

УДК 621.315.592

Горкавенко Т.В.¹, інж.,
Зубкова Л.М.², д.ф.-м.н.,
Русіна Л.М.², к.ф.-м.н.

Чисельний розрахунок електронної структури в об'ємі та на поверхні кристалів методом самоузгодженого псевдопотенціалу (алгоритм та блок-схема)

У роботі представлено алгоритм та блок – схему розробленого авторами пакету програм чисельного розрахунку електронної структури в об'ємі та на поверхні кристалів із структурою типу сфалерита та вюрцита методом самоузгодженого псевдопотенціалу. Електронна структура на поверхні кристалу розраховується з використанням моделі шаруватої надгратки.

Ключові слова: зонна структура кристалів, самоузгоджений метод псевдопотенціалу.

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр. Глушкова 4, e-mail: tvgoraka@gmail.com

²Інституті проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України, 03680, м. Київ, вул. Кржижанівського, 3, e-mail: smzubkova@gmail.com

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А .

Вступ

У цій роботі описані алгоритм та блок–схема розробленого авторами пакету програм, який вміщує самоузгоджений розв'язок системи рівнянь методу псевдопотенціалу з оригінальним ітератором; розрахунок електронної структури об'ємних сполук; розрахунок поверхневих законів дисперсії в моделі шаруватої надгратки; розрахунок повної та в окремих шарах густини електронних станів, побудову тривимірних та контурних карт розподілу зарядової густини валентних електронів як повної, так і в окремих шарах, окремих енергетичних зонах та в окремих точках зони Бріллюена та ін. Програма підходить для будь-якої кристалічної структури, довільного числа порожніх та заповнених атомних шарів, легко пристосовується для поверхонь з різними індексами. Власний пакет програм дозволяє

T.V. Gorkavenko¹, Eng.,
S.M. Zubkova², Dr. Sci.,
L.M. Rusina², PhD

Numerical calculation of bulk and surface electronic structure of crystals by the self-consistent pseudopotential method (algorithm and block – scheme)

We propose algorithm and block - scheme of the developed by authors software package for calculation of electronic properties in the bulk and at the surface of sphalerite and wurtzite type crystals by the self-consistent pseudopotential method. The surface electronic structure of crystals is calculated using the layered superlattice model.

Key Words: electronic structure of crystals, selfconsistent pseudopotential method.

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, av. Glushkova st., 4, e-mail: tvgoraka@gmail.com

²I.N. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, 03680, Kyiv, Krzhizhanivskogo st., 3, e-mail: smzubkova@gmail.com

легко удосконалювати її, розширюючи сфери застосування.

Теоретичні основи та алгоритм програми

Наведемо короткі відомості про теоретичні основи програми.

Хвильова функція представляється у вигляді лінійної комбінації плоских хвиль із хвильовими векторами, які дорівнюють векторам оберненої ґратки:

$$\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_{\vec{k}}^n(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (1)$$

Тут n – номер зони, \vec{k} - хвильовий вектор.

Система рівнянь метода псевдопотенціалу має стандартний вигляд [1, 2]:

$$\sum_{\vec{G}} (H_{\vec{G}, \vec{G}'} - E \delta_{\vec{G}, \vec{G}'}) a_{\vec{k}}(\vec{G}') = 0, \quad (2)$$

$$H_{\vec{G}, \vec{G}'} = |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{ps}(\vec{G}, \vec{G}'). \quad (3)$$

Із системи (2)-(3) одержуємо секулярне рівняння для розрахунку власних значень енергії

$$\left[E - (\vec{k} + \vec{G})^2 + V_{\vec{G}\vec{G}'} \right] = 0, \quad (4)$$

$$\text{де } V_{\vec{G}\vec{G}'} = \frac{1}{\Omega_0} \int V_{ps}(\vec{r}) e^{i(\vec{G} - \vec{G}', \vec{r})} d\vec{r}.$$

Розв'язок рівнянь (2) – (4) на власні значення і власні функції електрона дає власні енергії $E_n(\vec{k})$ та псевдохвильові функції, які визначаються рівнянням (1). В програмі ці величини одержуються в 28 точках \vec{k} непривідної зони Бріллюена. Таке відносно велике число точок \vec{k} (замість однієї або декількох “спеціальних” точок \vec{k} , як це часто робиться) було взято з метою максимально точного визначення рівня Фермі та заряду валентних електронів. Рівень Фермі розраховувався наступним чином. Розв'язавши секулярне рівняння (4) для кожної з 28 точок \vec{k} , одержуємо n власних значень енергії $E_n(\vec{k})$. Далі ці 28 наборів власних значень зводимо в один, упорядкувавши його за величинами енергій, та

$$\rho_n(r) = e \sum_{\vec{k}} \left(\sum_m (a_{\vec{k}}^n(\vec{G}_m))^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} a_{\vec{k}}^n(\vec{G}_i) a_{\vec{k}}^n(\vec{G}_j) \left(e^{i(\vec{G}_i - \vec{G}_j) \vec{r}} + e^{-i(\vec{G}_i - \vec{G}_j) \vec{r}} \right) \right) \quad (7)$$

Рівень Фермі, який відповідає максимальній енергії валентних електронів, також обчислюється на кожній ітерації. Його збіжність була одним з критеріїв збіжності процесу самоузгодження. Докладніше про ітерації та самоузгодження див. нижче.

Далі на основі $\rho(r)$ обчислювались Хартрі-Фоківські екрануючі потенціали V_H і V_X . V_H є відштовхуючим кулонівським потенціалом, що описує дію на даний електрон всіх інших валентних електронів. Він визначається рівнянням Пуассона

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi e^2 \rho(\vec{r}) \quad (8)$$

і може бути представлений у вигляді розкладу в

заповнюємо електронами (на кожному рівні два електрона за принципом Паулі). Рівень Фермі – найвищий зайнятий стан в упорядкованому масиві енергій. Найчастіше – це вершина валентної зони.

Самоузгодження починається з емпіричного псевдопотенціалу:

$$V_{emp}(\vec{q}) = S(\vec{q}) V_{emp}^{at}(|\vec{q}|), \text{ де}$$

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{M} \sum_{\tau_i} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{\tau}_i}, \quad \vec{G} - \vec{G}' = \vec{q} \quad (5)$$

структурний фактор, який описує розташування атомів в елементарній комірці. $V_{emp}^{at}(|\vec{q}|)$ – значення емпіричних форм-факторів, отриманих з експерименту або з апроксимаційних кривих, які одержані для деяких кристалів (див., наприклад, [3 – 6]).

Густина заряду валентних електронів розраховувалась на кожній ітерації за формулою

$$\rho(\vec{r}) = e \sum_{k,n} \Psi_{\vec{k}}^{n*}(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}), \quad (6)$$

при цьому в суму по k, n , де n – номер енергетичної зони, входять $E_n(\vec{k}) < E_F$, \vec{k} належить зоні Бріллюена. Після підстановки (1) в (6) маємо

ряд Фур'є, в якому

$$V_H(\vec{G}) = \frac{4\pi e^2 \rho(\vec{G})}{|\vec{G}|^2}. \quad (9)$$

Розбіжність $V_H(\vec{G})$ при $\vec{G} \rightarrow 0$ не має фізичного змісту, тому що вона повністю знищується іонним потенціалом. Для більшості кристалів типу A^2B^6 , A^3B^5 із структурою сфалериту були використані іонні потенціали Сома та Матсуо-Когая [7]

$$V_i(q) = -\frac{4\pi Z_i e^2}{\Omega_0 q^2} \left[(1+u_i) \cos(qR_M^i) - u_i \frac{\sin(qR_M^i)}{qR_M^i} \right] \quad (10)$$

$$u_i = \frac{q_i R_M^i \cos(q_i R_M^i)}{\sin(q_i R_M^i) - \cos(q_i R_M^i)}$$

де Z_i , Ω_0 – валентність та атомний об'єм i -го атома, R_M^i – параметр, який визначає радіус іонного остова.

Для обмінного потенціалу Хартрі-Фока в локальній формі $V_X(\vec{r})$ була використана статистична обмінна модель Слетера.

Функція $\rho(\vec{r})$ визначалась для кожної точки окремо в тривимірній сітці з $N = 21600$ точок \vec{r} в елементарній комірці в реальному просторі. Далі ця функція перетворювалася в Фур'є-образ.

Сума двох Хартрі-Фоківських потенціалів V_H і V_X складає електронний екрануючий потенціал

$$V_{screen}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} [V_H(\vec{G}) + V_X(\vec{G})] e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (11)$$

На другій ітерації вхідний потенціал дорівнює сумі іонного та екрануючого потенціалів. Таким чином, вхідні потенціали для першої та другої ітерацій процедури самоузгодження мають вигляд

$$V_{in}^{(1)}(\vec{r}) = V_{emp}(\vec{r}), \quad (12)$$

$$V_{in}^{(2)}(\vec{r}) = V_{ion}(\vec{r}) + V_{screen}^{(1)}(\vec{r}).$$

Відмітимо, що потенціали $V_{emp}(\vec{r})$ і $V_{ion}(\vec{r})$ являються лінійними суперпозиціями атомних потенціалів, всі інші потенціали $V_{screen}^{(n)}$ і $V_{in}^{(n+1)}$ ($n \geq 1$) мають більш загальну форму і вже не являються простим добутком структурного фактора на форм – фактор, що пов'язано з нелінійною природою діелектричного екранування. Самоузгодження проводиться доти, доки різниця між вхідним та вихідним потенціалами не перевищуватиме десятих електрон-вольта.

Сказане вище відноситься до об'ємної задачі.

Розрахунок електронних властивостей поверхні проведено методом самоузгодженого псевдопотенціалу в моделі шаруватої надгратки [4]. У цій моделі поверхню можна уявити як систему тонких плівок, що періодично повторюються в напрямку, перпендикулярному поверхні, і розділених вакуумними проміжками. Програма наведена на прикладі поверхні (111) в сфалеритоподібних кристалах. Велика подовжена елементарна комірка вибиралась так, що в двох вимірах вона визначається найкоротшими

векторами прямої ґратки, тобто для гексагональної ґратки – векторами довжиною $\frac{a\sqrt{2}}{2}$, де a – постійна ґратки кристала. У

третьому вимірі вибирається довга c -вісь, яка проходить в напрямку [111] через велику діагональ куба (таким способом кубічна структура сфалерита розглядається як гексагональна) і охоплює M атомних шарів та N порожніх шарів. Числа M і N обираються так, щоб товщина плівки та число порожніх шарів були достатніми для знехтування взаємодією поверхонь з обох боків плівки та впливом інших періодично розташованих плівок на поверхневий потенціал. Тестові розрахунки дали такі значення

$$- M = 12, N = 4, \text{ тоді для } c \text{ маємо } c = \frac{5\sqrt{3}}{2} a.$$

Вибір 12 атомних шарів гарантує, що пластина вміщує ціле число непривідних кристалічних шарів, що включають у випадку ідеальної поверхні (111) по шість атомних шарів.

У зв'язку з тим, що в розрахунок використовувався емпіричний потенціал $V_{emp}(\vec{r})$ для об'ємних кристалів, ні перша ітерація, ні всі наступні кроки самоузгодження не призводять до збіжності результатів.

Справа в тім, що в об'ємній задачі найкоротший вектор оберненої ґратки $2\pi(111)/a$ має довжину > 1 ат.од., в поверхневій задачі такий вектор дорівнює $2\pi/a_c < 1$ ат. од. Тут c – вісь великої елементарної комірки, що складається з 16 шарів (12 – заповнених та 4 – порожніх). Для малих векторів зворотньої решітки $|\vec{G}| < 1$ система (11) поводить себе дуже нестабільно. Математично це проявляється в тому, що залежності $V_{out}(\vec{G}) = f(V_{in}(\vec{G}))$ для всіх значень $|\vec{G}| < 1$ ат. од. представляють собою криві з великою крутизною (часто з від'ємною), тобто найменші зміни вхідного потенціала (десяти – соті електрон-вольта) викликають зміну вихідного потенціала на порядок і навіть його знак.

Згідно з іншими авторами, обчислення вхідного потенціала на $(n+1)$ -ітерації як лінійної комбінації вхідного та вихідного потенціалів на n -ітерації, не призводить до збіжності. Тому для одержання вхідного потенціала $V_{in}^{(n)}(\vec{G})$ для $n > 2$ були досліджені криві $V_{out}(\vec{G}) = f(V_{in}(\vec{G}))$ для кожного малого значення $|\vec{G}| < 1$ ат. од. окремо і

запропонована наступна ітераційна процедура.

Проведемо в системі координат $x = V_{in}(\vec{G})$ і $y = V_{out}(\vec{G})$ пряму через дві точки (x_1, y_1) і (x_2, y_2) , що відповідають вхідному і вихідному потенціалам для двох ітерацій, попередніх до ітерації (x, y) , яку ми розглядаємо. Очевидно, збіжність відповідає рівності вхідного та вихідного потенціалів $x \cong y$, тому із системи рівнянь для прямої, що проходить через дві задані точки (x_1, y_1) та (x_2, y_2) :

$$\frac{x_1}{a} + \frac{y_1}{b} = 1 \text{ та } \frac{x_2}{a} + \frac{y_2}{b} = 1 \quad (13)$$

одержуємо умову для вхідного потенціалу в ітерації, що розглядається

$$x = x_1 = y_2 = \frac{a \times b}{a + b}, \quad (14)$$

$$a = \frac{x_2 y_1 - x_1 y_2}{y_1 - y_2}, b = \frac{x_2 y_1 - x_1 y_2}{x_2 - x_1}.$$

У результаті вхідний потенціал для ітерації (x, y) дорівнює

$$x = \alpha(\beta) x_2 + (1 - \alpha(\beta)) y_2, \quad (15)$$

де коефіцієнт лінійної комбінації вхідного та вихідного потенціалів з попередньої ітерації (x_2, y_2) дорівнює

$$\alpha(\beta) = \frac{x - y_2}{x_2 - y_2}. \quad (16)$$

Тут α і β відповідають дійсній та уявній частинам потенціалів, що розглядаються, і на кожній ітерації вони приблизно рівні, що свідчить на підтримку даного ітератора.

Далі були обчислені і проаналізовані повна та в окремих шарах густина станів для поверхонь, які закінчуються катіоном або аніоном:

$$N(E) = \sum_{\vec{k}_{ii}, n} \int_{\Omega} |\Psi_{\vec{k}_{ii}}(\vec{r})|^2 d\vec{r} \delta(E - E_n(\vec{k}_{ii})) \quad (17)$$

Тут інтегрування ведеться за об'ємом або окремого шара, або всієї елементарної комірки. Вираз (17) інтерпретується як вірогідність

знаходження електрона з енергією E в об'ємі (області) Ω .

Таким чином, алгоритм розрахунку коротко запишеться:

- Введення вихідних даних.
- Вибір системи координат в прямому просторі, побудова елементарної комірки і точок r_i , в яких будуть проведені обчислення. Визначення координат атомів, введення шарів, визначення числа заповнених та порожніх шарів.
- Побудова оберненої ґратки та зони Бріллюена.
- Вибір емпіричних псевдопотенціалів для першої ітерації.
- Побудова екрануючого потенціалу.
- Побудова іонних потенціалів.
- Цикл за ітераціями:
 1. Обчислення матричних елементів та розв'язок секулярного рівняння (4).
 2. Знаходження власних значень енергії та власних псевдопотенціальних функцій.
 3. Знаходження рівня Фермі.
 4. Знаходження густини заряду валентних електронів (6)-(7).
 5. Кінець циклу за ітераціями.

На рис.1 наведено блок-схему програми.

Код програми, вихідні дані та пояснення до них розміщено на сайті <http://www.ipms.kiev.ua>.

Висновки

Автори даної роботи розробили пакет програм на основі методу самоузгодженого псевдопотенціалу, що дозволяє розраховувати електронні властивості в об'ємі та на поверхні кристалів з різною кристалічною структурою.

Використовуючи цю програму, автори розраховували зонну структуру та густину електронних станів в гексагональних кристалах GaN, AlN, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe в температурному інтервалі 0 – 600 К; зонну структуру, густину електронних станів та розподіл зарядової густини валентних електронів на (111) поверхні кристалів ZnSe, GaAs, ZnS, ZnTe, CdTe; електронну структуру ідеальної поверхні (111) Si в температурному інтервалі 10 – 600 К. З результатами розрахунків детально можна ознайомитись у роботах [8 – 13].

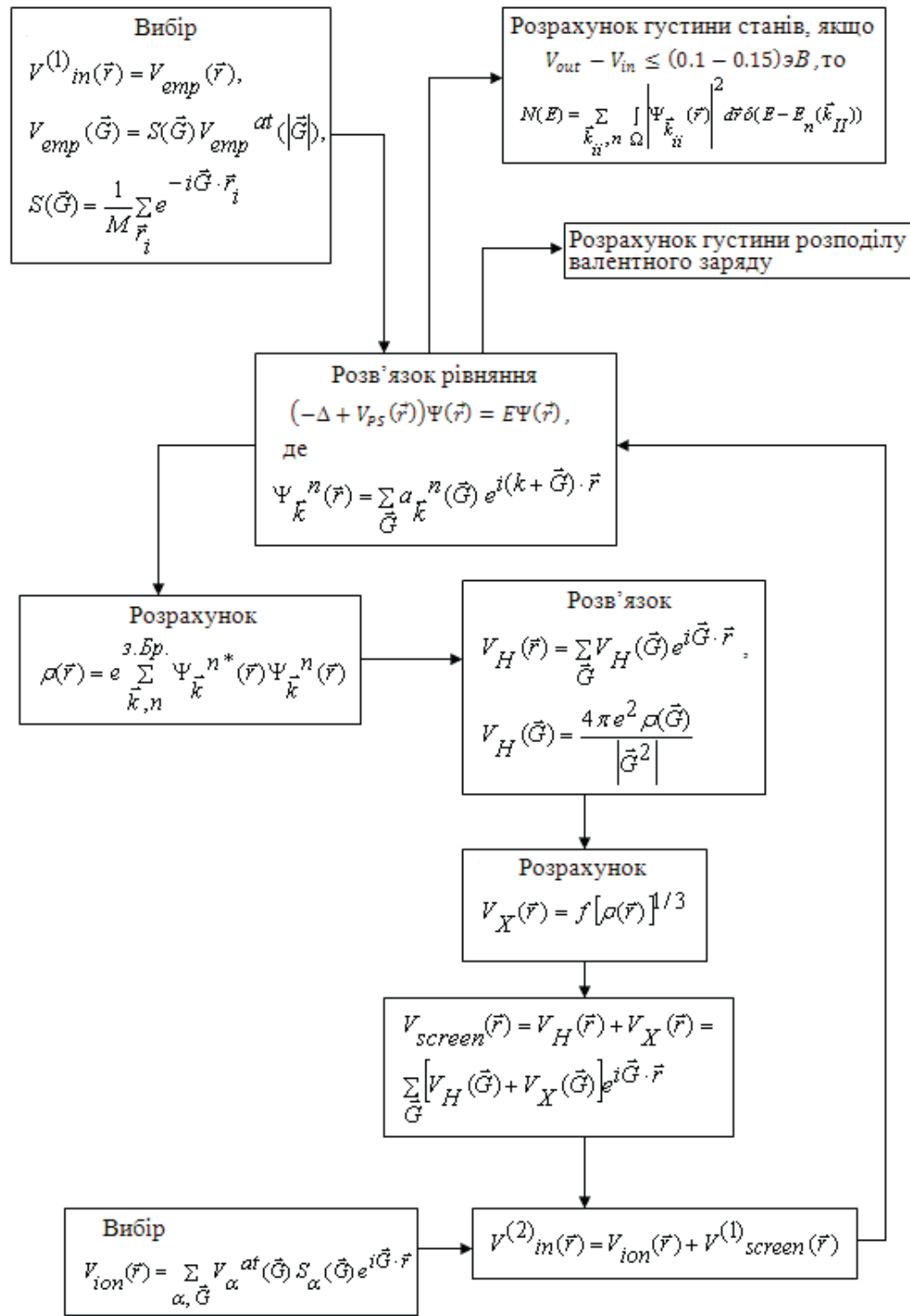


Рис.1 Блок-схема програми.

Список використаних джерел

1. *Sobolev V.V., Nemoshkalenko V.V.*, Electronic structure of solids in the fundamental absorption region - Kyiv: Nauk. Dumka, 1992. (in Russian)
2. *Zidilkovsky I.M.* Electrons and holes in semiconductors - Moscow: Nauka, 1972. – 640 p. (in Russian)
3. *Behshtedt F., Enderline R.* Surfaces and borders in semiconductors. – Moscow: Mir, 1990. – 484 p. (in Russian)
4. *Schluter M., Chelicowsky J.R., Louie S.G., Cohen M.L.*, Self-consistent pseudopotential calculations for Si (111) surfaces: Unreconstructed (1x1) and constructed (2x1) model structures // *Phys. Rev.B.* – 1975. – V 12. – P. 4200-4214.
5. *Chelicowsky J. R., Cohen M. L.*, (110) surface states in A^2B^6 and A^3B^5 zinc-blende semiconductors // *Phys. Rev.B.* – 1976. – V 13. – P. 826-834.
6. *Chelicowsky J. R., Cohen M. L.*, Self-consistent pseudopotential calculation for the relaxed (110) surface of GaAs // *Phys. Rev.B.* – 1979. – V 20 – P. 4150-4159.
7. *T.Soma, H.-Matsuo Kagaya*, Local heine-abarenkov model potential for III–V and II–VI covalent compounds // *Phys.Stat.Sol.(b)* – 1983. – V 119 – P. 547-553.
8. *T.V. Gorkavenko, S.M. Zubkova, L.N. Rusina*, Temperature dependence of the band structure of semiconductor compounds of the wurtzite type: GaN, AlN. // *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* – 2007. – V 41 – P. 661-669.
9. *T.V. Gorkavenko, S.M. Zubkova, V.A. Makara, L.N. Rusina*, Temperature dependence of the band structure of wurtzite type semiconductor compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe. // *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* – 2007. – V 41– P. 908 – 916.
10. *T.V. Gorkavenko, S.M. Zubkova, L.N. Rusina V.A. Makara, V. L. Bekenyov*, Calculations of the temperature dependence of the band structure and the density of states of hexagonal zinc oxide // *Ukr. J. Phys.* – 2007. – V 52 – P. 460 – 467.
11. *T.V. Gorkavenko, S.M. Zubkova, V.A. Makara, L.N. Rusina, O.V. Smelyansky*, Electronic properties of (111) surface of A^3B^5 and A^2B^6 – type crystals // *Ukr. J. Phys.* – 2011. – V 56 – P. 148 – 158.
12. *T.V. Gorkavenko, S.M. Zubkova, V.A. Makara, L.N. Rusina, O.V. Smelyansky*, Temperature dependence of the electronic structure of (111) surface Si / Т. В. Горкавенко, С. М. Зубкова, Л. М. Русіна, В. А. Макара, О. В. Смельянський // *Visn., Ser. Fiz.-Mat. Nayku, Kyiv Univ. im. Tarasa Shevchenka.* – 2011. – N 4. – P. 335 – 341.
13. *S.M. Zubkova, L.N. Rusina, T.V. Gorkavenko, V.A. Makara*, Temperature influence on the electronic structure of wurtzite type semiconductor compounds // *Trudy IPM im. I.N. Franzevycha NANU, ser. "Modelirovanie v materialovedenii"*. – 2006. – N 8 – P. 28 – 53.

Надійшла до редколегії 18.03.13