

1. Реймс С. Теория многоэлектронных систем.-М.:Мир, 1976.-333 с.
2. Юхновский И.Р., Гурский З.А. Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем. – К., 1991.
3. Moriarty J. Pseudo Green's functions and the pseudopotential theory of d-band metals // Phys. Rev. 1972 .B.5, №6. – P. 2066–2081.
4. Chadi D. and Cohen M. Special points in the Brillouin zone// Phys. Rev. 1974. B.8, №12. – P. 5747–5753.
5. Macot L. and Frank B. Formulas for the Chadi-Cohen process// Phys. Rev. 1990. B.41, №7. – P. 4469–4474.
6. Chelicowsky J. and Cohen M. Nonlocal EPP bands of II diamond and zinc blend crystals// Phys. Rev. 1976. B.14, №2. – P. 556–582.

УДК 537.311.322

С.В. Сиротюк <sup>1</sup>, С.Н. Краєвський <sup>2</sup>, Ю.Є. Кинаш <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра напівпровідникової електроніки,  
<sup>2</sup> Український державний лісотехнічний університет,  
комп'ютерний центр

## КРИТЕРІЙ ВИБОРУ ГЛИБИНИ КУЛОНОВОЇ ПОТЕНЦІАЛЬНОЇ ЯМИ В КРЕМНІЇ

© Сиротюк С.В., Краєвський С.Н., Кинаш Ю.Є., 2005

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

## THE CRITERIA OF CHOICE OF COULOMB POTENTIAL WELL DEPTH IN SILICON

© Syrotyuk S.V., Kraevsky S.N., Kynash Yu.E., 2005

Розраховані електронні енергетичні спектри кремнію за допомогою аналітичної апроксиманти повного потенціала атома у прямому просторі, яка враховує скінченність кулонової ями в околі ядра атома. Досліджена залежність розрахованих зонних енергій від єдиного параметра  $\beta$ , який визначає глибину ями. Розрахунки зонних енергій електронів зроблені з різними значеннями цього параметра. Виведений наближений критерій вибору значення  $\beta$  для різних атомів. Матриця гамільтоніана розраховувалась у змішаному базисі одночастинкових станів, що складається з функцій Блоха атомних серцевин і плоских хвиль. Якісно встановлені причини дисперсії розрахованих параметрів електронних енергетичних зон за допомогою різних псевдопотенціалів, обґрунтованих у теорії функціонала повної електронної густини.

The electronic energy band spectra of silicon have been calculated by means of analytical approximant of the total atomic potential in a direct space. A latter is represented in a form, accounting a finite limit of a Coulomb well in a vicinity of atomic nuclear. The depth of Coulomb well depends only of a unique parameter  $\beta$ . The band energies have been evaluated in a wide range of it. The approximate criteria for choice of  $\beta$  for different atoms has been derived. The Hamiltonian matrix has been calculated within the mixed basis of one-particle states, consisting of core Bloch sums and plane waves. On base of obtained results is made an assumption, concerning the reasons of considerable dispersion of calculated band energies with different pseudopotentials, derived in the density functional theory.

### 1. Вступ

Значення зонних енергій електронів у напівпровідникових кристалах, отримані різними авторами за методом функціонала локальної електронної густини (ФЛГ–LDA), показують значну

дисперсію значень [1]. Це особливо стосується результатів, отриманих розв'язанням одночасного рівняння Кона–Шема у базисі плоских хвиль з різними апріорними атомними псевдопотенціалами [3, 4]. Останні відрізняються між собою значеннями радіусів  $r_l$  ( $l = s, p, d$ ), тобто відстанями від ядра атома, на яких локальна частина псевдопотенціалу дорівнює відповідному потенціалові, що діє на електрон у стані  $l$  у точках  $r \geq r_l$ . Вибір радіусів  $r_l$  фізично необґрунтований. Кожному набору  $r_l$  відповідають певні псевдопотенціали. Зокрема, жорсткі [3] псевдопотенціали визначаються малими, м'які [4] – проміжними, а ультрам'які [5] – великими значеннями  $r_l$ . Отже, маємо відоме явище множинності псевдопотенціалів [6]. Кількісним критерієм відмінностей між жорсткими, м'якими та ультрам'якими псевдопотенціалами є різні відповідні їм глибини потенціальних ям  $W_l(r=0)$ . Можливо, це є однією з причин кількісних відмінностей параметрів електронного енергетичного спектра, який отримують на їхній основі за інших однакових умов, тобто однакових обмінно-кореляційних потенціалів, кількостей включених у базис плоских хвиль тощо.

Метою цієї роботи є дослідити чутливість зонних енергій до вибору моделі потенціалу кристала, зокрема до глибини кулонової потенціальної ями. Цю залежність ми проілюструємо безпосереднім розрахунком на основі змішаного базису [7, 8]. Одночасно це дасть змогу пояснити дисперсію значень зонних параметрів, які отримують за допомогою різних псевдопотенціалів, хоча їхня теоретична база практично спільна.

## 2. Модельний потенціал

Потенціал кристала, що діє у вузлі ґратки  $\mathbf{c}$ , є суперпозицією одовузлових доданків

$$v(\mathbf{r} - \mathbf{c}) = \sum_{\mathbf{C}} v(\mathbf{r} - \mathbf{c} - \mathbf{C}), \quad (1)$$

кожен з яких виражається сумою

$$v(\mathbf{r}) = v_n(\mathbf{r}) + v_e(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

потенціалів ядер  $v_n$ , електронів  $v_e$  та обмінно-кореляційного потенціалу  $v_{xc}$ . Розбіжний на вузлі кулонів потенціал ядра  $v_n(r) = -A/r$  замінюємо наближеним виразом

$$v_{na}(r) = -A \operatorname{erf}(\sqrt{\beta}r) / r, \quad (3)$$

зі скінченною границею у початку відліку:

$$v_{na}(0) = -2A\sqrt{\beta/\pi}. \quad (4)$$

Ми замінили кулонів потенціал  $v_n$  потенціальною ямою глибини  $v_{na}(0)$ , що залежить від заряду ядра  $A$  та параметра  $\beta$ . Потенціал  $v_{na}$  набуває кулонової форми за умови  $\operatorname{erf}(\sqrt{\beta}r) = 1$ , що з високою точністю виконується для  $r \geq 2/\sqrt{\beta}$ . Збільшуючи  $\beta$ , ми скорочуємо інтервал  $0 \leq r \leq 2/\sqrt{\beta}$ , у якому  $v_{na}$  відрізняється від кулонового. Наскільки придатний модельний потенціал

$$v(r) = v_{na}(\mathbf{r}) + v_e(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

для розрахунку електронного енергетичного спектра кристалів?

Розраховуємо закони дисперсії алмаза на основі змішаного базису одноелектронних станів, що складається з блохових локалізованих хвильових функцій і плоских хвиль, розв'язуючи блокову систему лінійних однорідних рівнянь

$$\begin{pmatrix} H_{\mathbf{k}d, \mathbf{k}'d'} - ES_{\mathbf{k}d, \mathbf{k}'d'} & H_{\mathbf{k}d, \mathbf{k}+\mathbf{G}'} - ES_{\mathbf{k}d, \mathbf{k}+\mathbf{G}'} \\ H_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}'d'} - ES_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}'d'} & H_{\mathbf{k}+\mathbf{G}, \mathbf{k}+\mathbf{G}'} - E\delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_{\mathbf{k}d, \alpha} \\ a_{\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \end{pmatrix} = 0, \quad (6)$$

у якій  $H_{\alpha\beta}$  матричні елементи гамільтоніана,  $S_{\alpha\beta}$  – матриця перекривання на змішаному базисі,  $a$  – варіаційні коефіцієнти. Для розв’язання системи рівнянь (6) потрібно отримати розрахункові формули для елементів матриць  $S$  і  $H$ . Оператор Гамільтона  $H = T + V$ , де  $T$  і  $V$  – оператори кінетичної і потенціальної енергії, відповідно. Останній ми апроксимуємо такою залежністю:

$$V(r) = \sum_{i=1}^{20} c_i e^{-p_i r^2} + e^{-\alpha r^2} \left( \frac{\text{erf}(\sqrt{\beta} r)}{r} - \frac{\text{erf}(\sqrt{\gamma} r)}{r} \right), \quad (7)$$

у якій коефіцієнти  $c_i, p_i$  визначають далекосяжну “м’яку” частину потенціала атома, а  $\alpha, \beta, \gamma$  – локалізовану в околі атомного ядра “жорстку” складову

Матричні елементи першої складової (7) виведені нами аналітично [9]. Матричні елементи другого доданка (7) ми знайшли за допомогою інтегрального представлення функції

$$\frac{\text{erf}(\sqrt{p} r)}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{p}} \exp(-t^2 r^2) dt, \quad (8)$$

подальшого інтегрування за координатами і змінною  $t$ .

Хвильові функції вибираємо у формі декартових гауссіанів [10]

$$\Phi_{nem}(\mathbf{r} - \mathbf{A}) = \sum_i c_i N_i (x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n \exp(-\alpha_i (\mathbf{r} - \mathbf{A})^2) \quad (9)$$

### 3. Матричні елементи потенціала

Матричні елементи першої складової (7) на функціях Блоха  $s$ -симетрії, центрованих у вузлах комірки  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  з координатами  $\mathbf{B}$ , розраховуємо за такими формулами:

$$\langle s\mathbf{ka} | V(\mathbf{r} - \mathbf{c} - \mathbf{C}) | s\mathbf{kb} \rangle = QGF, \quad (10)$$

де  $Q$  – структурний фактор

$$Q = \exp(-i\mathbf{ka} + i\mathbf{kb} + i\mathbf{kB}), \quad (11)$$

$G$  – функція, яка визначає спадання матричного елемента у координатному просторі

$$G = \exp(-\alpha_i \alpha_j (\mathbf{B} + \mathbf{b} - \mathbf{a})^2 / s_{ij}), \quad s_{ij} = \alpha_i + \alpha_j, \quad (12)$$

$F$  – функція, яка залежить від координат центрування хвильових функцій та потенціалів

$$F = (\pi / s_{ij})^{3/2} \text{erf}(s_{ij}^{1/2} | \mathbf{D} - \mathbf{c} - \mathbf{C} | t_{\max}) / | \mathbf{D} - \mathbf{c} - \mathbf{C} |, \quad (13)$$

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

Матричні елементи другої складової (7) на функціях Блоха  $s$  і плоских хвилях мають такий вигляд:

$$\langle s\mathbf{ka} | V(\mathbf{r} - \mathbf{c} - \mathbf{C}) | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \pi / \alpha_i \exp(t_0) \sqrt{\pi} \text{erf}((-t_2)^{1/2} t_{\max}) / (-t_2)^{1/2}, \quad (14)$$

де

$$t_0 = -1/4 * (-4i\alpha_i \mathbf{G}\mathbf{a} + (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2) / \alpha_i \quad (15)$$

$$t_2 = -1/4 * (4i\alpha_i \mathbf{G}\mathbf{a} - 4i\alpha_i \mathbf{G}\mathbf{c} + 4\alpha_i^2 (\mathbf{a} - \mathbf{c} - \mathbf{C})^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 + 4i\alpha_i \mathbf{k}(\mathbf{a} - \mathbf{c} - \mathbf{C})) / \alpha_i$$

$$t_{\max} = (\beta_j / (\alpha_i + \beta_j))^{1/2}.$$

Результати розрахунку наведені у таблиці, де подано зонні енергії електронів у точці  $\Gamma$  зони Бріллюена, розраховані з різними значеннями параметра  $\beta$ . Більшим значенням  $\beta$  відповідають більші глибини потенціальної ями. Початок відліку енергії вибраний на стелі валентної зони.

### Значення зонних енергій в Si в точці Г, залежні від $\beta$

i	$\beta$							
	$1.0 \cdot 10^4$	$5.0 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^5$	$2.5 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^6$	$2.0 \cdot 10^6$	$5.0 \cdot 10^6$	$1.0 \cdot 10^7$
	$E_i, eV$							
1	-1706,96	-1750,42	-1757,7	-1762,22	-1765,08	-1765,59	-1765,63	-1765,59
2	-127,92	-130,09	-130,56	-130,67	-131,04	-131,17	-130,99	-130,90
3	-88,21	-88,20	-88,32	-88,19	-88,43	-88,54	-88,34	-88,26
4	-11,49	-11,64	-11,68	-11,68	-11,71	-11,71	-11,71	-11,72
5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	2,90	2,89	2,89	2,91	2,89	2,88	2,88	2,88
7	4,29	3,94	3,84	3,83	3,74	3,68	3,74	3,76
8	8,02	8,02	8,03	8,00	8,05	8,05	8,03	8,01
9	8,45	8,31	8,27	8,41	8,23	8,27	8,25	8,24
10	11,72	11,69	11,68	11,77	11,69	11,70	11,69	11,67

#### 4. Обговорення отриманих результатів і висновки.

Для малих значень параметра  $\beta=10^4$ ,  $5 \cdot 10^4$  відповідні глибини кулонових ям є  $-1542,52$  та  $-3495,17$  а.о., відповідно. Хоча останні набагато перевищують значення енергії атомного рівня атома Si  $E_{1s}=-68,812$  а.о., однак не можуть забезпечити правильних значень зонних енергій електронів у всіх зонах. Сказане менше стосується лише значень енергій прямих щілин, тобто відстаней між стелею валентної зони, вибраної за початок відліку енергії електронів, та дном зони провідності, які з точністю до 0,01 eV збігаються для всіх значень параметра  $\beta$ . Значенням параметра  $\beta=10^5$ ,  $2,5 \cdot 10^5$  відповідають глибини кулонових ям  $-4958,33$  та  $-7861,44$  а.о., відповідно, і значення зонних енергій істотно наближаються до правильних. Подальше збільшення параметра до значення  $\beta=10^6$  дає кулонову яму глибини  $-15760,1$  а.о., однак і вона недостатня для отримання значень зонних енергій електронів в усіх зонах з точністю 0.01 eV, хоча рівні заселеної валентної зони є вже доволі точними. Подальше збільшення параметра до значень  $\beta=2 \cdot 10^6$ ,  $5 \cdot 10^6$  та  $10^7$  дає кулонові ями глибин  $-22303,6$  а.о.,  $-35286,6$  а.о. та  $-49918,3$  а.о., за яких зонні енергії електронів стабілізуються. Для останніх чотирьох найбільших глибин ями відношення їхніх значень до енергії рівня  $E_{1s}$  в атомі Si становлять 229, 324, 513 та 725, для яких значення енергетичних рівнів електронів є практично однаковими в усіх зонах, а подальше збільшення параметра  $\beta$  не приводить до істотної зміни розрахованих електронних енергетичних спектрів. Отже, для кремнію приблизним критерієм вибору цього параметра є умова  $v_{na}(0)/E_{1s} \geq 229$ , тоді як для алмазу вона є дещо жорсткішою, тобто  $v_{na}(0)/E_{1s} \geq 300$  [11].

Результати розрахунку зонних енергій електронів за методом змішаного базису для широкого діапазону значень глибин кулонової потенціальної ями дають змогу зробити висновок, що значна дисперсія значень енергій, отриманих з різними псевдопотенціалами, зумовлюється переважно відмінностями глибин потенціальних ям.

1. Godby R.W., Schluter M., Sham L.J. // *Phys.Rev.* 1988. B. 37. № 17. P.10159–10175.
2. Zhu X., Louie S.G. // *Phys.Rev.* 1991. B. 43. № 17. P.14142-14156.
3. Bachelet G.B., Hamann D.R., Schlüter M. // *Phys.Rev.* 1982. B. 26. №8. P.4199–4228.
4. Troullier N., Martins J.L. // *Phys.Rev.* 1991. B. 43. №3. P.1993–2006.
5. Shirley E.L., Allan D.C., Martin R.M., Joannopoulos J.D. // *Phys.Rev.* 1989. B. 40. №6. P.3652–3660.
6. Юхновский И.Р., Гурский З.А. *Квантово-статистическая теория неупорядоченных систем.* – К., 1991.
7. Syrotyuk S.V., Kynash Yu.E., Sobchuk I.S. // *Phys.Stat.Sol.(b)* 1997. 200. №1. P.129–136.
8. Сиротюк С.В., Собчук І.С., Кинаш Ю.Є. // *Вісник ДУ“Львівська політехніка”.* 2002. №459. – С.148–164.
9. Сиротюк С.В., Кинаш Ю.Є., Краєвський С.Н., Різак В.Л. // *Вісник ДУ“Львівська політехніка”.* 2002. №455. – С.196–200.
10. Huzinaga S., Klobukowski M. // *J.Mol.Structures.* 1988. 167. P.1–210.
11. Сиротюк С.В., Краєвський С.Н., Кинаш Ю.Є. // *Вісник НУ“Львівська політехніка”.* 2004. №513. – С.187–190.