

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ПРОЦЕСІВ

УДК 537.311.322

С.В. Сиротюк¹, С.Н. Краєвський³, Ю.Є. Кинаш²
Національний університет “Львівська політехніка”,
¹кафедра напівпровідникової електроніки,
²кафедра АСУ,
³Український державний лісотехнічний університет,
комп’ютерний центр, м. Львів

ЕЛЕКТРОННА ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА КРИСТАЛА InN, РОЗРАХОВАНА НА ФУНКЦІЯХ БЛОХА І ПЛОСКИХ ХВИЛЯХ

© Сиротюк С.В., Краєвський С.Н., Кинаш Ю.Є., 2007

S.V. Syrotyuk¹, S.N. Kraevsky², Yu.E. Kynash³

THE ELECTRONIC ENERGY STRUCTURE IN A CRYSTAL InN, EVALUATED ON BLOCH STATES AND PLANE WAVES

© S.V. Syrotyuk, S.N. Kraevsky, Yu.E. Kynash, 2007

Розраховані електронні енергетичні спектри кристала InN у наближенні функціонала локальної електронної густини. Матриця гамільтоніана обчислювалась у змішаному базисі, який містить функції Блоха глибоких електронів та плоскі хвилі. Отримані зонні енергії в InN краще узгоджуються з експериментом, ніж розраховані за методом атомних апріорних псевдопотенціалів.

The electronic energy bands in a crystal InN have been evaluated within the electronic density functional theory. The Hamiltonian matrix was derived on mixed basis, including the core Bloch states and plane waves. The obtained band energies show better agreement to experiment than those evaluated by means of *ab initio* atomic pseudopotentials.

1. Вступ

Хоча напівпровідникові кристали InN вивчаються, починаючи з 1980-х років, за допомогою сучасних спектроскопічних методів, параметри електронних енергетичних зон (міжзонні щілини, ефективні маси) все ще є темою для дискусії. Ця невизначеність особливо непокоїть дослідників, оскільки гетероструктури на основі InN є перспективними для виготовлення лазерів, фотодіодів та інших приладів. Експериментальні значення ширини забороненої зони E_g в точці Γ знаходяться у проміжку від 0.7 до 2 еВ [1]. Теоретичні значення цього параметра належать проміжкові від -0,44 до 1,49 еВ [2,3].

Метою роботи є апріорний розрахунок електронної енергетичної структури кристала InN без використання експериментальних даних у змішаному базисі, що складається з функцій Блоха і плоских хвиль [4,5].

2. Матриця гамільтоніана у змішаному базисі та результати розрахунку електронного енергетичного спектра

Електронний енергетичний спектр кристала шукаємо як розв’язок рівняння Шредингера

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

у якому $T = -\nabla^2/2$ є оператором кінетичної енергії, V – потенціал, який діє на електрон у кристалі, Ψ – власний вектор, а E – власне значення енергії в точці \mathbf{k} зони Брилюена в енергетичній зоні номер α . Хвильову функцію електрона в кристалі шукаємо в змішаному базисі:

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

де a - варіаційні коефіцієнти розкладу за блохівськими станами серцевини

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

та плоскими хвилями

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

Тут $t = \{nlm\}$ є квантовими числами станів серцевини, \mathbf{a} – координати атома в елементарній комірниці, \mathbf{G} – вектор оберненої ґратки, N – число елементарних комірок у кристалі, \mathbf{A} – вектори ґратки Браве, φ – хвильові функції електронів серцевини атома [6], Ω – об'єм кристала.

Підставивши (2) в (1), отримуємо систему лінійних рівнянь блокової форми [4,7]

$$\begin{pmatrix} H_{\mathbf{k}\mathbf{a},\mathbf{k}'\mathbf{a}'} - ES_{\mathbf{k}\mathbf{a},\mathbf{k}'\mathbf{a}'} & H_{\mathbf{k}\mathbf{a},\mathbf{k} + \mathbf{G}'} - ES_{\mathbf{k}\mathbf{a},\mathbf{k} + \mathbf{G}'} \\ H_{\mathbf{k} + \mathbf{G},\mathbf{k}'\mathbf{a}'} - ES_{\mathbf{k} + \mathbf{G},\mathbf{k}'\mathbf{a}'} & H_{\mathbf{k} + \mathbf{G},\mathbf{k} + \mathbf{G}'} - E\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}\mathbf{a},\alpha} \\ a_{\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \end{pmatrix} = 0, \quad (5)$$

у якій H – матриця гамільтоніана, а S – матриця перекривання у змішаному базисі. Для розрахунку елементів матриць системи (5) використані Декартові гауссіани [6]

$$\varphi_{nem}(\mathbf{r} - \mathbf{A}) = \sum_i c_i N_i (x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n \exp(-\alpha_i(\mathbf{r} - \mathbf{A})^2), \quad (6)$$

параметри яких c_i, α_i розраховані у наближенні Хартрі–Фока, а константи нормування $N_i = N(\alpha_i)$.

Елементи матриць перекривання S й кінетичної енергії T у системі рівнянь (5) на основі гауссіанів приводяться до аналітичних формул [8]. Переходимо до розрахунку елементів матриці потенціалу кристала V .

Потенціал, який діє на електрон у кристалі, зображуємо як суперпозицію одновузлових внесків:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{C}} \sum_{\mathbf{c}_{\mu}} v_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{c}_{\mu} - \mathbf{C}), \quad (7)$$

де $\mu = \{In, N\}$, а $\mathbf{c}_{\mu} = 0$ для In і $\mathbf{c}_{\mu} = (\mathbf{c}_1 + \mathbf{c}_2 + \mathbf{c}_3)/4$ – чверть тілесної діагоналі куба для N .

Потенціал атома v є сумою

$$v(\mathbf{r}) = v_n(\mathbf{r}) + v_e(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (8)$$

притягального потенціалу ядра v_n , v_e – потенціалу відштовхування електронами, та v_{xc} – обмінно-кореляційного потенціалу, параметризованого Пед'ю і Зангером [11].

Для прискорення розрахунків ми наблизили $v(r)$ (8) гауссіанами (два перші доданки у (14)) та модельною Кулоною складовою (третій доданок у (9)),

$$x(r) = \sum_{i=1}^{n_0} c_i e^{-\beta_i r^2} + \sum_{i=n_0+1}^{n_0+n_2} c_i r^2 e^{-\beta_i r^2} - Z_n e^{-\lambda r^2} \frac{\text{erf}(\sqrt{p}r)}{r}, \quad (9)$$

де c_i, β_i, λ – варіаційні параметри апроксимації, Z_n – кількість протонів ядра, а фактор p визначає глибину модельної Кулонової потенціальної ями, і критерії вибору його проаналізовані нами в [5]. Для азоту та індію ми поклали $p = 10^6$. Збільшення p приводило до поглиблення потенціальної ями і зміни значень зонних енергій $\approx 0,01$ еВ.

Елементи матриці потенціала першого й другого доданків (14) є аналітичними виразами [8 – 10]. Третій доданок є складнішим, і ми наводимо алгоритм його розрахунку. Щоб скористатись перевагою гауссіанів у розрахунках трицентрових інтегралів, спочатку виконуємо інтегральне перетворення

$$\frac{\text{erf}(\sqrt{p}|\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}|} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{p}} e^{-u^2 r^2} du, \quad (10)$$

після якого елемент матриці на локалізованих станах Блоха набуває такої форми:

$$\langle \mathbf{k} \mathbf{t} \mathbf{a} | \frac{\text{erf}(\sqrt{p}|\mathbf{r}|)e^{-sr^2}}{|\mathbf{r}|} | \mathbf{k} \mathbf{t} \mathbf{b} \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{B}} \sum_{\mathbf{C}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{B}} e^{-\frac{\alpha_i \alpha_j (\mathbf{B} + \mathbf{b} - \mathbf{a})^2}{s_{ij}}} \int_0^{\sqrt{p}} \left\{ e^{-\frac{s_{ij}(\lambda + u^2)}{s_{ij} + \lambda + u^2} (\mathbf{C} + \mathbf{c} - \mathbf{D})^2} \int [e^{-(s_{ij} + \lambda + u^2)(\mathbf{r} - \mathbf{E})^2} \times \right. \quad (11)$$

$$\left. (x - a_x)^{L1} (y - a_y)^{M1} (z - a_z)^{N1} (x - b_x - B_x)^{L2} (y - b_y - B_y)^{M2} (z - b_z - B_z)^{N2} \right] d\mathbf{r} \Big\} du,$$

$s_{ij} = \alpha_i + \alpha_j$. Тут двічі застосовано теорему [8] про добуток двох гауссіанів, центрованих на різних вузлах. Він дорівнює третьому гауссіанові,

$$e^{-\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{A})^2} e^{-\beta(\mathbf{r}-\mathbf{B})^2} = e^{-\frac{\alpha\beta}{\alpha+\beta}(\mathbf{B}-\mathbf{A})^2} e^{-(\alpha+\beta)(\mathbf{r}-\mathbf{D})^2}, \quad (12)$$

центрованому у вузлі

$$\mathbf{D} = \frac{\alpha\mathbf{A} + \beta\mathbf{B}}{\alpha + \beta} \quad (13)$$

Координати нового центра з першого застосування формул (12), (13) визначаємо так:

$$\mathbf{D} = \frac{\alpha_i \mathbf{a} + \alpha_j (\mathbf{b} + \mathbf{B})}{s_{ij}} \quad (14)$$

Повторне застосування (12), (13) дає новий центр локалізування гауссіана у формулі (11):

$$\mathbf{E} = \frac{s_{ij}\mathbf{D} + (\lambda + u^2)(\mathbf{c} + \mathbf{C})}{s_{ij} + \lambda + u^2} \quad (15)$$

Інтегрування за координатами в (11) здійснюється за кожною змінною зокрема, але спочатку потрібно привести вирази до одного центра, замінивши коефіцієнт у експоненті $s = s_{ij} + \beta + u^2$:

$$\int (x - a_x)^{L1} (x - b_x - B_x)^{L2} e^{-(s_{ij} + \beta + u^2)(x - E_x)^2} dx = \int ((x - E_x) + (E_x - a_x))^{L1} ((x - E_x) + (E_x - b_x - B_x))^{L2} e^{-s(x - E_x)^2}. \quad (16)$$

Далі запишемо біноми Ньютона у (16) і приводимо вираз до такої форми:

$$\sum_{ix=0}^{L1} \sum_{jx=0}^{L2} \binom{L1}{ix} \binom{L2}{jx} (E_x - a_x)^{L1-ix} (E_x - b_x - B_x)^{L2-jx} I_x(ix + jx, s), \quad (17)$$

де

$$I_x(n) = \int (x - E_x)^n e^{-s(x - E_x)^2} dx = \begin{cases} (n-1)!! \sqrt{\pi} 2^{-n/2} s^{-(n+1)/2}, & n - \text{парне}, \\ 0, & n - \text{непарне}. \end{cases} \quad (17, a)$$

На основі (11) – (17) отримуємо розрахункову формулу для елемента матриці потенціальної енергії (третього доданка у (9)):

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\mathbf{B}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{B}} e^{-\frac{\alpha_i \alpha_j (\mathbf{B} + \mathbf{b} - \mathbf{a})^2}{s_{ij}}} \sum_{\mathbf{C}} \int_0^{\sqrt{p}} e^{-\frac{s_{ij}(\beta + u^2)}{s_{ij} + \beta + u^2} (\mathbf{C} + \mathbf{c} - \mathbf{D})^2} \times$$

$$\left[\sum_{ix=0}^{L1} \sum_{jx=0}^{L2} \binom{L1}{ix} \binom{L2}{jx} (E_x - a_x)^{L1-ix} (E_x - b_x - B_x)^{L2-jx} I_x(ix + jx, s) \times \right.$$

$$\sum_{iy=0}^{M1} \sum_{jy=0}^{M2} \binom{M1}{iy} \binom{M2}{jy} (E_y - a_y)^{M1-iy} (E_y - b_y - B_y)^{M2-jy} I_y(iy + jy, s) \times$$

$$\left. \sum_{iz=0}^{N1} \sum_{jz=0}^{N2} \binom{N1}{iz} \binom{N2}{jz} (E_z - a_z)^{N1-iz} (E_z - b_z - B_z)^{N2-jz} I_z(iz + jz, s) \right] du. \quad (18)$$

Одновимірне інтегрування у (18) провадилось за допомогою квадратурної формули Гаусса [12]. Кількість вузлів інтегрування вибирали так, щоб подальше збільшення їхнього числа не приводило до зміни значень зонних енергій більш ніж на 10^{-4} еВ.

**Значення енергій електронів у кристалі InN
у точках Γ , X та L першої зони Брилюена, eВ**

Рівень	MB	LDA-d	LDA+d	EXX-d	EXX+d	Exp
Γ_{1v}	-14.86	-13.99	-14.60	-14.37	-14.74	
Γ_{15v}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Γ_{1c}	1.40	0.27	-0.44	1.49	0.81	0.7, 1.0, 1.9
Γ_{15c}	10.98					
X_{1v}	-13.09					
X_{3v}	-3.97					
X_{5v}	-1.74					
X_{1c}	4.86	2.87	2.82	4.63	4.20	
X_{1c}	8.12					
X_{3c}	10.66					
L_{1v}	-13.47					
L_{1v}	-4.61					
L_{3v}	-0.58					
L_{1c}	5.01	3.51	2.95	4.75	4.14	
L_{1c}	8.40					
L_{3c}	11.02					

Отже, у системі рівнянь (5) елементи матриць перекривання, кінетичної енергії та перших двох складових потенціалу кристала (9) є аналітичними виразами в усіх блоках. Завершуємо розрахунок коефіцієнтів у (5) числовим інтегруванням у (18). Розв'язавши систему (5), отримуємо невідомі енергії електронів у кристалі. Результати розрахунку наведено у таблиці. У ній MB – наші результати, отримані за методом змішаного базису з системи рівнянь (5). Столпчик LDA-d містить результати розрахунку зонних енергій електронів [2] за методом атомних апріорних псевдопотенціалів без введення 4d-станів *In* в базис, LDA+d – з урахуванням останніх. У столпчиках EXX-d та EXX+d містяться результати розрахунку за методом точного обмінного потенціала [3] без 4d-станів *In* і з урахуванням їх у базисі. Експериментальні дані запозичені з [1].

Висновки

Розраховано за методом змішаного базису власні енергії електронів у кристалі InN без використання жодних експериментальних даних. Отримане нами значення енергії на дні валентної зони у точці Γ є найближчим до отриманого за методом EXX+d. Формально наш метод MB споріднений до наближення LDA, однак останнє ґрунтується тільки на атомних апріорних псевдопотенціалах і на базисі плоских хвиль. З таблиці видно протиріччя у значеннях енергій дна зони провідності, отриманих у наближенні LDA. Справді, значення енергії рівня Γ_{1c} , отримане за більш послідовним методом LDA+d, є від'ємним і не має фізичного змісту, хоча воно за логікою повинно бути кращим від знайденого за підходом LDA-d. Отримані нами значення зонних енергій з базисним урахуванням остовно-валентних взаємодій у наближенні LDA є близькими до відповідних результатів, знайдених на основі методу точного обмінного потенціала. Отже, урахування в системі рівнянь (5) гібридних блоків матриць перекривання і гамільтоніана підвищує якість результатів розрахунку зонних енергій до рівня, співмірного тому, що отримується за складнішим і послідовним методом точного обмінного потенціала. Перевірка цього припущення на інших кристалах є метою наших подальших досліджень.

1. T.V. Shubina, S.V. Ivanov, V.N. Jmerik, D.D. Solnyshkov, V.A. Vekshin, and P. S. Kop'ev, A. Vasson, J. Leymarie, and A. Kavokin, H. Amano, K. Shimono, A. Kasic, and B. Monemar // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 92.– P. 117407–1–4. 2. A. Qteish and A. I. Al-Sharif, M. Fuchs and M. Scheffler, S. Boeck and J. Neugebauer. // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72.–P. 155317–1–8. 3. A. Qteish, A.I. Al-Sharif, M. Fuchs,

M. Scheffler, S. Boeck, J. Neugebauer. Exact-exchange calculations of the electronic structure of AlN, GaN and InN. // Computer Physics Communications. 2005. V. 169.– P. 28–31. 4. Syrotyuk S.V., Kynash Yu.E., and Sobchuk I.S. // Phys.Stat.Sol.B. – 1997. – Vol.200. – P.129–136. 5. Syrotyuk S.V., Kraevsky S.N., Kynash. Yu.E. // Ukrainian Journal of Physics, 2006. V. 51, N. 7, P. 675 – 679. 6. Huzinaga S., Klobukowski M. // J.Mol.Structures. 1988. 167. P.1–210. 7. Юхновский И.П., Гурский З.А. Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем. – К.: Наук. думка, 1991. – 228 с. 8. H. Taketa, S.Huzinaga, and K.O-ohata // J.Phys.Soc.Japan. 1966. 21. P. 2313–2324. 9. E.E. Lafon // J.Comput. Phys. 1989. 83. P. 185. 10. Syrotyuk S.V., Kynash Yu.E. // Phys.Stat.Sol.B. – 1996. – 196. – P.95–101. 11. Perdew J.P., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. – P. 5048–5079. 12. Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. Numerical Recipes.-Cambridge.: Cambridge University Press, 1989.

УДК 537.311.33

К.К. Товстюк, Н.І. Кузик

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки

ВПЛИВ АКУСТИЧНИХ ФОНОНІВ НА ЕЛЕКТРОННИЙ ГАЗ У СИЛЬНО АНІЗОТРОПНИХ ТА ІЗОТРОПНИХ КРИСТАЛАХ

© Товстюк К.К., Кузик Н.І., 2007

C.C. Tovstyuk, N.I. Kuzyk,

ACCOUSTICAL PHONONS INFLUENCE ON ELECTRON GAS IN STRONGLY ANISOTROPIC AND ISOTROPIC SYSTEMS

© Tovstyuk C.C., Kuzyk N.I., 2007

Обчислено дійсну та уявну частини масового оператора (МО) для електронів в ізотропних кристалах з параболічним законом дисперсії та для електронів у сильно анізотропних кристалах із Фівазовим законом дисперсії, які взаємодіють із акустичним фононом з лінійною дисперсією. Обчислення проводяться для параметрів шаруватого кристала InSe. Порівнюючи такі величини, можна зробити висновок про особливості електрон-фононної взаємодії у кристалах зі слабким зв'язком, зокрема з проведених обчислень випливає висновок про істотніший вплив акустичних фононів на розмиття енергетичних рівнів порівняно зі зміною ефективних мас електронів для обох розглянутих дисперсій.

We evaluated real and imagine parts of Mass operator (MO) for isotropic crystals with parabolic electron energy and for anisotropic crystals with electron energy subscribed by Fivas dispersion. These electrons interact acoustical phonons with linear energy dependence on momentum. All investigation are carried out with InSe parameters. Comparing MO we come to conclusion about the peculiarity of electron phonon interaction in crystals with weak binding. From our investigations we see that acoustical phonons influence the energy level degradation is much more sufficient as its change of electron affective mass for both considered dispersions.

1. Вступ

Електрон-фононна взаємодія у шаруватих кристалах (ШК) – кристалах зі слабким зв'язком – розглядалася неодноразово, зокрема у роботах [1, 2], в яких досліджувалися впливи змін параметрів електронного спектра (які можуть бути реалізовані, наприклад, за допомогою інтеркаляції ШК чи дією на ШК всебічного чи одноосьового стиску[1]) на результати такої взаємодії, а також впливу