連載企画②

～第一原理計算（応用編）～

第一原理計算による band gap の評価

佐 久 間 怜

JST-CREST, AIST

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第2

(2007 年 12 月 28 日受理)

First-principles Approaches for Calculating Band Gaps in Solids

Rei SAKUMA

JST-CREST, AIST

1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

(Received December 28, 2007)

The electronic structures of many materials can be well described by the one-particle picture within the band theory. A quantitative evaluation of band gaps in semiconductors and insulators, however, needs special care because the subtle balance between the exchange and correlation effects must be properly taken into account. This article reviews theoretical approaches for calculating band gaps of materials based on 1) many-body perturbation theory, 2) density-functional theory, and 3) wavefunction-based theory, and the advantages and of each theory disadvantages are discussed.

KEYWORDS: band gap, electronic structure in solids, first-principles calculation

1. は じ め に

固体の光吸収スペクトルは物質の電子状態を調べる基本的な手段であり、その結果の解釈に第一原理による理論計算は重要な役割を果たす。多くの物質中の電子状態は一体バンド描像、すなわち各電子は他の電子がつくる平均場的なポテンシャル中を独立に運動するという描像でうまく記述できる。現在、固体の電子状態計算の標準的手法となっている密度汎関数法（Density Functional Theory, DFT）において解かれているのは Kohn-Sham 方程式とよばれる次の仮想的な一電子方程式である：

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + \nu_{\text{ext}}(r) + \nu_{\text{Hartree}}(r) + \nu_{\text{xc}}(r) \right] \phi_n(r) = \varepsilon_n \phi_n(r) \quad (1)$$

ここで ν_{ext} , ν_{Hartree} はそれぞれ外場のつくるポテンシャルおよび電子間の静電（ハートリー）ポテンシャルであり、 ν_{xc} は多体相関を記述する交換相関ポテンシャルである。 ν_{xc} の正確な形はわからないため、局所密度近似（Local Density Approximation, LDA）またはそれに密度の勾配補正を加えた一般化勾配近似（Generalized Gradient Approximation, GGA）のような近似が用いられる。Kohn-Sham 方程式を解いて得られる一電子エネルギーには本来物理的意味はないものの、その占有軌道に対するエネルギー分散は単純金属や半導体の光電子分光の結果とよい一致を示すため、準粒子スペクトルとして実験と比較される。しかし、LDA（GGA）で得られたバンド構造から見積もられるバンドギャップは実験値と比べて 50% 程度過小評価される。この問題は古くから知られており、それを改善する試みは第一原理計算のコミュニティにおいて重要なテーマの一つである。

本稿では一電子バンドギャップを非経験的に計算する理論的手法に関して、専門でない方が論文を読む手助けとなるような解説をつとめる。はじめにバンドギャップの計算手法として市民権を得ている GW 近似の実際について説明し、また後半は最近の試みとして、DFT に基づいた手法、および Hartree-Fock 法から出発する波動関数ベースのアプローチについて紹介する。なお、強相関系物質や励起子効果が重要な系など本質的に多体相関が重要なケースは適用範囲外であることをあらかじめお断りしておく（これらを取り扱う第一原理的手法としてはそれぞれ、動的平均場近似（Dynamical Mean Field Theory, DMFT）¹⁹⁾ および Bethe-Salpeter 方程式を用いた手法²⁰⁾ などが成功を収めつつある）。

2. GW 近似

基本的に基底状態の理論である DFT に対し、励起状態も取り扱うことのできる厳密な理論体系として多体摂動論があり¹⁾、GW 近似はこのグループに属する。GW 近似の出発点は 1965 年に Hedin によって導かれた一電子グリーン関数 G の従う以下の厳密な関係式である^{2,3)}。

$$\begin{aligned} G &= G_0 \Sigma G \\ \Sigma &= G W \Gamma \\ W &= (1 - P \nu)^{-1} \nu \\ P &= G G \Gamma \end{aligned} \quad (2)$$

ここで G_0 は相互作用のない系のグリーン関数、 Σ は

自己エネルギーと呼ばれ、多体相関効果の結果現れるものである。 W は遮蔽されたクーロン相互作用であり、裸のクーロン相互作用 ν を誘電関数 $\epsilon = (1 - P\nu)$ で割ったものとなる (P は分極関数)。GW 近似は式 (2) においてバーテックスを無視する ($\Gamma=1$) とすることによって得られる:

$$\begin{aligned} G &= G_0 \Sigma G \\ \Sigma &= GW \\ W &= (1 - P\nu)^{-1} \nu \\ P &= GG \end{aligned} \quad (3)$$

自己エネルギーがグリーン関数 G と遮蔽クーロン相互作用 W の積で書かれることが GW 近似と呼ばれるゆえんである。自己エネルギーが得られれば、準粒子の励起エネルギーおよび準粒子軌道 $f_n(r)$ は次の準粒子方程式を解くことで計算することができる。

$$\begin{aligned} \int \left\{ \delta(r-r') \left[-\frac{1}{2} \Delta + \nu_{\text{ext}}(r) + \nu_{\text{Hartree}}(r) \right] \right. \\ \left. + \Sigma^{GW}(r, r', \epsilon_n^{GW}) \right\} f_n(r') dr' = \epsilon_n^{GW} f_n(r) \end{aligned} \quad (4)$$

この方程式と Kohn-Sham 方程式 (式 (1)) との違いは、自己エネルギーが求めるべき軌道エネルギーに依存し、また一般にはエルミートでないということである。GW 近似は Hybertsen と Louie によって半導体のバンド計算に適用され^{4,5)}、計算されたギャップが実験値と非常によい一致を示したことから注目を集めた。現在では固体のバンドギャップを定量的に計算する手法として多くの第一原理計算コードに実装され数多くの論文が出版されているが、それらの論文を読む際に知っておいたほうがよい基本的なことを述べる。

まず、GW 計算は通常 1-shot 計算であり、閉じた一連の式である式 (3) をある適当な G_0 から出発して一度だけ解く。つまり、LDA の近似のもと式 (1) から得られた Kohn-Shan 軌道とエネルギーを用いてグリーン関数および遮蔽クーロン相互作用を (一回だけ) 計算し、それらを用いて自己エネルギーを $\Sigma = G^{LDA} W^{LDA}$ のように構成する。準粒子エネルギーはこの自己エネルギーを用いて式 (4) から一回だけ評価するのである。このような GW 近似は論文で 1-shot GW、 $G_0 W_0$ などと表わされることがある。1-shot GW は多くの半導体のギャップに関して LDA の結果を劇的に改善することが知られているが、この理由としては準粒子軌道 $f_n(r)$ と LDA の波動関数 $\phi_n^{LDA}(r)$ がほぼ同一 (重なりが 1 に近い) であることがある。実際の計算では、式 (4) で $f_n(r) \approx \phi_n^{LDA}(r)$ として、準粒子エネルギーは Kohn-Sham エネルギーからの一次摂動として次のように計算される:

$$\begin{aligned} \epsilon_n^{GW} &= \epsilon_n^{LDA} + Z_n \int \phi_n^{LDA*}(r) \left[\Sigma^{GW}(r, r', \epsilon_n^{LDA}) \right. \\ &\quad \left. - \delta(r-r') \nu_{xc}^{LDA}(r) \right] \phi_n^{LDA}(r') d^3r \end{aligned} \quad (5)$$

ここで $Z_n = \left[1 - \frac{\partial \Sigma^{GW}(\omega)}{\partial \omega} \Big|_{\omega = \epsilon_n^{LDA}} \right]^{-1}$ はくりこみ因子 (<1) である。このように LDA の結果から (比較的) 簡単に準粒子補正が計算できるところが 1-shot GW の強みである。通常の半導体において GW 近似で得られるバンド構造と LDA のそれとの差は伝導バンドの上方へのほぼりジッドなシフトであり、LDA で計算されたバンド構造が準粒子スペクトルとしてよい近似となっていることを示している。典型的な半導体である Si のバンドギャップの計算結果を、後述する手法の結果とともに Table 1 に示す。局在基底 (LMTO, LAPW など) を用いた全電子 (内殻電子も自己エネルギーの計算に含める) 計算の結果は、内殻電子の効果をイオンの有効ポテンシャル (擬ポテンシャル) の中に含めて価電子のみをあらわに取り扱う平面波基底を用いた結果に比べやや小さい値が得られているが、基本的に 1-shot GW は LDA のギャップを改善し、実験値に近づける。

実際の計算にあたっては、LDA と比べてパラメータの数が増えるために収束性をチェックする箇所が多くなる。例えばグリーン関数や分極率の計算には占有軌道だけでなく非占有軌道についての和をとらなければならない

Table 1. The band gap of Si in eV.

Exp.	1.17
LDA	0.6
1-shot GW(plane-wave) ^a	1.21
1-shot GW(plane-wave) ^b	1.24
1-shot GW(plane-wave) ^c	1.34
1-shot GW(plane-wave) ^d	1.14
1-shot GW(LMTO) ^e	0.89
1-shot GW(LAPW) ^f	0.85
Self-consistent GW(plane-wave) ^c	1.91
Self-consistent GW(LAPW) ^f	1.03
QSGW(LMTO) ^g	1.14
QSGW(plane-wave) ^d	1.47
COHSEX + GW(plane-wave) ^d	1.56
EXX ^h	1.93
EXX ⁱ	1.44
HSE ^j	1.28
Hartree-Fock ^k	6.2
Transcorrelated ^k	2.0

a. Ref. 4, b. Ref. 6, c. Ref. 8, d. Ref. 10, e. Ref. 7, f. Ref. 9, g. Ref. 11, h. Ref. 12, i. Ref. 13, j. Ref. 15, k. Ref. 18.

いので、LDA と異なり非占有軌道の数についての収束も見なくてはいけない。また自己エネルギーの計算に含まれる周波数に関する積分を数値的にどう行うか（よく使われるプラズモンポール近似はこの積分を近似する）、またクーロンポテンシャルの長距離成分をどう取り扱うかなどのポイントがあり、さまざまな手法が開発されている。

GW 近似がセルフコンシステントに解かれない理由のひとつは計算が大規模になることであるが、バンドギャップの値が 1-shot GW に比べて経験的に改悪されることが大きい。この問題についてはまだ論争があるが^{8,9)}、その原因としては、GW 近似ではバーテックスが無視されているために、多体相互作用により準粒子のウェイトが小さくなると実効的な遮蔽効果が弱まってしまうためであるという説明がなされている¹²⁾。一方、1-shot GW にも計算されたバンドギャップの値がはじめに用いた LDA の軌道とエネルギーに依存するという問題がある。それが問題となるのは、実験では半導体であるのに、LDA では（誤って）金属と予言されてしまうような物質（たとえば VO₂ のような遷移金属酸化物や YH₃, LaH₃ などの希土類水素化物）である。このような物質について、LDA の結果を用いた 1-shot GW 計算では金属的な誘電関数を使って遮蔽クーロン相互作用 W を計算することになるために、スクリーニングの効果が過剰に効きすぎてギャップが小さくなる。これを回避するために、「1-shot GW の結果を改悪しないセルフコンシステントな GW スキーム」の開発が近年行われており、「準粒子軌道とエネルギーをよく再現する参照軌道・エネルギーをセルフコンシステントに決定する」という方針のもと、小谷（現アリゾナ州立大）らによって開発された準粒子 self-consistent GW 法 (QSGW)¹¹⁾ や GW 近似の静的近似である COHSEX 近似から出発する COHSEX + GW¹⁰⁾ などがある。

GW 近似はバンドギャップの定量計算手法として実用上「使える」ツールとして認知されており、今後も計算機の発展によりさまざまなサイズの大きい系に適用されていくと思われる。同時に、バーテックスを如何に計算の中に取り込むかという課題も、精力的に研究が進められている。

3. DFT にもとづくアプローチ

DFT は本来基底状態のみを扱う理論であり、その固有エネルギーの差をバンドギャップと同一視するべきではないのであるが、それでもなおバンドギャップを改善する交換相関ポテンシャルの近似形が提案されている。LDA のひとつの問題として、電子が自身の電荷による

静電ポテンシャルの影響を受ける「自己相互作用」がある。たとえば電子と原子核一つずつからなる水素原子（の系）について Kohn-Sham 方程式（式（1））を解くことを考えると、占有軌道エネルギーは量子力学の教科書にあるように本来 1Ry となっていないとではない（一電子系では相関が存在しないため）が、LDA の占有軌道エネルギーはその半分ほどとなる。これは、LDA の近似的な交換相関ポテンシャルがその自己相互作用を厳密にキャンセルしないためである。自己相互作用を除く方法の一つとして、交換相関エネルギー汎関数のうち交換エネルギーに関しては LDA のような近似形を用いず、Hartree-Fock 法と同様に以下の厳密な形

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{ij}^{occ} \int \phi_i^*(r) \phi_j(r) \phi_j^*(r') \phi_i(r') \frac{1}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (6)$$

を用いるという試み（Exact Exchange 法, EXX）がある。このエネルギーは密度を構成する軌道を使って表わされるために密度の汎関数である。交換ポテンシャルが軌道ではなく密度に対する変分から導かれるという点で Hartree-Fock 法と異なり、その結果 EXX は半導体のバンドギャップを改善することが報告されている^{12,13)}。

また同様の観点から、交換エネルギーとして LDA と Hartree-Fock の汎関数形をある割合で経験的に混合させたものを用いる ($E_x \approx aE_x^{HF} + bE_x^{LDA}$) という、いわゆるハイブリッド法も固体に適用されている。固体中の電子においては、裸のクーロン相互作用ではなく、スクリーンされた相互作用を考慮したほうが現実をよく再現することから、スクリーンされた交換項を用いたハイブリッド汎関数 (HSE) が近年 Scuseria のグループにより提案され、実験とよい一致をしめしている^{14,15)}。

理論的に Kohn-Sham エネルギーの差をバンドギャップと同一視してよいのかという問題は解決していないが、これらのアプローチは既存の DFT コードに組み込むことが容易である。また全エネルギー計算が GW 近似に比べて簡便であるという強みもある。典型半導体の格子定数などは少なくとも LDA 程度の精度は出ているようで、今後これらの手法を現実物質に適用した論文が増えてくるであろう。ただ、本来ユニバーサルな汎関数であるべき交換相関エネルギー汎関数の近似形が半導体のバンドギャップの再現ばかりに気を取られてしまうことのないように注意する必要がある。近似精度をシステムティックに改善する手法がないことは DFT の問題である。

4. Hartree-Fock (HF) 法と beyond HF の試み

これらとは異なるアプローチとして、(近似的な) 多体波動関数をあらわに取り扱う手法がある。その中で最も基本的な Hartree-Fock 法は多体波動関数を単一の Slater 行列式で近似する手法であり、孤立電子系 (原子・分子) を扱う量子化学においては電子状態計算の出発点として用いられる。HF と DFT はそれぞれ、Hartree-Fock 方程式、Kohn-Sham 方程式という一電子方程式をセルフコンシステントに解いて一電子軌道と一電子エネルギーを求めるという点で類似しているが、理論上の両者の違いは、DFT の一電子エネルギーには最高占有準位のものを除いて物理的な意味はないことに対し、HF のそれはイオン化エネルギーに等しい (Koopmans の定理) という点である。多体波動関数が一電子軌道の積であらわされる HF 法には電子相関が入っておらず、固体の電子状態計算には数々の問題点がある。とくに、系に電子またはホールを一つ加えたときの系全体のスクリーニング効果 (または分極効果) が記述されないため、バンドギャップは実験値より大幅に過大評価される。たとえばシリコンの間接バンドギャップは実験値の 1.1 eV に対し HF では 6 eV 程度となる (Table 1)。しかし、複数の Slater 行列式を用いるアプローチ、いわゆる配置間相互作用 (Configuration Interaction, CI) 法は計算時間の観点から固体においては現実的でない。そこで、単一の Slater 行列式から出発していかに電子相関効果を取り込むかが工夫のしどころとなる。そのような手法の一つとして Transcorrelated 法を紹介する^{16,17)}。

この手法は多体試行波動関数として以下の形を用いる。

$$\Psi = F\Phi \quad (7)$$

Φ は単一の Slater 行列式 $\Phi = \det \{\phi_i(r_j)\}$ である。F は Jastrow 関数と呼ばれ、二つの電子座標に依存する関数の積で次のように書かれる：

$$F = \exp \left[- \sum_{ij} u(r_i, r_j) \right] \quad (8)$$

Jastrow 関数 F によって波動関数に多体相関効果が含まれることになる。この関数形を用いてたとえば全エネルギーなどをハミルトニアン H の期待値から計算するのは困難な多体積分を伴うが、Boys らはそれを回避する方法が提案し Transcorrelated 法と名付けた。その基本的アイデアは、Schrödinger 方程式 $H\Phi = E\Phi$ を解いて得られるエネルギーが、両辺を F で除した式 $F^{-1}H\Phi = E\Phi$ を解いて得られるものと同等であることから、相似変換された「有効ハミルトニアン」 $F^{-1}HF \equiv H_{TC}$ を出発点として計算を行おうというものである。詳細は文献^{17,18)}に

ゆずるが、Jastrow 関数として二体に依存する関数を用いると、この有効ハミルトニアン H_{TC} は高々三体にしか依存しない形で書き下すことができる。そこには F を通じて相関効果がすでに取り込まれており、たとえば電子ガスの乱雑位相近似 (Random Phase Approximation, RPA) の結果を用いることで、HF 法では無視されていたスクリーニング効果を取り入れることができる。我々はこの手法を固体へ適用し、 H_{TC} から出発して HF 計算を行うと、もとの HF に比べバンドギャップの値が改善することを実証した¹⁸⁾。この手法は Jastrow 関数 F の近似形により精度の改善が可能であり、相関効果を理解しやすい形でとりいれることができる。ただ、三体相互作用の存在のために現時点ではまだ計算コストが大きく、実用化にはもう少し時間がかかるであろう。

5. ま と め

本稿では固体のバンドギャップを第一原理的に計算する手法について概説した。モット絶縁体など電子相関が重要な系を除けば、LDA のバンドギャップ問題は GW 近似により少なくとも定性的には解決しているように思えるが、理論上の整合性などの点から信頼性の高い手法の開発は急務である。実用上の観点からは計算コストの問題もある。たとえば典型的な半導体である Si や GaAs のバンド構造を計算するのに要する時間は LDA では現在の家庭用のパソコンでわずか数秒であるが、これらの手法では数時間から数日を要する。計算時間の増加は、本質的には LDA が局所的なポテンシャルであるのに対し、非局所的なポテンシャルを取り扱わなければならないことに起因する。表面系の議論を行うためにも計算の高速化は大きな課題である。今回は触れなかったが、量子モンテカルロ法や時間依存 DFT など固体の励起状態の計算に適用されており、今後の発展が注目される。

文 献

- 1) See, for example, A.L. Fetter and J.D. Walecka : "Quantum Theory of Many-Particle Systems" (McGraw-Hill, New York, 1971).
- 2) L. Hedin : Phys. Rev. **139**, A796 (1965).
- 3) F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson : Rep. Prog. Phys. **61**, 237 (1998).
- 4) M.S. Hybertsen and S.G. Louie : Phys. Rev. Lett. **55**, 1418 (1985).
- 5) M.S. Hybertsen and S.G. Louie : Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- 6) R.W. Godby, M. Schlüter and L.J. Sham : Phys. Rev. Lett. **56**, 2415 (1986).
- 7) T. Kotani and M. van Schilfgaarde : Solid State Commun. **121**, 461 (2002).

- 8) W.-D. Schöne and A.G. Eguiluz : Phys. Rev. Lett. **81**, 1662 (1998).
- 9) W. Ku and A.G. Eguiluz : Phys. Rev. Lett. **89**, 126401 (2002).
- 10) F. Bruneval, N. Vast and L. Reining : Phys. Rev. B **74**, 45102 (2006).
- 11) S.V. Faleev, M. van Schilfgaarde and T. Kotani : Phys. Rev. Lett. **93**, 126406 (2004).
- 12) T. Kotani : Phys. Rev. Lett. **74**, 2989 (1995).
- 13) M. Städele, J.A. Majewski, P. Vogl and A. Görling : Phys. Rev. Lett. **79**, 2089 (1997).
- 14) J. Heyd, G.E. Scuseria and M. Ernzerhof : J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003).
- 15) J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria and R.L. Martin : J. Chem. Phys. **123**, 174101 (2005).
- 16) S.F. Boys and N.C. Handy : Proc. R. Soc. London, Ser. A **309**, 209 (1969).
- 17) N. Umezawa and S. Tsuneyuki : J. Chem. Phys. **119**, 10015 (2003).
- 18) R. Sakuma and S. Tsuneyuki : J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 103705 (2006).
- 19) For a recent review, see G. Kotliar, S.Y. Savrasov, K. Haule, V.S. Oudovenko, O. Parcollet and C.A. Marianetti : Rev. Mod. Phys. **78**, 865 (2006).
- 20) For a review, see, e. g., G. Onida, L. Reining and A. Rubio : Rev. Mod. Phys. **74**, 601 (2002).