

УДК 537.311.322

В.М. Швед

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки**ВПЛИВ ЛОКАЛЬНИХ МІЖЕЛЕКТРОННИХ КОРЕЛЯЦІЙ НА
ЗНАЧЕННЯ РОЗРАХОВАНИХ ЗОННИХ ЕНЕРГІЙ У КРИСТАЛІ GaN**

© Швед В.М., 2012

V.M. Shved

**INFLUENCE OF LOCAL ELECTRON CORRELATIONS ON THE
CALCULATED BAND ENERGY VALUES IN CRYSTAL GaN**

© Shved V.M., 2012

Розраховані парціальні густини електронних станів та електронні енергетичні спектри кристала GaN з градієнтними поправками у функціоналі обмінно-кореляційної енергії без і з урахуванням сильних локальних кореляцій напівостовних 3d-електронів Ga. Розрахунки виконані за методом проекційних приєднаних хвиль. Отримані результати вказують на важливість урахування локальних кореляцій, без яких розщеплені полем кристала 3d-рівні Ga розміщені у валентній зоні, що суперечить експерименту.

Ключові слова: парціальна густина електронних станів, повна густина електронних станів, гібридизовані енергетичні стани, сильно скорельовані електрони.

Partial density of electronic states and electronic energy spectra of the crystal GaN with gradient corrections in the exchange-correlation energy functional without and with taking into account the strong local correlations of semicore 3d-electrons of Ga is calculated. Calculations are performed by the projector augmented waves method. The results indicate the importance of taking into account local correlations, without which 3d-levels of Ga, splitted by crystal field, appear in the valence band contrary to experiment.

Key words: electron energy spectra, partial density of states, total density of states, hybridized states, strongly correlated electrons.

Вступ

Електронні енергетичні спектри кристала GaN були розраховані в наближенні LDA методом псевдопотенціалу, а також з використанням точного обмінного потенціалу (exact-exchange approach) [1] і за допомогою лінеаризованого методу MT-орбіталей (LMTO) [2], що ґрунтується на повному потенціалі (full-potential). Ми розрахували електронні енергетичні зони кристала GaN за допомогою методу проекційних приєднаних хвиль (PAW, projector augmented waves) [3–6].

Мета статті полягає у такому: 1) обчислити електронний енергетичний спектр кристала GaN із застосуванням обмінного-кореляційного потенціалу з градієнтними поправками (GGA) [7]; 2) обчислити електронний енергетичний спектр кристала GaN із застосуванням гібридного обмінного-кореляційного з урахуванням точного обміну для сильно скорельованих електронів [8–11]; 3) розрахувати парціальні густини електронних станів у обох підходах [12].

Метод проекційних приєднаних хвиль

Коротко опишемо формалізм PAW. Метод проекційних приєднаних хвиль (PAW, projector augmented waves) [3] поєднує ознаки псевдопотенціалу і все електронного методу приєднаних плоских хвиль. Хвильова $|\Psi_n\rangle$ та псевдохвильова $|\Psi_n^0\rangle$ функції зв'язані між собою так:

$$|y_n(\mathbf{r})\rangle = |y_n^0(\mathbf{r})\rangle + \sum_a \sum_i \left(|f_i^a(\mathbf{r})\rangle - |f_i^0(\mathbf{r})\rangle \right) \langle f_i^a | y_n^0 \rangle, \quad (1)$$

де $|f_i^a(\mathbf{r})\rangle$ – атомна хвильова функція, $|f_i^0(\mathbf{r})\rangle$ – псевдохвильова функція, а $\langle f_i^a |$ – функція проектор. Підсумовують в (1) за сферами приєднання, які нумеруються індексом a , а індекс $i = \{n, l, m\}$ відповідає квантовим числам – головному, орбітальному й магнітному, відповідно.

З рівняння (1) бачимо, що

$$|y_n(\mathbf{r})\rangle = t |y_n^0(\mathbf{r})\rangle, \quad (2)$$

де оператор t перетворює псевдохвильову $|y_n^0(\mathbf{r})\rangle$ у все електронну хвильову функцію $|y_n(\mathbf{r})\rangle$.

Явна форма оператора t впливає з рівняння (1):

$$t = 1 + \sum_a \sum_i \left(|f_i^a\rangle - |f_i^0\rangle \right) \langle f_i^a |. \quad (3)$$

Стационарне рівняння Шредінгера

$$H |\Psi_n\rangle = |\Psi_n\rangle e_n \quad (4)$$

з урахуванням (2) набуває такого вигляду:

$$t^+ H t |\Psi_n^0\rangle = t^+ t |\Psi_n^0\rangle e_n, \quad (5)$$

у якому шуканий спектр електронів e_n такий, як і в рівнянні (4).

Електронна густина у методі PAW визначається трьома доданками [4]:

$$r(r) = f(r) + \sum_a (r^a(r) - f^a(r)), \quad (6)$$

Перший доданок – плавна псевдогустина $f(r)$, яка зображується за допомогою перетворення Фур'є

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{nk} f_{nk} |\Psi_{nk}^0(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} f(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (7)$$

де f_{nk} – числа заповнення одноелектронних станів, \mathbf{k} – вектор з першої зони Брилюена, n – номери заселених електронами зон, Ω – об'єм елементарної комірки, \mathbf{G} – вектор оберненої ґратки кристала.

Для все електронної функції формула (7) мала б такий вигляд:

$$r(\mathbf{r}) = \sum_{nk} f_{nk} |\Psi_{nk}(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{G}} r(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (8)$$

Між формулами (7) та (8) є дуже істотна відмінність. Вона полягає у тому, що рівняння (7) потребує для розвинення ряду Фур'є $\sim 10^3$ векторів \mathbf{G} , тоді як для досягнення однакової з рівнянням (7) точності розрахунку їх потрібно використати у (8) $\sim 10^6$. Отже, оперування все електронною функцією $|y_n(\mathbf{r})\rangle$ у кристалі робить задачу (4) нездійсненною щодо розв'язання навіть на суперкомп'ютерах.

Наступні два доданки густини електронів всередині сфери приєднання визначаються за допомогою спроекованих коефіцієнтів заселення станів:

$$W_{ij}^a \equiv \sum_{nk} f_{nk} \langle \Psi_{nk}^0 | f_i^a \rangle \langle f_j^a | \Psi_{nk}^0 \rangle, \quad (9)$$

а саме:

$$r^a(r) = \sum_{ij} W_{ij}^a j_i^{a*}(r) j_j^a(r), \tag{10}$$

$$f_i^a(r) = \sum_{ij} W_{ij}^a f_j^{a*}(r) f_i^a(r). \tag{11}$$

Ідея методу PAW полягає в перетворенні рівняння Шредінгера до такого рівняння, у якому невідомою функцією стану є $|\Psi_n^{\%}\rangle$. Якщо ж вона знайдена, то за допомогою (1) отримується все електронна функція стану $|\Psi_n\rangle$. Через останню знаходимо густину електронів та відповідний їй потенціал Хартрі.

Обмінно-кореляційний потенціал був обраний у формі PBE0 [8–11], згідно з якою обмінно-кореляційна енергія

$$E_{xc}^{PBE0}[r] = E_{xc}^{PBE}[r] + \frac{1}{4}(E_x^{HF}[\Psi_{sel}] - E_x^{PBE}[r_{sel}]), \tag{6}$$

де PBE відповідає обмінно-кореляційному функціоналу [7], а Ψ_{sel} і r_{sel} – хвильова функція і електронна густина обраних електронів, відповідно [11]. Такими є 3d-електрони Ga. Обмінна енергія в теорії Хартрі-Фока

$$E_x^{HF}[\Psi_{sel}] = -\frac{1}{2} \sum_{nn'}^{occ} d_{s_n, s_{n'}} \int dr dr' \frac{\Psi_n(r) \Psi_{n'}^*(r) \Psi_n^*(r') \Psi_{n'}(r')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \tag{7}$$

де n і n' – квантові числа зайнятих електронами скорельованих станів, а $s_n, s_{n'}$ – відповідні спіни. У методі PAW розрахункова формула набуває такого вигляду [10,11]:

$$E_x^{HF}[\Psi_{sel}] = -\frac{1}{2} \sum_{LM} \frac{4p}{2L+1} \sum_{d_i d_j d_k d_l} F_{d_i d_j d_k d_l}^L \sum_{m_j m_k m_l} \langle m_i | LM | m_j \rangle \langle m_k | LM | m_l \rangle \sum_s r_{ik}^s r_{jl}^s, \tag{8}$$

де $\langle m_i | LM | m_j \rangle$ – коефіцієнти Гаунта, для яких найбільш швидкі і точні алгоритми запропоновані у [13]; $F_{d_i d_j d_k d_l}^L$ – інтеграли Слетера [11], а $r_{ij}^s = \sum_{nk} f_{nk} \langle \Psi_{nk}^s | \Psi_i \rangle \langle \Psi_j | \Psi_{nk}^s \rangle$ – густина електронів; коефіцієнти f_{nk} – числа заповнення одноелектронних станів. Індекс $i = \{d_i, m_i\}$ густини r_{ik}^s , де $d_i = \{l_i, n_i\}$ для обраної d-орбіталі.

Результати і їхнє обговорення

На рис. 1 наведені результати розрахунку електронного енергетичного спектра кристала GaN з урахуванням градієнтних поправок у функціоналі обмінно-кореляційної енергії. Бачимо, що кристал є напівпровідником з прямою щільною в точці Г. Однак зауважуємо, що напівостовні 3d рівні Ga локалізовані вище від дна валентної зони, що суперечить експериментальним даним.

На рис. 2 наведені парціальні густини електронних станів кристала GaN з урахуванням градієнтних поправок у функціоналі обмінно-кореляційної енергії. Бачимо, що стелю валентної зони формують гібридизовані p-стани N та p- і d-стани Ga. Стани p-симетрії N кількісно домінують біля стелі валентної зони. Доволі значна присутність d-станів Ga поблизу стелі валентної зони засвідчує їхній напівостовний характер. Дно зони провідності складається зі станів s-симетрії N.

На рис. 3 наведені результати розрахунку електронного енергетичного спектра кристала GaN з градієнтними поправками у функціоналі обмінно-кореляційної енергії, а також з урахуванням сильних локальних електронних кореляцій 3d-електронів Ga. Бачимо, що пряма щілина в точці Г є значно більшою, що краще зіставляється з експериментом. Тепер зауважуємо, що напівостовні 3d рівні Ga локалізовані нижче дна валентної зони, що відповідає експерименту.

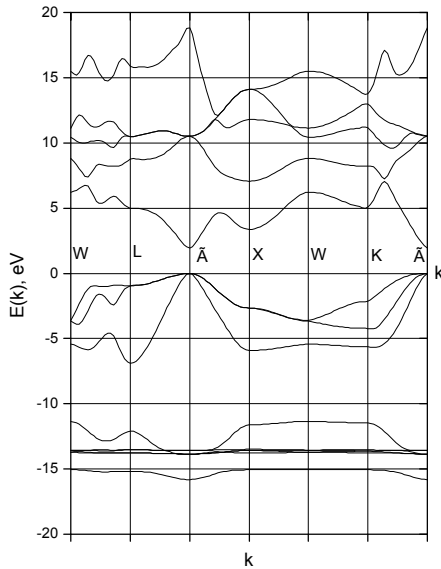


Рис. 1. Електронна енергетична структура кристала GaN, отримана з обмінно-кореляційним потенціалом у наближенні GGA

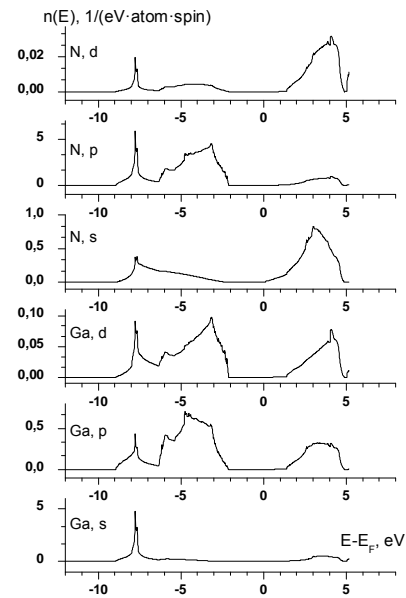


Рис. 2. Парціальні густини електронних станів у кристала GaN, отримані з обмінно-кореляційним потенціалом у наближенні GGA

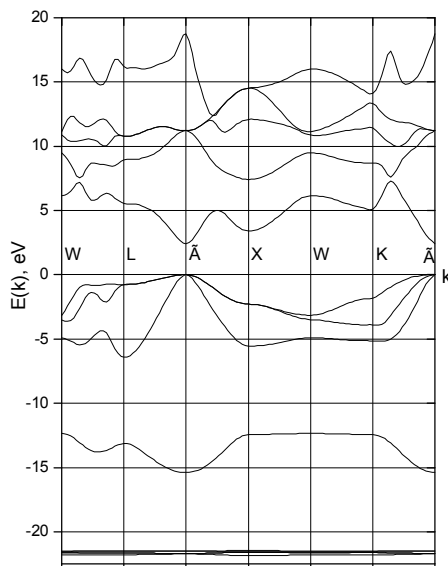


Рис. 3. Електронна енергетична структура кристала GaN, отримана з обмінно-кореляційним потенціалом у наближенні GGA й з урахуванням локальних кореляцій напівостовних 3d-електронів Ga

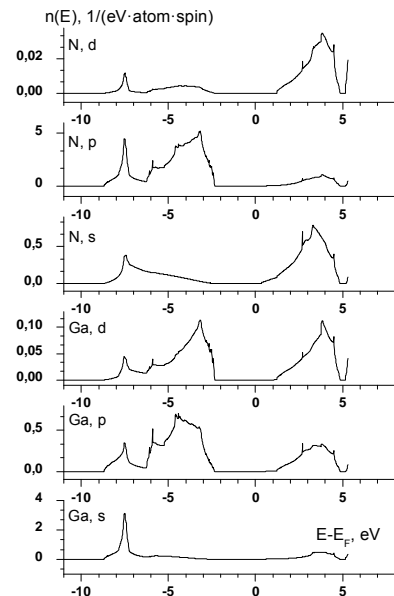


Рис. 4. Парціальні густини електронних станів у кристала GaN, отримані з обмінно-кореляційним потенціалом у наближенні GGA та з урахуванням сильних локальних кореляцій 3d-електронів Ga

На рис. 4 наведені парціальні густини електронних станів кристала GaN з градієнтними поправками у функціоналі обмінно-кореляційної енергії та з урахуванням сильних локальних кореляцій 3d-електронів Ga. Бачимо, що стелю валентної зони формують гібридизовані p-стани N та меншою мірою p- і d-стани Ga. Стани p-симетрії N кількісно домінують біля стелі валентної зони. Досить значна присутність d-станів Ga поблизу стелі валентної зони засвідчує їхній напівостовний характер. На дні зони провідності домінують s-стани N.

Порівняння парціальних густин, зображених на рис. 2 та 4, показує помітне зміщення піків парціальних густин станів у напрямі рівня Фермі. Це зумовлено врахуванням локальних електронних кореляцій 3d-станів Ga. Зокрема, піки парціальних густин станів s- p- і d-симетрії з урахуванням кореляцій 3d-електронів є вищими (рис. 4).

Висновки

Розраховані електронні енергетичні спектри та парціальні густини електронних станів кристала GaN з градієнтними поправками у функціоналі обмінно-кореляційної енергії та з урахуванням сильних локальних кореляцій 3d-електронів Ga.

Результати розрахунків показують, що урахування сильних електронних кореляцій 3d-електронів Ga не тільки призводить до правильного розміщення відповідних напівостовних рівнів енергії, але й істотно збільшує значення прямої міжзонної щільності в точці Г.

1. Qteish A. Al-Sharif, Fuchs A.I., Scheffler M., Boeck S., Neugebauer J. *Phys. Rev. B* 72 155317 (2005). 2. Kotani T. and van Schilfgaarde M. *Sol. State Comm.* 121 No. 9-10 461 (2002). 3. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B*, 50(23), 17953–17979, 1994. 4. N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett, G.E. Matthews, *Computer Phys. Comm.* 135 329 (2001). 5. N. A. W. Holzwarth, G. E. Matthews, R. B. Dunning, A. R. Tackett, Y. Zeng, *Phys. Rev. B* 55 2005 (1997). 6. Tackett A.R., Holzwarth N.A.W., Matthews G.E., *Computer Phys. Comm.*, 2001, 135, 348. 7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Letters*, 1996, 77, 3865. 8. M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 110, 5029 (1999). 9. P. Novák, J. Kunes, L. Chaput, W.E. Pickett, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 243 563 (2006). 10. E. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, P. Novák, *Phys. Rev. B* 74 155108 (2006). 11. F. Jollet, G. Jomard, B. Amadon, *Phys. Rev. B* 80 235109 (2009). 12. X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken et al, *Computer Phys. Comm.* 180, 2582 (2009). 13. Yu-Lin Xu, *Mathematics of Computation*, 65, 1601 (1996).