

С.В. Сиротюк, Ю.Є. Кинаш, В.М. Швед
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра напівпровідникової електроніки

**ЕЛЕКТРОННА ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА АЛМАЗУ,
 КРЕМНІЮ ТА ГЕРМАНІЮ, ОТРИМАНА З УРАХУВАННЯМ
 ГРАДІЄНТНИХ ПОПРАВOK ДО ФУНКЦІОНАЛІВ ОБМІННОЇ
 Й КОРЕЛЯЦІЙНОЇ ЕНЕРГІЇ**

ã Сиротюк С.В., Кинаш Ю.Є., Швед В.М., 2009

S.V. Syrotyuk, Yu.E. Kynash, and V.M. Shved

**ELECTRONIC ENERGY BAND STRUCTURE OF DIAMOND,
 SILICIUM AND GERMANIUM, EVALUATED WITH GRADIENT
 CORRECTIONS TO THE FUNCTIONALS OF EXCHANGE
 AND CORRELATION ENERGY**

ã Syrotyuk S.V., Kynash Yu.E., and Shved V.M., 2009

Розраховані електронні енергетичні спектри кристалів С, Si та Ge у наближенні функціонала локальної електронної густини з урахуванням градієнтних поправок до функціоналів обмінної й кореляційної енергії. Матриця гамільтоніана обчислювалась у змішаному базисі, який включає функції Блоха глибоких електронів та плоскі хвилі. Отримані зонні енергії С, Si і Ge краще узгоджуються з експериментом, ніж розраховані за методом атомних апріорних псевдопотенціалів.

The electronic energy bands of C, Si and Ge have been evaluated by means of the local electronic density functional approximation. The Hamiltonian matrix has been calculated on mixed basis including the core Bloch states and plane waves. The band energies in C, Si and Ge obtained here are in better agreement with experiment than ones calculated within the atomic norm-conserving *ab initio* pseudopotential approach.

Вступ

Електронні енергетичні спектри кристалів С, Si та Ge були розраховані в наближенні функціонала локальної електронної густини (LDA) за допомогою методу, що зберігає норму псевдопотенціалу [1]. У [2] автори розраховували електронні енергетичні спектри С, Si і Ge за допомогою зберігаючого норму псевдопотенціалу з різними наборами локалізованих гауссових орбіталей. а також з використанням точного обмінного потенціалу (exact-exchange approach) [1] і за допомогою лінеаризованого методу МТ-орбіталей (LMTO) [2], що ґрунтується на повному потенціалі (full-potential).

Мета роботи – апріорний розрахунок параметрів електронної енергетичної структури кристалів С, Si та Ge. Він виконаний без використання експериментальних даних у змішаному базисі, що складається з функцій Блоха і плоских хвиль [3–5]:

1) застосувати запропонований недавно варіант обмінного потенціалу з градієнтними поправками (GGA), точніший для кристалів [6], у розрахункових алгоритмах формалізму змішаного базису (MB);

2) використати недавно запропоноване у [7] узагальнення GGA, тобто GGGA, у розрахунковій схемі MB;

3) застосувати у розрахунках новий функціонал обмінної енергії, отриманий в [7] і успішно випробуваний у застосуванні до атомів;

4) перевірити, чи придатний параметр нового функціонала обмінної енергії β [7], вдало апробований на властивостях атомів, для розрахунків властивостей кристалів;

5) запропонувати значення параметра β , придатні для розрахунків у кристалах.

У розділі 2 коротко описаний формалізм змішаного базису. Розділ 3 присвячений обмінному потенціалу, отриманому на основі нового функціонала обмінної енергії [7]. У розділі 4 результати, отримані для зонних енергій електронів у кристалах C, Si та Ge, порівнюються з отриманими за допомогою різних теоретичних методів та з експериментальними даними.

Матриця гамільтоніана у змішаному базисі

Електронний енергетичний спектр отримують з рівняння Кона-Шема

$$(T + V(\mathbf{r}))\Psi_{\mathbf{k}\mathbf{a}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}\mathbf{a}} \Psi_{\mathbf{k}\mathbf{a}}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

де $T = -\nabla^2/2$ є оператором кінетичної енергії; V – потенціал кристала $\Psi_{\mathbf{k}\mathbf{a}}$ є власним вектором і $E_{\mathbf{k}\mathbf{a}}$ – власним значенням електрона в точці \mathbf{k} першої зони Бріллюена, де \mathbf{a} є номером гілки електронного спектра. Невідому хвильову функцію $\Psi_{\mathbf{k}\mathbf{a}}$ представлено у змішаному базисі як

$$\Psi_{\mathbf{k}\mathbf{a}}(\mathbf{r}) = \sum_t \sum_{\mathbf{a}} a_{\mathbf{k}\mathbf{t}\mathbf{a}} |\mathbf{k}\mathbf{t}\mathbf{a}\rangle + \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{a}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle, \quad (2)$$

де $a_{\mathbf{k}\mathbf{t}\mathbf{a}}$, $a_{\mathbf{a}}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ – коефіцієнти блохових станів;

$$|\mathbf{k}\mathbf{t}\mathbf{a}\rangle = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{A}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}+\mathbf{A})} j_t(\mathbf{r} - \mathbf{a} - \mathbf{A}), \quad (3)$$

і плоских хвиль

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \Omega^{-1/2} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}) \quad (4)$$

відповідно. Тут $t = \{nlm\}$ є квантовими числами блохових станів, \mathbf{a} визначає координати атома в елементарній комірці, \mathbf{A} – вектори ґратки Браве, кількість яких у кристалі N ; \mathbf{G} – вектор оберненого простору; Ω – об'єм кристала. Атомні функції основних електронів вибрані у формі Декартових гауссіанів з центром у вузлі \mathbf{A} гб:

$$j_{nlm}(\mathbf{r} - \mathbf{A}) = \sum_i c_i N_i (x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n \exp(-a_i(\mathbf{r} - \mathbf{A})^2), \quad (5)$$

де коефіцієнти c_i , a_i розраховані за методом Хартрі-Фока [8, 9], а $N_i = N(a_i)$ є константами нормування. Підставивши (2) в (1), отримаємо систему лінійних рівнянь у блоковій формі [3–5]:

$$\begin{pmatrix} H_{\mathbf{k}\mathbf{t}\mathbf{a},\mathbf{k}'\mathbf{a}'} - ES_{\mathbf{k}\mathbf{t}\mathbf{a},\mathbf{k}'\mathbf{a}'} & H_{\mathbf{k}\mathbf{t}\mathbf{a},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} - ES_{\mathbf{k}\mathbf{t}\mathbf{a},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} \\ H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}'\mathbf{a}'} - ES_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}'\mathbf{a}'} & H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} - Ed_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}\mathbf{t}\mathbf{a}} \\ a_{\mathbf{a}}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \end{pmatrix} = 0, \quad (6)$$

де H – гамільтонова матриця і S – матриця перекривання.

Потенціал кристала, що діє на електрон у вузлі \mathbf{c} елементарної комірки, є суперпозицією одновузлових доданків:

$$v(\mathbf{r} - \mathbf{c}) = \sum_{\mathbf{C}} v(\mathbf{r} - \mathbf{c} - \mathbf{C}), \quad v(\mathbf{r}) = v_n(\mathbf{r}) + v_e(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (7)$$

тобто є сумою кулонових потенціалів ядер (n), електронів (e) і потенціалу обмінно-кореляційної (xc) взаємодії.

Обмінно-кореляційний потенціал

Обмінний потенціал виводиться з функціонала обмінної енергії, запропонованого у [7]:

$$E_x^{GGGA}[r] = -C_x \int r^{4/3} F(s_0) e^{b(r-r_0)/r_0} d\mathbf{r}, \quad (8)$$

де $C_x = 3/4(3/p)^{1/3}$, а r – густина електронів; F – фактор обмінного підсилення, визначеного (Perdew, Burke, Ernzerhof, PBE) у [8]

$$F(s) = 1 + k - k/(1 + x/k), \quad k = 0.804, \quad (9)$$

для якого недавно була запропонована краща залежність параметра x як функції градієнта електронної густини [6]:

$$x = \frac{10}{81} s^2 + (m - \frac{10}{81}) s^2 \exp(-s^2) + \ln(1 + cs^4), \quad (10)$$

де

$$s = |\nabla r| / (2k_F r) \quad (11)$$

є мірою неоднорідності густини електронів, а k_F – квазіімпульс електрона на сфері Фермі, а параметри $m = 0.2195149727645171$, $c = 0.0079325$.

Обмінний потенціал отримують з рівняння (8) [7]:

$$v_x^{GGGA}[\mathbf{r}_0] = \frac{dE_x^{GGGA}[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}} \Big|_{\mathbf{r}_0} = (4/3 + b)e_x(\mathbf{r}_0), \quad (12)$$

де щільність обмінної енергії $e_x = -C_x r_0^{1/3} F(s_0)$.

Автори [7] запропонували значення $b = 2/3$, щоб задовольнити глобальні вимоги для компенсування енергії кулонової самовзаємодії (self-interaction) в атомах. Але ми знайшли, що для кристалів C і Si найкращим значенням цього параметра є $b = 1/3$ та $b = 1/12$ для Ge.

Функціонал енергії кореляції використовувався у формі, наведеній у [7, 9].

Результати і їхнє обговорення

Результати розрахунків наведені у табл. 1, 2 й 3. В усіх таблицях рівнем відліку значень зонних енергій є стеля валентної зони. Результати розрахунків інших авторів, що цитуються у табл. 1–3, ґрунтуються на єдиній ідейній основі LDA. В окремих працях зроблені спроби виходу за межі формалізму LDA через урахування поправок на кулонову самовзаємодію (SIC-LDA) та застосування екранованого обміну (sX-LDA). Ми застосували новий формалізм градієнтних поправок до функціоналів обмінної й кореляційної енергії у формалізмі змішаного базису (MB GGGA).

Таблиця 1

Значення зонних енергій кристала C, розраховані за допомогою псевдопотенціалу (PP-PW), що зберігає норму псевдопотенціалу на плоских хвилях (PP-GO) лінійної комбінації атомних орбіталей (LCAO), лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (LAPW), лінеаризованих MT-орбіталей (LMTO) змішаного базису у наближенні GGGA (MB GGGA) та експерименту

Рівень	PP-PW [10]	PP-GO [11]	LCAO [12]	LAPW [13]	LMTO [14]	MB GGGA	Експ. [15]
Γ_{1v}	-21.38	-21.68	-21.34	-21.06	-21.90	-20.91	-21.0
Γ_{25v}	0	0	0	0	0	0	0
Γ_{15c}	5.51	5.59	5.57	5.51	5.36	6.05	6.0
Γ_{2c}	13.56	13.21	13.56	13.13	15.88	13.19	15.3
X_{1v}	-12.67	-12.90	-12.66	-12.48	-13.16	-12.40	-
X_{4v}	-6.31	-6.43	-6.34	-6.18	-6.66	-5.94	-
X_{1c}	4.64	4.65	4.79	4.68	4.36	5.53	-
X_{4c}	16.81	16.87	16.71	16.41	17.13	16.71	-
L_{2v}	-15.53	-15.79	-15.52	-15.33	-	-15.34	-15.2
L_{1v}	-13.47	-13.73	-13.41	-13.14	-	-12.75	-12.8
L_{3v}	-2.81	-2.86	-2.81	-2.73	-	-2.64	-
L_{3c}	8.37	8.47	8.45	8.33	-	8.99	-
L_{1c}	8.97	8.90	9.07	8.75	-	9.03	-
E_g^{ind}	4.05	-	-	-	3.74	5.3	5.5

Таблиця 2

Значення зонних енергій кристала Si, розраховані за допомогою псевдопотенціалу PP, що зберігає норму псевдопотенціалу на плоских хвилях PW та локалізованих орбіталях LO, з поправкою на самодію SIC-LDA, з оптимізованим ефективним потенціалом KLI у змішаному базисі MB, багаточастинковий розрахунок з модельною діелектричною матрицею та експерименту

Рівень	PW [10]	LO [11]	SIC-LDA [16]	sX-LDA [17]	KLI [18]	LMTO [14]	MB GGA	Експ. [15]
Γ_{1v}	-11.95	-11.72	-11.89	-12.47	-11.88	-11.87	-11.81	-12.5
Γ_{25v}	0	0	0	0	0	0	0	0
Γ_{15c}	2.54	2.64	2.56	3.37	2.86	2.59	2.70	3.05
Γ_{2c}	3.39	3.51	3.41	-	3.88	3.88	2.91	4.1
X_{1v}	-7.80	-7.66	-7.76	-	-7.70	-7.75	-7.78	-
X_{4v}	-2.92	-2.74	-2.81	-	-2.80	-2.72	-2.67	-2.9
X_{1c}	0.62	0.83	0.54	1.55	0.96	0.62	1.07	1.25
X_{4c}	9.99	10.32	10.18	-	-	10.10	10.03	-
L_{2v}	-9.57	-9.43	-9.56	-	-9.52	-9.53	-9.57	-9.3
L_{1v}	-7.01	-6.83	-6.96	-	-6.87	-6.93	-6.80	-6.7
L_{3v}	-1.23	-1.13	-1.16	-	-1.16	-1.05	-1.12	-1.2
L_{1c}	1.52	1.64	1.48	2.18	1.88	1.57	1.47	1.65
L_{3c}	3.37	3.42	3.26	-	3.60	3.51	3.80	4.15
L_{2c}	-	-	7.64	-	-	-	8.06	-

Таблиця 3

Значення зонних енергій Ge, розраховані за допомогою псевдопотенціалу PP, що зберігає норму псевдопотенціалу на плоских хвилях PW та локалізованих орбіталях LO, з поправкою на самодію SIC-LDA, з екранованим обміном sX-LDA псевдопотенціалу з розрахованим параметром ґратки LDA, за допомогою змішаного базису MB та експерименту

Рівень	PP [10]	PW [10]	LO [11]	SIC-LDA [16]	sX-LDA [17]	LDA [19]	LMTO [14]	MB GGA	Експ [15]
Γ_{1v}	-12.63	-12.70	-12.38	-12.76	-13.41	-12.67	-12.50	-12.37	-13.0
Γ_{25v}	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Γ_{15c}	1.00	0.09	0.61	0.12	0.28	0.01	1.15	1.09	0.9
Γ_{2c}	3.24	2.57	2.53	2.31	-	-	2.59	2.90	3.0
X_{1v}	-8.63	-8.84	-8.61	-8.93	-	-8.82	-8.57	-8.46	-9.4
X_{4v}	-3.25	-3.05	-3.03	-3.20	-	-3.02	-3.01	-2.97	-3.25
X_{1c}	1.21	0.70	1.80	0.53	1.45	0.71	0.64	1.29	1.2
X_{4c}	11.64	9.46	9.47	9.53	-	-	9.70	9.88	-
L_{2v}	-10.38	-10.62	-10.35	-10.70	-	-10.61	-10.33	-10.25	-10.7
L_{1v}	-7.59	-7.56	-7.35	-7.70	-	-7.55	-7.46	-7.23	-7.8
L_{3v}	-1.47	-1.38	-1.37	-1.41	-	-1.37	-1.37	-1.36	-1.5
L_{1c}	0.81	0.19	0.88	0.10	0.66	0.16	0.59	0.92	0.74
L_{3c}	4.27	3.74	4.66	3.70	-	-	3.81	4.12	4.3

Висновки

Електронний енергетичний спектр C, Si та Ge розрахований у наближенні MB GGA за допомогою змішаного базису одночастинкових станів з блохівських функцій серцевин атомів і плоских хвиль. Отримані нами дані краще зіставляються з експериментом та результатами,

отриманими за допомогою поліпшених варіантів теорії LDA (SIC-LDA, sX-LDA), ніж розраховані за допомогою атомних апріорних псевдопотенціалів (PP), що зберігає норму псевдопотенціалу на плоских хвилях (PW) та локалізованих орбіталях LO. Наведені у табл. 1–3 дані характеризують стан сучасних одноелектронних підходів розв’язання задачі про електронний енергетичний спектр напівпровідникових кристалів. Порівняння отриманих нами даних з результатами інших авторів та експериментом свідчить про застосовність нашого підходу до кристалів як з великими, так і з малими міжзонними щілинами. Отже, врахування градієнтних поправок у функціоналі обмінно-кореляційної енергії приводить до точніших значень зонних енергій у розглянутих нами кристалах. Наближення MB GGGA забезпечує часткову компенсацію енергії кулонової самовзаємодії, яка і є однією із вагомих причин істотного недооцінення величин міжзонних щілин у теорії LDA. Попередні розрахунки для інших кристалів підтверджують наші висновки.

1. Qteish A. Al-Sharif, Fuchs A.I., Scheffler M., Boeck S., and Neugebauer J. // *Phys. Rev.* – 2005. – B **72**. – 155317.
2. Kotani T. and van Schilfhaarde M. // *Solid State Communications.* – 2002. – **121**. – No 9–10 461.
3. Syrotyuk S.V., Kynash Yu.E., Sobchuk I.S. // *Phys. Status Solid.* – 1997. –i B **200** 129.
4. Syrotyuk S.V., Kraevsky S. N., Kynash Yu.E. // *Ukr. J. Phys.* – 2006. – **51**. – No 7, 675.
5. Syrotyuk S.V., Chornodolskyu Ya.M., Stryganyuk G.B., Voloshinovskii A.S., Rodnyi P.A. // *Radiation Measurements.* – 2007. – **42** 723.
6. Wu Z., Cohen R.E. // *Phys. Rev.* – 2006. – B **73** 235116.
7. Hua X., Chen X., and Goddard III W. A. // *Phys. Rev.* – 1997. – B **55** 16103.
8. Perdew J.P., Burke K., and Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77** 3865.
9. Perdew J.P., Wang Y. // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 45. – P. 13244.
10. Bachelet G.B., Greenside H.S., Baraff G.A., and Schluter M. // *Phys. Rev., B.* – 1981. – Vol. 24, № 8. – P. 4745–4752.
11. Holland B., Greenside H.S., and Schluter M. // *Phys. Stat. Sol.(b).* – 1984. – Vol. 126. – P. 511–515.
12. Erwin S.C., Pederson M.R., and Pickett W.E. // *Phys. Rev., B.* – 1990. – Vol. 41, № 15. – P. 10437–10446.
13. Glotzel D., Segall B. and Andersen O.K. // *Solid State Commun.* – 1980. – Vol. 36, № 5. – P. 403–406.
14. Erwin S.C., Pederson M.R., and Pickett W.E. // *Phys. Rev., B.* – 1990. – Vol. 41, № 15. – P. 10437–10446.
15. Chelikowsky J.R. and Louie S.G. // *Phys. Rev. B.* – 1984. – Vol. 29, № 6. – P. 3470–3481.
16. Rieger M.M., Vogl P. // *Phys. Rev., B.* – 1995. – Vol. 52, № 23. – P. 16567–16574.
17. Seidl A., Gorling A., Vogl P., Majewski J.A. // *Phys. Rev., B.* – 1996. – Vol. 53, № 7. – P. 3764–3774.
18. Bylander D.M., Kleinman Leonard // *Phys. Rev., B.* – 1995. – Vol. 52, № 20. – P. 14566–14570.
19. Fiorentini Vincenzo // *Phys. Rev., B.* – 1992. – Vol. 46, № 4. – P. 2086–2091.