

УДК 537.311.322

С.В. Сиротюк, Ю.Є. Кинаш, С.Н. Краєвський*, В.Л. Різак
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра напівпровідникової електроніки,
 * УДЛТУ, комп’ютерний центр

ПРИСКОРЕНІ АЛГОРИТМИ РОЗРАХУНКУ ЗАКОНІВ ДИСПЕРСІЇ НА ЗМІШАНОМУ БАЗИСІ В GaAs

© Сиротюк С.В., Кинаш Ю.Є., Краєвський С.Н., Різак В.Л., 2002

S.V. Syrotyuk, Yu.E. Kynash, S.N. Kraevskiy, and V.L. Rizak

THE ACCELERATED ALGORITHMS FOR DISPERSION LAWS CALCULATION WITHIN MIXED BASIS IN GaAs

© Syrotyuk S.V., Kynash Yu.E., Kraevskiy S.N., Rizak V.L., 2002

Виведені і реалізовані прискорені алгоритми розрахунку матриці гамільтоніана кристала на змішаному базисі одноелектронних станів. Доведена їхня перевага над традиційним підходом, що ґрунтується на розкладі кристалічного потенціалу в ряд Фур’є.

The accelerated algorithms for crystal Hamiltonian matrix calculation within the mixed basis of single-particle states have been derived and implemented. Their advantage over traditional approach grounded on the Fourier series development of crystal potential has been proved.

Вступ. Для пошуку електронного енергетичного спектра напівпровідникових кристалів часто використовуються базисні методи. Найпоширенішими базисними функціями є плоскі хвилі. Для розрахунку законів дисперсії ZnS необхідно оперувати базисами 140 000 плоских хвиль [1]. Доповнення плоских хвиль станами Блоха глибоких електронів складових атомів дає змогу скоротити базиси до 1 000 функцій і отримувати для зонних енергій краще узгодження з експериментом [2], ніж це дають розрахунки за методами лінійної комбінації атомних орбіталей (LCAO) [3], LMTO [4] та зберігаючи норму априорні атомні псевдопотенціали [5].

Секулярна задача про електронний спектр у змішаному базисі, що складається зі станів Блоха і плоских хвиль (БПХ) [6], має блокову структуру. Найбільше часу витрачається на розрахунок матриці кристалічного потенціалу на змішаних функціях. Тому задача пошуку оптимальних алгоритмів з огляду на час розрахунку є актуальною. Переходимо до її розв’язання.

Матриця гамільтоніана і алгоритми її розрахунку у змішаному базисі. Змішаний базис будемо зі станів Блоха серцевин атомів

$$|k\mathbf{a}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{A}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}+\mathbf{A})} \varphi_{\mathbf{t}}(\mathbf{r} - \mathbf{a} - \mathbf{A}) \quad (1)$$

та плоских хвиль

$$|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (2)$$

де \mathbf{k} – квазіхвильовий вектор з першої зони Бриллюена, $t = \{nlm\}$ – квантові числа, \mathbf{a} – координати атома в елементарній комірці, кількість яких у кристалі N , а їхні координати \mathbf{A} , \mathbf{G} – вектори оберненої ґратки, а Ω – об'єм кристала.

Невідома хвильова функція електрона в кристалі в зоні номер α розкладається за змішаними функціями в ряд

$$\Psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_t \sum_a b_{\mathbf{k}t\alpha} |\mathbf{k}t\mathbf{a}\rangle + \sum_{\mathbf{G}} b_{\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle. \quad (3)$$

Підставивши (3) у рівняння Шредінґера

$$H\Psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}\alpha} \Psi_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}), \quad (4)$$

отримаємо однорідну систему лінійних рівнянь відносно варіаційних коефіцієнтів ряду (3):

$$\begin{pmatrix} H_{\mathbf{k}t\mathbf{a},\mathbf{k}'\mathbf{a}'} - ES_{\mathbf{k}t\mathbf{a},\mathbf{k}'\mathbf{a}'} & H_{\mathbf{k}t\mathbf{a},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} - ES_{\mathbf{k}t\mathbf{a},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} \\ H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}'\mathbf{a}'} - ES_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}'\mathbf{a}'} & H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'} - E\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{\mathbf{k}t\mathbf{a},\alpha} \\ b_{\alpha}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \end{pmatrix} = 0, \quad (5)$$

у якій $E = E_{\mathbf{k}\alpha}$ – шуканий зонний спектр, а S – матриця перекривання.

Гамільтоніан кристала $H = T + V$, де T – оператор кінетичної енергії, V – потенціал, який діє на електрон у кристалі. Потенціал кристала

$$V = V_n + V_c + V_v + V_{xc} \quad (6)$$

зумовлюється атомними ядрами (V_n), електронами серцевини (core, V_c), валентними електронами (V_v) та обмінно-кореляційною взаємодією (V_{xc}).

Ми розглядаємо кристал GaAs. Зрозуміло, що всі складові потенціалу кристала (6) формуються ядрами та електронами Ga і As.

Переходимо до розрахунку матричних елементів системи рівнянь (5). Найбільш складними і тривалими в часі є розрахунки матриць

$$\langle \mathbf{k}t\mathbf{a} | V | \mathbf{k}'\mathbf{a}' \rangle \text{ і } \langle \mathbf{k}t\mathbf{a} | V | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle. \quad (7)$$

Розглянемо першу з них.

Базисні функції Блоха виражаємо через декартові гауссіани

$$|\mathbf{k}t\mathbf{a}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{A}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a} + \mathbf{A})} \sum_i c_i N_i (x - a_x - A_x)^l (y - a_y - A_y)^m (z - a_z - A_z)^n e^{-\alpha_i(\mathbf{r} - \mathbf{a} - \mathbf{A})^2}, \quad (8)$$

де α_i , c_i – параметри хартрі-фоківських хвильових функцій [7].

Для прискорення розрахунків матриць (7) застосовуємо метод Евальда [8], згідно з яким зображуємо кулонівський потенціал ядра з координатами \mathbf{c} в комірці так:

$$V_n(\mathbf{r} - \mathbf{c}) = -Z \left[\sum_{\mathbf{C}} \frac{\text{erfc}(\sqrt{\lambda}|\mathbf{r} - \mathbf{c} - \mathbf{C}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{c} - \mathbf{C}|} + \frac{4\pi}{\Omega_c} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{\exp(-q^2/4\lambda + i\mathbf{q}\mathbf{r} - i\mathbf{q}\mathbf{c})}{q^2} - \frac{\pi}{\Omega_c \lambda} \right]. \quad (9)$$

де підсумовування провадиться за координатами \mathbf{C} атомів та за векторами оберненої ґратки \mathbf{q} . Параметр λ вибираємо так, щоб час розрахунку сум у (9) був якомога меншим. Ефективний потенціал електрон-ядерної взаємодії (9) не залежить від λ , оскільки його перша похідна за цією змінною дорівнює нулю.

Після аналітичного інтегрування за змінною \mathbf{r} отримуємо розрахункову формулу матричного елемента з номерами i та j на p_x -гауссіанах:

$$\langle \mathbf{k}p_x \mathbf{a} | V_n^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{c}) | \mathbf{k}p_x \mathbf{a} \rangle = \frac{\sqrt{\pi}}{8f^{5/2}} (3m_4 + 2m_2f + 4m_0f^2) (\text{erf}(\sqrt{f}) - \text{erf}(\sqrt{f}t)) - \frac{2m_4f + 3m_4 + 2m_2f}{4f^2} e^{-f} + \frac{3m_4t + 2m_2ft + 3m_4ft^3}{4f^2} e^{-ft^2}, \quad (10.1)$$

тут $f = s_{ij}(\mathbf{a} - \mathbf{c} - \mathbf{C})^2$, $s_{ij} = \alpha_i + \alpha_j$, $t = (\lambda / (\lambda + s_{ij}))^{1/2}$, $m_0 = -\pi / s_{ij}^2$, $m_2 = -m_0$, $m_4 = -2\pi(a_x - c_x - C_x)^2 / s_{ij}$;

$$\langle \mathbf{k}p_x \mathbf{a} | V_n^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{c}) | \mathbf{k}p_x \mathbf{a} \rangle = - \frac{\pi^{5/2} e^{-q^2/4\lambda} e^{-q^2/4s_{ij}} e^{-iqc} e^{iqa}}{\Omega_c q^2 s_{ij}^{7/2}} (q_x^2 - 2s_{ij}); \quad (10.2)$$

$$\langle \mathbf{k}p_x \mathbf{a} | V_n^{(3)}(\mathbf{r} - \mathbf{c}) | \mathbf{k}p_x \mathbf{a} \rangle = \frac{\pi^{5/2}}{2\Omega_c \lambda s_{ij}^{5/2}}. \quad (10.3)$$

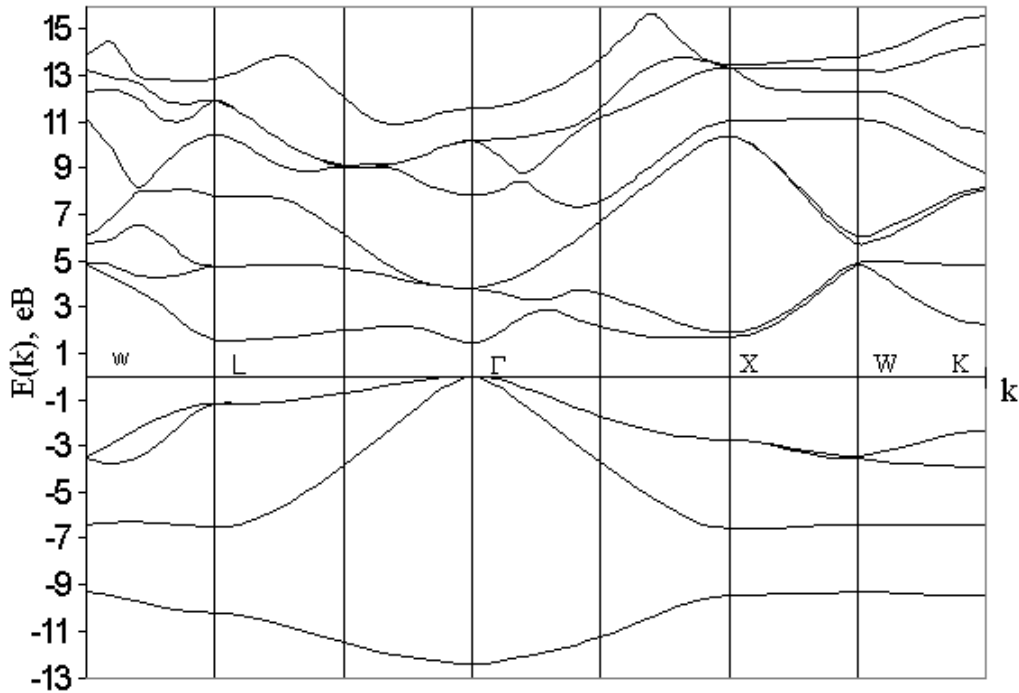
Повна розрахункова формула отримується підсумовуванням всіх доданків (10.1)–(10.3) за індексами i, j , крім того, у першому доданку (10.1) за координатами елементарних комірок \mathbf{C} , а в другому доданку (10.2) – за векторами \mathbf{q} .

З формули (10.1) бачимо, що її перший доданок швидко збігається у прямому просторі, а другий (10.2) – в оберненому. Збільшуючи значення параметра λ , ми досягаємо прискорення збіжності у першому доданку (10.1) і сповільнюємо її у другому доданку (10.2).

Формули для матричного елемента на s -станах були виведені в роботі [8]. Ми ж отримали матричні елементи всіх складових кристалічного потенціала (6) на p - і d -станах Блоха у кристалі GaAs. Автори [8] для матричних елементів на p -станах користувались наближеними виразами, аналогічними до отриманих на основі s -функцій.

Ми знайшли аналітичні алгоритми розрахунку матриць потенціала (7) на всіх базисних станах: хвильових функціях електронів серцевини Ga і As та плоских хвилях. Після повного розрахунку коефіцієнтів системи рівнянь (5) ми виконали найважливіший тест виведених алгоритмів розрахунку матричних елементів і виявили, що отримані закони дисперсії не залежать від параметра λ . Випробування системи (5) на цей тест було зроблене у широкому діапазоні значень λ .

На рисунку наведені закони дисперсії електронів у GaAs за напрямками високої симетрії першої зони Бриллюена. Якісний хід кривих подібний до отриманих іншими авторами, однак значення щілин в точках високої симетрії краще узгоджуються з експериментом, ніж розраховані за методами LCAO [3], LMTO [4] та атомних апіорних псевдопотенціалів [5].



Електронний енергетичний спектр CaAs

Обговорення результатів. Виведені алгоритми розрахунку матричних елементів кулонівських потенціалів ядра і електронів є більш швидкими, порівняно з традиційними [9], де потенціал кристала розкладається в ряд Фур'є

$$V_n(\mathbf{r} - \mathbf{c}) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi}{\Omega_c q^2} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{c}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}, \quad (11)$$

а його матричний елемент, аналогічний до (10.1)–(10.3), має вигляд

$$\langle \mathbf{k}\mathbf{s}\mathbf{a} | V_n(\mathbf{r} - \mathbf{c}) | \mathbf{k}\mathbf{s}\mathbf{a} \rangle = \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi}{\Omega_c q^2} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{c}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{a}} \left(\frac{\pi}{s_{ij}} \right)^{3/2} e^{-\frac{q^2}{4s_{ij}}}. \quad (12)$$

Формула (12) є точною, однак має суттєвий недолік порівняно з (10.1)–(10.2). Справді, для s- і p-станів хартрі-фоківські параметри α_i такі, що $10^{-2} \leq s_{ij} \leq 10^7$ [7] для Ga і As. Тому збіжність суми в (12) має досягатись завдяки експоненті, чисельник якої q^2 повинен принаймні на порядок бути більшим від знаменника $4s_{ij}$. Безпосередні розрахунки показали, що збіжність виразів типу (12) не досягається навіть за кількостей векторів \mathbf{q} понад $2 \cdot 10^6$.

Алгоритми (10.1)–(10.3) мають другі доданки, аналогічні до (12), однак проблема великих s_{ij} розв'язується за допомогою множника $e^{-\frac{q^2}{4\lambda}}$, і збіжність суми за векторами \mathbf{q} в них досягається для кількох сотень доданків. Великі значення s_{ij} не вилучаються з ґраткових сум. Ними “опікуються” доданки з функціями erf у формулі (10.1). За великих s_{ij} перший доданок у чисельнику (10.1) збігається вже на першій сфері \mathbf{C} , тоді як другий потребує кількох сфер \mathbf{C} .

Висновки. З метою прискорення розрахунків електронних енергетичних спектрів кристалів виведені і реалізовані алгоритми отримання матриці гамільтоніана, які характеризуються більш швидкою збіжністю завдяки поєднанню методик підсумовування у прямому та оберненому просторі. Матричні елементи кристалічного потенціалу для його кулонівських внесків розраховуються за допомогою техніки Евальда, що дозволяє скоротити цикли підсумовувань в оберненому просторі на кілька порядків.

1. Troullier N., Martins J.L. // *Phys. Rev.* – 1991. – **B 43**, № 3. – P. 1993–2006.
2. Сиротюк С.В., Кинаш Ю.Є., Краєвський С.Н. // *Вісн. ДУ “Львівська політехніка”*. – 2000. – № 397. – С. 126–130.
3. Jansen R.W., Sankey O.F. // *Phys. Rev.* – 1987. – **B 36**, № 12. – P. 6520–6531.
4. Agraval B.K., Yadav P.S., Kumar S., and Agraval S. // *Phys. Rev.* – 1995. – **B 52**, № 7. – P. 4896–4903.
5. Saito M., Sugino O., Oshiyama A. // *Phys. Rev.* – 1992. – **B 46**, № 4. – P. 2606–2609.
6. Syrotyuk S.V., Kynash Yu.E., Sobchuk I.S. // *Phys. Stat. Sol.* – 1997. – (b)**200**, № 1. – P. 129–136.
7. Huzinaga S., Klobukowski M. // *J. Mol. Structures.* – 1988. – **167**. – P. 1–210.
8. Shukla A., Dolg M., Fulde P., Stoll H. // *Phys. Rev.* – 1998. – **B 57**, № 3. – P. 1471–1483.
9. Brener N.E., Fry L.J. // *Phys. Rev.* – 1978. – **B 17**, № 2. – P. 506–512.