fft.fft()), エルミート行列の対角化 (numpy.linalg.eig())

Usage: `python pw1d.py mode (args)`

mode: ft: ポテンシャルのフーリエ変換を表示

band: バンド構造を表示

wf: 波動関数を表示

バンド構造を用いた材料開発(実践編)
—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
国際先駆研究機構
元素戦略MDX研究センター

スケジュール

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

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

第一原理計算を始める方へ

無料プログラム

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

有償プログラム

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

第一原理計算を始める方へ: Winmostar + QE

無償 (学生) ~ 30,000円 (教育機関向けエコノミー) ~ 180,000円 (民間企業・官公庁エコノミー)

- Winmostar + Quantum ESPRESSO: Windows

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

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

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

プロフェッショナル版・学生版・無償版の違い

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

winmostar

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

シミュレーションを すべての化学者に

Winmostar (ウインモスター) は、

- ・量子化学計算
- ・分子動力学計算
- ・第一原理計算

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

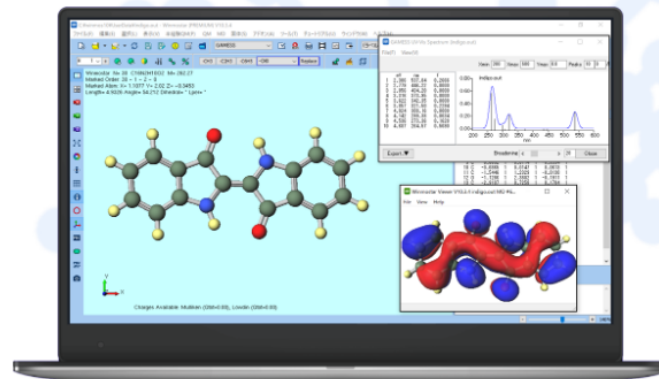
無料で入手する

無償版、学生版、
プロフェッショナル版 (トライアル) を利用できます

● 版の違いはこちら

価格をみる・購入する

見積依頼もこちらから



チュートリアル (講義資料、録画公開)

- チュートリアル: 実空間像から理解するバンド理論
- チュートリアル: 第一原理計算は何の役に立つか
<http://conf.msl.titech.ac.jp/D2MatE/2024Tutorial/tutorial2024-BandTheory.html>
- **チュートリアル: 欠陥の第一原理計算**
<http://conf.msl.titech.ac.jp/D2MatE/2024Tutorial/tutorial2024-DefectCalculation.html>
- **チュートリアル: どのように第一原理バンド計算の条件を決めるか**
<http://conf.msl.titech.ac.jp/D2MatE/2023Tutorial/tutorial2023.html>

- チュートリアル: 光電デバイスの原理と評価
http://conf.msl.titech.ac.jp/D2MatE/2023Tutorial/tutorial2023-photo_sensor.html

- チュートリアル: 学生と教員のためのpythonとChatGPT活用法
<http://conf.msl.titech.ac.jp/D2MatE/2023Tutorial/tutorial2023-python-ChatGPT.html>
- **PHYSBOを利用した強化学習プログラムの使い方**
線形最小二乗法、回帰、最適化の基礎
Ridge回帰、機械学習
ガウス過程とベイズ最適化、非線形最適化・最小二乗法
非線形最小二乗法、スペクトル解析
<http://conf.msl.titech.ac.jp/D2MatE/2022Tutorial/tutorial2022.html>

事前質問

Q: 結晶中の点欠陥の荷電状態とフェルミ準位の関係

計算に用いるスーパーセルの荷電状態とフェルミ準位の関係

A: 以下のURLでチュートリアルの講義資料と録画を公開しています

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

あるいは、講義後の相談室にお越しください

Q: ナローギャップ材料の第一原理計算

A: 混成汎関数の選択で対応できる場合があります。講義で触れます

Q: 電圧を印加していった際の分極とバンドの傾きはどうなるのか

A: 加速定理により、量子力学のバンドの傾き (位置微分) は電界に対応します

Q: 電圧を印加していった際に、量子井戸部分のバンド図はどう変化していくのか

A: 近似について異なるレベルがあります。講義後の相談室に来ていただくのがいいかと思います。

- ・ 第一原理計算をするのであれば、ATKやSIESTAで電圧を印加した計算ができます

注: 電界印加下では周期的境界条件が破られるので、普通のバンド計算では計算できません

- ・ ポテンシャル勾配のある井戸型ポテンシャルを解いてもいいと思います。

例えば、Euler法や転送行列法で1次元の波動関数を解くことができます。

バンド計算法全般に関する参考文献

初心者、材料学者向け

材料電子論入門 第一原理計算の材料科学への応用

田中功、松永克志、大場史康、世古敦人 共著、内田老鶴圃 (2017).

量子計算の実際

密度汎関数理論入門 理論とその応用

佐々木泰造、末原茂共訳、吉岡書店 (2014).

量子計算の物理的基礎

固体電子構造論 密度汎関数理論から電子相関まで

藤原毅夫著、内田老鶴圃 (2015)

物質の電子状態

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

密度汎関数法の基礎

常田貴夫著、講談社 (2012)

特定の計算法・プログラムの参考文献

- 動かして理解する第一原理電子状態計算 **Quantum Espresso**
前園涼、市場友宏共著
森北出版、2020
- 第一原理シミュレータ入門 – **PHASE** & CIAO –
山本 武範、濱田 智之、山崎 隆浩、岡本 政邦
アドバンスソフト発行、2004年初版
- 固体の中の電子 **WIEN2k** 入門追加版
和光システム研究所、2006
- (X α – APW) スレーター分子軌道計算
菅野暁、足立裕彦、塚田捷、東京大学出版会 1982
- (LAPW) Planewaves, pseudopotentials, and the LAPW Method
Ed. David J. Singh, Lars Nordstrom, Springer, 2006
- (**CRYSTAL**) Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline solids
C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Springer, 1988
- The LMTO Method
H.L. Skriver, Springer, 1984

内 容

- | | |
|--|----------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量 | 6~8章
8章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化 | 9章
10章 |
| 4. 輸送特性 | |
| 5. バンドギャップの作り方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
汎関数の選択 | 付録3a
11章
12章 |
| 6. 光学スペクトル | 13章 |
| 7. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 14章
15章
15~16章 |
| 8. その他(付録) | |

内 容

- | | |
|--|----------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量 | 6~8章
8章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化 | 9章
10章 |
| 4. 輸送特性 | |
| 5. バンドギャップの
でき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
汎関数の選択 | 付録3a
11章
12章 |
| 6. 光学スペクトル | 13章 |
| 7. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 14章
15章
15~16章 |
| 8. その他(付録) | |

2. 第一原理計算とは

広義:

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

量子計算:

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

⇔ 半経験法 (Tight-binding法)

どれだけの精度が得られるか？

L/APW法

PAW法

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

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

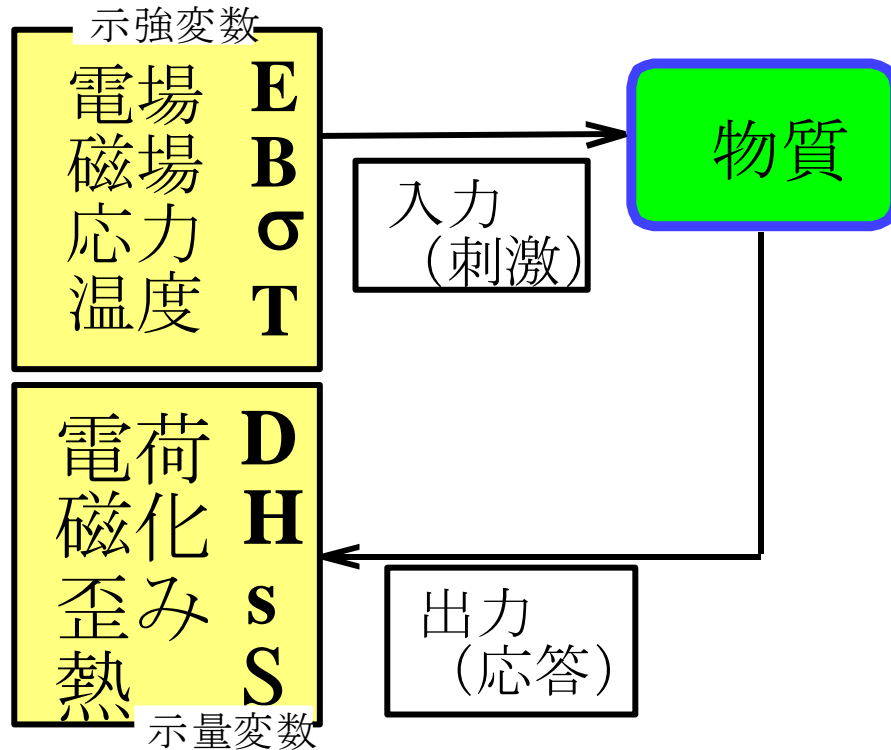
- ・ 経験パラメータが必要 (+U法、d/f電子系のみ)
- ・ エネルギー計算ができない (mBJ)
- ・ 計算時間がかかる

⇒ **計算モデルの特徴と精度を理解する**
適切な目的に、適切なモデルを選択する

5. 全エネルギーから何が計算できるか

基本：エネルギーがわかれば、あらゆる物性が計算できる

物性とは何か？ 「入力」を「出力」に変換する係数



物性：熱力学的エネルギーの微分

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

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

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

自由エネルギーの近似

熱力学的エネルギー:

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

第一原理計算: 全エネルギーを精度良く計算できる

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

自由エネルギーの近似

Helmholtzエネルギー : $F(V, T) = E - TS$

1. 分配関数 Z を計算 : $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ $\beta = \frac{1}{k_B T}$

2. Helmholtzエネルギー : $F = -k_B T \ln Z$

3. エントロピー項 : $TS = E - F$

Helmholtzエネルギー: 電子項とフォノン項

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

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

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

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

第一原理計算: 全エネルギーから何が計算できるか

- 電子準位 (バンド構造):

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

- 安定構造:

E_{tot} が最小になる格子定数、原子座標を求める

13~14章

- 弾性率テンソル

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

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

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

分極 P_i は **Berry位相** から計算

付録2e~2g

13章, 付録2f~2g

第一原理計算による物性計算

第一原理計算

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

エネルギー準位

波動関数

全エネルギー

k 依存性

E 依存性
第1B.Z.で総和

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

Berry位相

$|\psi|^2$

バンド構造

状態密度

光学スペクトル

電気分極

電子分布

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

有効質量

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

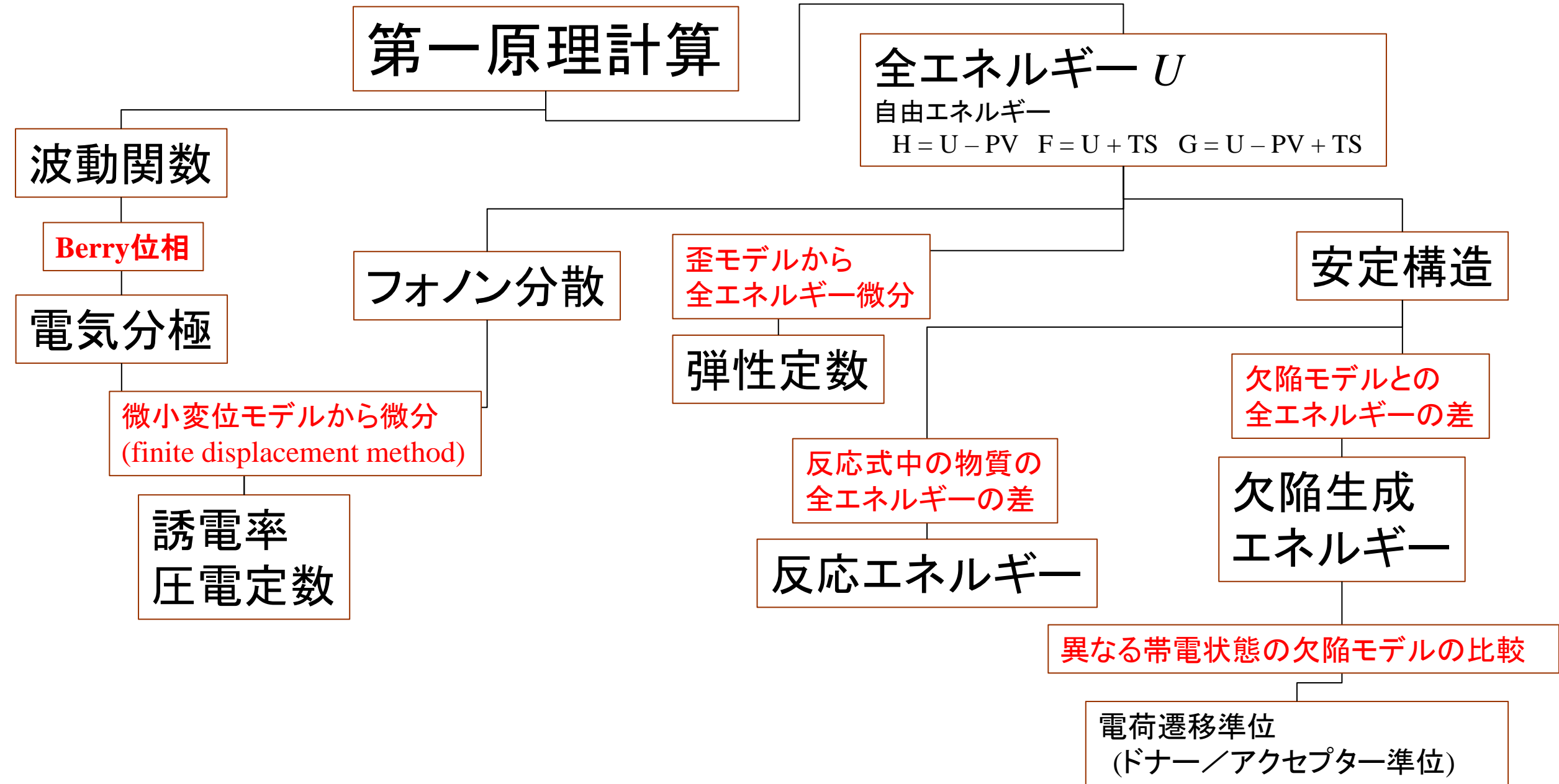
自由キャリア密度
イオン化不純物
状態密度有効質量

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

化学結合の知見
結合あたりエネルギー (iCOHP)

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

第一原理計算による物性計算



すべての物性を計算できるプログラムは無い

「第一原理計算」であれば、同様の精度は出るはず

**=> 必要な機能を持つ複数のプログラムを
組み合わせて使えばいい**

例:

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

量子理論の基本と定式化のバリエーション

古典論と量子論の違い:

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

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

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

=> Heisenbergの不確定性関係が導出される

定式化: どの定式化を使っても良い。問題によって解の容易さに違いがある

1. Heisenbergの行列力学: 行列方程式 (参考: 朝永振一郎 量子力学I)

固有値 (固有エネルギー)、固有状態 (線形代数的ベクトル) が得られる。

2. 波動力学 (Schrödinger方程式): 微分方程式

古典的なHamiltonianに、物理量の交換関係を導入 (第一量子化)。

固有値 (固有エネルギー)、固有状態 (関数空間のベクトル、場) が得られる。

3. 第二量子化 (場の量子論): 非可換代数方程式

場を量子論的な交換関係を満たすように量子化

固有値 (固有エネルギー)、

固有状態 (状態ベクトル $\prod_q \hat{a}_q^\dagger |0\rangle$: 真空 $|0\rangle$ に生成演算子 \hat{a}_q^\dagger を作用)

4. 密度汎関数理論: Hohenberg-Kohnの定理

数学的定理: すべての物理量を電子密度 $\rho(r)$ の汎関数として扱える

一般にSchrödinger方程式類似の一電子微分方程式として扱う (Kohn-Sham方程式)

3. 密度汎関数理論 (Density Function Theory: DFT)

数学的定理: Hohenberg-Kohnの定理

1. 外部ポテンシャル $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ 中で相互作用しあう電子ガスについて、
全電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が与えられると、 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ は一意的に決まる。
 2. 全エネルギーは $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数 $E[\rho(\mathbf{r})]$ で与えられ、
最小の $E[\rho(\mathbf{r})]$ を与える $\rho(\mathbf{r})$ が基底状態の電子密度
- ・ 形式的に、「交換相互作用」と「電子相関相互作用」の両方とも、
全電子密度の汎関数として厳密に扱える
簡単に電子相関を取り込める => 多体問題に適している
 - ・ ただし、汎関数の形を通して近似が入る
 - ・ 実際の電子密度を再現する1電子系を解く問題に還元する
「1自由電子」ではSchrödinger方程式の解に一致

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

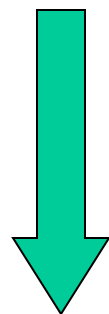
$$E = T_0[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho]$$

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

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

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

V_{xc} : 別に形を仮定する必要がある: DFTの仮定

3. Schrödinger方程式と密度汎関数理論

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

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

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

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

• 数式表現は似ている

▪ **Schrödinger方程式:**

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

▪ **密度汎関数法:**

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

密度汎関数法のメリット

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

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

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

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

密度汎関数理論: 要するに

- DFTは任意の多体系で**厳密に正確な量子理論**である
全ハミルトニアン**の固有値 (全エネルギー)**、**電子密度**は物理的意味が保証されている
- ただし、**基底状態のみ**しか保証されない
- 励起状態が絡む量(伝導帯、バンドギャップ、イオン化エネルギーなど)の妥当性は保証されない
- 一電子方程式化した固有値、固有ベクトルの物理的意味は慎重に議論する必要がある

原子単位 (a.u.): 方程式の規格化

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

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

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

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

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

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

共通単位: a.u.

単位: ボーア (bohr)

H 1s 軌道の半径

単位: リュードベリ (Rydberg)

H 1s 軌道のエネルギー準位

単位: ハートリー (Hartree)

4. 「電子準位」 ε_i の意味

- **Hartree-Fock法: Koopmansの定理**

電子軌道から電子1個を抜き取るエネルギー

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

- イオン化ポテンシャルに対応

原理的には光電子分光の結合エネルギーに対応

実際にはかなり深くなる

- **密度汎関数法: Janakの定理**

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

- 化学ポテンシャルに対応

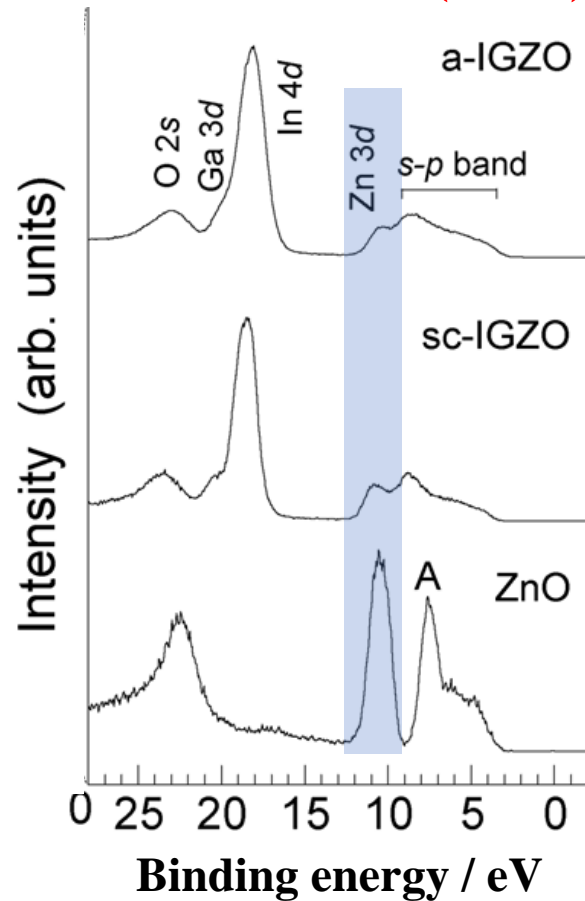
光電子分光の結合エネルギーより浅くなる

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

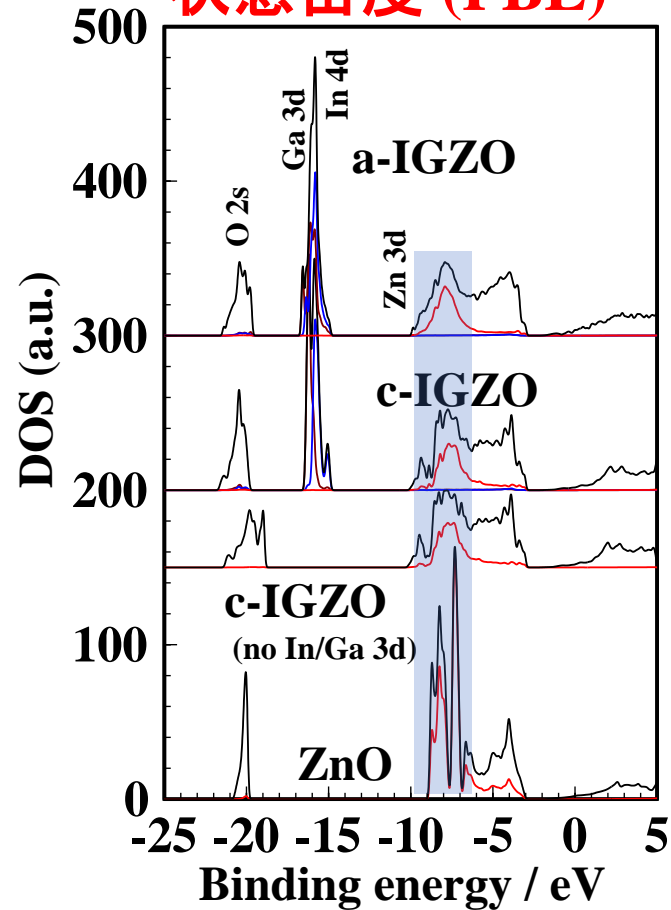
Slaterの遷移状態理論

図4-1 Zn基酸化物のXPSとDOS

光電子スペクトル (XPS)



状態密度 (PBE)



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



DFTの過小評価問題

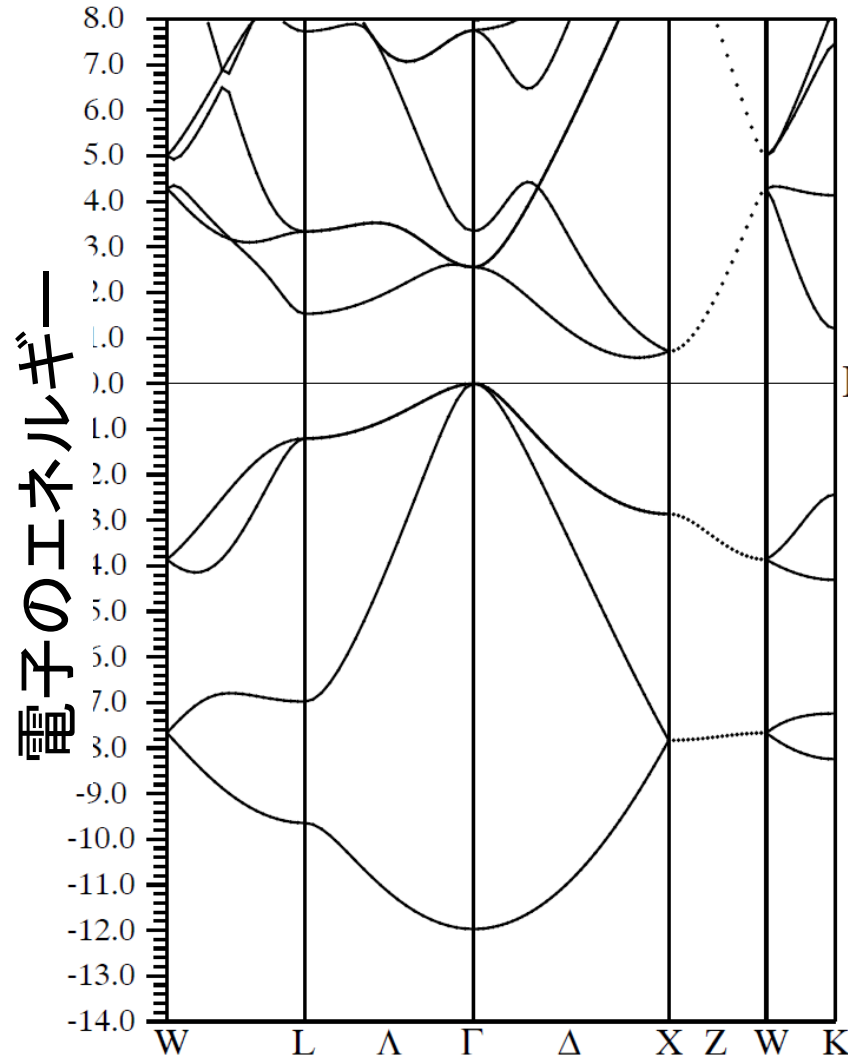
- ・バンドギャップ
- ・内殻準位
- ・真空準位

内 容

- | | |
|--|----------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量 | 6~8章
8章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化 | 9章
10章 |
| 4. 輸送特性 | |
| 5. バンドギャップの作り方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
汎関数の選択 | 付録3a
11章
12章 |
| 6. 光学スペクトル | 13章 |
| 7. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 14章
15章
15~16章 |
| 8. その他(付録) | |

図6-1 バンド構造の読み方

Si (WIEN2k, PBE)



- 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)

波数ベクトル

図6-1 バンド構造の読み方

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

波数ベクトルとは・・・

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

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

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

バンド理論 (Blochの定理)

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

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

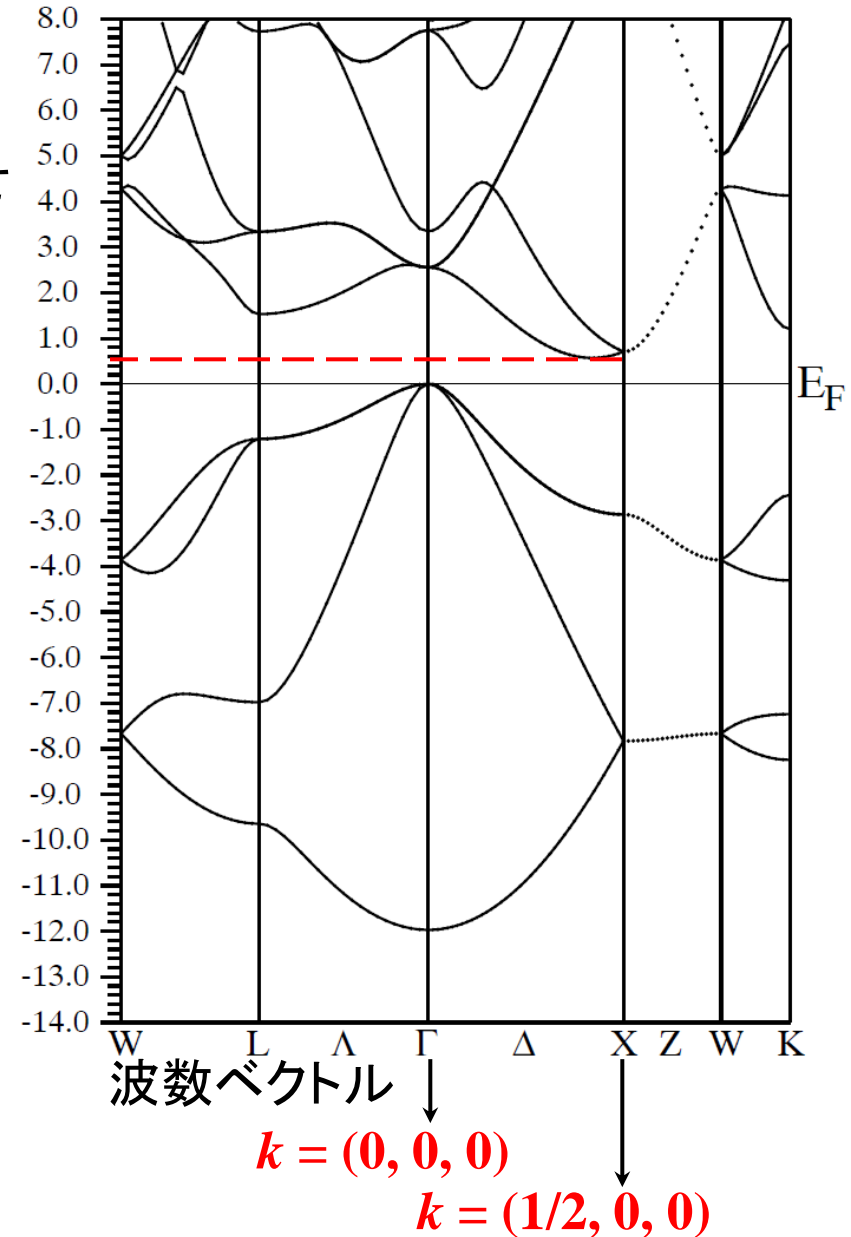


図6-1 バンド構造の読み方

対称性の高い k 点だけが描かれている。
W, L, Γ , X, Kは逆空間における

対称性の高い点

データベースなどで調べられる。

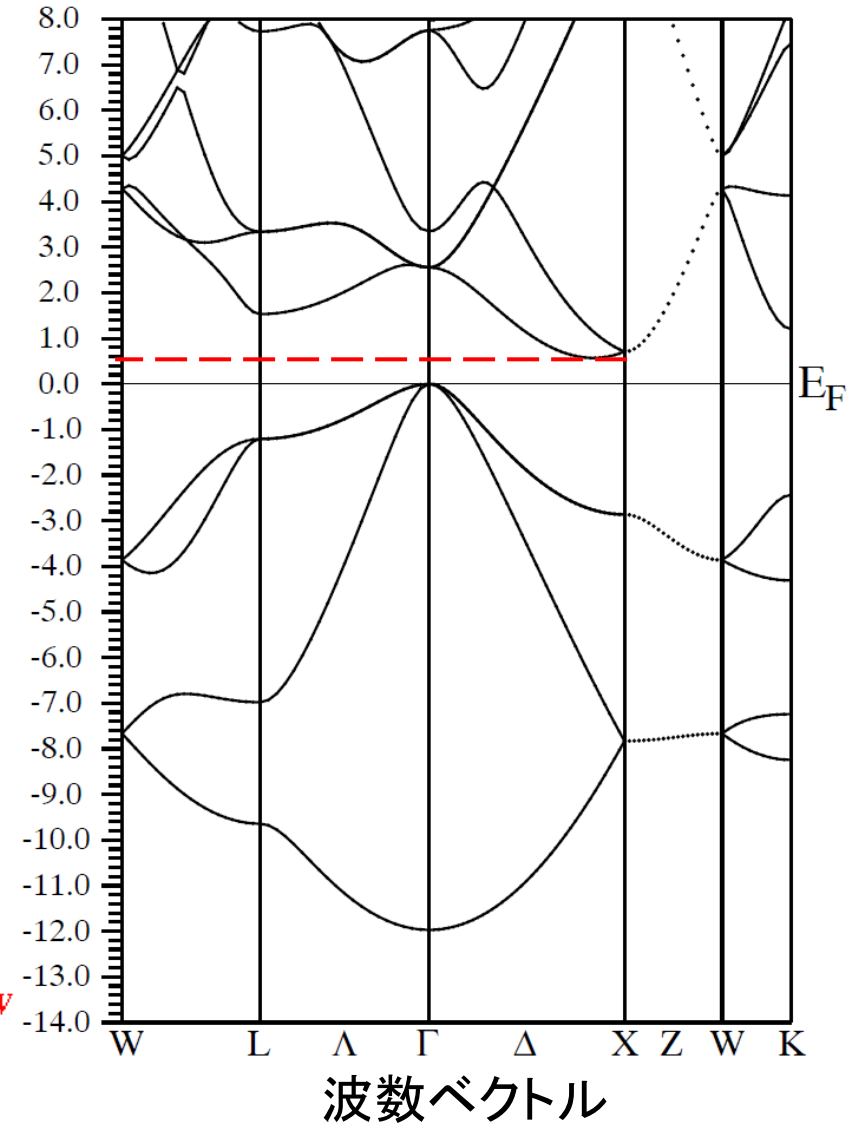
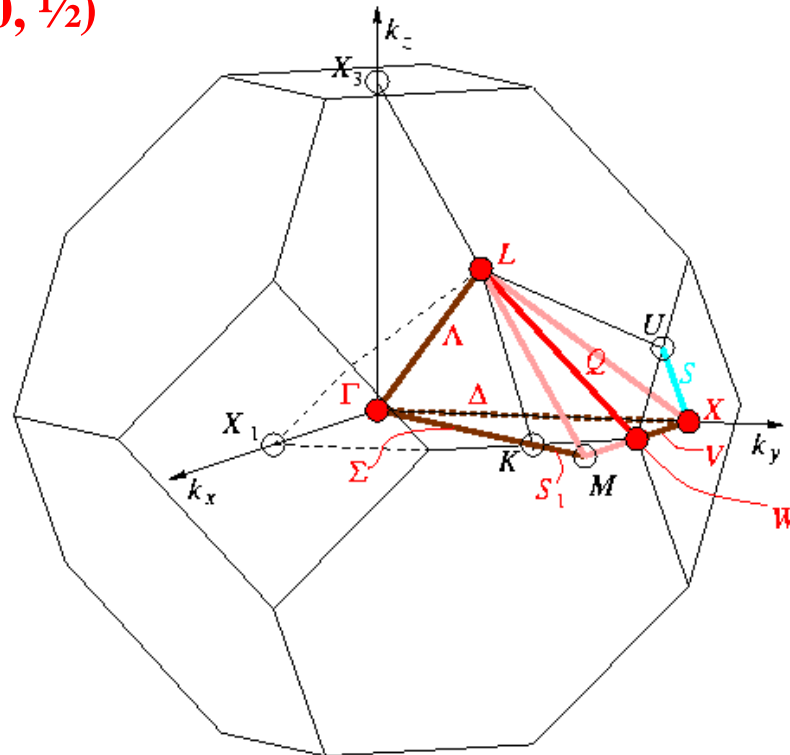
単純格子 (FCCの場合は座標が異なる)

Γ 点: $k = (0, 0, 0)$ (単位は $1/a$ など*)

X点: $(1/2, 0, 0)$

Z点: $(0, 0, 1/2)$

* 逆格子の基本ベクトル



波数ベクトル

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

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

bilbao crystallographic server

Contact us About us Publications How to cite the server

Space-group symmetry

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

Quick access to some tables: Space Groups, Plane Groups, Layer Groups

News:

- New Article: *Acta Cryst.* 2019, G47, 447. *Automatic calculation of symmetry-act...*
- New Article: *Nature* 037, 447. *Verigriny et al.*

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

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

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

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

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

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

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

If you are using this program in the preparation of a paper, please cite it in the following form:
M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor, E. S. Tasci, J. M. Perez-Mato and H. Wondratschek.

The k-vector types of space group $Pm\bar{3}n$ (223)
(Table for arithmetic crystal class $m\bar{3}mP$)
 $Pm\bar{3}m\text{-}O_h^1$ (221) to $Pn\bar{3}m\text{-}O_h^4$ (224)
Reciprocal-space group $(Pm\bar{3}m)^*$, No.221

Brillouin zone

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

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

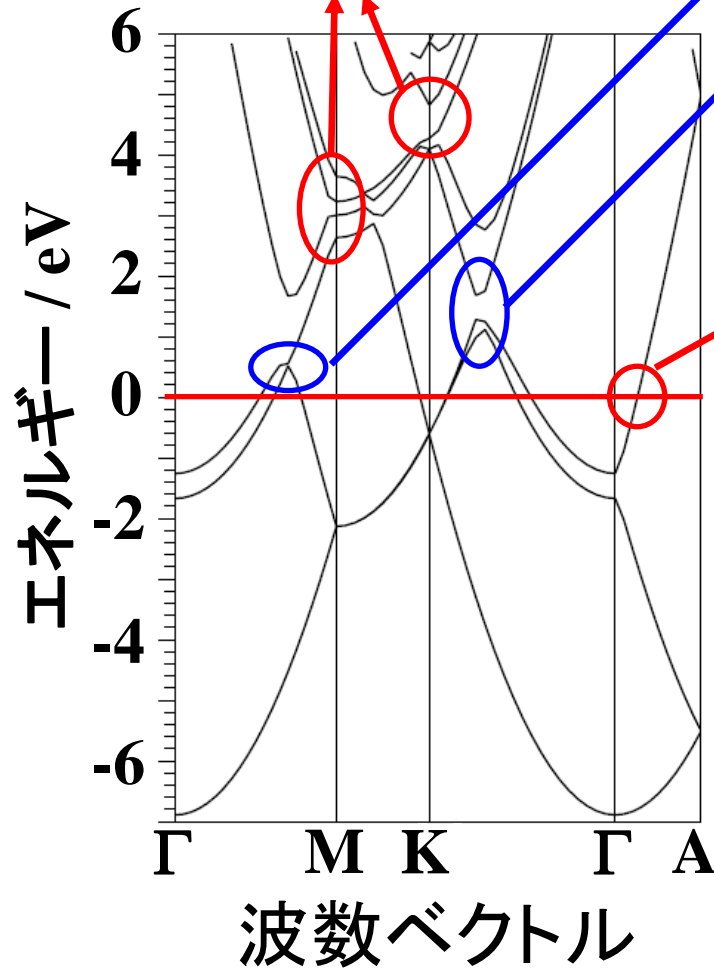
Brillouin zone
(Diagram for arithmetic crystal class $m\bar{3}mP$)
 $Pm\bar{3}m\text{-}O_h^1$ (221) to $Pn\bar{3}m\text{-}O_h^4$ (224)
Reciprocal-space group $(Pm\bar{3}m)^*$, No. 221

The table with the k vectors.

図7-1(A) バンド構造の読み方: 金属

Mg

自由電子理論によるバンドギャップ
Bragg反射



バンドが交差していることから
対称性が違うことがわかる

対称性が同じバンドが交差すると
必ず分裂する

バンドが E_F と交差
=> 金属

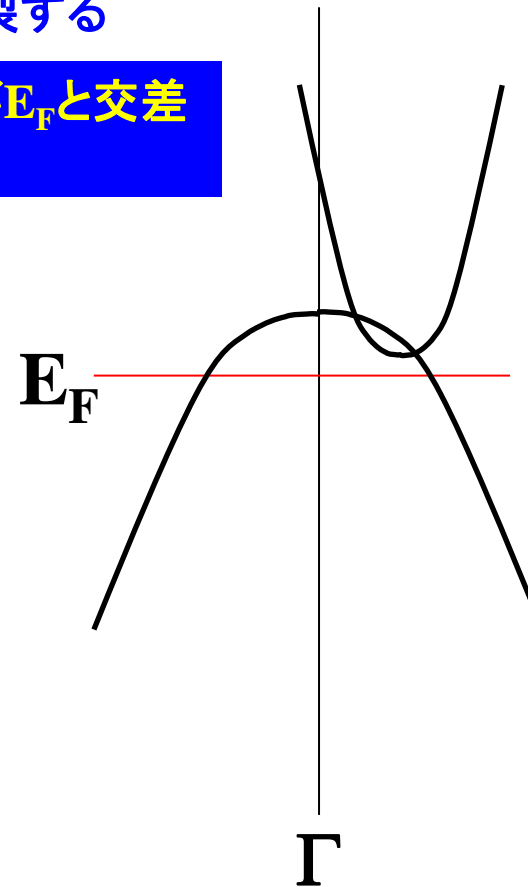


図7-1(B) バンド構造の読み方: 半導体

Si 間接遷移: 最小ギャップでの光吸収係数が小さい

(× 太陽電池 厚い光発電層が必要)

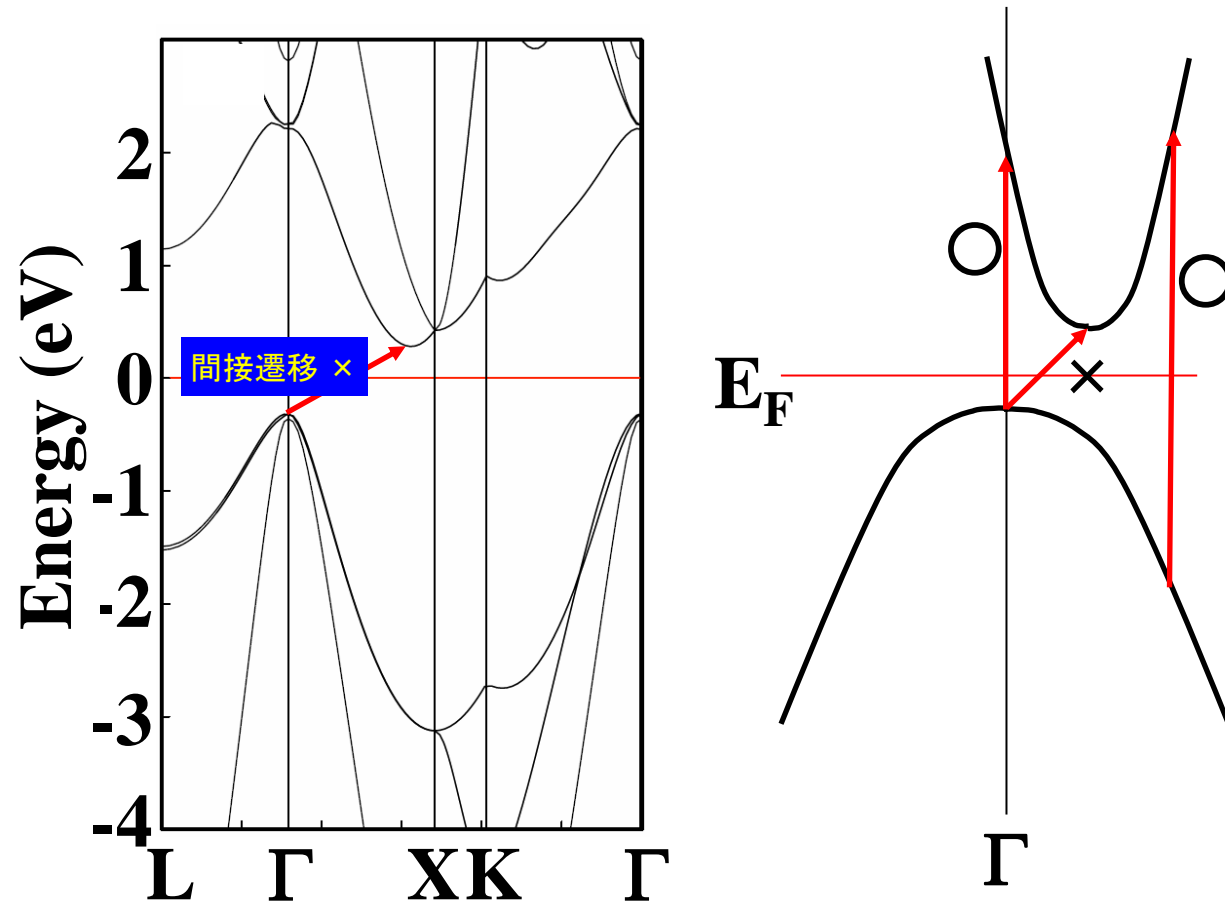


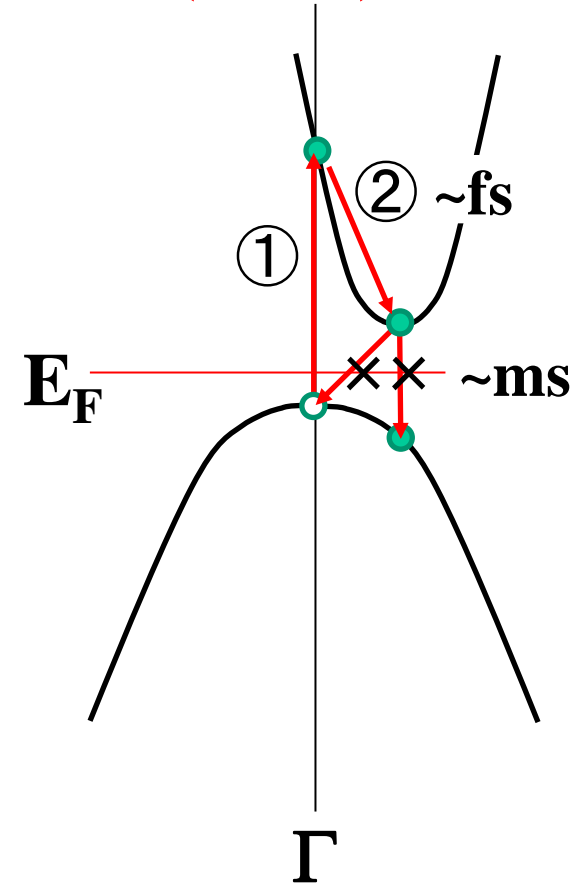
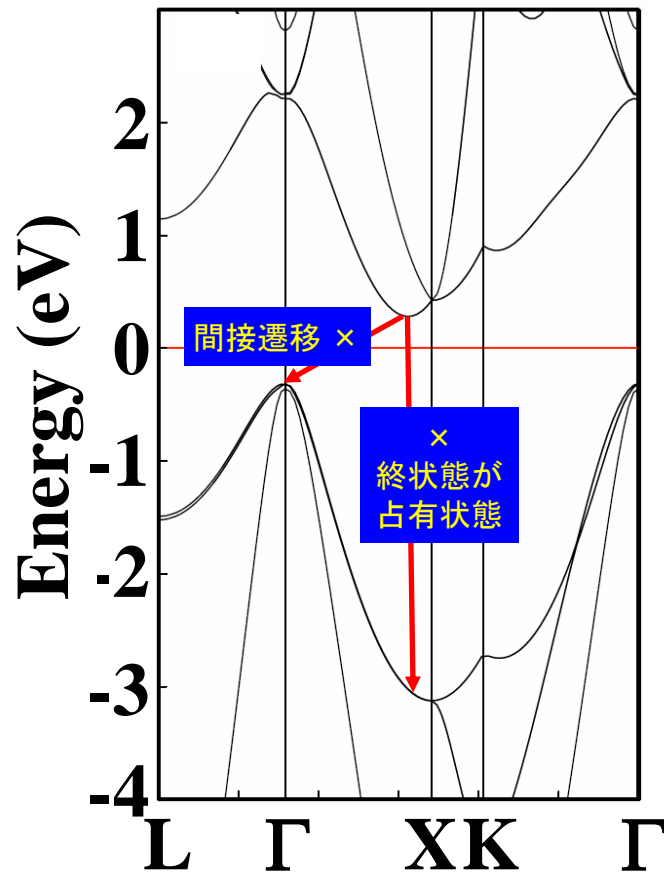
図7-1(B) バンド構造の読み方: 半導体

Si 間接遷移: 吸収係数小さい (× 太陽電池 厚い光発電層が必要)

再結合も遅い (○ 太陽電池)

非輻射再結合が優勢になりやすい

(× LED)



図y-1(B) バンド構造の読み方: 半導体

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

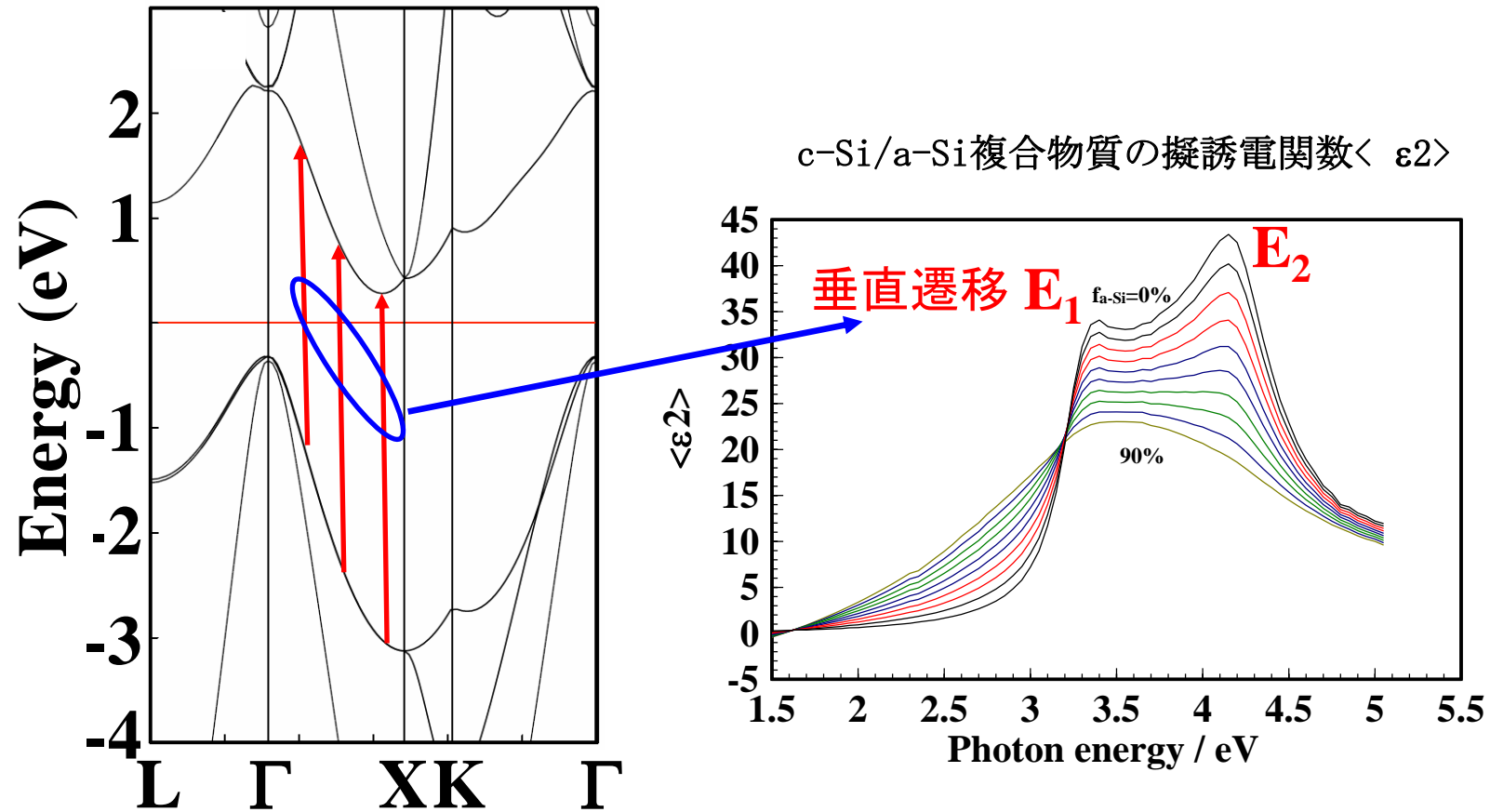


図7-1(C) バンド構造の読み方: 半導体

GaAs 直接遷移型: 吸収係数大きい (○太陽電池向き)

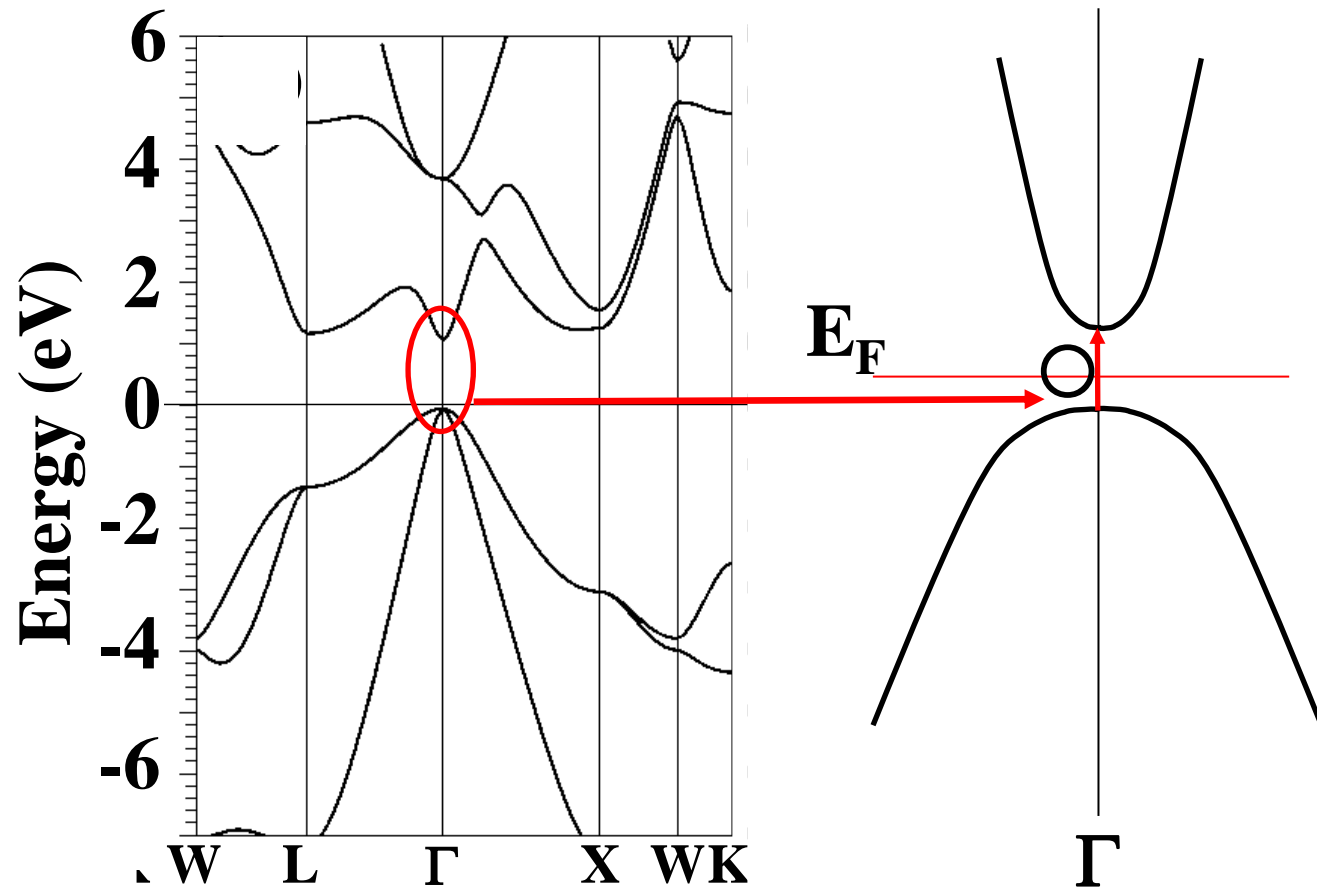
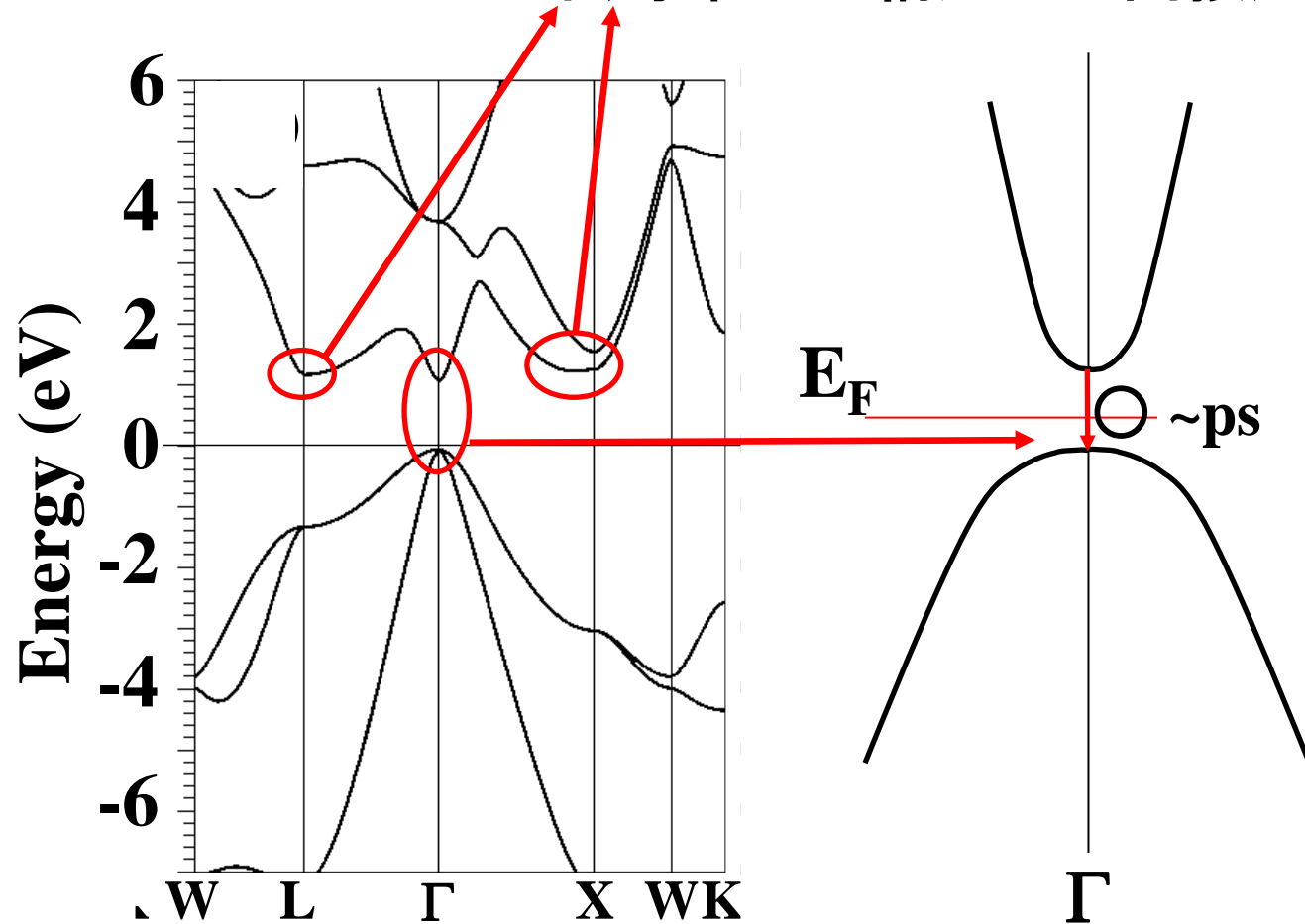


図7-1(C) バンド構造の読み方: 半導体

GaAs 直接遷移型: 再結合は速い

輻射再結合が優勢になりやすい (OLED)

伝導帯の谷構造では間接遷移 (太陽電池)



8. 有効媒質近似・有効質量近似

半導体は原子がとびとびに並んでいるが……

バンド理論、Blochの定理により、

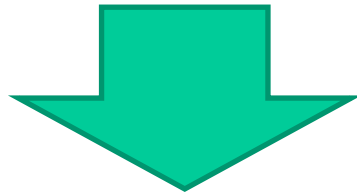
バンド $E(k)$ にある電子には周期的に並んだ原子による

散乱は受けない

参考: チュートリアル: 実空間像から理解するバンド理論

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

[BandTheory.html](http://conf.msl.titech.ac.jp/D2MatE/2024Tutorial/tutorial2024-BandTheory.html)



波数 k 、エネルギー $E(k)$ をもつ電子にとって:

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

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

有効質量からどこまでわかるか (自由電子近似)

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

状態密度 M_C は等価なLUMOの k 点の数。

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

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

有効状態密度 スピン以外の縮退のない等方的なsバンド ($M_C = 1$)では、
状態密度有効質量 m_{de}^* はキャリア有効質量 m_e^* に等しい

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

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

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

図8-1(A) 有効質量

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

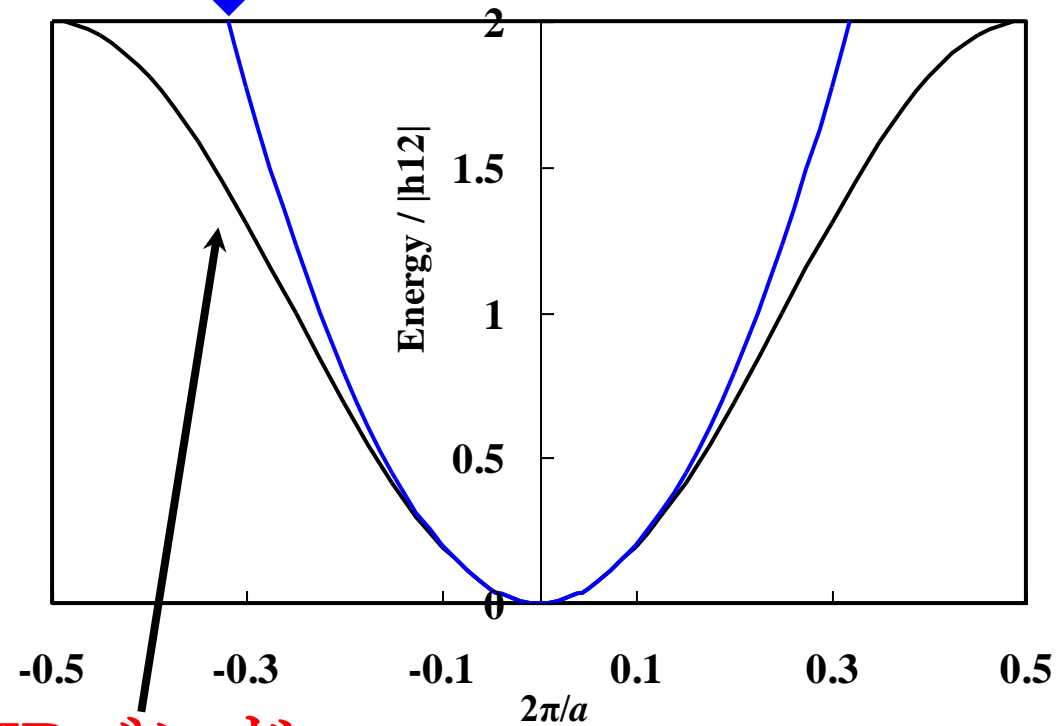
$$m^* = \frac{\hbar^2}{2|h_{12}|a^2}$$

大きな混成($|h_{12}|$)により質量 m^* は小さくなる

バンド幅 $W = 4|h_{12}|$

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

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

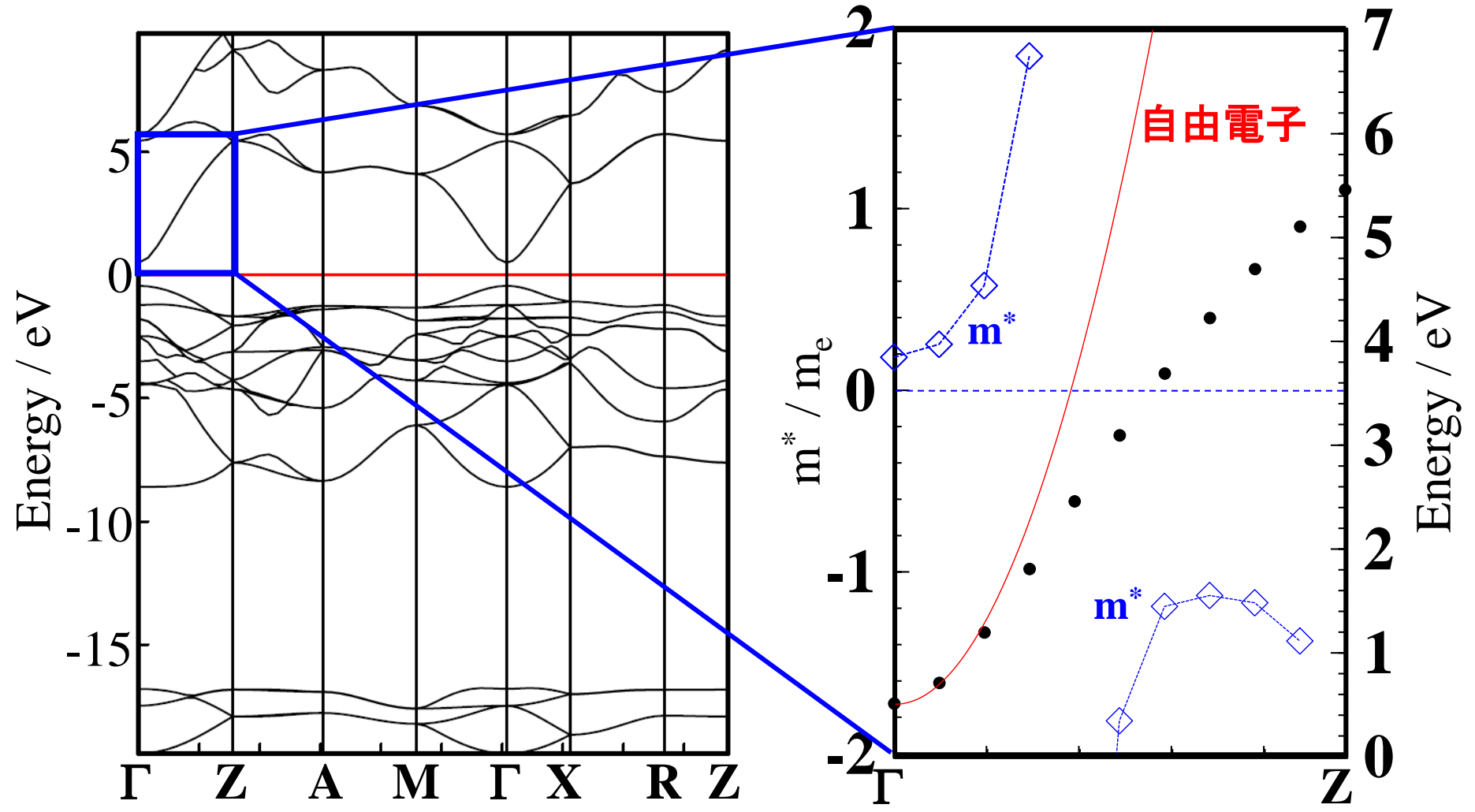


TBバンド

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

図8-1(B,C) 有効質量: SnO₂

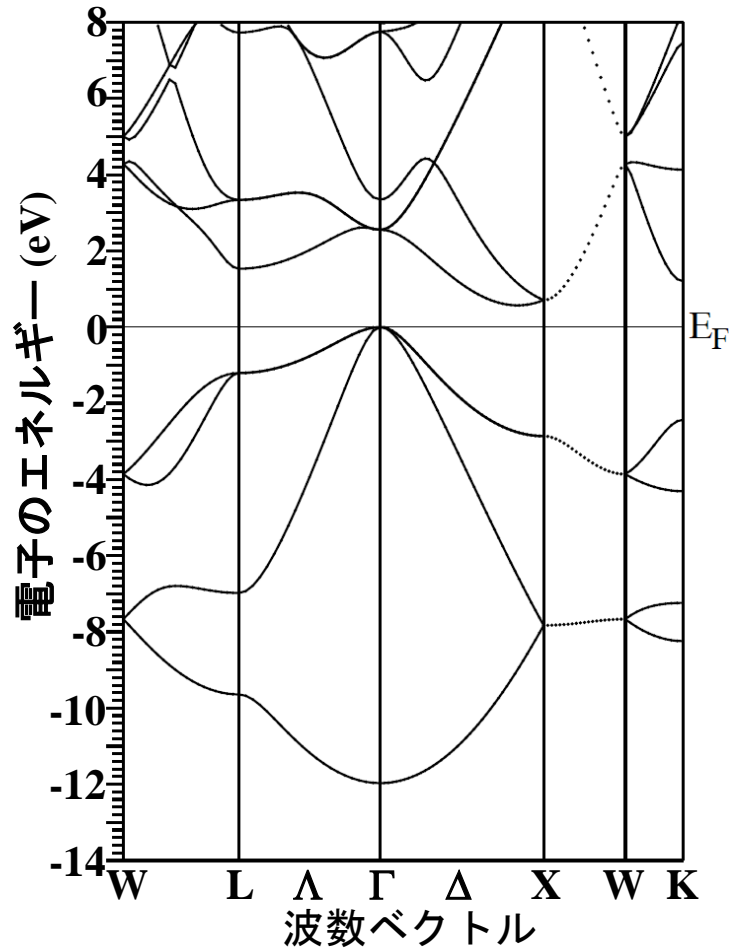
$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$



内 容

- | | |
|--|----------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量 | 6~8章
8章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化 | 9章
10章 |
| 4. 輸送特性 | |
| 5. バンドギャップの
でき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
汎関数の選択 | 付録3a
11章
12章 |
| 6. 光学スペクトル | 13章 |
| 7. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 14章
15章
15~16章 |
| 8. その他(付録) | |

図9-1 状態密度 (Density Of States: DOS)



状態密度 $D(E)$:

$E \sim E + dE$ の範囲の状態数

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

E を ΔE 毎のメッシュに区切り、

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

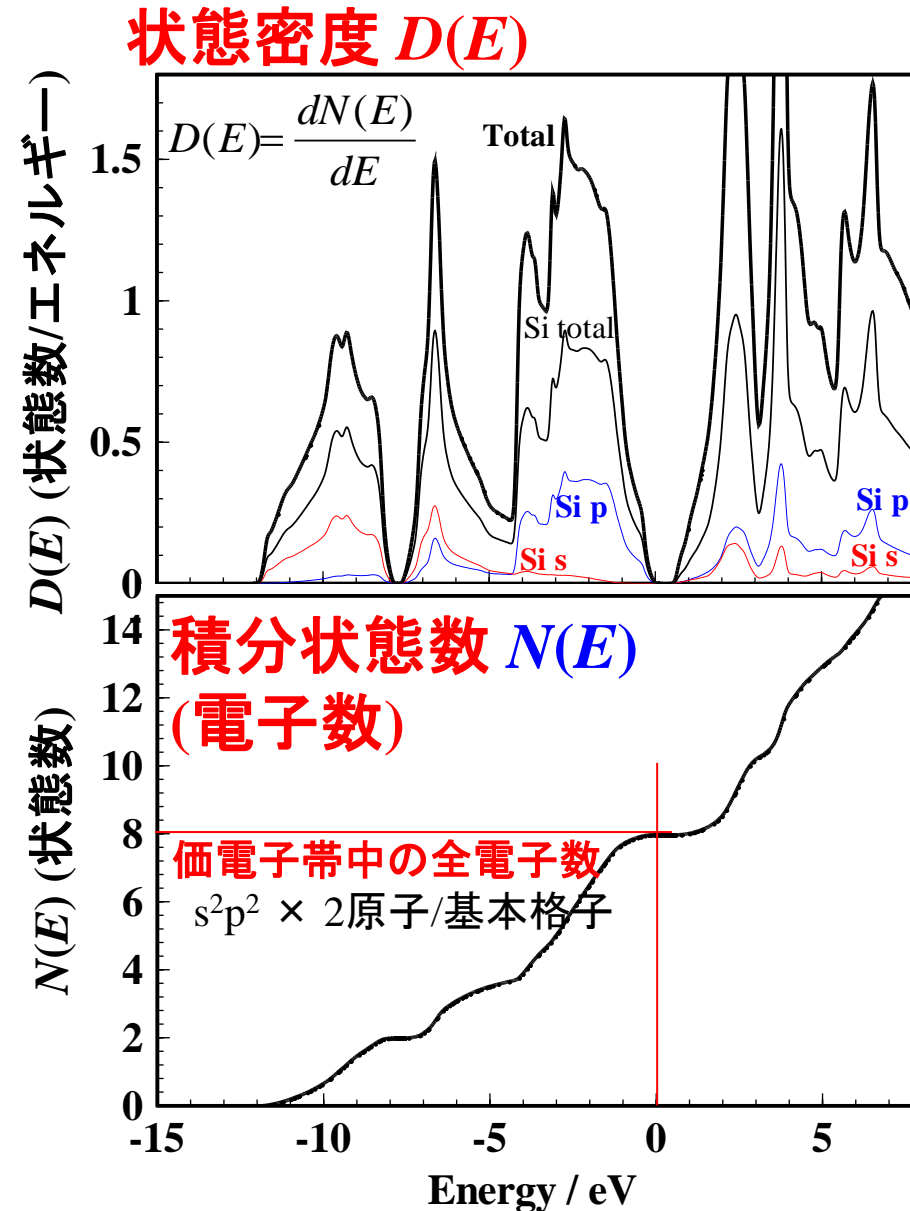
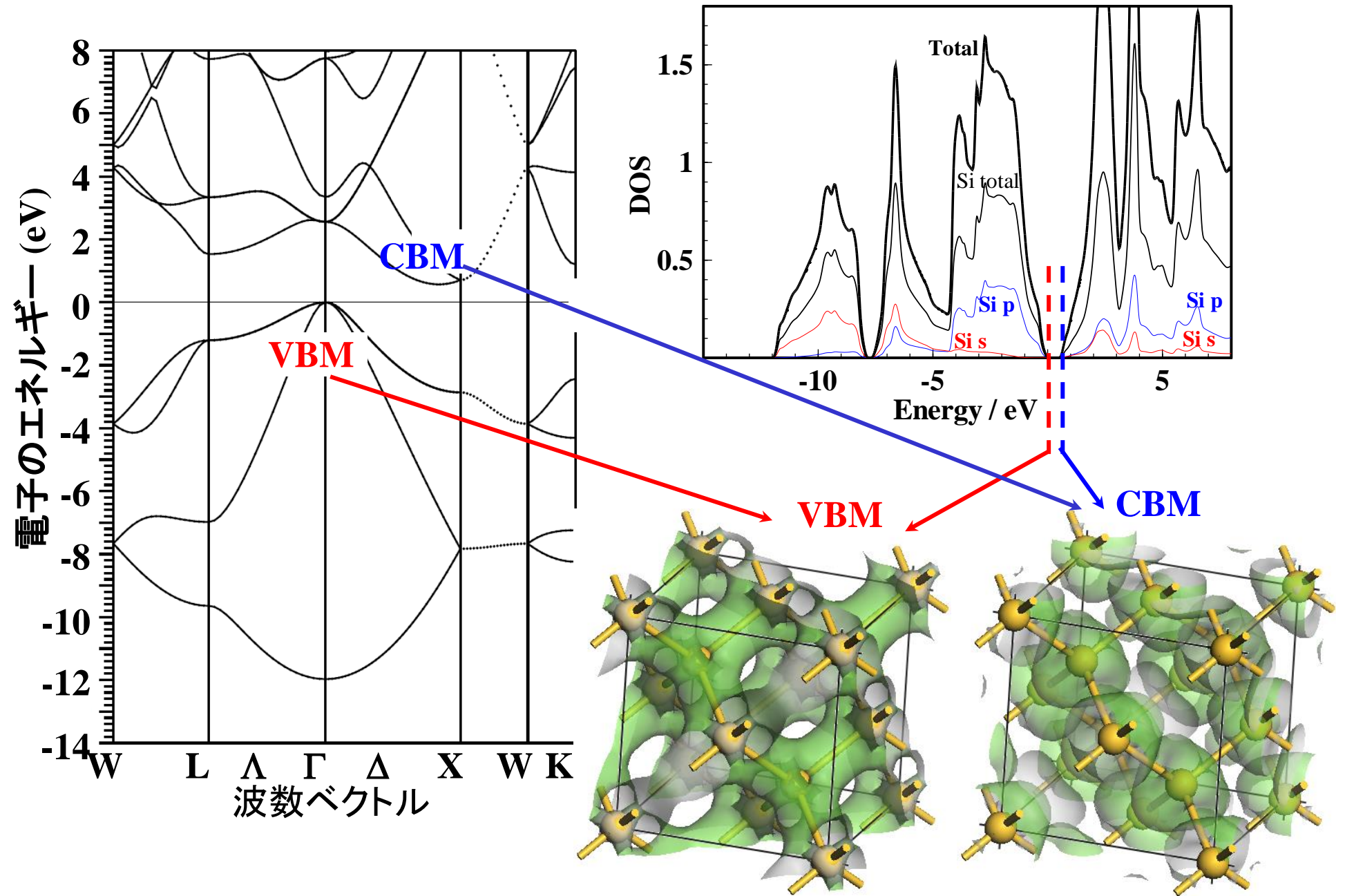


図9-1, 10-1 結合状態の見方



鉄系超伝導体 LaFeOP の投影状態密度

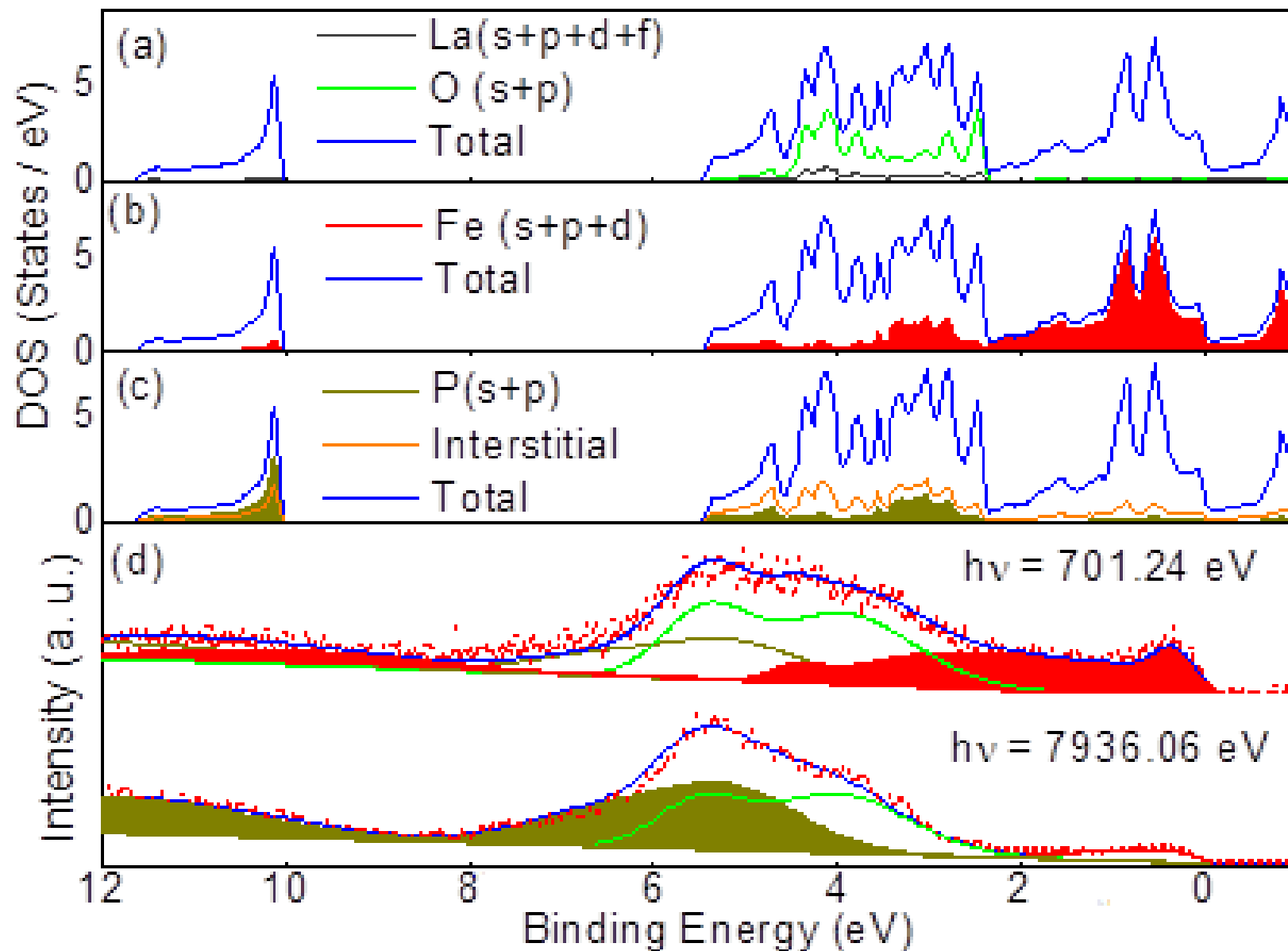


図9-2 COHP: Crystal Orbital Hamilton Populations

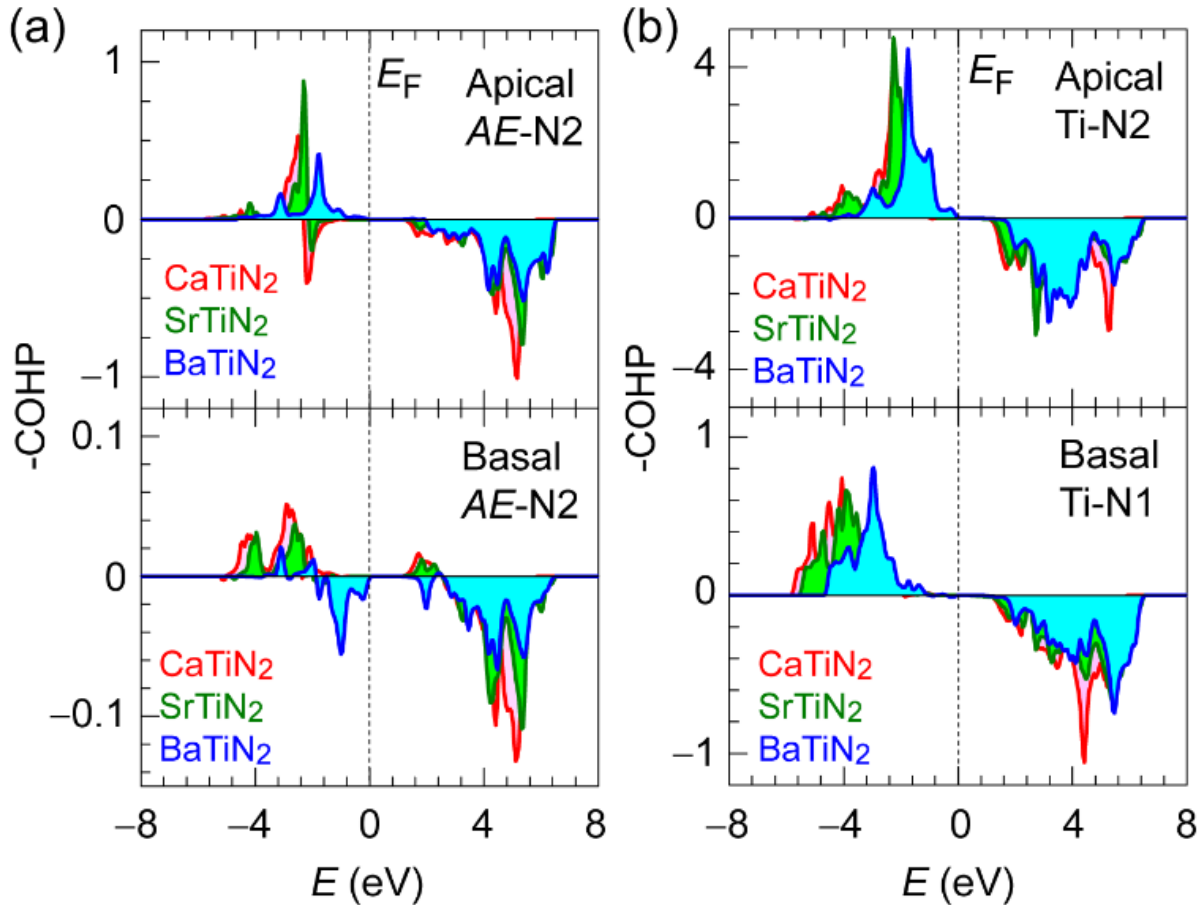
Ion Substitution Effect on Defect Formation in Two-Dimensional Transition Metal Nitride Semiconductors, $AETiN_2$ ($AE = Ca, Sr, \text{ and } Ba$)

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

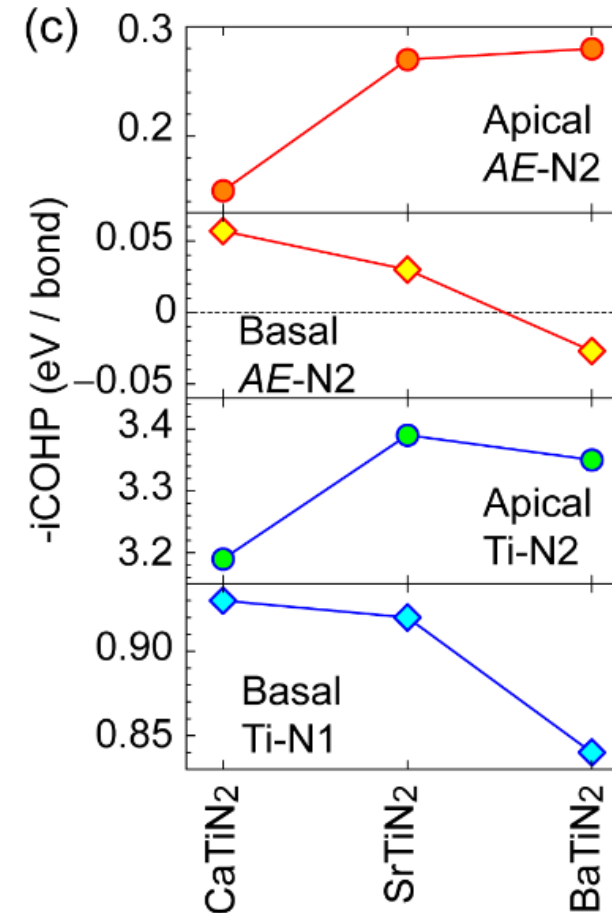
Calculated by LOBSTAR: <http://www.cohp.de/>

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

負のCOHP: 結合性



-iCOHP: COHPの積分のマイナス:
結合あたり結合エネルギー



PDOSの曖昧さの問題

波動関数を原子ごとに分割する一意的な方法はない

PDOSの計算方法

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

イオン価数の曖昧さの問題

イオンの価数 = 原子核電荷 - イオンに属する電子数 (PDOSの積分)

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

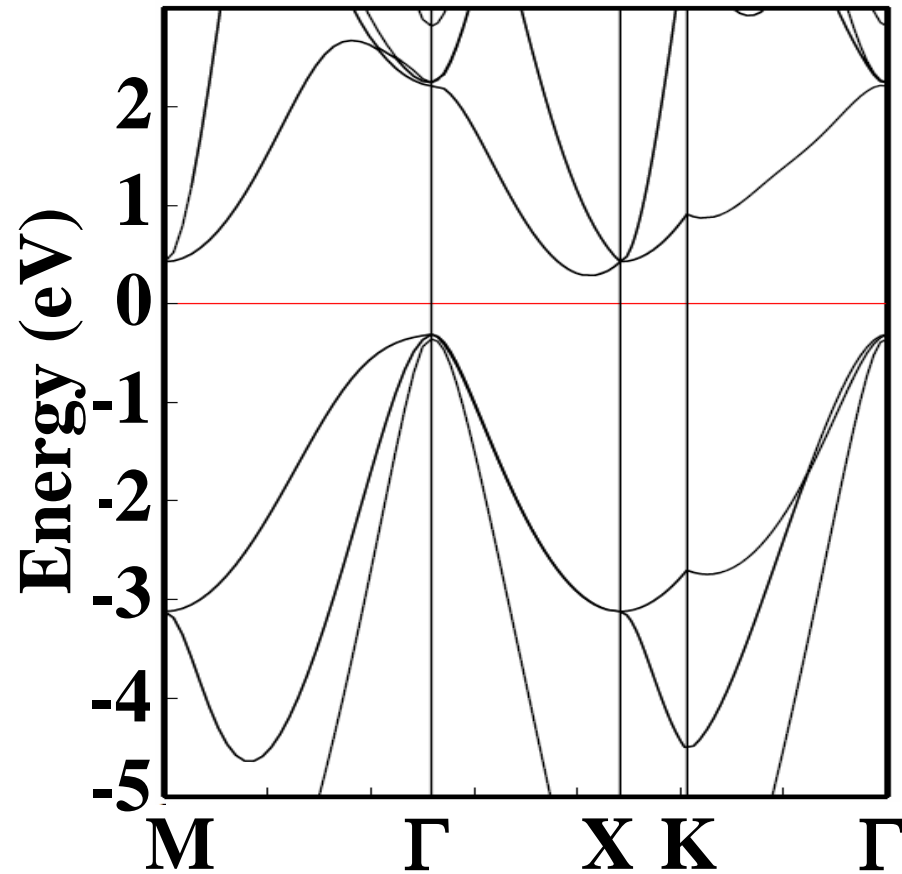
PDOSを使わない方法 (電気分極・Berry位相)

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

内 容

- | | |
|--|----------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量 | 6~8章
8章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化 | 9章
10章 |
| 4. 輸送特性 | |
| 5. バンドギャップの
でき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
汎関数の選択 | 付録3a
11章
12章 |
| 6. 光学スペクトル | 13章 |
| 7. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 14章
15章
15~16章 |
| 8. その他(付録) | |

表A7c-1 Siの有効質量



$k \cdot p$ 摂動法

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

実測値

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

計算値

電子:

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

正孔:

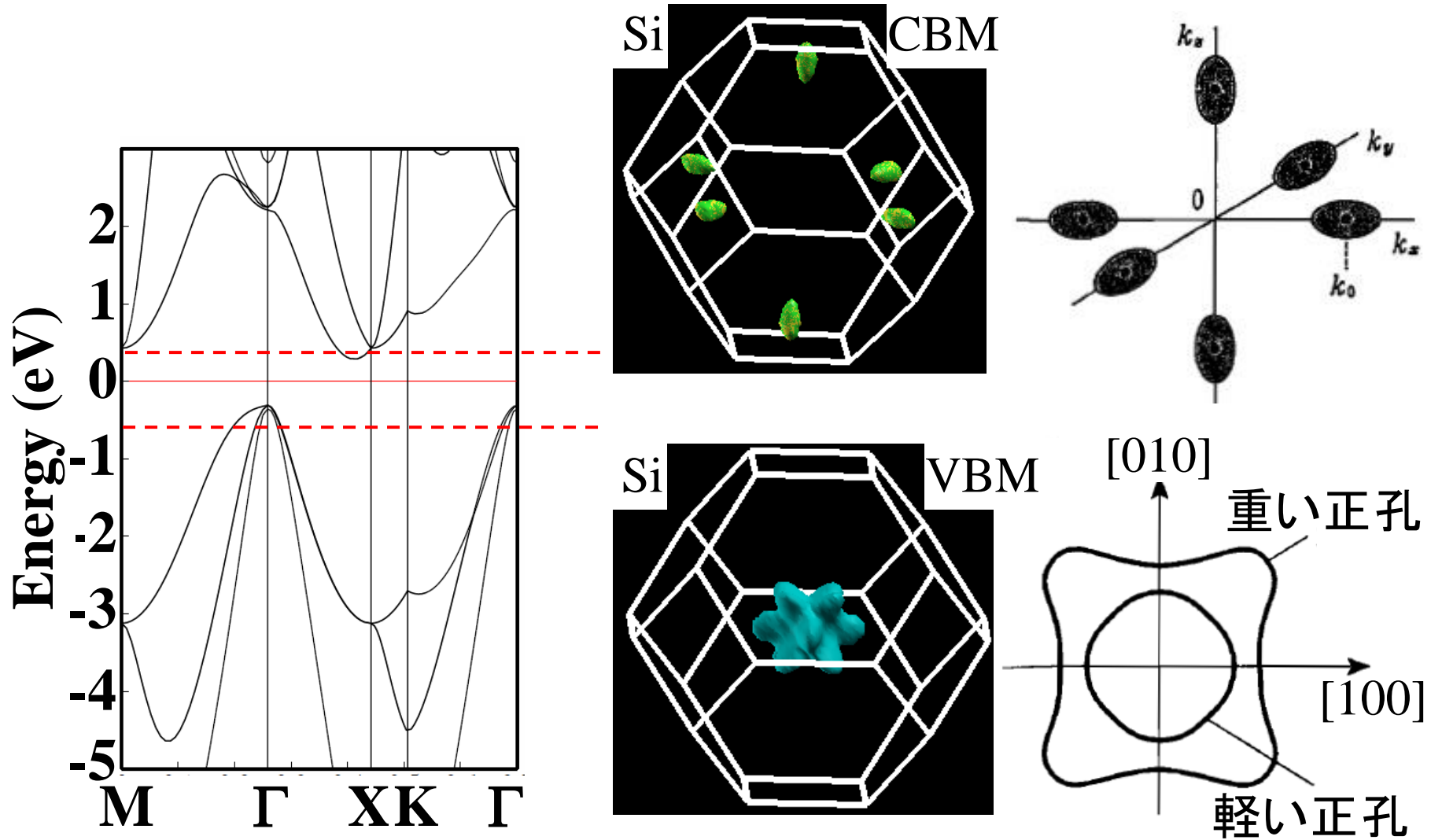
lh $0.19m_e$ (等方的)

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

分裂バンド (split off hole band)

$0.14m_e$ (<110>) $0.22m_e$ (<100>)

図A7b-2 Siのフェルミ面



フェルミ面がふくらんでいる

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

=> 有効質量が大きい

Hall効果: 教科書 (単一キャリアモデル)

電荷 q が速度 v でドリフト移動している

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

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

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

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

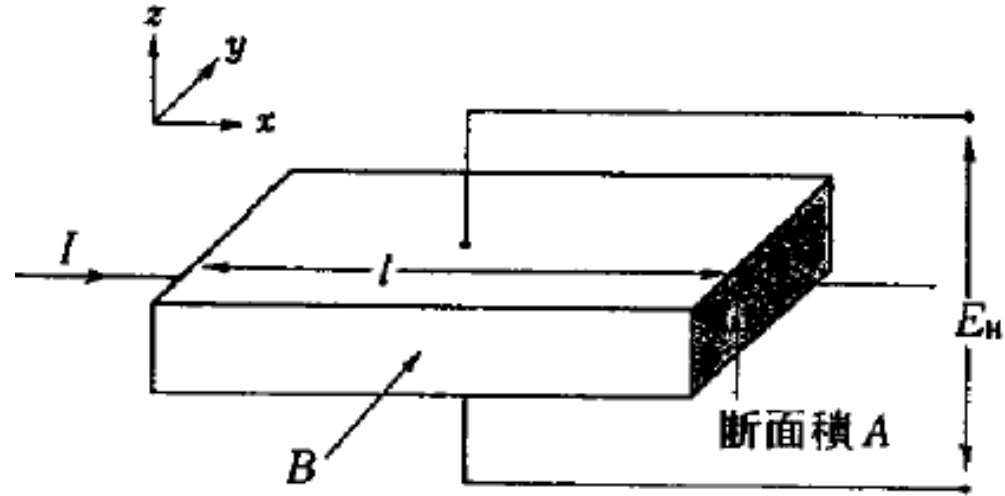


図 3.24 Hall 効果の実験

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

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

キャリア輸送特性: 簡単な理論

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

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

(rigid band model)

電子伝導度: $\sigma = en\mu$

移動度: $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$

運動量緩和時間 τ : 散乱機構が決定。

格子-電子散乱、不純物／欠陥散乱

断熱近似のDFTでは計算できない

電子伝導度と移動度: Boltzmann方程式 + 緩和時間近似

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

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

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

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

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

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

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

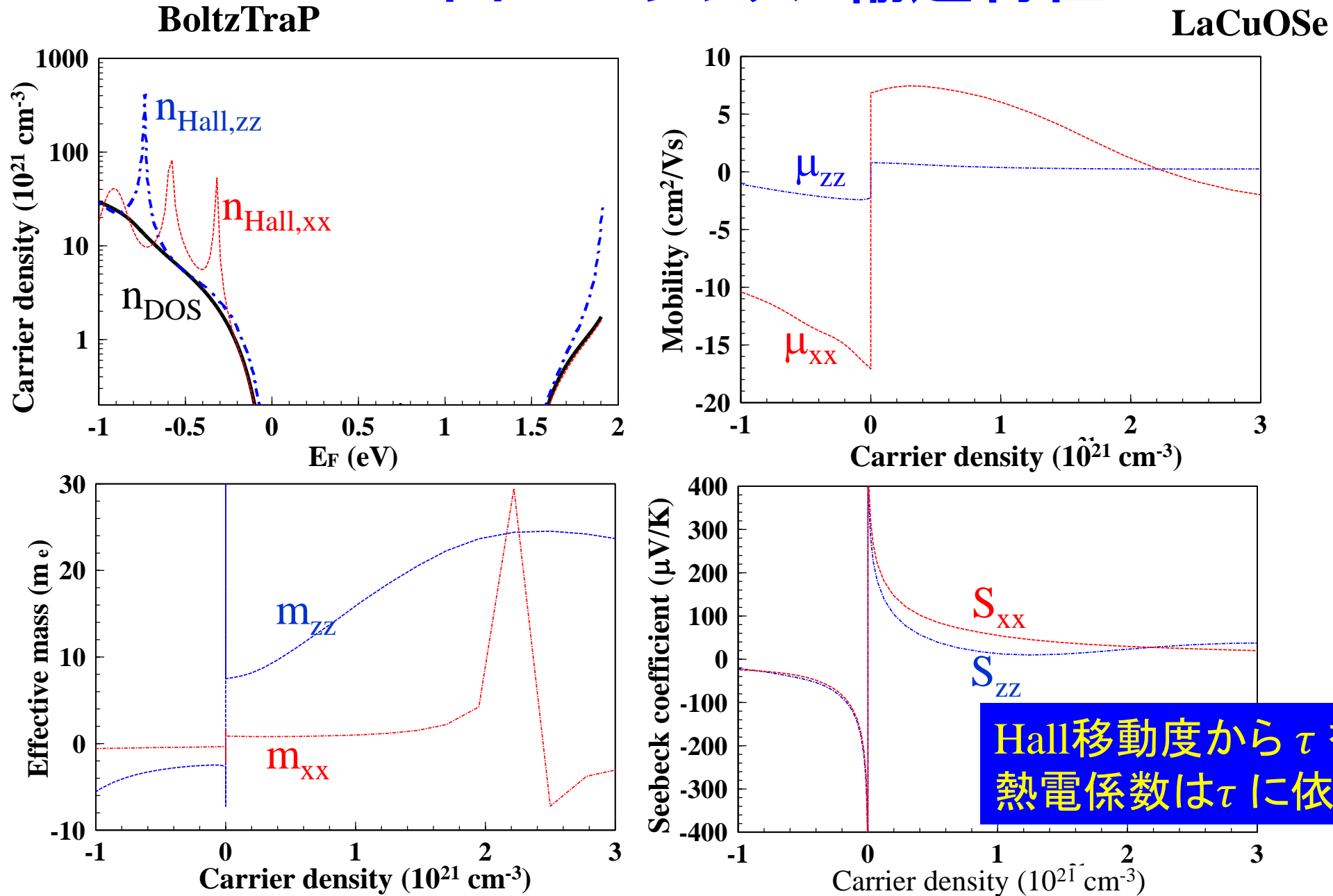
テンソルの式: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465506001305>

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

実験値に合うように τ を決めると、いろいろなキャリア輸送特性を計算できる

S は τ に依存しない

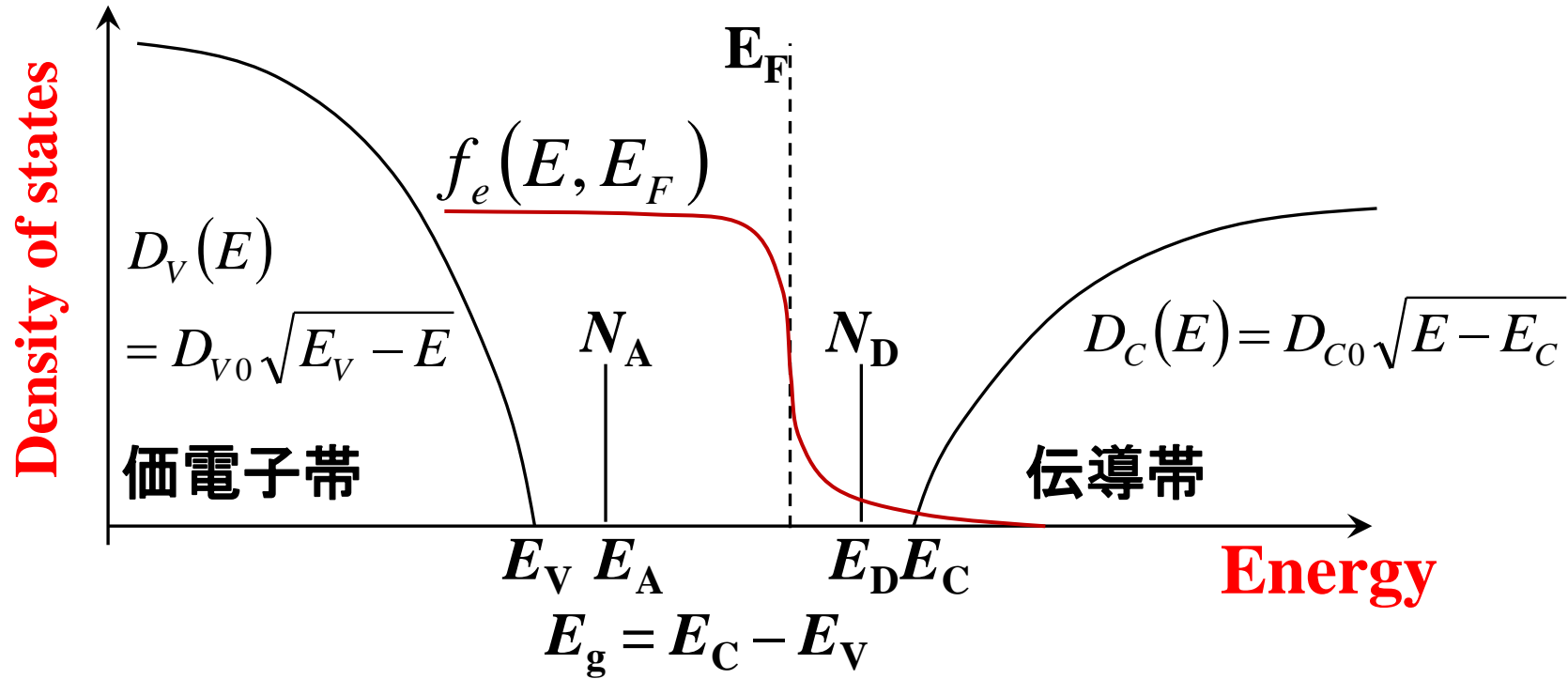
図8-4 キャリア輸送特性



フェルミ準位 E_F の計算方法

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

半導体の統計物性の温度依存性

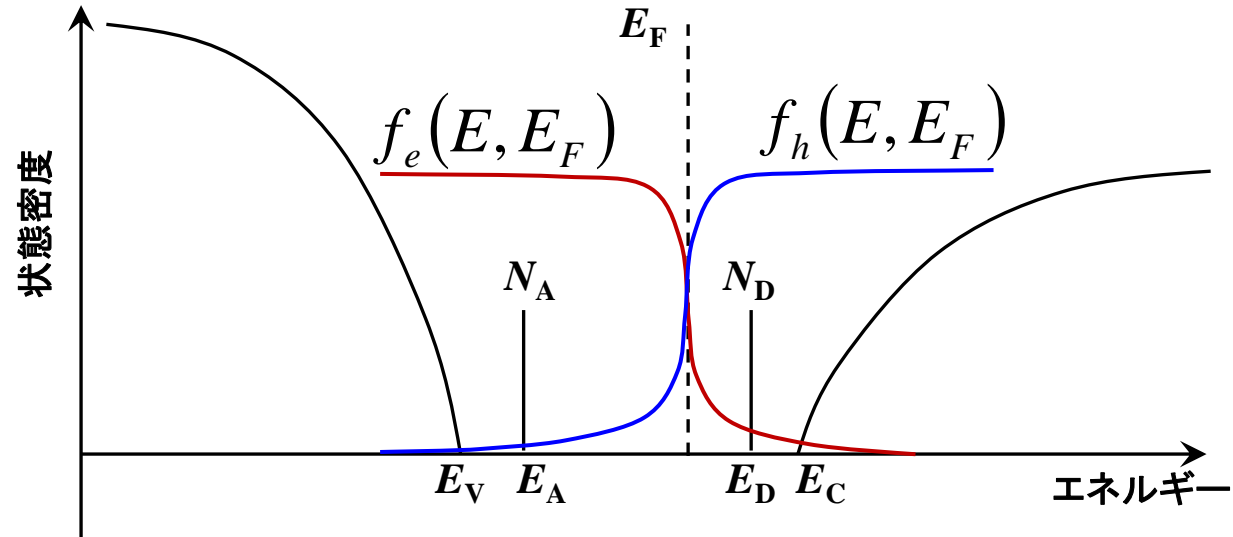


電荷中性条件

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

半導体の状態密度、電子、正孔

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



価電子帯側

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

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

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

自由正孔密度

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

非縮退半導体密度

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

イオン化アクセプター密度

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

伝導帯側

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

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

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

自由電子密度

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

非縮退半導体密度

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

イオン化ドナー密度

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

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

http://conf.msl.titech.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html

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

バンドギャップ中央の $N(E_F)$ 依存性から
有効状態密度が求まる

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

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

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

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

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

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

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

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

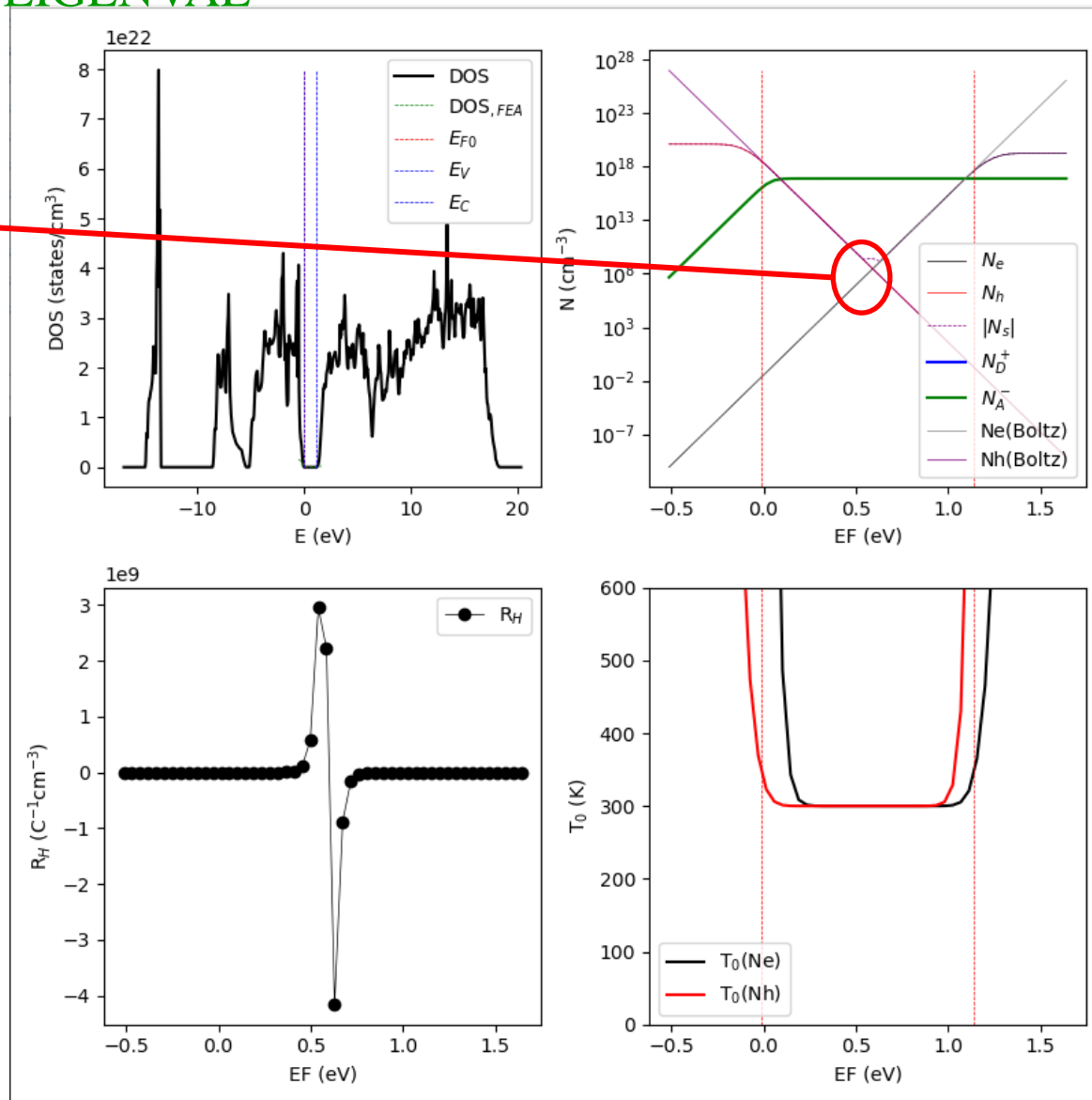


図7d-1 状態密度有効質量 m_{DOS}^* : SnOの例

半導体・デバイスシミュレーション

非縮退半導体の自由電子密度

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

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

伝導帯有効状態密度 N_C が必要

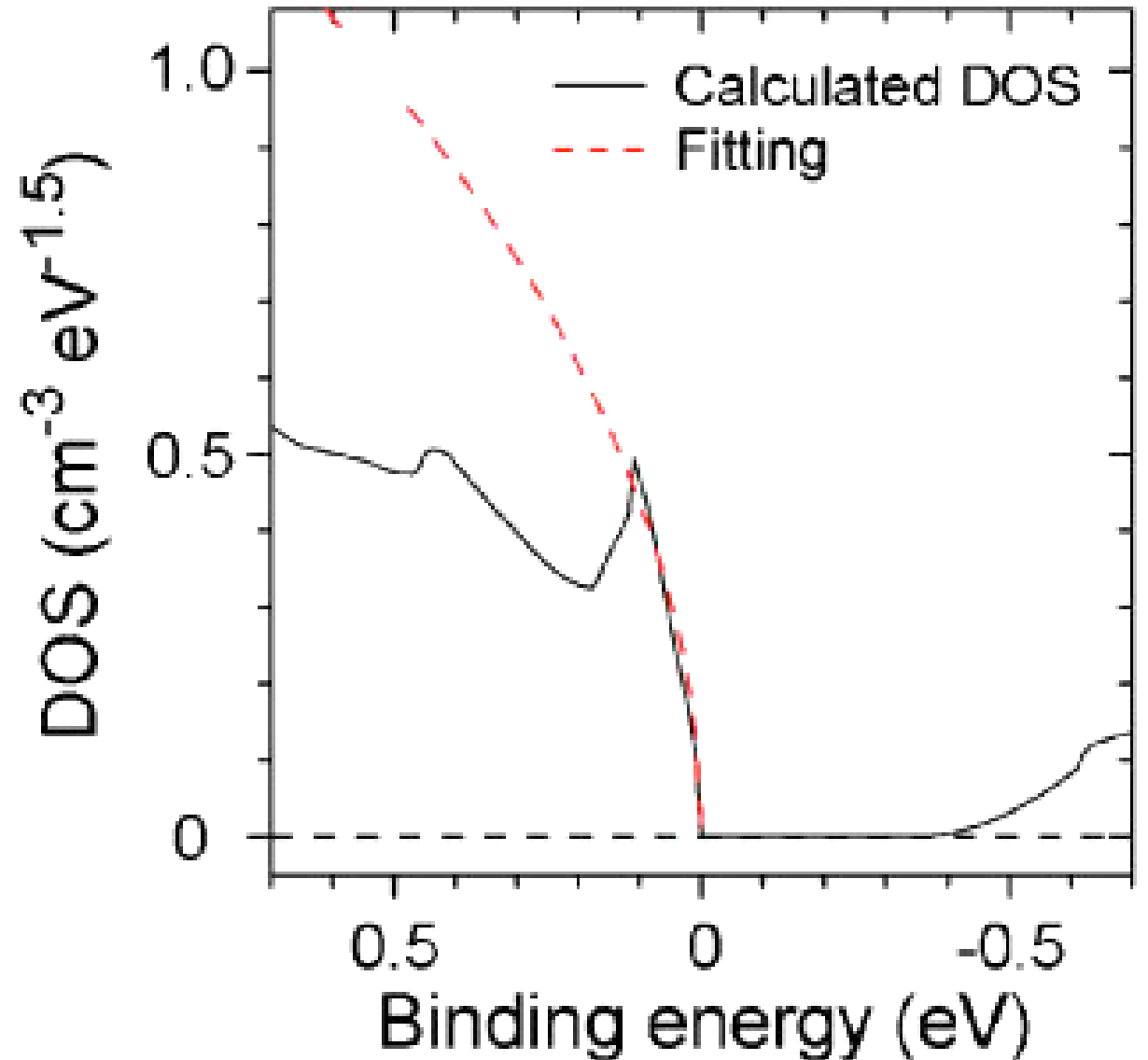
自由電子近似の状態密度:

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

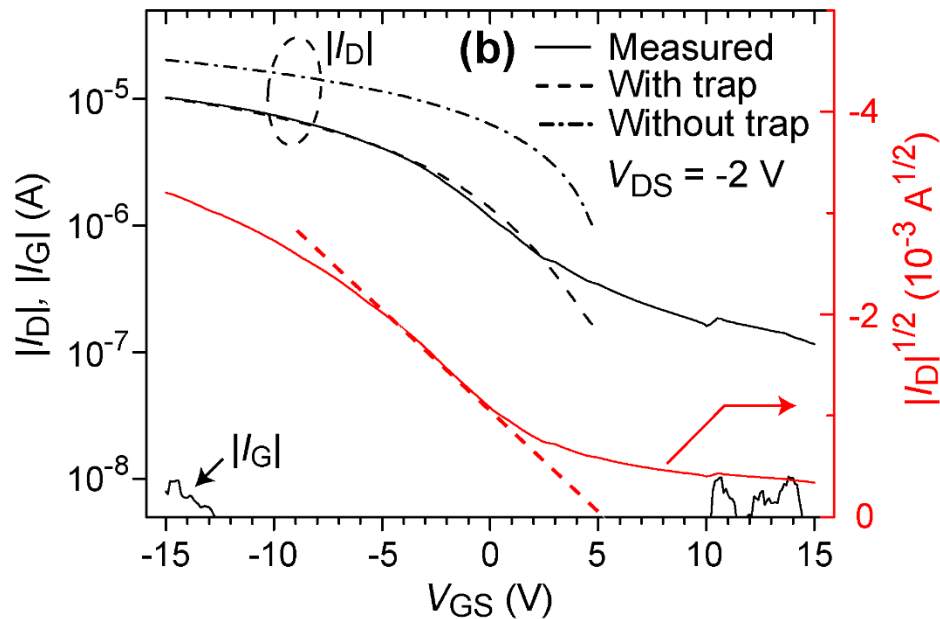
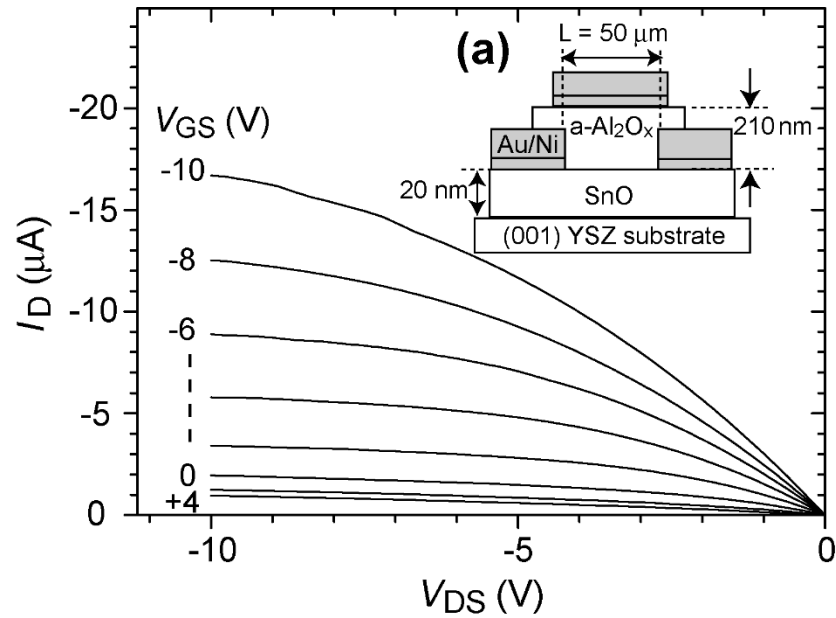
$$D_{C0} = \frac{\sqrt{2} m_{\text{DOS}}^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3}$$

DOSへのフィッティングから

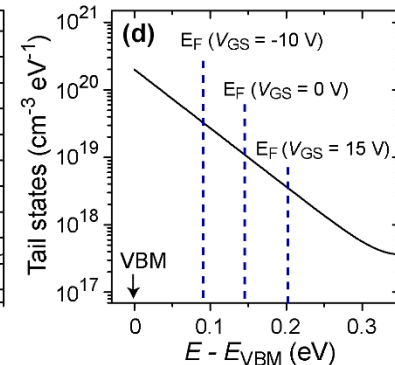
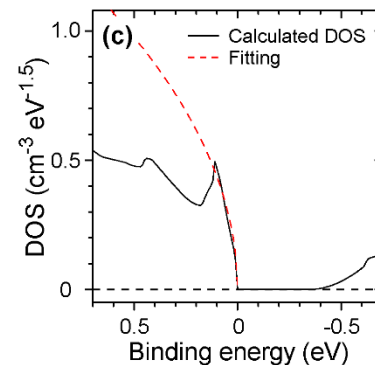
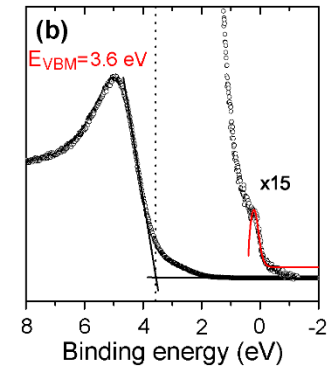
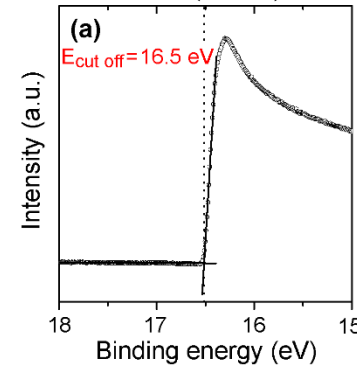
状態密度有効質量 m_{DOS}^* がわかる



デバイスシミュレーションへの応用: SnO TFT



Parameters	Values
Band gap of SnO	0.7 eV
Ionisation potential of SnO	5.8 eV
VB DOS effective mass in SnO	2.05 m_e
Hole mobility in SnO at RT	2.4 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Hole density in SnO at RT	$2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Activation energy of hole density in SnO	45 meV
Gate insulator (a- Al_2O_x) thickness	210 nm
Relative permittivity of a- Al_2O_x	10
Relative permittivity of YSZ	27
Relative permittivity of SnO	15
Channel dimension (L/W)	50/300 nm



バンド有効質量と実測される有効質量

バンド有効質量: 電子が動いてもバンド構造に影響しない

(Rigid bandモデル)

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

バンドギャップに比例する傾向

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

キャリア有効質量: 電子が動くと格子イオンと相互作用して重くなる

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

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

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

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

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

Hall効果など

状態密度有効質量: m_e^* の異方性、多重度 M を考慮

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

有効状態密度
熱電係数など

内 容

- | | |
|--|----------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量 | 6~8章
8章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化 | 9章
10章 |
| 4. 輸送特性 | |
| 5. バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
汎関数の選択 | 付録3a
11章
12章 |
| 6. 光学スペクトル | 13章 |
| 7. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 14章
15章
15~16章 |
| 8. その他(付録) | |

バンドギャップの成因

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

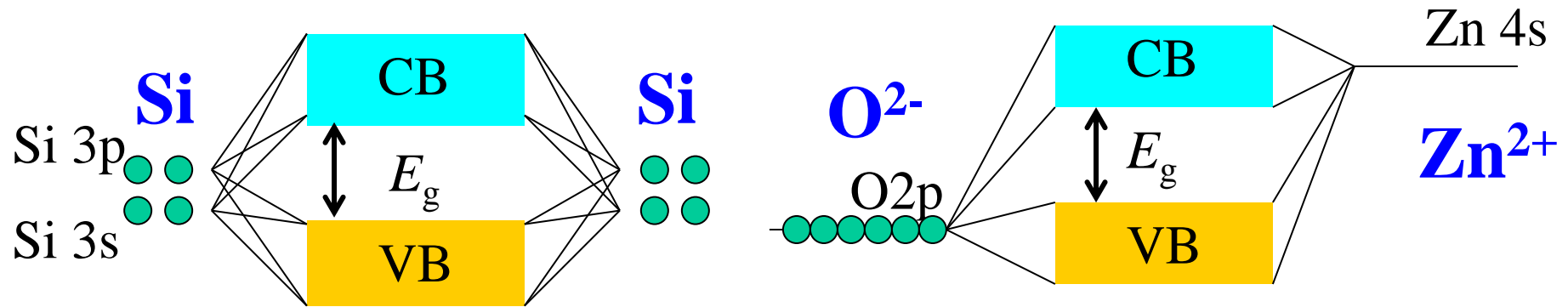
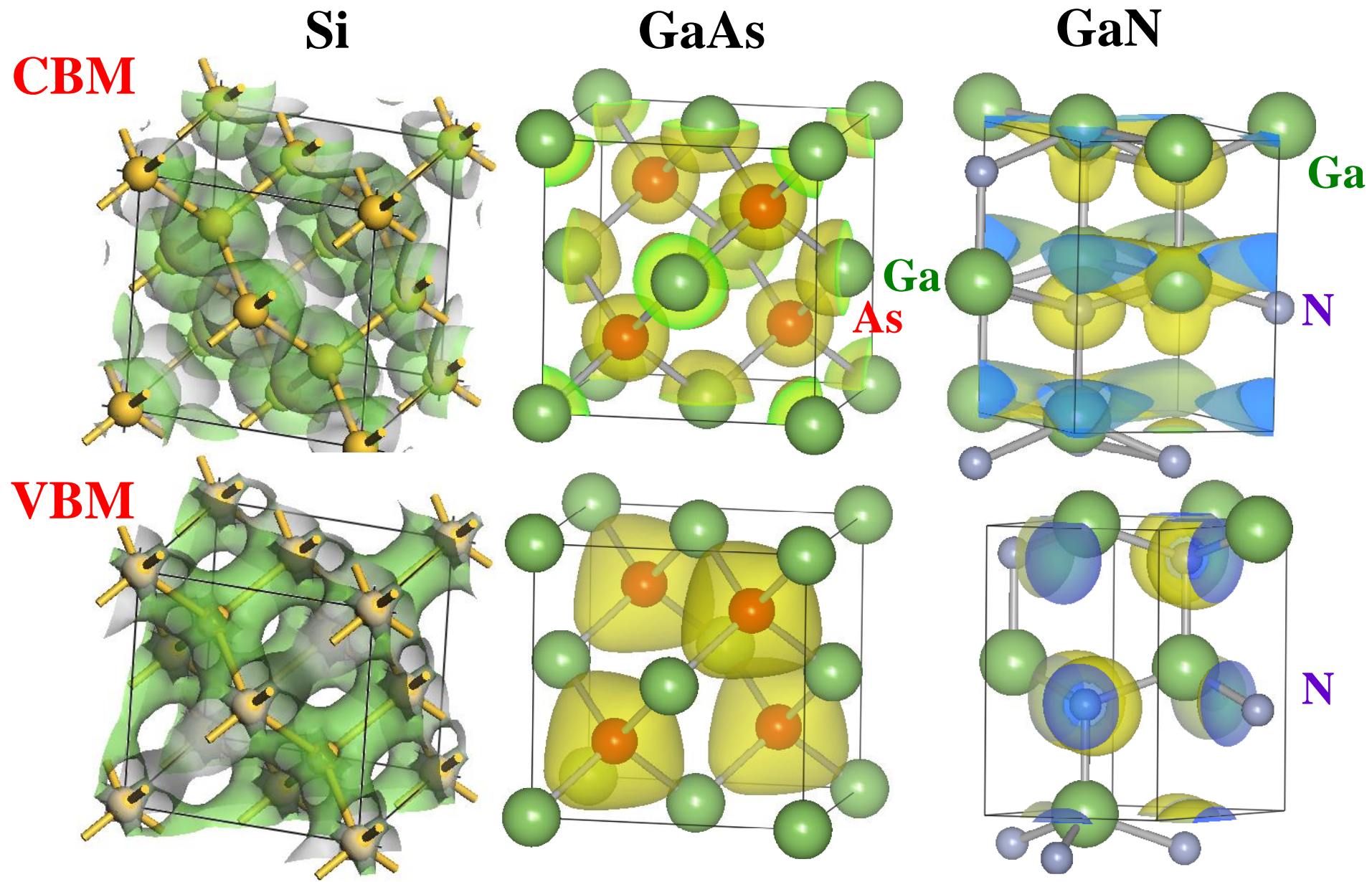


図10-1 波動関数 (電子密度) VASP,PBE96



バンドギャップの成因

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

汎関数: 交換汎関数と相関汎関数

密度汎関数理論:

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

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

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

汎関数: 交換汎関数と相関汎関数

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

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

非局所: r 以外の情報も考慮する => 微分で取り入れる

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

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

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

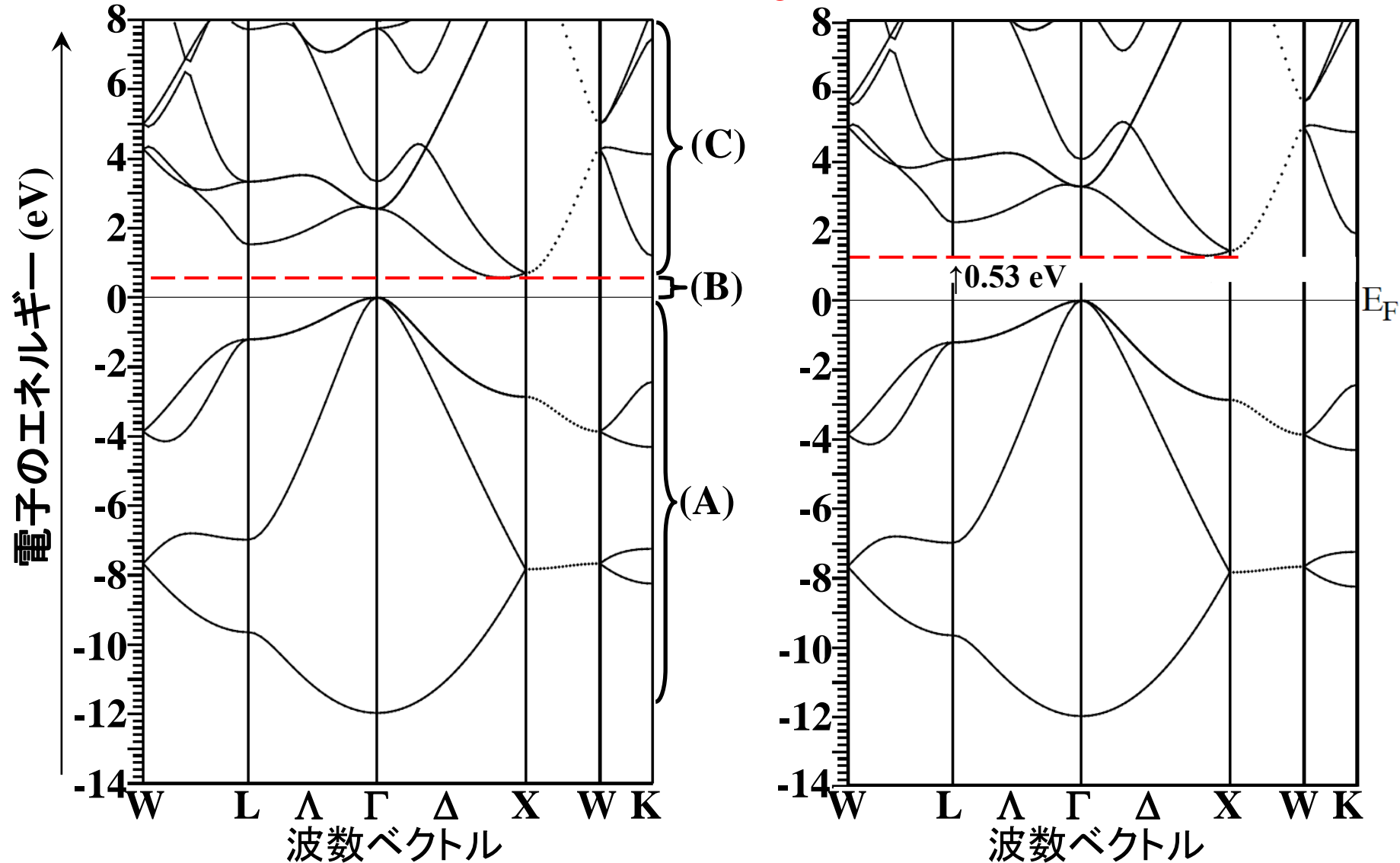
meta-GGA: 運動エネルギー密度 $\tau_{\sigma} = \sum_{occ} |\nabla \phi_{i,\sigma}|^2$ を取り込む

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

Exact exchange: Hartree-Fock 交換相互作用

11章, 図6-1 バンドギャップ問題

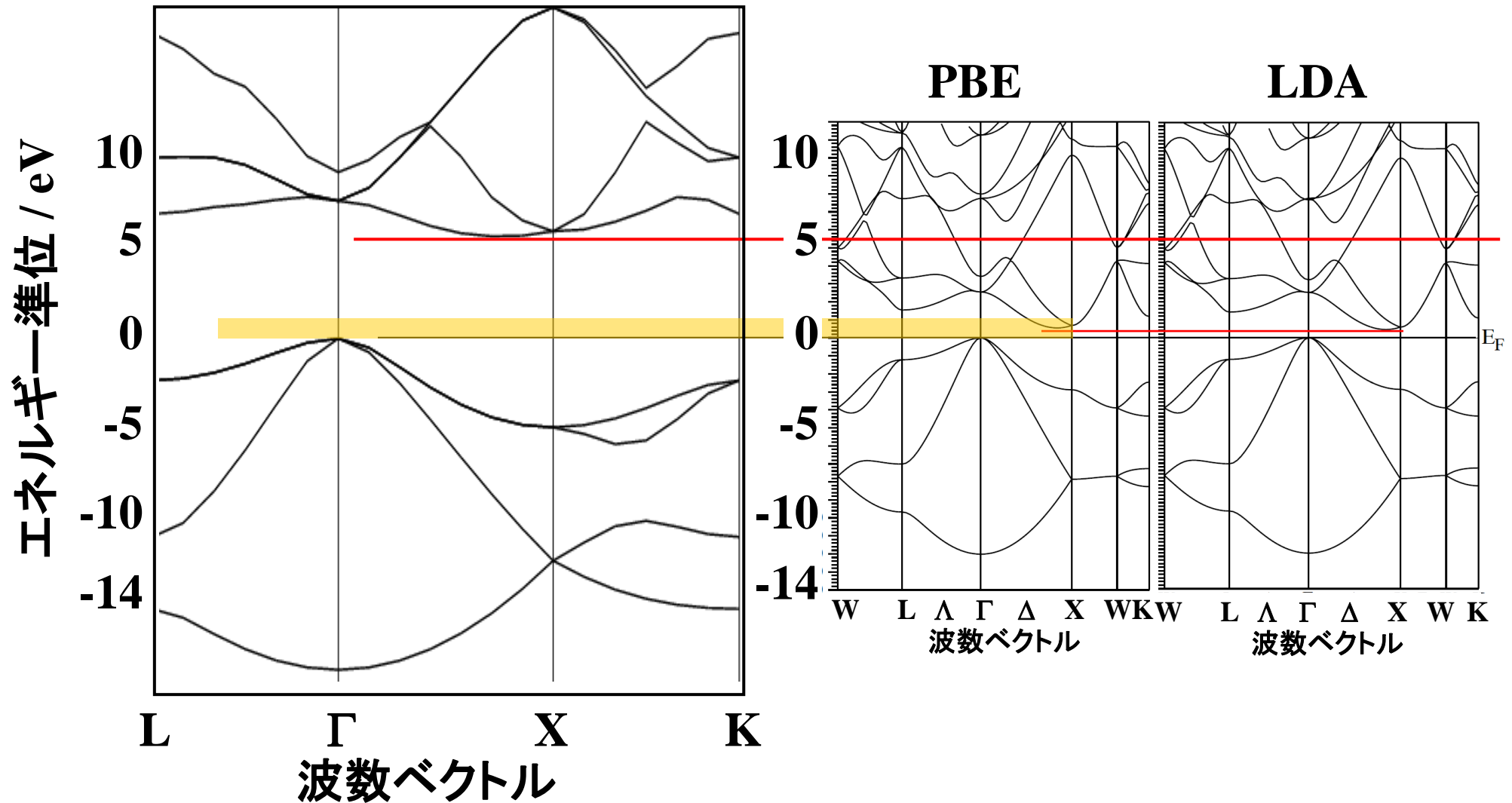
Si (WIEN2k, PBE) 実測値: $E_g = 1.12 \text{ eV (300K)}$



11. バンドギャップ問題: HF近似とDFT

HF近似 (CRYSTAL06, 3(6)-21G)

DFT (WIEN2k)



10. よりもっともらしいバンドギャップの計算

– beyond DFT –

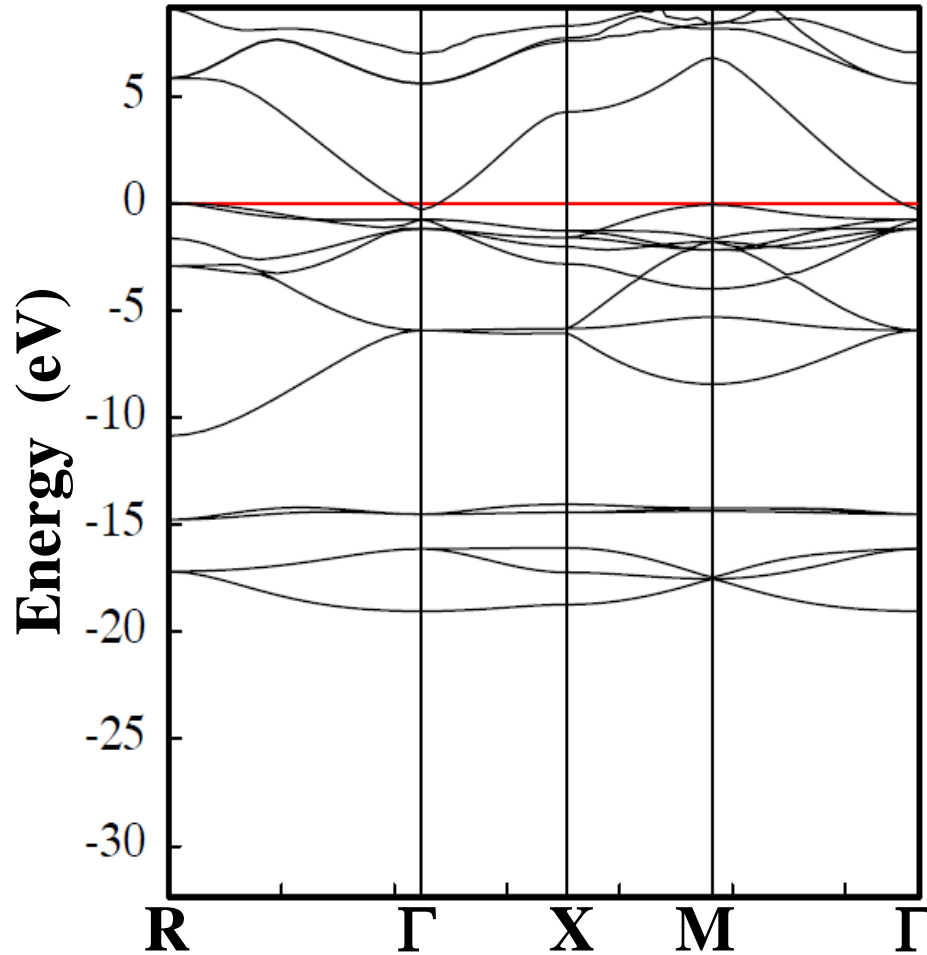
- (i) 配置間相互作用 (Configuration Interaction: **CI**)
分子軌道法 (Gaussianなど) で広く使われている
バンド計算で実行するのは難しい

バンド計算の場合

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

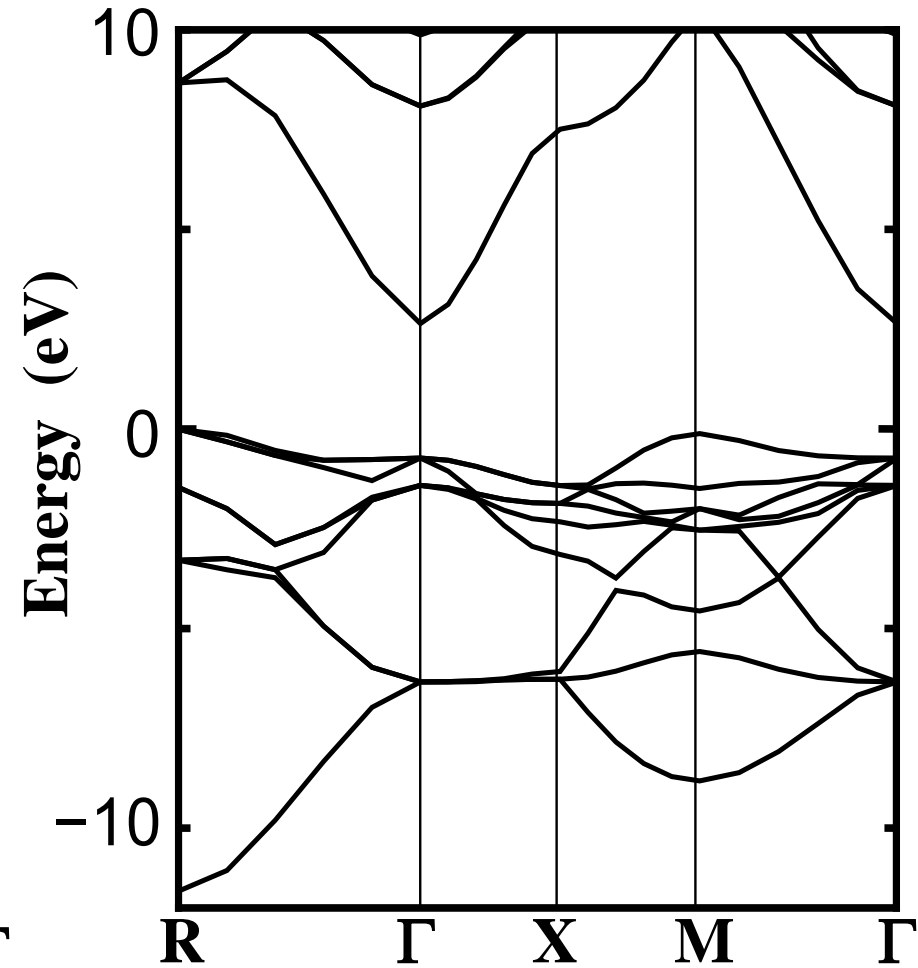
立方晶SrGeO₃のバンド構造

GGA (GGA PBE)



バンドギャップが負になってしまう

混成汎関数 (PBE0)



実測値 $E_g \sim 2.7$ eV

バンドギャップの成因

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

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

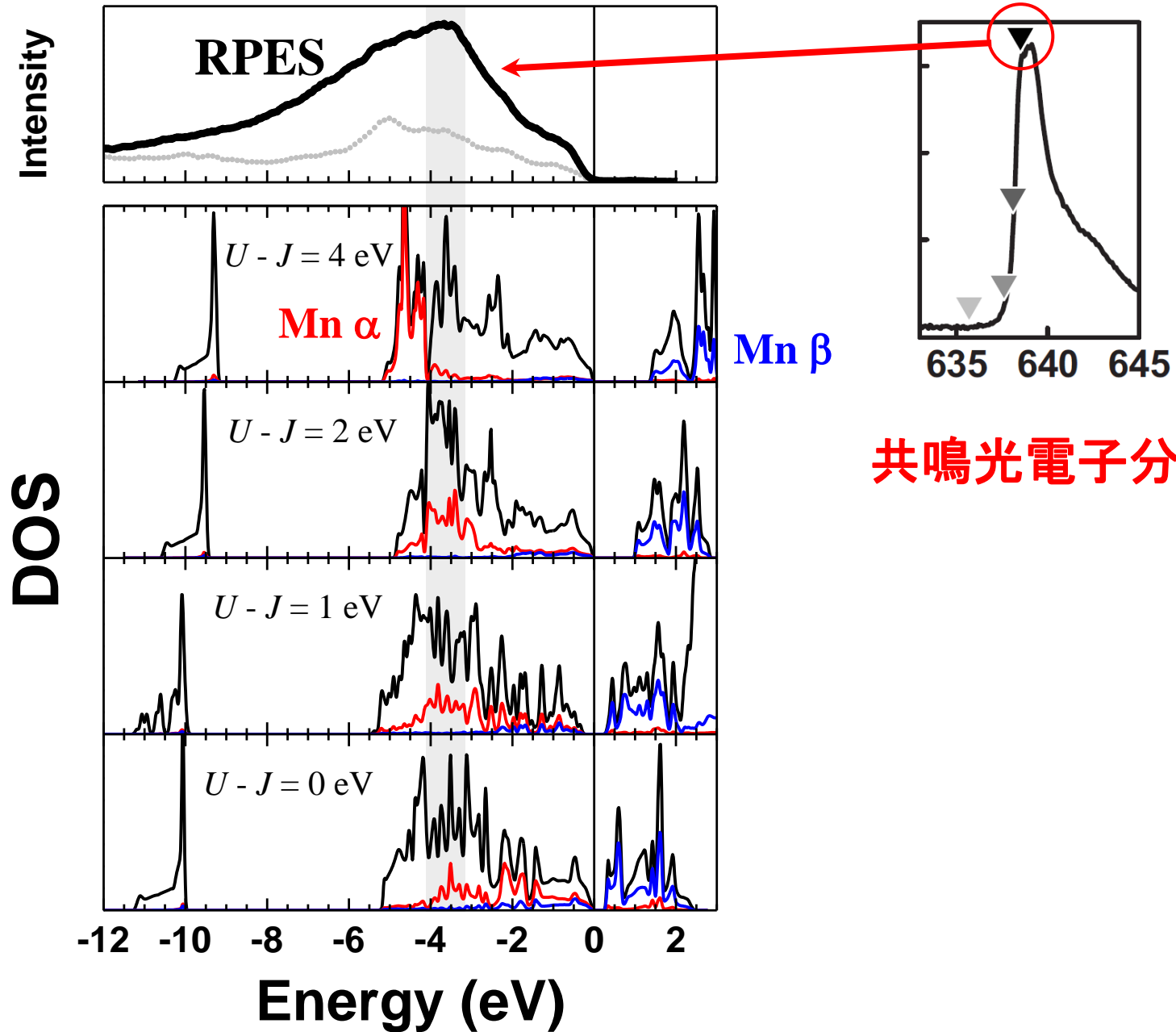


図11-1(B) 汎関数, U の効果: ZnO

VASP

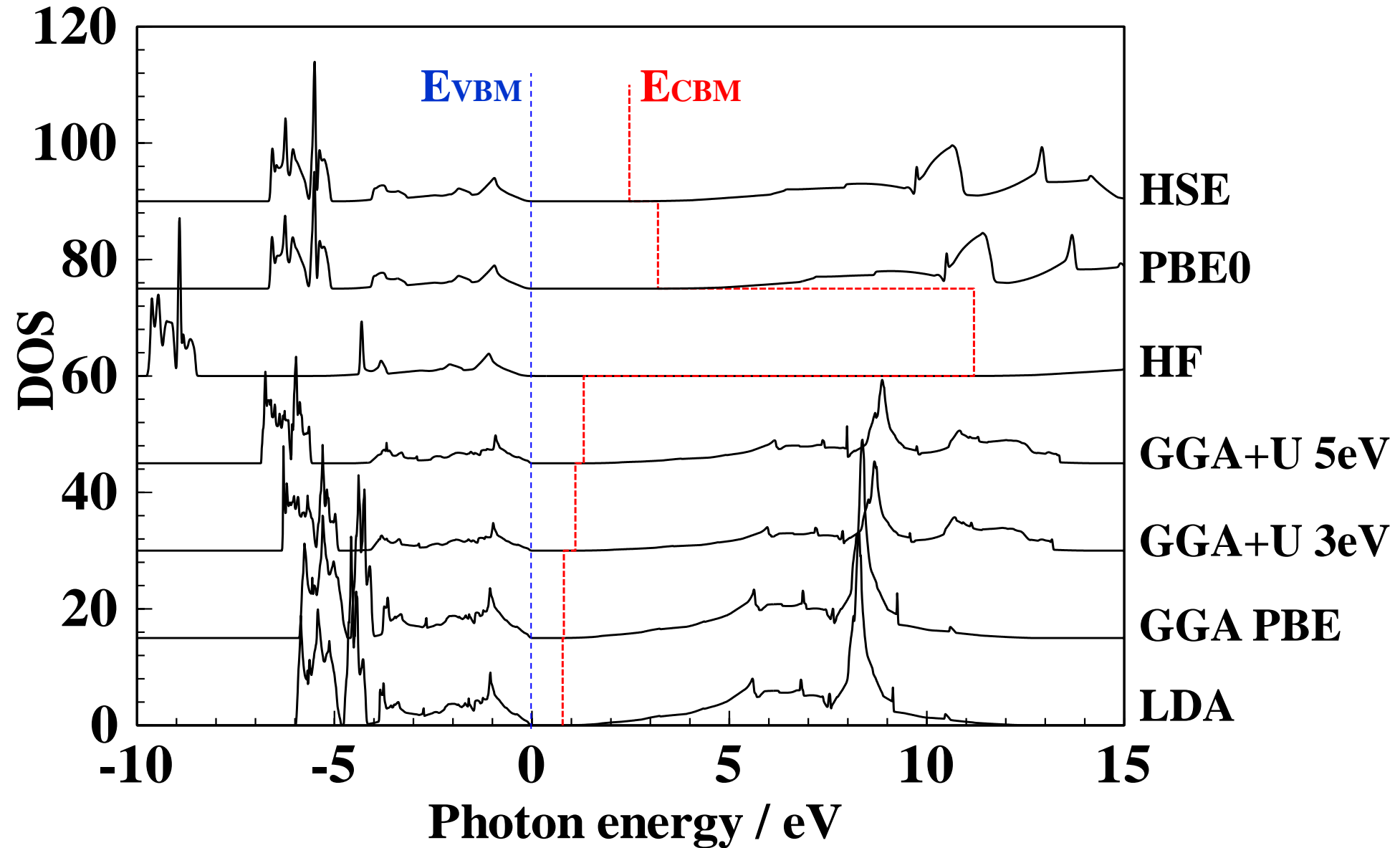


図11-1(A)汎関数とバンドギャップの計算値

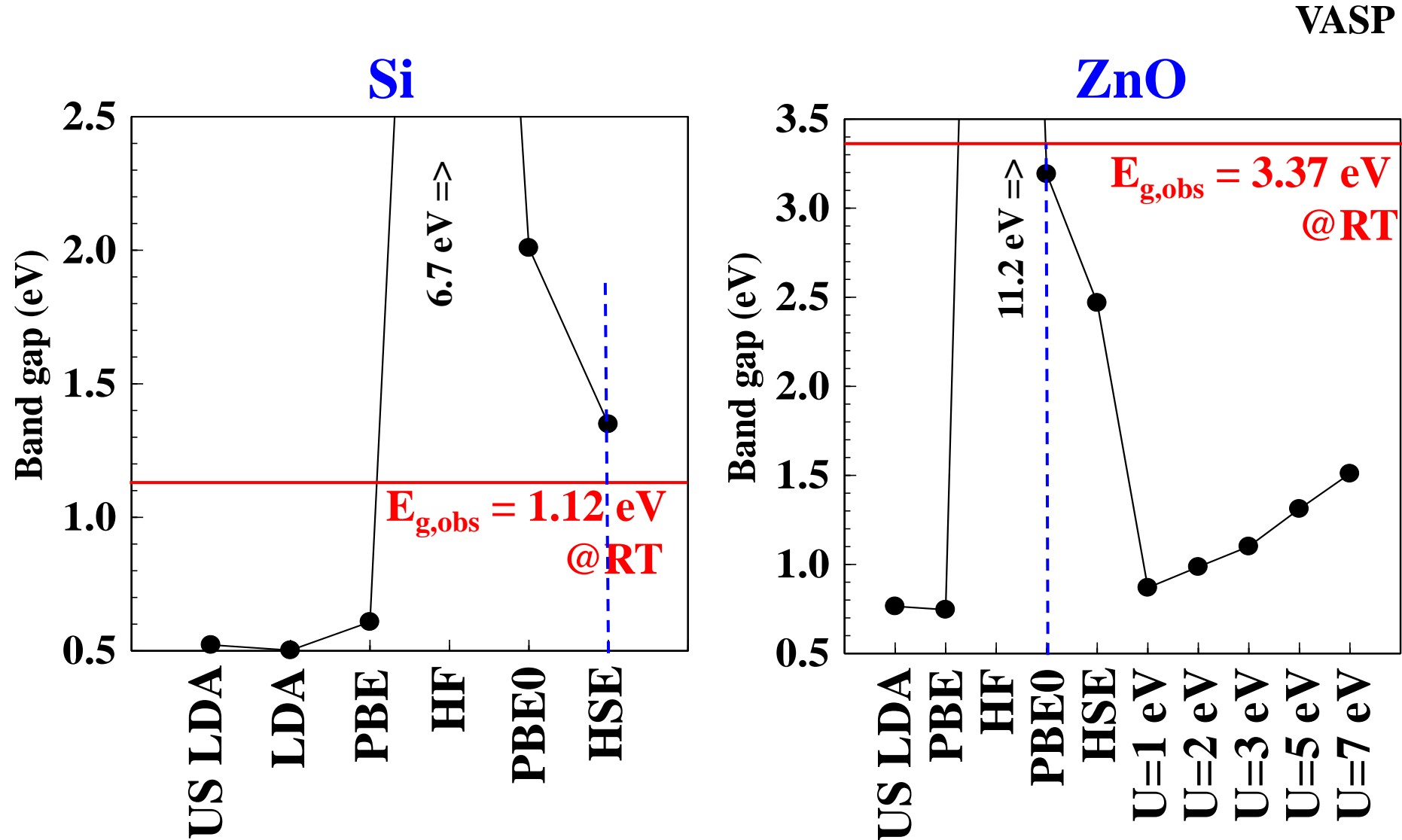


図12-1 VASPの汎関数の比較 (赤枠は mBJ/lmBJ)

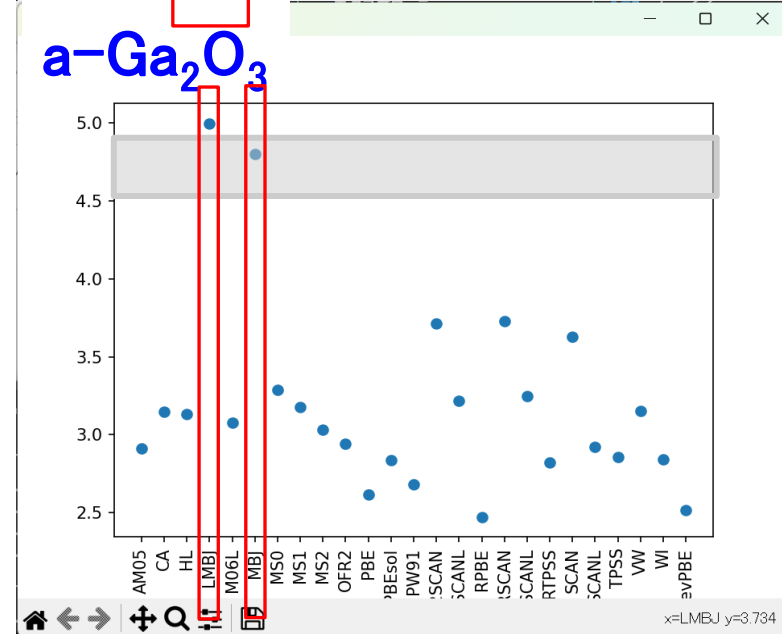
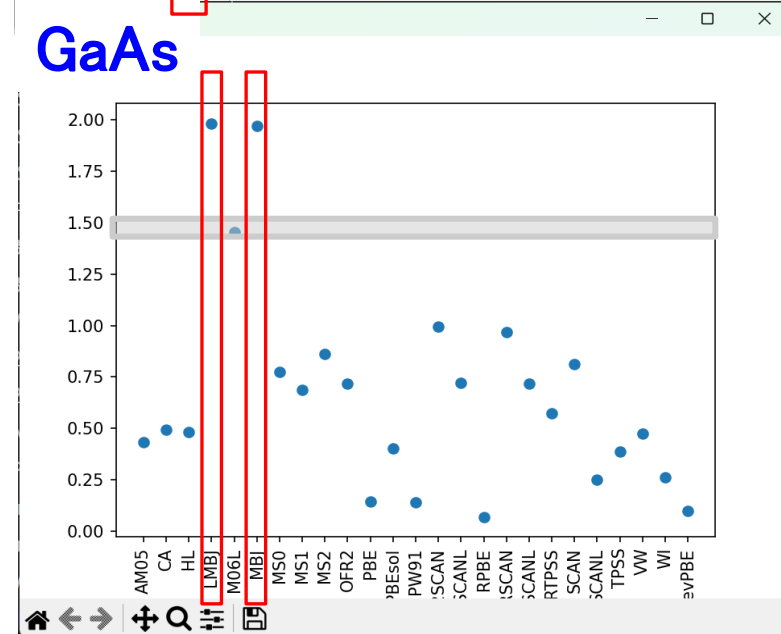
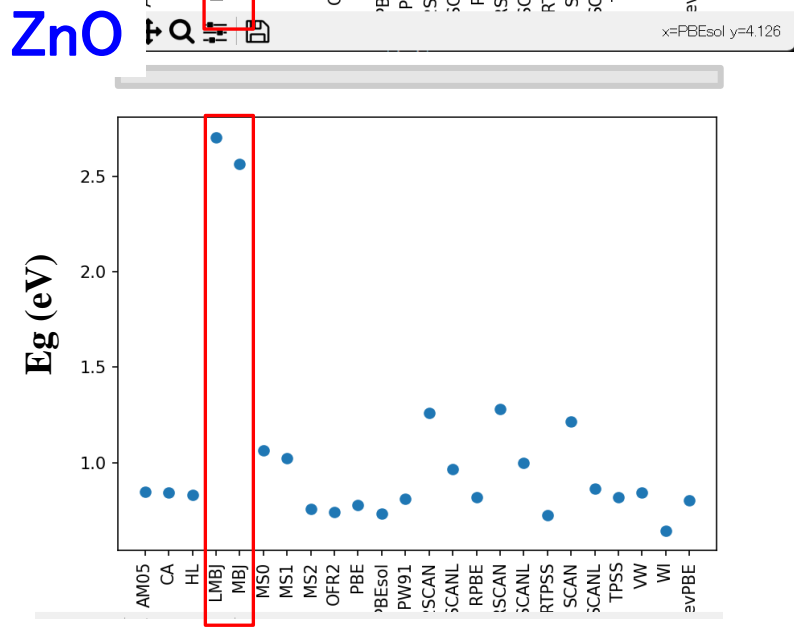
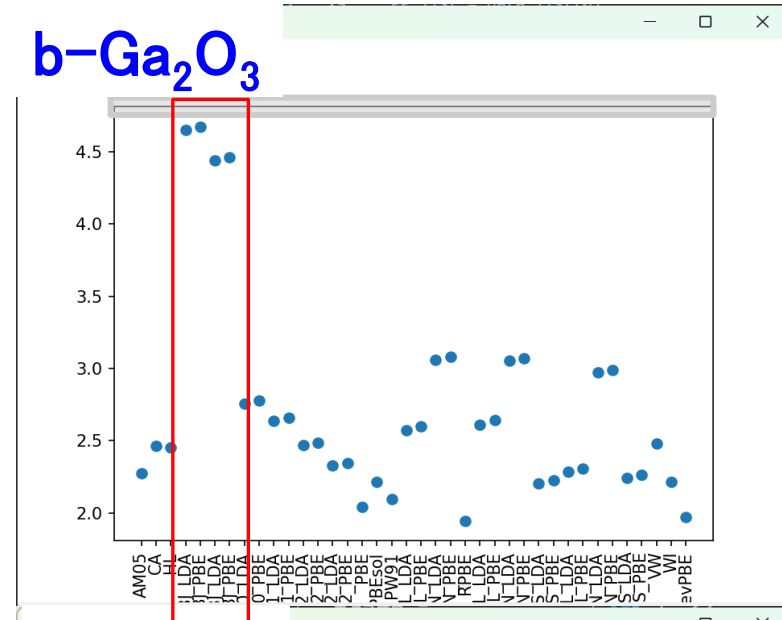
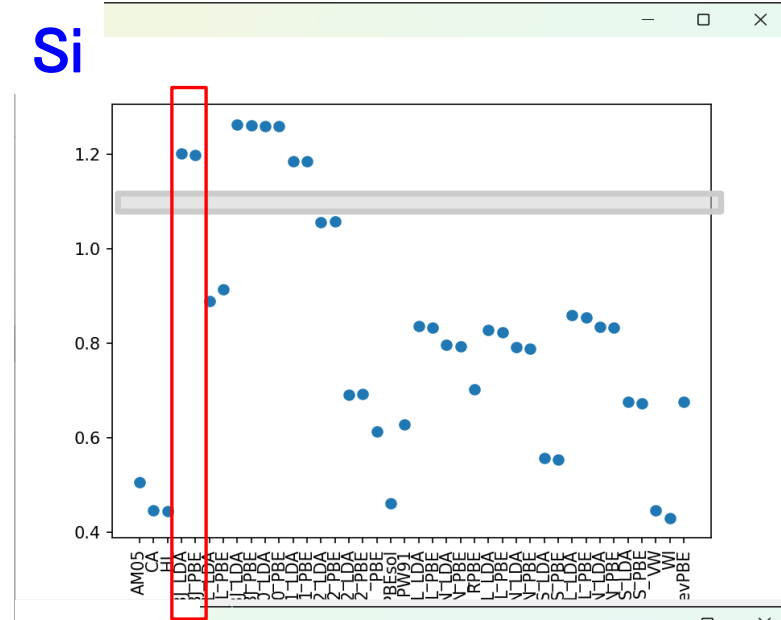
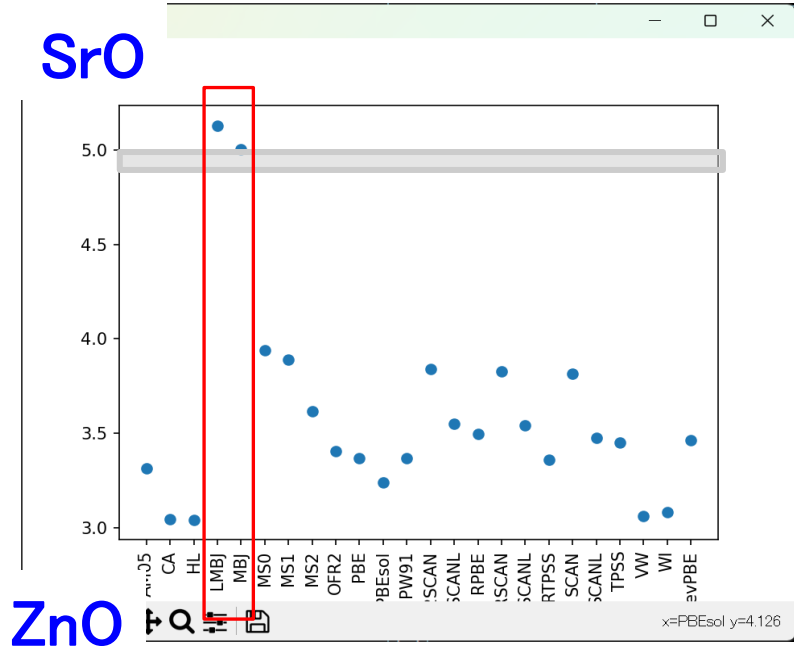


表12-1 GGA 汎関数の効果

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

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

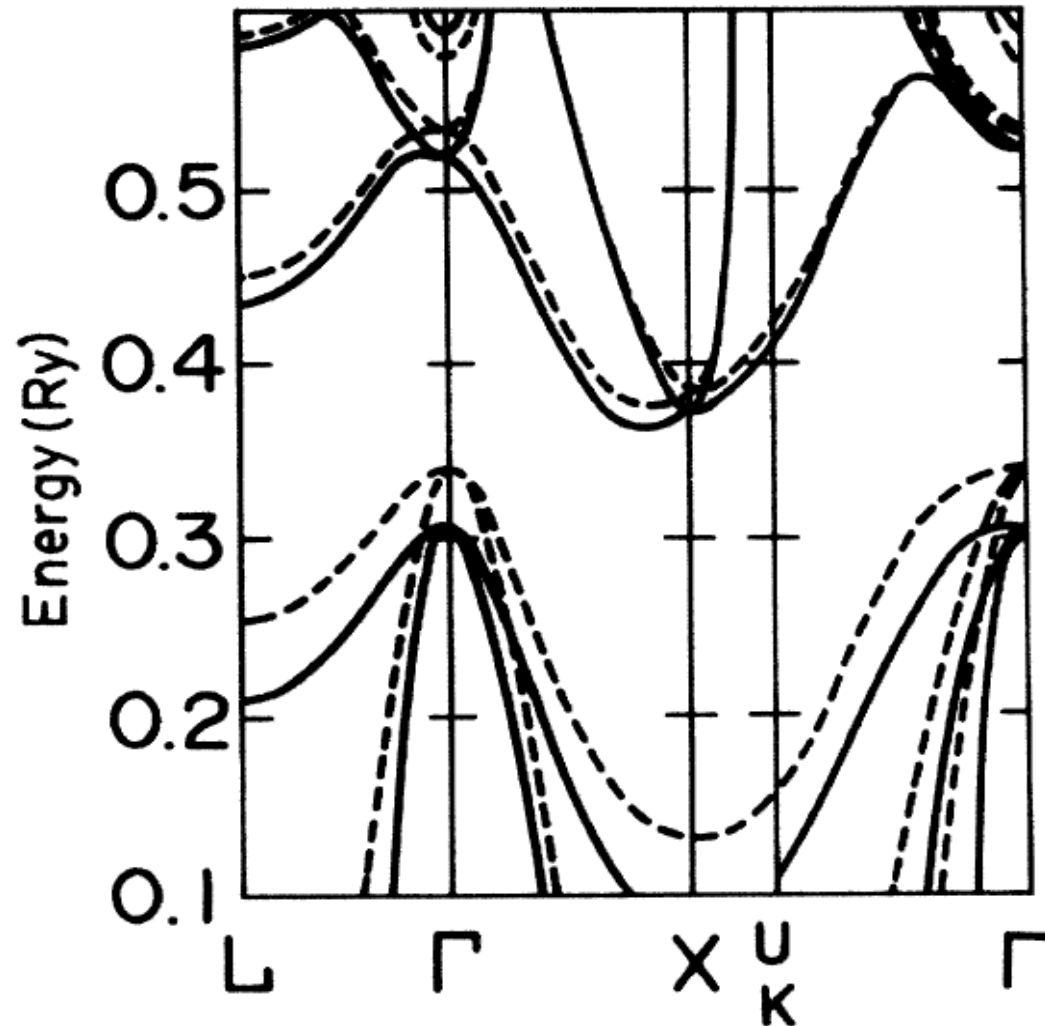
バンドギャップ問題の起源

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

自己相互作用補正 (SIC)

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

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



実線: SIC-LDA

鎖線: LDA

LDAの誤差は
伝導帯よりも価電子帯の方が大きい

一電子Hartree-Fock方程式

Pauliの排他律: 電子の奇数回の入替えに対する波動関数の反対称性

(一電子) Hartree-Fock方程式

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

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

水素原子の場合:

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

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

一電子密度汎関数方程式: Kohn-Sham方程式

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

Slater's $X\alpha$ (LDA)

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

水素原子の場合:

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

DFTではSIは相殺されず、誤差として残る

図11-4 半導体のバンドギャップの計算値

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

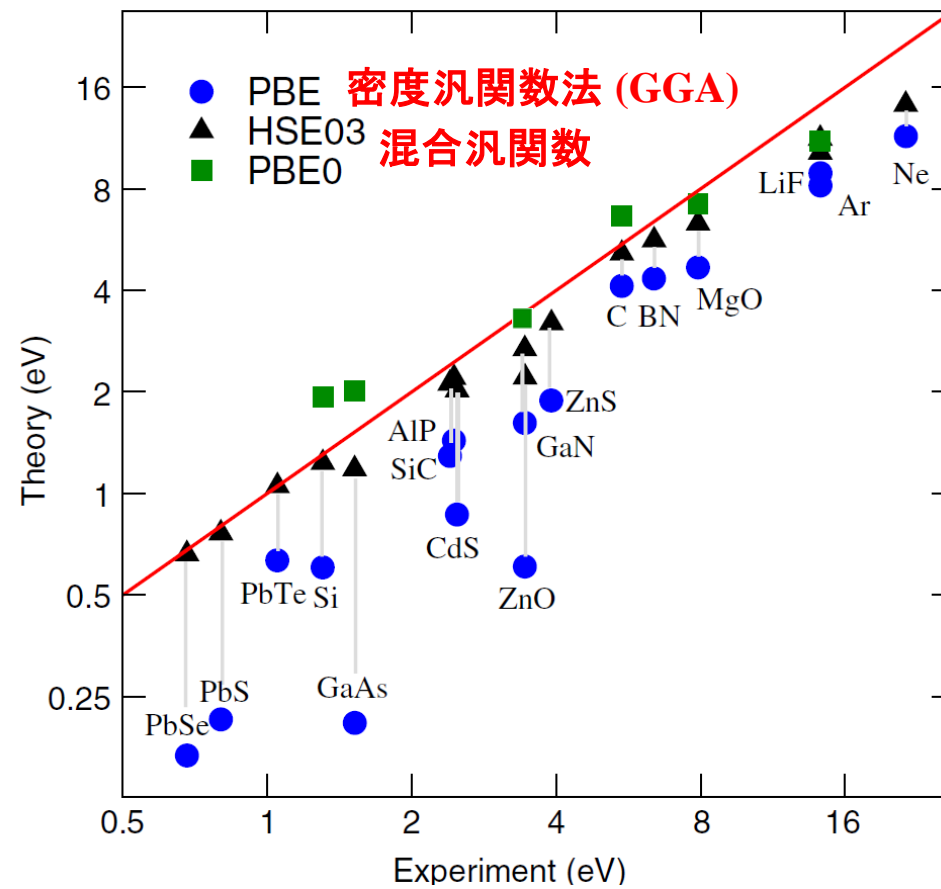
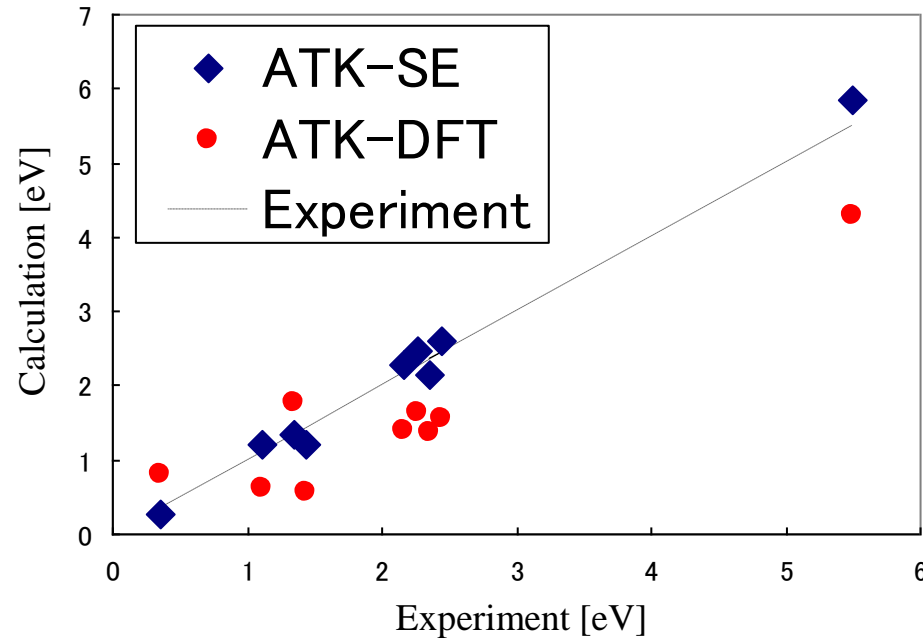


図1 様々な近似により計算された半導体および絶縁体のバンドギャップ²¹⁾。実験値との対応を明確にするため、横軸を実験値、縦軸を計算値としてプロットしている。



半経験法(ATK-SE)による 高精度バンドギャップ計算

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



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

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

12. 汎関数の選択に関する神谷のアドバイス

1. まず、あたりをつける / 構造緩和計算
計算の速い DFT を使う

金属: **LDA**

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

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

2. 電子構造:

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

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

輸送特性 (σ/τ 、 μ/τ 、 S) に対応した有効質量

3. フォノン計算: VASP、phonopy、ALAMODE

PBEsol

LDA/LSDA:

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

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

GGA:

Beck88, PW91, PBE (PBE96)

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

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

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

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

内 容

- | | |
|--|----------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量 | 6~8章
8章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化 | 9章
10章 |
| 4. 輸送特性 | |
| 5. バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
汎関数の選択 | 付録3a
11章
12章 |
| 6. 光学スペクトル | 13章 |
| 7. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 14章
15章
15~16章 |
| 8. その他(付録) | |

13. 光学スペクトル (誘電関数 ϵ^* , 吸収係数 α)

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

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

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

Kramers-Kronig変換

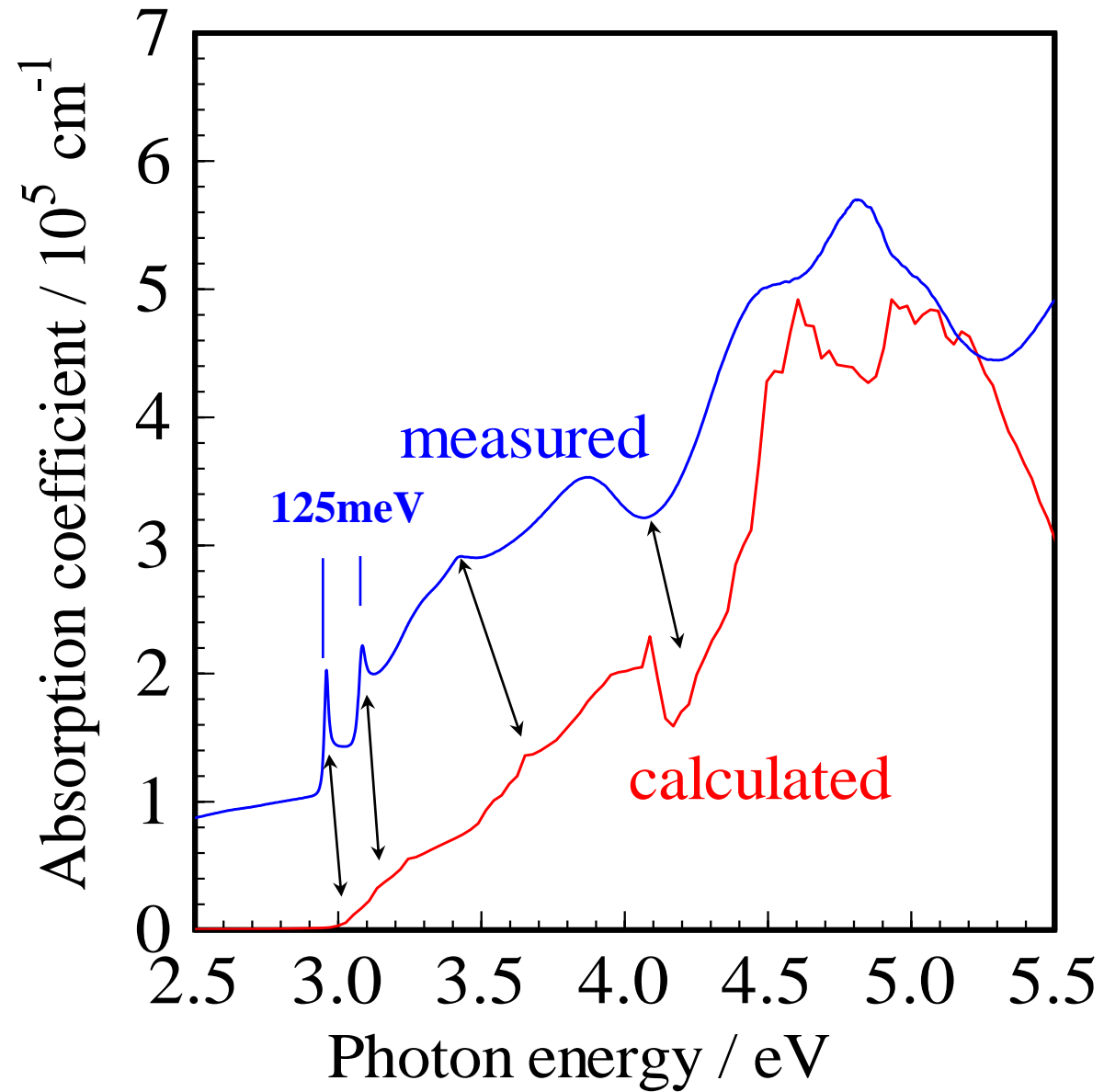
$$\begin{aligned} \epsilon_2(\omega) &= \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_j f_j \pi \delta(\omega^2 - \omega_j^2) \\ &= \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_j f_j \frac{\pi}{2\omega} [\delta(\omega - \omega_j) + \delta(\omega + \omega_j)] \end{aligned}$$

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

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

図13-1(B) 光学スペクトル: LaCuOSe

WIEN2k+OPTICS

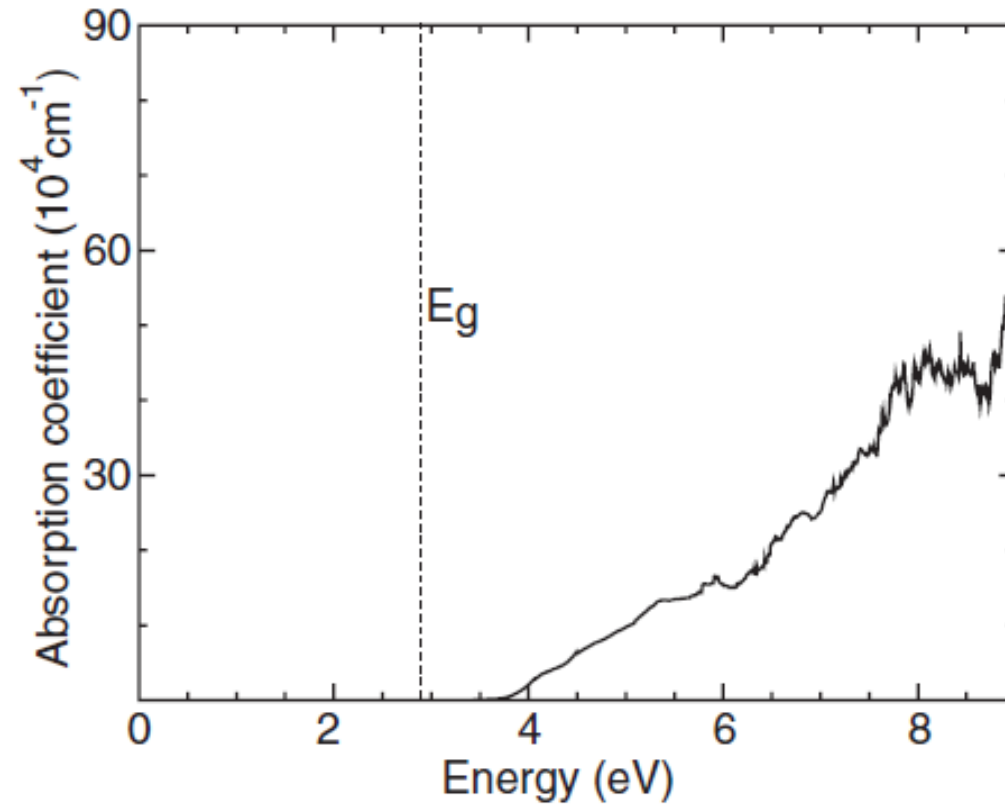
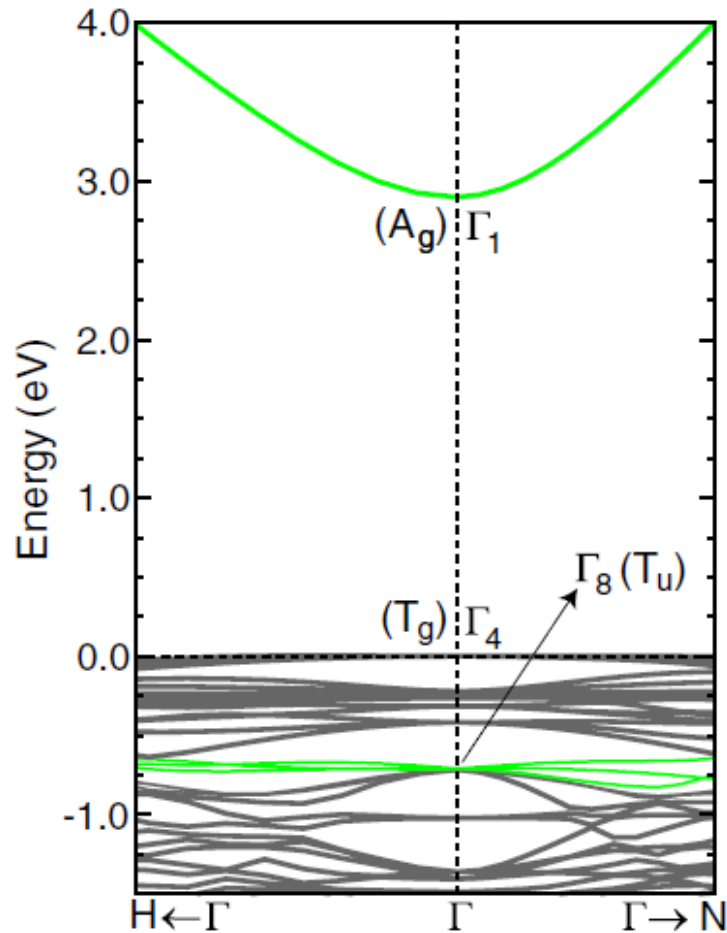


In₂O₃の直接/間接バンドギャップ

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

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

Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 167402

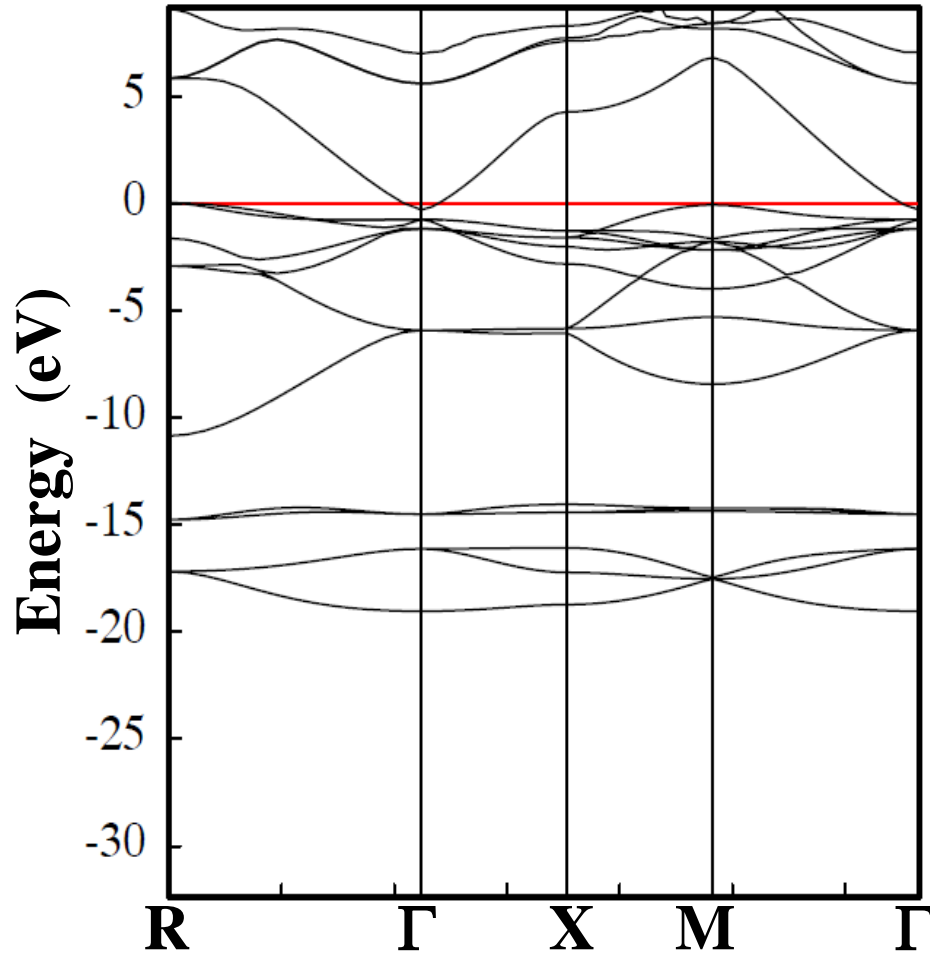


$$E_{\text{ind}} = 2.89 \text{ eV}$$

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

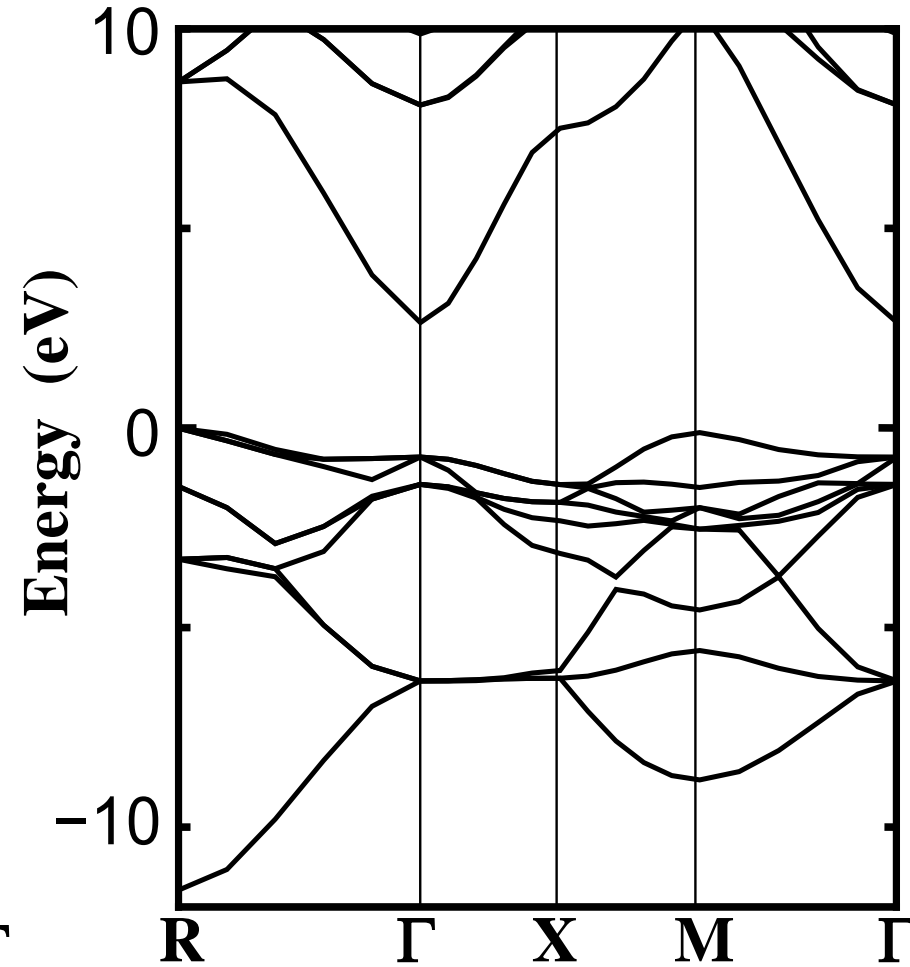
立方晶SrGeO₃のバンド構造

GGA (PBE96)



バンドギャップが負になってしまう

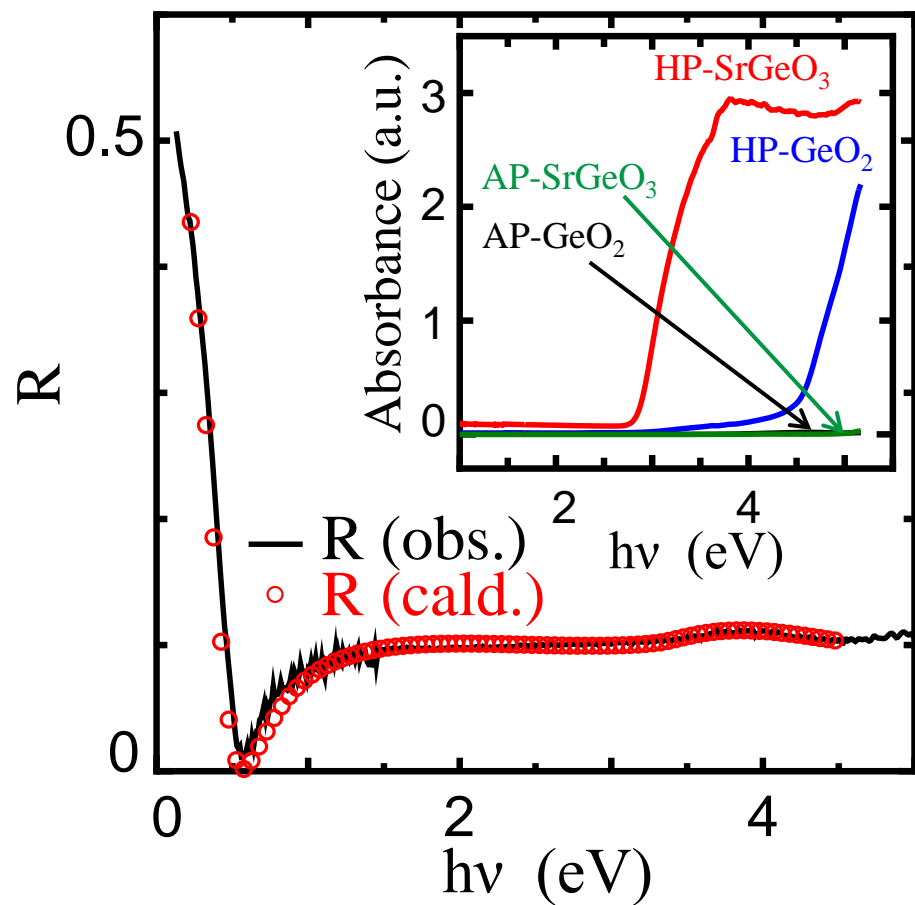
混成汎関数(PBE0)



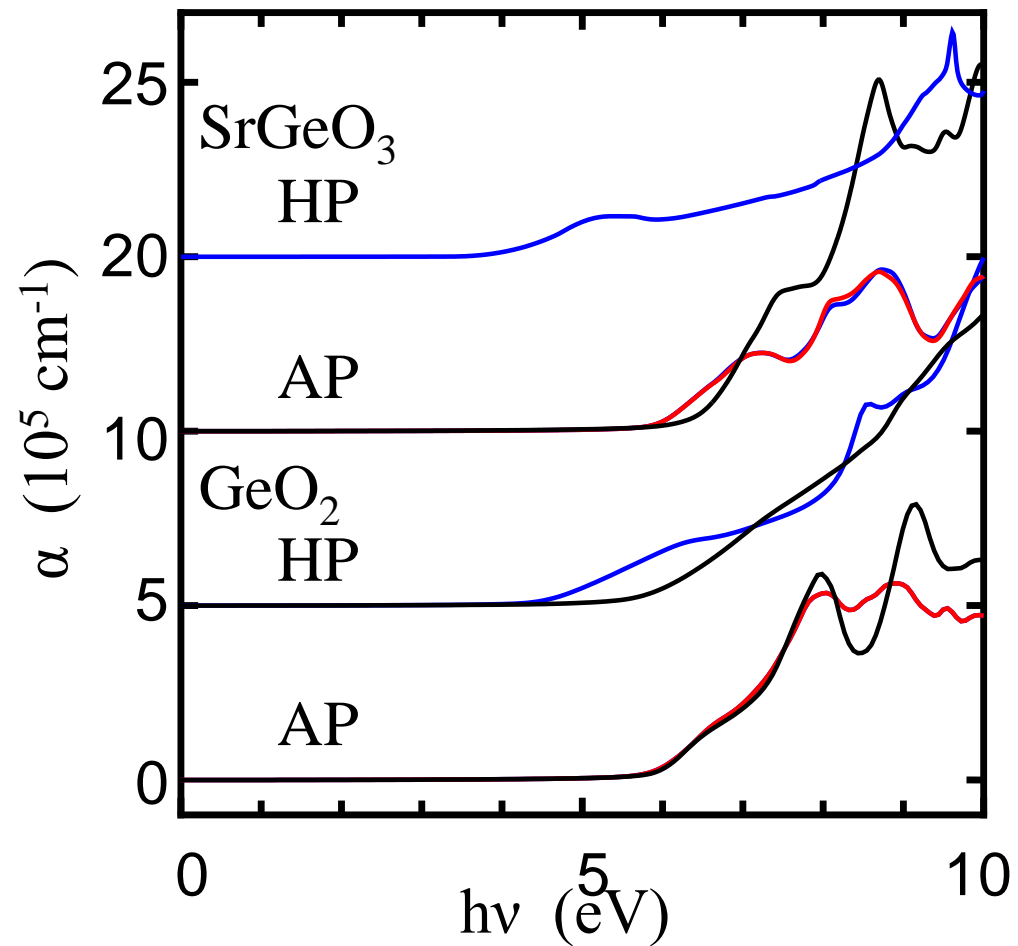
実測値 $E_g \sim 2.7$ eV

Ge酸化物の光学スペクトル

実測



DFT

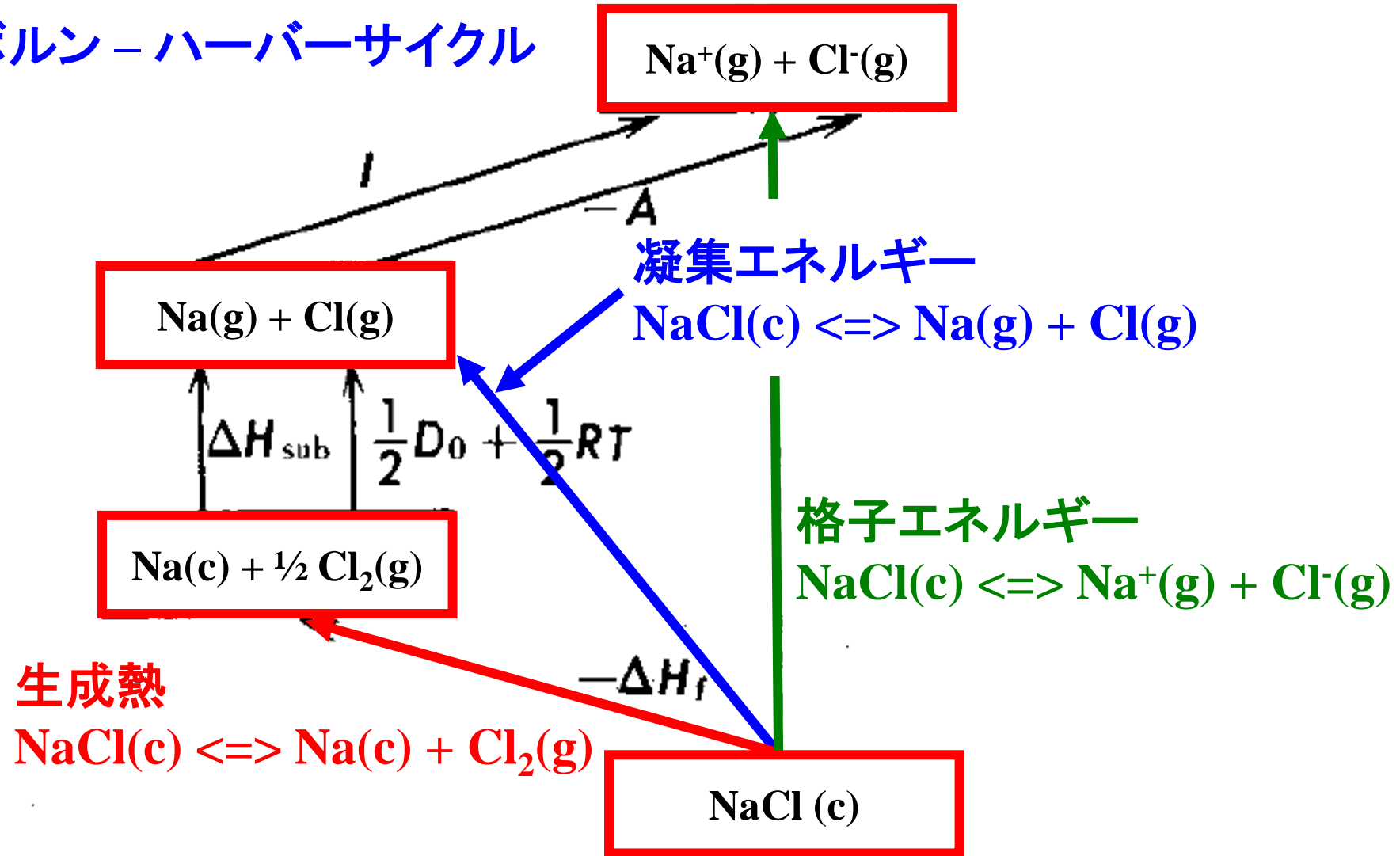


内 容

- | | |
|--|----------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量 | 6~8章
8章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化 | 9章
10章 |
| 4. 輸送特性 | |
| 5. バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
汎関数の選択 | 付録3a
11章
12章 |
| 6. 光学スペクトル | 13章 |
| 7. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 14章
15章
15~16章 |
| 8. その他(付録) | |

14 全エネルギーから...

ボルン-ハーバーサイクル



反応熱、生成エネルギー etc: 反応式を書き、それぞれのエネルギーを計算



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

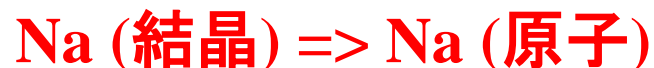
$$0 \text{ K}, \text{有限圧力} \quad : \Delta H = (H(C) + H(D)) - (H(A) + H(B))$$

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

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

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

例: Naの昇華熱



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

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

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

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

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

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

例12-2: NaClの生成・凝集エネルギー

NaCl (結晶) => Na (結晶) + 1/2 Cl₂ (気体)

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

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

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

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

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

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

例12-3: Siの凝集エネルギー

Si (結晶) => Si (原子)

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

※ Si(原子)の全エネルギー -0.862 eV

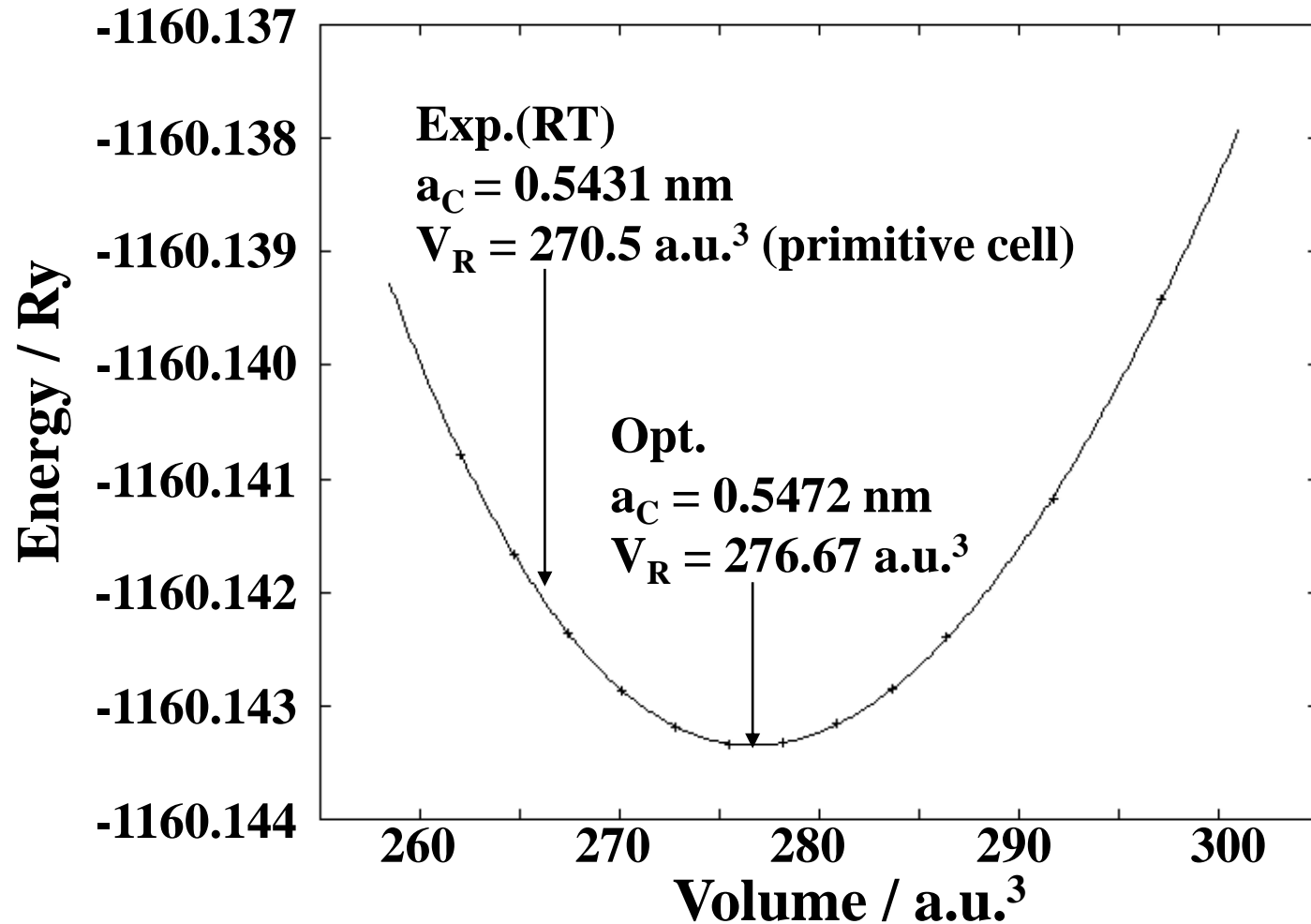
※ RT = 2.49 kJ/mol (300 K)を足してエンタルピーにする:

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

結合エネルギーは、結合数 2 で割ればよい。

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

図15-1 構造緩和計算と体積弾性率: Si



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

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

16. 一般的な構造緩和: C12A7

VASP, PBE

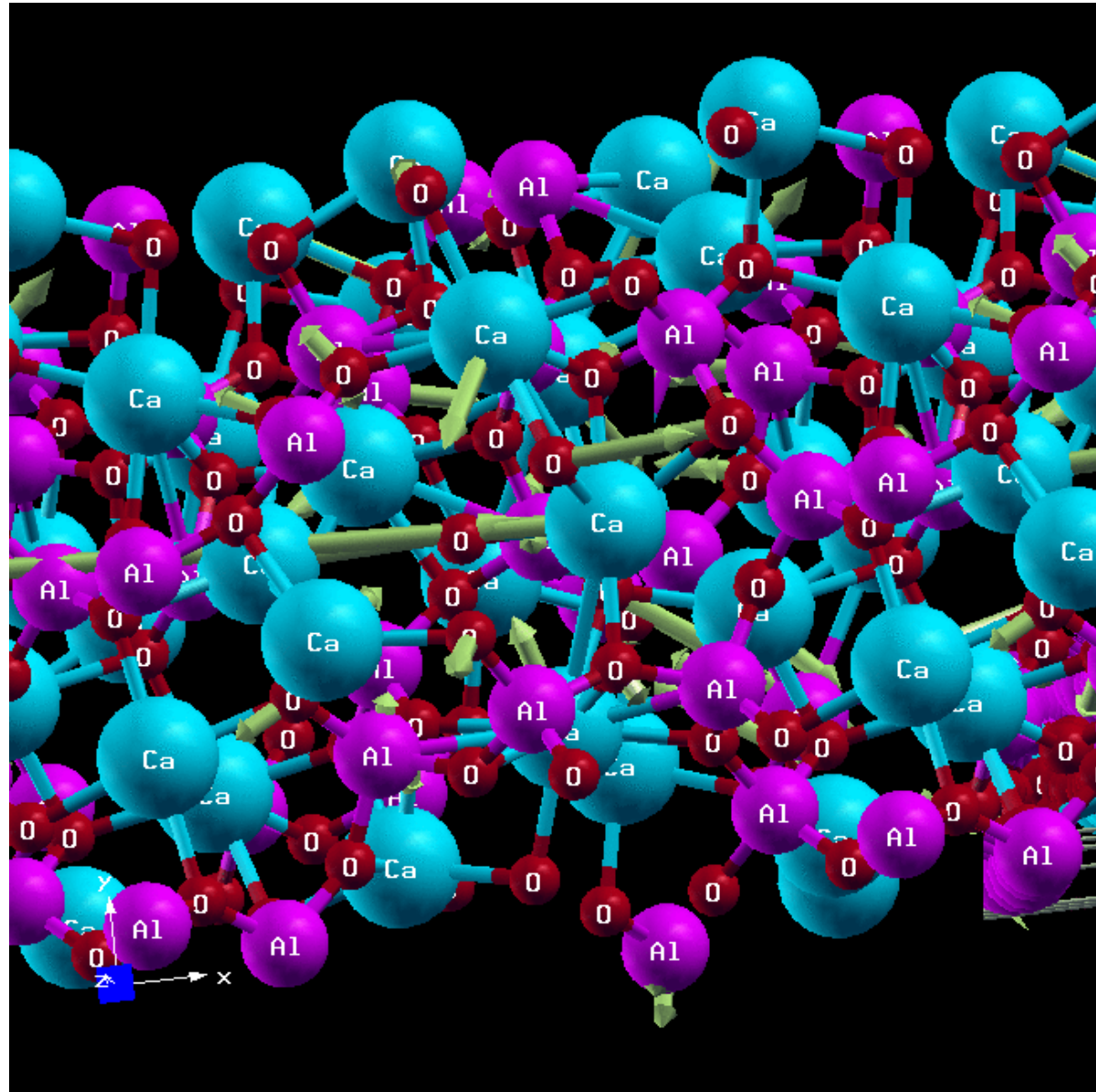


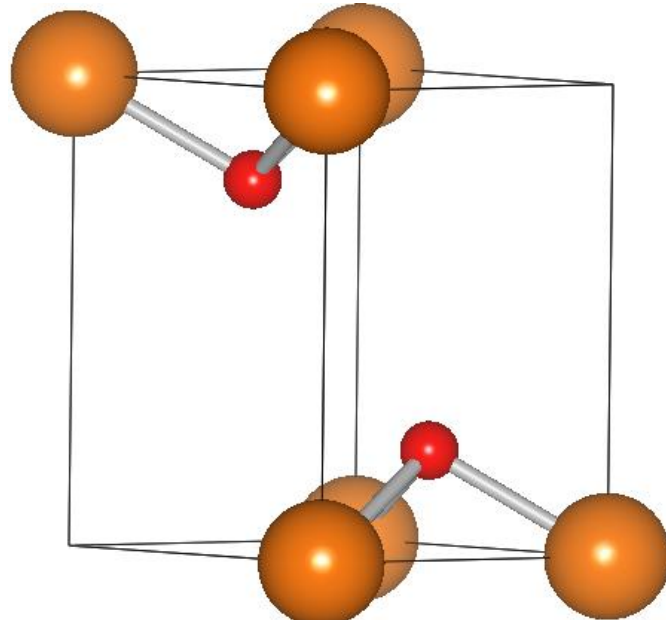
表16-1 一般的な構造緩和計算の結果

カッコ内がPBEでの計算結果。1%以内の誤差で計算できている

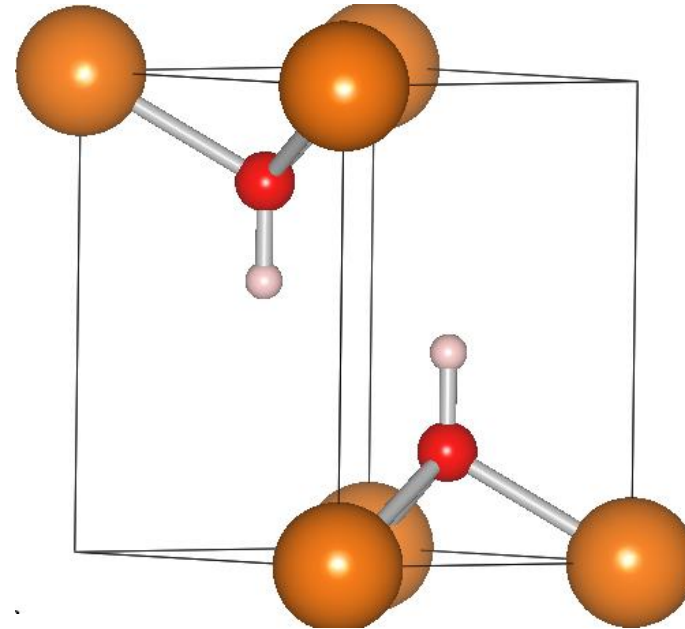
Al (FCC)	$a = 4.04975$ (4.0462)
Ca (FCC)	$a = 5.5884$ (5.51942)
Mg (HCP)	$a = 3.2094$ (3.1869) $c = 5.2103$ (5.19778)
Na (BCC)	$a = 4.235$ (4.20437)
Si	$a = 5.41985$ (5.46631)
GaAs	$a = 5.65359$ (5.7605)
GaN (wurzite)	$a = 3.186$ (3.24541) $c = 5.176$ (5.28965) $z(\text{N}) = 0.375$ (0.375783)
NaCl	$a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

Mg(OH)₂の構造緩和計算の結果

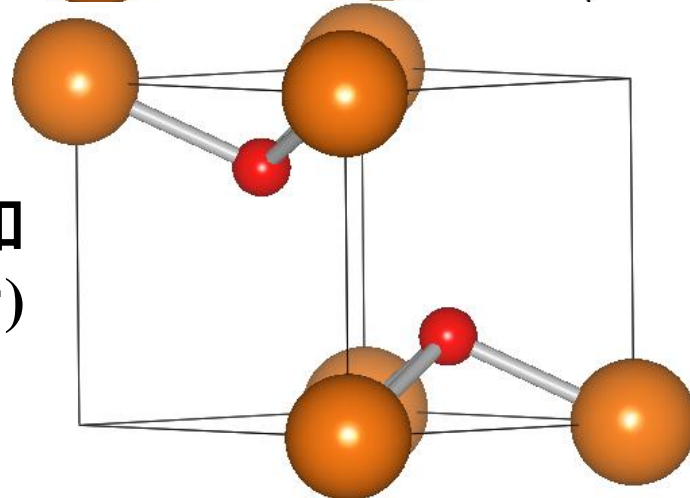
ICSD#28275



DFTで構造緩和 (水素有)



DFTで構造緩和
(水素無)



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

表A6b-1 水酸化物の構造緩和計算の結果

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

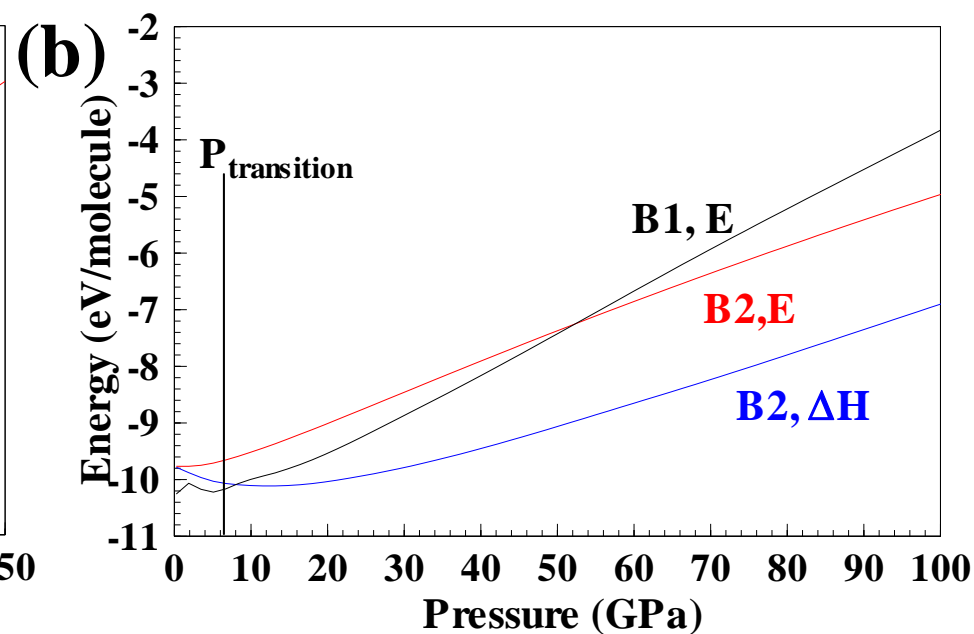
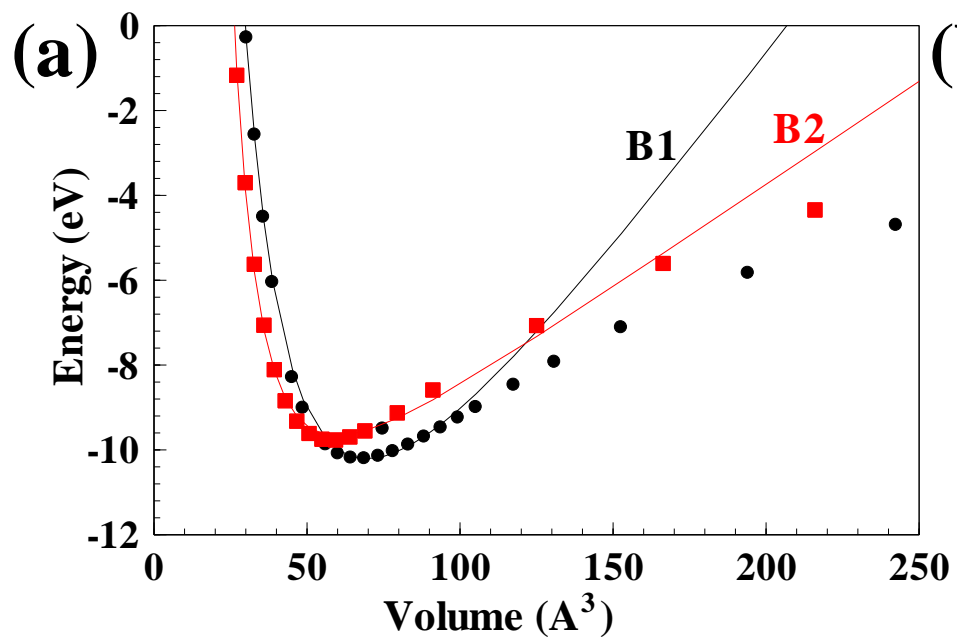
図A5-1 BaSの圧力誘起相転移

常圧安定相: NaCl型構造(B1)

高压安定相: CsCl型構造(B2)

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

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



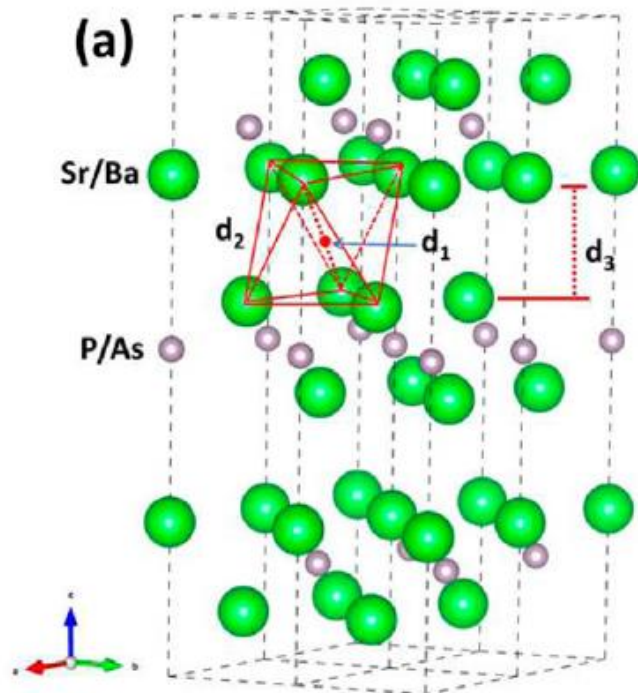
新物質探索: 遺伝的アルゴリズムによる新構造発見

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

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

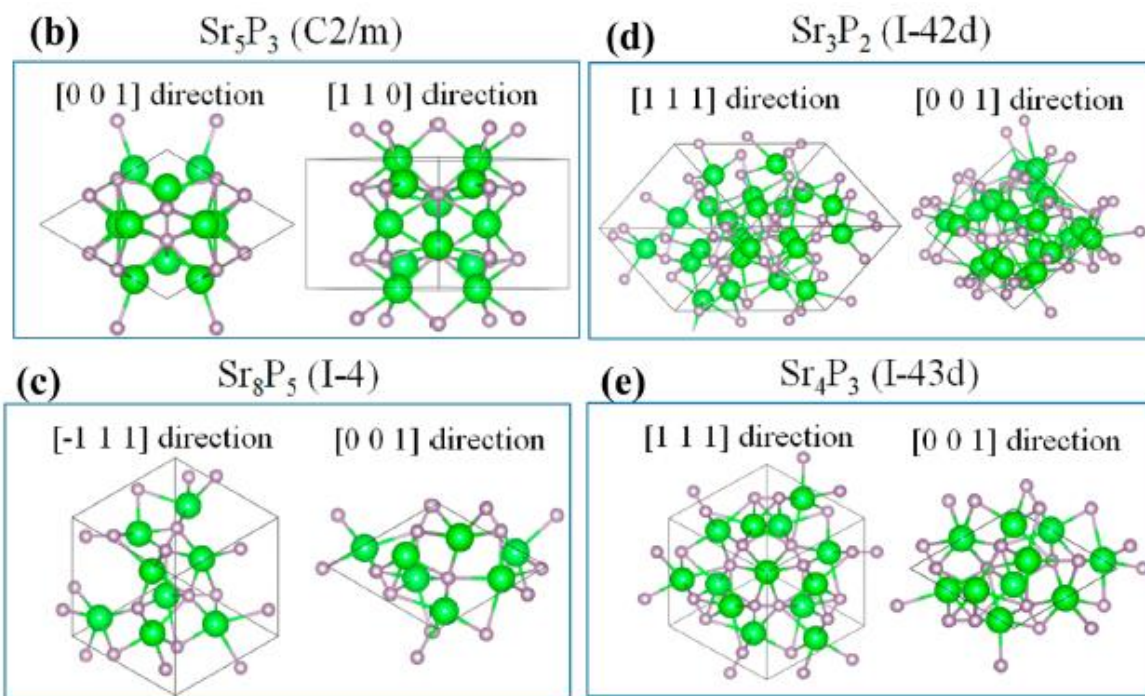
CARYPSO

Sr₂Pを発見



Wang他 JACS 139 (2017) 15668

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



エレクトライドの世界を大きく拡大

0次元 Sr₃P₂, Ca₅Sb₃

1次元 Sr₅P₃

2次元 Y₂C, Sr₂N, Ba₂N

磁性エレクトライド

表面エレクトライド

トポロジカルエレクトライド

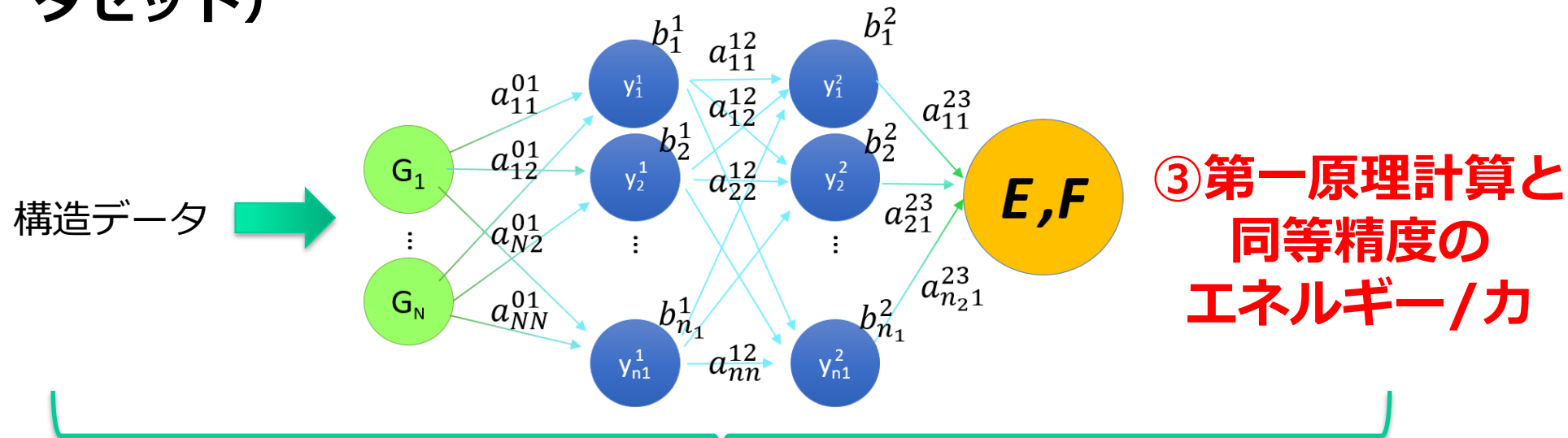
金属間化合物エレクトライド

機械学習ポテンシャル: 大規模系の第一原理基計算

多田朋史 教授 (九州大) 作成資料

① 第一原理計算データ取得
(構造とエネルギーのデータセット)

② ニューラルネットワーク最適化



中温度域における
高ヒドリド伝導体設計

JACS, 2022, in press.

極微量不純物の物性への影響

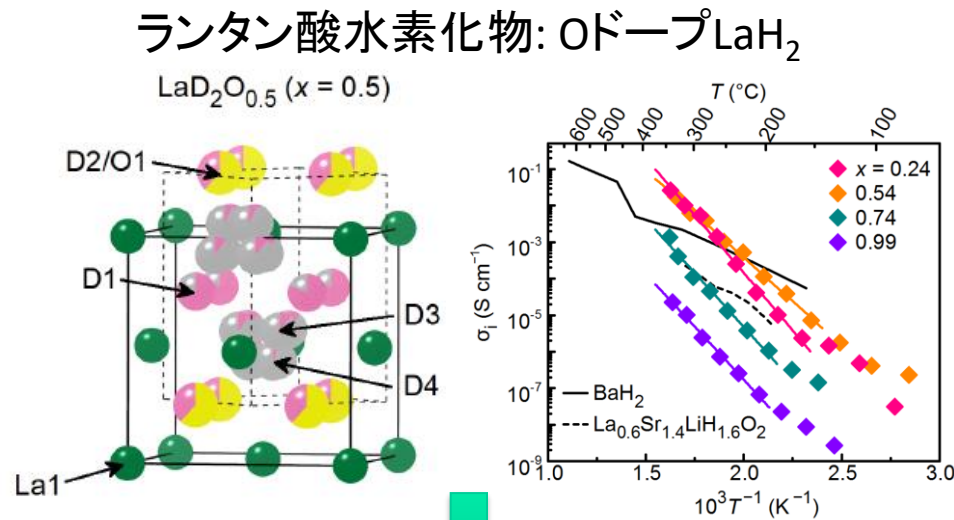
In progress.

触媒反応解析のための
広範囲な反応経路解析

In progress.

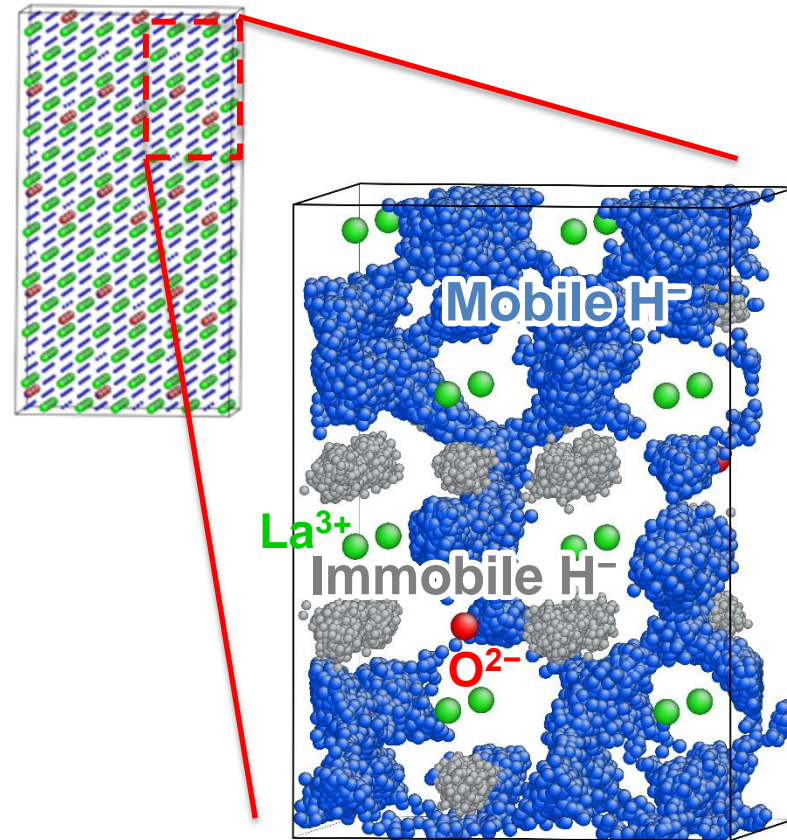
機械学習ポテンシャル: H-伝導体 $\text{La}(\text{H},\text{O})_x$ の機構解明

飯村、多田、細野他,
Nat. Comm. 10, 2578 (2019)



高ヒドリド伝導の起源を
ニューラルネットワークポテンシャルMDで解析

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



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

まとめ：第一原理計算で何ができるか

1. 原子・電子の状態の可視化

- ・電子準位、波動関数、電子分布(電子の伝導路、欠陥)、など

2. 精度の高い全エネルギー計算を行える

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

3. 電子構造の定量的計算

バンド構造

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

スピン: スピン配置、スピン配列、自発分極など

4. 電子－格子結合系の物性

フォノン分散、赤外／ラマンスペクトル、誘電率(Berry位相)、圧電定数
電気伝導率、移動度、熱伝導率など

内 容

- | | |
|--|----------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量 | 6~8章
8章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化 | 9章
10章 |
| 4. 輸送特性 | |
| 5. バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
汎関数の選択 | 付録3a
11章
12章 |
| 6. 光学スペクトル | 13章 |
| 7. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 14章
15章
15~16章 |
| 8. 欠陥・ドーピング | 付録4a |
| 9. その他(付録) | |

SrTiN₃の欠陥生成エネルギー (Point A)

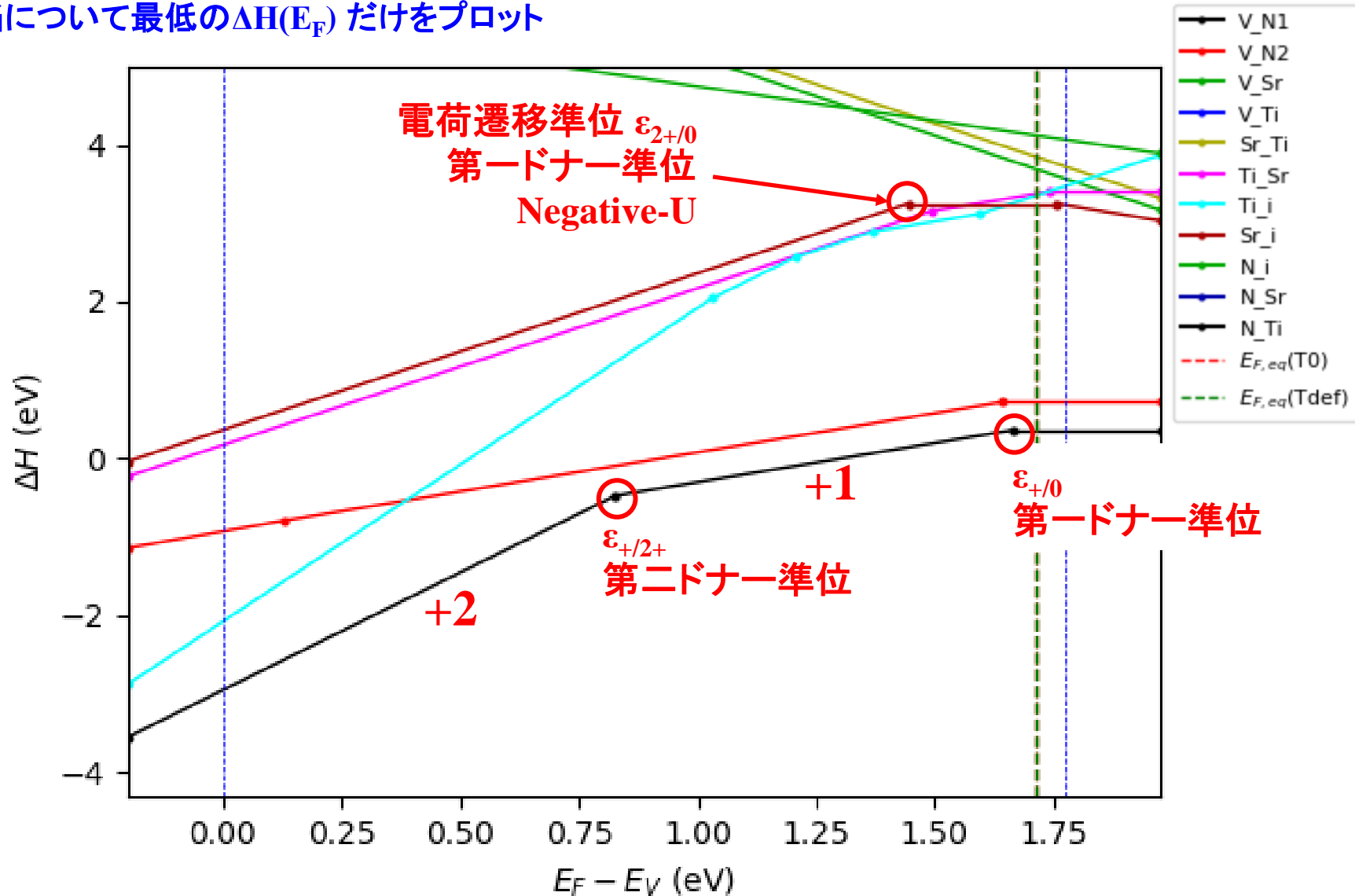
$E_{F,eq}$: 1.71 eV(Tdef=300.0 K) 1.71 eV(T0=300.0 K)

Tdef: 欠陥凍結温度

T0: 欠陥濃度計算温度

python vasp_defect.py EF min

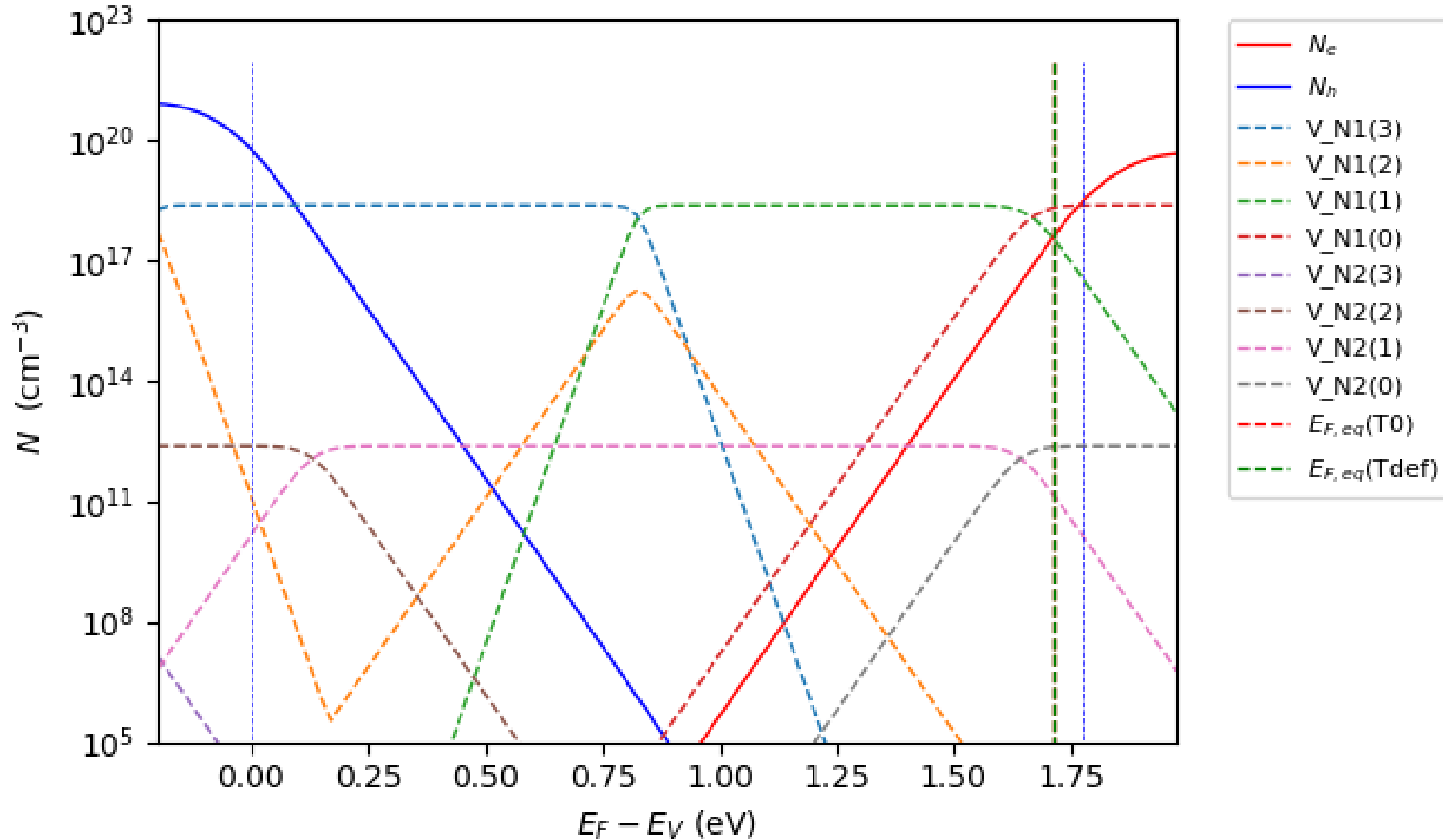
各欠陥について最低の $\Delta H(E_F)$ だけをプロット



欠陥濃度・キャリア濃度 (Point A)

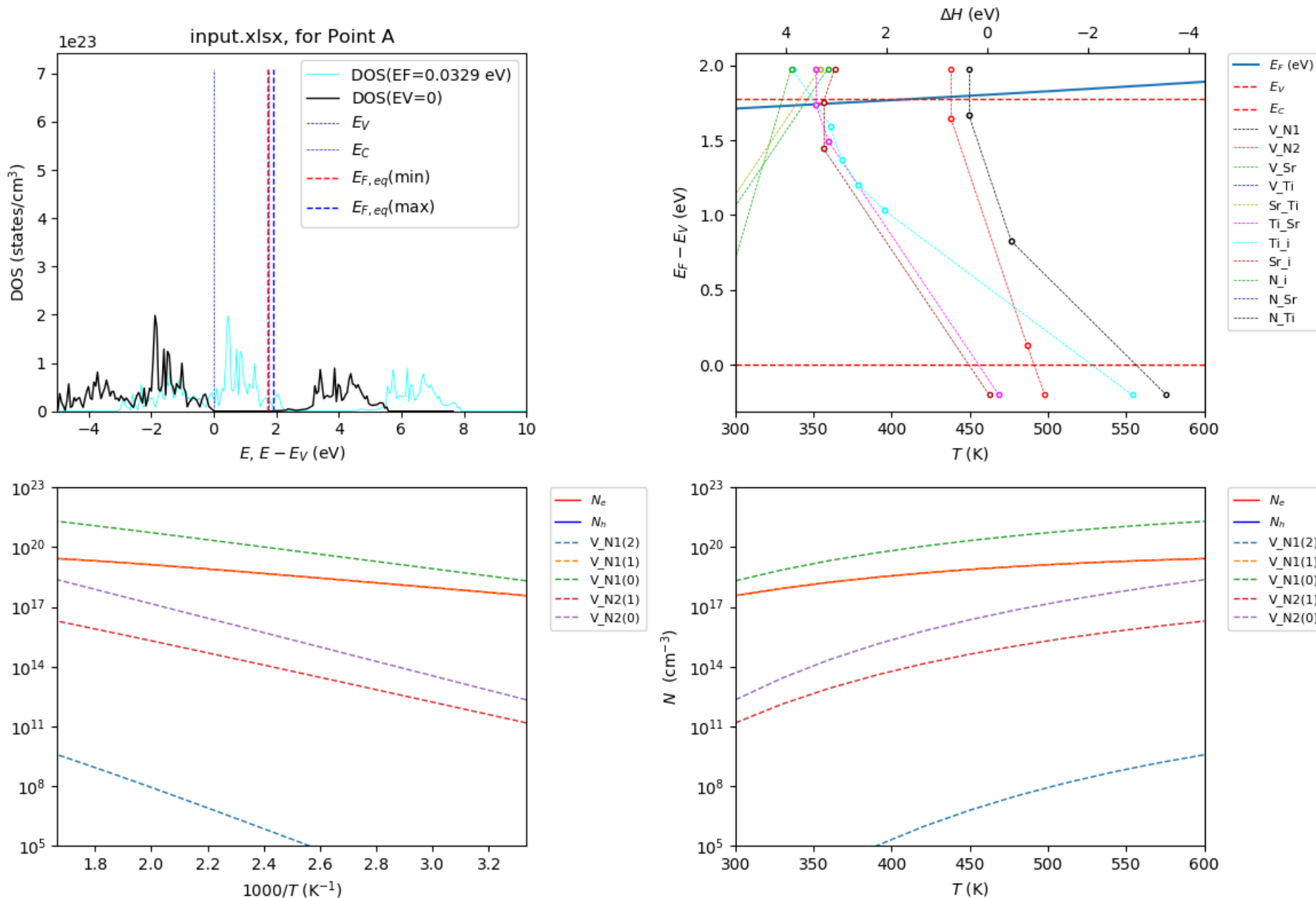
python vasp_defect.py EF min

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



欠陥濃度等の温度依存性 (Point A)

python vasp_defect.py T

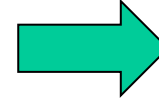


代表的な安定境界における欠陥生成エネルギー

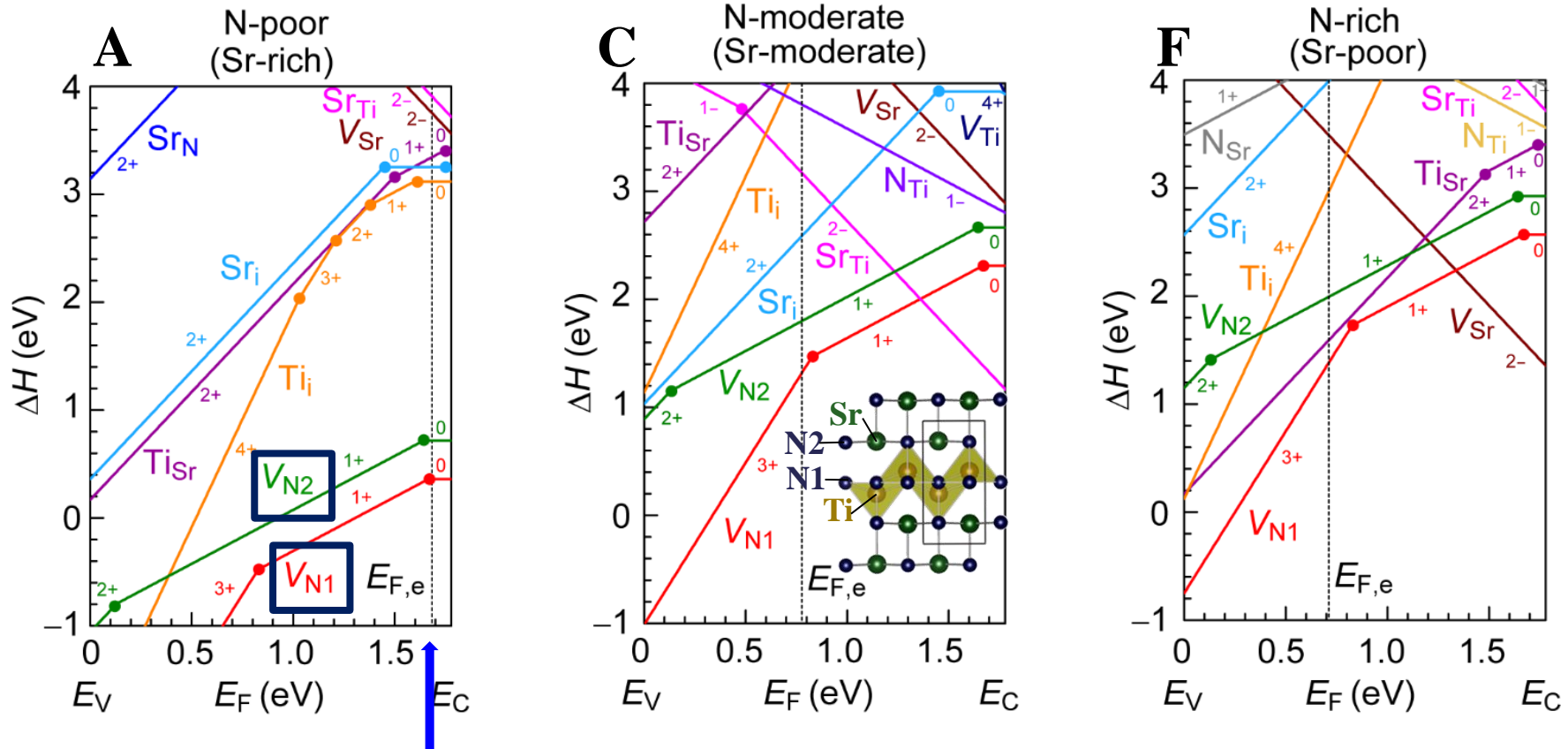
欠陥の生成エネルギーは、関連粒子 (元素、電子) の化学ポテンシャルの関数

電子の化学ポテンシャル = フェルミ準位

帯電欠陥の生成エネルギーはフェルミ準位に依存



E_F に関するグラフになる



平衡フェルミ準位 $E_{F,eq}$: 電荷中性条件から決定される

欠陥の電荷総和 + 自由正孔電荷 + 自由電子電荷 = 0

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

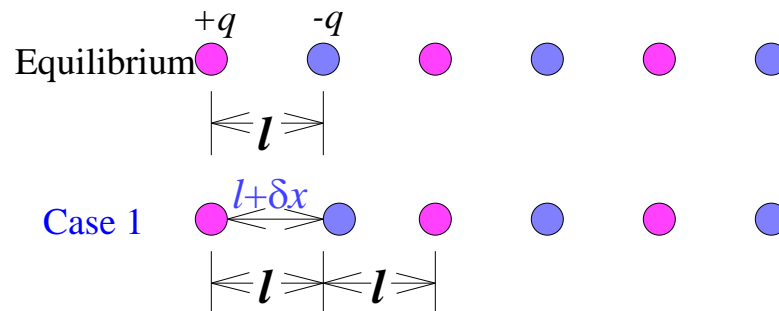
内 容

- | | |
|--|----------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量 | 6~8章
8章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化 | 9章
10章 |
| 4. 輸送特性 | |
| 5. バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
汎関数の選択 | 付録3a
11章
12章 |
| 6. 光学スペクトル | 13章 |
| 7. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 14章
15章
15~16章 |
| 8. 誘電率 | |
| 9. その他(付録) | |

一次元のイオン結晶の誘電率

イオン分極率

印加電場で誘起されたイオンの変位が作り出す電気分極密度



イオン変位の見積もり

外場が無く、イオンが平衡位置にいる時の全エネルギー

$$U_0 = \sum U_{ij}(r_{ij}) = \sum \frac{1}{2} k (x_i - x_{i-1} - l)^2$$

x_i : i 番目の原子の変位を部分座標で表す

外部電場 E によって電荷を持つイオンが変位したならば、系の全エネルギーは

$$U = \sum \frac{1}{2} k \{(x_i - x_{i-1} - l)\}^2 - \sum q_i x_i E$$

平衡条件

$$\frac{\partial U}{\partial x_j} = 0 = k(x_j - x_{j-1} - l) - k(x_{j+1} - x_j - l) - q_j E = 2k\delta x_j - q_j E$$

$$x_i \text{ を決定 } \delta x_j = \frac{q_j}{2k} E$$

イオン結晶の誘電率

イオンの変位 δx_j

イオンの変位を分極密度 P に変換する

$$\delta x_j = \frac{q}{2k} E \quad \longrightarrow \quad P = \frac{\sum q_j \delta x_j}{2l} = \frac{q^2}{4lk} E$$

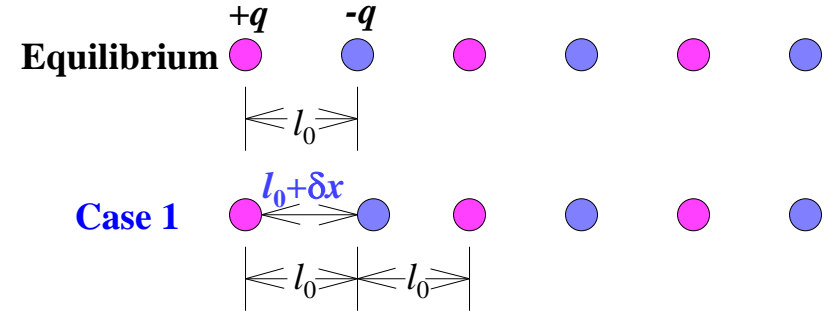
イオン分極の誘電率

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

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{q^2}{4lk}$$

ポテンシャルの曲率 k で誘電率は決定される。

1次元連成振動子



$$U(t) = \sum \frac{1}{2} \Lambda \{ (x_i(t) - x_{i-1}(t) - l_0) \}^2$$

$$F_j(t) = -\frac{dU}{dx_j} = -\Lambda(x_j - x_{j-1} - l_0) + \Lambda(x_{j+1} - x_j - l_0)$$

$$= \Lambda(x_{j-1}(t) + x_{j+1}(t) - 2x_j(t)) = m \frac{d^2}{dt^2} x_j(t)$$

$$x_i(t) - x_{0,i} = A_{0,i} e^{i\omega t}$$

$$\Rightarrow \Lambda(A_{0,j-1} - 2A_{0,j} + A_{0,j+1}) = -m\omega^2 A_{0,j}$$

$$\Lambda \begin{pmatrix} 2 & -1 & & & 0 \\ -1 & 2 & -1 & & \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ & & -1 & 2 & -1 \\ 0 & & & -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{0,1} \\ A_{0,2} \\ \vdots \\ A_{0,n-1} \\ A_{0,n} \end{pmatrix} = m\omega^2 \begin{pmatrix} A_{0,1} \\ A_{0,2} \\ \vdots \\ A_{0,n-1} \\ A_{0,n} \end{pmatrix}$$

ばね定数: **Dynamical Matrix**

固有値方程式 $\Rightarrow \omega_\alpha, (A_{0,i})_\alpha$

Dynamical Matrixの計算法

$$\text{DFT: } U(x_{i,\mu}) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

$$\text{DFT摂動理論 (DFPT): } \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle \text{ (Hellmann-Feynman定理)}$$

$$\text{直接計算する } F_{j,\nu}(x_{i,\mu}) = \frac{\partial U(x_{i,\mu})}{\partial x_{j,\nu}}$$

$$D_{i,\mu,j,\nu} = \frac{\partial F_{j,\nu}(x_{i',\mu'})}{\partial x_{i,\mu}} = \frac{\partial U(x_{i,\mu})}{\partial x_{j,\nu}}$$

=> 完全並列化はできないので、MPIプログラミングで並列化

Finite displacement method (差分法):

$$F_{j,\nu}(x_{i,\mu}) = \frac{U(x_{i,\mu}; x_{j,\nu+h}) - U(x_{i,\mu}; x_{j,\nu-h})}{2h}$$

$$D_{i,\mu,j,\nu} = \frac{F_{j,\nu}(x_{i',\mu'}; x_{i,\mu+h}) - F_{j,\nu}(x_{i',\mu'}; x_{i,\mu-h})}{2h}$$

異なる振動モード、振動パターン $(x_{i',\mu'}; x_{i,\mu} \pm h)$ は

母結晶の対称性を考慮することで最小化できる

変位パターンのPOSCARをつくる => 完全並列化可能

ALAMODE: MDを使ったDM成分の抽出

https://www.hpci-office.jp/materials/ws_material_170223_tadano.pdf

$$U(x_{i,\mu}) \sim U_0 + \frac{1}{2} \sum D^{(2)}_{i,\mu,i',\mu'} \delta x_{i,\mu} \delta x_{i',\mu'} \\ + \frac{1}{3!} \sum D^{(3)}_{i,\mu,i',\mu',i'',\mu''} \delta x_{i,\mu} \delta x_{i',\mu'} \delta x_{i'',\mu''} \\ + \frac{1}{4!} \sum D^{(4)}_{i,\mu,i',\mu',i'',\mu'',i''',\mu'''} \delta x_{i,\mu} \delta x_{i',\mu'} \delta x_{i'',\mu''} \delta x_{i''',\mu'''}$$

1. 分子動力学 (MD) 計算を行って、多くの $U(x_{i,\nu}), F_k(x_{i,\nu})$ を得る
2. これらの構造は**非対称性**なため、複数の $D^{(s)}$ 成分の情報を含む
3. $D^{(s)}$ を**最小二乗法**で決定する

$$\text{最小化: } S^{(2)} = \sum \left(\sum D^{(s)} \delta x_{i,\mu} \cdots \delta x_{i',\mu'} - F_{j,\nu}(x_{i,\mu}) \right)^2$$

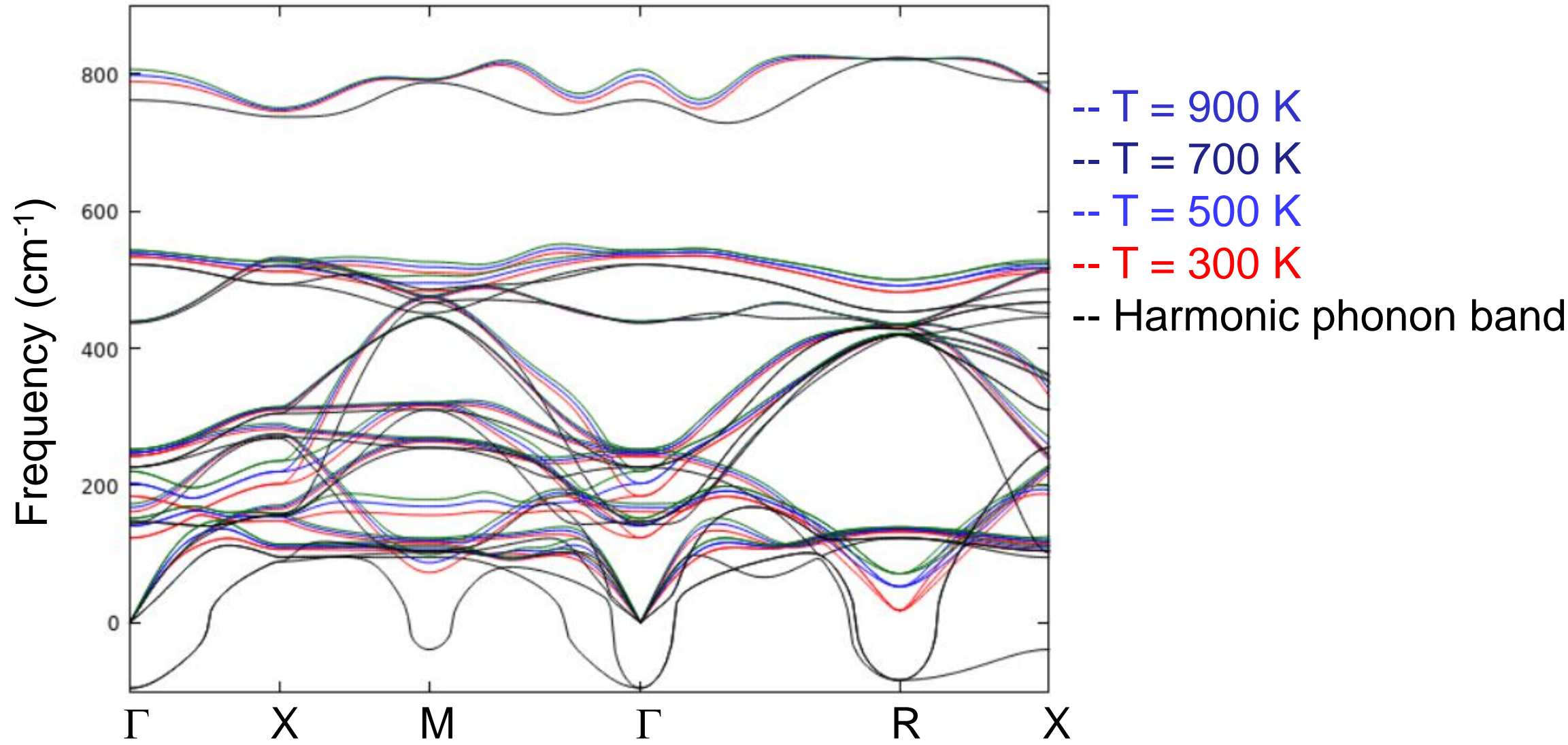
$D^{(i)}$ の数が多いので、**LASSO** (*least absolute shrinkage and selection operator*) **回帰により、**
貢献度の小さい $D^{(i)}$ を削減する

$$\text{最小化: } S^{(2)} + C \sum |D^{(s)}|$$

L2 norm L1 norm

フォノンバンドの温度依存性

SrTiO₃



誘電率 $\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2l} \sum_i \frac{q_i^2}{2\Lambda}$

高誘電体の多くでは、イオンの形式電荷 q_i を使った計算値は、
誘電率 ε を過小評価する

イオン変位に伴い、イオン間で生じる電荷移動が付加的な電気分極を作る

⇒ イオン変位から逆算して ε を再現するようにイオン電荷を決める:

1. イオンを $\Delta u_{k,j}$ 変位させ、分極変化 ΔP_i を計算: Berry位相

2. $\Delta P_i = \frac{e}{V} \sum Z^*_{k,ij} \Delta u_{k,j}$ $Z^*_{k,ij} = \frac{V}{e} \frac{\partial \Delta P_i}{\partial \Delta u_{k,j}}$: Born有効電荷

k: イオンの番号 i, j: kイオンの変位方向 (x, y, z)

表A2e-3 誘電率とBorn有効電荷

上江洲由晃 緒、強誘電体 (内田老鶴園)

ABO_3	Z_A^*	Z_B^*	$Z_{O(1)}^*$	$Z_{O(2)}^*$
Formal charge	+2	+4	-2	-2
CaTiO ₃	2.58	7.08	-5.65	-2
SrTiO ₃	2.56	7.26	-5.73	-2.15
	2.54	7.12	-5.66	-2.00
	2.55	7.56	-5.92	-2.12
BaTiO ₃	2.77	7.25	-5.71	-2.15
	2.75	7.16	-5.69	-2.11
	2.61	5.88	-4.43	-2.03
BaZrO ₃	2.73	6.03	-4.74	-2.01
PbTiO ₃	3.90	7.06	-5.83	-2.56
PbZrO ₃	3.92	5.85	-4.81	-2.48

ペロブスカイト型誘電体: B や $O(1)$ は非常に大きなBorn有効電荷をもつ:

$B - O(1)$ 間の共有結合により、イオン変位に伴う電荷移送による分極効果

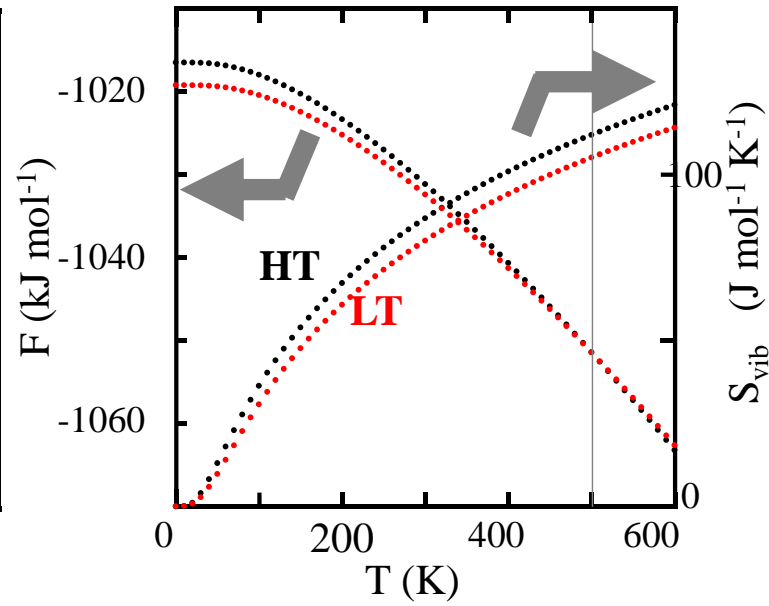
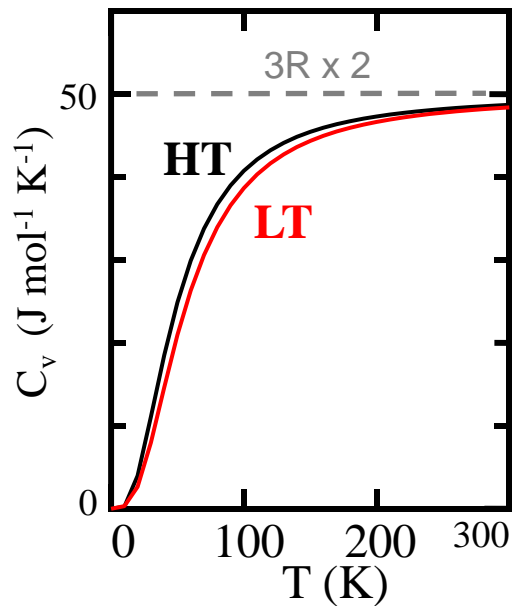
有限温度計算: フォノンと自由エネルギー

YCuの高温相 (HT) と低温相 (LT)

溝口他, Inorg. Chem. 58, 11819 (2019)

調和近似: $F(V, T) =$

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



非調和フォノン計算

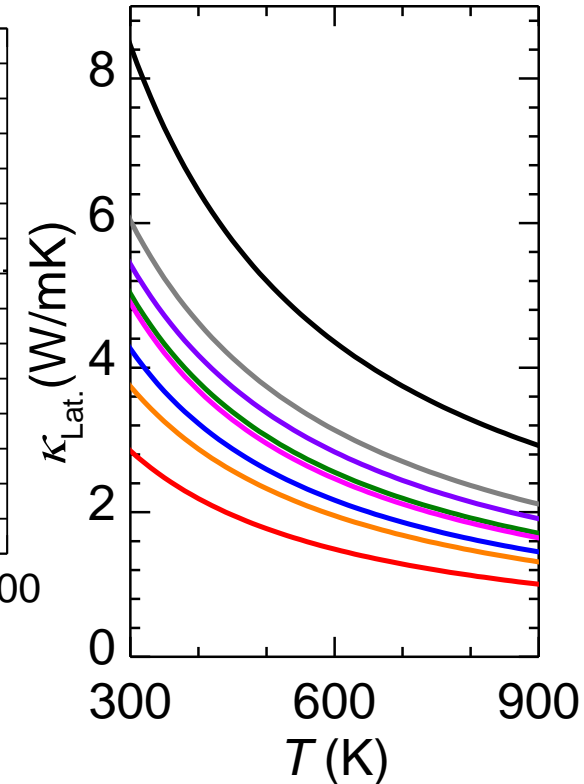
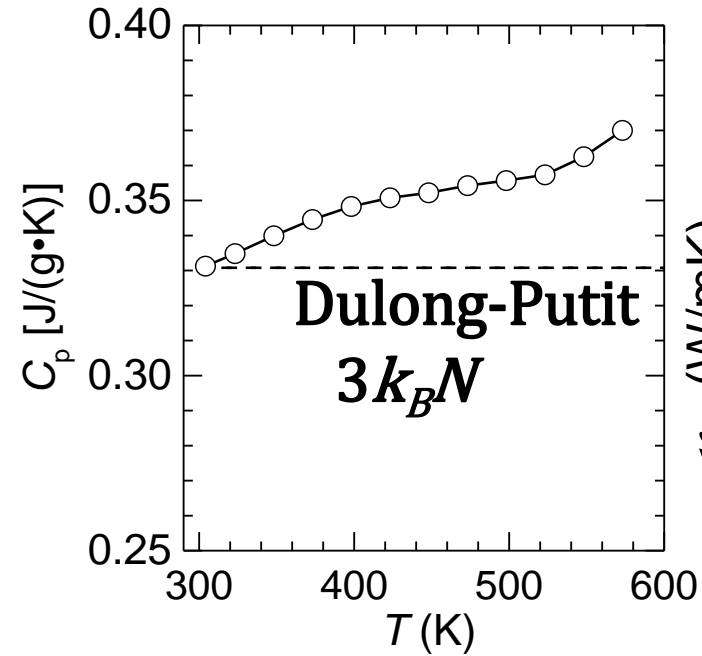
NIMS 只野先生と共同研究 (ALAMODE)

SnS

AB:X

高温物性:
過剰比熱

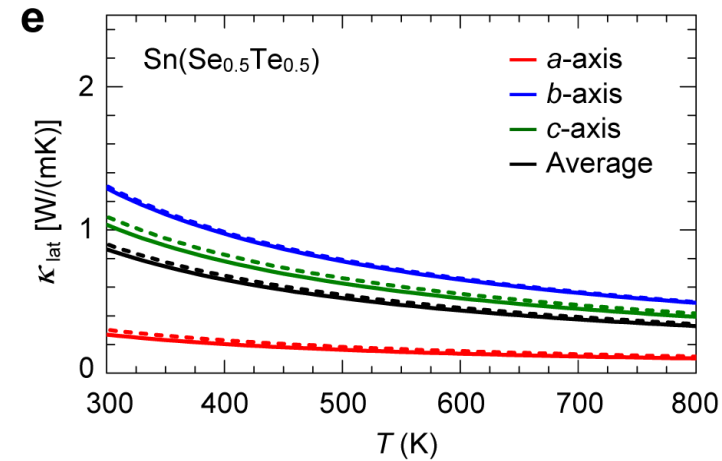
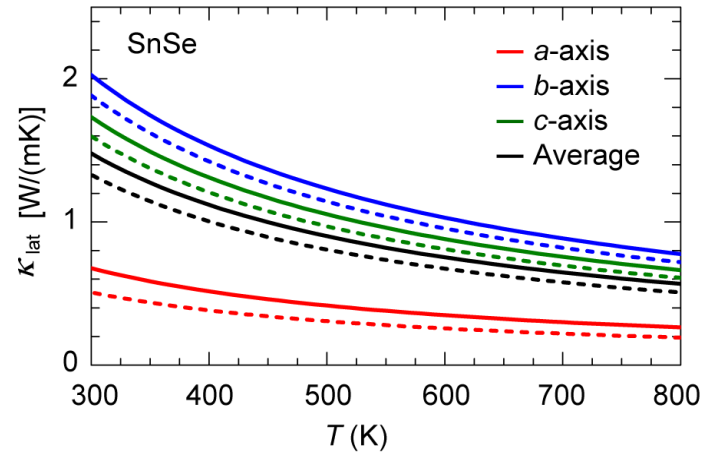
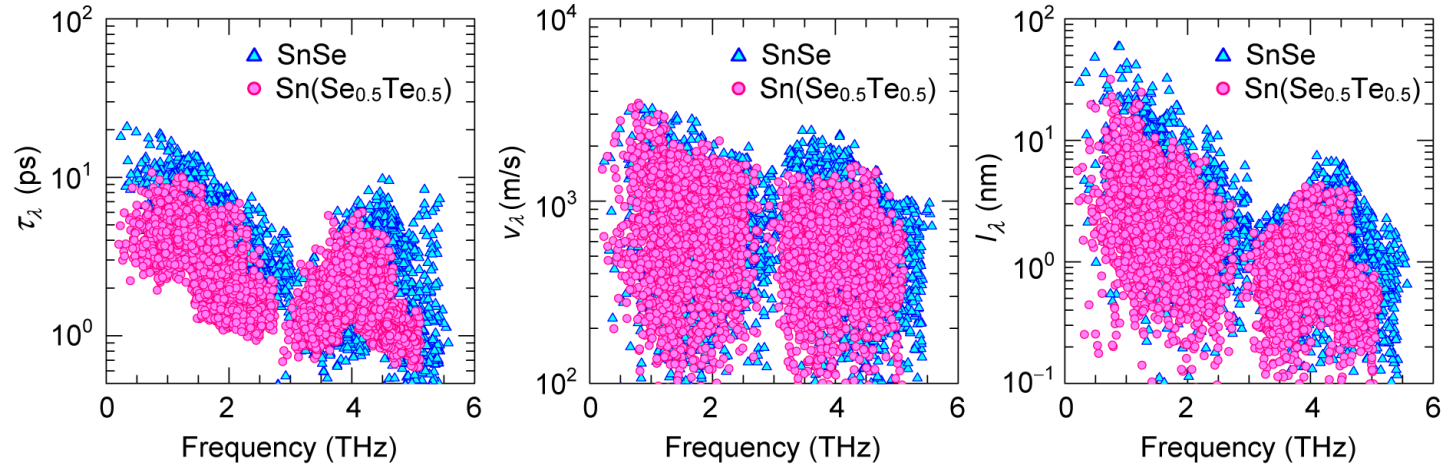
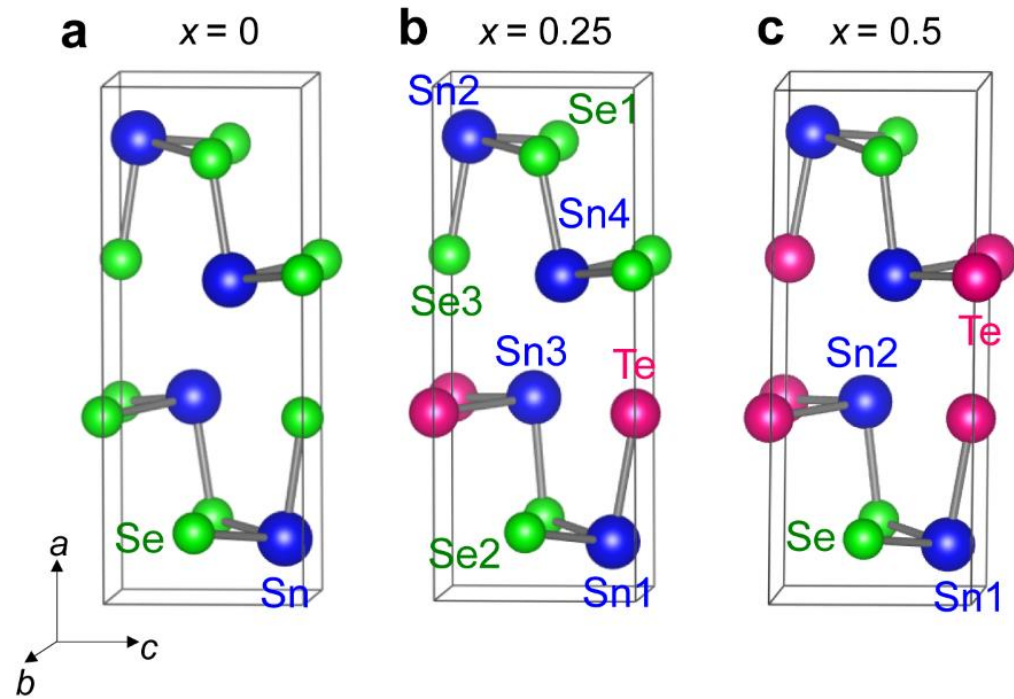
熱伝導度:
強い配置依存性



付録2L 熱伝導: フォノン-フォノン散乱: 非調和フォノン計算

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

非平衡 TeドーピングSnSe



Blochの定理: 波数空間 (逆空間) の周期性

$$\phi_k(x) = \sum_{j=0}^{N-1} \varphi(x - x_j) \exp(ikx_j)$$

$$x_j = ja \quad a: \text{格子定数} \quad j: 0 \sim N-1 \text{の整数}$$

$G = \frac{2\pi}{a}$ の整数 n 倍分、 k を並進移動

$$\phi_{k+\frac{2\pi}{a}n}(x) = \sum \varphi(x - x_j) \exp\left(i\left(k + \frac{2\pi}{a}n\right)x_j\right)$$

$x_j = ja$ から、

$$\begin{aligned} \phi_{k+\frac{2\pi}{a}n}(x) &= \sum \varphi(x - x_j) \exp\left(i\left(kx_j + \frac{2\pi}{a}anj\right)\right) \\ &= \sum \varphi(x - x_j) \exp(kx_j) = \phi_k(x) \end{aligned}$$

Bloch関数、 $E(k)$ は $G = \frac{2\pi}{a}$ の周期をもつ: $G = \frac{2\pi}{a}$ 逆格子の格子定数

バンド計算の方程式

Schrödinger方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\varphi_{kl}(\mathbf{r}) = E\varphi_{kl}(\mathbf{r})$$

Blochの定理

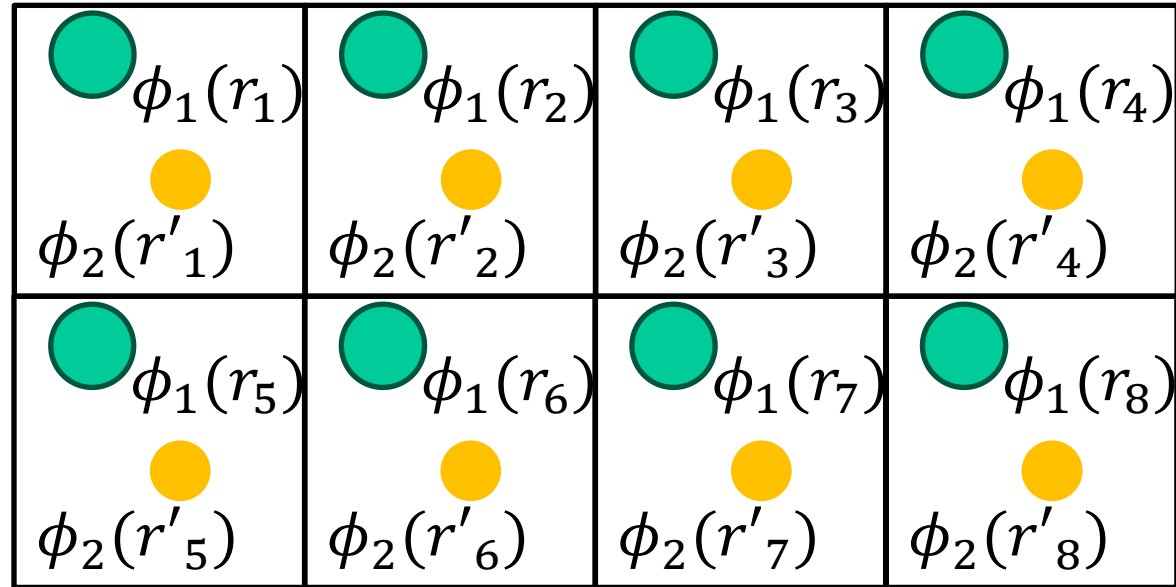
$$\varphi_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \underline{u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \quad \text{結晶格子の周期をもつ関数}$$

$$= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \underline{\sum_j c_{\mathbf{k}j} u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)} \quad \text{原子の波動関数 (基底関数)}$$

結晶格子の周期をもつ関数

$$\sum_j \left(\frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla + \hbar\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right) c_{\mathbf{k}j} u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = E \sum_j c_{\mathbf{k}j} u_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})$$

単位格子に複数原子を含む場合



1. 単位格子内で線形結合を作る $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=\text{unit cell}} c_{\mathbf{k}j} \phi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$
2. 結晶軌道を作る $\varphi_{\mathbf{k}l}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$
3. k を変えながら $c_{\mathbf{k}j}$ を計算する (Roothaan-Hall方程式など)

$$\sum_j \left(\frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla + \hbar\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r}) \right) c_{\mathbf{k}j} \phi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = E \sum_j c_{\mathbf{k}j} \phi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})$$

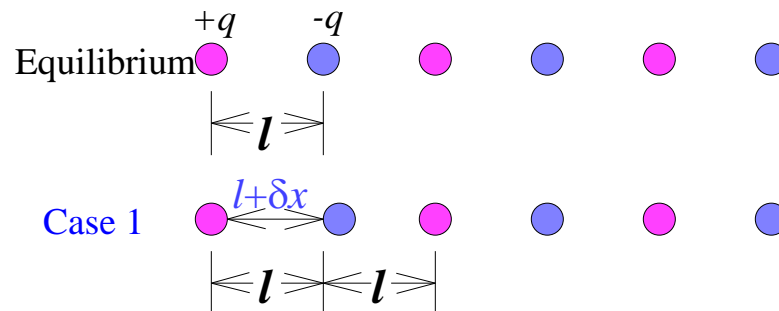
内 容

- | | |
|--|----------------------|
| 1. 密度汎関数理論 | 3章 |
| 2. (バンド構造図の読み方)
有効質量 | 6~8章
8章 |
| 3. 状態密度
波動関数の可視化 | 9章
10章 |
| 4. 輸送特性 | |
| 5. バンドギャップのでき方
バンドギャップ問題(密度汎関数)
汎関数の選択 | 付録3a
11章
12章 |
| 6. 光学スペクトル | 13章 |
| 7. 全エネルギー
凝集エネルギー・生成エネルギー
物性(弾性定数)
安定構造(構造緩和) | 14章
15章
15~16章 |
| 8. 誘電率 | |
| 9. その他(付録) | |

一次元のイオン結晶の誘電率

イオン分極率

印加電場で誘起されたイオンの変位が作り出す電気分極密度



イオン変位の見積もり

外場が無く、イオンが平衡位置にいる時の全エネルギー

$$U_0 = \sum U_{ij}(r_{ij}) = \sum \frac{1}{2} k (x_i - x_{i-1} - l)^2$$

x_i : i番目の原子の変位を部分座標で表す

外部電場 E によって電荷を持つイオンが変位したならば、系の全エネルギーは

$$U = \sum \frac{1}{2} k \{(x_i - x_{i-1} - l)\}^2 - \sum q_i x_i E$$

平衡条件

$$\frac{\partial U}{\partial x_j} = 0 = k(x_j - x_{j-1} - l) - k(x_{j+1} - x_j - l) - q_j E = 2k\delta x_j - q_j E$$

$$x_i \text{ を決定 } \delta x_j = \frac{q_j}{2k} E$$

イオン結晶の誘電率

イオンの変位 δx_j

イオンの変位を分極密度 P に変換する

$$\delta x_j = \frac{q}{2k} E \quad \longrightarrow \quad P = \frac{\sum q_j \delta x_j}{2l} = \frac{q^2}{4lk} E$$

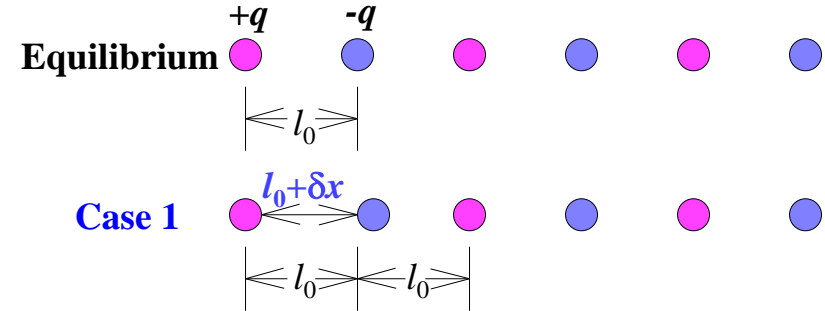
イオン分極の誘電率

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

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{q^2}{4lk}$$

ポテンシャルの曲率 k で誘電率は決定される。

1次元連成振動子



$$U(t) = \sum \frac{1}{2} \Lambda \{ (x_i(t) - x_{i-1}(t) - l_0) \}^2$$

$$F_j(t) = -\frac{dU}{dx_j} = -\Lambda(x_j - x_{j-1} - l_0) + \Lambda(x_{j+1} - x_j - l_0)$$

$$= \Lambda(x_{j-1}(t) + x_{j+1}(t) - 2x_j(t)) = m \frac{d^2}{dt^2} x_j(t)$$

$$x_i(t) - x_{0,i} = A_{0,i} e^{i\omega t}$$

$$\Rightarrow \Lambda(A_{0,j-1} - 2A_{0,j} + A_{0,j+1}) = -m\omega^2 A_{0,j}$$

$$\Lambda \begin{pmatrix} 2 & -1 & & & 0 \\ -1 & 2 & -1 & & \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ & & -1 & 2 & -1 \\ 0 & & & -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{0,1} \\ A_{0,2} \\ \vdots \\ A_{0,n-1} \\ A_{0,n} \end{pmatrix} = m\omega^2 \begin{pmatrix} A_{0,1} \\ A_{0,2} \\ \vdots \\ A_{0,n-1} \\ A_{0,n} \end{pmatrix}$$

ばね定数: **Dynamical Matrix**

固有値方程式 $\Rightarrow \omega_\alpha, (A_{0,i})_\alpha$

Dynamical Matrixの計算法

$$\text{DFT: } U(x_{i,\mu}) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

$$\text{DFT摂動理論 (DFPT): } \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{dH(\lambda)}{d\lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle \text{ (Hellmann-Feynman定理)}$$

$$\text{直接計算する } F_{j,\nu}(x_{i,\mu}) = \frac{\partial U(x_{i,\mu})}{\partial x_{j,\nu}}$$

$$D_{i,\mu,j,\nu} = \frac{\partial F_{j,\nu}(x_{i',\mu'})}{\partial x_{i,\mu}} = \frac{\partial U(x_{i,\mu})}{\partial x_{j,\nu}}$$

=> 完全並列化はできないので、MPIプログラミングで並列化

Finite displacement method (差分法):

$$F_{j,\nu}(x_{i,\mu}) = \frac{U(x_{i,\mu}; x_{j,\nu+h}) - U(x_{i,\mu}; x_{j,\nu-h})}{2h}$$

$$D_{i,\mu,j,\nu} = \frac{F_{j,\nu}(x_{i',\mu'}; x_{i,\mu+h}) - F_{j,\nu}(x_{i',\mu'}; x_{i,\mu-h})}{2h}$$

異なる振動モード、振動パターン $(x_{i',\mu'}; x_{i,\mu} \pm h)$ は

母結晶の対称性を考慮することで最小化できる

変位パターンのPOSCARをつくる => 完全並列化可能

ALAMODE: MDを使ったDM成分の抽出

https://www.hpci-office.jp/materials/ws_material_170223_tadano.pdf

$$U(x_{i,\mu}) \sim U_0 + \frac{1}{2} \sum D^{(2)}_{i,\mu,i',\mu'} \delta x_{i,\mu} \delta x_{i',\mu'} \\ + \frac{1}{3!} \sum D^{(3)}_{i,\mu,i',\mu',i'',\mu''} \delta x_{i,\mu} \delta x_{i',\mu'} \delta x_{i'',\mu''} \\ + \frac{1}{4!} \sum D^{(4)}_{i,\mu,i',\mu',i'',\mu'',i''',\mu'''} \delta x_{i,\mu} \delta x_{i',\mu'} \delta x_{i'',\mu''} \delta x_{i''',\mu'''}$$

1. 分子動力学 (MD) 計算を行って、多くの $U(x_{i,\nu}), F_k(x_{i,\nu})$ を得る
2. これらの構造は**非対称性**なため、複数の $D^{(s)}$ 成分の情報を含む
3. $D^{(s)}$ を**最小二乗法**で決定する

$$\text{最小化: } S^{(2)} = \sum \left(\sum D^{(s)} \delta x_{i,\mu} \cdots \delta x_{i',\mu'} - F_{j,\nu}(x_{i,\mu}) \right)^2$$

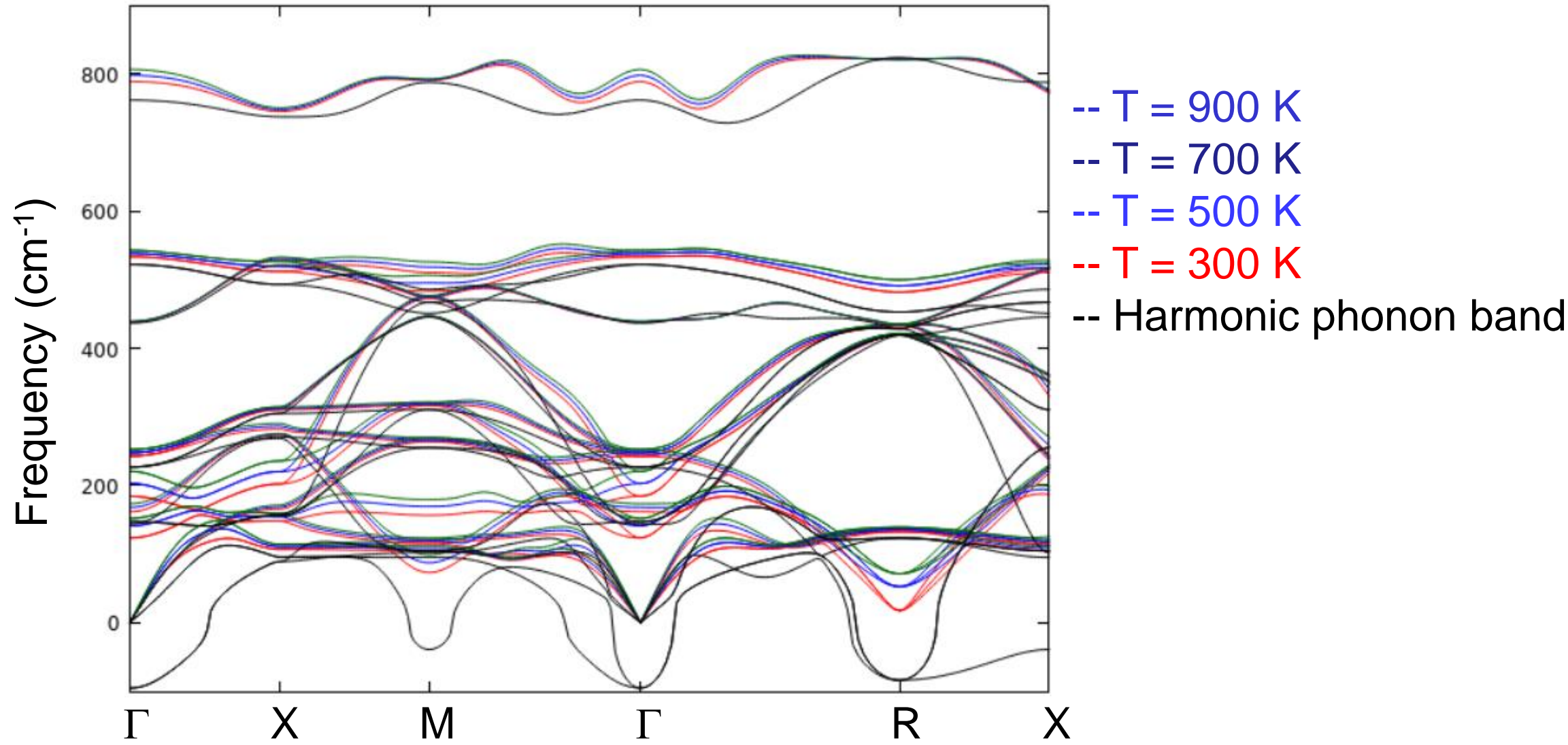
$D^{(i)}$ の数が多いので、**LASSO** (*least absolute shrinkage and selection operator*) **回帰により、**
貢献度の小さい $D^{(i)}$ を削減する

$$\text{最小化: } S^{(2)} + C \sum |D^{(s)}|$$

L2 norm L1 norm

フォノンバンドの温度依存性

SrTiO₃



Born有効電荷

誘電率 $\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2l} \sum_i \frac{q_i^2}{2\Lambda}$

高誘電体の多くでは、イオンの形式電荷 q_i を使った計算値は、
誘電率 ε を過小評価する

イオン変位に伴い、イオン間で生じる電荷移動が付加的な電気分極を作る

⇒ イオン変位から逆算して ε を再現するようにイオン電荷を決める:

1. イオンを $\Delta u_{k,j}$ 変位させ、分極変化 ΔP_i を計算: Berry位相

2. $\Delta P_i = \frac{e}{V} \sum Z^*_{k,ij} \Delta u_{k,j}$ $Z^*_{k,ij} = \frac{V}{e} \frac{\partial \Delta P_i}{\partial \Delta u_{k,j}}$: Born有効電荷

k: イオンの番号 i, j: kイオンの変位方向 (x, y, z)

表A2e-3 誘電率とBorn有効電荷

上江洲由晃 緒、強誘電体 (内田老鶴圃)

ABO_3	Z_A^*	Z_B^*	$Z_{O(1)}^*$	$Z_{O(2)}^*$
Formal charge	+2	+4	-2	-2
CaTiO ₃	2.58	7.08	-5.65	-2
SrTiO ₃	2.56	7.26	-5.73	-2.15
	2.54	7.12	-5.66	-2.00
	2.55	7.56	-5.92	-2.12
BaTiO ₃	2.77	7.25	-5.71	-2.15
	2.75	7.16	-5.69	-2.11
	2.61	5.88	-4.43	-2.03
BaZrO ₃	2.73	6.03	-4.74	-2.01
PbTiO ₃	3.90	7.06	-5.83	-2.56
PbZrO ₃	3.92	5.85	-4.81	-2.48

ペロブスカイト型誘電体: B や $O(1)$ は非常に大きなBorn有効電荷をもつ:

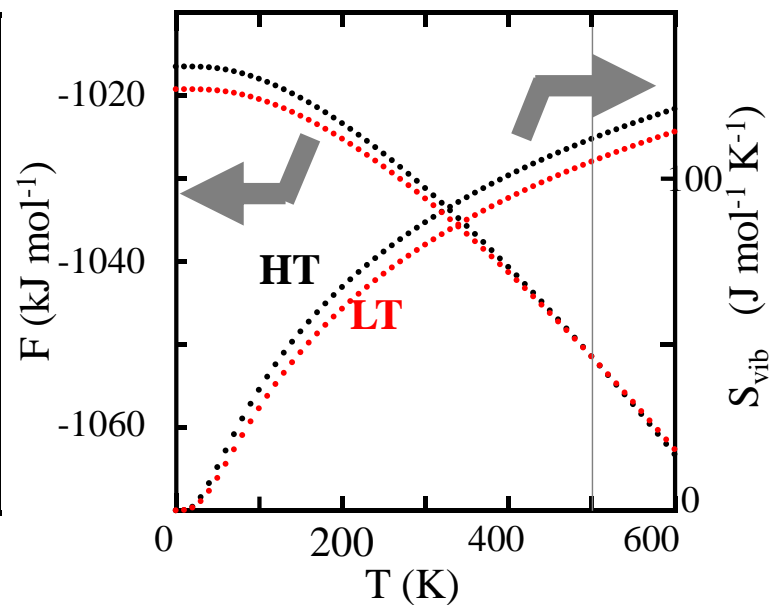
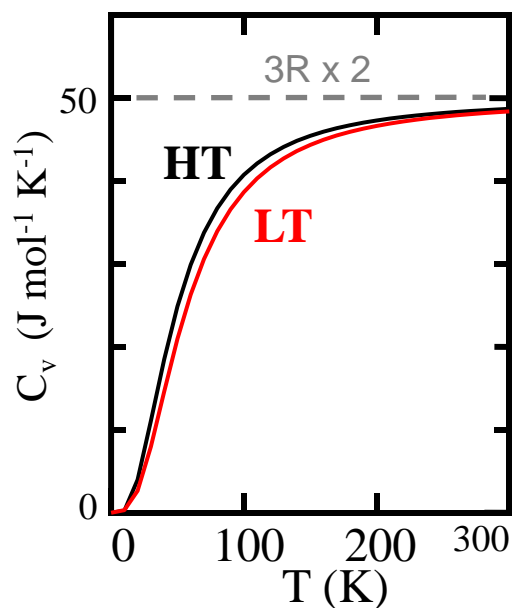
$B - O(1)$ 間の共有結合により、イオン変位に伴う電荷移送による分極効果

YCuの高温相 (HT) と低温相 (LT)

溝口他, Inorg. Chem. 58, 11819 (2019)

調和近似: $F(V, T) =$

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



非調和フォノン計算

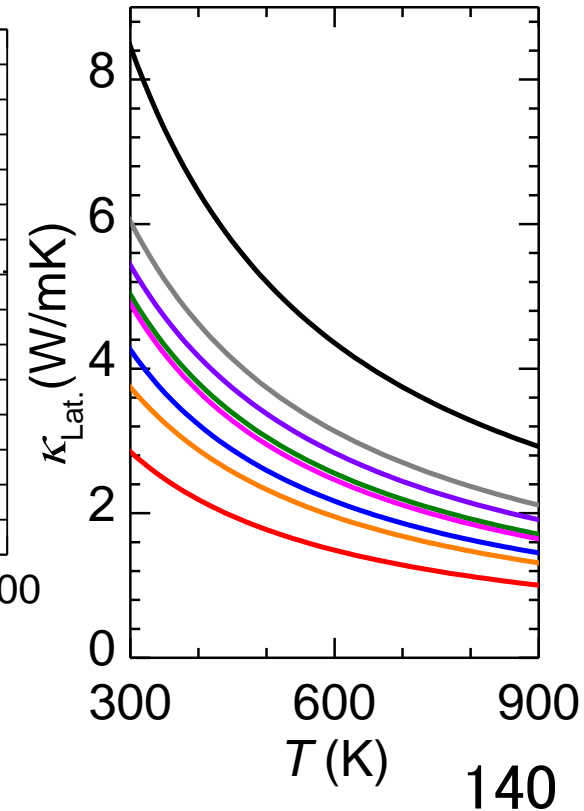
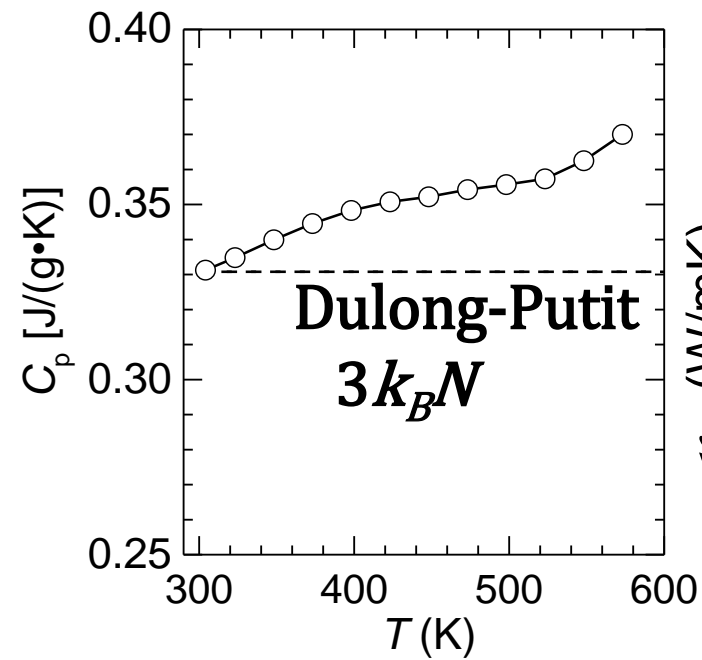
NIMS 只野先生と共同研究 (ALAMODE)

SnS

AB:X

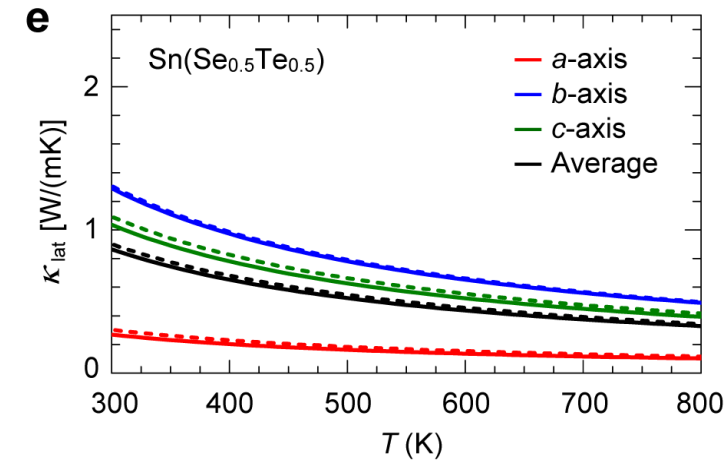
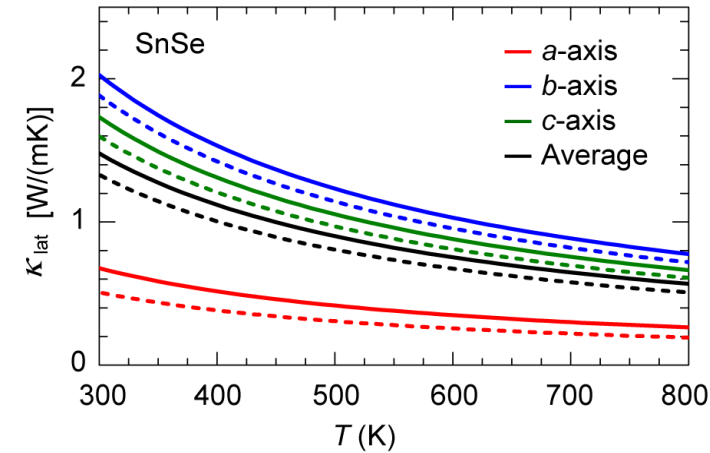
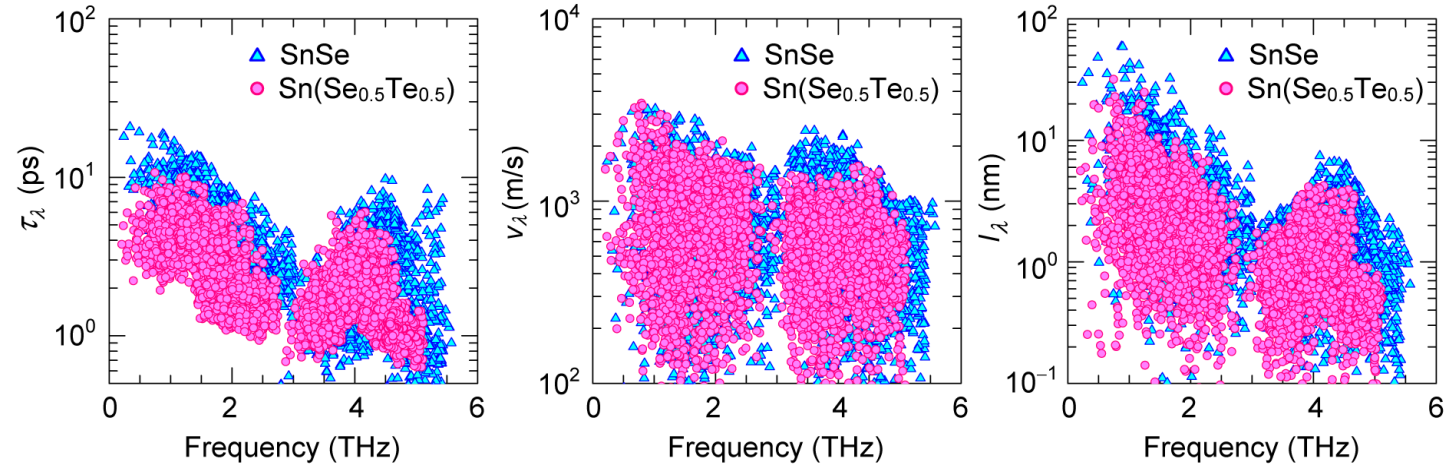
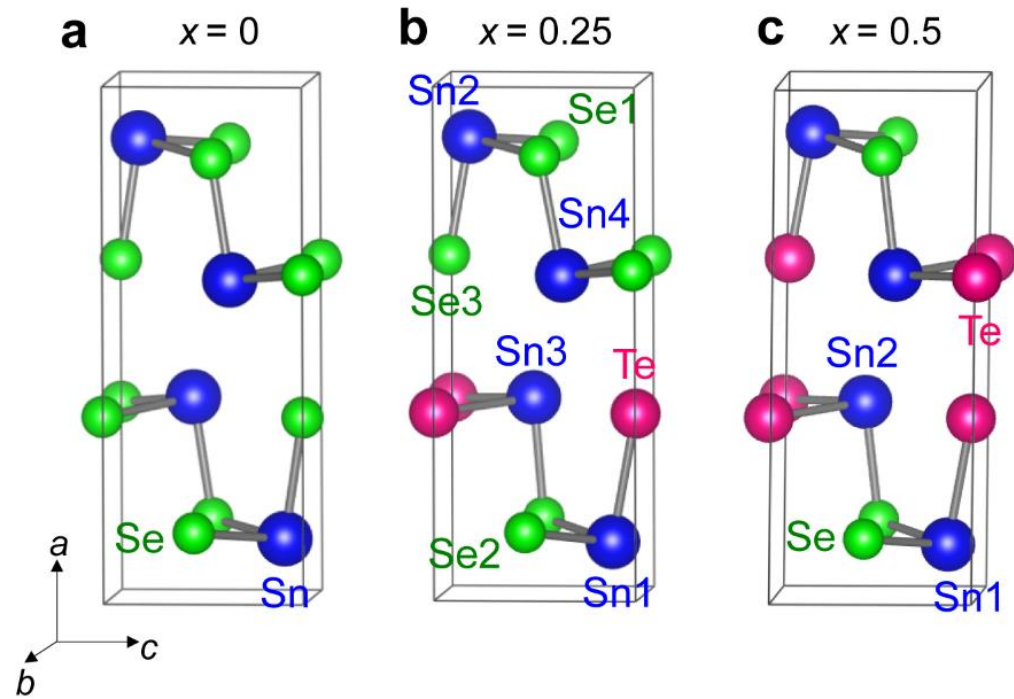
高温物性:
過剰比熱

熱伝導度:
強い配置依存性



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

非平衡 TeドーピングSnSe



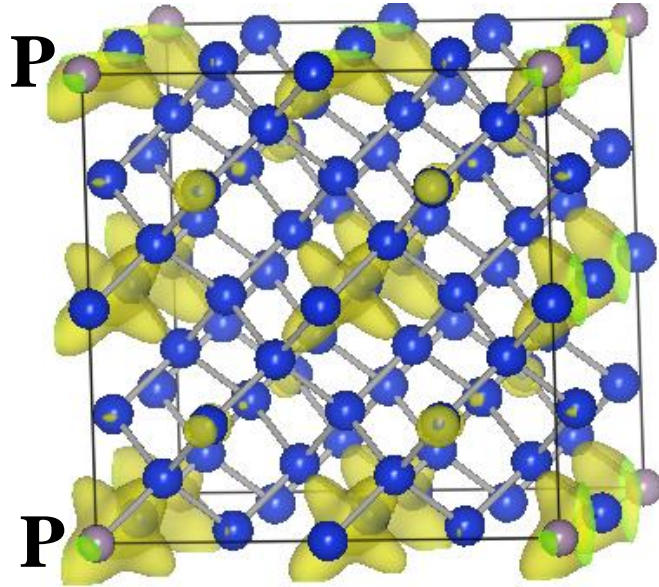
内 容

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

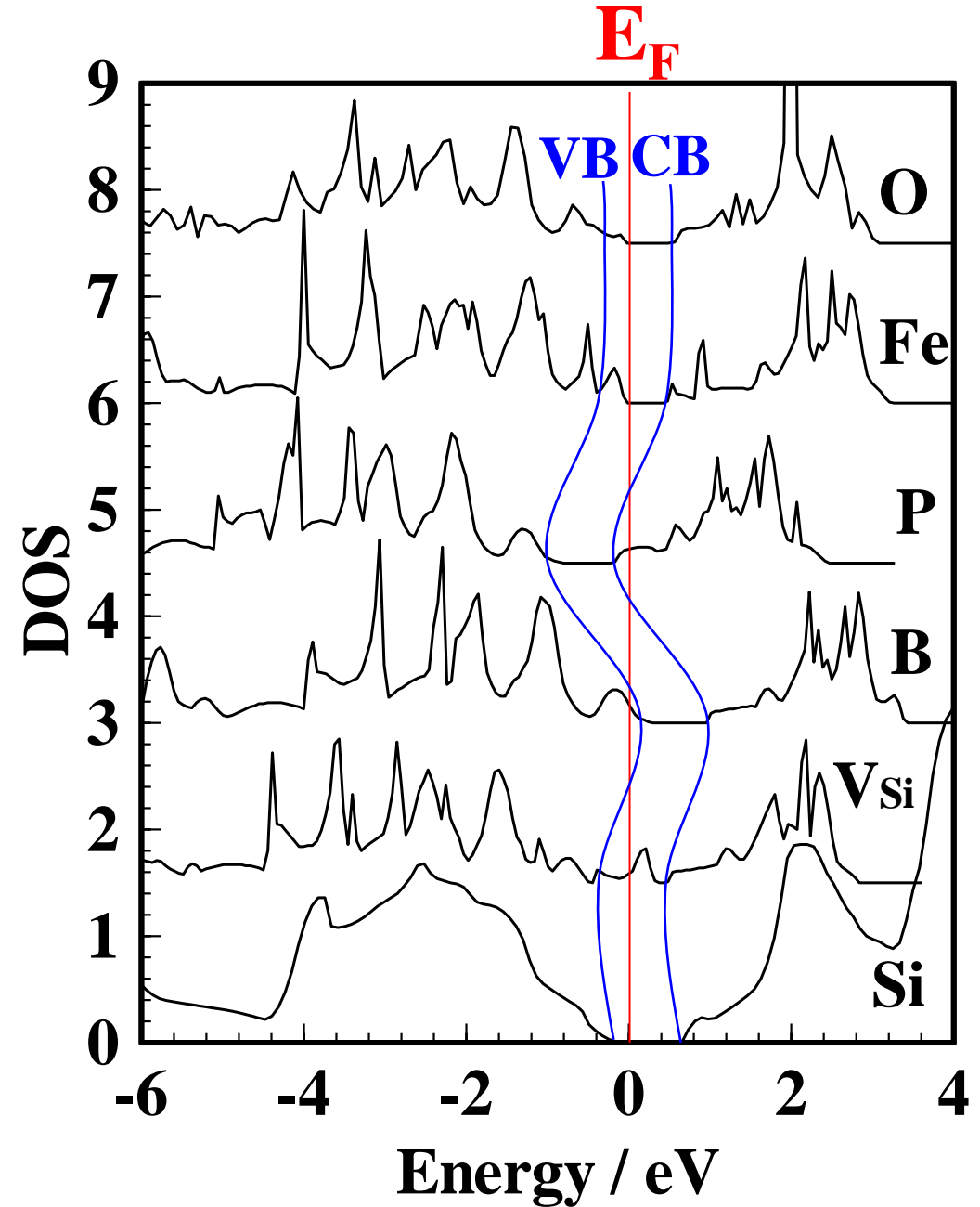
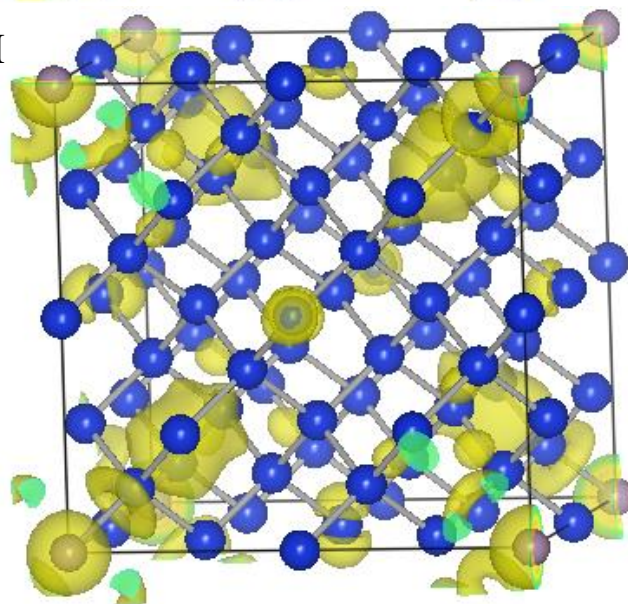
ドーピングの計算: Si:P

VASP, PBE

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



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



欠陥計算の問題

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

どうするか

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

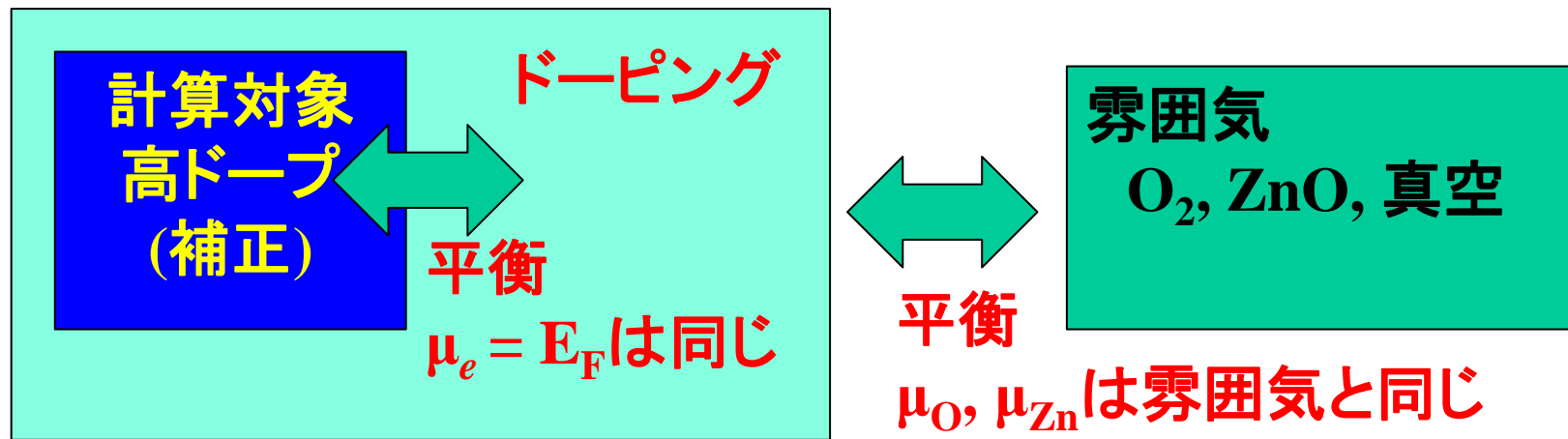
付録4a 欠陥計算の問題

透明導電体のキャリア濃度

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

半導体のキャリア濃度

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



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

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

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

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

安定性と自由エネルギー

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

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

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

化学ポテンシャルの拘束条件:

自由に変えられる化学ポテンシャル = 構成元素数 - 1

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

相安定性: 化学ポテンシャル

粒子 a の化学ポテンシャルの定義:

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

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

その他の関係式

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

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

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

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

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

化学的相安定性: SrTiN₂を例に

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

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

$\mu_e = \mu_e^0 + \Delta\mu_e$: 元素 e の化学ポテンシャル (μ_e^0 は単体の化学ポテンシャル)
 化学ポテンシャルは合成条件におけるパラメータ: 計算結果は μ_e に関するマップになる

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

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

2. 異相として単体が析出しない条件

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

3. 他の異相が出現しない条件:

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

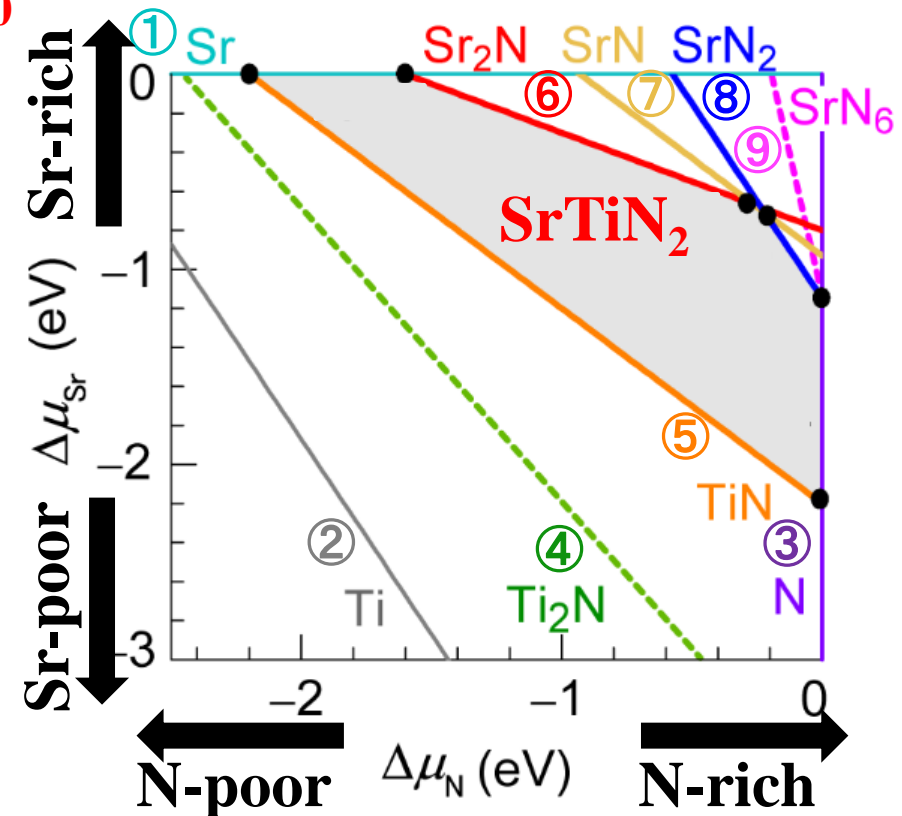
$$\Delta\mu_{Ti} + \Delta\mu_N < \Delta H_{TiN} \text{ ⑤}$$

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

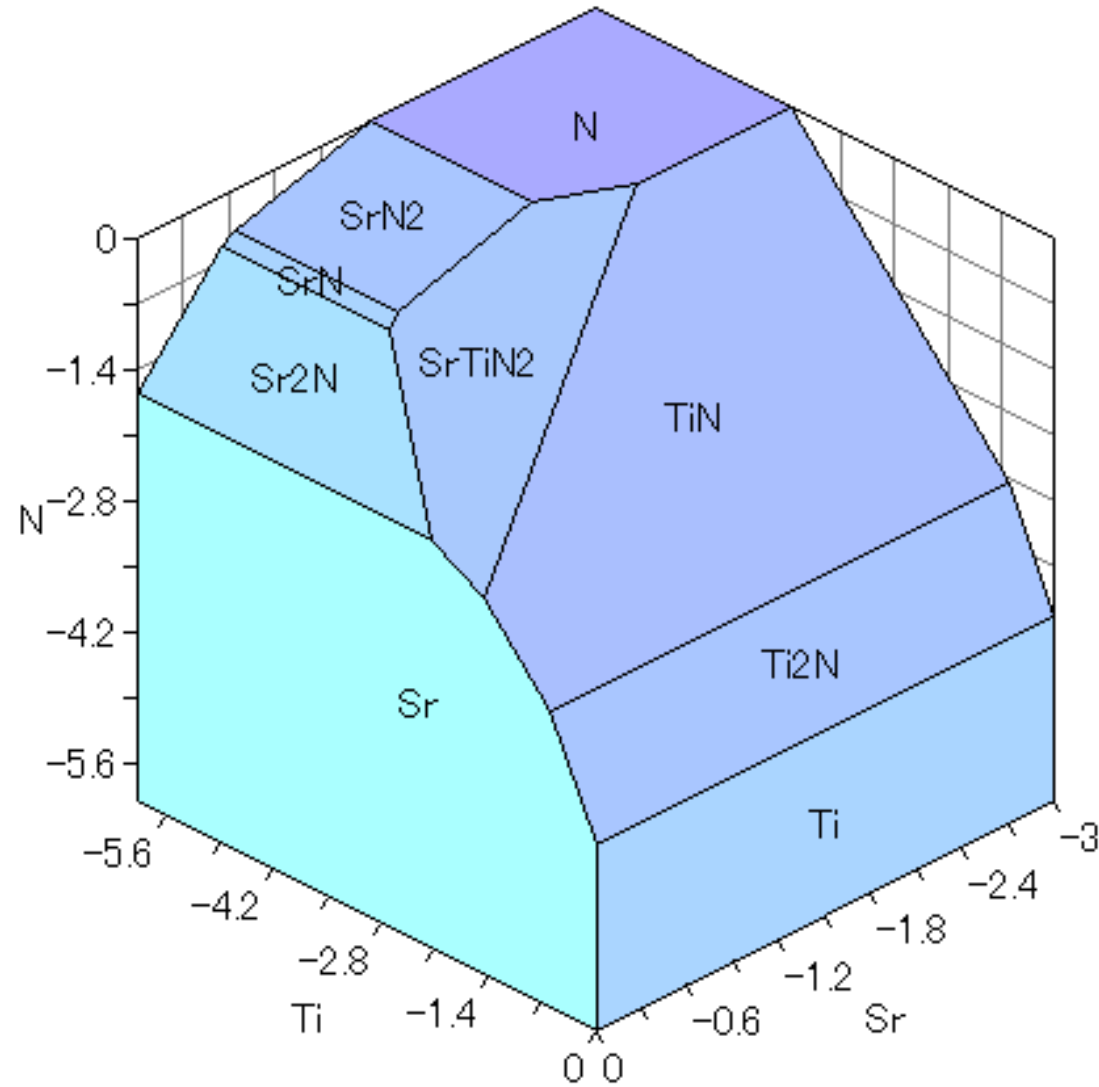
$$\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_N < \Delta H_{SrN} \text{ ⑦}$$

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

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



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



Point Aにおける欠陥生成エネルギー

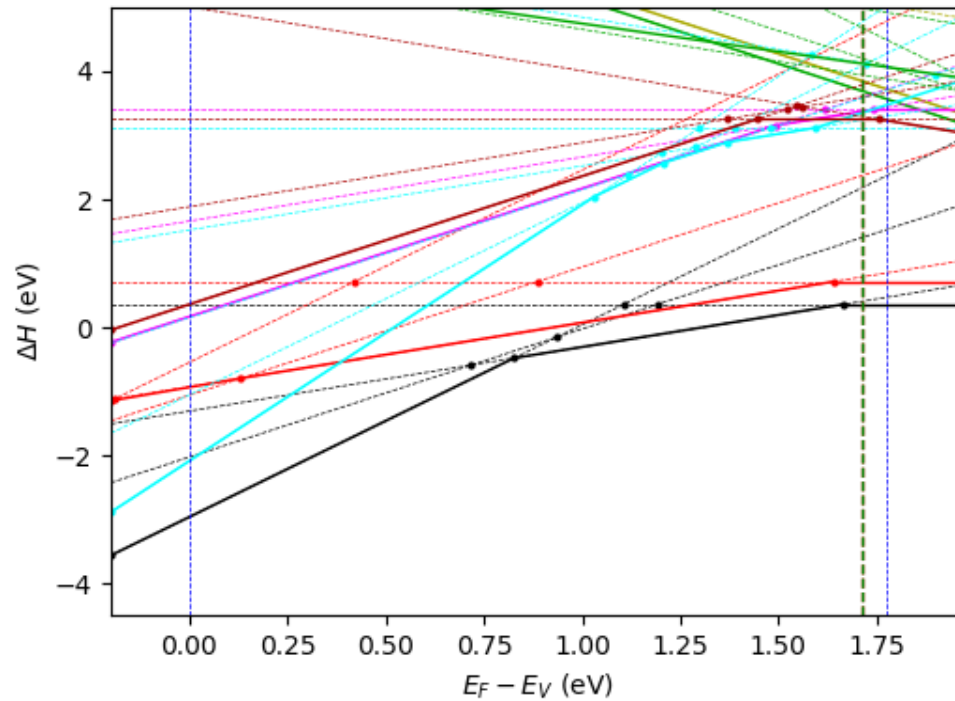
vasp_defect.py

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

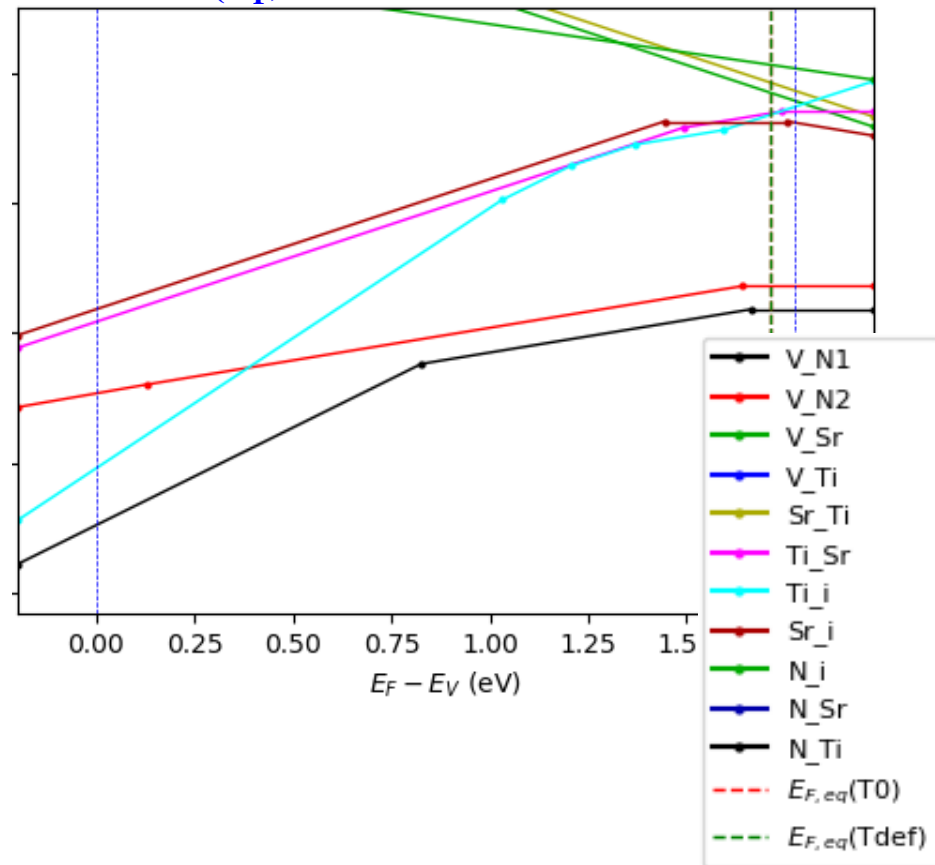
Tdef: 欠陥凍結温度

T0: 欠陥濃度計算温度

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



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



Point Aにおける欠陥生成エネルギー

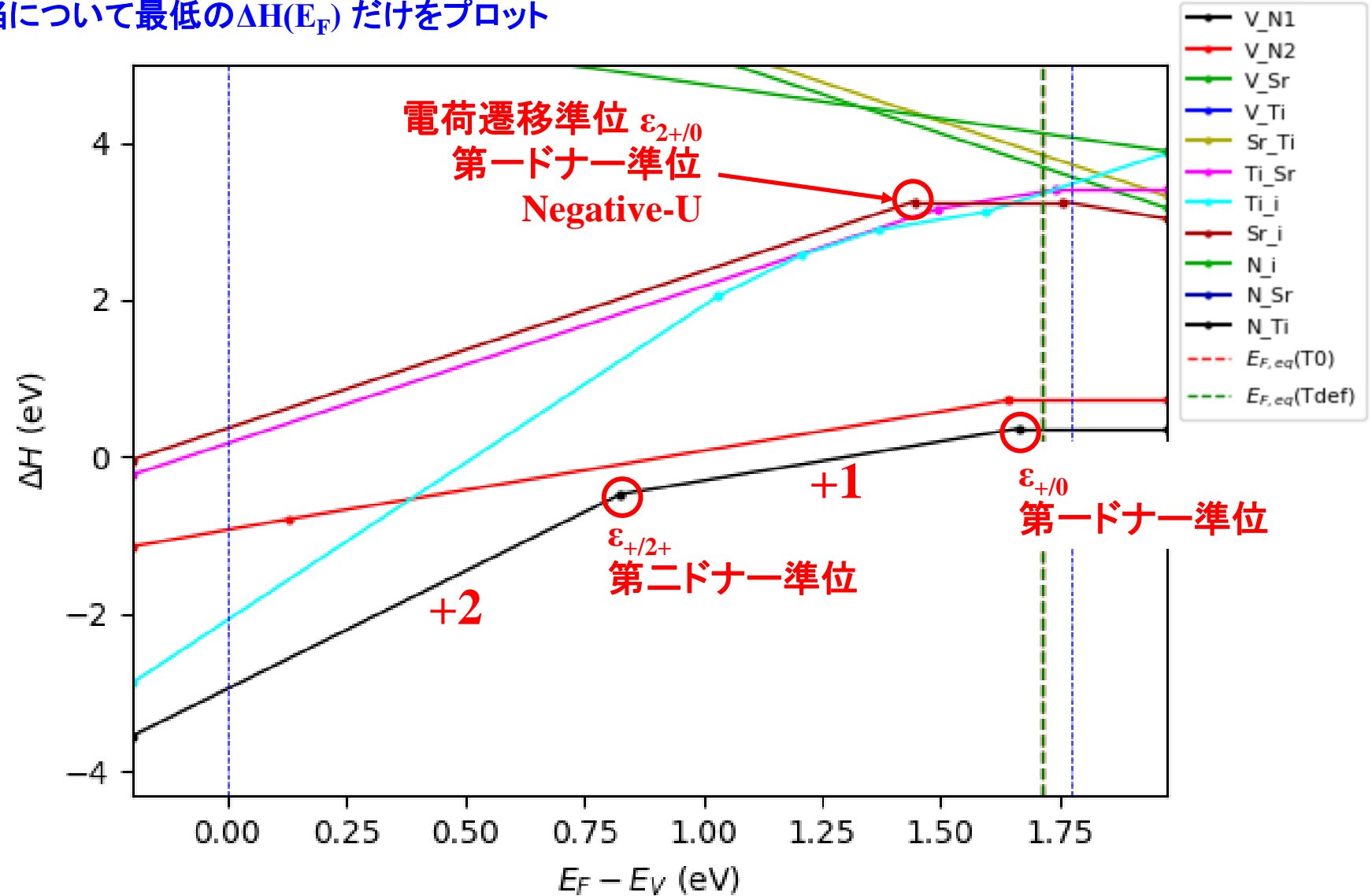
$E_{F,eq}$: 1.71 eV($T_{def}=300.0$ K) 1.71 eV($T_0=300.0$ K)

T_{def} : 欠陥凍結温度

T_0 : 欠陥濃度計算温度

python vasp_defect.py EF min

各欠陥について最低の $\Delta H(E_F)$ だけをプロット



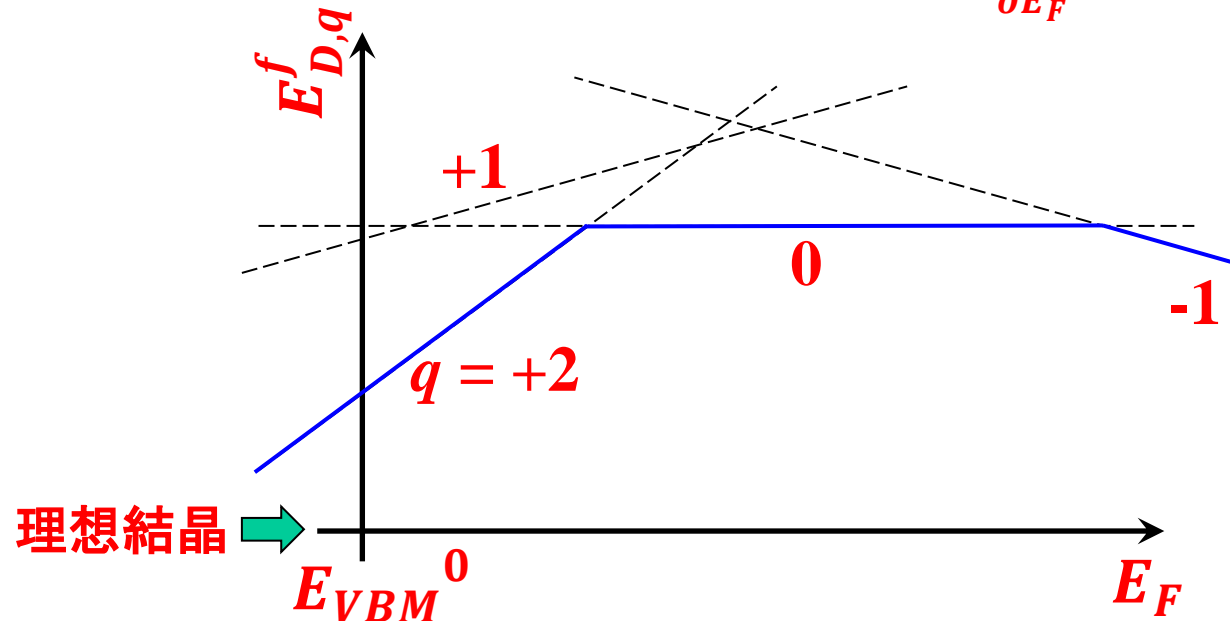
$E^f_{D,q}(E_F)$ 図の読み方

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

q : 欠陥の正味電荷 (理想結晶で存在していたイオン価数との相対価数)
e.g., H⁻ at O²⁻ site: $q = +1$, H_O⁺

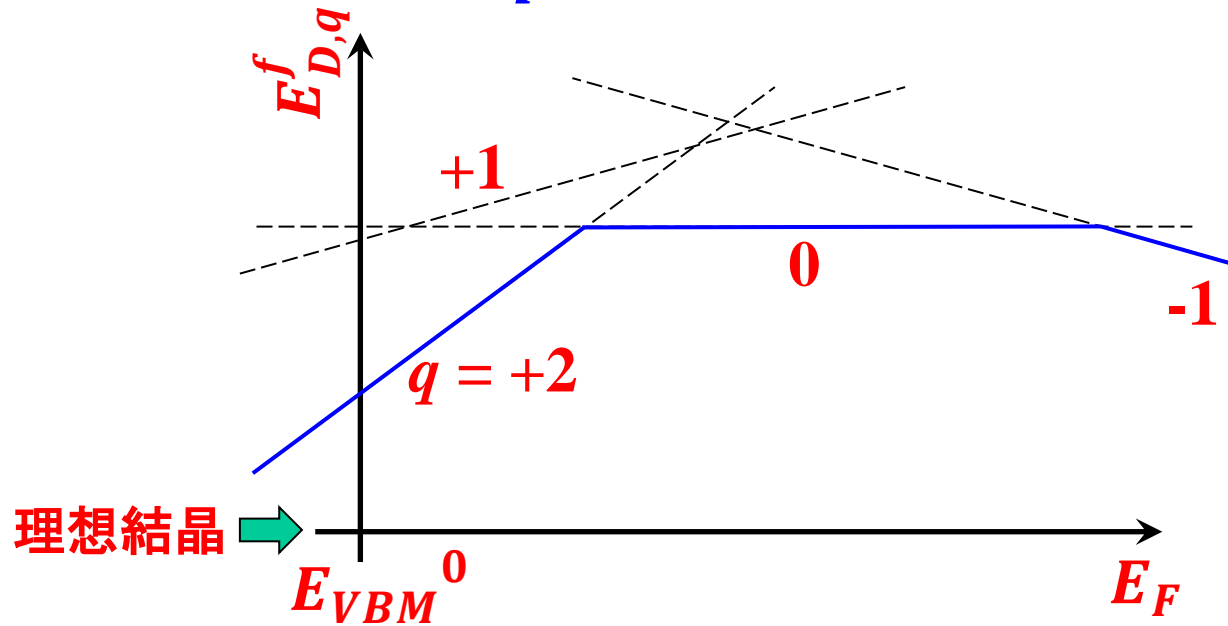
E_{VBM}^0 (理想結晶の E_{VBM}) を原点にとる

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



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

$E_{D,q}^f(E_F)$: 欠陥濃度



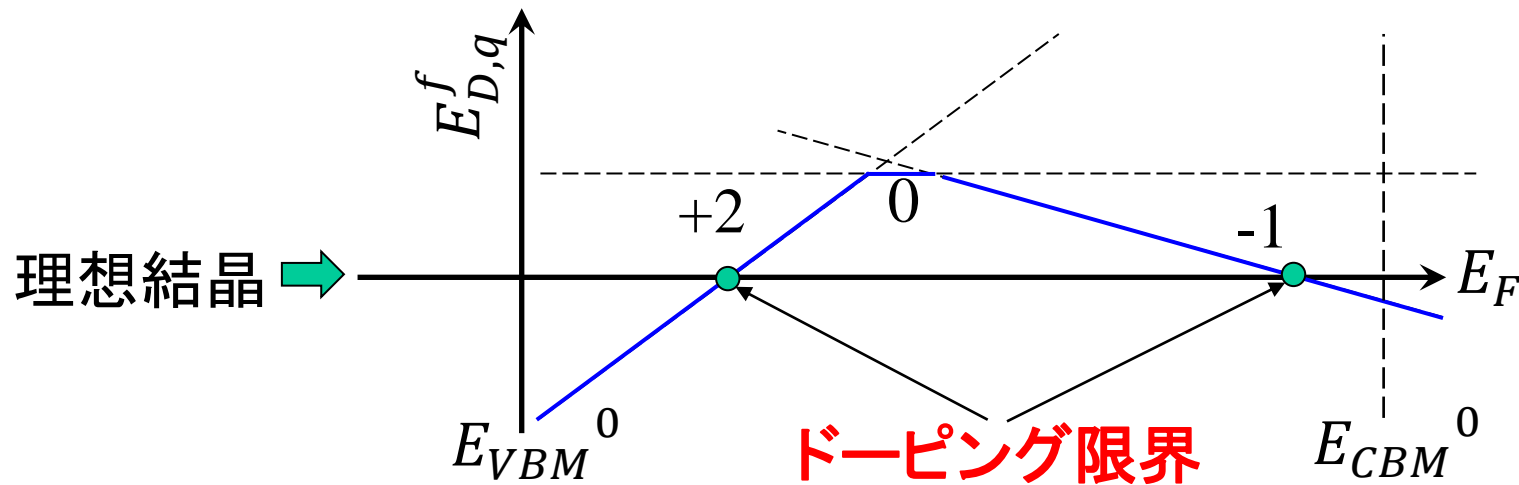
統計力学の正準分布より:

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

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

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

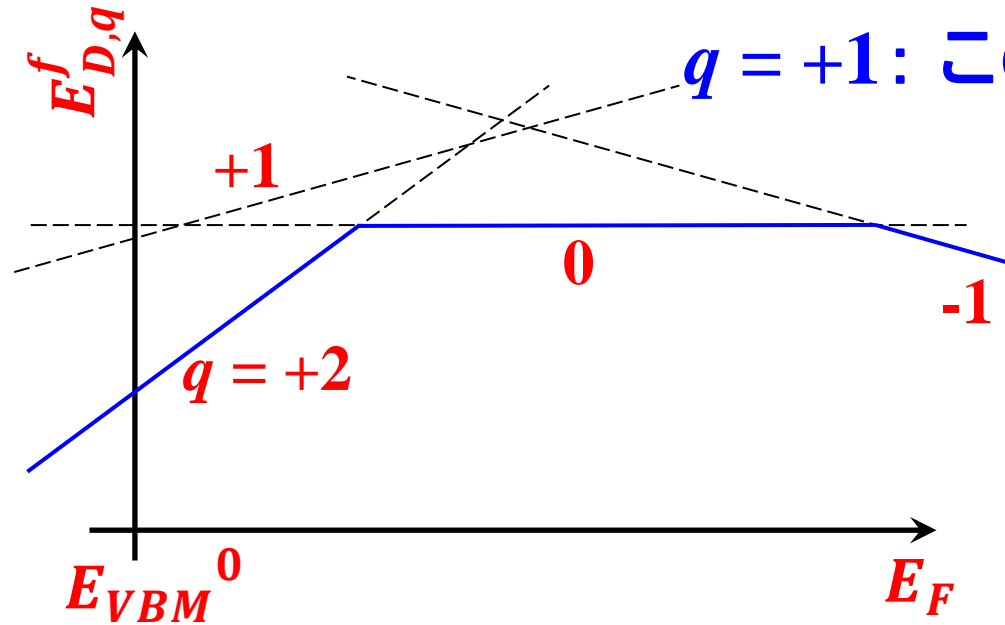
負の $E_{D,q}^f(E_F)$: ドーピング限界



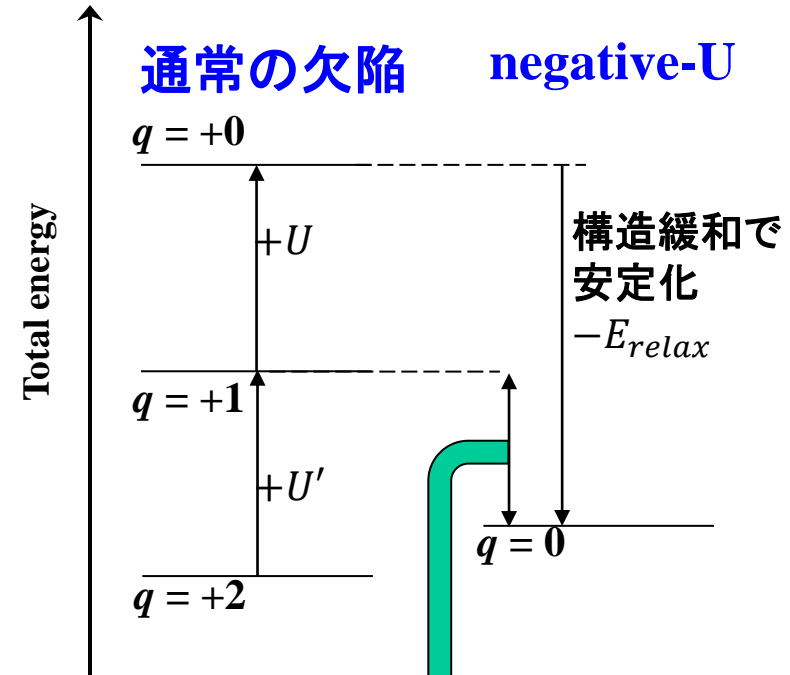
負の $E_{D,q}^f$ に対しては $[D^q] > [\text{ideal}]$ (理想結晶のサイト数) と大きな数値になり、もはや欠陥では無くなり、別の化合物になる。

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

$E^f_{D,q}(E_F)$: Negative-U欠陥



$q = +1$: この荷電状態の欠陥は現れない

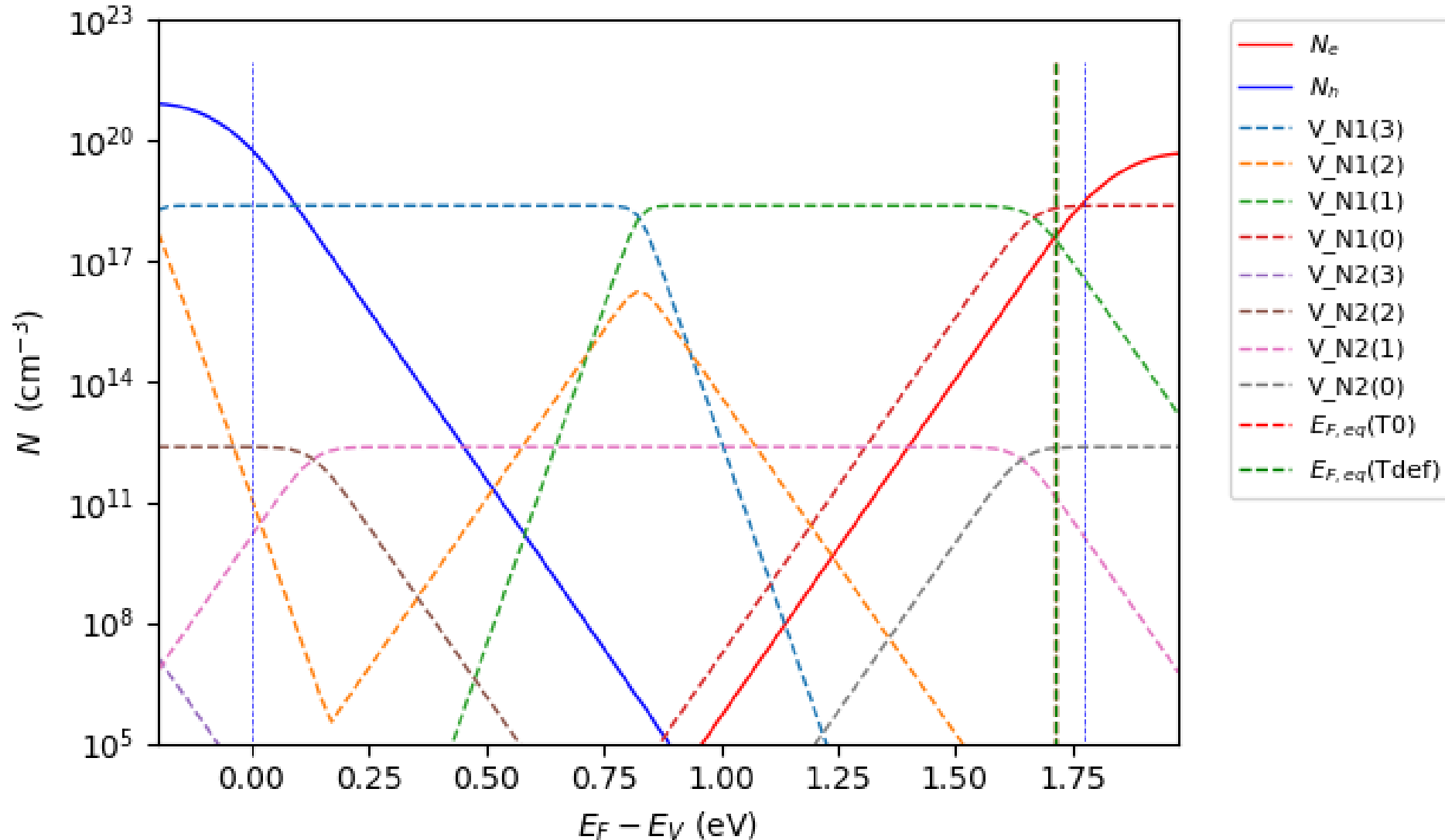


$$U_{eff} = U - E_{relax} < 0$$

Point Aにおける欠陥濃度

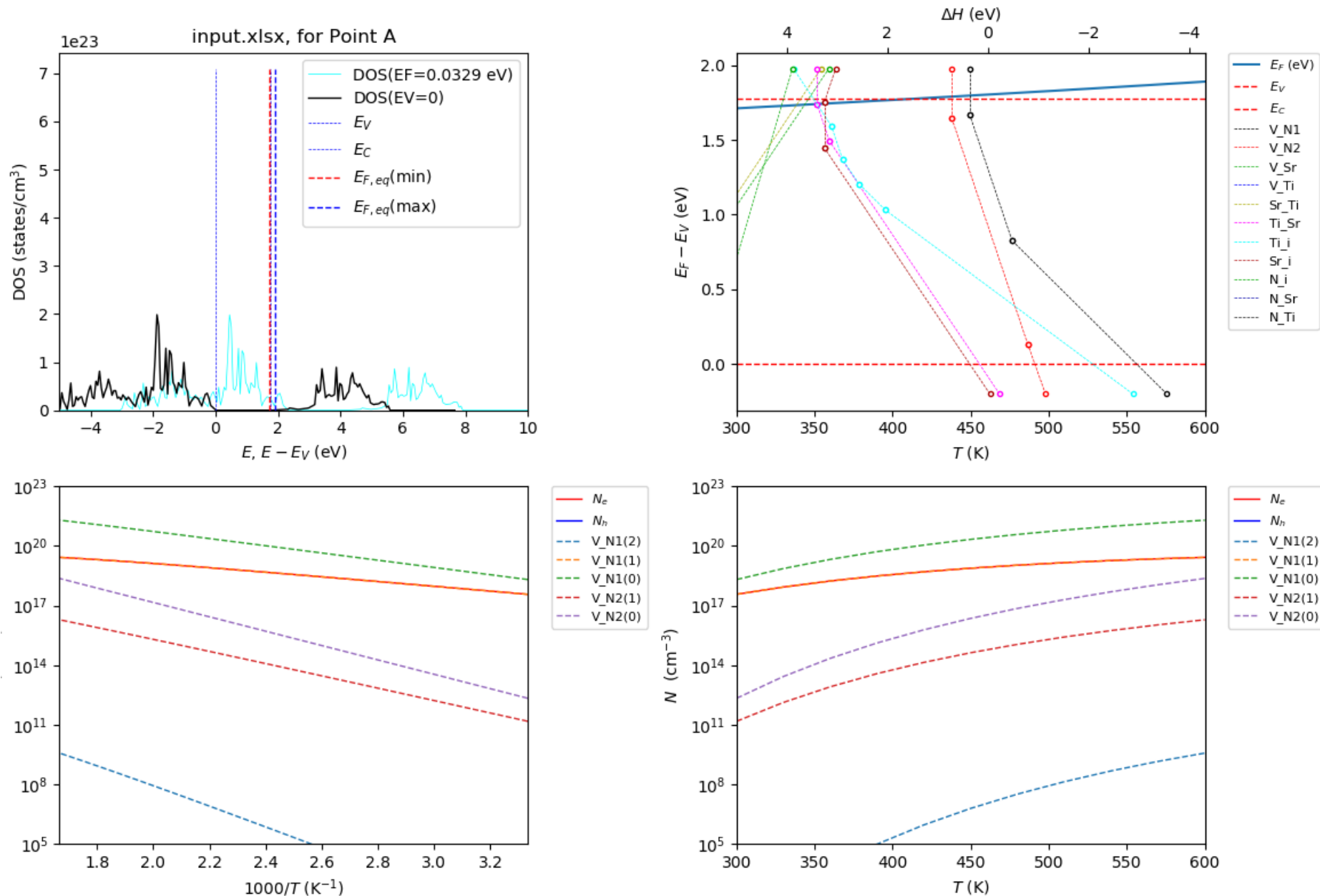
python vasp_defect.py EF min

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



Point Aにおける欠陥濃度等の温度依存性

python vasp_defect.py T



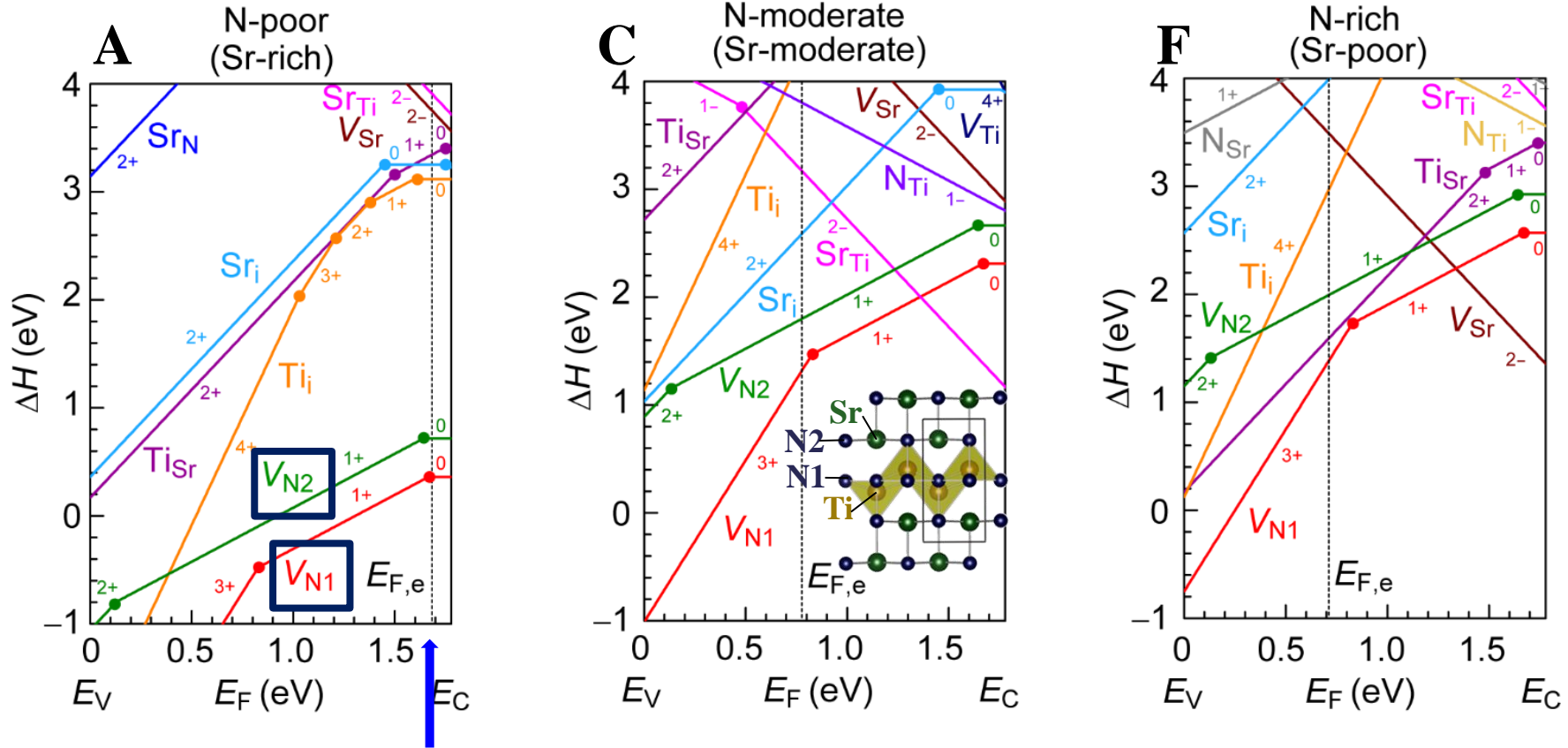
代表的な安定境界における欠陥生成エネルギー

欠陥の生成エネルギーは、関連粒子 (元素、電子) の化学ポテンシャルの関数

電子の化学ポテンシャル = フェルミ準位

帯電欠陥の生成エネルギーはフェルミ準位に依存

→ E_F に関するグラフになる



平衡フェルミ準位 $E_{F,eq}$: 電荷中性条件から決定される

欠陥の電荷総和 + 自由正孔電荷 + 自由電子電荷 = 0

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

欠陥生成エネルギーの補正

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

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

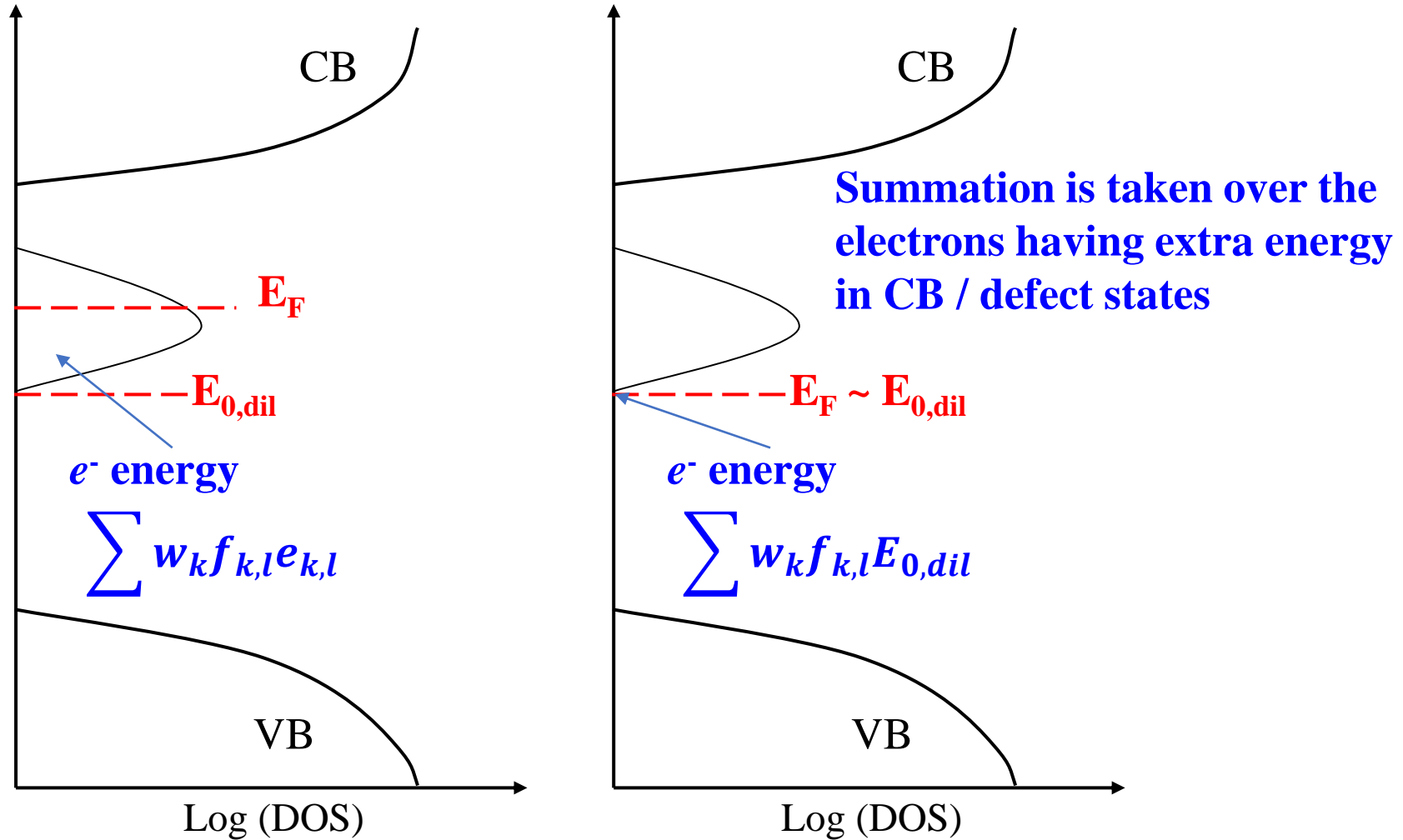
F. Oba, M. Choi, A. Togo, and I. Tanaka, Sci. Tech. Adv. Mater. 12, 034302 (2011)

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

Band filling correction: Correction to dilution limit

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

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

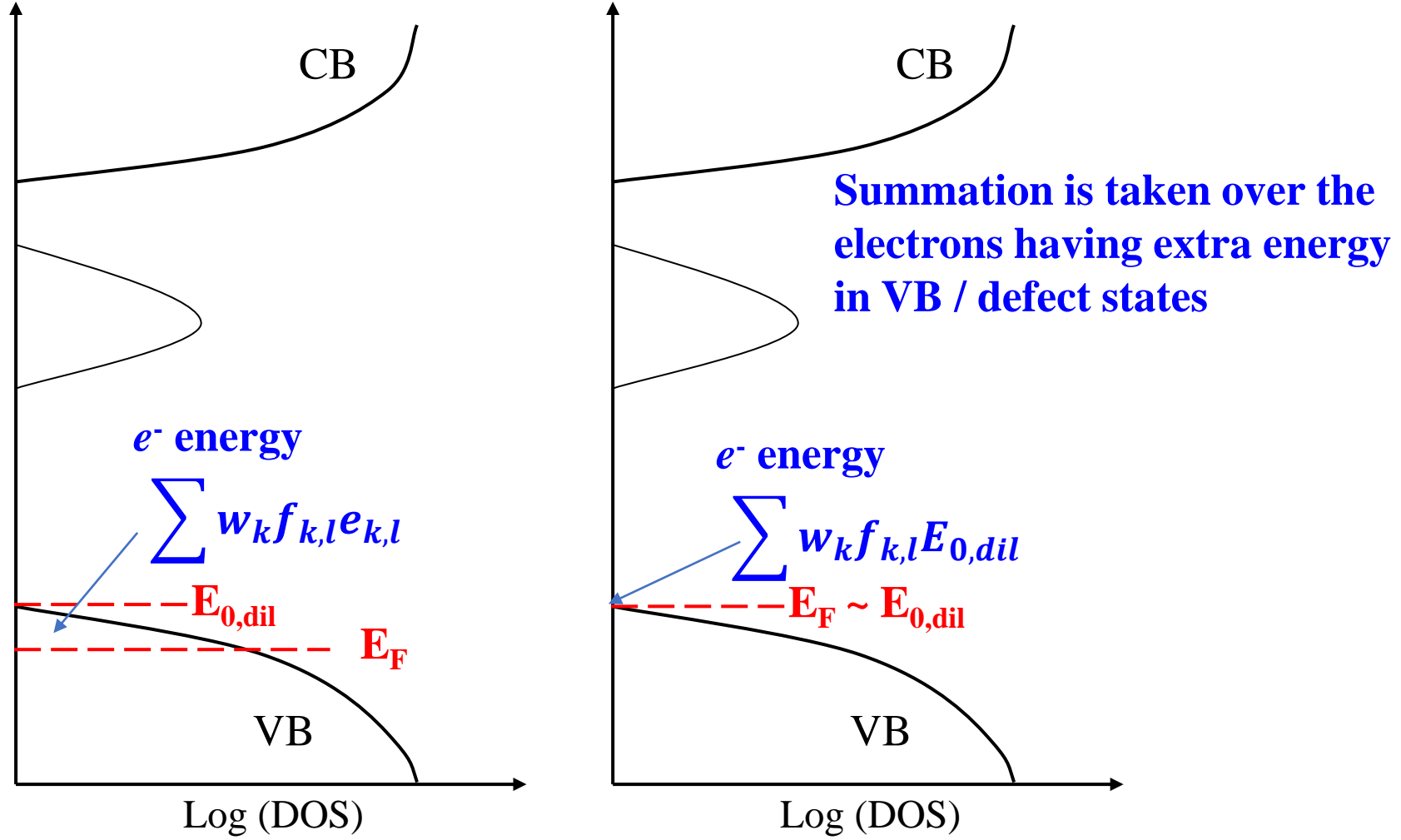


Extra energy $\Delta E_{BF} = \sum w_k f_{k,l} (e_{k,l} - E_{0,dil})$

$\Delta E_{BF} > 0$ for donor case

Band filling correction: Hole / acceptor case

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



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

参考プログラム

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

参考プログラム

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

平面波法

平面波 (Plane Wave) 法

一次結合の基底関数として平面波を使う

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \sum C_{hkl} u_{hkl}(\mathbf{r}) \quad u_{hkl}(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}]$$

波数 \mathbf{G}_{hkl} の平面波は格子周期の関数の完全基底系:

すべての hkl について和を取れば、完全に正しい解になる

=> **実際の計算では $|\mathbf{G}_{hkl}| < G_{\max}$ の範囲で近似する**

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

$$\langle u_{h'k'l'} | H | u_{hkl} \rangle = \int e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{h'k'l'}) \cdot \mathbf{r}} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hkl}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$$= \delta_{hkl, h'k'l'} \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + V^*(\mathbf{G}_{hkl} - \mathbf{G}_{h'k'l'})$$

**実際の計算のほとんどがポテンシャルのフーリエ変換
=> GPUで高速化が容易**

プログラム: 一次元平面波法

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/jsap-crystal/>
平面波基底による一次元バンド計算 pw1d.py

Usage: python pw1d.py

python pw1d.py (ft a na potype bwidth bpot)

python pw1d.py (band a na potype bwidth bpot nG kmin kmax nk)

python pw1d.py (wf a na potype bwidth bpot nG kw iLevel xmin xmax nxw)

potype: rect|gauss

実行例: python pw1d.py ft 5.4064 64 rect 0.5 10.0

ポテンシャルのフーリエ変換を表示。

格子定数5.4064Å、単位格子を $2^6 = 64$ 分割 (FFTのためnaは 2^n)

矩形ポテンシャル 0.5 Å幅、10.0 eV高さ

実行例: python pw1d.py band 5.4064 64 rect 0.5 10.0 3 -0.5 0.5 21

バンド構造を計算。構造、分割数、ポテンシャルは上と同じ

バンド構造を 逆空間内部座標 $[-\frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ (第一ブリルアンゾーン) で21分割して表示

実行例: python pw1d.py wf 5.4064 64 rect 0.5 10.0 3 0.0 0 0.0 16.2192 101

結晶波動関数を表示。構造、分割数、ポテンシャルは上と同じ

波数ベクトルはΓ点に近い3点を用いる。

$k = 0.0$ (Γ点), 固有解の0番目の準位の波動関数を、

0.0 ~ 16.2192 オングストロームの範囲で101分割して表示

Energy levels:

0	0.624459 eV
1	6.39666 eV
2	6.08362 eV

(注意: 固有解はエネルギー順にソートしていないので、
コンソール出力のEnergy levels:で準位の番号を確認)

プログラム: 一次元平面波法

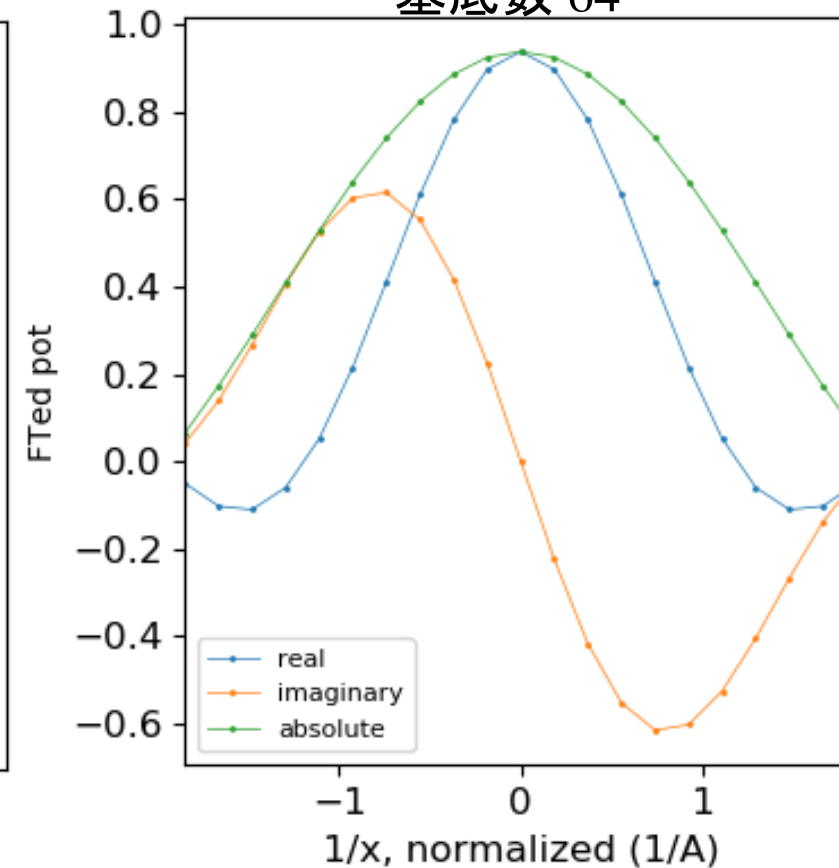
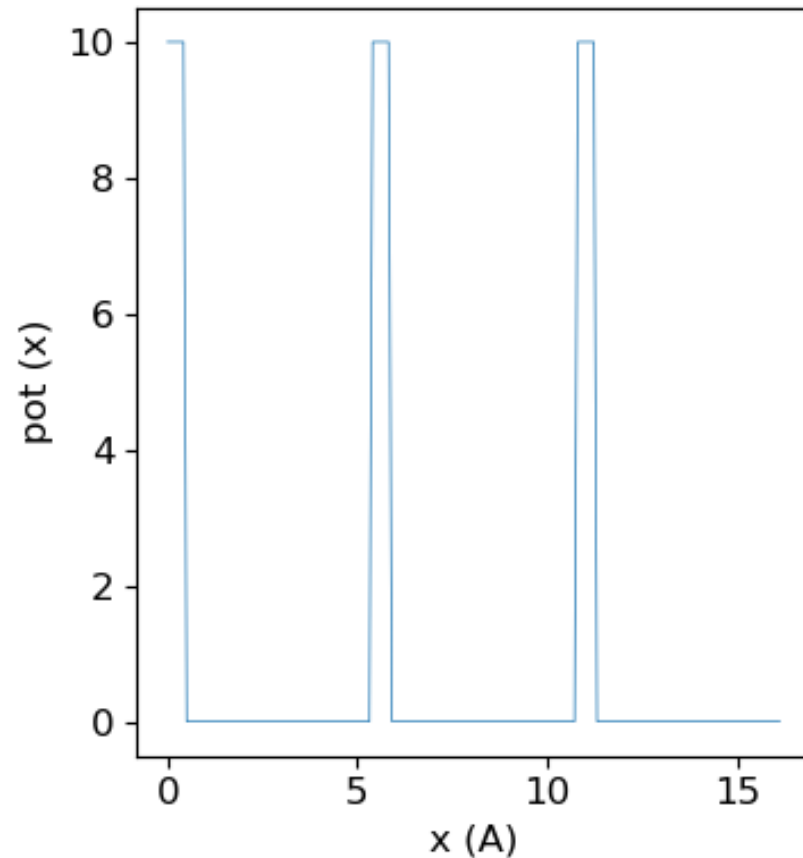
pw1d.py

Si の格子定数 $a = 5.4064 \text{ \AA}$ $m^* = 1.0m_e$

ポテンシャル $V(x)$: 障壁幅 0.5 \AA 障壁高さ 10.0 eV

`python pw1d.py ft 5.4064 64 rect 0.5 10.0 9 -0.5 0.5 21`

ポテンシャルの
フーリエ変換係数
基底数 64



プログラム: 一次元平面波法

pw1d.py

Si の格子定数 $a = 5.4064 \text{ \AA}$ $m^* = 1.0m_e$

障壁幅 0.5 \AA 障壁高さ 10.0 eV

python pw1d.py band 5.4064 64 rect 0.5 10.0 9 -0.5 0.5 21

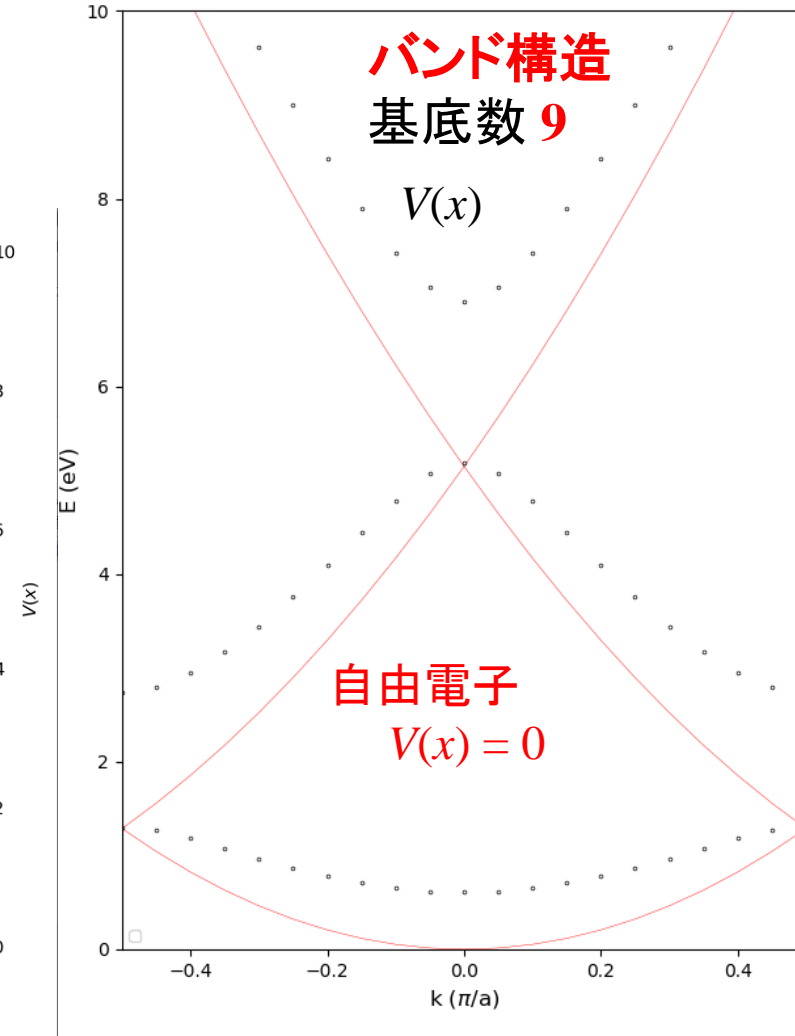
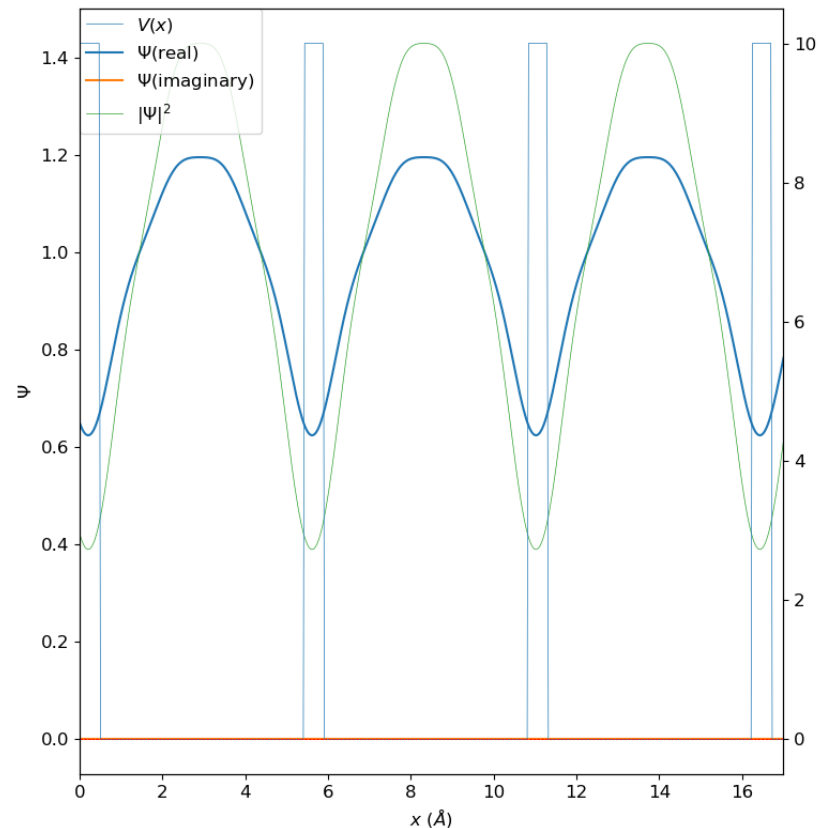
python pw1d.py wf 5.4064 64 rect 0.5 10.0 9 0.0 2 0.0 17 501

$k = 0.0$, 1番目の準位 ($E=0.608\text{eV}$)の波動関数

(注意: 準位はエネルギー順にソートしていないので、
コンソール出力のEnergy levels:で準位の番号を確認)

Energy levels:

0	83.3381 eV
1	47.3631 eV
2	0.608457 eV
3	6.91001 eV
4	22.477 eV
5	83.3212 eV
6	47.2599 eV
7	20.7386 eV
8	5.18836 eV



参考プログラム

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

Kronig-Penneyモデル

質量を含んだShrödinger方程式の境界条件

$$\frac{\hbar^2}{2m(x)} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = 2(V(x) - E)\psi(x)$$

$m(x)$ は $x_0 - h \sim x_0$ と $x_0 \sim x_0 + h$ の範囲で一定とし、
両辺を $x_0 - h$ から $x_0 + h$ の範囲で積分する

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m(x_0 + h)} \psi'(x_0 + h) - \frac{\hbar^2}{2m(x_0 - h)} \psi'(x_0 - h) &= \int_{x_0 - h}^{x_0 + h} (V(x) - E)\psi(x) dx \\ &= h[(V(x_0 + h) - E)\psi(x_0 + h) + (V(x_0 - h) - E)\psi(x_0 - h)] \\ &\sim h[V(x_0 + h) + V(x_0 - h)]\psi(x_0) \end{aligned}$$

最後の変形で、 x_0 において $\psi(x)$ が連続の条件を用いた。

さらに、 $[V(x_0 + h) + V(x_0 - h)]$ が $1/h$ よりも十分小さければ、 $h \Rightarrow 0$ で

$$m(x_0 + h)^{-1} \psi'(x_0 + h) = m(x_0 - h)^{-1} \psi'(x_0 - h)$$

有限の井戸型ポテンシャルでは $h \Rightarrow 0$ で $hV_0 \Rightarrow 0$ であるから、
一次微分も x_0 で連続である必要がある。

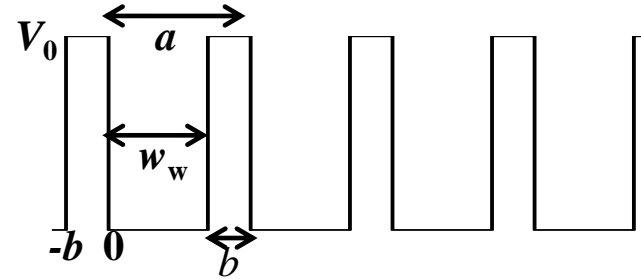
バンド理論: Kronig-Penneyモデル

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \phi = E\phi \text{ の解}$$

$$\phi_k(x) = \exp(ikx)u(x), u(x+a) = u(x)$$

$$\text{井戸内: } \phi(x) = A \exp(i\alpha x) + B \exp(-i\alpha x) \quad \alpha = \sqrt{2mE} / \hbar$$

$$\text{障壁内: } \phi(x) = C \exp(\beta x) + D \exp(-\beta x) \quad \beta = \sqrt{2m(V_0 - E)} / \hbar$$



井戸－障壁での境界条件: $x = 0, -b$ で $\phi_k(x), \phi_k'(x)$ が連続

Blochの定理

$$: \phi_k(x + a) = \lambda \phi_k(x), \lambda = \exp(ika)$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i\alpha & -i\alpha & -\beta & \beta \\ \exp(i\alpha w_w) & \exp(-i\alpha w_w) & -\lambda \exp(-\beta b) & -\lambda \exp(\beta b) \\ i\alpha \exp(i\alpha w_w) & -i\alpha \exp(-i\alpha w_w) & -\beta \lambda \exp(-\beta b) & \beta \lambda \exp(\beta b) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

左辺の行列の行列式が0になる必要がある

$$\cos ka = \left(\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sin \alpha w_w \sinh \beta b + \cos \alpha w_w \cosh \beta b \right)$$

bV_0 が一定の条件で $b \Rightarrow 0$ の近似を取ると

$$\cos ka = \left(\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha} b \sin \alpha a + \cos \alpha a \right) \quad \longrightarrow \quad \cos ka = \left(\frac{mV_0}{\hbar^2} \frac{b}{2\alpha} \sin \alpha a + \cos \alpha a \right)$$

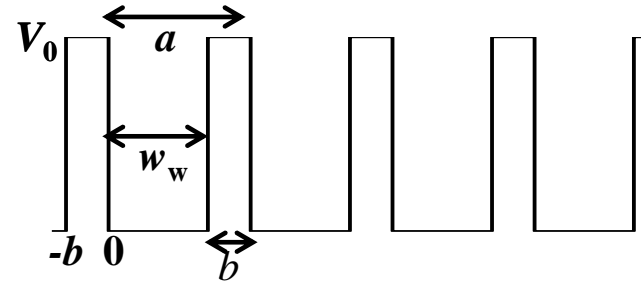
バンド理論: Kronig-Penneyモデル

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \phi = E\phi \text{ の解}$$

$$\phi_k(x) = \exp(ikx)u(x), u(x+a) = u(x)$$

$$\text{井戸内: } \phi(x) = A \exp(i\alpha x) + B \exp(-i\alpha x) \quad \alpha = \sqrt{2mE} / \hbar$$

$$\text{障壁内: } \phi(x) = C \exp(\beta x) + D \exp(-\beta x) \quad \beta = \sqrt{2m(V_0 - E)} / \hbar$$



$$\lambda = \exp(ika)$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i\alpha & -i\alpha & -\beta & \beta \\ \exp(i\alpha w_w) & \exp(-i\alpha w_w) & -\lambda \exp(-\beta b) & -\lambda \exp(\beta b) \\ i\alpha \exp(i\alpha w_w) & -i\alpha \exp(-i\alpha w_w) & -\beta \lambda \exp(-\beta b) & \beta \lambda \exp(\beta b) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

例えば $A = 1$ として

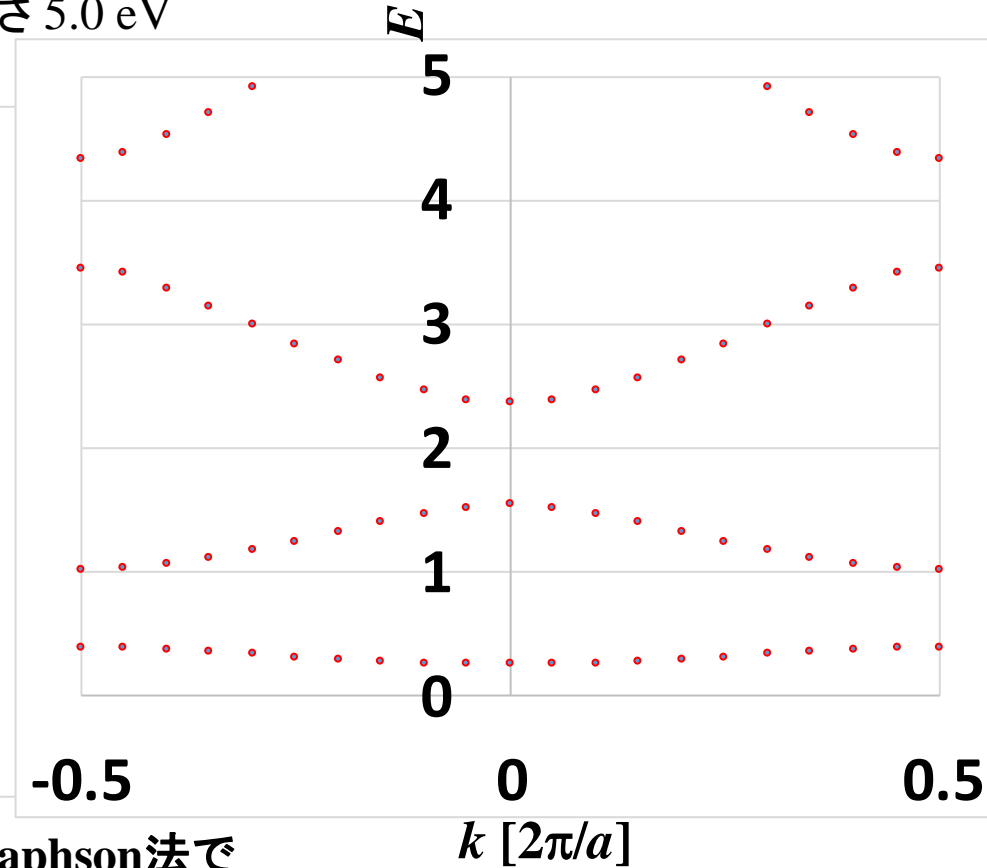
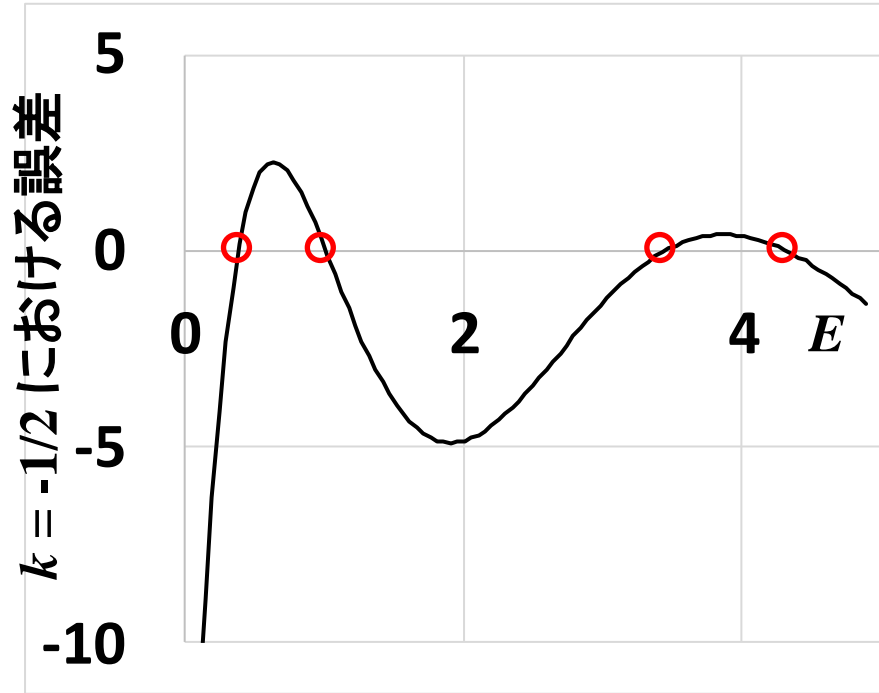
$$\begin{pmatrix} -i\alpha & -\beta & \beta \\ \exp(-i\alpha w_w) & -\lambda \exp(-\beta b) & -\lambda \exp(\beta b) \\ -i\alpha \exp(-i\alpha w_w) & -\beta \lambda \exp(-\beta b) & \beta \lambda \exp(\beta b) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B \\ C \\ D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -i\alpha A \\ -\exp(i\alpha w_w) A \\ -i\alpha \exp(i\alpha w_w) A \end{pmatrix}$$

を解いて B, C, D を得る

Kronig-Penney方程式の解法

$$\Delta = -\left(\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sin \alpha w_w \sinh \beta b + \cos \alpha w_w \cosh \beta b \right) + \cos ka$$

周期 $a = 1$ nm, 障壁厚さ 0.1 nm, 障壁高さ 5.0 eV
 有効質量 m_e , $k = (2\pi/a)[-1/2, 1/2]$



左図から求めた近似値

0.3675
 1.0045
 3.4545
 4.3365

Newton-Raphson法で
 誤差 10^{-10} で計算

0.3934
 1.0244
 3.4585
 4.3345

プログラム: Kronig-Penneyモデル

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

Kronig-Penneyモデルによる一次元バンド計算

kronig_penney.py

Usage: python kronig_penney.py

Usage1: python kronig_penney.py (graph a bwidth bpot k Emin Emax nE)

Usage2: python kronig_penney.py (band a bwidth bpot nG kmin kmax nk)

Usage3: python kronig_penney.py (wf a bwidth bpot kw iLevel xwmin xwmax nxw)

実行例1: python kronig_penney.py graph 5.4064 0.5 10.0 0.0 0.0 9.5 51

格子定数 5.4064 Å、ポテンシャル幅 0.5 Å、高さ 10.0 eV

$k = 0.0$ についてのKronig-Penney方程式の残差 Δ を $E = 0.0 \sim 9.5$ eV の範囲を51分割してプロット。 $\Delta = 0$ のEが固有エネルギー。

実行例2: python kronig_penney.py band 5.4064 0.5 10.0 -0.5 0.5 21

格子定数 5.4064 Å、ポテンシャル幅 0.5 Å、高さ 10.0 eV

$k = [-0.5, 0.5]$ の範囲を21分割してバンド構造をプロット。

実行例3: python kronig_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 0.0 0 0.0 16.2192 101

格子定数 5.4064 Å、ポテンシャル幅 0.5 Å、高さ 10.0 eV

$k = 0.0$ における下から0番目の準位の波動関数をプロット。

波動関数は $x = 0.0 \sim 16.2192$ Å を 101 分割してプロットする。

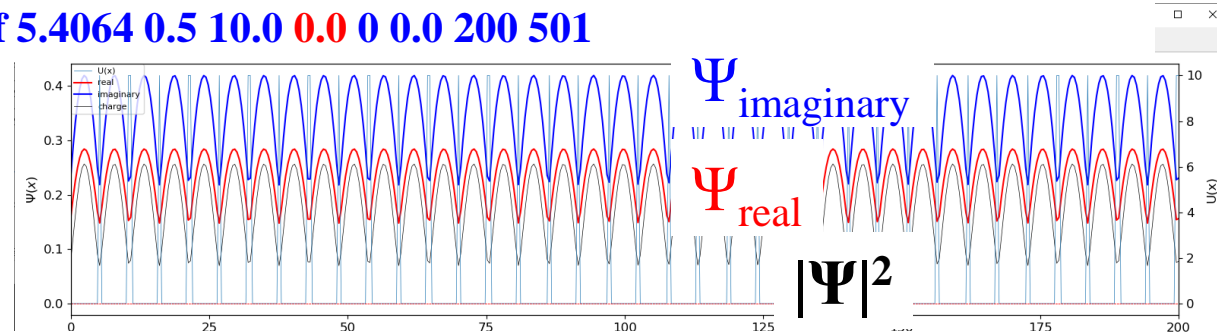
k ベクトルと波動関数: Kronig-Penneyモデル

プログラム kronig_penney.py: 結晶波動関数の表示

python kronig_penney.py wf a bwidth bpot kw iLevel xwmin xwmax nxw

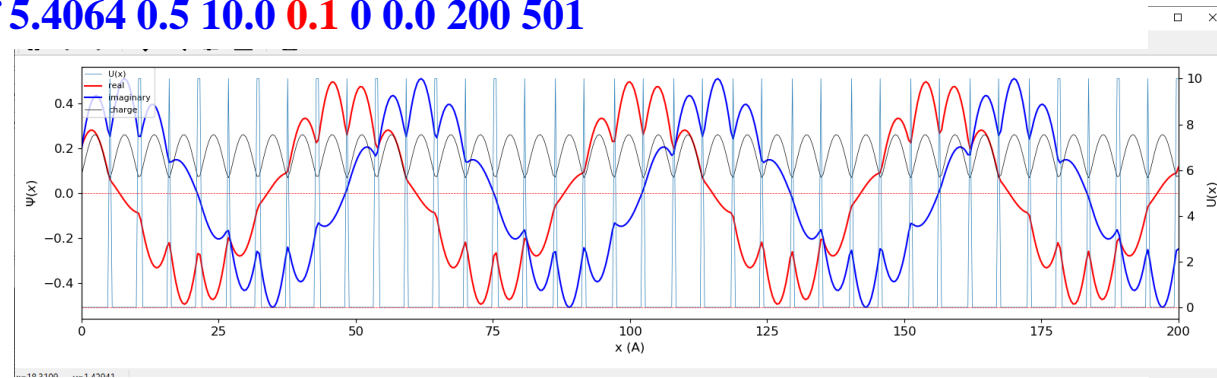
python kronig_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 0.0 0 0.0 200 501

$k = 0.0$
 Γ 点: 結合性



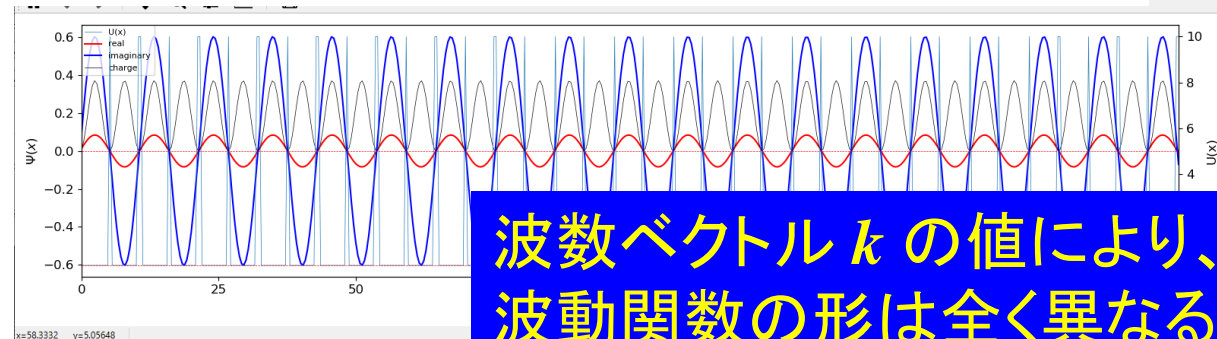
python kronig_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 0.1 0 0.0 200 501

$k = 0.1$
任意の $k \neq 0$:
 $1/k$ 個の
単位格子の周期



python kronig_penney.py wf 5.4064 0.5 10.0 0.5 0 0.0 200 501

$k = 0.5$
BZ境界: 反結合性



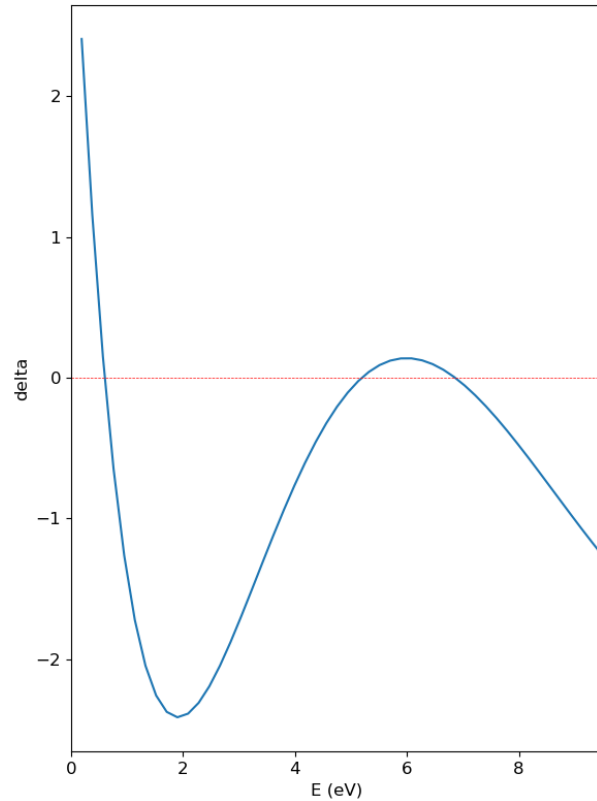
波数ベクトル k の値により、
波動関数の形は全く異なる

プログラム: Kronig-Penneyモデル

Si の格子定数 $a = 5.4064 \text{ \AA}$ $m^* = 1.0m_e$
障壁幅 0.5 \AA 障壁高さ 10.0 eV

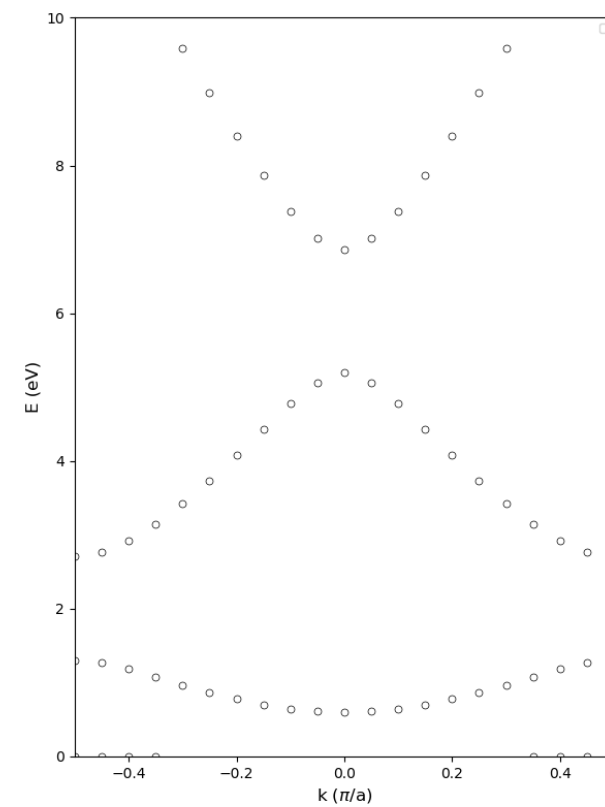
固有エネルギーの図解

`python kronig_penney.py`



バンド構造

`python kronig_penney.py band`



参考プログラム

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

転送行列法

質量を含んだShrödinger方程式の境界条件

$$\frac{\hbar^2}{2m(x)} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = 2(V(x) - E)\psi(x)$$

$m(x)$ は $x_0 - h \sim x_0$ と $x_0 \sim x_0 + h$ の範囲で一定とし、
両辺を $x_0 - h$ から $x_0 + h$ の範囲で積分する

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m(x_0 + h)} \psi'(x_0 + h) - \frac{\hbar^2}{2m(x_0 - h)} \psi'(x_0 - h) &= \int_{x_0 - h}^{x_0 + h} (V(x) - E)\psi(x) dx \\ &= h[(V(x_0 + h) - E)\psi(x_0 + h) + (V(x_0 - h) - E)\psi(x_0 - h)] \\ &\sim h[V(x_0 + h) + V(x_0 - h)]\psi(x_0) \end{aligned}$$

最後の変形で、 x_0 において $\psi(x)$ が連続の条件を用いた。

さらに、 $[V(x_0 + h) + V(x_0 - h)]$ が $1/h$ よりも十分小さければ、 $h \Rightarrow 0$ で

$$m(x_0 + h)^{-1} \psi'(x_0 + h) = m(x_0 - h)^{-1} \psi'(x_0 - h)$$

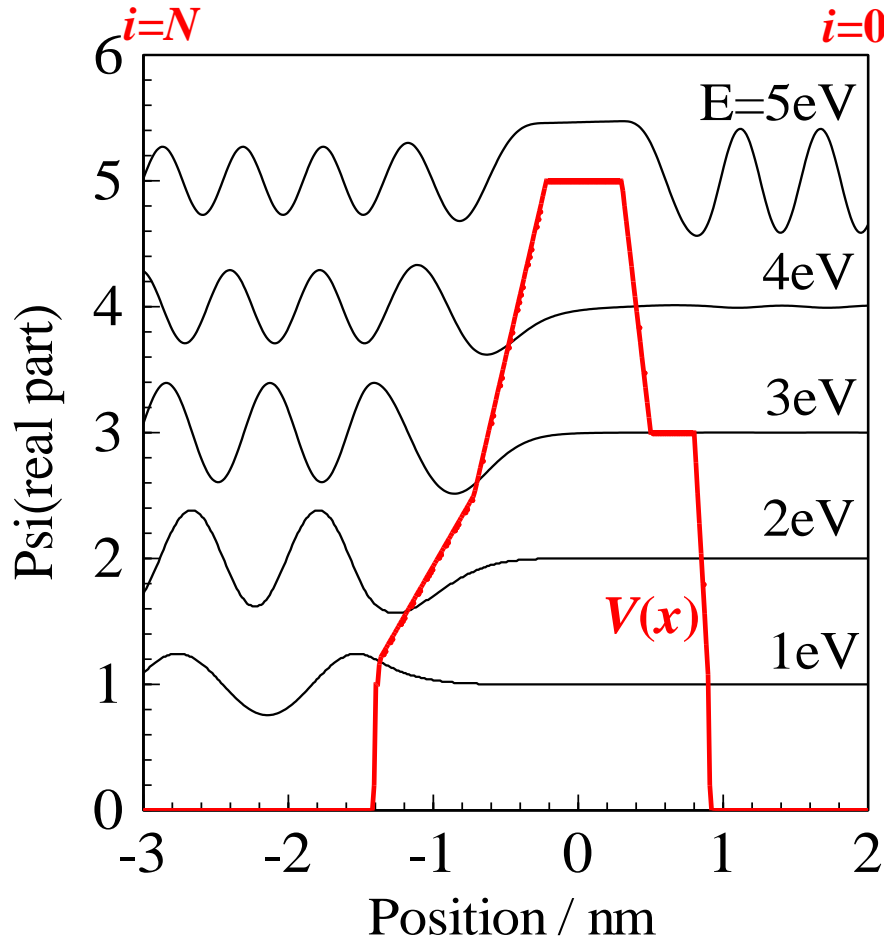
有限の井戸型ポテンシャルでは $h \Rightarrow 0$ で $hV_0 \Rightarrow 0$ であるから、
一次微分も x_0 で連続である必要がある。

平面波近似: 転送行列法

H. Mizuta, T. Tanoue, "The Physics and Applications of Resonant Tunnelling Diodes," Cambridge Univ Press (1995)

Y. Ando and A. Itoh, J. Appl. Phys. 61 (1987) 1497

$$\Psi_i(x) = A_i \exp(ik_i x) + B_i \exp(-ik_i x) \quad k_i = \sqrt{\frac{2m_i}{\hbar^2} (E - V_i)}$$



境界条件

$$\Psi_i(x_{i+1}) = \Psi_{i+1}(x_{i+1})$$

$$m_i^{-1} \Psi'_i(x_{i+1}) = m_{i+1}^{-1} \Psi'_{i+1}(x_{i+1})$$

$$\begin{pmatrix} A_{i+1} \\ B_{i+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^+_i P_i & \alpha^-_i / Q_i \\ \alpha^-_i Q_i & \alpha^+_i / P_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix}$$

$$\alpha^\pm_i = \frac{1}{2} [1 \pm (m_{i+1} / m_i) (k_i / k_{i+1})]$$

$$P_i = \exp[i(k_i - k_{i+1})x_{i+1}]$$

$$Q_i = \exp[i(k_i + k_{i+1})x_{i+1}]$$

平面波近似: 転送行列法

H. Mizuta, T. Tanoue, "The Physics and Applications of Resonant Tunnelling Diodes," Cambridge Univ Press (1995)

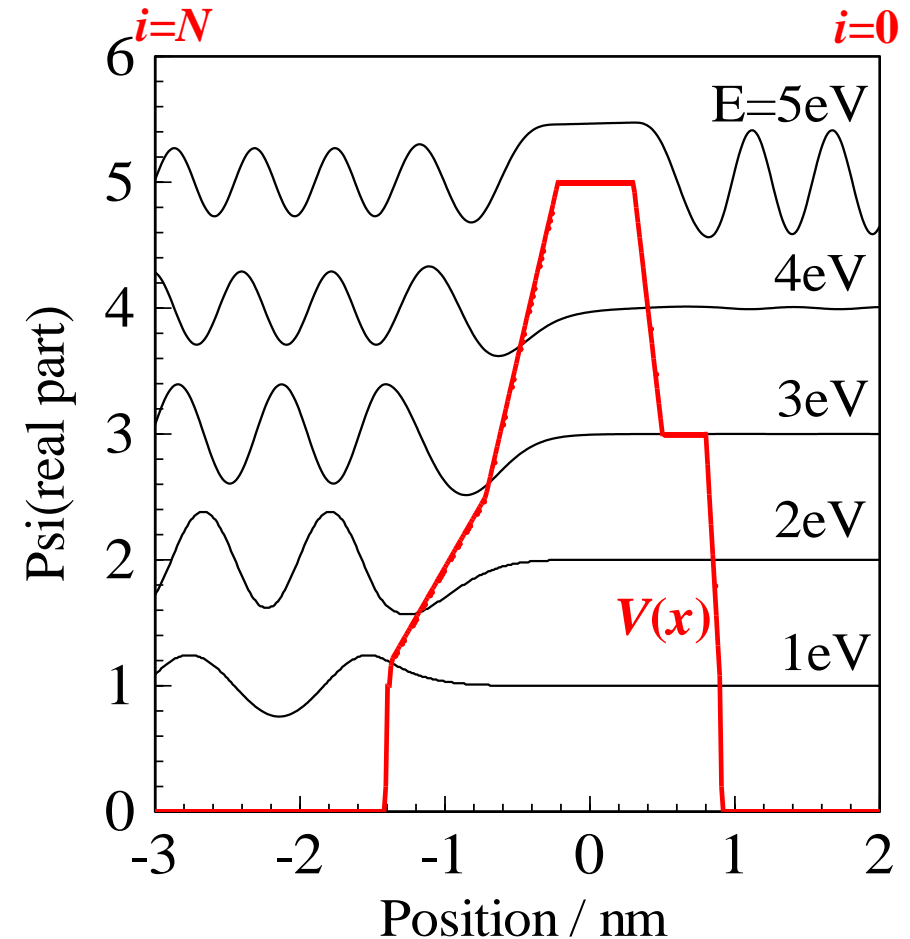
$$\begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^+_{N-1} P_{N-1} & \alpha^-_{N-1} / Q_{N-1} \\ \alpha^-_{N-1} Q_{N-1} & \alpha^+_{N-1} / P_{N-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{N-1} \\ B_{N-1} \end{pmatrix} = T_{N-1} \begin{pmatrix} A_{N-1} \\ B_{N-1} \end{pmatrix} = T_{N-1} T_{N-2} \begin{pmatrix} A_{N-2} \\ B_{N-2} \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix}$$

$$T = T_{N-1} T_{N-2} \cdots T_0$$

境界条件例:

放出側 ($i = 0$) では
進行波のみが残る

$$A_0 = 1, B_0 = 0$$



物質流密度と連続の方程式

$$\frac{d}{dt} \int \Psi^* \Psi d\mathbf{r} = \int \left(\Psi^* \frac{d}{dt} \Psi + \frac{d}{dt} \Psi^* \Psi \right) d\mathbf{r}$$

$$\frac{d}{dt} \Psi = \frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(\mathbf{r}) \Psi \right)$$

$$\frac{d}{dt} \Psi^* = -\frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi^* + V(\mathbf{r}) \Psi^* \right)$$

を用いて

$$-\frac{\hbar}{2mi} \int (\Psi^* \nabla^2 \Psi - (\nabla^2 \Psi^*) \Psi) d\mathbf{r} = -\frac{\hbar}{2mi} \int \nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi - (\nabla \Psi^*) \Psi) d\mathbf{r}$$

フラックス (物質流密度) を

$$J = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - (\nabla \Psi^*) \Psi)$$

と定義すると、連続の方程式

$$\frac{d}{dt} \Psi^* \Psi + \nabla J = 0$$

が得られる

一次元モデルの電流

H. Mizuta and T. Tanoue, The physics and applications of resonant tunneling diodes,
Cambridge Univ Press (1995)

z 方向にポテンシャル $V(z)$ があるとする

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) + E_z \quad \mathbf{k}_{\parallel} = (k_x, k_y)$$

電子が左電極 (L, E_F^L) から右電極 (R, E_F^R) に流れる電流

$$J = J_{\rightarrow} - J_{\leftarrow}$$

$$J_{\rightarrow} = 2 \sum_{k_x, k_y, k_z > 0} e v_z T(E_z) f_L(\mathbf{k}) (1 - f_R(\mathbf{k})) \quad \text{Tsu-Esaki formula}$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} k_{\parallel} dk_{\parallel} \int_0^{\infty} dk_z e v_z T(E_z) f_L(k_{\parallel}, k_z) [1 - f_R(k_{\parallel}, k_z)]$$

$$J_{\leftarrow} = 2 \sum_{k_x, k_y, k_z < 0} e v_z T(E_z) f_R(\mathbf{k}) (1 - f_L(\mathbf{k}))$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} k_{\parallel} dk_{\parallel} \int_{-\infty}^0 dk_z e v_z T(E_z) f_R(k_{\parallel}, k_z) [1 - f_L(k_{\parallel}, k_z)]$$

$$f_{L,R}(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 + \exp[(E(\mathbf{k}) - E_F^{L,R})/kT]}$$

$$v_z = \frac{dE(k_z)}{dk_z}$$

k_x, k_y で積分して

$$J = \int_0^{\infty} dE_z T(E_z) S(E_z)$$

一次元モデルの電流

H. Mizuta and T. Tanoue, The physics and applications of resonant tunneling diodes,
Cambridge Univ Press (1995)

$$J = \int_0^{\infty} dE_z T(E_z) S(E_z)$$

$$S(E_z) = \frac{m^* e k T}{2\pi^2 \hbar^3} \ln \left[\frac{1 + [(E(k) - E_F^L)/kT]}{1 + [(E(k) - E_F^R)/kT]} \right]$$

転送行列法より

$$\Psi_i(x) = A_i \exp(ik_i x) + B_i \exp(-ik_i x) \quad k_i = \sqrt{\frac{m_i}{\hbar^2} (E - V_i)}$$

$$\begin{pmatrix} A_{i+1} \\ B_{i+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^+_i P_i & \alpha^-_i / Q \\ \alpha^-_i Q & \alpha^+_i / P_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix}$$

$$\alpha^{\pm}_i = \frac{1}{2} [1 \pm (m_{i+1}/m_i)(k_i/k_{i+1})]$$

$$P_i = \exp[i(k_i - k_{i+1})x_{i+1}] \quad Q_i = \exp[i(k_i + k_{i+1})x_{i+1}]$$

$$(A^L, B^R) = (A_0, B_N) = (1, 0)$$

$\Psi = A \exp(ikx)$ が担う電流は

$$J = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - (\nabla \Psi^*) \Psi) = \frac{\hbar}{2m} k |A|^2$$

より、

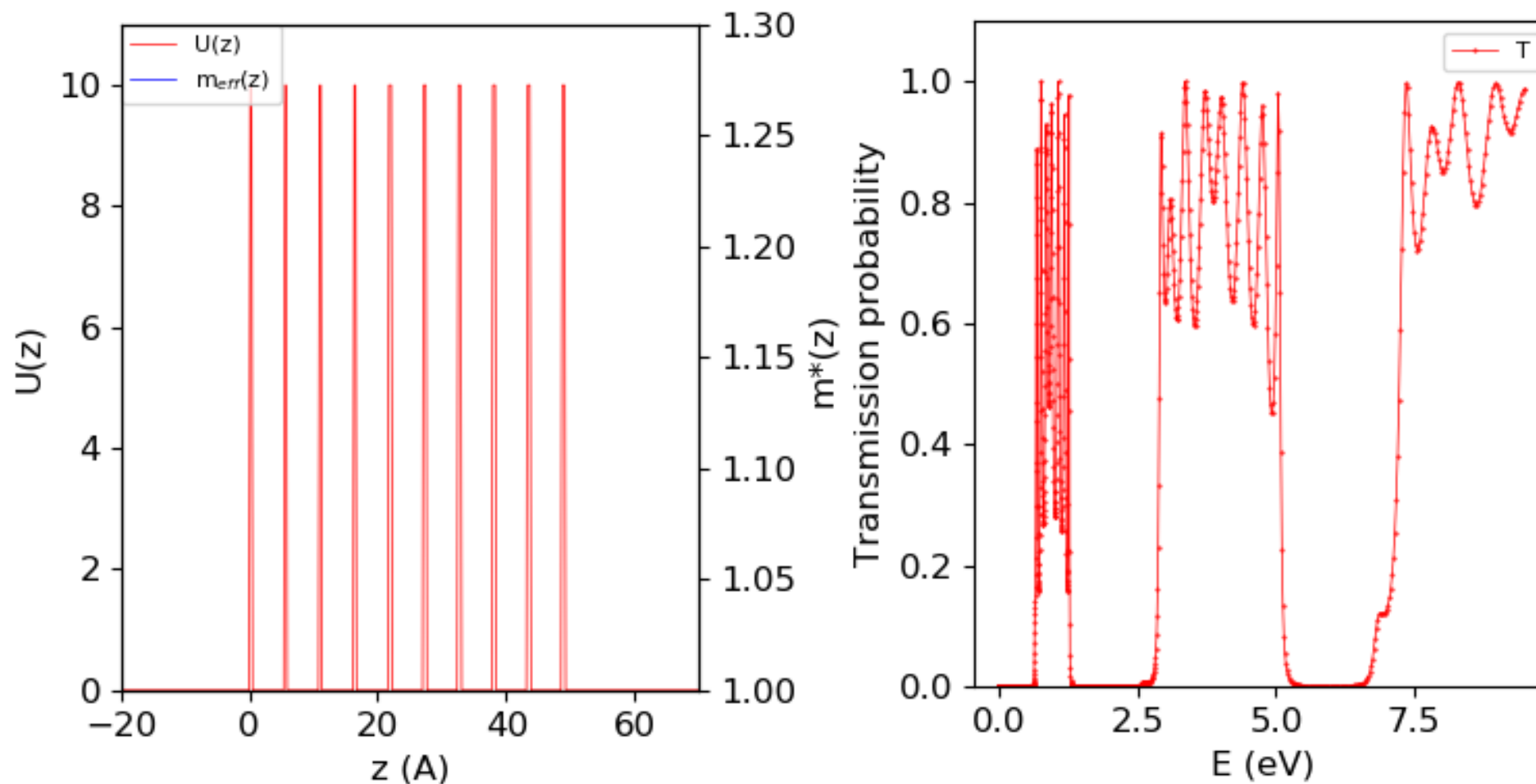
$$T(E_z) = \frac{m^{*L} k^R |A^R|^2}{m^{*R} k^L |A^L|^2}$$

プログラム: 転送行列法

Transfer_matrix.py

Si の格子定数 $a = 5.4064 \text{ \AA}$ $m^* = 1.0m_e$
障壁幅 0.5 \AA 障壁高さ 10.0 eV 10周期

`python transfer_matrix.py tr 501 0.1 0.01 9.5 2001`



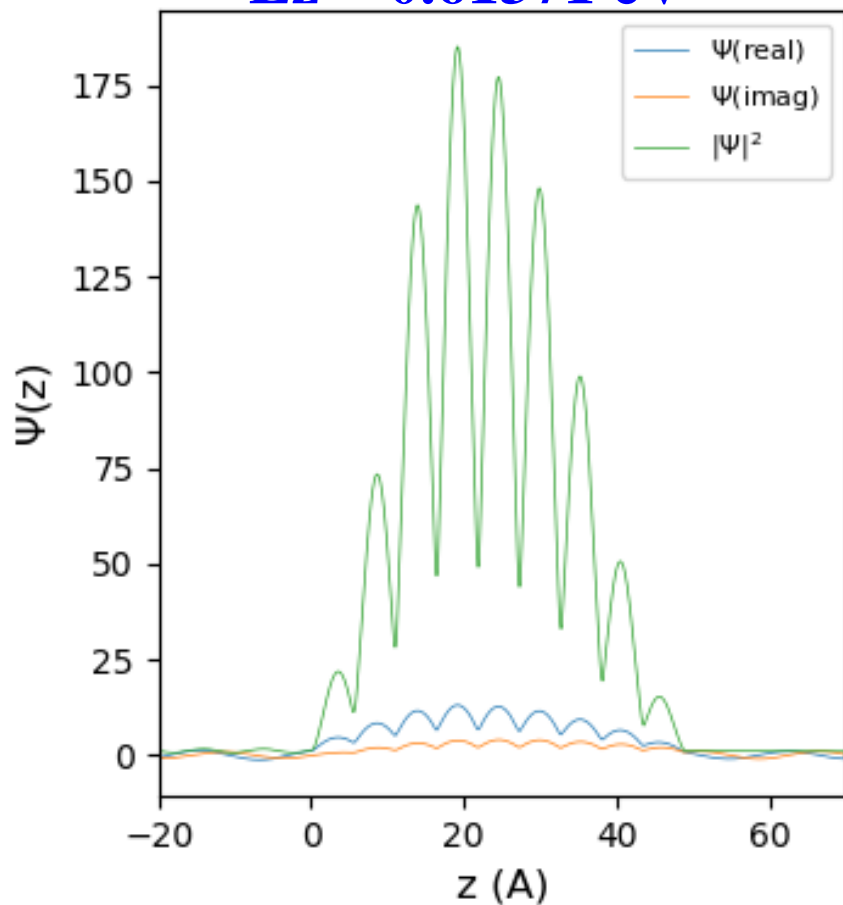
プログラム: 転送行列法

Transfer_matrix.py

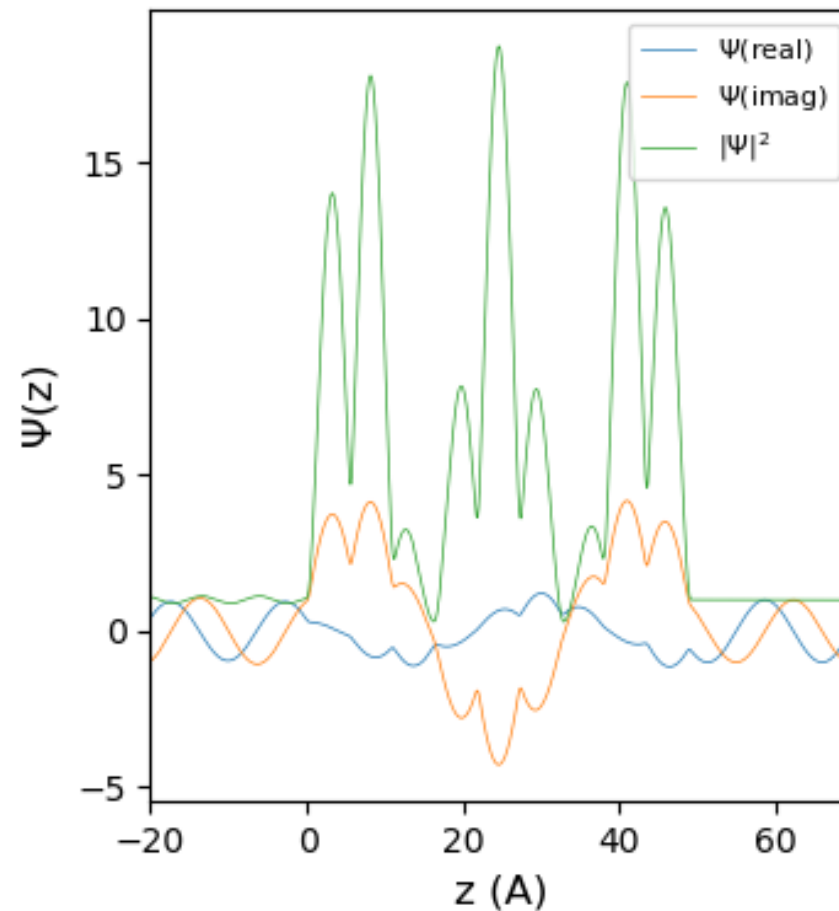
Si の格子定数 $a = 5.4064 \text{ \AA}$ $m^* = 1.0m_e$
障壁幅 0.5 \AA 障壁高さ 10.0 eV 10周期

`python transfer_matrix.py wf 5001 Ez`

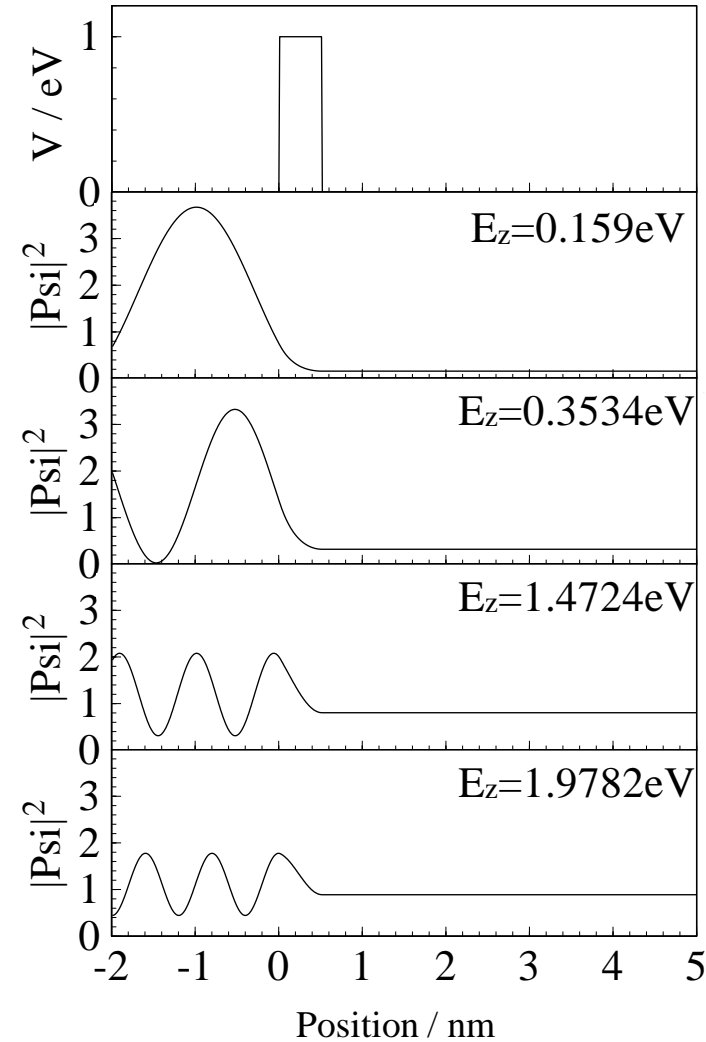
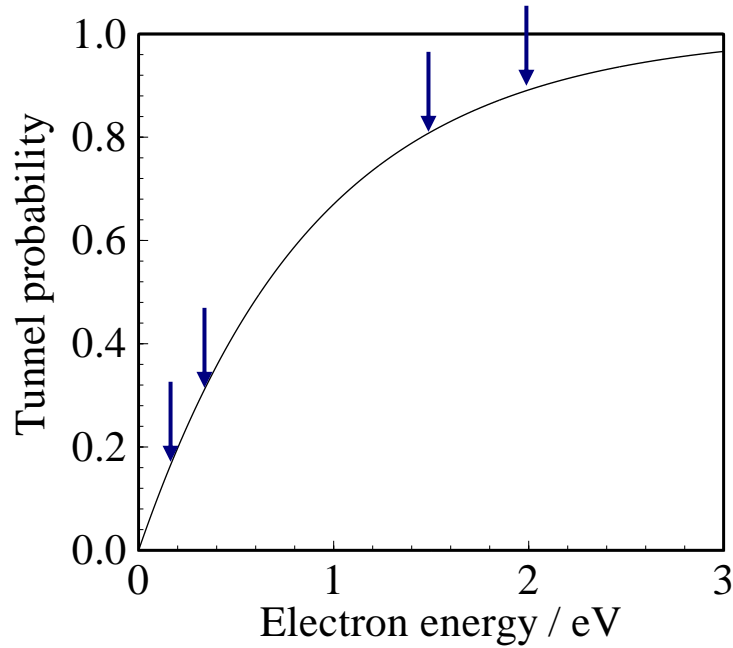
$E_z = 0.61371 \text{ eV}$



$E_z = 0.701645 \text{ eV}$

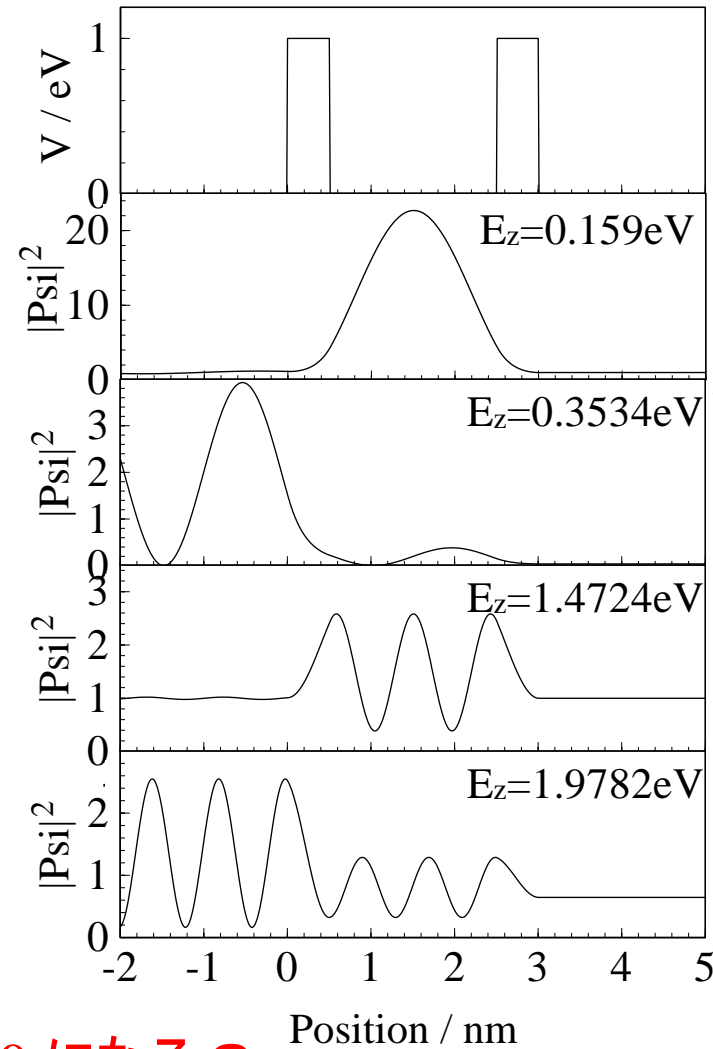
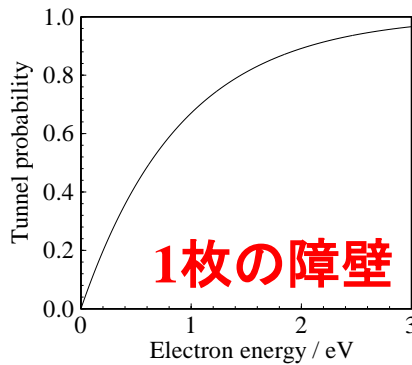
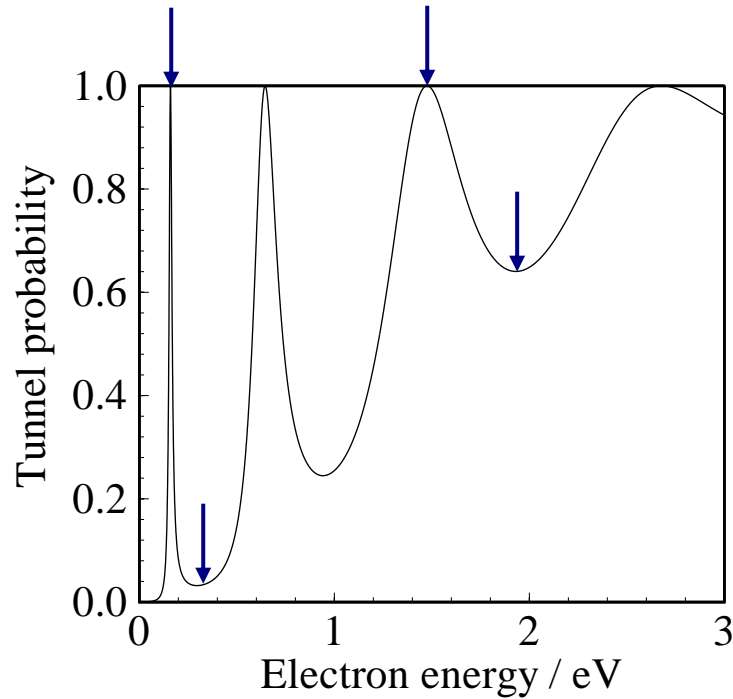


1枚の障壁のトンネル



原子 (障壁) による散乱で、透過率は必ず 1 より小さい
=> 原子がたくさんあったら、透過率は 0 になる？

2枚の障壁のトンネル (QW, RTD)

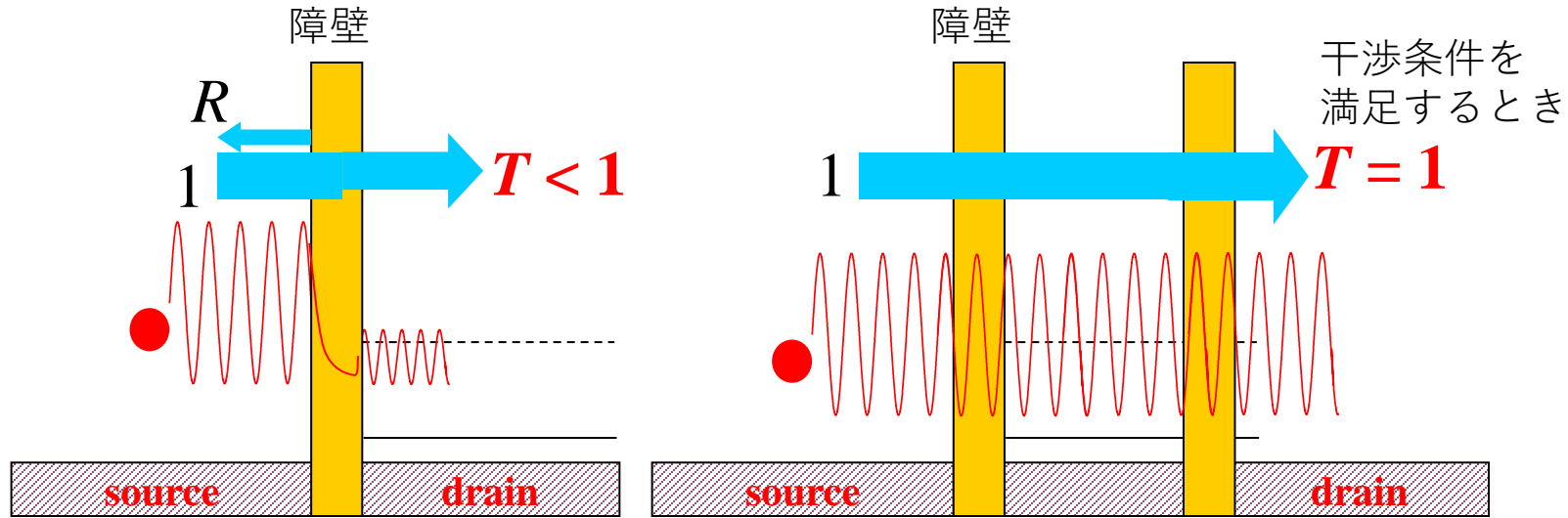


原子がたくさんあったら、透過率は0になる？

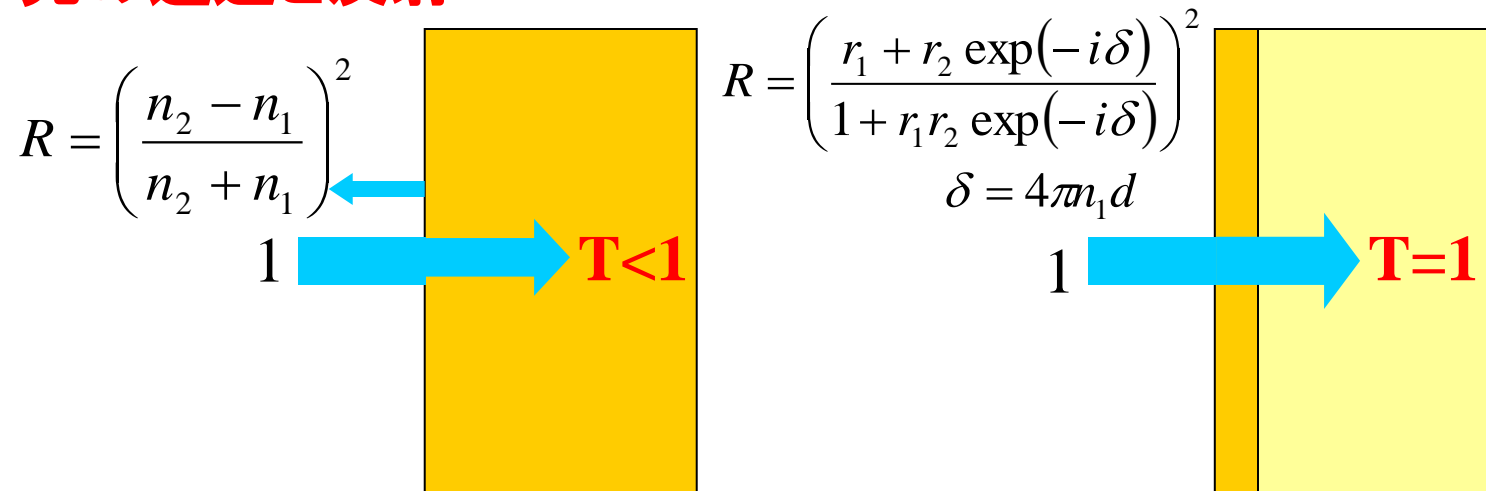
⇒ 原子 (障壁) が2つ以上あれば、特定のエネルギーで100%透過する

電子と光の散乱

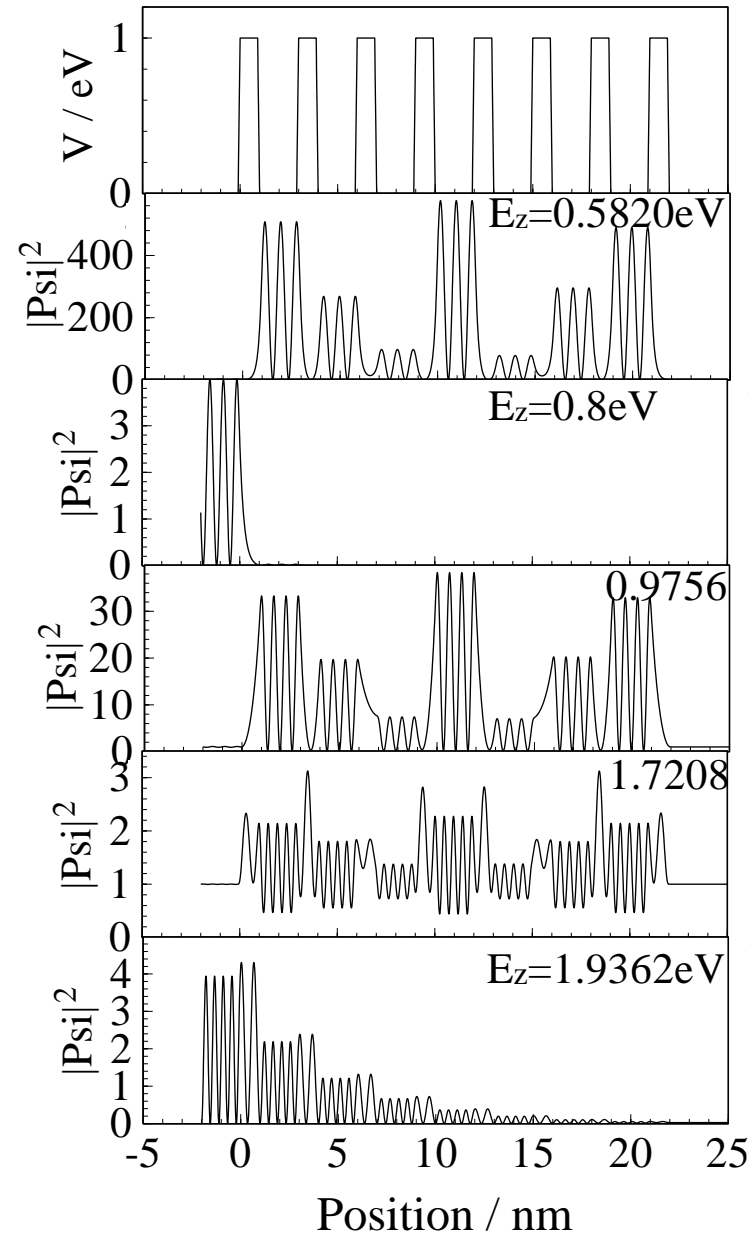
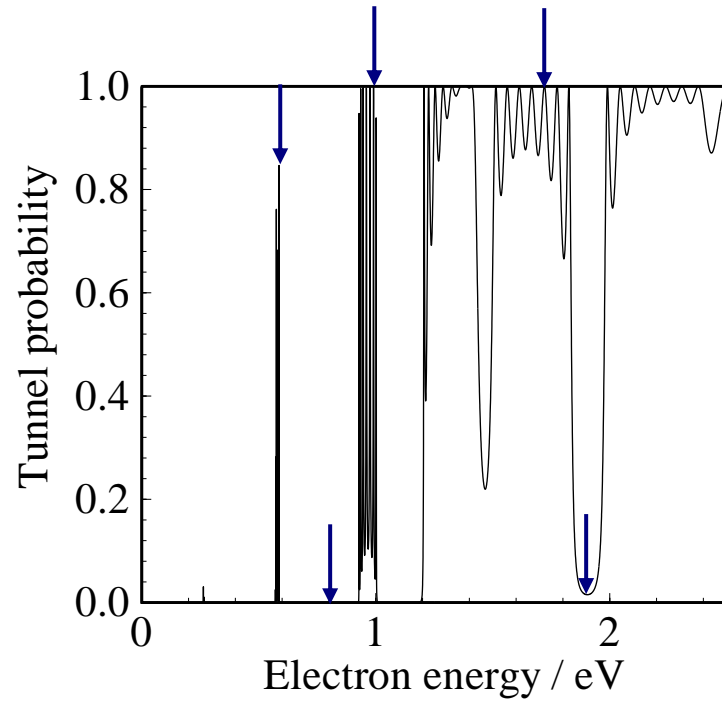
電子の透過と反射



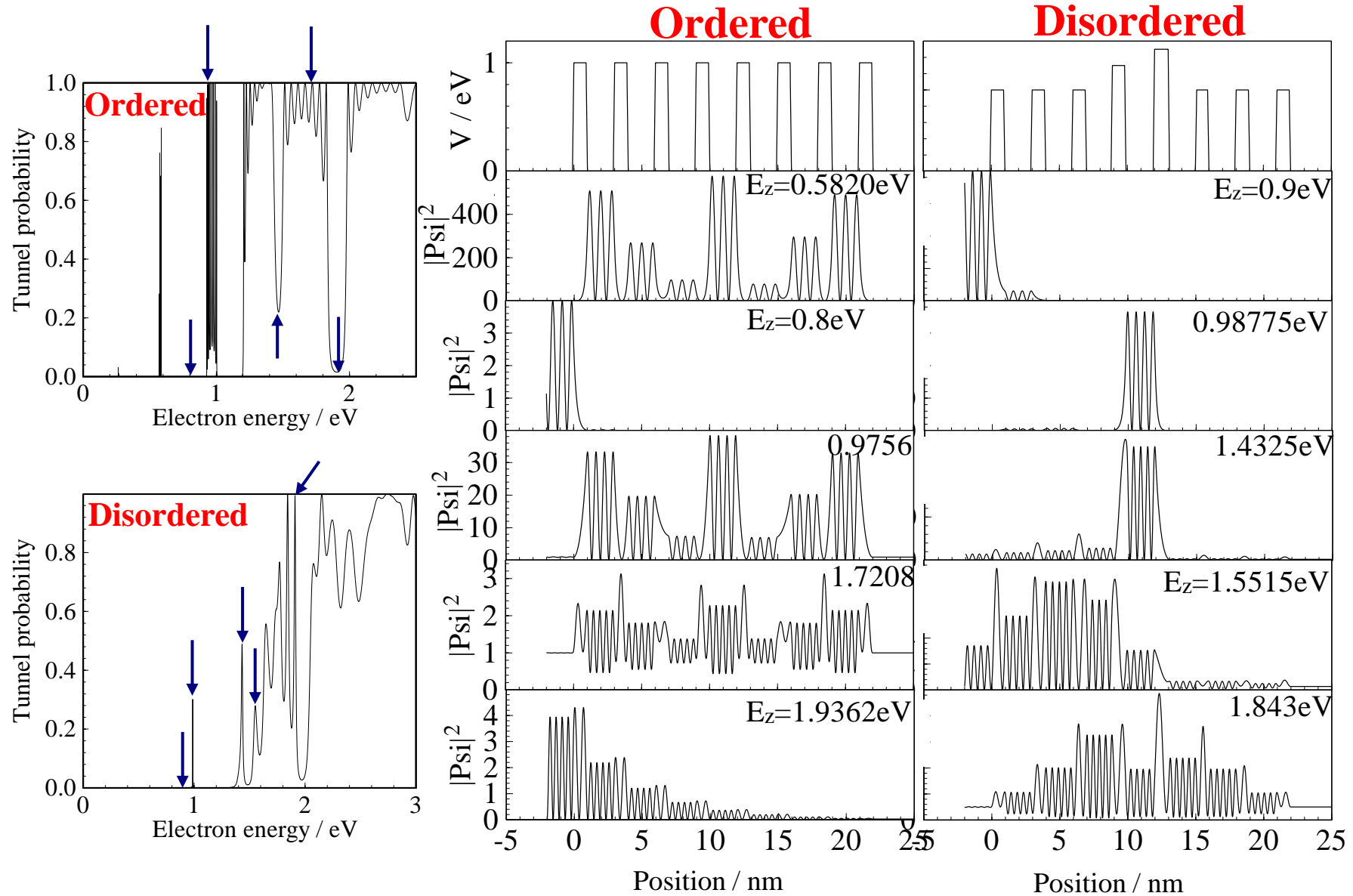
光の透過と反射



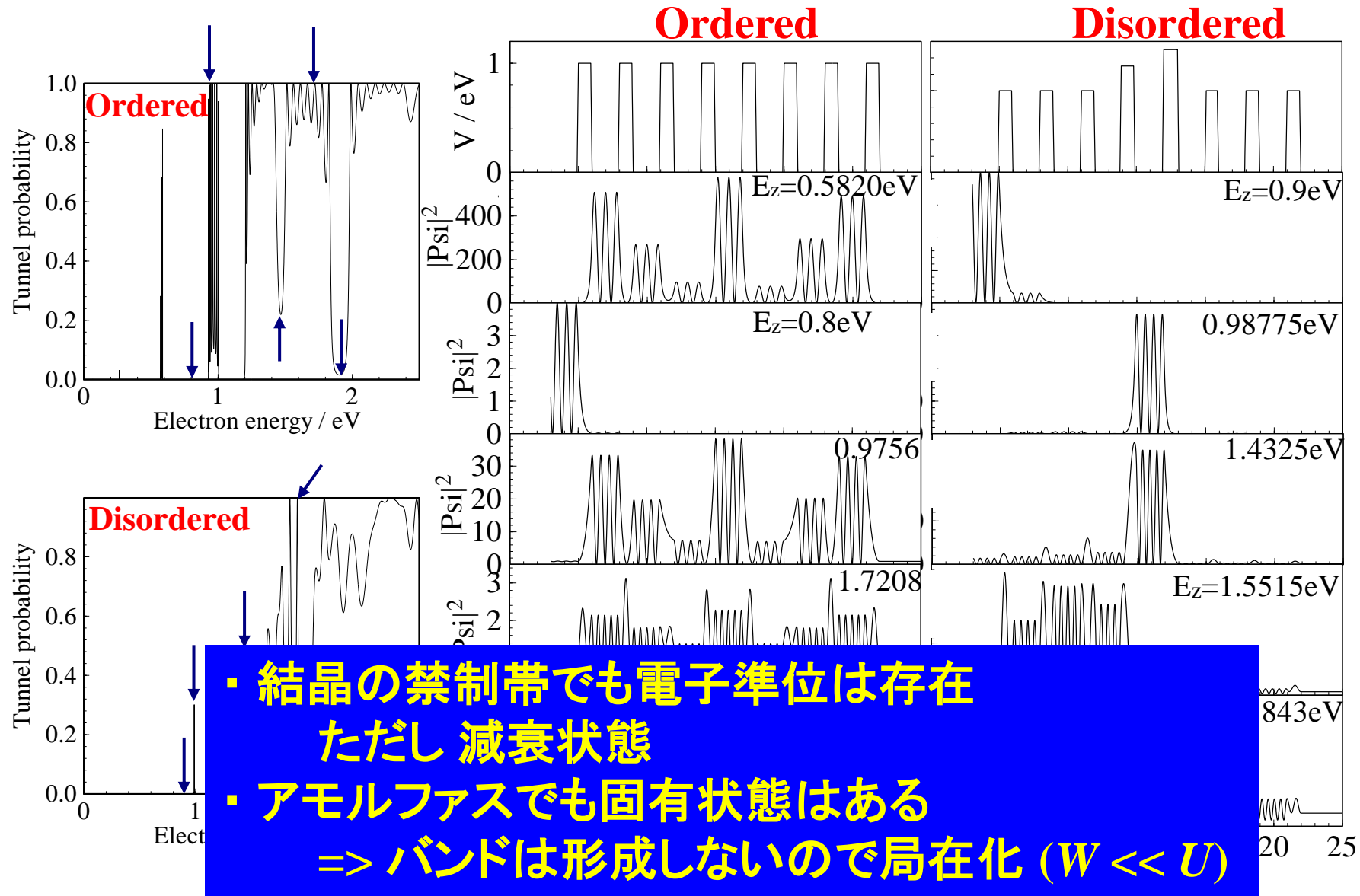
多重量子井戸 (MQW) の透過: バンド



乱れのあるMQWの透過



乱れのあるMQWの透過



参考プログラム

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

自己相互作用

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 α 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 α ポテンシャル
+DV積分法=DV-X α 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

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)

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

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

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

- 数式表現は似ている

- **Schrödinger方程式:**

1. 古典的なハミルトニアンを量子化
2. **各電子の座標 r_i** 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

一電子Hartree-Fock方程式

Pauliの排他律: 電子の奇数回の入替えに対する波動関数の反対称性

(一電子) Hartree-Fock方程式

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

$$V_{XS}(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_t) = - \sum_t \frac{\varphi_t^*(\mathbf{r}_t)\varphi_t(\mathbf{r}_s)}{|\mathbf{r}_t - \mathbf{r}_s|}$$

水素原子の場合:

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

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

一電子密度汎関数方程式: Kohn-Sham方程式

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

Slater's X α (LDA)

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

水素原子の場合:

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

DFTではSIは相殺されず、誤差として残る

図10-2 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 α (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: $E(1s) = -13.6 \text{ eV}$

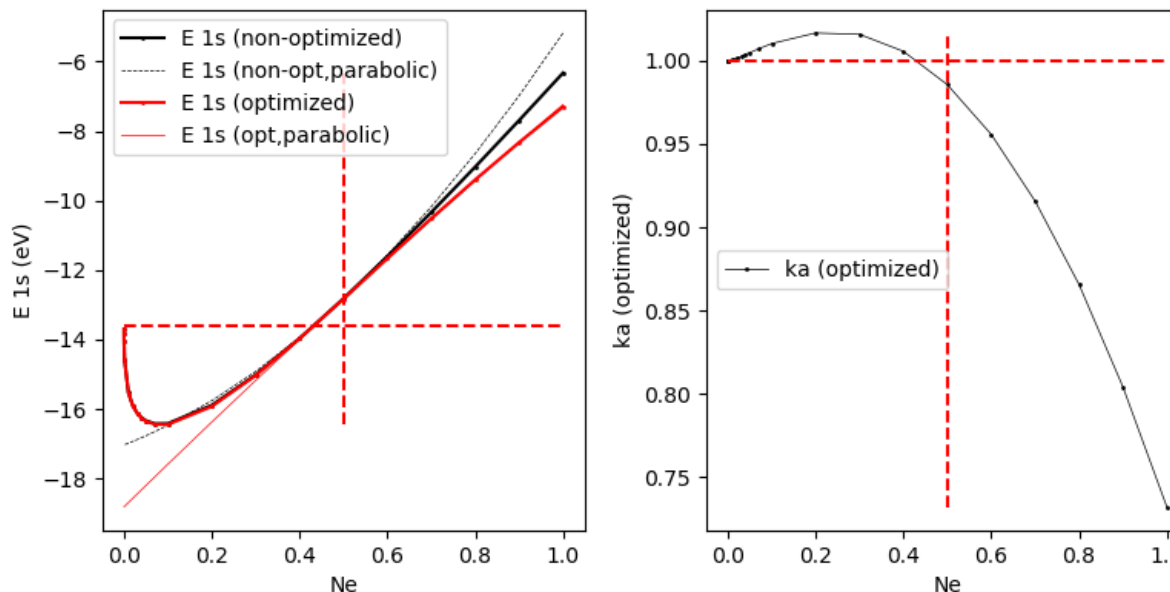


図10-2 H原子の波動関数

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

DFTの自己相互作用誤差: HF近似とLDAによる水素原子1s 軌道

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

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

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

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

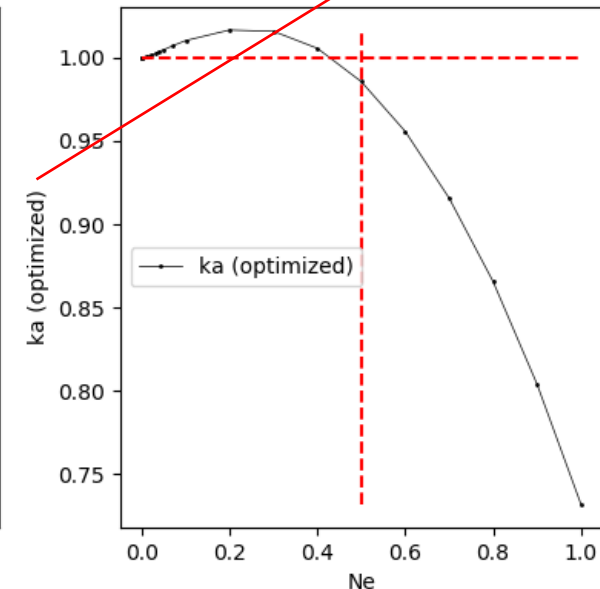
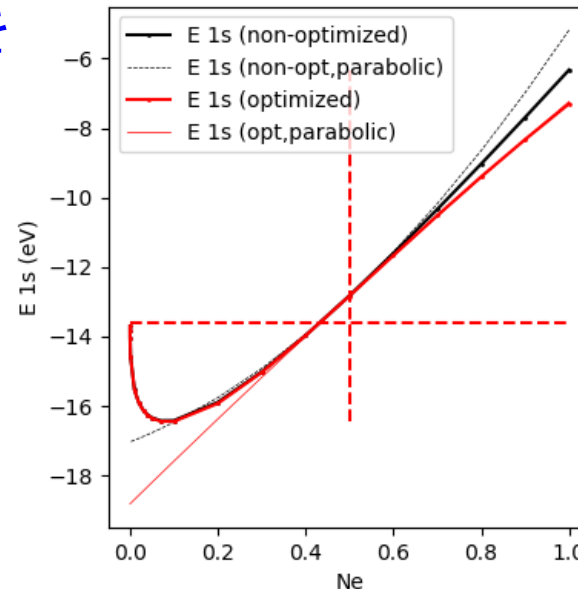
実行例1に、kaを変分原理で最適化させた結果を追加

python H1s-HF-LDA.py nvg 1.0 1.0 1.0

1s軌道内の電子数 N_e を
変化

厳密解: $E(1s) = -13.6 \text{ eV}$

$$R_{1s}(r) = 2a_0^{-3/2} \exp\left(-ka \frac{1}{2} \frac{2}{a_0} r\right)$$



4. 「電子準位」 ε_i の意味

- **Hartree-Fock法: Koopmansの定理**

電子軌道から電子1個を抜き取るエネルギー

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

- イオン化ポテンシャルに対応

原理的には光電子分光の結合エネルギーに対応

実際にはかなり深くなる

- **密度汎関数法: Janakの定理**

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

- 化学ポテンシャルに対応

光電子分光の結合エネルギーより浅くなる

参考プログラム

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

有効質量: 数値微分の注意

有効質量

TB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

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

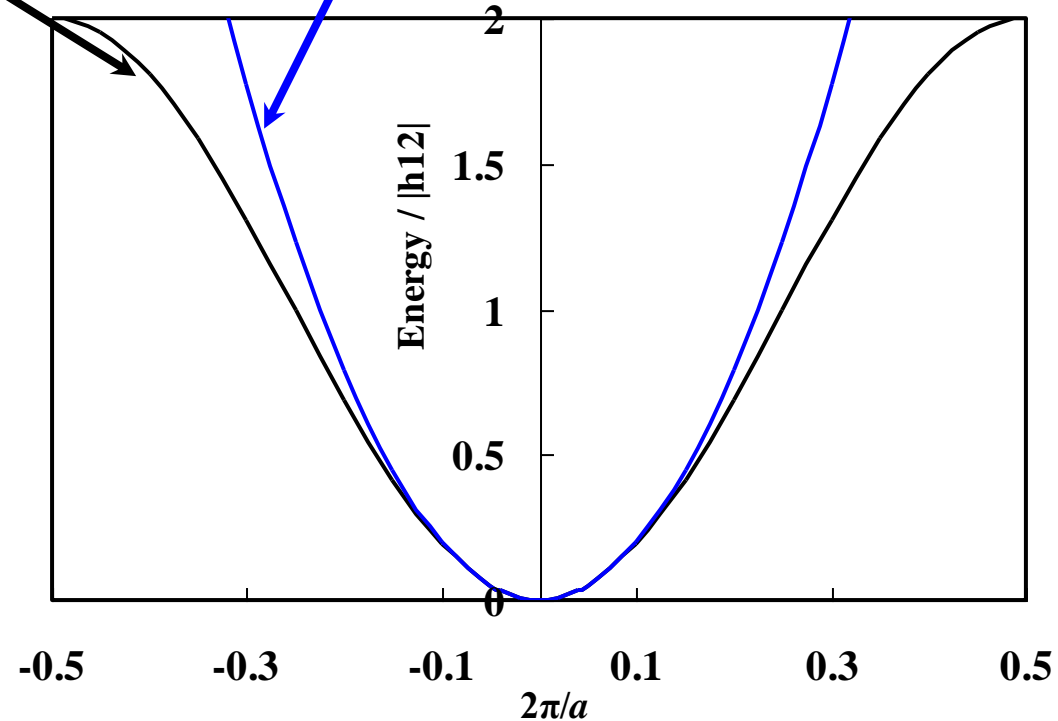
$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k^2}$$

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

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

\mathbf{k} は逆格子の内部座標: 一般に $[-1/2, 1/2]$ の範囲で表示される
単位変換 $k_{\text{real}} = (2\pi/a) k$

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

一般に、有効質量は 電子の静止質量 m_e^0 との比であらわす

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

数値計算: 微分

$\frac{df(x)}{dx}$ をコンピュータでどのように計算するか

微分 d を差分 Δ で置き換える

$$\frac{df(x)}{dx} \sim \frac{\Delta f(x)}{\Delta x} = \frac{f(x+h) - f(x)}{(x+h) - x} = \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

h を小さくすれば精度が上がる \Leftrightarrow 桁落ち誤差

32bit浮動小数点 (~7桁) : 扱う最小数値の 5桁下が限界

64bit浮動小数点 (~16桁) : 扱う最小数値の 14桁下が限界

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

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

差分誤差

数値微分: 平均を取って精度を上げる

$$\frac{df(x)}{dx} \sim \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

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

$$\frac{df(x)}{dx} \sim \left[\frac{f(x+h) - f(x)}{h} + \frac{f(x) - f(x-h)}{h} \right] / 2 = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h}$$

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

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

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

二階微分

一階微分を前進差分で計算してから二階微分を計算すると・・・

$$\begin{aligned}\frac{d^2 x(t)}{dt^2} &= \frac{\frac{dx}{dt}(t + \Delta t) - \frac{dx}{dt}(t)}{\Delta t} \\ &\sim \frac{\frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t} - \frac{x(t) - x(t - \Delta t)}{\Delta t}}{\Delta t} = \frac{x(t + 2\Delta t) - 2x(t + \Delta t) + x(t)}{\Delta t^2}\end{aligned}$$

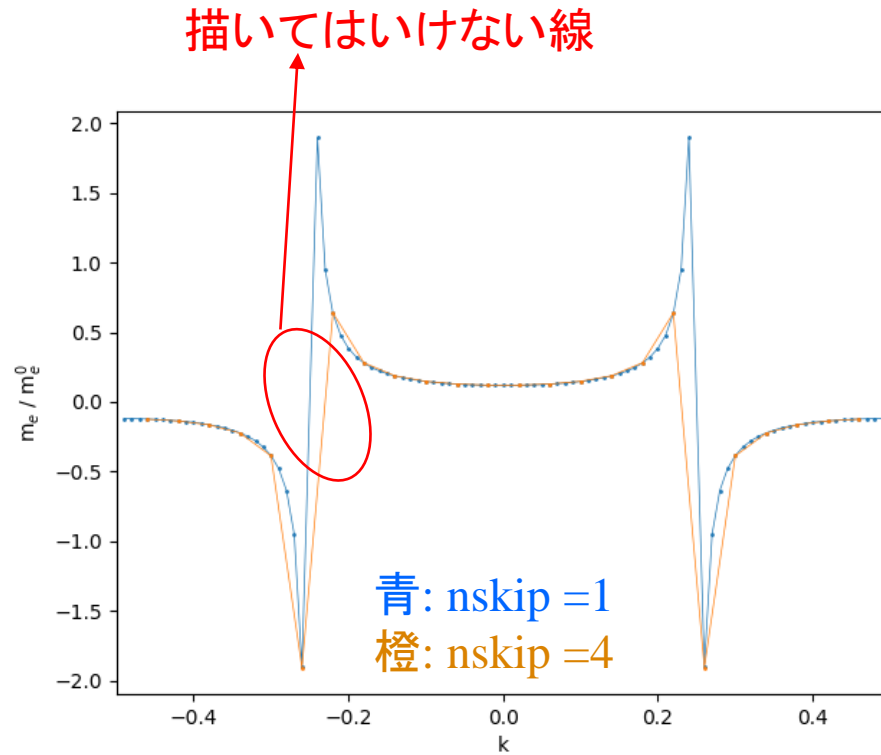
偶数階微分では、結果が $t + \Delta t$ 、 $t - \Delta t$ について対称になる式を取れる

$$\begin{aligned}\frac{d^2 x(t)}{dt^2} &\sim \frac{\frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t} - \frac{x(t) - x(t - \Delta t)}{\Delta t}}{\Delta t} \\ &= \frac{x(t + \Delta t) - 2x(t) + x(t - \Delta t)}{\Delta t^2}\end{aligned}$$

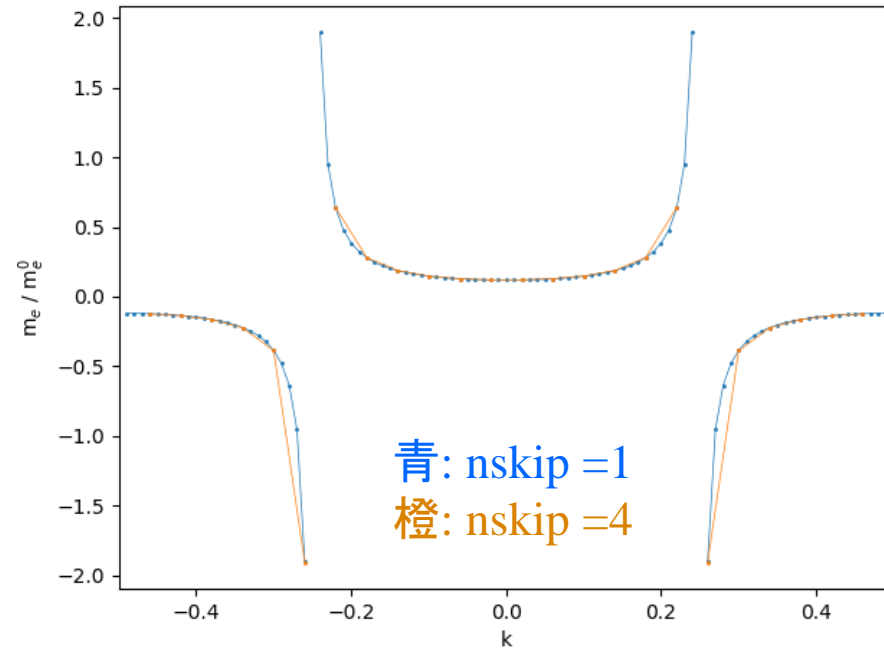
2つの式では、横軸がひとつずれるので注意！

プログラム : EffectiveMass.py

EffectiveMass.py



データに None (未定義値) を挿入することで描いてはいけない線を消した



プログラム (抜粋)

EffectiveMass.py

```
#=====
# parameters
#=====
#a = 4.0 # A
a = 4.0e-10 #m

infile = 'band.csv'
#有効質量の符号が変わる点をつなぐかどうかのフラグ
cutline = 1

def read_csv(fname):
    x = []
    y = []
    with open(fname) as f:
        fin = csv.reader(f)
        xlabel, ylabel, = next(fin)
        for row in fin:
            try:
                x.append(float(row[0]))
                y.append(float(row[1]))
            except:
                print("Warning: Invalid float data [{}] or [{}].format(row[0],
row[1]))

    return xlabel, ylabel, x, y

def main():
    xlabel, ylabel, k, E = read_csv(infile)
#入力データで使う変数を計算
nk = len(k)
dk = k[1] - k[0]
```

```
#共通の定数は先に計算
km = hbar * hbar * (pi2 / a)**2.0
#微分の精度を比較するため、h = nskip*dk にする
nskip = 1
xk = []
ymc = []
#符号の変化を検出するため、符号変数を用意
signprev = None
for i in range(nskip, nk - nskip, nskip):
#2階微分を計算
    d2Edk2c = (E[i+nskip] + E[i-nskip] - 2 * E[i]) * e / pow(nskip *
dk, 2.0)
#2回微分はゼロになることがあるので、まずは1/m*を計算
    minv = d2Edk2c / km
    print(i, E[i-1], E[i], E[i+1], minv)
#1/m*が1/meより非常に小さければ、m*は計算しない
    if abs(minv) <= 1.0e20: # << 1.0/me ~ 1e30
#符号が反転する場所でグラフの線を切断するときは
#Noneデータを追加する。
        if cutline:
            xk.append(k[i])
            ymc.append(None)
#反転した符号を記録
            signprev = -signprev
            continue
        else:
            m = km / d2Edk2c

    if signprev is None:
        signprev = m
    elif signprev * m < 0.0:
        if cutline:
```

プログラム (抜粋)

EffectiveMass.py

#共通の定数は先に計算

```
km = hbar * hbar * (pi2 / a)**2.0
```

#微分の精度を比較するため、h = nskip*dk にする

```
nskip = 1
```

```
xk = []
```

```
ymc = []
```

#符号の変化を検出するため、符号変数を用意

```
signprev = None
```

```
for i in range(nskip, nk - nskip, nskip):
```

#2階微分を計算

```
    d2Edk2c = (E[i+nskip] + E[i-nskip] - 2 * E[i]) * e / pow(nskip *  
dk, 2.0)
```

#2回微分はゼロになることがあるので、まずは1/m*を計算

```
    minv = d2Edk2c / km
```

```
    print(i, E[i-1], E[i], E[i+1], minv)
```

#1/m*が1/meより非常に小さければ、m*は計算しない

```
    if abs(minv) <= 1.0e20: # << 1.0/me ~ 1e30
```

#符号が反転する場所でグラフの線を切断するときは

#Noneデータを追加する。

```
        if cutline:
```

```
            xk.append(k[i])
```

```
            ymc.append(None)
```

#反転した符号を記録

```
            signprev = -signprev
```

```
            continue
```

```
        else:
```

```
            m = km / d2Edk2c
```

#符号が反転する場所でグラフの線を切断するときは

#Noneデータを追加する。

```
        if signprev is None:
```

#signprevが初期値 None である場合は符号の最初の値を代入

```
            signprev = m
```

```
        elif signprev * m < 0.0:
```

```
            if cutline:
```

```
                xk.append(k[i])
```

```
                ymc.append(None)
```

#反転した符号を記録

```
                signprev = m
```

```
            xk.append(k[i])
```

```
            ymc.append(m / me)
```

```
plt.plot(xk, ymc, linewidth = 0.5, marker = 'o', markersize = 1.0,  
label = 'nskip = 1')
```

```
plt.xlabel(klabel)
```

```
plt.ylabel("m$_e$ / m$_e^{0}$")
```

```
plt.xlim([-0.5, 0.5])
```

```
# plt.ylim([-0.5, 0.5])
```

```
plt.tight_layout()
```

```
plt.pause(0.1)
```

```
print("Press ENTER to exit>>", end = "")
```

```
input()
```

```
if __name__ == "__main__":
```

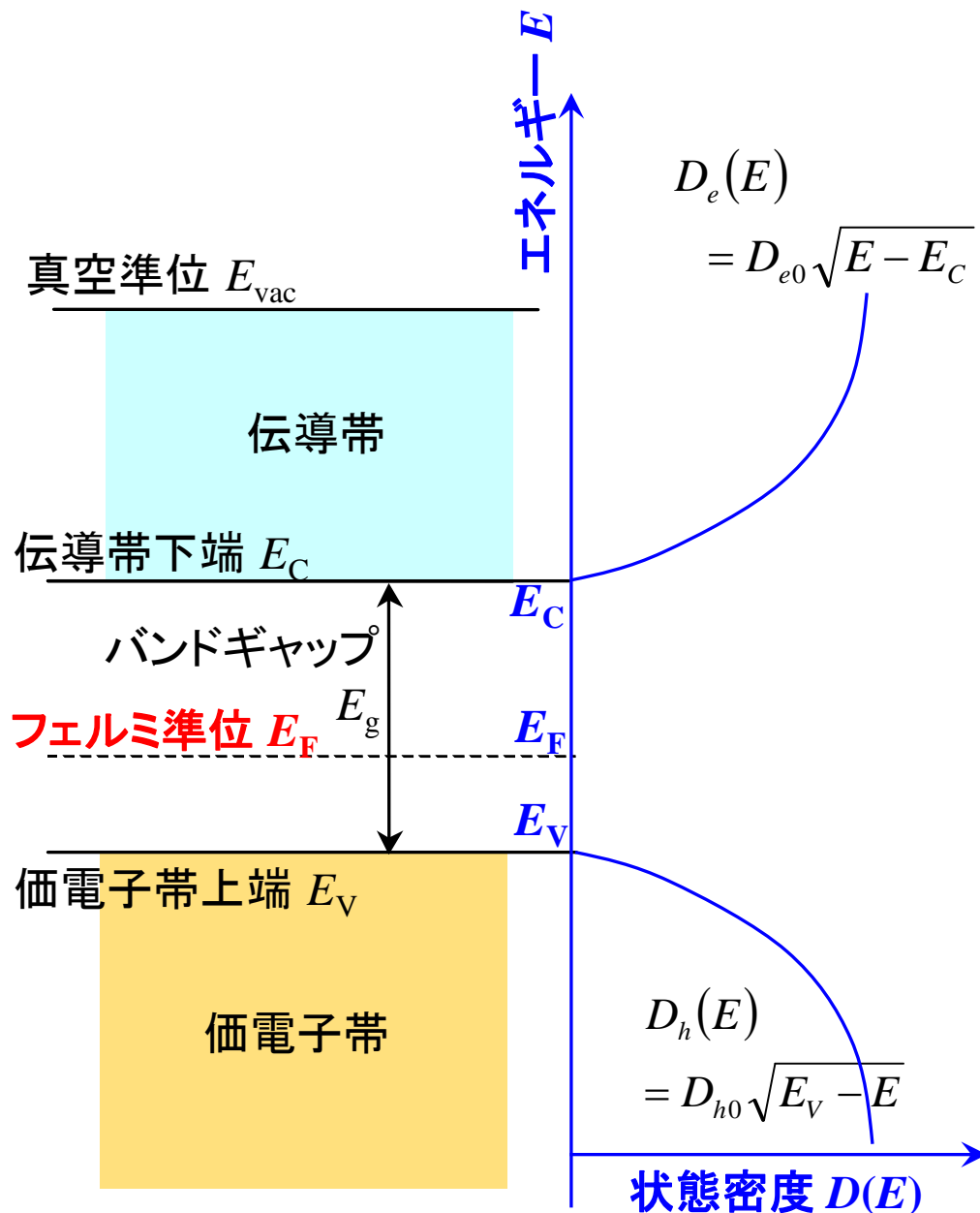
```
    main()
```

参考プログラム

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

半導体統計

半導体の電子構造



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

E に関する状態密度

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

Fermi-Dirac分布関数

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

半導体中:

原子核の総電荷 $Z = \sum Z_i$ と

総電子数 N_e

が等しく、**電荷中性条件**を満たす

・ 電子数の条件 (電荷中性条件)

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

・ 真性半導体では、0 Kでは

価電子帯上端 E_V まで
電子が詰まっている

電子と正孔: 電荷中性条件の書き換え

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

有限温度における全電子数の条件 \Rightarrow 電荷中性条件に置き換える

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

N_e は N_A 程度の大きな数なので、扱いにくい

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

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

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

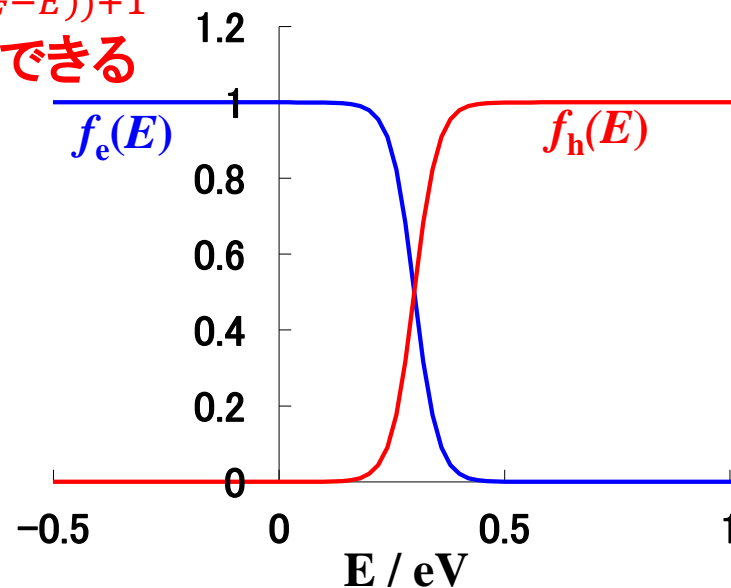
$$f_h(E) = 1 - f(E) = \frac{\exp(\beta(E - E_F))}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1} = \frac{1}{\exp(\beta(E_F - E)) + 1}$$

※ 正孔は電子が空いた“孔”とみなすことができる

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

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

$$N'_e = -n_h + n_e = 0 \Rightarrow n_h = n_e: \text{電荷中性条件}$$



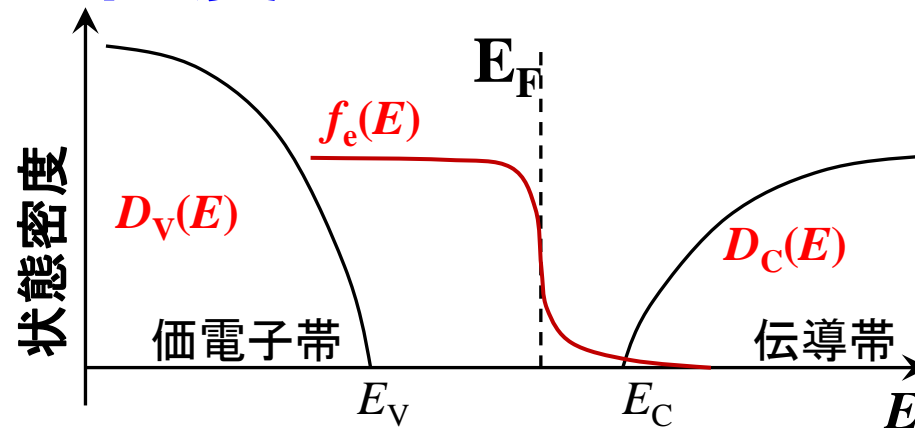
自由電子密度

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

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

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

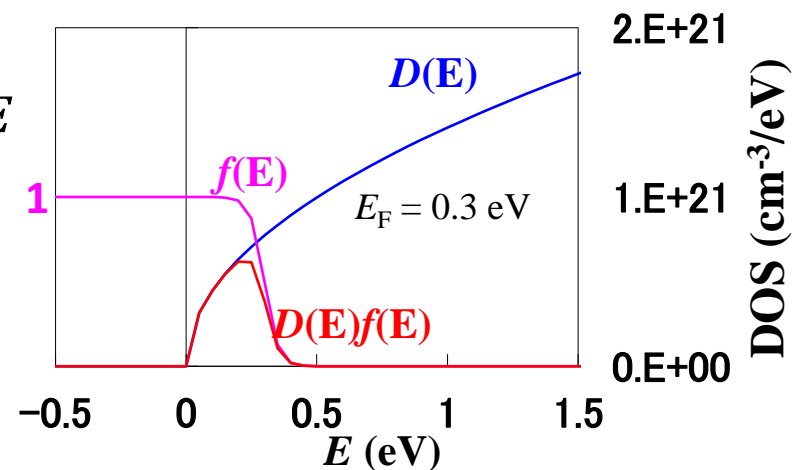
$$D_{C0} = \frac{\sqrt{2} m_e^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3}$$



非縮退半導体 $\beta(E - E_F) \gg 1$ では

$$n_e \sim \int_{E_C}^{\infty} \frac{\sqrt{2} m_e^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_C} \exp(-\beta(E - E_F)) dE$$

$$= \frac{\sqrt{2} m_e^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{-\beta(E_C - E_F)} \int_0^{\infty} \sqrt{e} \exp(-\beta e) de$$



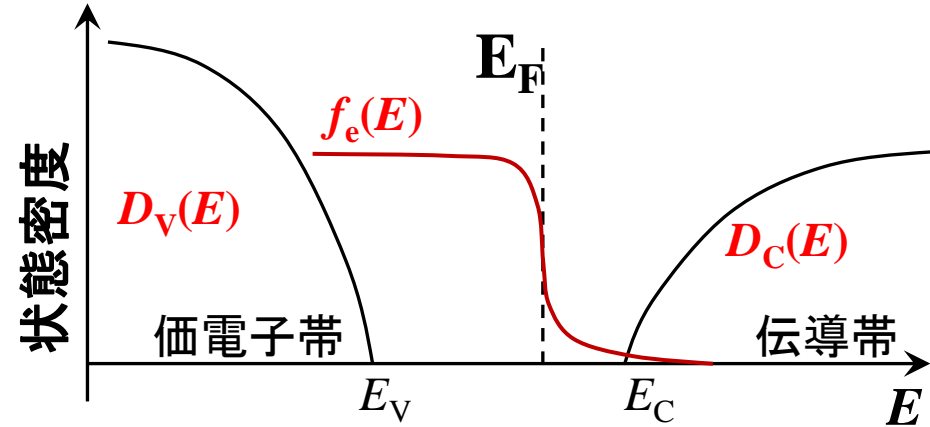
自由電子密度、自由正孔密度

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

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

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

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



非縮退半導体 $\beta(E - E_F) \gg 1$ では

$$n_e \sim \int_{E_C}^{\infty} \frac{\sqrt{2} m_e^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_C} \exp(-\beta(E - E_F)) dE$$

$$= \frac{\sqrt{2} m_e^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{-\beta(E_C - E_F)} \int_0^{\infty} \sqrt{e} \exp(-\beta e) de$$

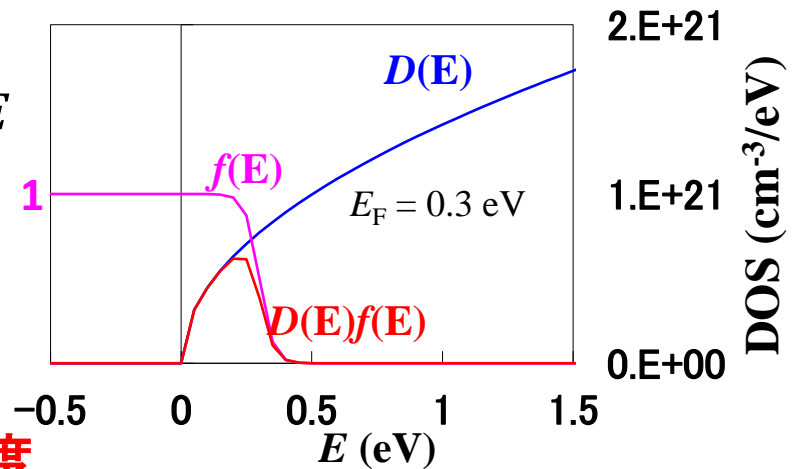
$$n_e = N_C \exp(-\beta(E_C - E_F))$$

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

同様に

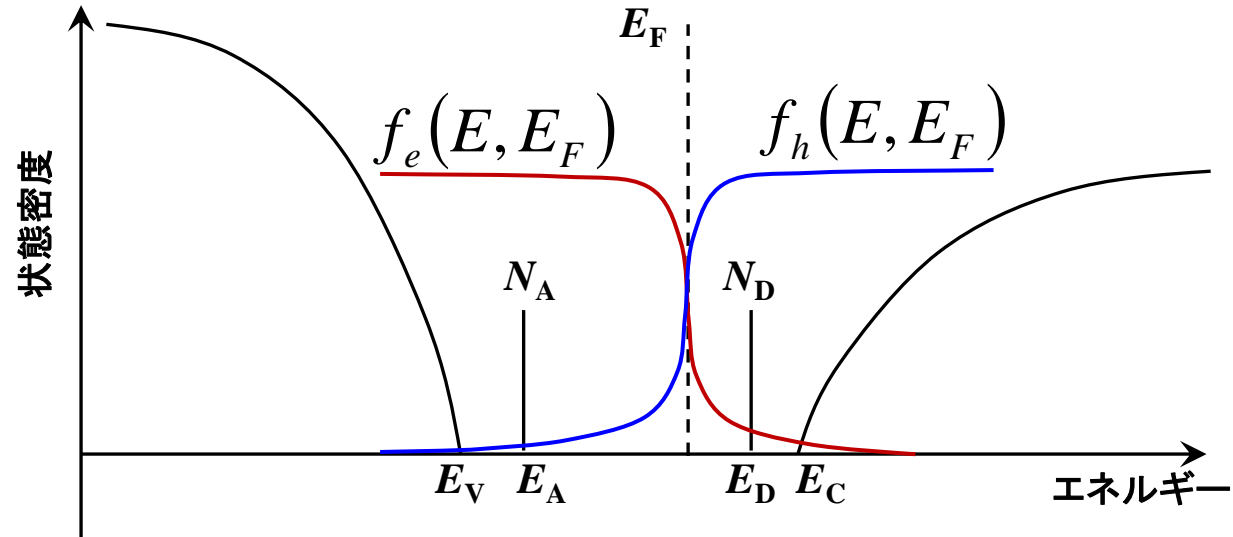
$$n_h = N_V \exp(-\beta(E_F - E_V))$$

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



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

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

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

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

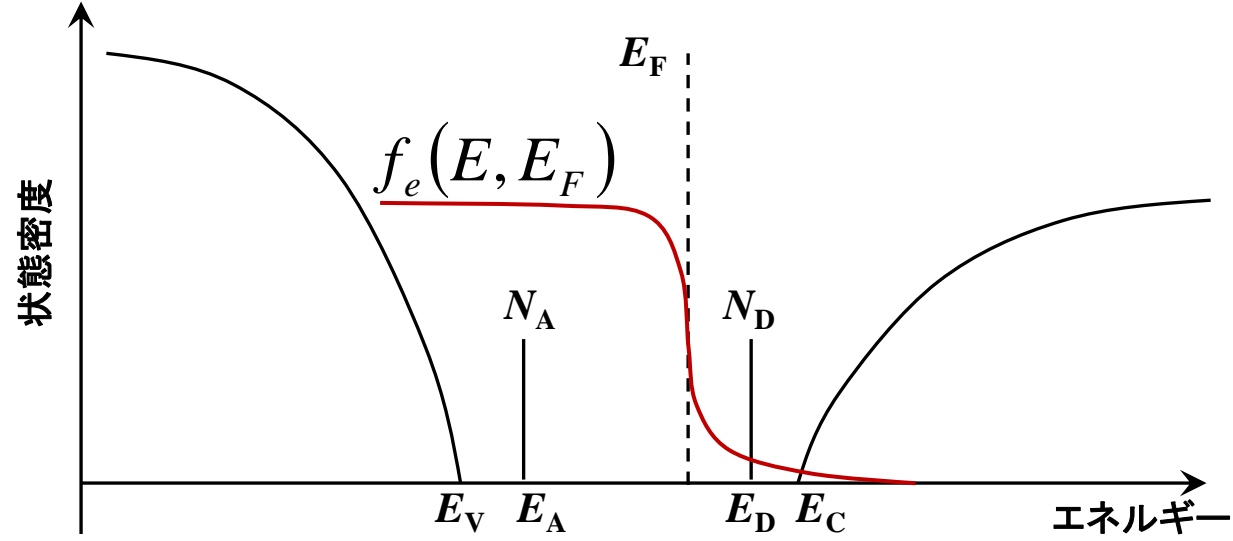
非縮退半導体密度

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

イオン化ドナー密度

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

ドナー準位、アクセプター準位の状態



中性ドナー密度 $N_D^0 = N_D - N_D^+$ **イオン化ドナー密度 N_D^+**

$$N_D^0 = N_D \frac{1}{\exp(\beta(E_D - E_F)) + 1} \quad \sim N_D \exp(-\beta(E_D - E_F)) \quad (\beta(E_D - E_F) \gg 1)$$

$$N_D^+ = N_D \left(1 - \frac{1}{\exp(\beta(E_D - E_F)) + 1} \right) \sim N_D (1 - \exp(-\beta(E_D - E_F))) \quad (\beta(E_D - E_F) \gg 1)$$

$$\sim N_D \exp(-\beta(E_F - E_D)) \quad (\beta(E_F - E_D) \gg 1)$$

イオン化アクセプター密度 N_A^- **中性アクセプター密度 $N_A^0 = N_A - N_A^-$**

$$N_A^- = N_A \frac{1}{\exp(\beta(E_A - E_F)) + 1} \quad \sim N_A \exp(-\beta(E_A - E_F)) \quad (\beta(E_A - E_F) \gg 1)$$

$$N_A^0 = N_A \left(1 - \frac{1}{\exp(\beta(E_A - E_F)) + 1} \right) \sim N_A (1 - \exp(-\beta(E_A - E_F))) \quad (\beta(E_A - E_F) \gg 1)$$

$$\sim N_A \exp(-\beta(E_F - E_A)) \quad (\beta(E_F - E_A) \gg 1)$$

Fermi準位の求め方: 図解

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

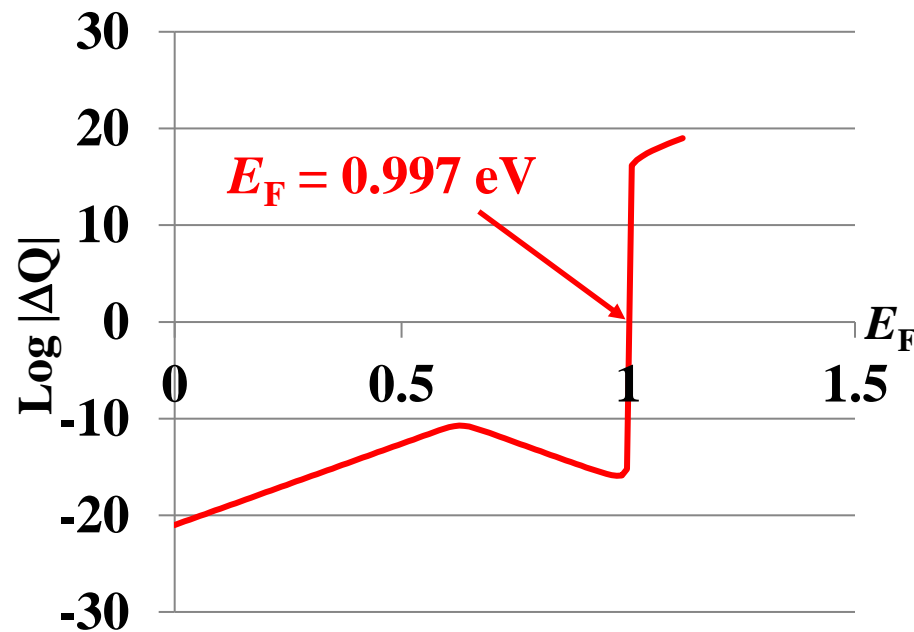
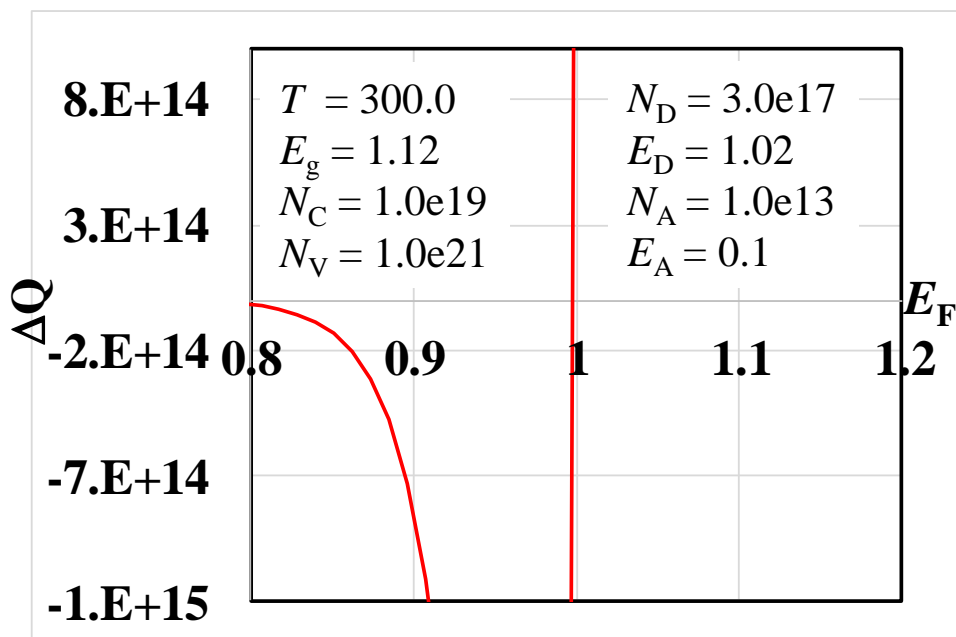
$$n_h = \int_{-\infty}^{E_V} D_h(E) f_h(E, E_F) dE$$

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

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

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

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



Fermi準位の計算: プログラム

$\Delta Q(E_F) = (n_e + N_A^-) - (n_h + N_D^+) = 0$ を満たす E_F を求める。

Newton法は発散しやすい \Rightarrow 二分法を使う

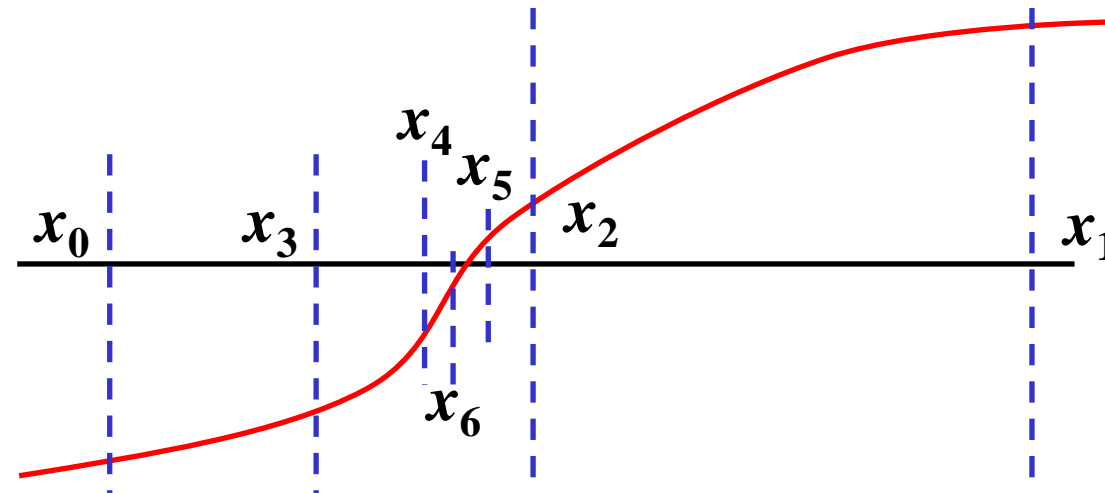
数値積分の講義資料: <http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/python/index-numericalanalysis.html>

原理: $f(x)$ が単調関数であれば、解 x は $f(x_0) < 0$ かつ $f(x_1) > 0$

(あるいは $f(x_0) > 0$ かつ $f(x_1) < 0$) を満たす区間 $[x_0, x_1]$ に1つ存在する。

手順: $f(x_0) < 0$ かつ $f(x_1) > 0$ の場合を考える ($f(x_0) \cdot f(x_1) < 0$ で判断)。

1. $x_2 = (x_0 + x_1) / 2.0$
2. $f(x_2) > 0$ ($f(x_0) \cdot f(x_2) < 0$) であれば、 x_1 を x_2 で置き換える
 $f(x_2) < 0$ ($f(x_1) \cdot f(x_2) < 0$) であれば、 x_0 を x_2 で置き換える
3. $|x_1 - x_0|, |f(x_1) - f(x_0)|$ が必要な精度以下になったら、
解を x_2 にして反復終了
4. 1. に戻って反復



Fermi準位の計算: プログラム

プログラム: EF-T-semiconductor.py

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

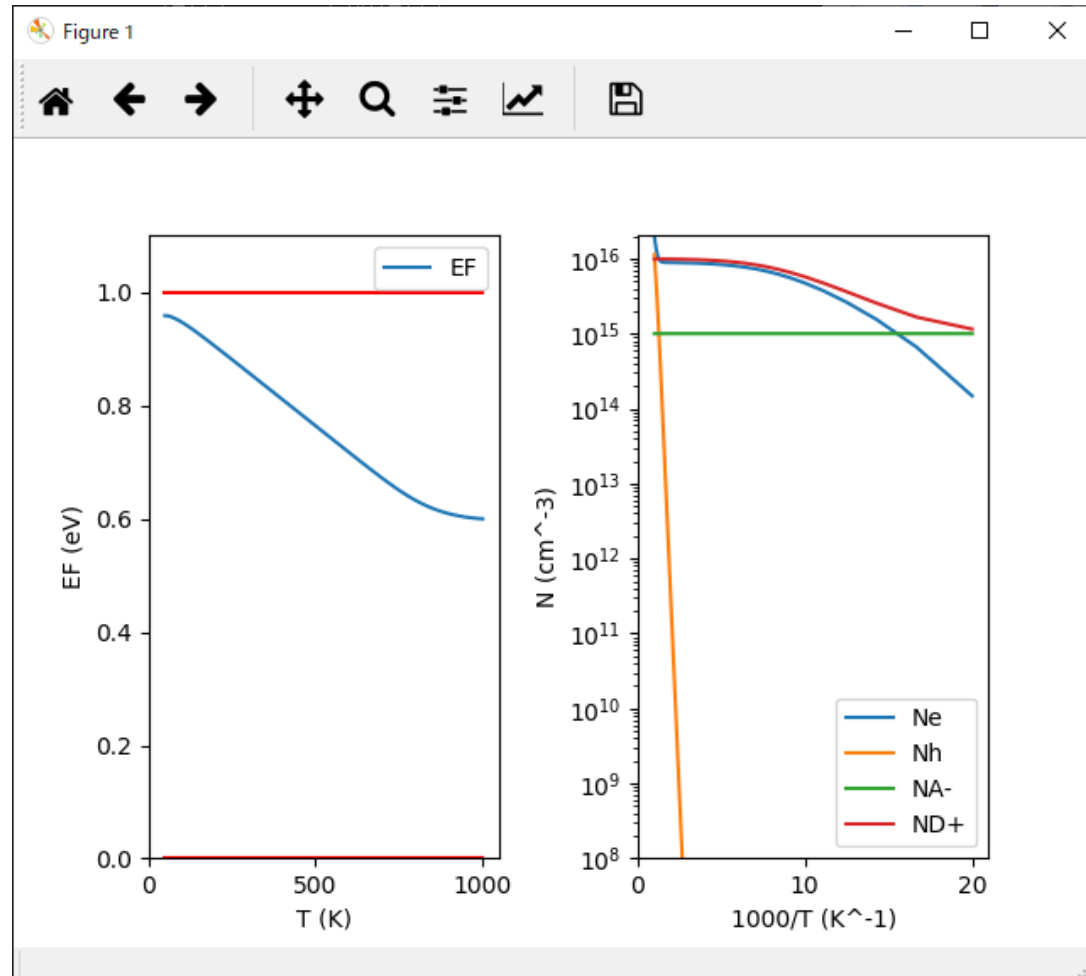
$E_c = 0, E_v = 1.0$ eV (= バンドギャップ)

$E_A = 0.05$ 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



VASPの $D(E)$ を使って計算

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

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

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

<http://conf.msl.titech.ac.jp/jsap-crystal/> [EF-T-DOS.py](#), [TotalDOS-SnSe.dat](#)

全状態密度 $D(E)$ から半導体の統計物性を計算

使用方法

(i) `python EF-T-DOS.py T file Tmin Tmax nT`

実行例: `EF-T-DOS.py T DOS.dat 300 600 11`

温度依存性を300~600Kの区間で11分割して計算

(ii) `python EF-T-DOS.py EF file nEF)`

実行例: `EF-T-DOS.py EF DOS.dat 50`

EF依存性を50分割して計算し、

ミッドギャップの $N_e(E_F)$, $N_h(E_F)$ から有効状態密度を計算する

VASPの $D(E)$ を使って計算

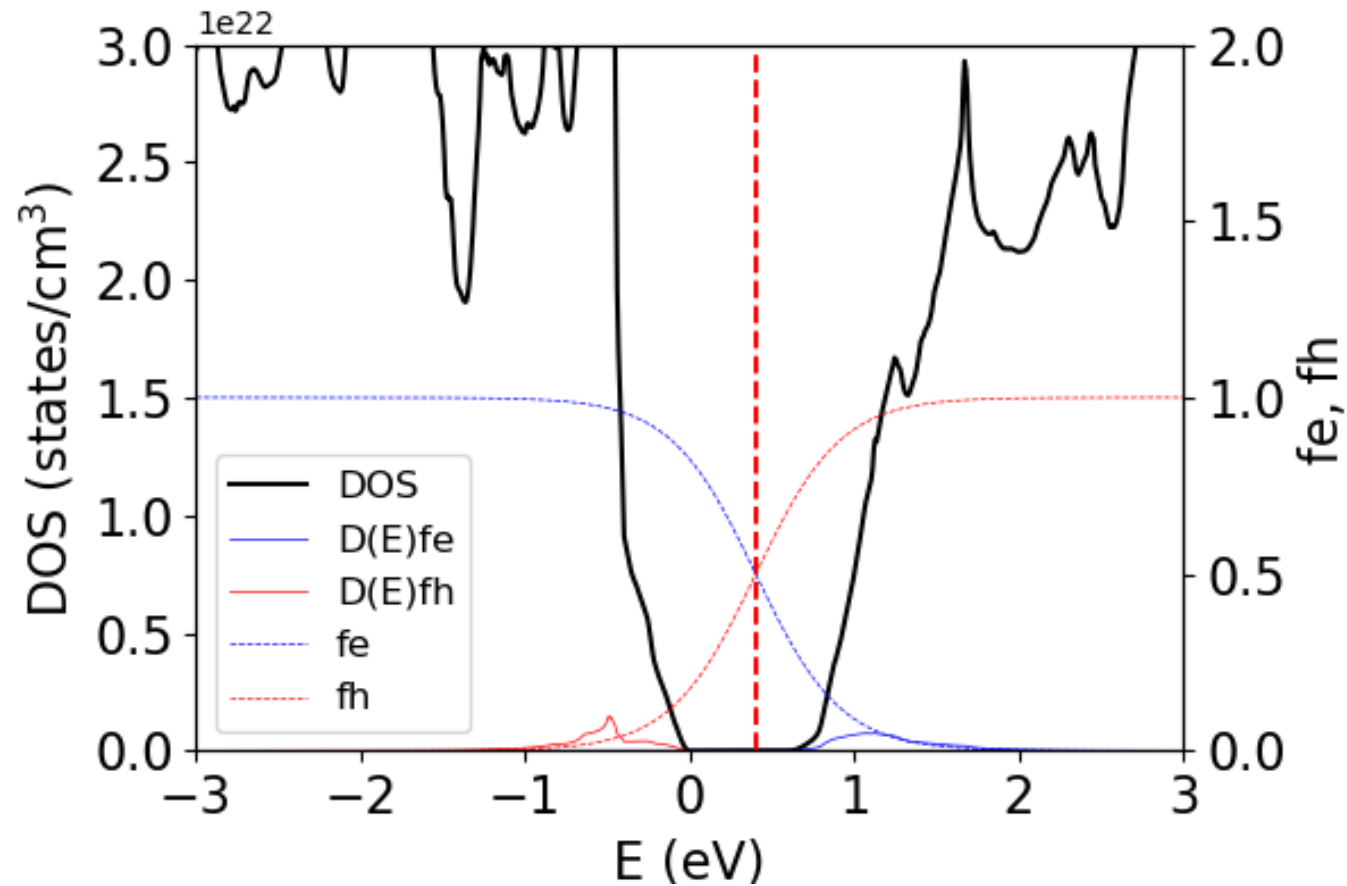
実行例: `python EF-T-DOS.py EF`

$T = 3000$ K , $E_F = 0.4$ eV

(温度はプログラム中の T_0 、 E_F は E_{F0} を書き換えてから実行する

$T_0 = 3000$ # K

$E_{F0} = 0.4$ # EF at charge neutral)

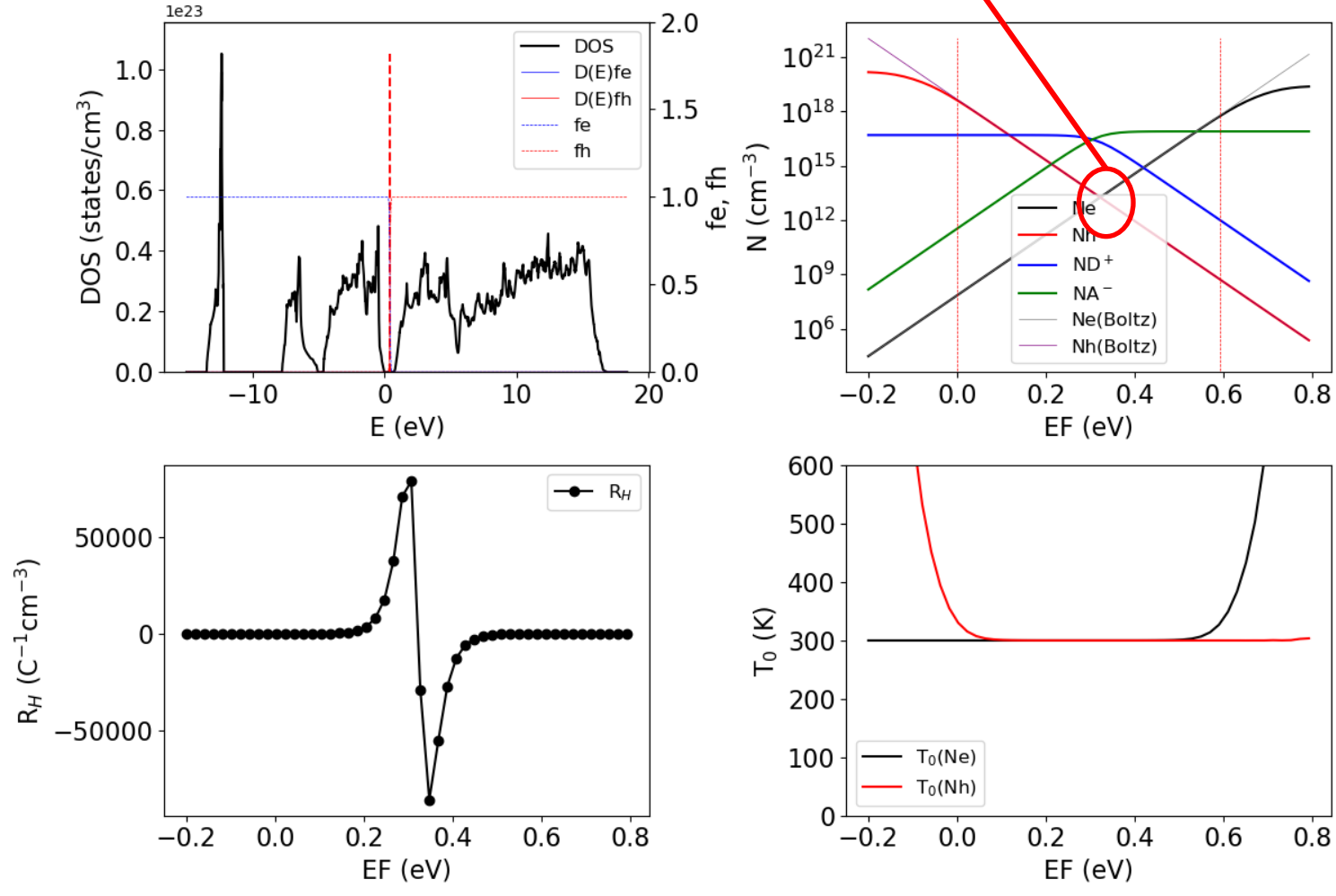


VASPの $D(E)$ を使って計算

python EF-T-DOS.py EF

T = 300 K , EF = 0.4 eV

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



計算した $D(E)$ を使って計算

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

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

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

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

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

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

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

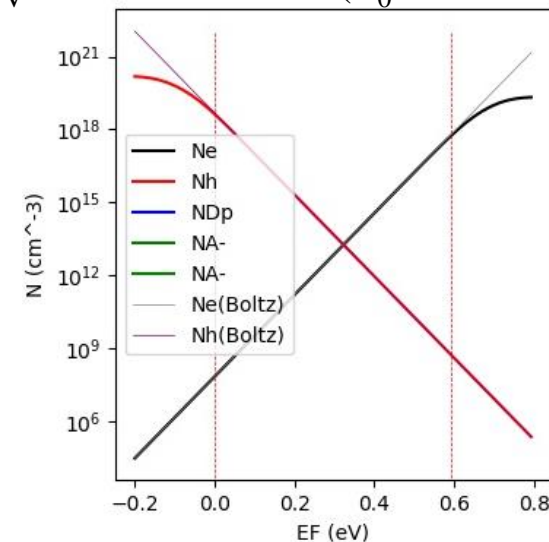
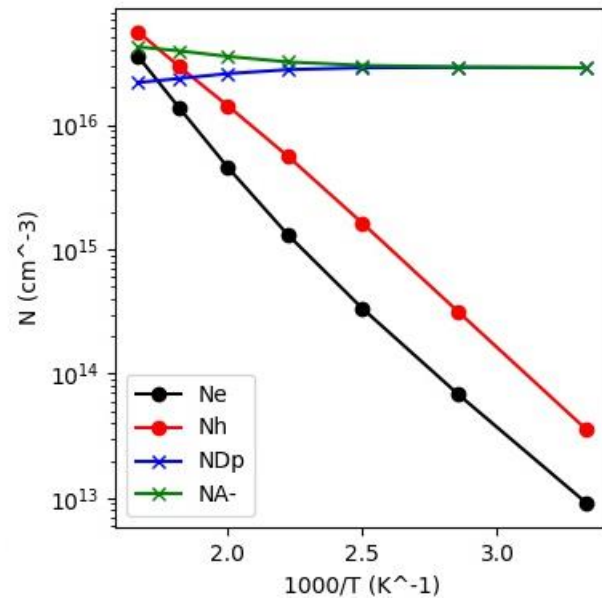
run python EF-T-DOS.py T

run python EF-T-DOS.py EF

Effective DOSs at the mid gap 0.2963 eV:

$N_C = 6.26e+17 \text{ cm}^{-3}$ ($T_0 = 299.86 \text{ K}$)

$N_V = 4.74e+18 \text{ cm}^{-3}$ ($T_0 = 299.86 \text{ K}$)



参考プログラム

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

結晶：格子・座標変換

Linear algebra libraries

(線形幾何学・行列計算ライブラリ)

Fortran, C, C++, etc

LAPACK (Linear Algebra PACKage)

ScaLAPACK (Scalable LAPACK)

Intel Math Kernel Library (MKL)

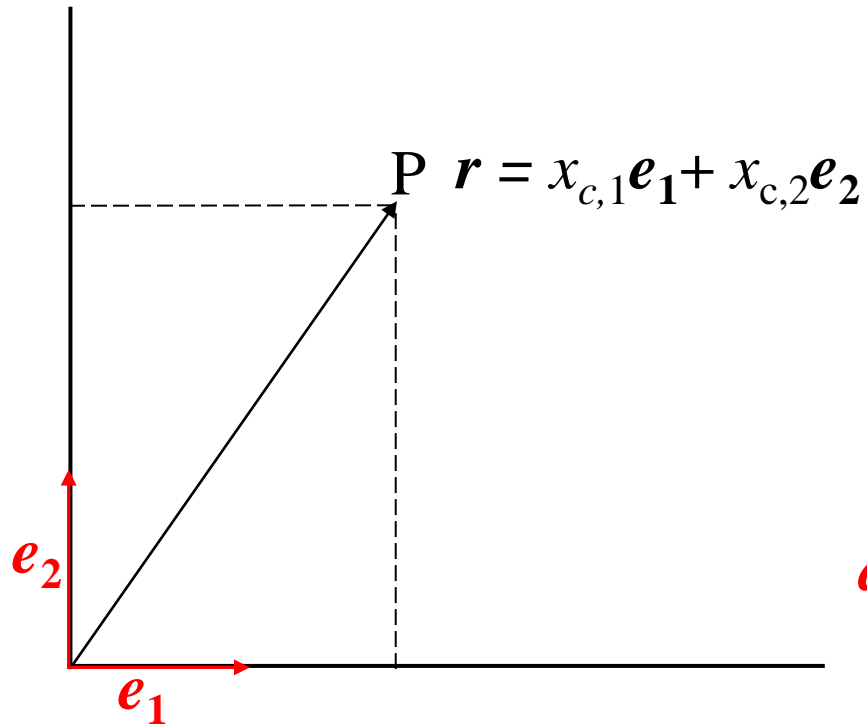
Python: numpy.linalg, scipy.linalg

matrix.py

Product of matrixes	AB	: C	= A @ B
Inner product	V1·V2	: inner	= numpy.dot(V1, V2)
		inner	= numpy.inner(V1, V2)
Outer product	V1 × V2	: V3	= numpy.cross(V1, V2)
Inverse matrix		: Ai	= numpy.linalg.inv(A)
Determinant		: det	= numpy.linalg.det(A)
Eigen values/vectors		: lA, vA	= numpy.linalg.eig(A)
Solve simul. linear eqs.	AX = B	: X	= numpy.linalg.solve(A, B)
LU decomposition		: P, L, U	= numpy.linalg.lu(A)
Cholesky decomposition	A=LL^T	: L	= numpy.linalg.cholesky(A)
QR decomposition	A=QR	: Q, R	= scipy.linalg.qr(A)

一般座標系 (general coordinate system)

直交座標系 (Orthogonal)
デカルト座標系 (Cartesian)

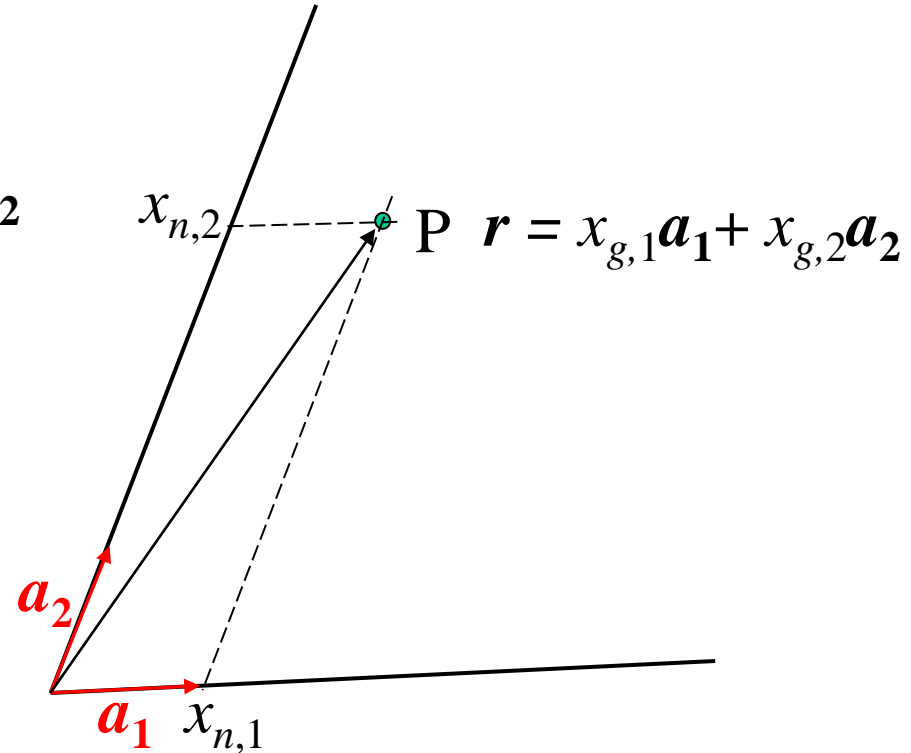


正規直交系 (orthonormal system)

$$e_i \cdot e_j = \delta_{ij}$$

$$|e_i| = 1$$

一般座標/非直交系 (Non-Cartesian)



一般座標系 (general coordinate system)

$$a_i \cdot a_j \neq \delta_{ij}$$

e_i, a_i : 基底ベクトル (base vector)

Cartesian – general coord. Conversion

(直交系 – 一般座標系變換)

$$\mathbf{r} = x_{c,1}\mathbf{e}_1 + x_{c,2}\mathbf{e}_2 = x_{g,1}\mathbf{a}_1 + x_{g,2}\mathbf{a}_2$$

$$x_{c,1} = x_{g,1}\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{e}_1 + x_{g,2}\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{e}_1$$

$$x_{c,2} = x_{g,1}\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{e}_2 + x_{g,2}\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{e}_2$$

If $\mathbf{a}_1 = a_{11}\mathbf{e}_1 + a_{12}\mathbf{e}_2$

$\mathbf{a}_2 = a_{21}\mathbf{e}_1 + a_{22}\mathbf{e}_2$

are given,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} x_{c,1} &= x_{g,1}a_{11} + x_{g,2}a_{21} \\ x_{c,2} &= x_{g,1}a_{12} + x_{g,2}a_{22} \end{aligned} \quad \begin{pmatrix} x_{c,1} \\ x_{c,2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} \\ a_{12} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{g,1} \\ x_{g,2} \end{pmatrix}$$

Fractional coordinates in crystal

(結晶の内部座標)

Lattice parameters: a, b, c ($= a_1, a_2, a_3$), α, β, γ ($= \alpha_{23}, \alpha_{13}, \alpha_{12}$)

Lattice vectors: $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 = \mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$

$$\mathbf{r} = x_{f,1}\mathbf{a}_1 + x_{f,2}\mathbf{a}_2 + x_{f,3}\mathbf{a}_3 = x_{c,1}\mathbf{e}_1 + x_{c,2}\mathbf{e}_2 + x_{c,3}\mathbf{e}_3$$

$(x_{f,1}, x_{f,2}, x_{f,3})$: Fractional coordinate (部分座標)

Internal coordinate (内部座標)

$$|\mathbf{a}_i| = a_i$$

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = a_i a_j \cos \alpha_{ij} \quad (i \neq j)$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{pmatrix}$$

Fractional coordinate to Cartesian coordinate

$$\begin{pmatrix} x_{c,1} \\ x_{c,2} \\ x_{c,3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{21} & a_{31} \\ a_{12} & a_{22} & a_{32} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{f,1} \\ x_{f,2} \\ x_{f,3} \end{pmatrix}$$

格子ベクトルの表現

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{pmatrix}$$

$$|\mathbf{a}_i| = a_i$$

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = \cos \alpha_{ij} \quad (i \neq j)$$

$$a, b, c \quad (= a_1, a_2, a_3)$$

$$\alpha, \beta, \gamma \quad (= \alpha_{23}, \alpha_{13}, \alpha_{12})$$

`tkcrystalbase.cal_lattice_vectors()`

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ b \cos \gamma & b \sin \gamma & 0 \\ c \cos \beta & c \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \gamma} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_2 \\ \mathbf{e}_3 \end{pmatrix}$$

$$a_{33} = \sqrt{c^2 - a_{31}^2 - a_{32}^2}$$

Lattice properties

Unit cell volume

$$V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad \text{tkcrystalbase.cal_volume ()}$$

Distance $r_{kl} = r_k - r_l$ `tkcrystalbase.distance2() / .distance()`

$$r_{kl}^2 = |\mathbf{r}_{kl}|^2 = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j x_{kl,i} x_{kl,j} = \sum_{i,j} g_{ij} x_{kl,i} x_{kl,j}$$

$$g_{ij} = \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j: \text{Metric tensor (計量テンソル)}$$

`tkcrystalbase.cal_metrics()`

Reciprocal lattice vectors `tkcrystalbase.cal_reciprocal_lattice_vectors()`

$$\mathbf{a}^*_1 = \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 / V$$

$$\mathbf{a}^*_2 = \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 / V$$

$$\mathbf{a}^*_3 = \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 / V$$

Reciprocal vector at $(h \ k \ l)$

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^*_1 + k\mathbf{a}^*_2 + l\mathbf{a}^*_3$$

Lattice space

$$d_{hkl}^{-2} = |\mathbf{G}_{hkl}|^2 = \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^3 \mathbf{a}^*_i \cdot \mathbf{a}^*_j h_i h_j = \sum_{i,j} Rg_{ij} h_i h_j$$

Bragg angle

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

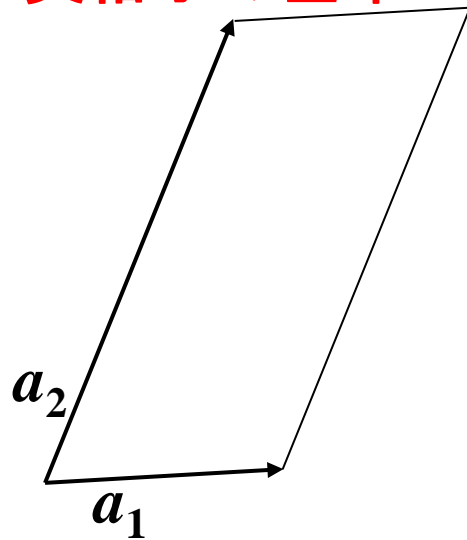
$$h, k, l \quad (= h_1, h_2, h_3)$$

$$Rg_{ij} = \mathbf{a}^*_i \cdot \mathbf{a}^*_j$$

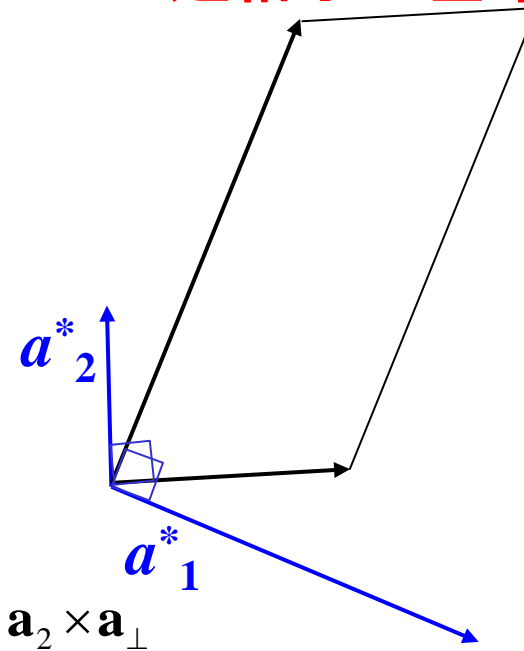
どうやって逆格子を描くか

- 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

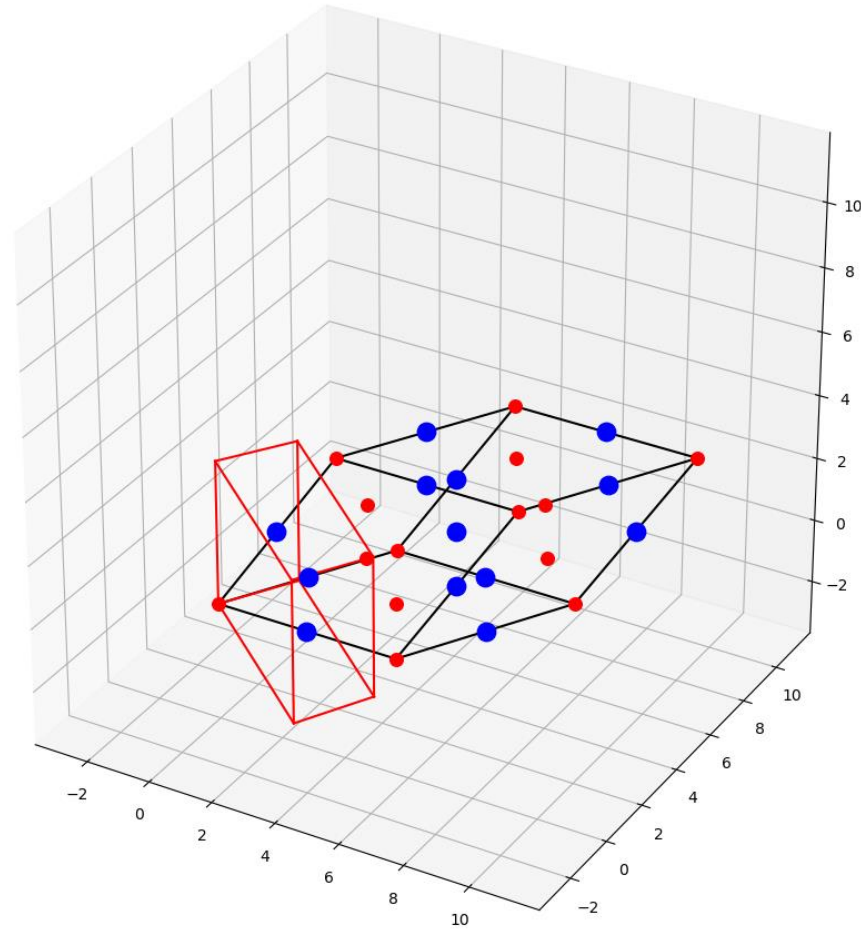


$$\mathbf{a}_1^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_\perp}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_\perp)}$$

Fractional – Cartesian conversion

python crystal_draw_cell.py

Rhombohedral cell
and reciprocal unit cell



Inter-atomic distances

crystal_distance.py

NaCl

Source code:

```
# Lattice parameters (angstrom and degree)
lattice_parameters = [ 5.62, 5.62, 5.62, 90.0, 90.0, 90.0]

# Site information (atom name, site label, atomic number, atomic mass, charge, radius, color, position)
sites = [
#           原子量      電荷      描画条件      内部座標
  ['Na', 'Na1', 11, 22.98997, +1.0, 0.7, 'red', np.array([0.0, 0.0, 0.0])]
  ,['Na', 'Na2', 11, 22.98997, +1.0, 0.7, 'red', np.array([0.0, 0.5, 0.5])]
  ,['Na', 'Na3', 11, 22.98997, +1.0, 0.7, 'red', np.array([0.5, 0.0, 0.5])]
  ,['Na', 'Na4', 11, 22.98997, +1.0, 0.7, 'red', np.array([0.5, 0.5, 0.0])]
  ,['Cl', 'Cl1', 17, 35.4527, -1.0, 1.4, 'blue', np.array([0.5, 0.0, 0.0])]
  ,['Cl', 'Cl2', 17, 35.4527, -1.0, 1.4, 'blue', np.array([0.5, 0.5, 0.5])]
  ,['Cl', 'Cl3', 17, 35.4527, -1.0, 1.4, 'blue', np.array([0.0, 0.0, 0.5])]
  ,['Cl', 'Cl4', 17, 35.4527, -1.0, 1.4, 'blue', np.array([0.0, 0.5, 0.0])]
]

# Distance range
rmin = 0.1 # angstrom. 原子間距離がrmin未満の場合、同一の原子とみなす
rmax = 4.5 # angstrom. rmaxまでの原子間距離を計算
```

Inter-atomic distances

python crystal_distance.py

NaCl

OUTPUT

Lattice parameters: [5.62, 5.62, 5.62, 90.0, 90.0, 90.0]

Lattice vectors:

ax: (5.62, 0, 0) A

ay: (2.546e-10, 5.62, 0) A

az: (2.546e-10, 0, 5.62) A

Metric tensor:

gij: (31.58, 1.431e-09, 1.431e-09) A

(1.431e-09, 31.58, 6.48e-20) A

(1.431e-09, 6.48e-20, 31.58) A

Volume: 177.5 A³

Unit cell volume: 177.5 A³

Reciprocal lattice parameters: [0.17793594306049823, 0.17793594306049823, 0.17793594306049823, 90.00000000257246, 90.00000000516778, 90.00000000516778]

Reciprocal lattice vectors:

Rax: (0.1779, -8.06e-12, -8.06e-12) A⁻¹

Ray: (0, 0.1779, 0) A⁻¹

Raz: (0, 0, 0.1779) A⁻¹

Reciprocal lattice metric tensor:

Rgij: (0.03166, -1.422e-12, -1.422e-12) A⁻¹

(-1.422e-12, 0.03166, 6.382e-23) A⁻¹

(-1.422e-12, 6.382e-23, 0.03166) A⁻¹

Reciprocal unit cell volume: 0.005634 A⁻³

nmax: 1 1 1

Interatomic distances:

Cl1 (0.5, 0, 0) - Na4 (0.5, 0.5, 0) + (0, -1, 0): dis = 2.81 A

(cut)

Na4 (0.5, 0.5, 0) - Na1 (0, 0, 0) + (0, 1, 0): dis = 3.974 A

Na4 (0.5, 0.5, 0) - Na2 (0, 0.5, 0.5) + (1, 0, -1): dis = 3.974 A

Na4 (0.5, 0.5, 0) - Na1 (0, 0, 0) + (1, 0, 0): dis = 3.974 A

三斜晶の面間隔 d_{hkl}

$$d_{hkl}^{-2} = |\mathbf{G}_{hkl}|^2 = |h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*|^2$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{31}lh)$$

$$S_{11} = b^2c^2 \sin^2 \alpha$$

$$S_{22} = c^2a^2 \sin^2 \beta$$

$$S_{33} = a^2b^2 \sin^2 \gamma$$

$$S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$$

$$S_{23} = a^2bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$$

$$S_{31} = ab^2c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$$

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

Bragg angles

NaCl

python crystal_xrd.py

OUTPUT

Lattice parameters: [5.62, 5.62, 5.62, 90.0, 90.0, 90.0]

Lattice vectors:

ax: (5.62, 0, 0) A

ay: (2.546e-10, 5.62, 0) A

az: (2.546e-10, 0, 5.62) A

Metric tensor:

gij: (31.58, 1.431e-09, 1.431e-09) A

(1.431e-09, 31.58, 6.48e-20) A

(1.431e-09, 6.48e-20, 31.58) A

Volume: 177.5 A³

Unit cell volume: 177.5 A³

Reciprocal lattice parameters: [0.17793594306049823, 0.17793594306049823, 0.17793594306049823, 90.00000000257246, 90.00000000516778, 90.00000000516778]

Reciprocal lattice vectors:

Rax: (0.1779, -8.06e-12, -8.06e-12) A⁻¹

Ray: (0, 0.1779, 0) A⁻¹

Raz: (0, 0, 0.1779) A⁻¹

Reciprocal lattice metric tensor:

Rgij: (0.03166, -1.422e-12, -1.422e-12) A⁻¹

(-1.422e-12, 0.03166, 6.382e-23) A⁻¹

(-1.422e-12, 6.382e-23, 0.03166) A⁻¹

Reciprocal unit cell volume: 0.005634 A⁻³

hkl range: 7 7 7

Diffraction angle, d, h, k, l:

2Q= 15.75 d= 5.62 (-1 0 0)

2Q= 15.75 d= 5.62 (0 -1 0)

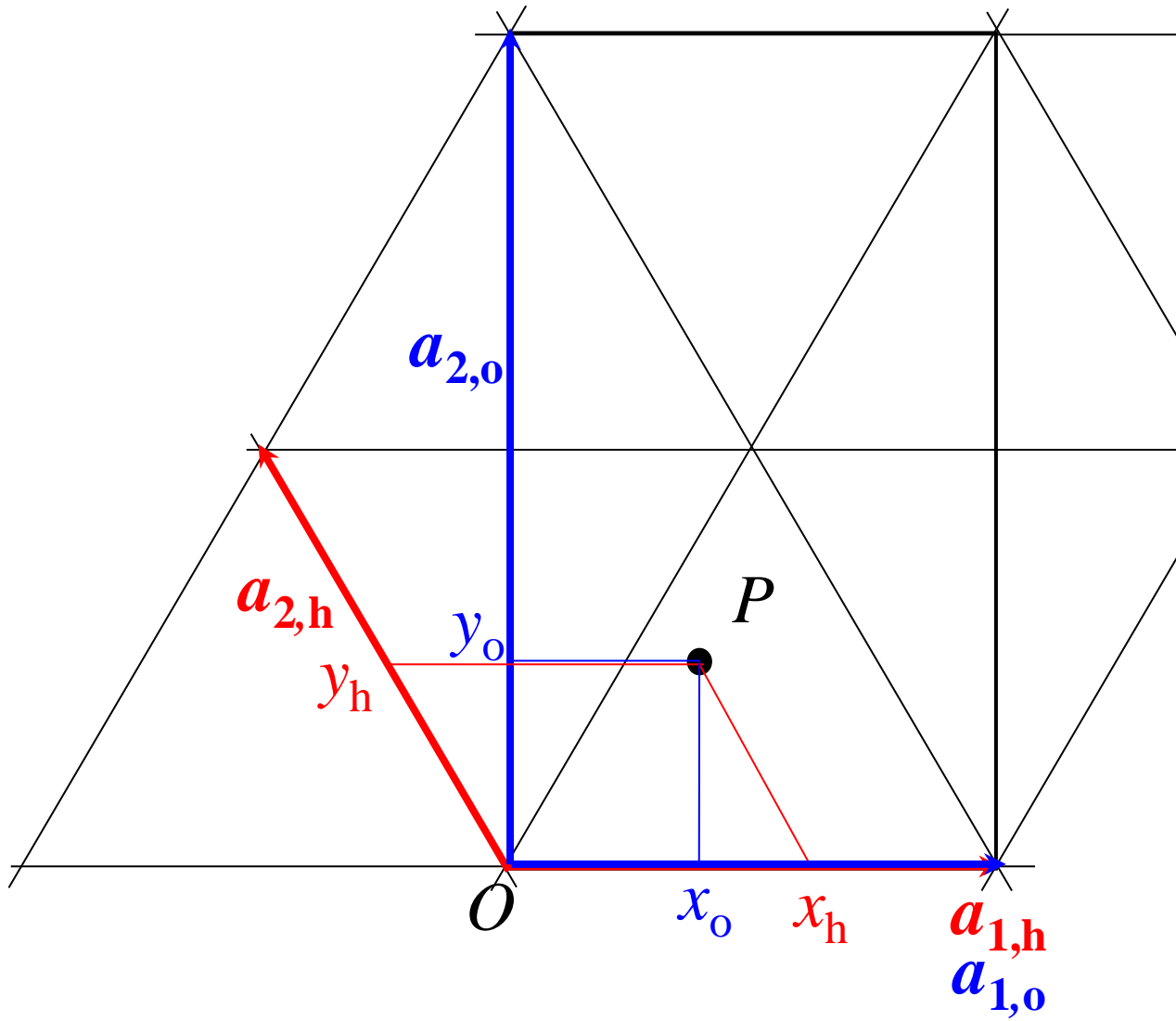
(cut)

2Q= 22.35 d= 3.97394 (-1 -1 0)

2Q= 22.35 d= 3.97394 (-1 0 -1)

2Q= 22.35 d= 3.97394 (1 0 1)

六方/三方格子 - 底心斜方格子変換



$$\mathbf{a}'_i = \sum_j (t_{ij} \mathbf{a}_j) \quad (\mathbf{A}' = \mathbf{T}\mathbf{A})$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_{1,o} \\ \mathbf{a}_{2,o} \\ \mathbf{a}_{3,o} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{1,h} \\ \mathbf{a}_{2,h} \\ \mathbf{a}_{3,h} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R} = \sum_i (x_i \mathbf{a}_i) = \sum_i (x'_i \mathbf{a}'_i) = \sum_{i,j} (x'_i t_{ij} \mathbf{a}_j) \text{ から、}$$

$$x_i = \sum_j (x'_j t_{ji}) \quad (\mathbf{X} = {}^t\mathbf{T}\mathbf{X}')$$

$$\begin{pmatrix} x_{1,h} \\ x_{2,h} \\ x_{3,h} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{1,o} \\ x_{2,o} \\ x_{3,o} \end{pmatrix}$$

$$x'_i = \sum_j x'_j (t_{ji})^{-1} \quad (\mathbf{X}' = {}^t\mathbf{T}^{-1}\mathbf{X})$$

$$\begin{pmatrix} x_{1,o} \\ x_{2,o} \\ x_{3,o} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} x_{1,h} \\ x_{2,h} \\ x_{3,h} \end{pmatrix}$$

格子変換と行列

実格子空間のベクトルの変換: $(\mathbf{a}_i) \Rightarrow (\mathbf{a}'_i)$ 変換行列: (t_{ij})

$$\mathbf{a}'_i = \sum_j (t_{ij} \mathbf{a}_j) \quad (\mathbf{A}' = \mathbf{T}\mathbf{A})$$

$\mathbf{R} = \sum_i (x_i \mathbf{a}_i) = \sum_i (x'_i \mathbf{a}'_i) = \sum_{i,j} (x'_i t_{ij} \mathbf{a}_j)$ から、

$$x_i = \sum_j (x'_j t_{ji}) \quad (\mathbf{X} = {}^t\mathbf{T}\mathbf{X}')$$

$$x'_i = \sum_j x'_j (t_{ji})^{-1} \quad (\mathbf{X}' = {}^t\mathbf{T}^{-1}\mathbf{X})$$

$\mathbf{R} \cdot \mathbf{G}_{\mathbf{hkl}} = hx + ky + lz$ はスカラー: $\mathbf{R} \cdot \mathbf{G}_{\mathbf{hkl}} = \mathbf{R}' \cdot \mathbf{G}'_{\mathbf{h}'\mathbf{k}'\mathbf{l}'}$

$$\sum_i (h_i x_i) = \sum_i (h'_i x'_i) = \sum_{i,j} (h_i x'_j t_{ji})$$

$$h'_j = \sum_i (h_i t_{ji}) \quad (\mathbf{H}' = \mathbf{T}\mathbf{H})$$

$\mathbf{G}_{\mathbf{hkl}} = \mathbf{G}'_{\mathbf{h}'\mathbf{k}'\mathbf{l}'}$ より、

$$\sum_i (h'_i \mathbf{a}^{*\prime}_i) = \sum_i (h_i \mathbf{a}^*_i) = \sum_{i,j} (h_i t_{ji} \mathbf{a}^{*\prime}_i)$$

$$\mathbf{a}^*_i = \sum_{i,j} (t_{ji} \mathbf{a}^{*\prime}_j) \quad (\mathbf{A}^* = {}^t\mathbf{T}\mathbf{A}^{*\prime})$$

$$\mathbf{a}^{*\prime}_i = \sum_{i,j} ((t_{ji})^{-1} \mathbf{a}^*_j) \quad (\mathbf{A}^{*\prime} = {}^t\mathbf{T}^{-1}\mathbf{A}^*)$$

単位格子(ブラベー格子)と基本格子

Siの構造 (室温)

空間群 $Fd3m$, No. 227 (立方晶系, ダイヤモンド構造)

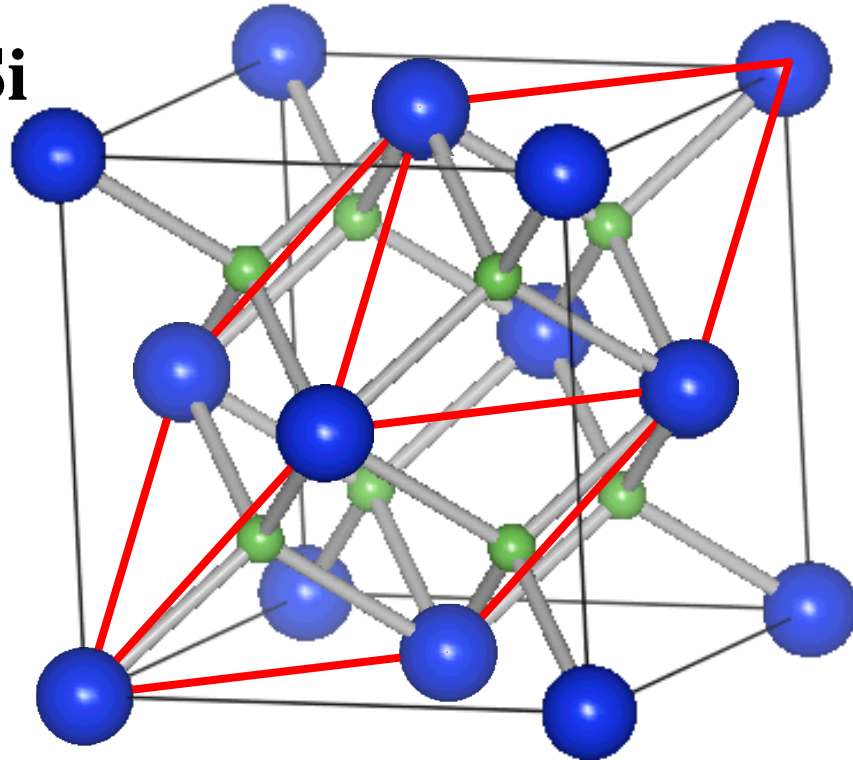
ブラベー格子

基本格子

$a_C = 0.5431 \text{ nm}$

$a_R = 0.3840 \text{ nm}$ $\alpha = 60^\circ$

Si



$$\mathbf{a}'_i = \sum_j (t_{ij} \mathbf{a}_j) \quad (\mathbf{A}' = \mathbf{T}\mathbf{A})$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_{1,p} \\ \mathbf{a}_{2,p} \\ \mathbf{a}_{3,p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{1,FCC} \\ \mathbf{a}_{2,FCC} \\ \mathbf{a}_{3,FCC} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R} = \sum_i (x_i \mathbf{a}_i) = \sum_i (x'_i \mathbf{a}'_i) = \sum_{i,j} (x'_i t_{ij} \mathbf{a}_j) \text{ から、}$$

$$x_i = \sum_j (x'_j t_{ji}) \quad (\mathbf{X} = {}^t\mathbf{T}\mathbf{X}')$$

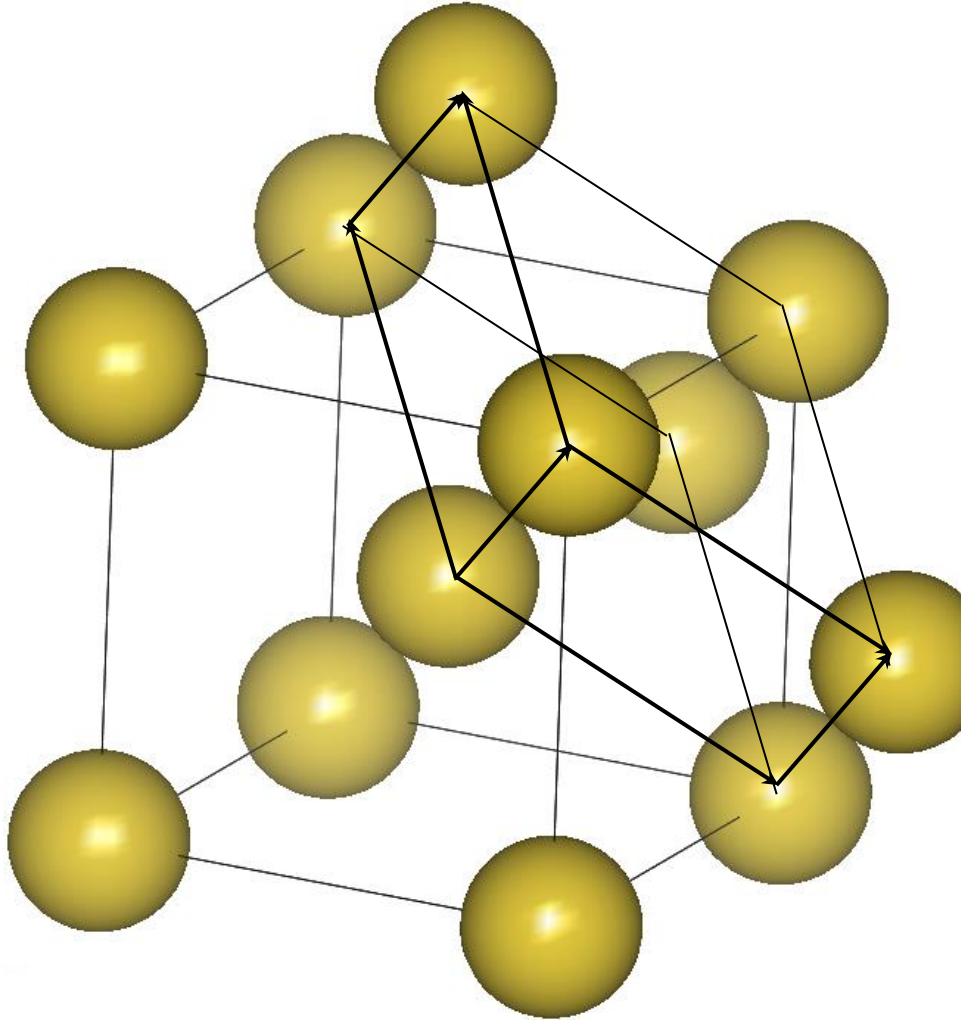
$$\begin{pmatrix} x_{1,FCC} \\ x_{2,FCC} \\ x_{3,FCC} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{1,p} \\ x_{2,p} \\ x_{3,p} \end{pmatrix}$$

$$x'_i = \sum_j x'_j (t_{ji})^{-1} \quad (\mathbf{X}' = {}^t\mathbf{T}^{-1}\mathbf{X})$$

$$\begin{pmatrix} x_{1,p} \\ x_{2,p} \\ x_{3,p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} x_{1,FCC} \\ x_{2,FCC} \\ x_{3,FCC} \end{pmatrix}$$

単位格子(ブラベー格子)と基本格子

体心立方格子



$$\mathbf{a}'_i = \sum_j (t_{ij} \mathbf{a}_j) \quad (\mathbf{A}' = \mathbf{T}\mathbf{A})$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_{1,0} \\ \mathbf{a}_{2,0} \\ \mathbf{a}_{3,0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ -1 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{1,BCC} \\ \mathbf{a}_{2,BCC} \\ \mathbf{a}_{3,BCC} \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{R} = \sum_i (x_i \mathbf{a}_i) = \sum_i (x'_i \mathbf{a}'_i) = \sum_{i,j} (x'_i t_{ij} \mathbf{a}_j) \text{ から、}$$

$$x_i = \sum_j (x'_j t_{ji}) \quad (\mathbf{X} = {}^t\mathbf{T}\mathbf{X}')$$

$$\begin{pmatrix} x_{1,BCC} \\ x_{2,BCC} \\ x_{3,BCC} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ -1 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{1,p} \\ x_{2,p} \\ x_{3,p} \end{pmatrix}$$

$$x'_i = \sum_j x'_j (t_{ji})^{-1} \quad (\mathbf{X}' = {}^t\mathbf{T}^{-1}\mathbf{X})$$

$$\begin{pmatrix} x_{1,p} \\ x_{2,p} \\ x_{3,p} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 \\ -1 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} x_{1,BCC} \\ x_{2,BCC} \\ x_{3,BCC} \end{pmatrix}$$

六方格子－三方格子変換

菱面体晶: 六方格子軸と三方格子軸のどちらも取れる。

六方格子軸の基本ベクトル: $\mathbf{a}_1(\text{H}), \mathbf{a}_2(\text{H}), \mathbf{a}_3(\text{H})$

三方格子軸の基本ベクトル: $\mathbf{a}_1(\text{R}), \mathbf{a}_2(\text{R}), \mathbf{a}_3(\text{R})$

$$\mathbf{a}_1(\text{R}) = (2\mathbf{a}_1(\text{H}) + \mathbf{a}_2(\text{H}) + \mathbf{a}_3(\text{H})) / 3$$

$$\mathbf{a}_2(\text{R}) = (-\mathbf{a}_1(\text{H}) + \mathbf{a}_2(\text{H}) + \mathbf{a}_3(\text{H})) / 3$$

$$\mathbf{a}_3(\text{R}) = (-\mathbf{a}_2(\text{H}) - 2\mathbf{a}_2(\text{H}) + \mathbf{a}_3(\text{H})) / 3$$

三方格子軸での逆格子座標 $h\ k\ l$

六方格子軸での逆格子座標 $H\ K\ L$

$$h = (2H + K + L) / 3$$

$$k = (-H + K + L) / 3$$

$$l = (-H - 2K + L) / 3$$

$$H = h - k$$

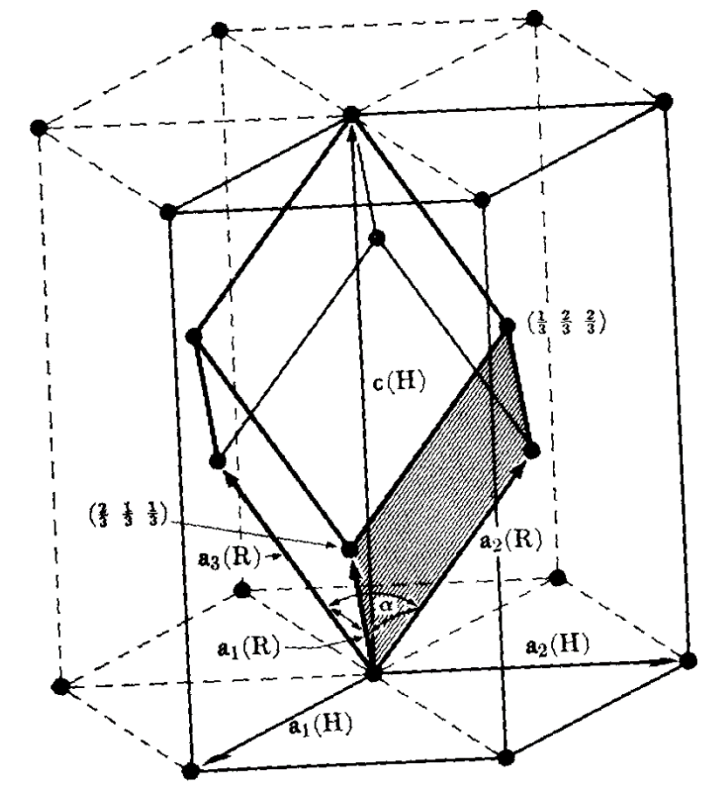
$$K = k - l$$

$$L = h + k + l$$

格子定数の関係

$$a_{\text{R}} = \sqrt{3a_{\text{H}}^2 + c^2}$$

$$\sin(\alpha/2) = 3/2 / \sqrt{3 + (c/a_{\text{H}})^2}$$



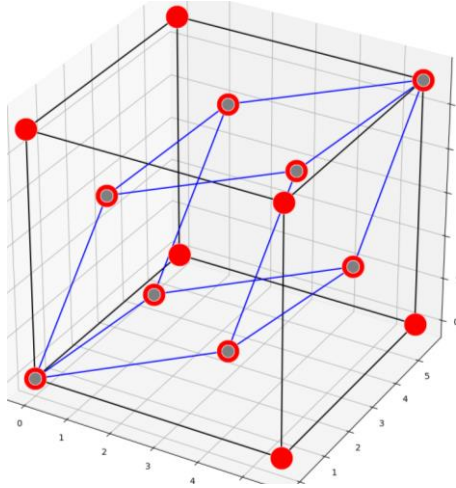
$$\mathbf{a}'_i = \sum_j (t_{ij} \mathbf{a}_j) \quad (\mathbf{A}' = \mathbf{T}\mathbf{A})$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_{1,\text{h}} \\ \mathbf{a}_{2,\text{h}} \\ \mathbf{a}_{3,\text{h}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{1,\text{r}} \\ \mathbf{a}_{2,\text{r}} \\ \mathbf{a}_{3,\text{r}} \end{pmatrix}$$

Program: crystal_convert_cell.py

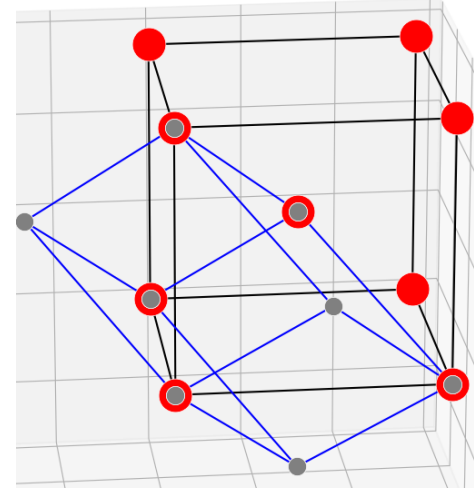
立方面心 => 基本格子变换

python crystal_convert_cell.py FCC FCCPrim



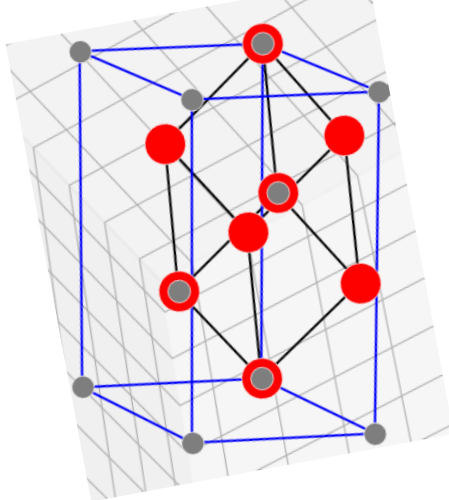
立方体心 => 基本格子变换

python crystal_convert_cell.py BCC BCCPrim



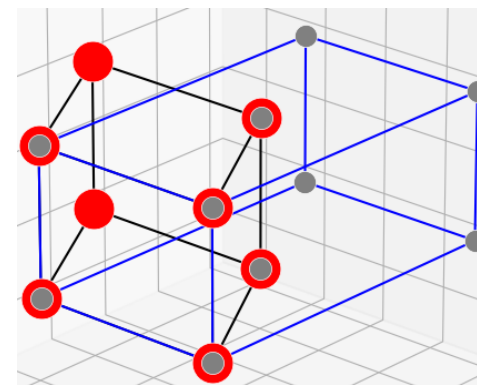
三方 => 六方格子变换

python crystal_convert_cell.py Rhomb RhombHex



六方 => 直方格子变换

python crystal_convert_cell.py Hex HexOrtho



参考プログラム

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

結晶: Madelungポテンシャル

Madelung potential

Sum of Coulomb potential in 3D is very slowly converging

Potential is proportional to r^{-1}

Polarization potential due to +/- ions is to r^{-2}

Number of ions on the sphere surface at radius r is to r^2

\Rightarrow Contribution of ions from a surface region at r
to Coulomb sum is almost constant, independent of r

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} + U_{Rij}(r_{ij})$$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} = -A_M N_A \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + U_R$$

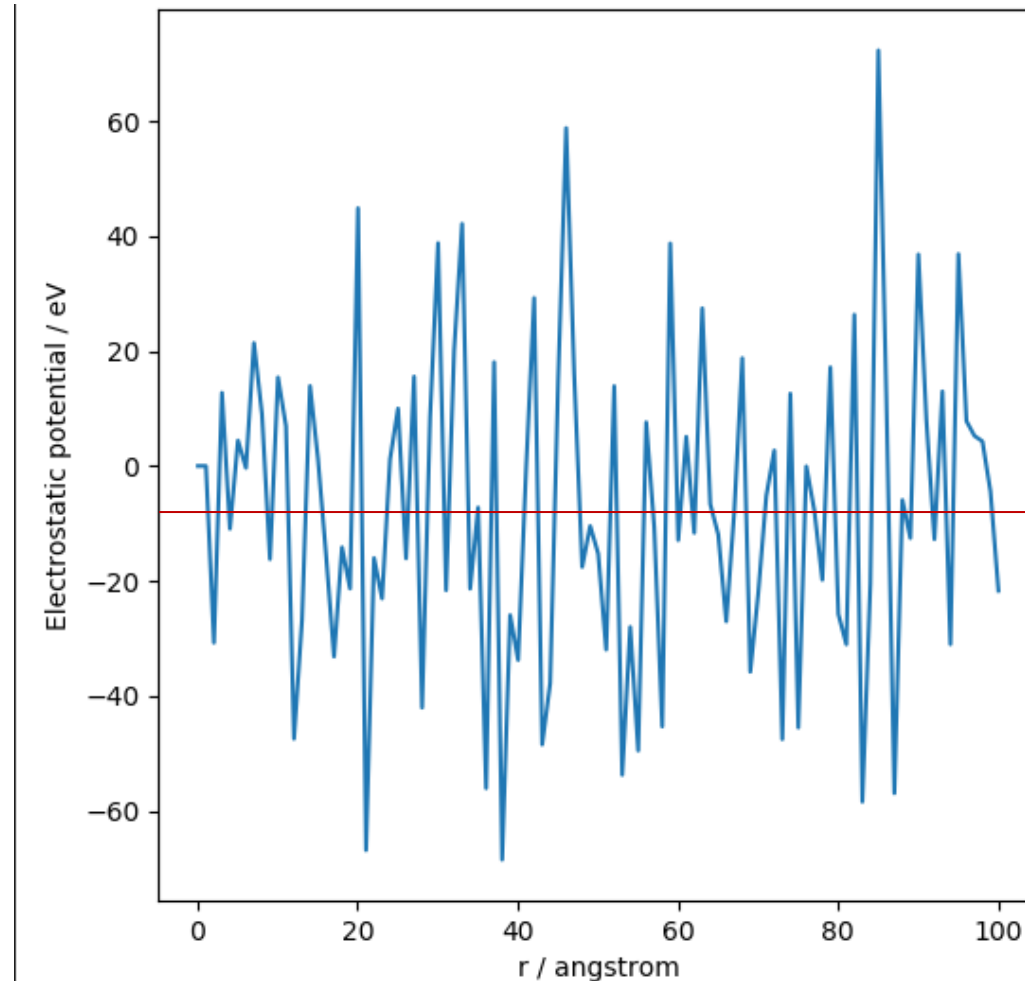
$$A_M = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij} / R} \quad \text{Madelung constant}$$

Crystal structure	A_r
Rock salt type (NaCl)	1.7476
CsCl type (CsCl)	1.7627
Zinc blend (CuCl)	1.6380
Wurzite (ZnO)	1.6413
Cu ₂ O type	4.116
Fluorite type (CaF ₂)	2.520

Madelung potential: Simple sum

python crystal_MP_simple.py

Coulomb sum in sphere with the radius r



Exact: -8.9 eV

Rock salt type

y=11.961

Efficient Coulomb sum: Evjen method

Sum up Coulomb potential in units with zero net charge

Ion charges: Z_i

On boundary plane : $1/2Z_i$

On boundary edge : $1/4Z_i$

On boundary corner : $1/8Z_i$

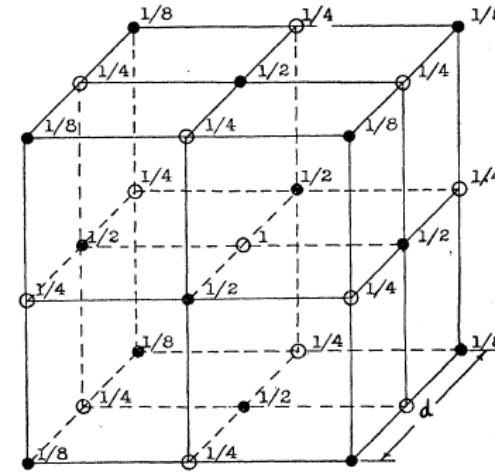


Fig. 1. Elementary cell of the NaCl-type.

Madelung constant of Rock salt type structure

$$A_M = -\frac{1}{2} \sum_{n_x, n_y, n_z = -\infty, \neq (0,0,0)}^{\infty} (-1)^{n_x + n_y + n_z} \frac{1}{\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}}$$

$$A_M = 6 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{\sqrt{1}} - 12 \times \frac{1}{4} \times \frac{1}{\sqrt{1+1}} + 8 \times \frac{1}{8} \times \frac{1}{\sqrt{1+1+1}} = 1.456$$

Madelung potential: Evjen method

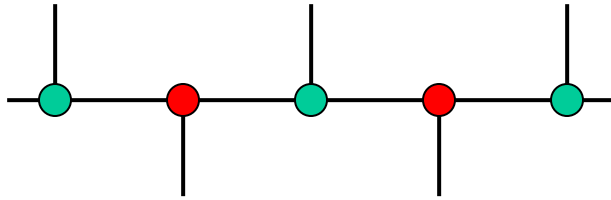
Usage: `python crystal_MP_Evjen.py ncell`

n _{cell}	MP	Madelung constant
1	-8.9766	1.7517691
2	-8.95586	1.7477211
3	-8.95521	1.7475955
4	-8.9511	1.7475744
5	-8.95508	1.7475686
6	-8.95507	1.7475665
8	-8.95506	1.7475652
10	-8.95506	1.7475648
Exact (精確值)		1.74756

Rock salt type

3D sum of Coulomb potential: Ewald method

Periodic calculation can be enhanced by FT?



Periodic positions of charge

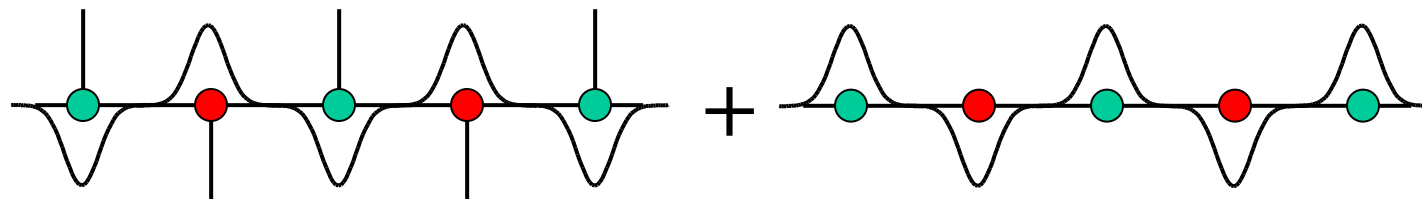
=> converted to the origin of FT data

But the charges are point charges

=> converted to infinite in FT space

=> Calculate for charges with finite width

(拡がりのある電荷の周期配列として計算する)

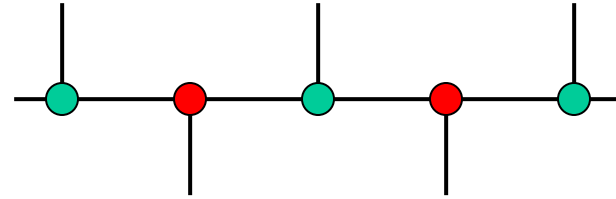


3D sum of Coulomb potential: Ewald method

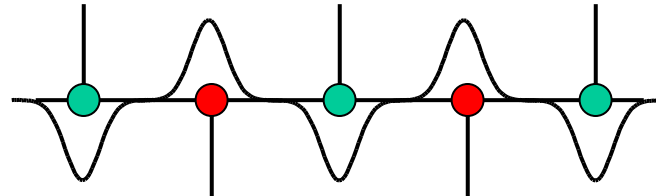
The finite width charge distributions are converted by FT

=> Take faster calculation parts in the real space and the reciprocal space
 拡がった電荷のフーリエ変換を利用し、実空間和と逆空間和の計算の速い部分をとる

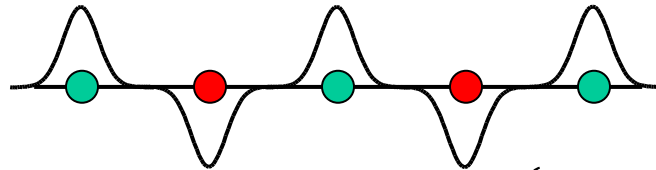
$$\Phi_i = K_C Z_i \sum_j \frac{Z_j}{r_{ij}} \quad (K_C = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0})$$



$$\Phi_i^I = K_C Z_i \sum_j Z_j \frac{\text{erfc}(\alpha|r_{ij}|)}{|r_{ij}|}$$



$$\Phi_i^{II} = K_C \frac{Z_i}{\pi V} \sum_{h,k,l} \frac{1}{|\mathbf{G}_{hkl}|^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 |\mathbf{G}_{hkl}|^2}{\alpha^2}\right) \times \left\{ \cos(2\pi \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_i) \sum_j Z_j \cos(2\pi \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_j) + \sin(2\pi \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_i) \sum_j Z_j \sin(2\pi \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_j) \right\}$$



$$\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_i = hx_i + ky_i + lz_i$$

$$\Phi_i^{III} = K_C Z_i \frac{2\alpha Z_i}{\sqrt{\pi}}$$

$$\Phi_i = \Phi_i^I + \Phi_i^{II} - \Phi_i^{III}$$

Madelung potential: Ewald method

Usage: `python crystal_MP_Ewald.py alpha prec`

Alpha	Precision	MP	Madelung constant	Range	Time (s)
0.3	10^{-3}	-8.95558	1.7476663	10.1/222 0.063 /222	0.016/0 /0.016
0.3	10^{-5}	-8.95506	1.7475646	11.9/333 0.105 /222	0.031/0 /0.031
0.3	10^{-7}	-8.95506	1.7475646	13.6/333 0.147 /333	0.047/0 /0.047
0.2	10^{-3}	-8.95506	1.7475646	15.2/333 0.028 /111	0.042/0 /0.042
0.6	10^{-3}	-8.95607	1.7477629	5.1/111 0.25 /333	0 /0.016 /0.016
0.8	10^{-3}	-8.95584	1.747718	3.8/111 0.45 /444	0 /0.016 /0.016
0.2	10^{-10}	-8.95506	1.7475646	24.3/555 0.093/222	0.16/0 /0.16
0.4	10^{-10}	-8.95506	1.7475646	12.1/333 0.373/444	0.036/0.016/0.052
0.5	10^{-10}	-8.95506	1.7475646	9.7/222 0.58 /555	0.016/0.016/ 0.031
0.6	10^{-10}	-8.95506	1.7475646	8.1/222 0.84 /666	0.016/0.031/0.047
Exact (精確值)			1.74756		

Range: $R_{\max} [\text{\AA}]/n_{x\max}n_{y\max}n_{z\max}$ $G_{\max} [\text{\AA}^{-1}]/h_{\max}k_{\max}l_{\max}$
Time: Real space sum / Reciprocal space sum / Total [s]

Rock salt type

Comparison: Evjen method

Rock salt type

$$A_M = -\frac{1}{2} \sum_{n_x, n_y, n_z = -\infty, \neq (0,0,0)}^{\infty} (-1)^{n_x+n_y+n_z} \frac{1}{\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}}$$

nx	ny	nz	r	m	Z	S(mZ/r)	f	S(mZf/r)	nx	ny	nz	r	m	Z	S(mZ/r)	f	S(mZf/r)
0	0	1	1	6	-1	-6	0.5	-3	0	0	1	1	6	-1	-6	1	-6
0	1	1	1.4142	12	1	8.48528	0.25	2.12132034	0	1	1	1.4142	12	1	8.48528	1	8.485281374
1	1	1	1.7321	8	-1	-4.6188	0.13	-0.5773503	1	1	1	1.7321	8	-1	-4.6188	1	-4.61880215
						-2.13		-1.456	0	0	2	2	6	1	3	1	3
									0	1	2	2.2361	24	-1	-10.733	1	-10.7331263
									0	2	2	2.8284	12	1	4.24264	1	4.242640687
nx	ny	nz	r	m	Z	S(mZ/r)	f	S(mZf/r)	1	1	2	2.4495	24	1	9.79796	1	9.797958971
0	0	1	1	6	-1	-6	1	-6	1	2	2	3	24	-1	-8	1	-8
0	1	1	1.4142	12	1	8.48528	1	8.48528137	2	2	2	3.4641	8	1	2.3094	1	2.309401077
1	1	1	1.7321	8	-1	-4.6188	1	-4.6188022	0	0	3	3	6	-1	-2	0.5	-1
0	0	2	2	6	1	3	0.5	1.5	0	1	3	3.1623	24	1	7.58947	0.5	3.794733192
0	1	2	2.2361	24	-1	-10.733	0.5	-5.3665631	0	2	3	3.6056	24	-1	-6.6564	0.5	-3.32820118
0	2	2	2.8284	12	1	4.24264	0.25	1.06066017	0	3	3	4.2426	12	1	2.82843	0.25	0.707106781
1	1	2	2.4495	24	1	9.79796	0.5	4.89897949	1	1	3	3.3166	24	-1	-7.2363	0.5	-3.61813613
1	2	2	3	24	-1	-8	0.25	-2	1	2	3	3.7417	48	1	12.8285	0.5	6.414269806
2	2	2	3.4641	8	1	2.3094	0.13	0.28867513	1	3	3	4.3589	24	-1	-5.506	0.25	-1.3764944
						-1.52		-1.7518	2	2	3	4.1231	24	-1	-5.8209	0.5	-2.9104275
									2	3	3	4.6904	24	1	5.11682	0.25	1.279204298
									3	3	3	5.1962	8	-1	-1.5396	0.13	-0.19245009
															-1.91		-1.7470

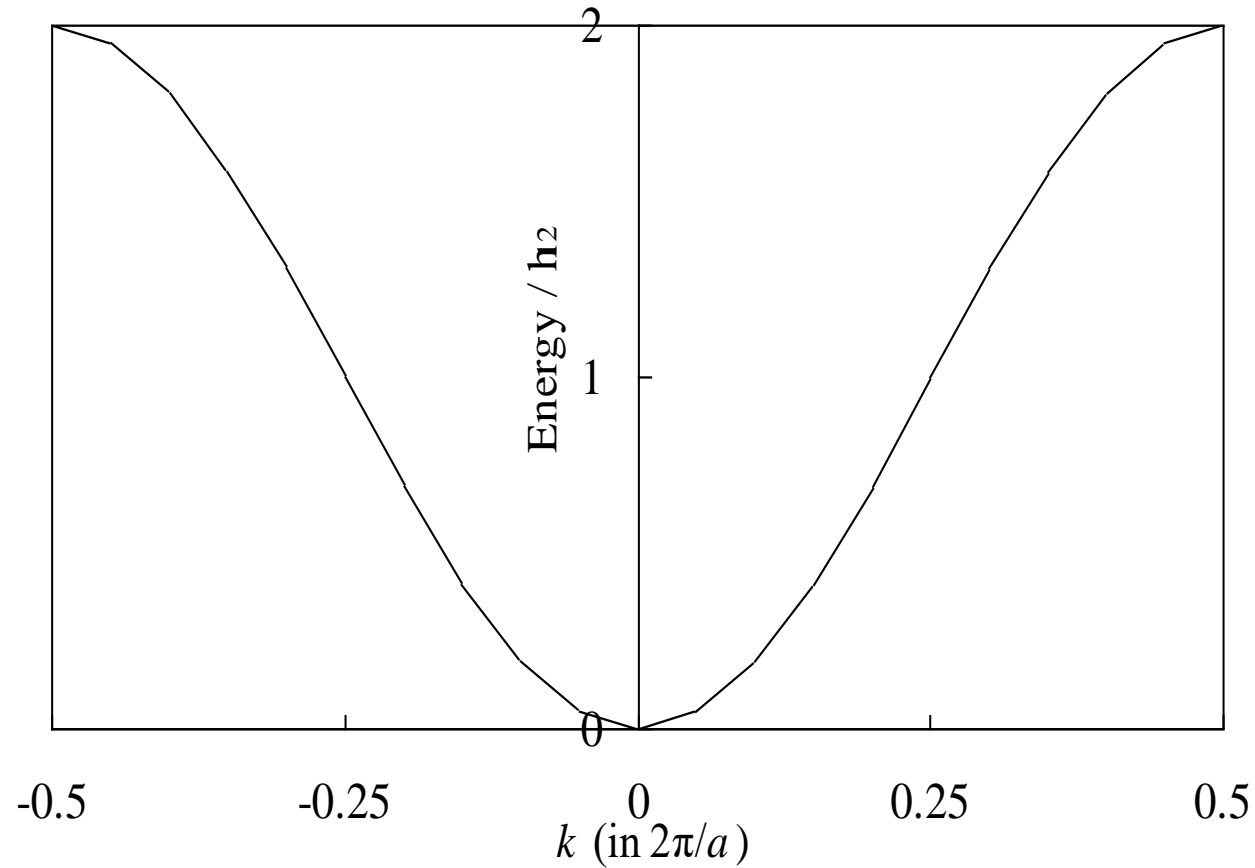
Exact value = 1.7476

対称性による電子軌道の理解

1次元LCAOのバンド構造

杉山、結晶工学スクールテキスト p. 178

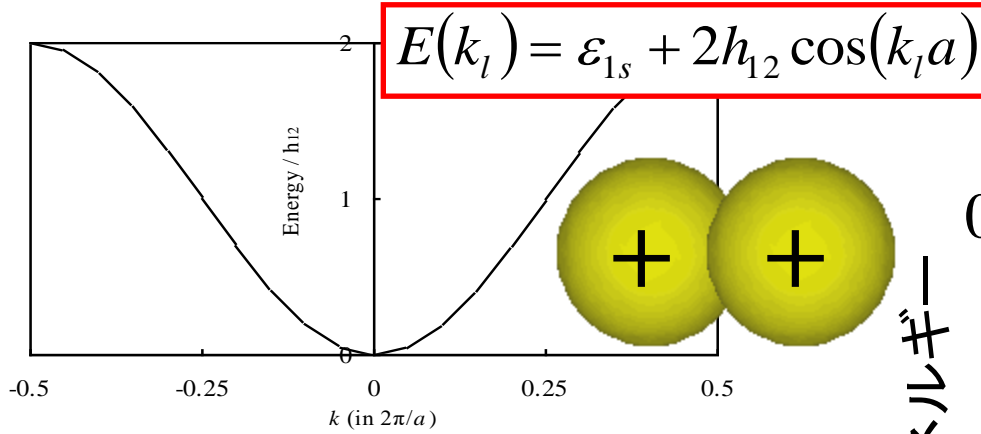
$$\varepsilon_k \sim \varepsilon_a + 2\beta \cos ka$$
$$\beta < 0$$



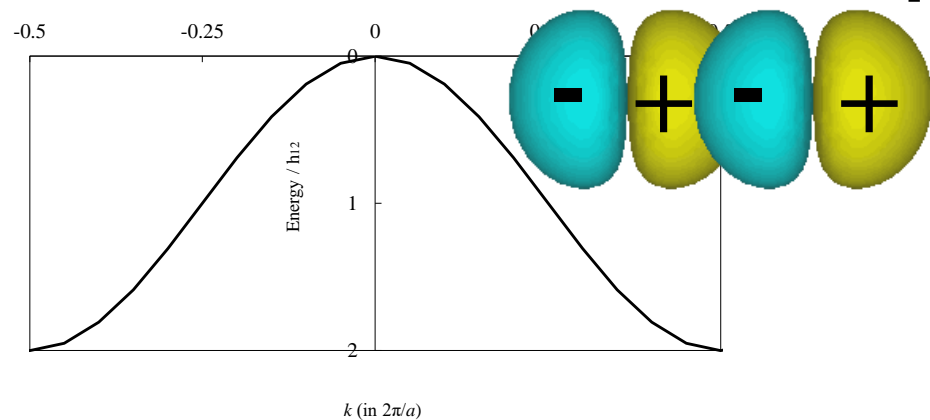
基底関数の対称性とバンドの形

杉山、結晶工学スクールテキスト p. 178

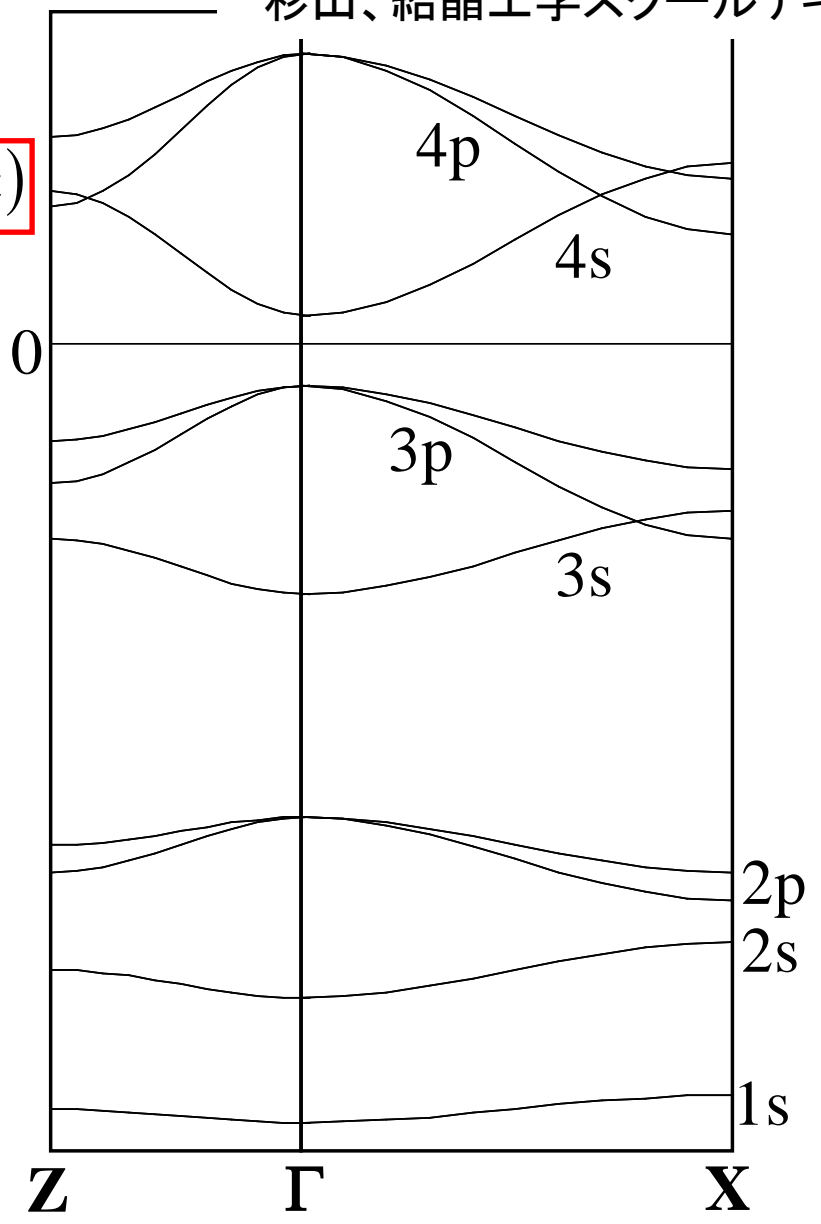
$$h_{12} = \langle 1s_1^* | H | 1s_2 \rangle < 0$$



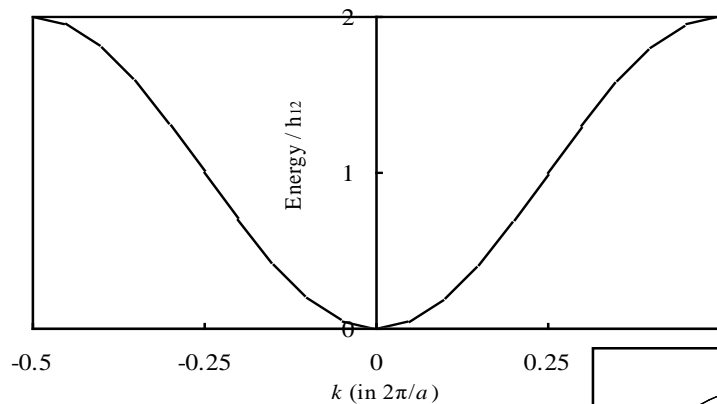
$$h_{12} = \langle 2p_{x,1}^* | H | 2p_{x,2} \rangle > 0$$



電子のエネルギー



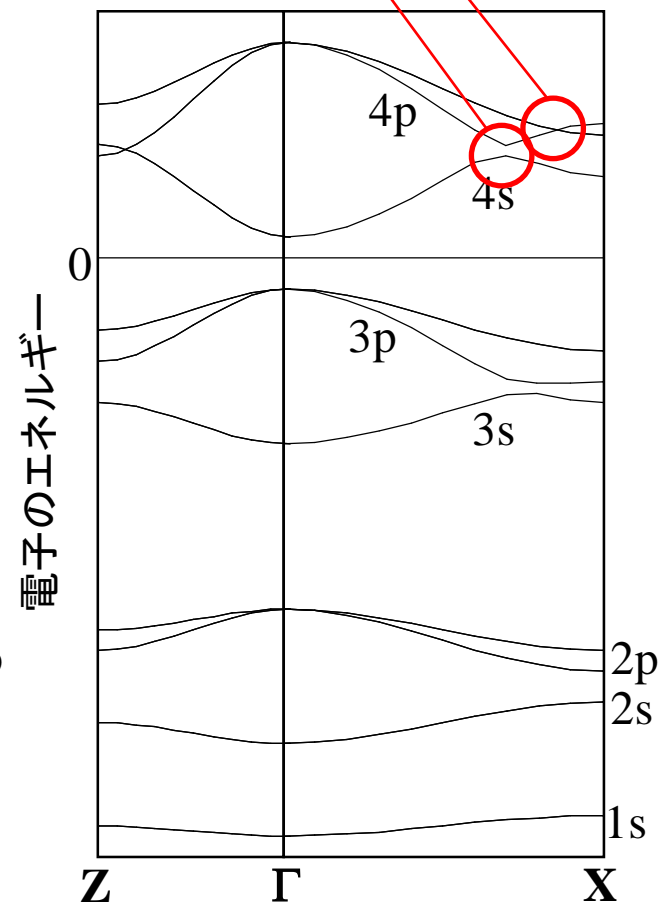
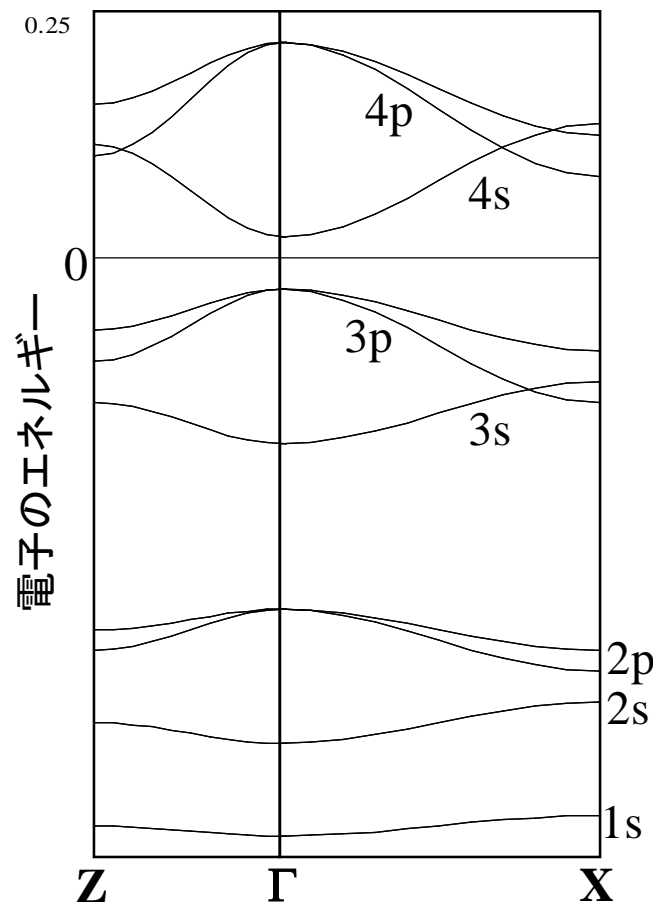
より 'らしい' バンド構造: バンドの交差と分裂



$$\phi' = c_{4s}\phi_{4s} + c_{4p}\phi_{4p}: \text{分裂幅: } \pm \langle \phi_{4p} | H | \phi_{4s} \rangle$$

$\langle \phi_2 | H | \phi_1 \rangle = 0$ なら分裂しない

$\langle \phi_2 | H | \phi_1 \rangle \neq 0$ なら分裂する



演算子 (行列) の対称性と特性

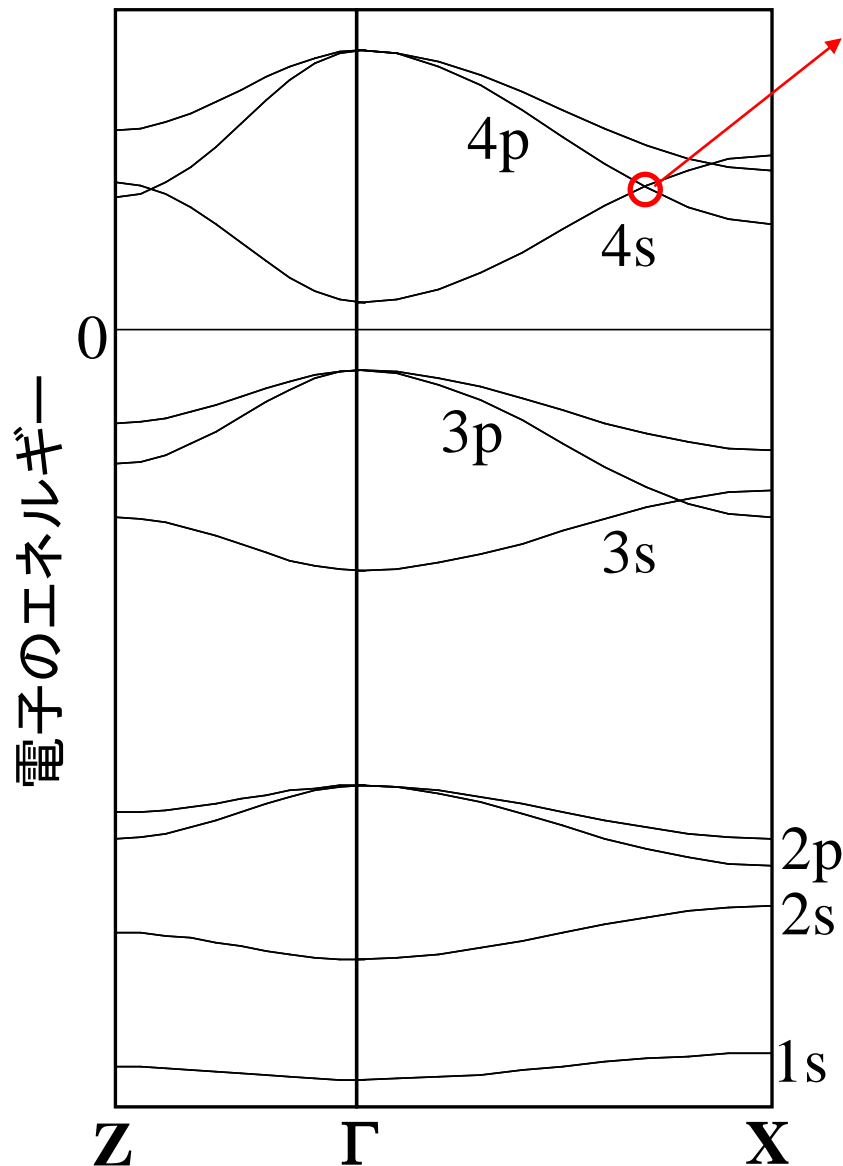
以下、演算子と行列は置き換えても成立する
(演算子と行列は、同じ物理量を表す、異なる数学表現に過ぎない)

単位行列	I	
複素共役行列	$A^* = A$	$(a_{ij})^* = (a_{ij}^*)$
エルミート行列	$A^\dagger = A$	$(a_{ij})^\dagger = (a_{ji}^*)$
ユニタリ行列		$U^\dagger U = UU^* = I$

- ・ エルミート行列の固有値は実数、固有ベクトルはユニタリ行列を構成する
 $AU = \lambda U$

-
- ・ 測定可能な物理量 (**オブザーバブル**) の演算子 P は **エルミート** でなければならない
 - ・ **ハミルトニアン** は **エルミート** でなければならない: $H^\dagger = H$
 - ・ **固有状態の波動関数はすべて直交** する
=> **正確でない波動関数** では、それらの **一次結合** を取って
変分原理を用いる (Roothan-Hall方程式、直交化) することにより、
よりよい波動関数が得られる。

とりあえず一次結合を作る



$$\phi = c_{4s}\phi_{4s} + c_{4p}\phi_{4p}$$

$$\begin{pmatrix} H_{4s4s} & H_{4s4p} \\ H_{4s4p}^* & H_{4p4p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{4s} \\ c_{4p} \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} c_{4s} \\ c_{4p} \end{pmatrix}$$

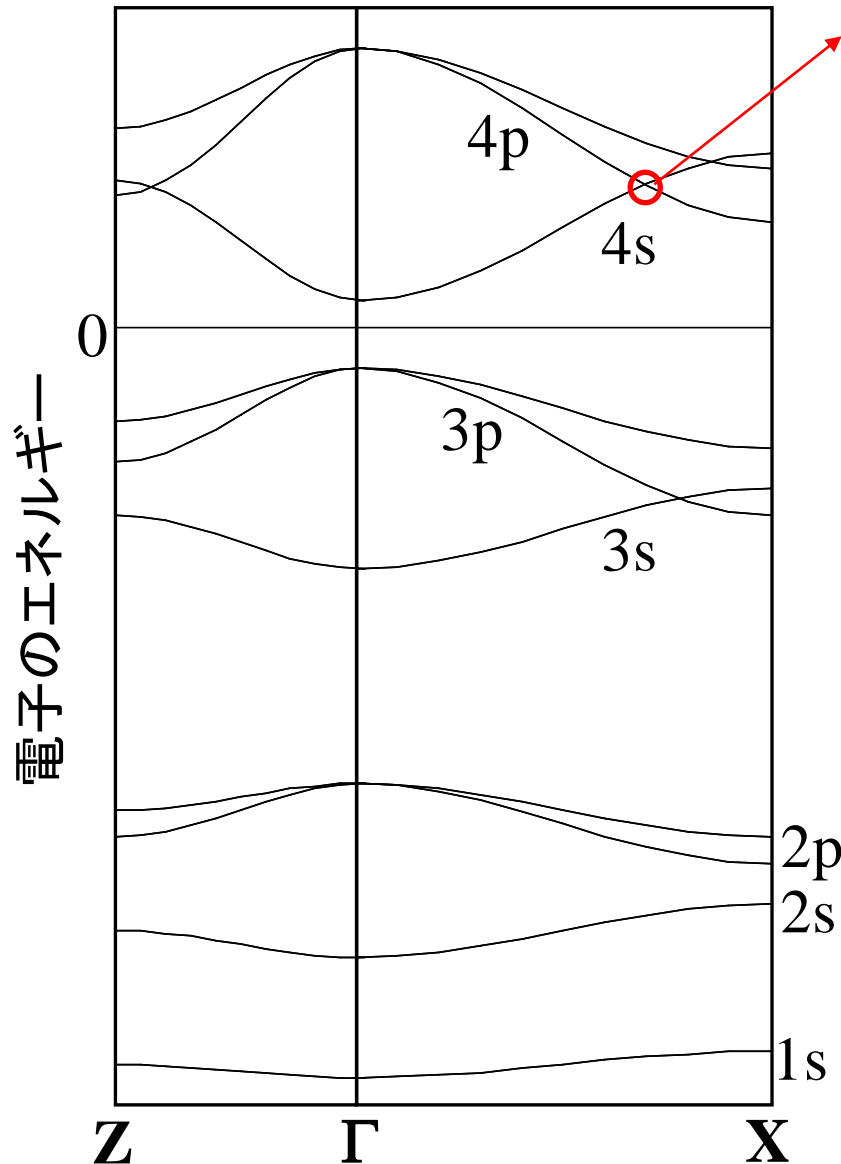
交差点では $H_{4s4s} = H_{4p4p} = E_0$

$$\varepsilon = E_0 \pm |H_{4s4p}|$$

- ・ $H_{4s4p} \neq 0$ であれば、4s バンドと 4p バンドは**交差せず**、エネルギーが分裂する

$H_{4s4p} = \langle 4s | H | 4p \rangle$
ある対称操作 P を行う

波動関数の対称性とバンドの交差



$$\varepsilon = E_0 \pm |H_{4s4p}|$$

- ・ $H_{4s4p} \neq 0$ であれば、4s バンドと 4p バンドは**交差せず**、エネルギーが分裂する

$$H_{4s4p} = \langle 4s | H | 4p \rangle$$

系の対称性に含まれる対称操作 P により

- ・ **ハミルトニアンは不変**

$$PH = H$$

- ・ **波動関数の符号は**

変わらない ($P|\phi\rangle = |\phi\rangle$) か、**<=対称状態**
 反転する ($P|\phi\rangle = -|\phi\rangle$) **<=反対称状態**

- ・ 波動関数の対称性が異なれば、対象操作 P を施した $P\langle 4s | H | 4p \rangle = -\langle 4s | H | 4p \rangle$ は $\langle 4s | H | 4p \rangle$ に等しいので、

$H_{4s4p} = 0 \Rightarrow$ バンドは交差できる

- ・ 波動関数の対称性が同じならば、 $H_{4s4p} \neq 0 \Rightarrow$ バンドは交差しない

基底関数の形と結晶軌道 (Bloch関数による包絡関数)

杉山、結晶工学スクールテキスト p. 172

$$\phi_{kl} = \sum_j \exp(ik_l x_j) \cdot u_j(x - x_j)$$

Blochの定理

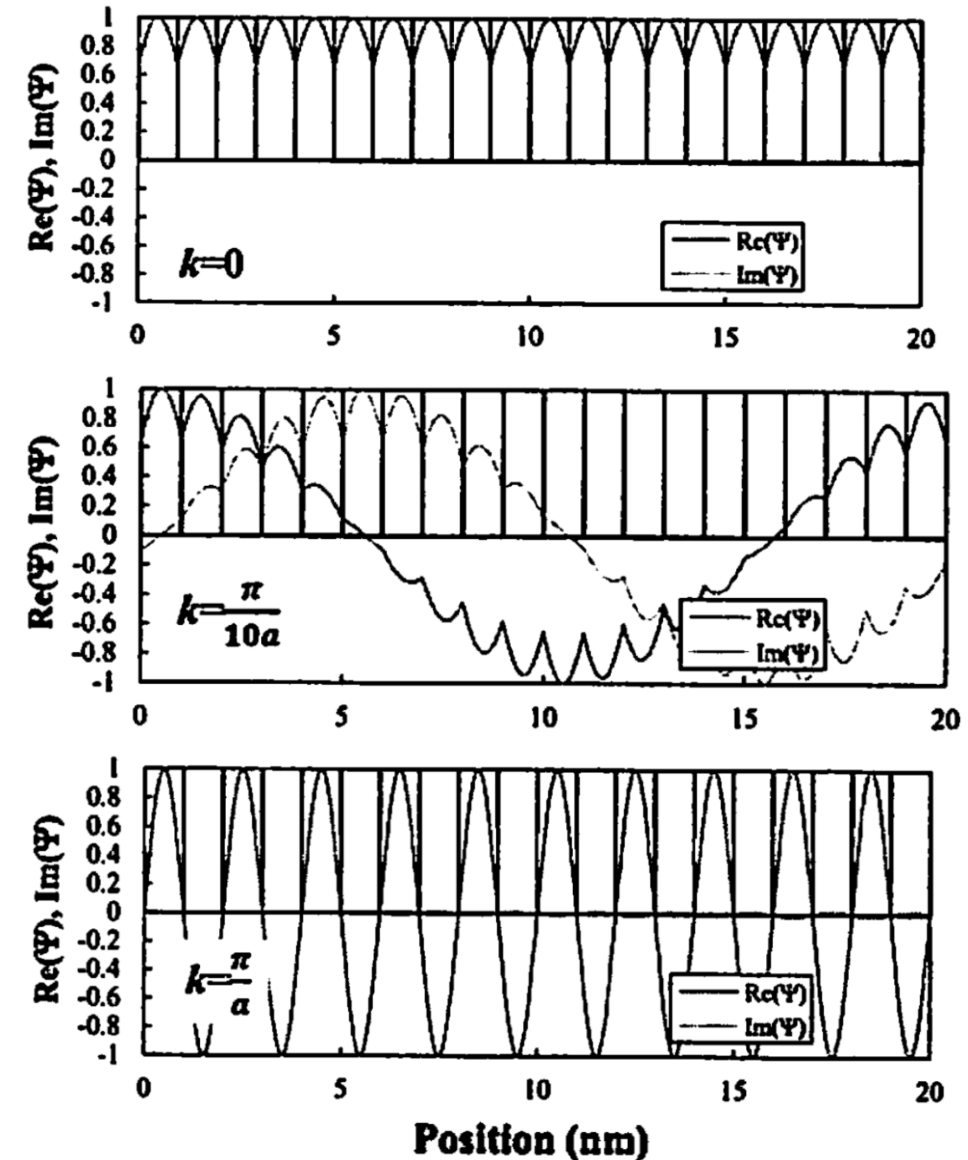
Γ 点 ($k = 0$): 結合性

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

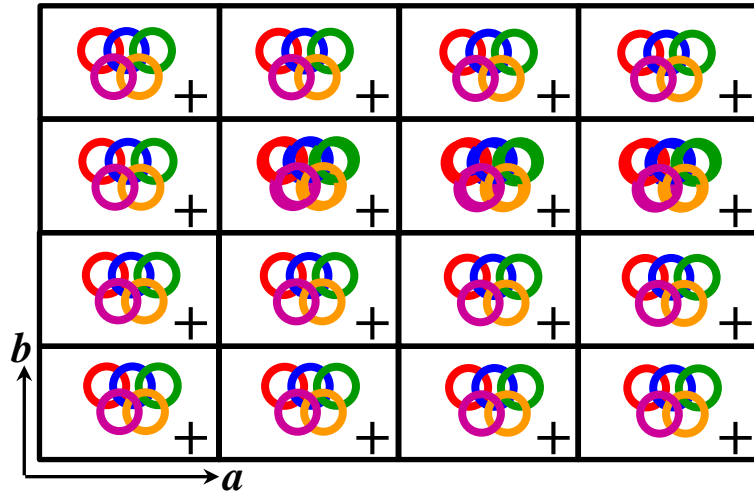
バンドのおおまかな形: 基底関数の対称性とkベクトル
半導体中の電子の性質: 結晶軌道の包絡関数
(Blochの位相因子)



Blochの k ベクトルの意味

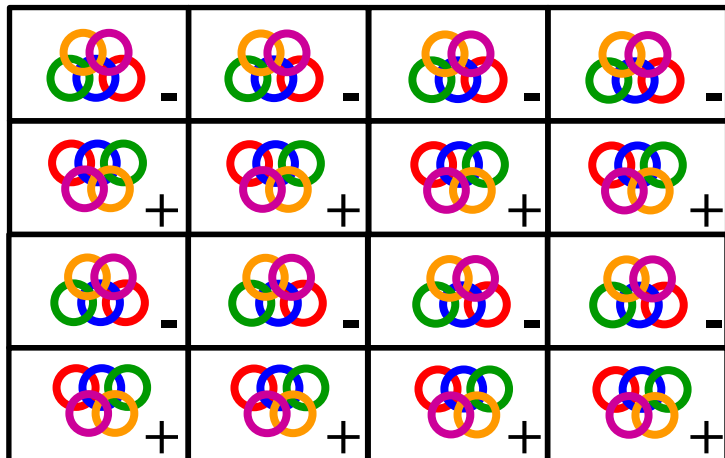
$\Gamma: k = (0, 0, 0)$

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



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

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

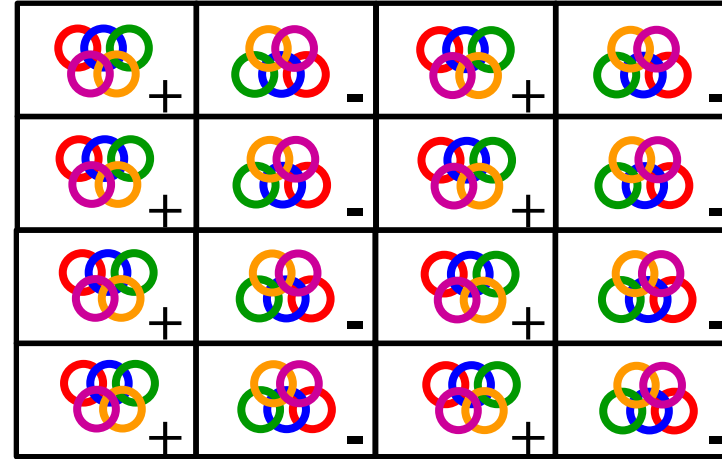


$X: k = (\pi/a, 0, 0)$ [波数単位]

$(\pi, 0, 0)$ [位相単位]

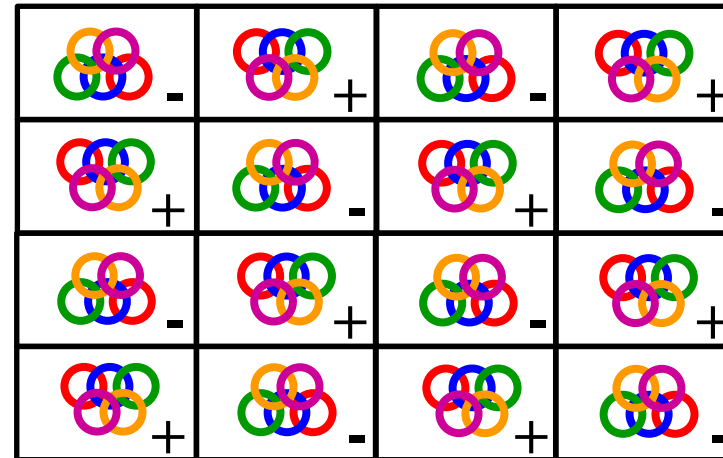
$(1/2, 0, 0)$ [逆格子定数単位 ($2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c$)]

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



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

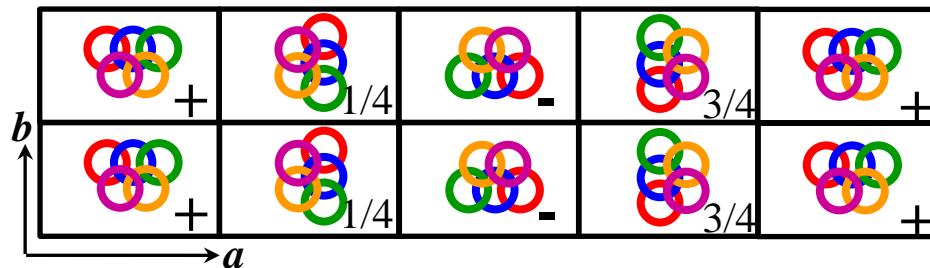
$\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) = \exp[i\pi(n_x+n_y)]$: n_x+n_y が奇数の時反転



Blochの k ベクトルの意味

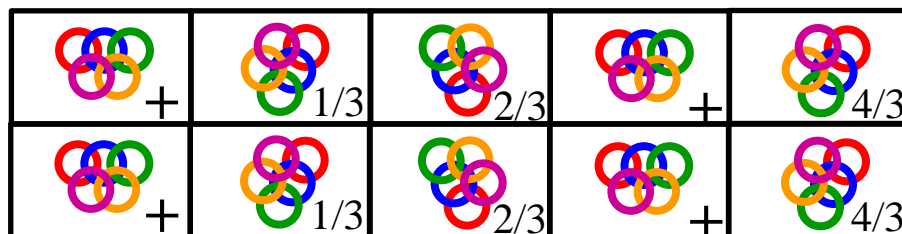
$\Delta_x : k = (1/4, 0, 0)$ [in $(2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c)$]

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



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

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

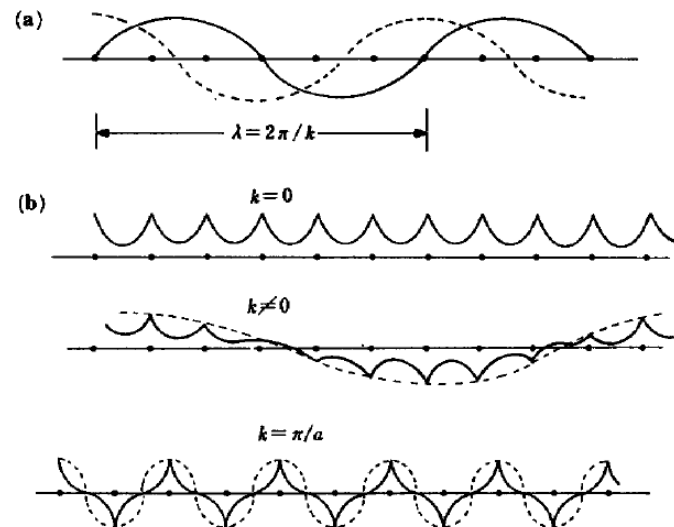


Γ 点 ($k = 0$): 結合性

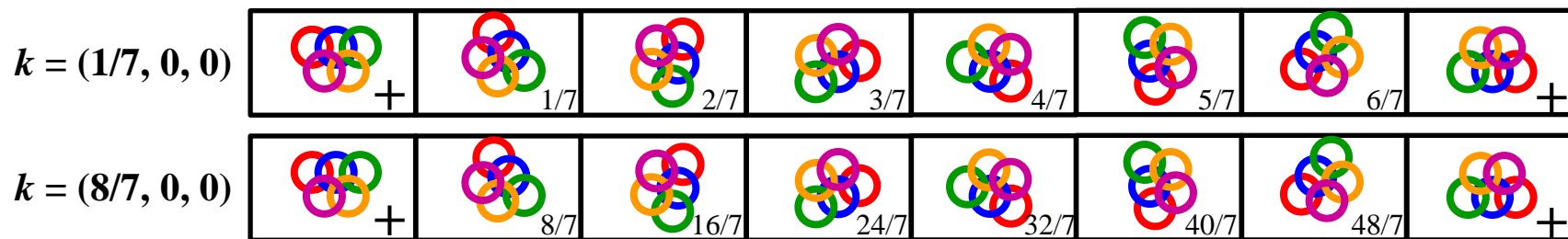
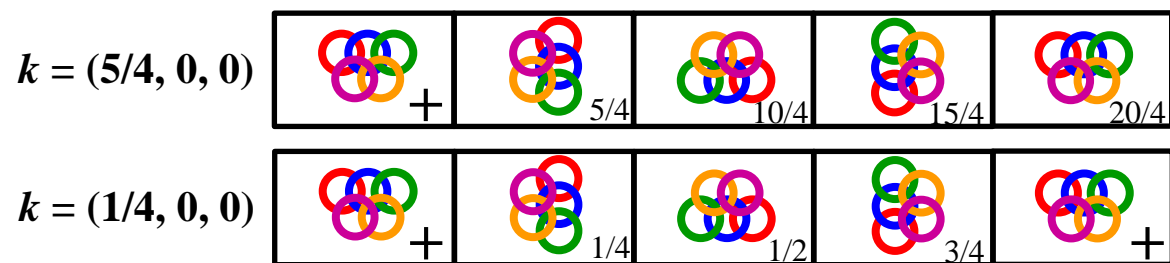
任意の $k \neq 0$:

$1/k$ 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



逆格子ベクトル G_{hkl} の周期性



数学的には‘隣接単位格子の間?’に $1/7 \sim 6/7$ の位相があるが...
 => 実際には存在しないので無意味

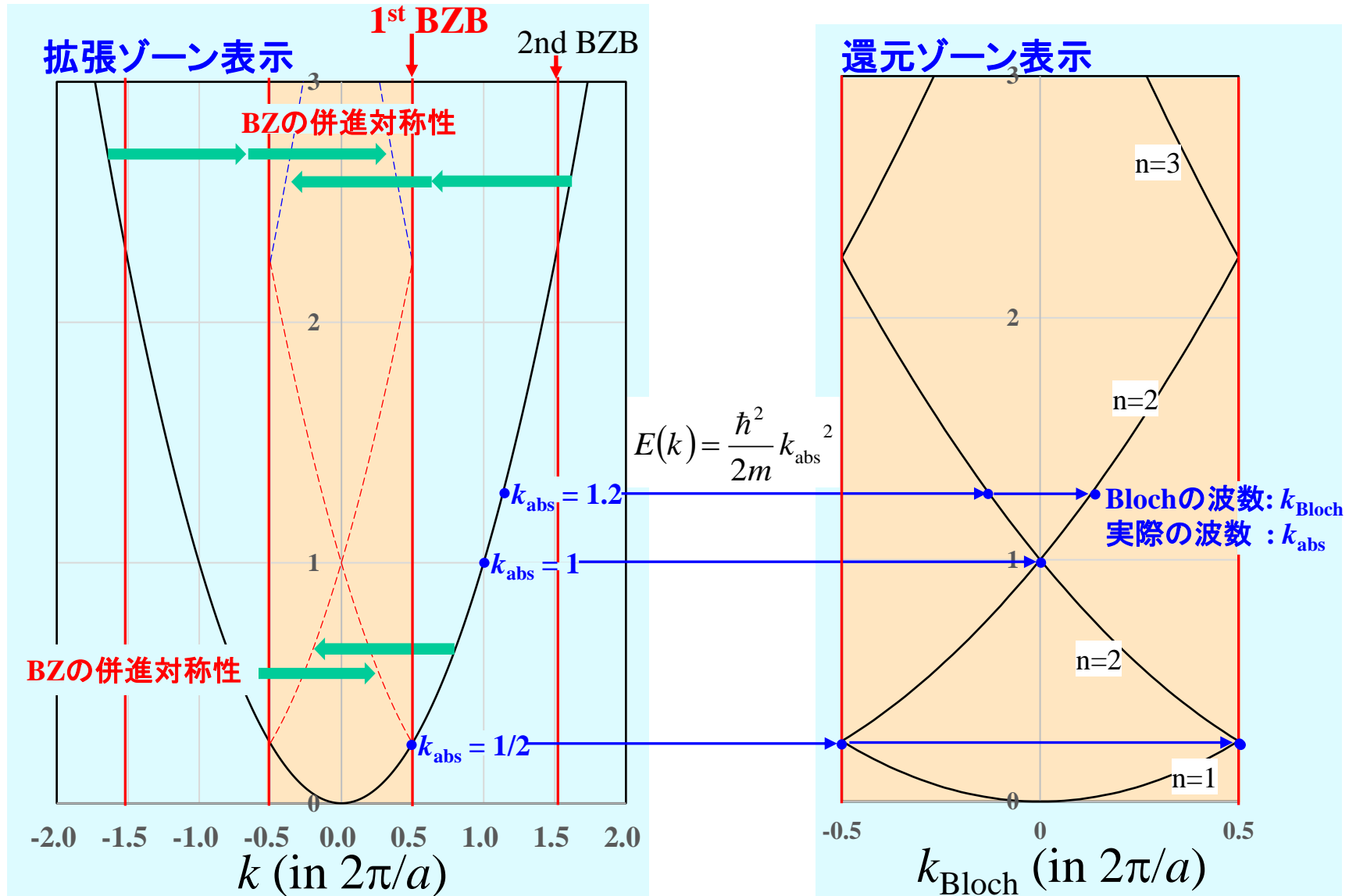
k (逆格子単位) で整数を加えても波動関数 (Bloch関数) は変わらない

$k' = k + G_{hkl}$: 第一B.Z.への還元ゾーン表示を可能にする

自由電子 (空格子) バンド

杉山、結晶工学スクールテキスト p. 173

$$\Psi_k(x) = C \exp[i(k + G_h)] = C \exp[i(k + ha^*)] \quad h = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$$



自由電子バンドと s, p軌道 (ノード数)

杉山、結晶工学スクールテキスト p. 173

自由電子モデル

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

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

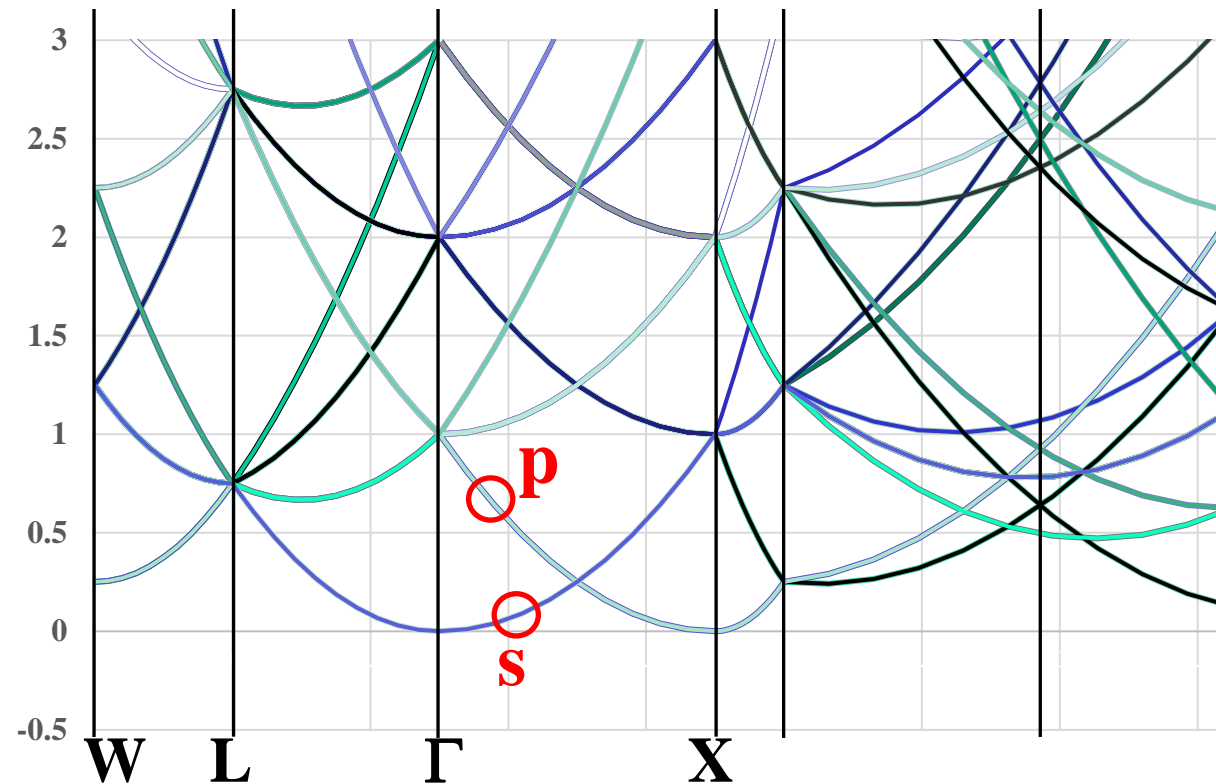
$G_{hkl} = 0$ のバンド: 第1BZ内では

波長 $k^{-1}/2\pi > a$: a の周期内にノードは無い: s軌道

$G_{hkl} \neq 0$ のバンド: 第2BZ以降第1BZに還元されて表示

波長 $(k + G_{100})^{-1}/2\pi < a$: a の周期内 x 方向にノード1つ:

p_x 軌道



二次元自由電子の波動関数の対称性

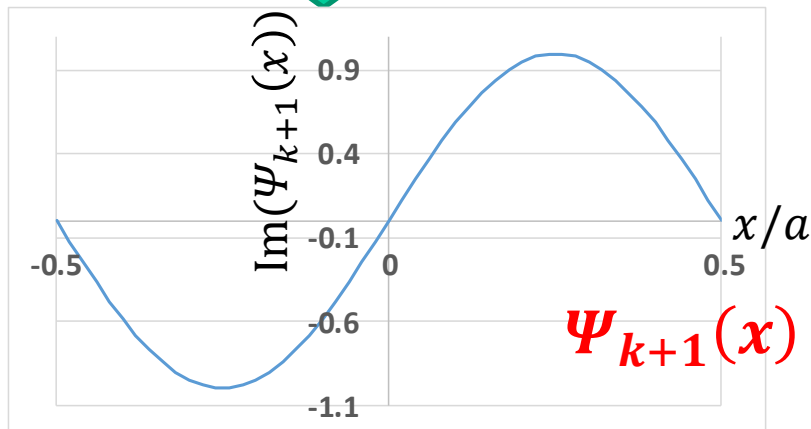
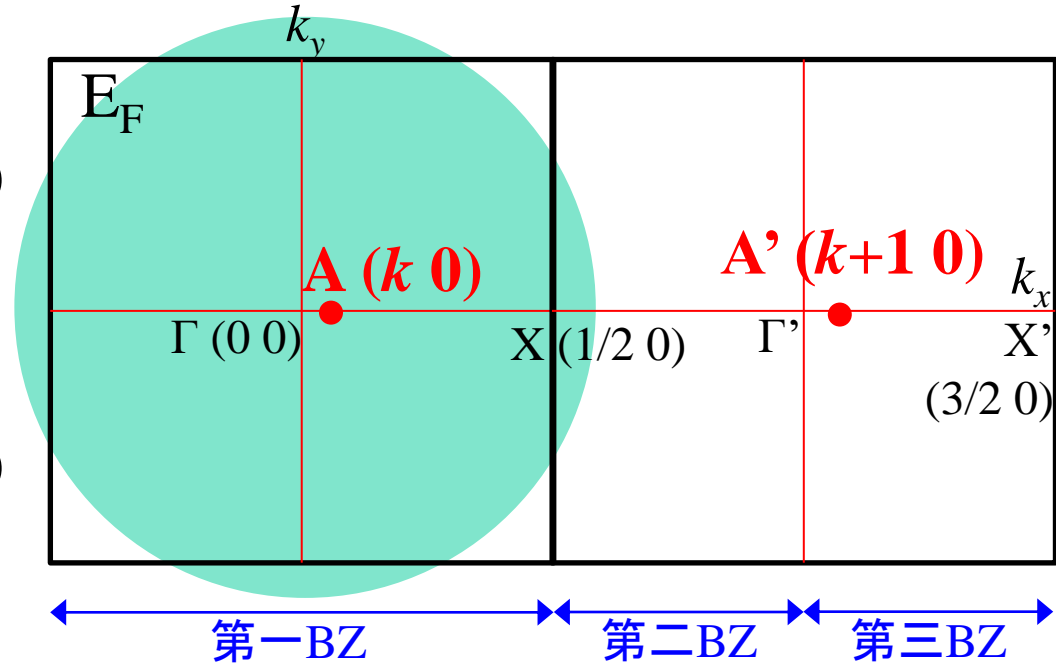
杉山、結晶工学スクールテキスト p. 173

二次元正方格子で考えてみる:

波動関数

$$\begin{aligned} A(k, 0) : \Psi_k(x) &= \exp(i2\pi kx) \\ &= \underbrace{\exp(i2\pi \cdot 0 \cdot x)}_{\text{単位格子の波動関数}} \underbrace{\exp(i2\pi kx)}_{\text{Bloch 因子}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A'(k+1, 0) : \Psi_{k+1}(x) &= \exp(i2\pi [k+1]x) \\ &= \underbrace{\exp(i2\pi \cdot 1 \cdot x)}_{\text{単位格子の波動関数}} \exp(i2\pi kx) \end{aligned}$$



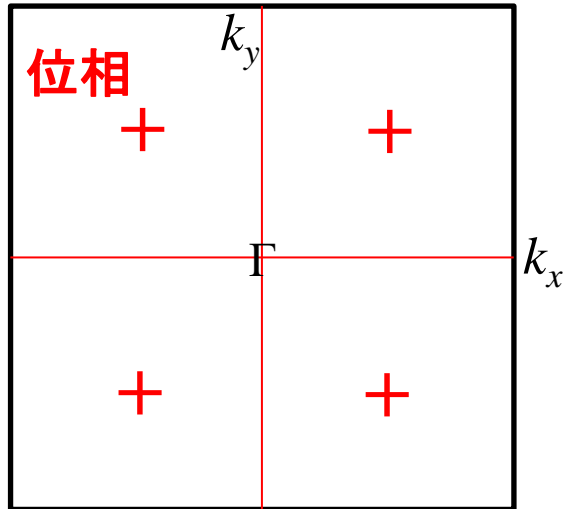
$\Psi_{k+1}(x)$ は p_x 軌道

二次元自由電子の位相と量子準位

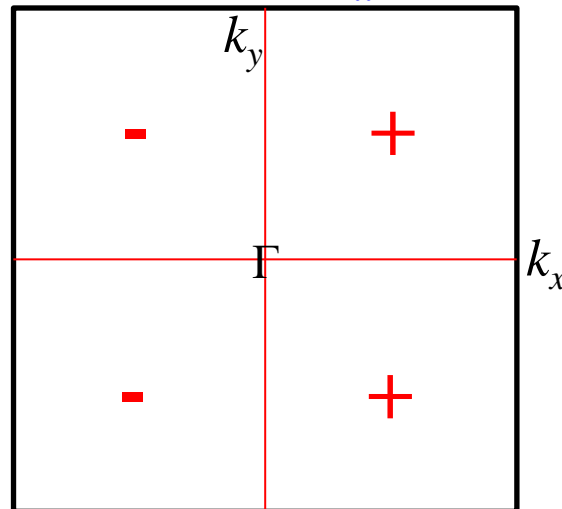
二次元正方格子で考えてみる (エネルギーは $\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$ で規格化)

$$\Psi_{k+G_{hk}}(\mathbf{x}) = \exp(i2\pi[\mathbf{k} + \mathbf{G}_{hk}] \cdot \mathbf{r}) = \exp(i2\pi\mathbf{G}_{hk} \cdot \mathbf{r}) \exp(i2\pi\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

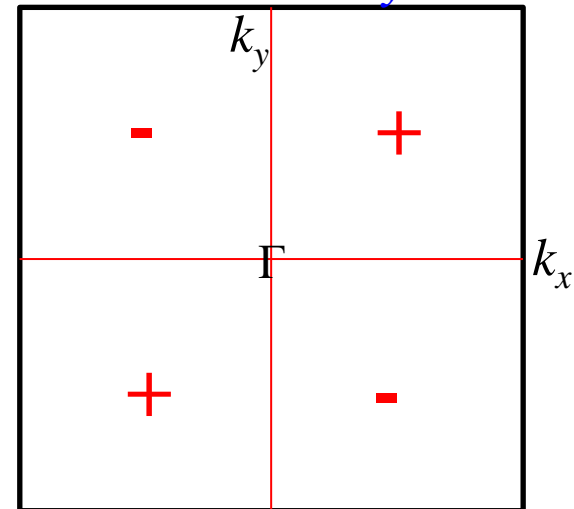
$G_{hk} = G_{00}$: s 軌道



$G_{hk} = G_{10}$: p_x 軌道



$G_{hk} = G_{11}$: d_{xy} 軌道



$k=0$ の
エネルギー $E_{G_{00}} = 0$

$E_{G_{10}} = 1$

$E_{G_{11}} = 2$

エネルギー準位の順序: $E_{G_{hk}} = h^2 + k^2$

$$\{E_{G_{00}}\} < \{E_{G_{10}} = E_{G_{01}}\} < E_{G_{11}} < \{E_{G_{20}} = E_{G_{02}}\}$$

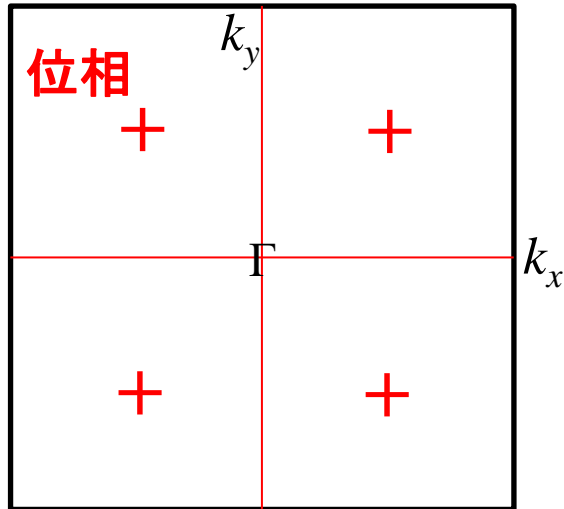
$$\{1s\} < \{1p_x, 1p_y\} < \{1d_{xy}\} < \{2p_x, 2p_y\}$$

量子井戸内の波動関数の位相と量子準位

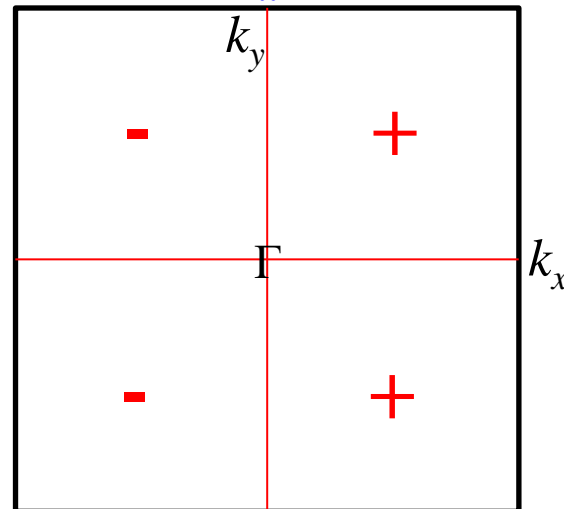
二次元正方井戸で考えてみる (エネルギーは $\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2$ で規格化)

$$E_n = \frac{\hbar^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2)$$

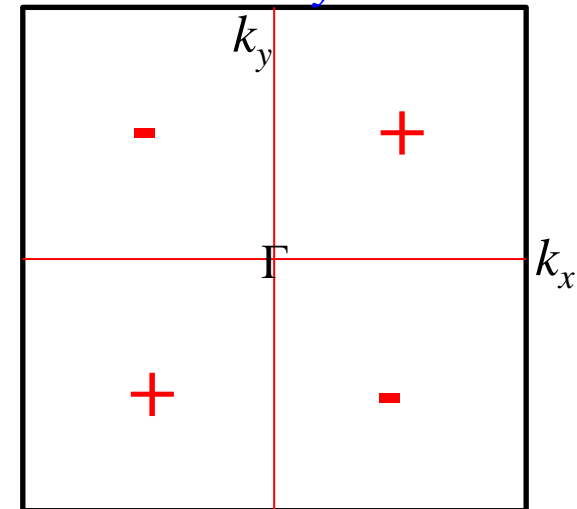
$(n) = (1, 1): s$ 軌道



$(2,1): p_x$ 軌道



$(2,2): d_{xy}$ 軌道



エネルギー $E_{11} = 2$

$E_{21} = 5$

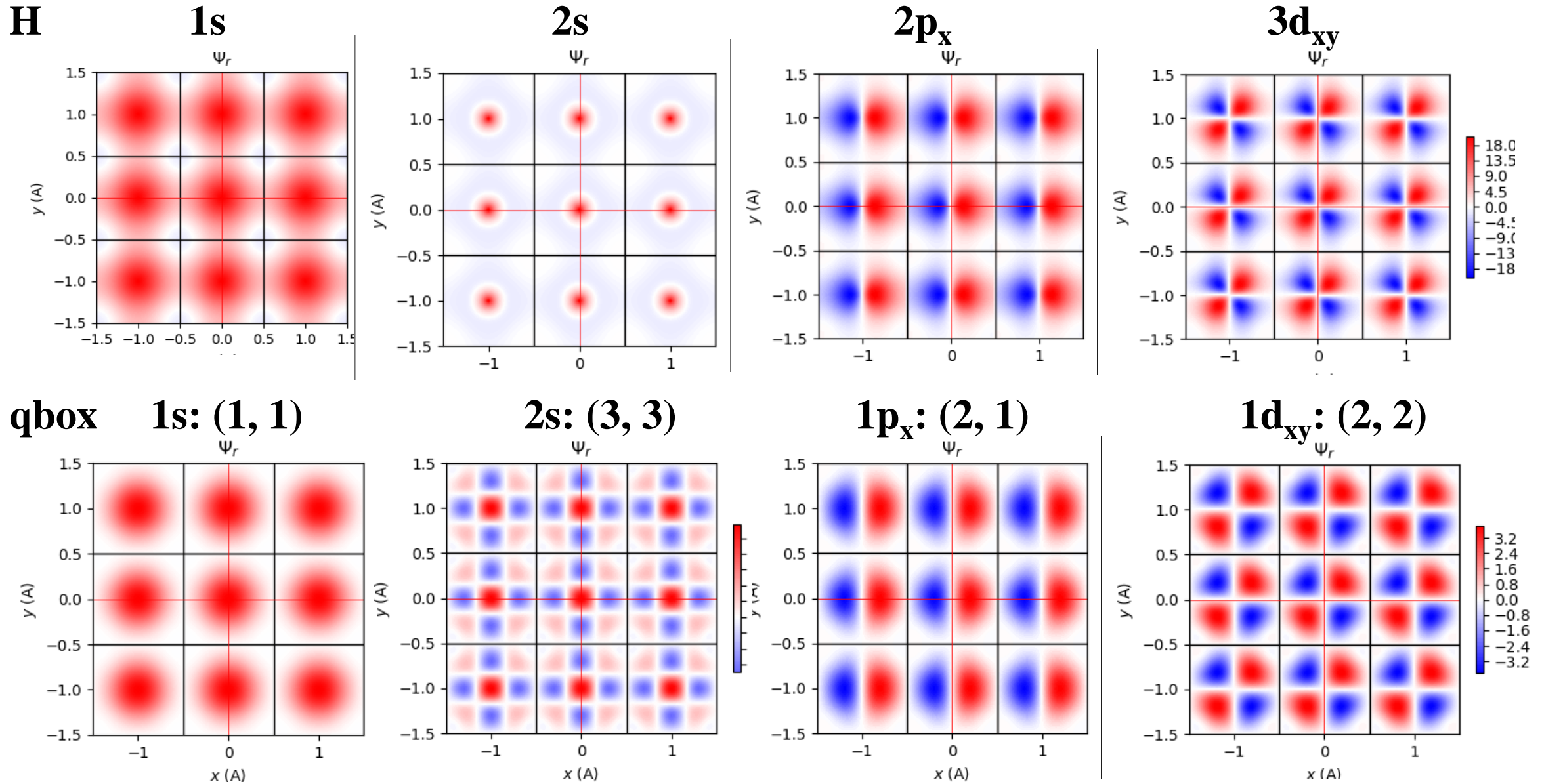
$E_{22} = 8$

エネルギー準位の順序: $E_{G_{hk}} = h^2 + k^2$

$$\{E_{11}\} < \{E_{21} = E_{12}\} < E_{22} < \{E_{31} = E_{13}\}$$

$$\{1s\} < \{1p_x, 1p_y\} < \{1d_{xy}\}$$

2次元波動関数: wavefunction2D.py

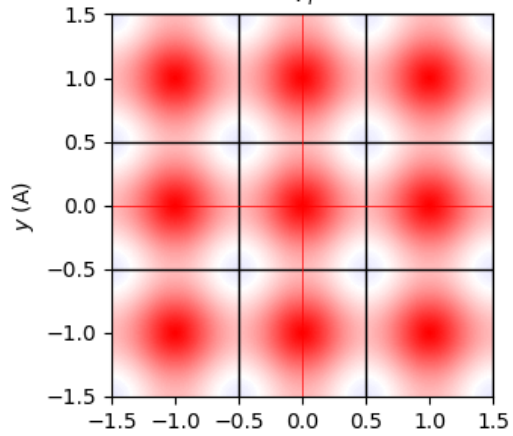


2次元波動関数: wavefunction2D.py

H

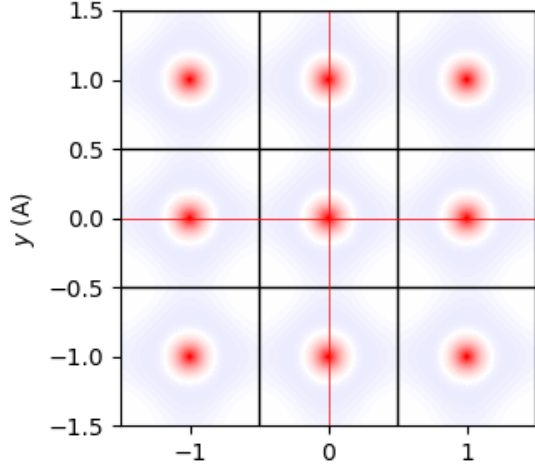
1s

ψ_r



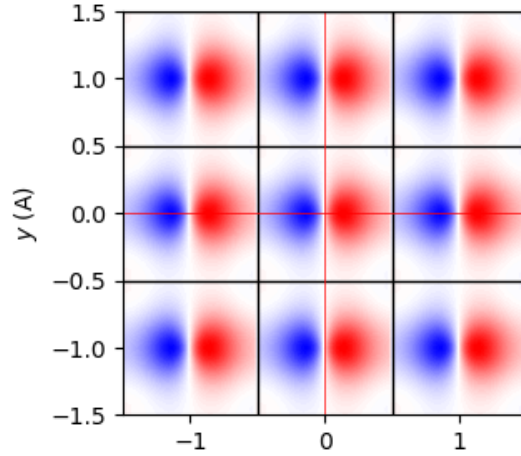
2s

ψ_r



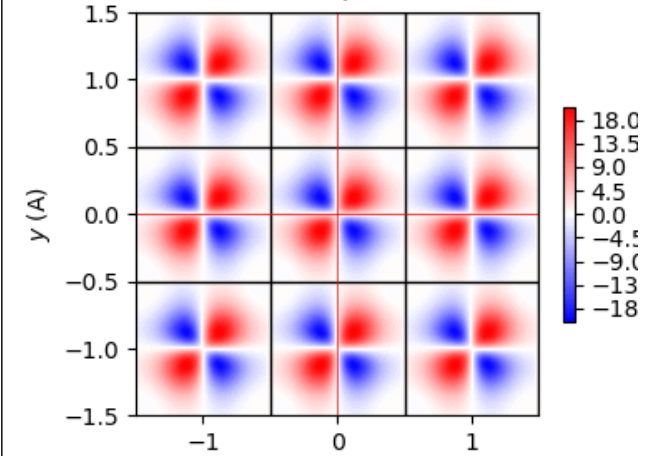
2p_x

ψ_r



3d_{xy}

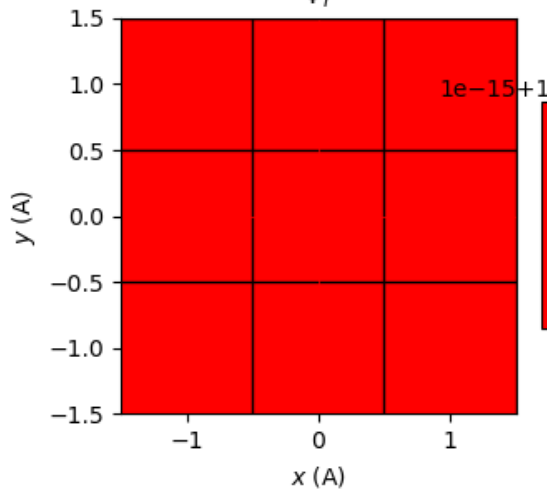
ψ_r



pw

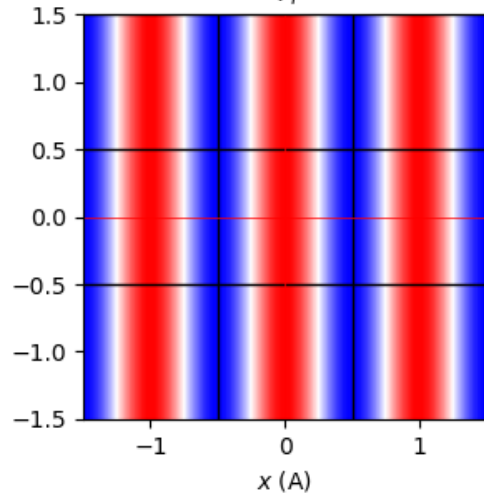
1s: (0, 0, 0) + (0, 0, 0)

ψ_r



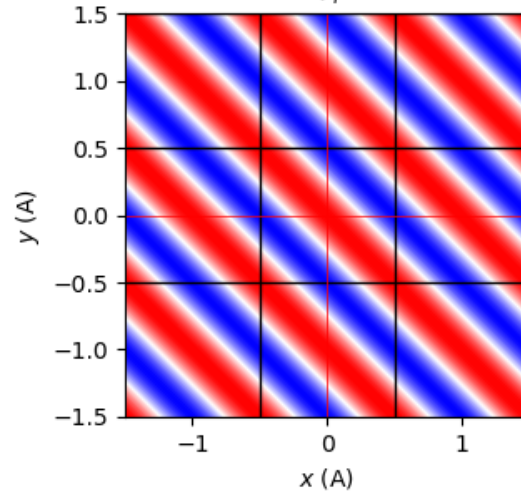
1p_x: (0, 0, 0) + (1, 0, 0)

ψ_r



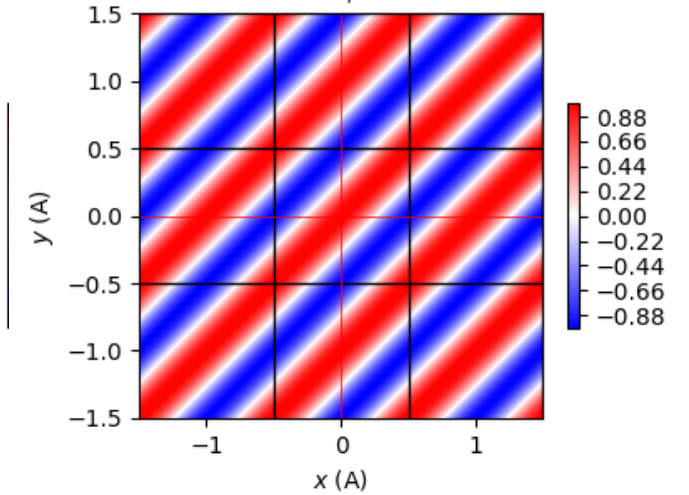
(0, 0, 0) + (1, 1, 0)

ψ_r



(0, 0, 0) + (1, -1, 0)

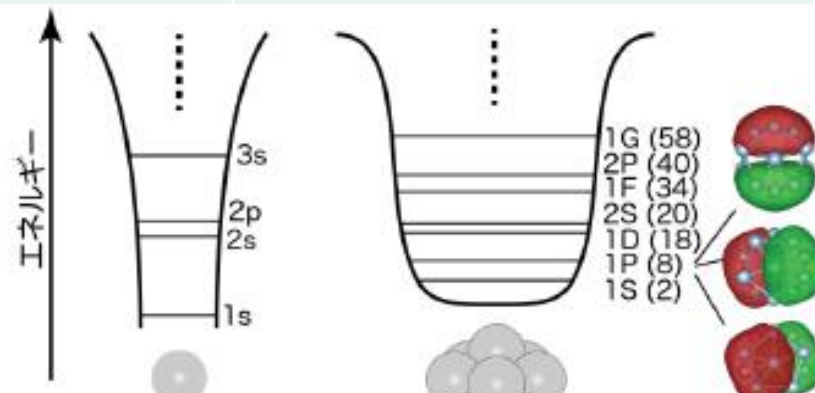
ψ_r



量子ドット (QD) のエネルギー準位の比較

ポテンシャル

放物線 x^2	井戸 $\infty 0 0$	Coulomb力 $1/r$
$E_n = (n_x + n_y + n_z)\hbar\omega$	$E_n = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$	$E_n = 13.6/n^2$
0	(1,1,1) = 3 (1s)	1 (1s)
1	(2,1,1) = 6 (1p)	1/4 (2s, 2p)
2	(2,2,1) = 9 (1d)	1/9 (3s, 3p, 3d)
3	(3,1,1) = 11	1/16 (4s, 4p, 4d, 4f)
	(2,2,2) = 12	



2次元波動関数: wavefunction2D.py

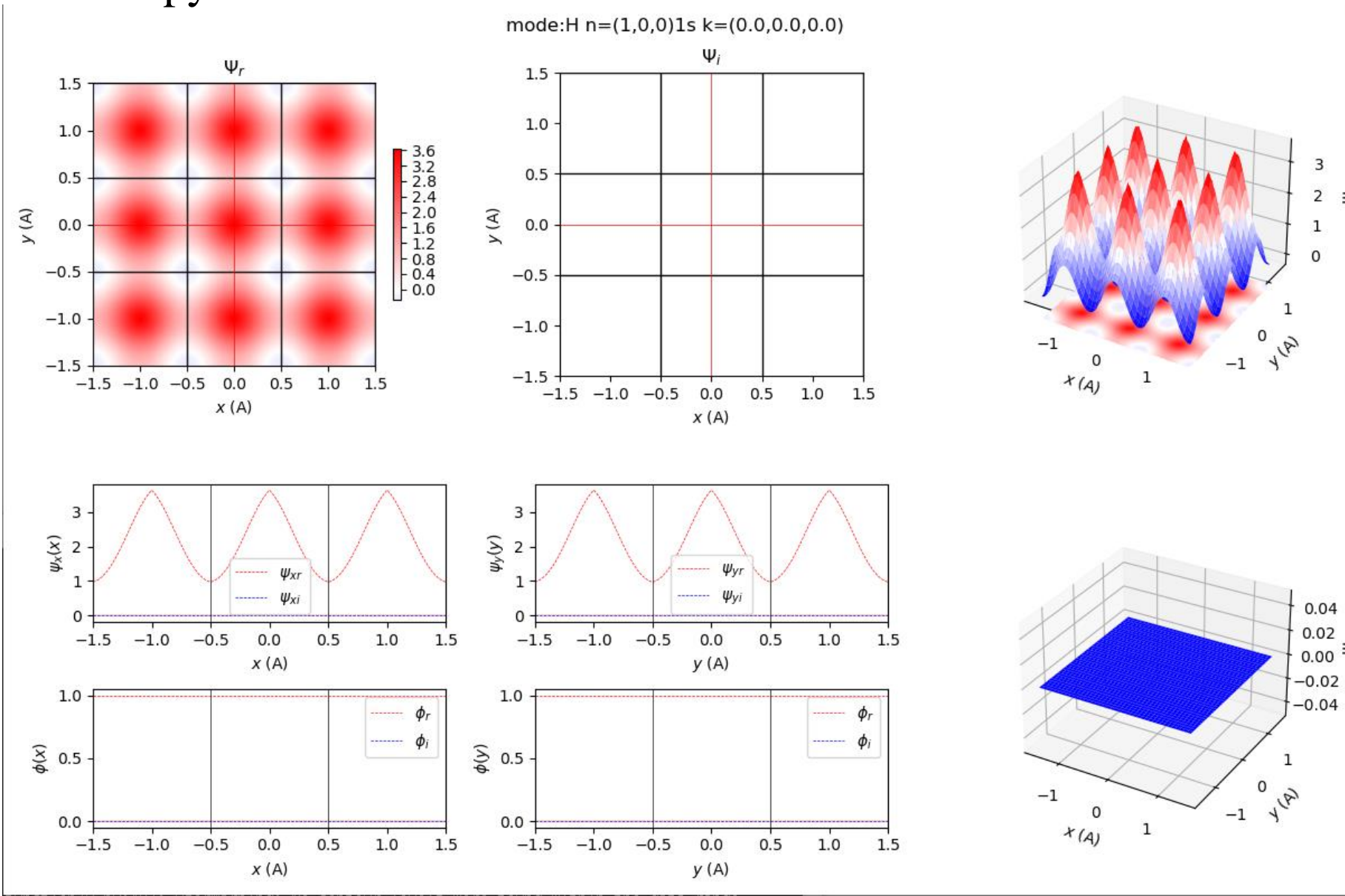
目的: Blochの波数ベクトル $k = (k_x, k_y, k_z)$ における自由電子 (pw)、量子ドット (qbox)、水素様原子 (H) の波動関数を描画する

使用方法:

- (i) `python wavefunction2D.py pw kx0 ky0 kz0 kx ky kz`
自由電子。波数ベクトル(量子数) (k_x0, k_y0, k_z0) (任意実数) をもち、Bloch波数 (k_x, k_y, k_z) の波動関数 (平面波) を描画
- (ii) `python wavefunction2D.py qbox nx ny nz kx ky kz`
無限大ポテンシャルに閉じ込められた量子ドット。
量子数 (n_x, n_y, n_z) ($= 1, 2, 3, \dots$) をもち、Bloch波数 (k_x, k_y, k_z) の波動関数 (正弦・余弦関数) を描画
- (iii) `python wavefunction2D.py H n l m kx ky kz`
水素原子様モデル。量子数 (n, l, m) ($n = 1, 2, \dots, l = 0, 1, \dots, n-1, m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$) をもち、Bloch波数 (k_x, k_y, k_z) の波動関数 を描画

2次元波動関数: wavefunction2D.py

python wavefunction2D.py H 1 0 0 0.0 0.0 0.0



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** 9章
 - ・電子準位、波動関数、電子分布(電子の伝導路、欠陥)、など
2. **精度の高い全エネルギー計算を行える** 13~14章, 付録4b~5
 - ・安定な構造(構造解析結果の確認、計算モデルの確認) 付録6a~6b
 - ・実験で決めるのが難しい構造(アモルファス、混晶、水素) 12章
 - ・生成エネルギーなど
 - ・与えられたフェルミ準位で安定な欠陥やドーパントの状態がわかる 付録4a
 - ・想定した欠陥種の範囲内での平衡フェルミ準位がわかる
3. **電子構造の定量的計算** 4~6章

バンド構造 6章

 - ・直接遷移か間接遷移か、許容遷移か禁制遷移か 11章, 付録2i
 - ・光学スペクトル(屈折率、吸収係数) 7章
 - ・キャリア輸送特性(有効質量, フェルミエネルギー, 状態密度)
電子伝導度、電子比熱、熱電係数
 - ・化学結合性状に関する定性的な知見 8章
共有結合性、投影(部分)状態密度

スピン: スピン配置、スピン配列、自発分極など 付録8
4. **電子-格子結合系、格子系の物性** 付録2e~2g

弾性率、誘電率(Bery位相)、圧電定数など

フォノン分散、赤外/ラマンスペクトル、フォノン散乱、熱伝導率

量子理論の基本と定式化のバリエーション

古典論と量子論の違い:

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

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

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

=> Heisenbergの不確定性関係が導出される

非可換

定式化: どの定式化を使っても良い。問題によって解の容易さに違いがある

1. Heisenbergの行列力学: 行列方程式 (参考: 朝永振一郎 量子力学I)

固有値 (固有エネルギー)、固有状態 (線形代数的ベクトル) が得られる。

2. 波動力学 (Schrödinger方程式): 微分方程式

古典的なHamiltonianに、物理量の交換関係を導入 (第一量子化)。

固有値 (固有エネルギー)、固有状態 (関数空間のベクトル、場) が得られる。

3. 第二量子化 (場の量子論): 非可換代数方程式

場を量子論的な交換関係を満たすように量子化

固有値 (固有エネルギー)、

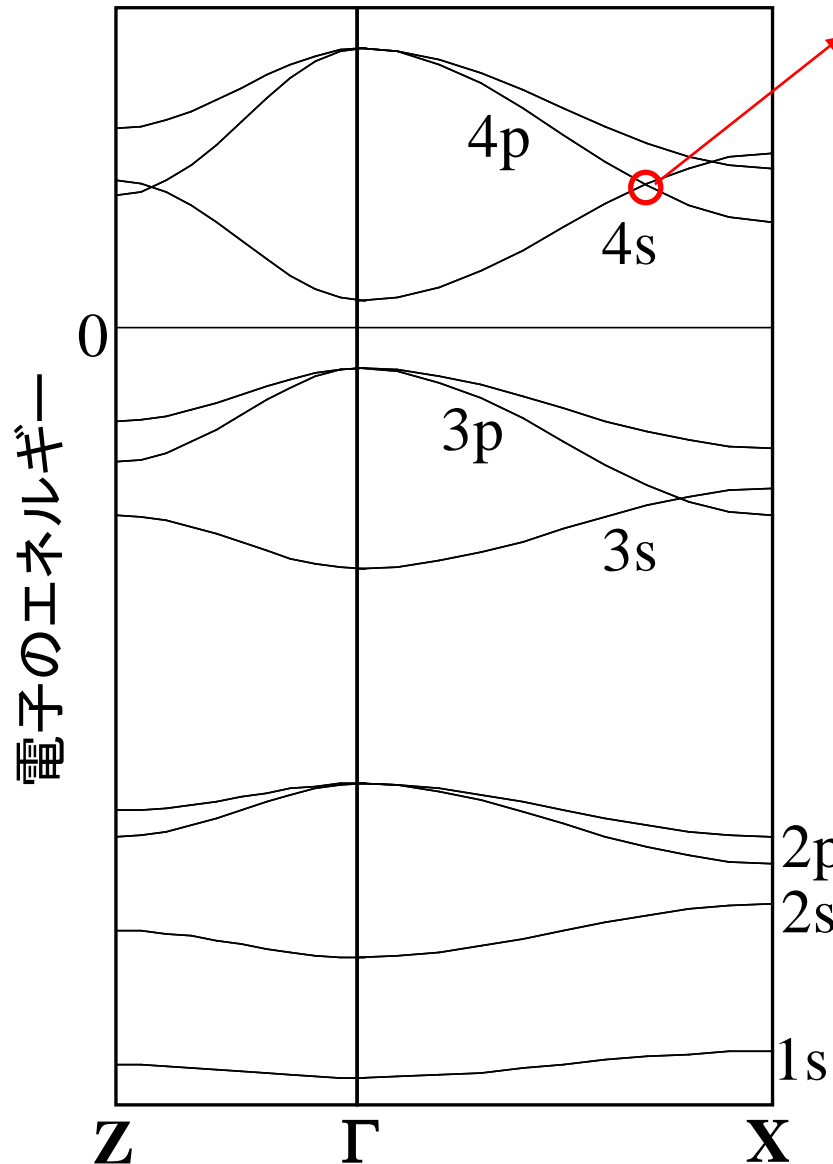
固有状態 (状態ベクトル $\prod_q \hat{a}_q^\dagger |0\rangle$: 真空 $|0\rangle$ に生成演算子 \hat{a}_q^\dagger を作用)

4. 密度汎関数理論: Hohenberg-Kohnの定理

数学的定理: すべての物理量を電子密度 $\rho(r)$ の汎関数として扱える

一電子モデルの解がSchrödinger方程式に一致する一電子微分方程式として扱う (Kohn-Sham方程式)

波動関数の対称性とバンドの交差



$\varepsilon = E_0 \pm |H_{4s4p}|$
 ・ $H_{4s4p} = \langle 4s | H | 4p \rangle \neq 0$ であれば、4s バンドと 4p バンドは**交差せず**、エネルギーが分裂する

$H_{4s4p} = \langle 4s | H | 4p \rangle$
 系の対称性に含まれる対称操作 P により

・ ハミルトニアンは不変

$$PH = H$$

・ 波動関数の符号は
 変わらない ($P|\phi\rangle = |\phi\rangle$) か、 \leq 対称状態
 反転する ($P|\phi\rangle = -|\phi\rangle$) \leq 反対称状態

・ 波動関数の対称性が異なれば、
 対象操作 P を施した $P\langle 4s | H | 4p \rangle = -\langle 4s | H | 4p \rangle$ は $\langle 4s | H | 4p \rangle$ に等しいので、

$H_{4s4p} = 0 \Rightarrow$ バンドは交差できる

・ 波動関数の対称性が同じならば、
 $H_{4s4p} \neq 0 \Rightarrow$ バンドは交差しない

自由電子近似によるFermi準位の計算: プログラム

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

半導体の統計物性の温度依存性

プログラム: EF-T-semiconductor.py

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

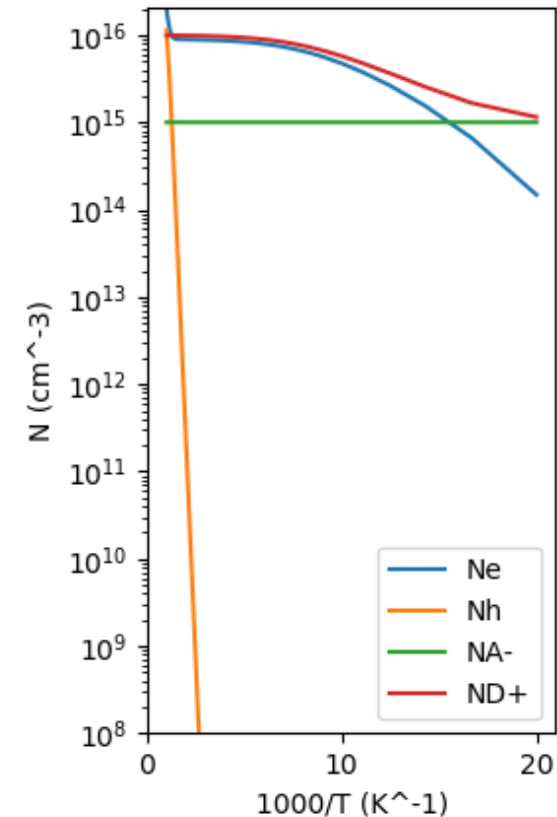
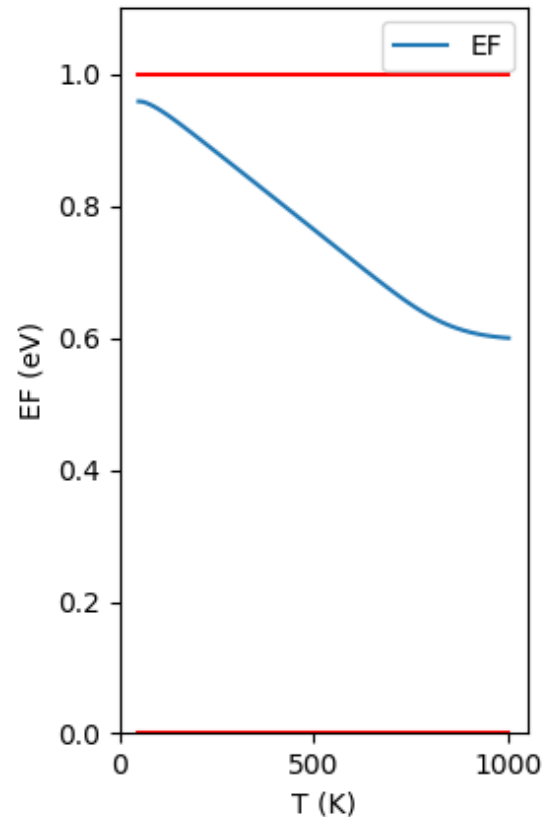
$E_c = 0$, $E_v = 1.0$ eV (= バンドギャップ)

$E_A = 0.05$ 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



テキストの参照方法

スライドの左上に、資料PDFファイルのページ番号を表示しています (URLリンクは機能しません)

p.1

量子計算チュートリアルの参考文献

- 現代化学誌 2013年～
量子化学計算連載
- 「バンド構造を用いた材料開発(実践編)」
結晶工学の基礎 第15版
(結晶工学スクールテキスト、
応用物理学会結晶工学分科会 編) (2020)
- 「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
エレクトロニクス (2010/11/5)

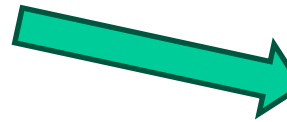
A: Tetrahedron method

1. Divide the first Brillouin zone to tetrahedrons

2. Choose one tetrahedron with the vertexes

$(x_0, y_0, z_0), (x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2), (x_3, y_3, z_3)$

, normalize the vertexes to

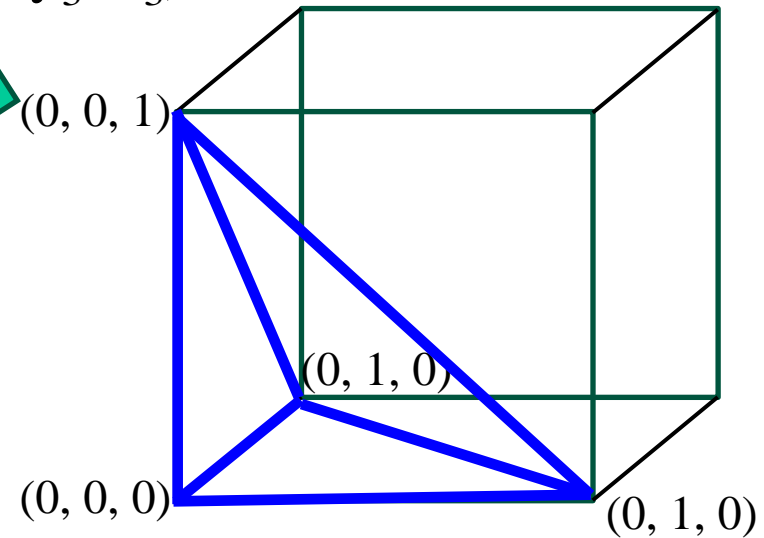


3. Interpolate by

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) = & E_{000} \\ & + (E_{100} - E_{000})k_x \\ & + (E_{010} - E_{000})k_y \\ & + (E_{001} - E_{000})k_z \end{aligned}$$

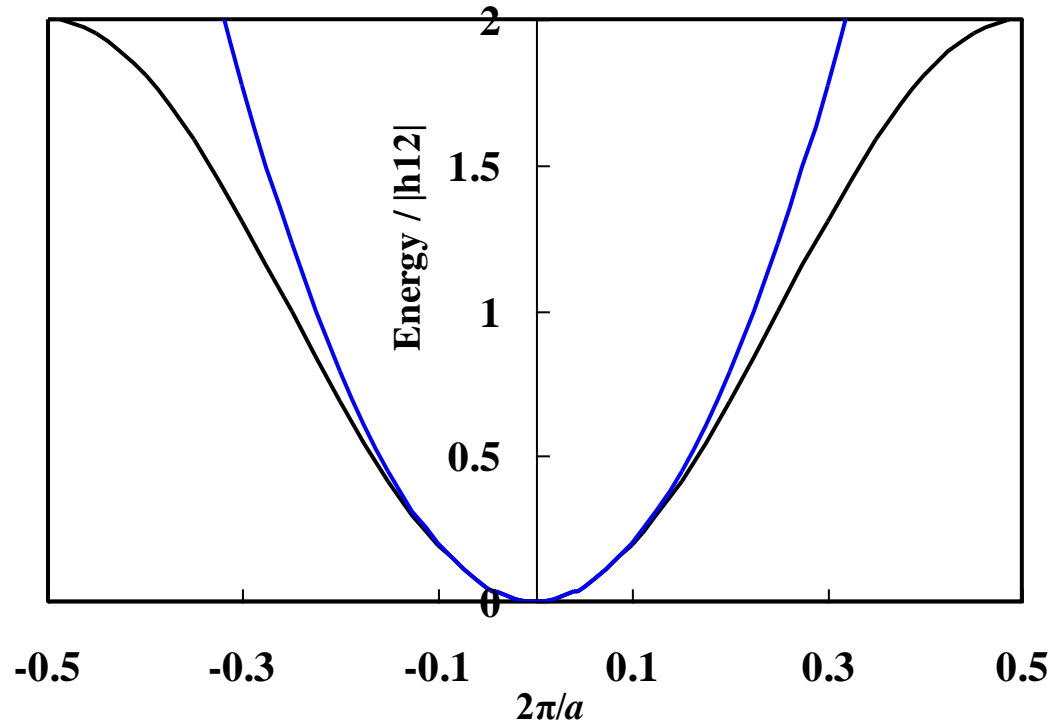
, where E_{ijk} is $E(\mathbf{k})$ at a vertex (i, j, k)

4. Integrate $E(\mathbf{k})$



No smearing of $D(E)$ \Rightarrow **Exact estimation of HOMO and LUMO are possible**

有効質量の量子力学的な意味: 加速定理



バンド理論の運動量

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

電子の速度は群速度となる

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

バンド理論の運動方程式

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

Newton力学と対応させる

$$\mathbf{F} = m^* \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = m^* \frac{d\mathbf{v}_g(\mathbf{k})}{dt} = m^* \frac{d\mathbf{k}}{dt} \frac{d\mathbf{v}_g(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}} = m^* \frac{1}{\hbar^2} \mathbf{F} \frac{d^2E(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}^2}$$

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

図10-2 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 α (DFT)

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

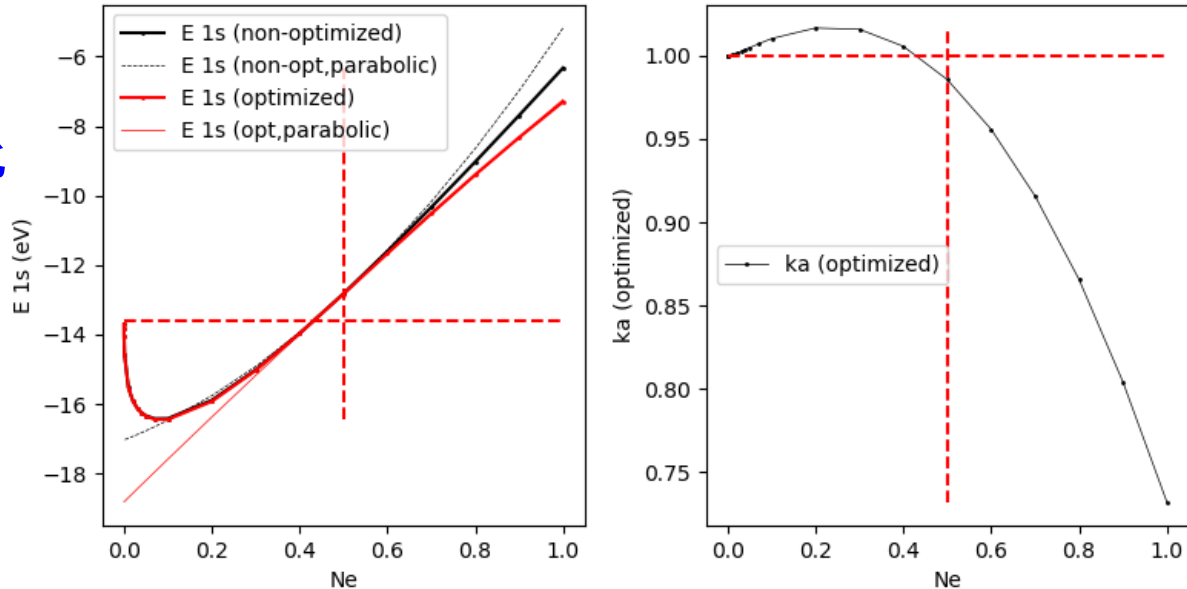
DFTでは SI は相殺されず、誤差として残る

H1s-HF-LDA.py

1s軌道内の電子数 N_e を変化

$\alpha = 2/3$

厳密解: $E(1s) = -13.6 \text{ eV}$



Python: Anaconda 3x推奨

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

ページ最下部:

インストール方法: Install python (English)

モジュールのインストール

参考: <https://insilico-notebook.com/conda-pip-install/>

- Anacondaの場合、**conda** を使う方がよい (競合によるトラブルが少ない)

`conda install module_name`

今回のプログラムを実行する場合は、追加のモジュールインストールは不要

- 一般の場合は **pip** を使い、**numpy, scipy**などをインストールする必要がある

`pip install module_name`

内 容

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

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

$$G = \sum \mu_i$$

安定性と自由エネルギー

$$G(\text{生成物}) < G(\text{他の相})$$

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

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

化学ポテンシャルの拘束条件:

自由に変えられる化学ポテンシャル = 構成元素数 - 1

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

相安定性: 化学ポテンシャル

粒子 a の化学ポテンシャルの定義:

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

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

その他の関係式

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

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

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

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

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

化学的相安定性: SrTiN₂を例に

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

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

$\mu_e = \mu_e^0 + \Delta\mu_e$: 元素 e の化学ポテンシャル (μ_e^0 は単体の化学ポテンシャル)
 化学ポテンシャルは合成条件におけるパラメータ: 計算結果は μ_e に関するマップになる

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

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

2. 異相として単体が析出しない条件

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

3. 他の異相が出現しない条件:

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

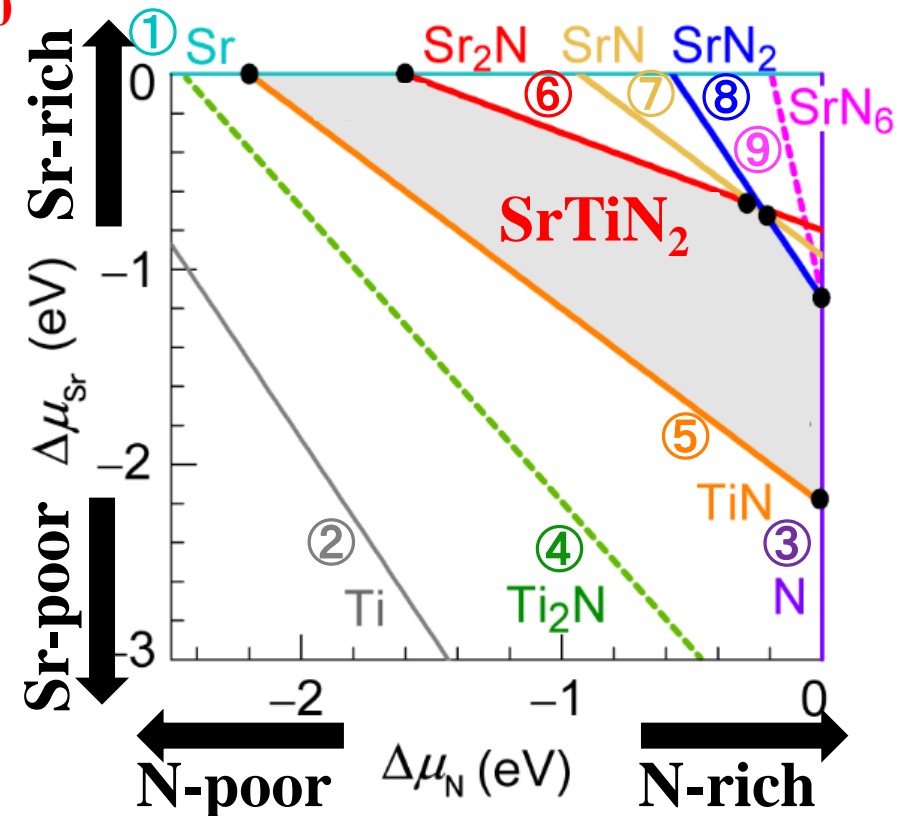
$$\Delta\mu_{Ti} + \Delta\mu_N < \Delta H_{TiN} \text{ ⑤}$$

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

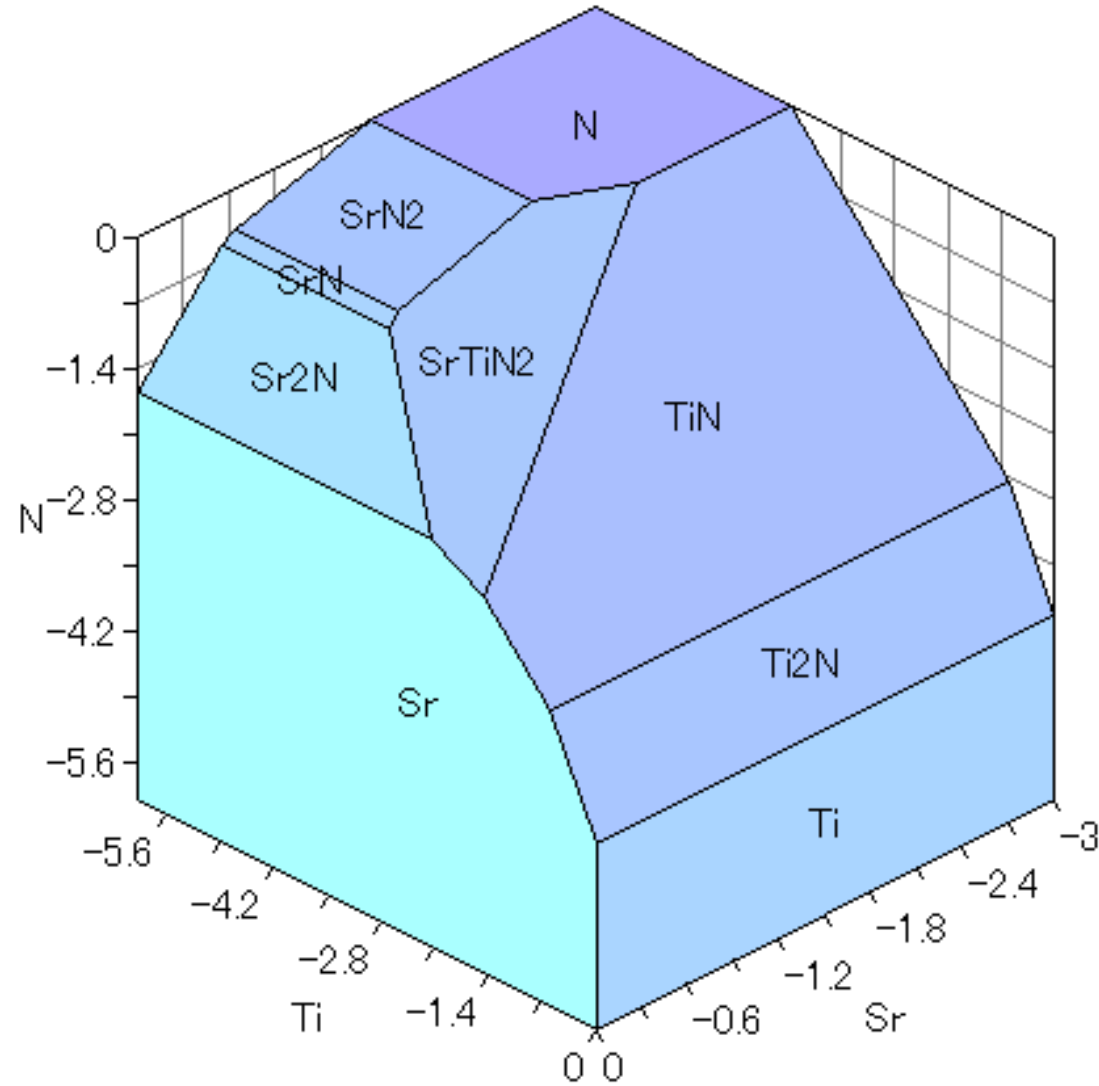
$$\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_N < \Delta H_{SrN} \text{ ⑦}$$

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

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



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



安定境界 Point Aにおける欠陥生成エネルギー

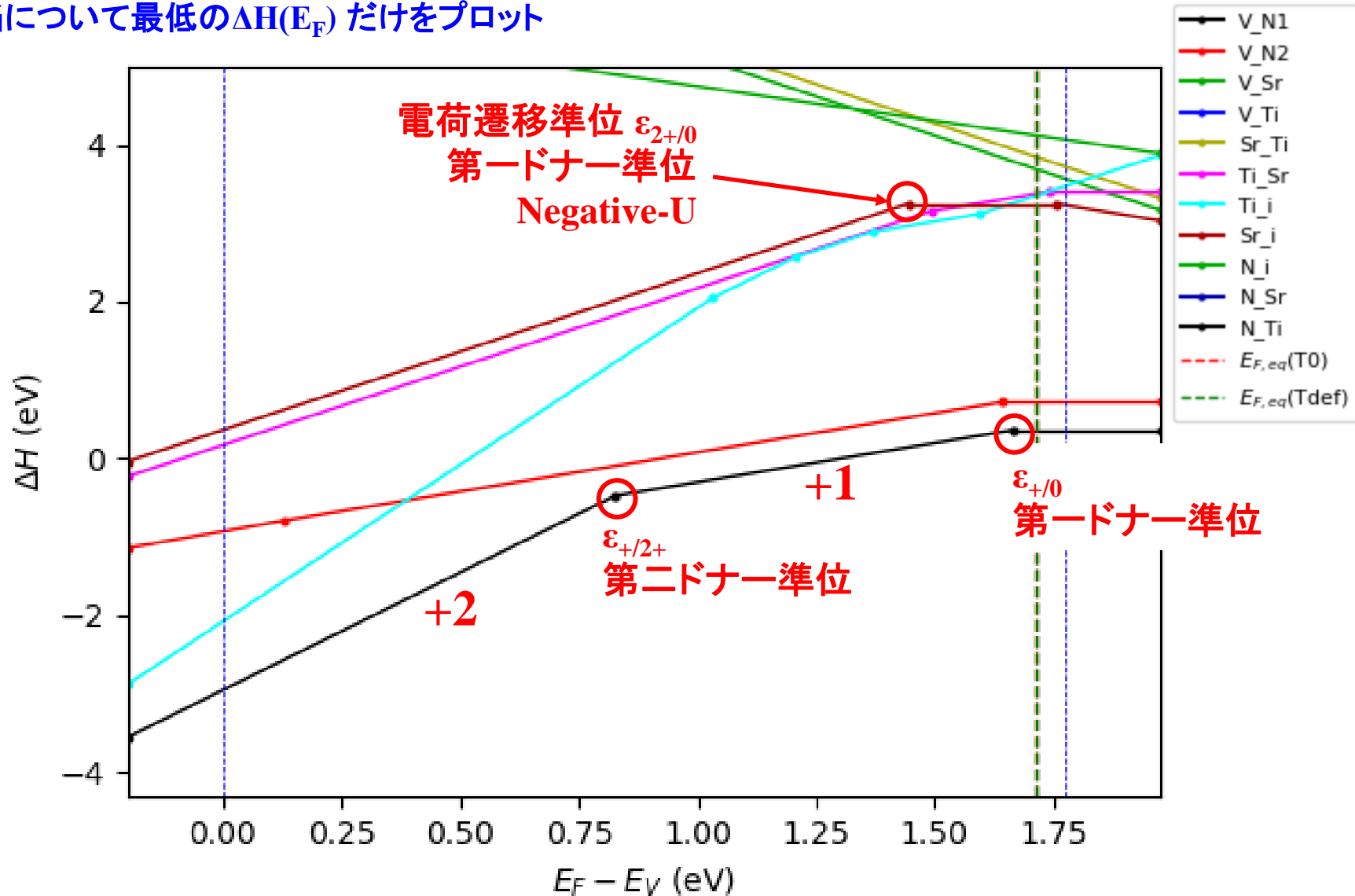
$E_{F,eq}$: 1.71 eV($T_{def}=300.0$ K) 1.71 eV($T_0=300.0$ K)

T_{def} : 欠陥凍結温度

T_0 : 欠陥濃度計算温度

python vasp_defect.py EF min

各欠陥について最低の $\Delta H(E_F)$ だけをプロット



$E^f_{D,q}(E_F)$ 図の読み方

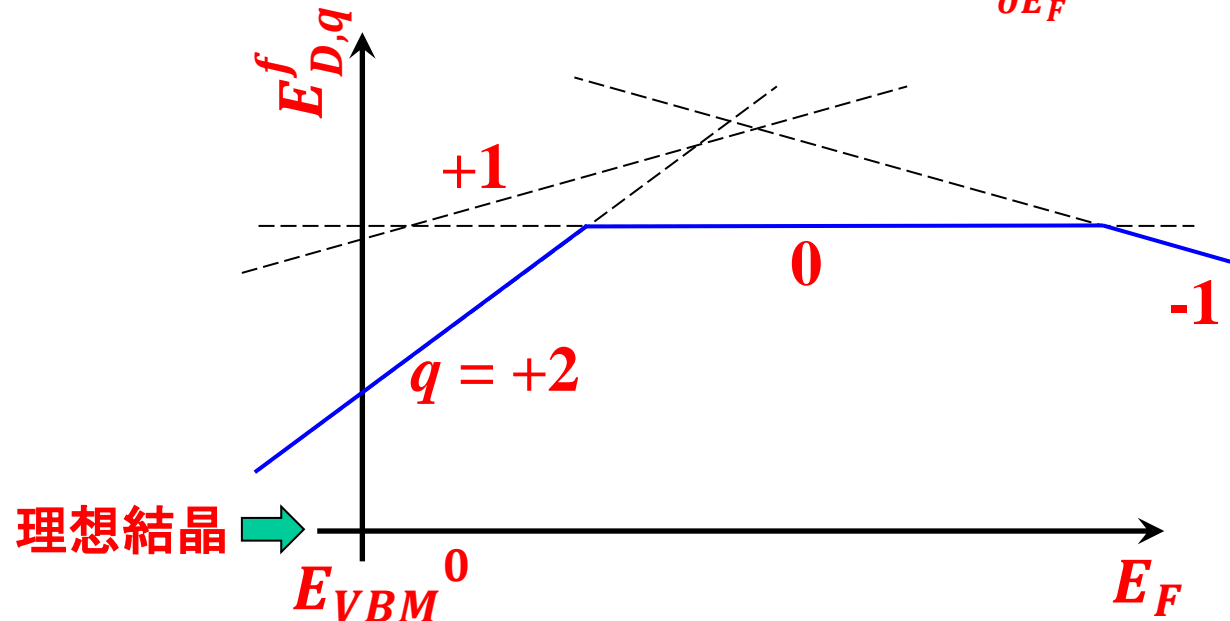
$$E^f_{D,q}(E_F, \mu) = E_{D,q} - E_0 - n_{Zn}\mu_{Zn} - n_O\mu_O + q(E_F - E_{VBM}^0)$$

q : 欠陥の正味電荷 (理想結晶で存在していたイオン価数との相対価数)

e.g., H⁻ at O²⁻ site: $q = +1$, H_O⁺

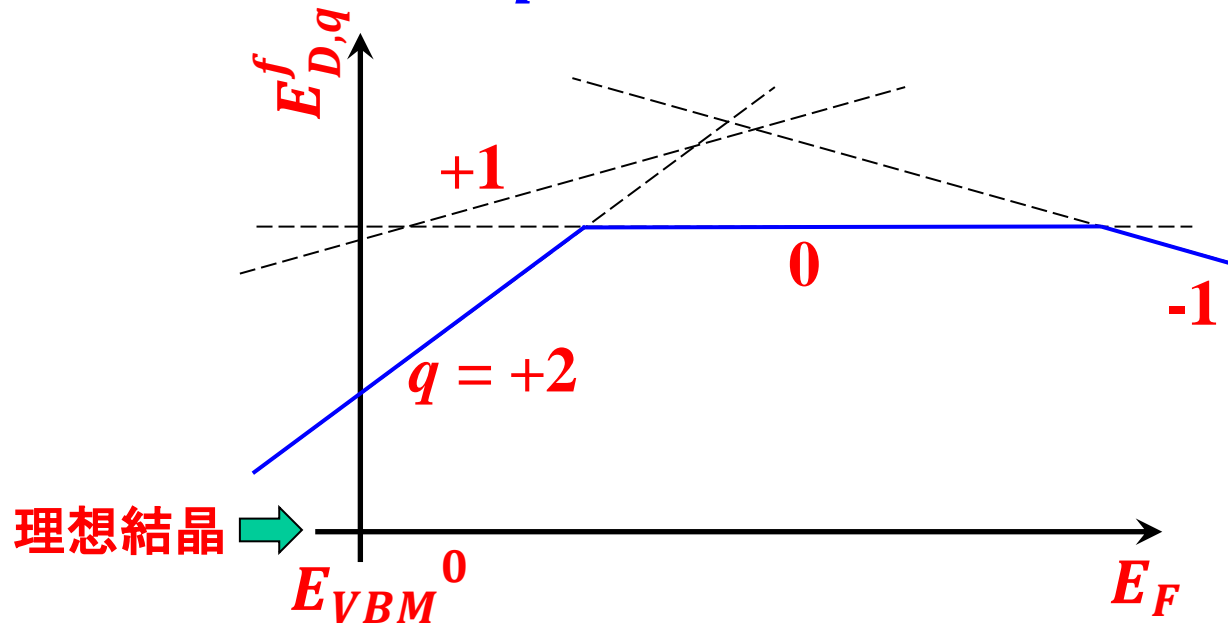
E_{VBM}^0 (理想結晶の E_{VBM}) を原点にとる

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



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

$E_{D,q}^f(E_F)$: 欠陥濃度



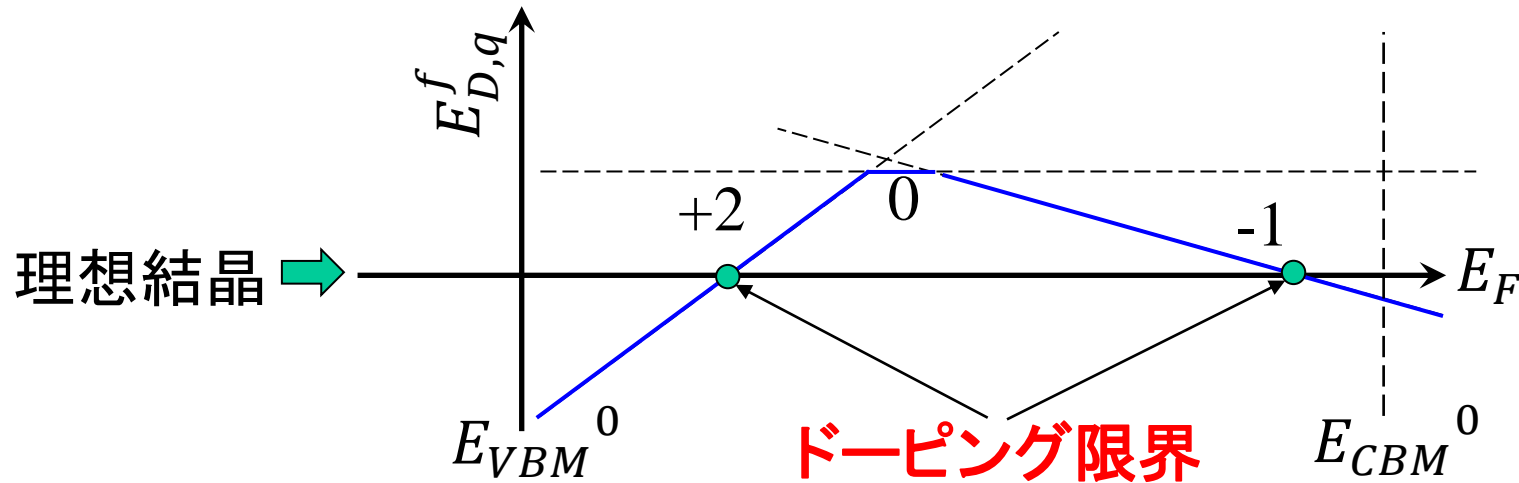
統計力学の正準分布より:

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

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

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

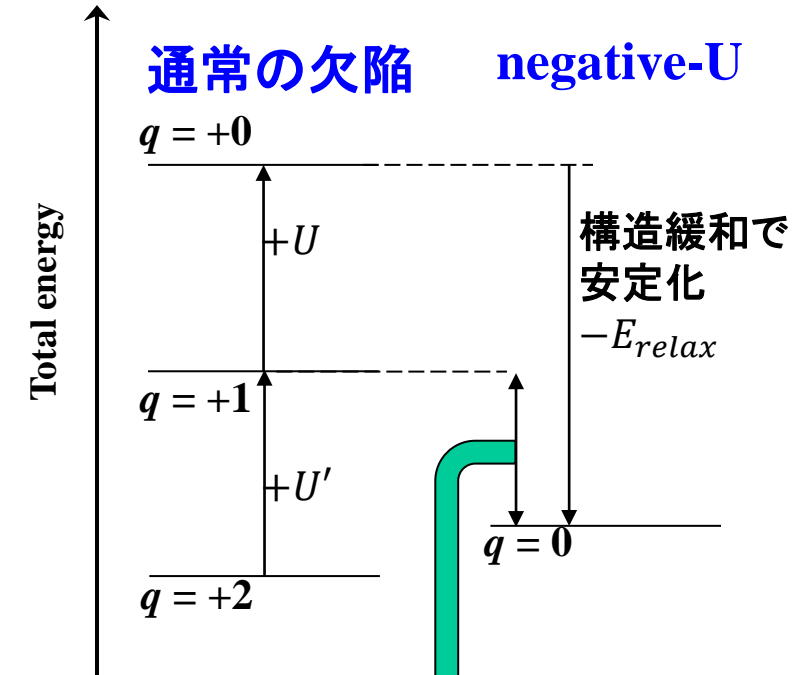
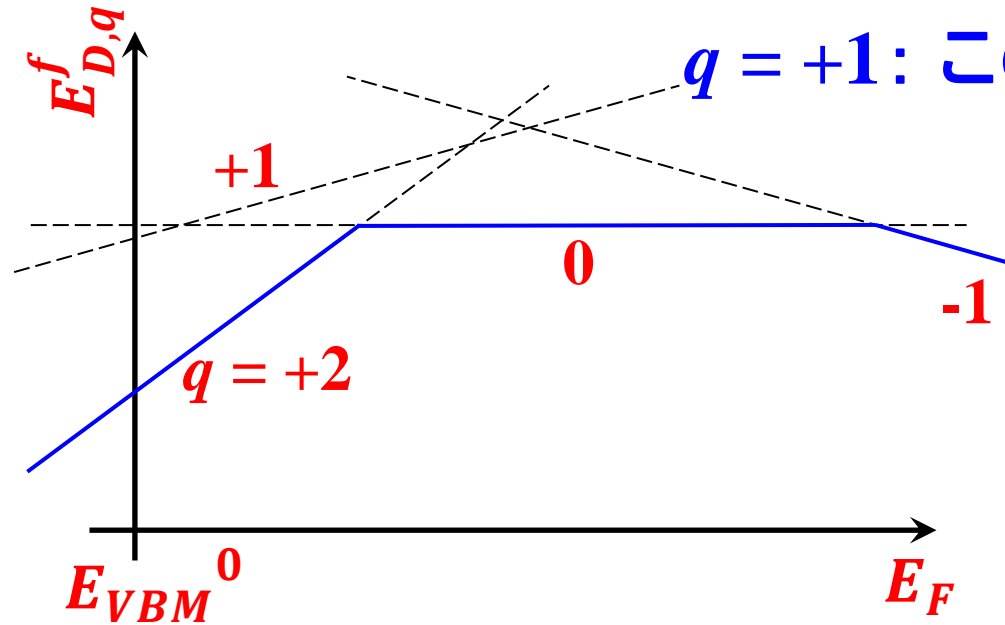
負の $E_{D,q}^f(E_F)$: ドーピング限界



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

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

$E^f_{D,q}(E_F)$: Negative-U欠陥

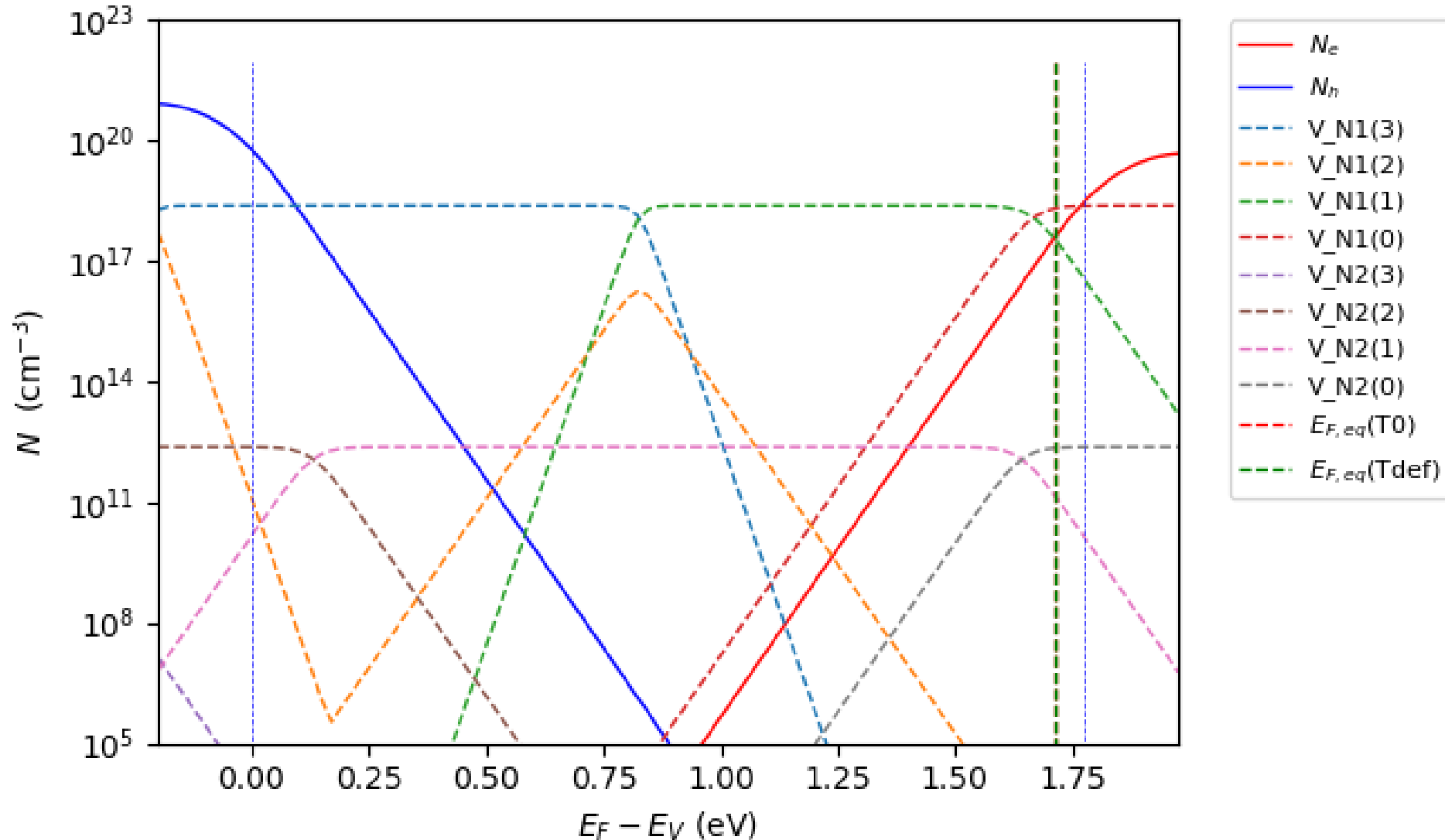


$$U_{eff} = U - E_{relax} < 0$$

Point Aにおける欠陥濃度

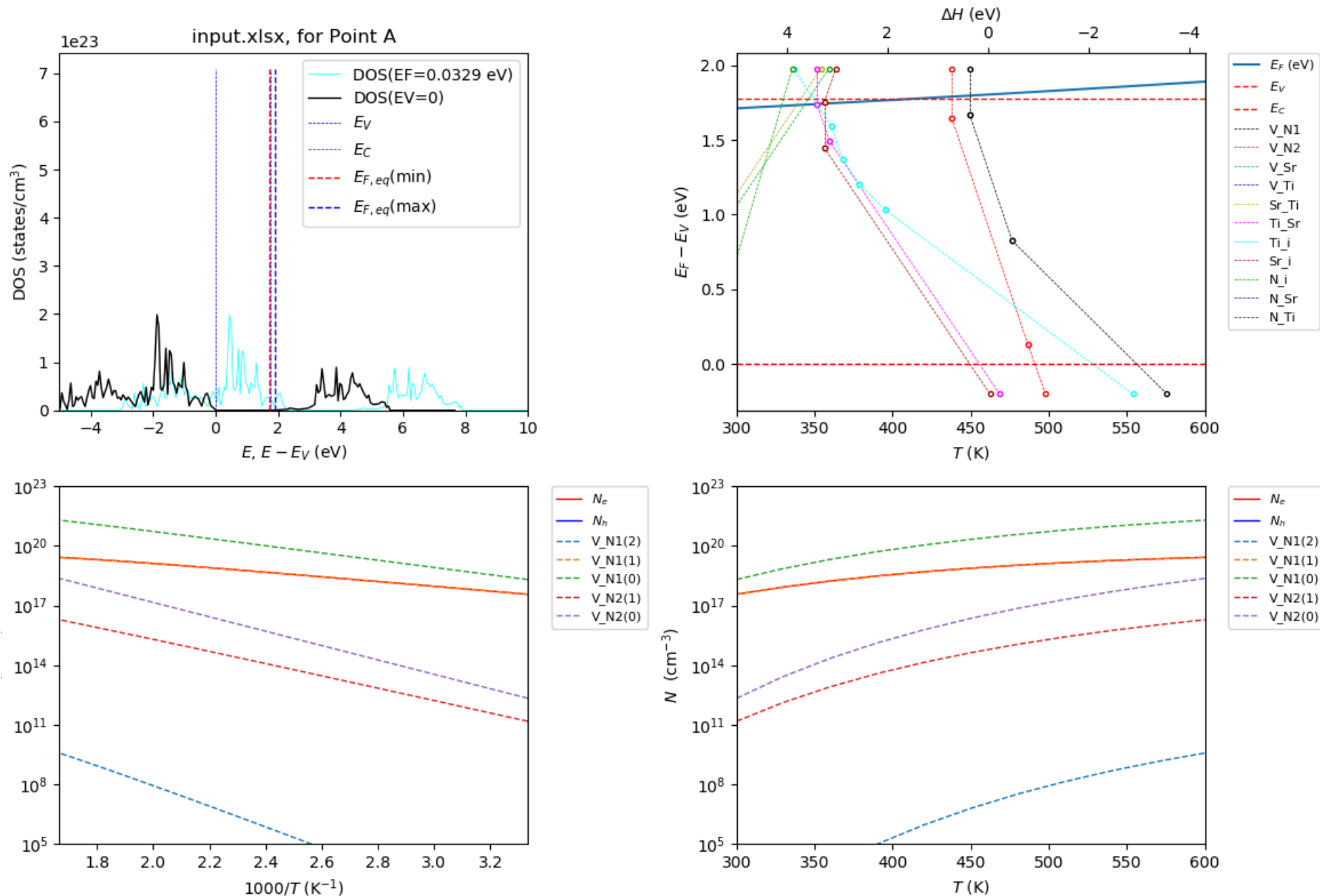
python vasp_defect.py EF min

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



Point Aにおける欠陥濃度等の温度依存性

python vasp_defect.py T



まとめ：第一原理計算で何ができるか

1. 原子・電子の状態の可視化

- ・電子準位、波動関数、電子分布(電子の伝導路、欠陥)、など

2. 精度の高い全エネルギー計算を行える

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

3. 電子構造の定量的計算

バンド構造

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

スピン: スピン配置、スピン配列、自発分極など

4. 電子－格子結合系の物性

フォノン分散、赤外／ラマンスペクトル、誘電率(Berry位相)、圧電定数、熱伝導
電気伝導率、移動度、熱伝導率など

Dielectric constant and Born effective charge

上江洲由晃 緒、強誘電体 (内田老鶴園)

Polarization change ΔP is related to ion displacement Δu_i .

- One may use formal ion charges or calculated ion charges to calculate the dielectric constant.
- This may work satisfactory for low ϵ materials.
- **For high ϵ materials, the ϵ value calculated from those ion charges would very often underestimated**

Ion charges inversely calculated from dielectric tensor and ion displacements

$$\Delta P = \frac{e}{V} \sum Z^*_i \Delta u_i$$

Z^*_i : Born effective charge (tensor in general case $Z^*_{i,ss'} = \frac{V}{e} \frac{\partial P}{\partial \Delta u_{i,s'}}$)

- **Agree well with usual ion charge for low ϵ materials**
- **Extraordinary large for high ϵ materials**
 - <= Redistribution of electron and its polarization are not negligible for some materials

Dielectric constant and Born effective charge

上江洲由晃 緒、強誘電体 (内田老鶴園)

ABO_3	Z_A^*	Z_B^*	$Z_{O(1)}^*$	$Z_{O(2)}^*$
Formal charge	+2	+4	-2	-2
CaTiO ₃	2.58	7.08	-5.65	-2
SrTiO ₃	2.56	7.26	-5.73	-2.15
	2.54	7.12	-5.66	-2.00
	2.55	7.56	-5.92	-2.12
BaTiO ₃	2.77	7.25	-5.71	-2.15
	2.75	7.16	-5.69	-2.11
	2.61	5.88	-4.43	-2.03
BaZrO ₃	2.73	6.03	-4.74	-2.01
PbTiO ₃	3.90	7.06	-5.83	-2.56
PbZrO ₃	3.92	5.85	-4.81	-2.48

For perovskite crystals, the B and O(1) have large Born effective charges: **Effect of electron transfer between B and O(1)**

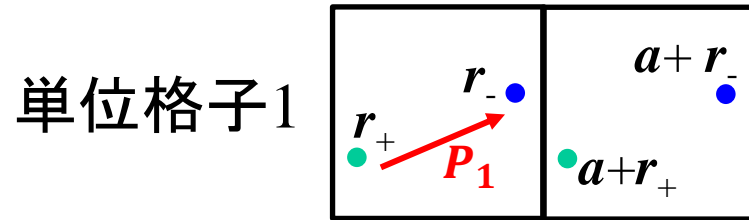
電子分極計算の問題: 周期配列

周期配列のない点電荷の場合

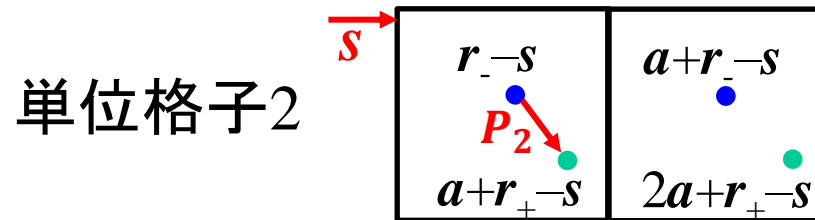


$$P = \sum_{\text{unit cell}1} q_i r_i = q(r_+ - r_-)$$

周期配列の点電荷の場合



$$P_1 = \sum_{\text{unit cell}1} q_i r_i = q(r_+ - r_-)$$



$$P_2 = \sum_{\text{unit cell}1} q_i r_i = q(a + r_+ - r_-)$$

$$P_1 \neq P_2$$

周期構造があると、周期単位の取り方によって分極が変わる

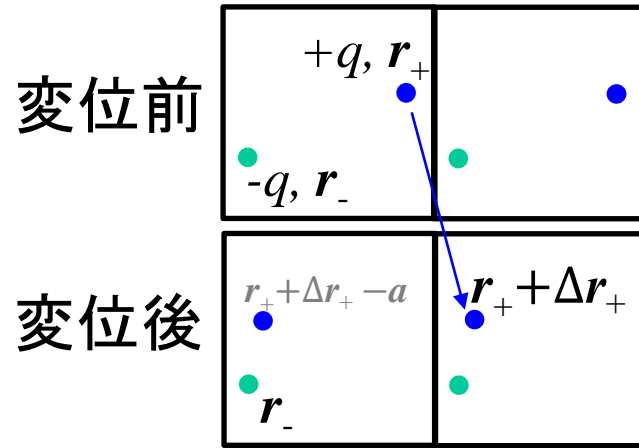
=> 原子が変位 (Δr_i) した際の

分極変化 ΔP のみ一意的な意味がある

$$\Delta P = \sum_{\text{unit cell}1} q_i \Delta r_i$$

電子分極計算の問題: 分極変化を計算

周期配列の点電荷の変位による分極変化



+qは r_+ から $r_+ + \Delta r_+$ に変位

$$\Delta P = \sum_{\text{unit cell}1} q_i \Delta \mathbf{r}_i = q \Delta \mathbf{r}_+$$

変位する原子を特定して追跡できれば
一意的に ΔP を計算できる

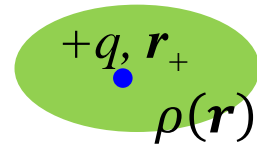
原子を特定して追跡できないと、

$$\Delta P = \sum_{\text{unit cell}1} q_i \Delta \mathbf{r}_i = q(\mathbf{r}_+ + \Delta \mathbf{r}_+ - \mathbf{a}) - q\mathbf{r}_+ = q(\Delta \mathbf{r}_+ - \mathbf{a})$$

と、間違った ΔP を与える可能性がある

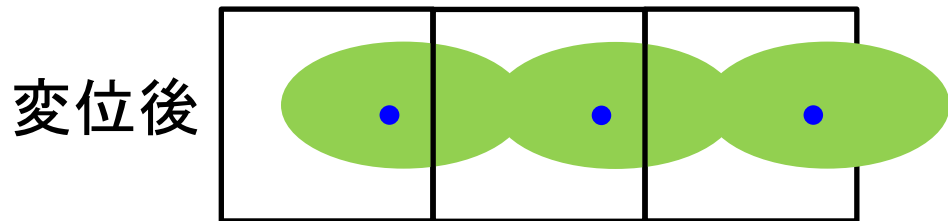
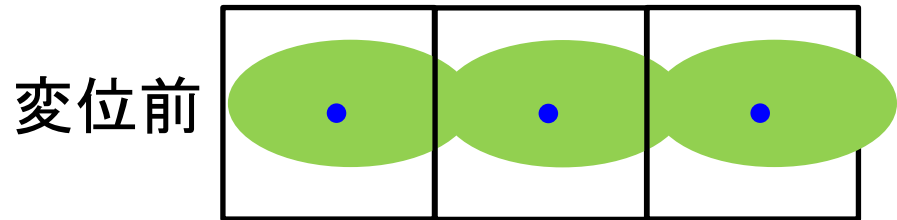
電子分極計算の問題: 連続分布電荷

周期配列の無い連続分布電荷の場合



$$P = \sum q_i r_i + \int \rho(r) r dr$$

周期配列の連続分布電荷の場合: 分極変化 ΔP を計算



$$\Delta P = \sum q_i \Delta r_i + \sum_{base} \int_{base} \Delta \rho(r) r dr$$

局在基底なら、変位前後で電荷がどの基底に属していたかが明確。
 ΔP を一意的に計算できる

非局在基底 (平面波) だと、隣の単位格子から変位してきた電荷か、元からその単位格子にある電荷か区別できない (電荷の追跡不可能)

連続分布電荷の分極の計算

1. 局在基底 (Wannier関数) に直す
2. 変位前後の分極変化 ΔP を計算する
=> **Berry位相の計算と等価になる**

tkProg web page: 機械学習・データ解析公開プログラム

http://conf.msl.titech.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html

- Python 3.9+
- GUI interface for command-line programs
- Optimization, Regression (Fitting) (Least-squares method, Machine-learning regression) Smoothing, Fourier transformation etc

- [Top page](#)
- [共通ファイル・単位など](#)
[神谷・片瀬研共通単位表](#)
- [標準ディレクトリ構成](#)
- [Launcherプログラミング](#)
- [D2MatE拠点限定ページ](#)
- [更新履歴](#)

公開プログラム

ラウンチャプログラム Launcher.py から各プログラムを実行できるようにパッケージを配布しています

- **パッケージ記号**
- A: 一般(all)
- C: 神谷・片瀬研
- D: D²MatE
- **その他記号**
- pl: perlが必要
- L: Linuxのみ動作保証

注: インストールトラブル、エラーやバグを見つけた場合は、[このページ](#)に従って報告をお願いします。

- **インストール方法**
- 1. [python](#)
- 2. [pythonモジュール](#)
- 3. [PHYSBO](#)
- 4. [tkProg](#)
- 5. [動作確認](#)

智慧とデータが拓くエレクトロニクス新材料開発拠点 **公開・非公開プログラム情報**

(Data Driven Materials Research Institute for Electronics)

質問、要望、バグ報告などの連絡先: 神谷 利夫 tkamiya@msl.tech.ac.jp
東京工業大学 [国際先駆研究センター](#) [元素戦略MDX研究センター](#) 教授

News

- **New!** 2023/6/29 13:57 一般向けパッケージを更新しました。以下の機能が追加されています。
 - Linux対応 (xterm が必要。一部プログラムでは perl およびライブラリが必要)
 - Crystal (CIFファイル) 関連プログラム (一部プログラムでは perl およびライブラリが必要)
 - VASP計算・後処理支援プログラム (一部プログラムでは perl およびライブラリが必要)
 - 電気物性関連プログラム
 - 比熱の温度依存性

一部のプログラムは [perl](#) のインストールが必要になります。
Linux版のインストールは、左メニューの「tkProg Linux版インストール」をご参照ください。

- **New!** 2023/6/29 14:20 6/29 11:13公開のパッケージではVASP支援機能が読み込めなかったため、修正版に差し替え。
New! 2023/6/29 11:13 D²MatE限定パッケージを [D2MatE メンバー限定ページ](#) で公開しました。以下の機能が追加されています。
 - Linux対応 (xterm が必要。一部プログラムでは perl およびライブラリが必要)
 - Crystal (CIFファイル) 関連プログラム (一部プログラムでは perl およびライブラリが必要)
 - VASP計算・後処理支援プログラム (一部プログラムでは perl およびライブラリが必要)
 - 電気物性関連プログラム
 - 比熱の温度依存性

tkProg web page: 結晶工学スクール関係プログラム

http://conf.msl.titech.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html

結晶構造関係

結晶構造

1. CIF管理ライブラリ
tkCIF^{ACD}
2. 結晶構造管理ライブラリ
tkCrystal^{ACD}
3. 結合長・結合角^{ACD}
4. 動径分布関数^{ACDpl}
5. 格子変換^{ACDpl}
6. 対称構造^{ACD}
7. BVS^{ACD}
8. 粉末XRD^{ACD}
9. Madelung
potential^{ACD}

半導体物性計算

半導体

1. 基本半導体物性計算
ACD
2. 移動度の温度依存性
CD
3. キャリア濃度の温度依存性^{CD}
4. 重み付き移動度ACD
5. Jonker plot^{CD}
6. 熱電シミュレーション^{CD}

第一原理計算関係

VASP

1. 自動計算支援ACDpl
入力ファイル作成支援
実行支援
2. 後処理・可視化
ACDpl
要約
状態密度
バンド構造
物性
3. 欠陥計算後処理・可視化ACD
4. BoltzTraP可視化ACD
5. ALAMODE可視化CD

注: 自動計算支援のセットアップは神谷研究室の設定に強く依存しています。
一般に利用可能なのは可視化プログラムになります

Linux計算サーバ設定

▼ Linuxサーバ設定

- [AlmaLinux インストールメモ](#)
- [.bashrc](#)
- [X Server setup](#)
- [Linux ユーザ追加方法](#)
- [Linux tips](#)

対象: Linux や Windows10/11 WSL2
で第一原理計算プログラムをインストールしようとしている方

AlmaLinux9にVASP等をインストールした際の注意事項をまとめています

2023チュートリアル: どのように第一原理バンド計算の条件を決めるか

<http://conf.msl.titech.ac.jp/D2MatE/2023Tutorial/tutorial2023.html>

材料計算科学・データ解析チュートリアルコース 2023年度

文部科学省「データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト」[半導体拠点 D2MatE](#)では、材料計算科学・データ解析に関するチュートリアルコースを開催いたします。

今年度最初のチュートリアルは東工大関係者限定として開催します

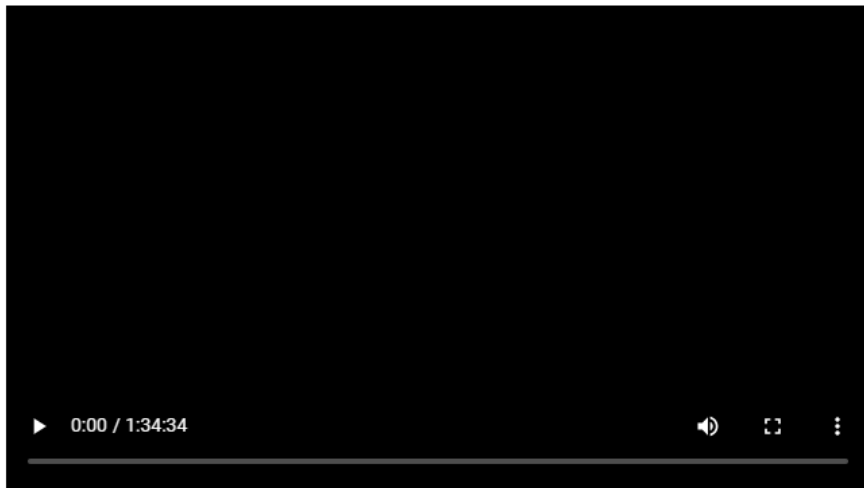
チュートリアル題目: **どのように第一原理バンド計算の条件を決めるか**

開催方法・参加方法: <https://www.msl.titech.ac.jp/event/3560.html> をご覧ください

講義スライド: [DFT-tutorial2023-slides.pdf](#) (2023/7/28 17:37 講義最終候補版)

関連資料: 直列抵抗をもつダイオードのI-V特性の自己無撞着計算 (上記PDF P.36) [2023Tutorial/sc-diode.xlsx](#)

録画:



概要:

第一原理による量子計算が材料設計・解析にも実用的に広く使われるようになってきました。第一原理計算では、原理的には「原子の種類と座標」だけを入力することで信頼性の高い全エネルギー、ひいては電子構造、物性の計算を行うことができます。しかしながら実際には、カットオフエネルギー、k点数、汎関数の選択など、計算結果・精度を左右するパラメータを適切に選択する必要があります。本チュートリアルでは、第一原理計算の精度を決める要因を説明し、どのように適切な精度パラメータを選択するか、どのように汎関数を選択するかなどを実例とともに講義いたします。また、聴講予定者から事前質問を募集いたします。遠慮なくご質問ください。