



УДК 538.915

С. О. Ким, Г. Ф. Глинский

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Расчет зонной структуры силицена методом полуэмпирического псевдопотенциала

Предлагается новый метод расчета зонной структуры силицена в рамках теории функционала плотности с использованием модельного псевдопотенциала с небольшим числом подгоночных параметров. В основе предлагаемого подхода лежит самосогласованное решение уравнения Кона–Шэма, в котором истинный потенциал, создаваемый ядрами и всеми электронами, заменен эффективным потенциалом, действующим только на валентные электроны. В качестве начального приближения этого потенциала предлагается использовать псевдопотенциал объемного кремния, наилучшим образом определяющий его зонную структуру. Рассчитан закон дисперсии электронов в наиболее симметричных направлениях зоны Бриллюэна силицена. Показано, что определенная в рамках данного подхода зонная структура этого материала находится в качественном согласии с результатами, полученными с использованием первопринципных методов, а также методов сильной связи и kp -теории возмущений. В частности, продемонстрировано наличие линейного закона дисперсии носителей зарядов вблизи точек K и K' , расположенных на границе зоны Бриллюэна.

Силицен, зонная структура, функционал плотности, псевдопотенциал

Силицен представляет собой аллотропную модификацию кремния. Подобно графену, он обладает кристаллической решеткой типа пчелиных сот, но в отличие от него атомы двух подрешеток этого материала располагаются в разных плоскостях, сдвинутых относительно друг друга на расстояние $\Delta Z \approx 0.52 \text{ \AA}$ (рис. 1, $a = 3.82 \text{ \AA}$ – период решетки силицена) [1]. Это обстоятельство приводит к возникновению ряда особенностей в зонной структуре силицена, в частности отсутствию щели и появлению в электронном спектре этого материала дираковских конусов в точках K и K' зоны Бриллюэна [2]. Однако при учете спина и спин-орбитального взаимодействия, а также при наличии внешнего электрического поля, приложенного в направлении, перпендикулярном плоскости слоев, в этом материале возникает запрещенная зона. С практической точки зрения силицен представляет особый интерес ввиду его естественной совместимости с существующими кремниевыми технологиями.

Первые расчеты зонной структуры силицена были выполнены с использованием первопринципных подходов [3], [4]. Однако более практич-

ными являются полуэмпирические методы расчета, например метод сильной связи [1], [5], [6] или kp -метод [7], [8], так как они позволяют согласовать результаты расчета с имеющимися экспериментальными данными.

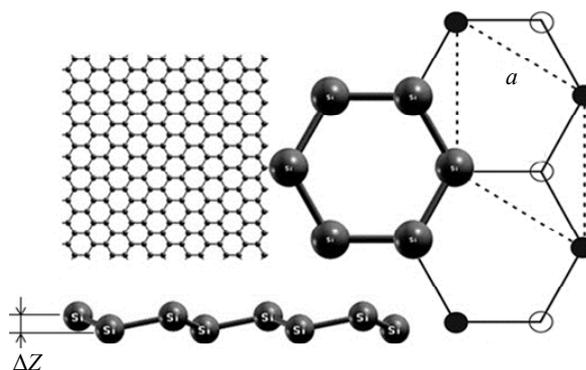


Рис. 1

В данной статье для расчета электронного спектра силицена предлагается использовать новый полуэмпирический метод, основанный на решении самосогласованных уравнений Кона–Шэма, в которых произведена замена кулоновского потенциала, обусловленного ядрами и локали-

зованными на них электронами, эффективным потенциалом, действующим только на валентные электроны кремния. Такой потенциал содержит эмпирические параметры, которые можно варьировать с целью обеспечения согласования результатов расчета с экспериментальными данными [9].

Уравнение Кона–Шэма. В основе данной статьи лежит решение одночастичного уравнения Кона–Шэма, которое в атомных единицах Ридберга можно представить в следующем виде [10]:

$$(-\nabla^2 + v_{\text{ef}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i)\varphi_i(\mathbf{r}) = 0. \quad (1)$$

Здесь $\varphi_i(\mathbf{r})$ и ε_i – одночастичная волновая функция и энергия электрона; \mathbf{r} – радиус-вектор электрона;

$$v_{\text{ef}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

– эффективный кристаллический потенциал, где $v(\mathbf{r})$ – потенциал, создаваемый отдельными атомами кристаллической решетки, второй член в правой части представляет собой поправку Хартри;

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = -2\beta \left(\frac{3}{\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{\frac{1}{3}}$$

– обменно-корреляционный потенциал, который был выбран в приближении Слэттера [11].

Поправка Хартри и обменно-корреляционный потенциал являются функционалами электронной плотности:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3)$$

В (3) суммирование идет по всем занятым электронами состояниям, при этом индекс суммирования нумерует как пространственные, так и спиновые квантовые числа. Так как эффективный потенциал (2) зависит от электронной плотности $n(\mathbf{r})$ (3), определяемой волновыми функциями $\varphi_i(\mathbf{r})$, то уравнение Кона–Шэма (1) является нелинейным и должно решаться самосогласованно.

Псевдопотенциал. Периодический кристаллический потенциал $v(\mathbf{r})$ является суммой локальных атомных потенциалов $V(\mathbf{r})$:

$$v(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \sum_n V(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha} - \mathbf{a}_n),$$

где $\boldsymbol{\tau}_{\alpha}$ – базисные векторы; \mathbf{a}_n – векторы решетки Браве. В отличие от всех предшествующих работ, в настоящей статье в качестве локального потенциала был использован псевдопотенциал атома объемного кремния, который был выбран в виде модельного потенциала Аппельбаума–Хаманна [9]:

$$V(\mathbf{r}) = V_c(\mathbf{r}) - \int \frac{2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (4)$$

где

$$\rho(\mathbf{r}) = 4 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2}, \quad (5)$$

$$V_c(\mathbf{r}) = 2(h_1 + h_2 r^2) e^{-\alpha r^2}. \quad (6)$$

В (5), (6) постоянные $h_1 = 3.042$, $h_2 = -1.372$, $\alpha = 0.6102$ являются подгоночными параметрами, обеспечивающими для зонной структуры объемного кремния наилучшее согласие с имеющимися экспериментальными данными [9]. Данный подход позволил исключить из рассмотрения глубокие электронные состояния атомов кремния, которые практически не оказывают влияния на физические свойства силицена.

Прямая и обратная решетки. Силицен обладает трансляционной симметрией лишь в двух направлениях x и y . Однако при решении задачи в базисе плоских волн удобно рассмотреть искусственную структуру, обладающую трансляционной симметрией во всех трех направлениях. При этом период решетки вдоль третьего направления z выбирается достаточно большим, для того чтобы исключить эффекты туннелирования электронов в соседние слои. Если в качестве единицы измерения длины выбрать постоянную решетки силицена $a = 3.82 \text{ \AA}$ [1], то примитивные векторы его решетки Браве можно представить как

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right), \quad \mathbf{a}_2 = (1, 0, 0), \quad \mathbf{a}_3 = \left(0, 0, \frac{D}{a} \right),$$

где D – расстояние между слоями (в расчете было принято $D = 10 \text{ \AA}$).

В процессе расчета электронной плотности $n(\mathbf{r})$ возникает необходимость интегрирования периодических функций, зависящих от волнового вектора \mathbf{k} , по всей зоне Бриллюэна или по ее части. Для оптимизации вычислений, интегрирование по \mathbf{k} было заменено суммированием по конечной сетке специально отобранных точек. Эти точки выбирались следующим образом [12]:

$$k_{p,r,s} = u_p \mathbf{b}_1 + u_r \mathbf{b}_2 + u_s \mathbf{b}_3, \\ u_r = \frac{2r - q_i - 1}{2q_i}, \quad r = 1, 2, \dots, q_i,$$

где \mathbf{b}_i – векторы обратной решетки; q_i – число точек в направлении вектора \mathbf{b}_i . Из соображений симметрии число необходимых точек можно уменьшить, определив весовые множители ω_i , учитывающие их кратность. В этом случае окончательные выражения для электронной плотности $n(\mathbf{r})$ и ее фурье-образа $n(\mathbf{b})$ принимают, соответственно, вид

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mu,i} \omega_i |\varphi_{i,\mu}(\mathbf{r})|^2, \\ n(\mathbf{b}) = \sum_{\mu,i} \sum_{\mathbf{b}'} \omega_i \varphi_{i,\mu}(\mathbf{b} - \mathbf{b}') \varphi_{i,\mu}(\mathbf{b}').$$

Здесь μ нумерует зоны, заполненные валентными электронами.

Базис плоских волн. В представлении плоских волн гамильтониан электрона в (1) принимает вид

$$H_{\mathbf{b}\mathbf{b}'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = [(\mathbf{b} + \mathbf{k})^2 \delta_{\mathbf{b}\mathbf{b}'} + v_{\text{ef}}(\mathbf{b} - \mathbf{b}')] \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (7)$$

где $v_{\text{ef}}(\mathbf{b} - \mathbf{b}') = \frac{1}{\Omega} \int v_{\text{ef}}(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{b} - \mathbf{b}')\mathbf{r}} d\mathbf{r}$ – фурье-образ эффективного кристаллического потенциала; Ω – объем элементарной ячейки кристалла. Согласно (2) фурье-образ потенциала может быть представлен в виде суммы трех слагаемых:

$$v_{\text{ef}}(\mathbf{b} - \mathbf{b}') = v(\mathbf{b} - \mathbf{b}') + v_H(\mathbf{b} - \mathbf{b}') + v_{xc}(\mathbf{b} - \mathbf{b}').$$

С учетом сферической симметрии локального потенциала $V(\mathbf{r})$ (4) можно показать, что

$$v(\mathbf{b}) = \frac{1}{\Omega} \int v(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{b}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = V(\mathbf{b}) \cos(\mathbf{b}\boldsymbol{\tau}),$$

где $\boldsymbol{\tau}_1 = \boldsymbol{\tau}$ и $\boldsymbol{\tau}_2 = -\boldsymbol{\tau}$. Непосредственное вычисление с учетом (5) и (6) приводит к следующему аналитическому выражению для фурье-образа локального потенциала:

$$V(\mathbf{b}) = -\frac{8\pi}{\Omega \mathbf{b}^2} \exp\left(-\frac{\mathbf{b}^2}{4\alpha}\right) + \frac{2}{\Omega} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} \times \\ \times \left[h_1 + \frac{h_2}{\alpha} \left(\frac{3}{2} - \frac{\mathbf{b}^2}{4\alpha}\right) \right] \exp\left(-\frac{\mathbf{b}^2}{4\alpha}\right).$$

Из этого выражения следует, что при $\mathbf{b}^2 = 0$ возникает неопределенность, однако она компенсируется соответствующим фурье-образом поправки Хартри:

$$v_H(\mathbf{b}) = 8\pi \frac{n(\mathbf{b})}{\mathbf{b}^2}.$$

Действительно, осуществляя предельный переход, будем иметь:

$$\lim_{\mathbf{b}^2 \rightarrow 0} (v_H(\mathbf{b}) + V(\mathbf{b})) = \frac{8\pi}{\Omega \alpha} + \frac{2}{\Omega} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} \left(h_1 + \frac{h_2}{\alpha} \frac{3}{2} \right).$$

Фурье-образ обменно-корреляционного потенциала определялся численно. Число используемых в расчете плоских волн определялось ограничением максимальной кинетической энергии электрона:

$$\frac{\hbar^2 (\mathbf{b} + \mathbf{k})^2}{2m} \leq 24Ry.$$

В результате решение задачи на каждом шаге итерации сводилось к поиску собственных чисел и собственных столбцов матрицы гамильтониана (7), размерность которой не превышала 2000×2000 .

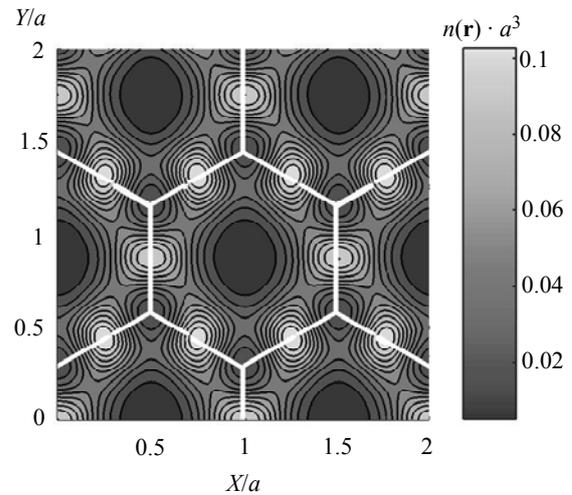


Рис. 2

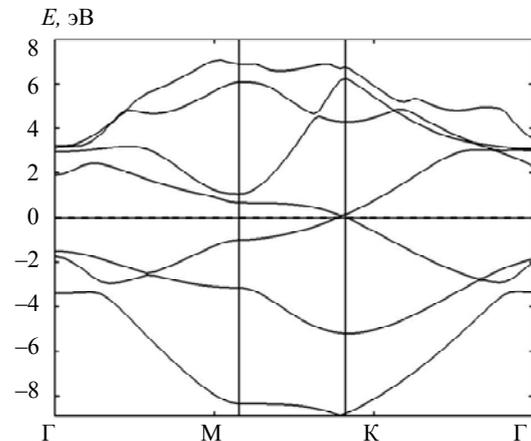


Рис. 3

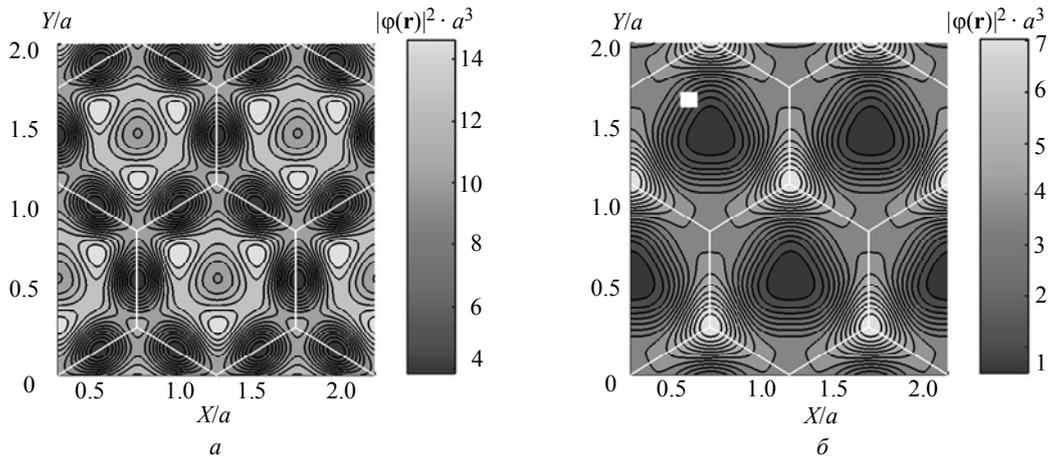


Рис. 4

Результаты расчета. Собственные волновые функции и энергетический спектр электрона определялись самосогласованно с использованием алгоритма CDHIS [13]. На рис. 2 представлена контурная диаграмма распределения результирующей электронной плотности $n(\mathbf{r})$ в плоскости, проходящей через середину между двумя подрешетками силицена. За единицу измерения длины выбран период решетки силицена a .

В соответствии с полученным распределением электронной плотности была рассчитана зонная структура силицена в направлениях Γ -М-К- Γ зоны Бриллюэна (рис. 3). Здесь за нулевой уровень энергии принята энергия уровня Ферми. Как следует из представленных на рисунке данных, валентная зона и зона проводимости смыкаются в точках K и K' зоны Бриллюэна. Закон дисперсии вблизи этих точек является линейным. Полученные данные находятся в хорошем согласии с результатами расчетов из первых принципов [3], [4], а также

с использованием методов сильной связи [1], [5], [6] и kp -теории возмущений [7], [8].

На рис. 4 приведены распределения электронной плотности $|\phi_i(\mathbf{r})|^2$ в плоскости, одной из подрешеток силицена, для состояний в точке K зоны проводимости (рис. 4, а) и в валентной зоне (рис. 4, б).

Таким образом, предложенный в статье метод расчета зонной структуры силицена с использованием полуэмпирического псевдопотенциала объемного кремния позволил получить данные, которые находятся в хорошем согласии с литературными данными. Преимуществом развитого авторами подхода является то, что для предсказания свойств силицена необходима лишь информация о псевдопотенциале объемного кремния, определяющем наилучшим образом его зонную структуру.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ (проектная часть, 16.1750.2017/4.6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Physical Properties of Silicene / L. C. Lew Yan Voon et al. // Springer Series in Materials Science. 2016. Vol. 35. P. 3–33.
2. Guzmán-Verri G. G., Lew Yan Voon L. C. Electronic structure of silicon-based nanostructures // Phys. Rev. 2007. Vol. 76, № 7. P. 075131.
3. Hydrogen compounds of group-IV nanosheets / L. C. Lew Yan Voon et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. Vol. 97. P. 163114.
4. Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium / Changirov et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 236804.
5. Герт А. В., Нестоклон М. О., Яссиевич И. Н. Эффективный гамильтониан силицена в присутствии электрического и магнитного полей // ЖЭТФ. 2016. Вып. 150. С. 976–984.
6. Liu C. C., Feng W., Yao Y. Quantum Spin Hall Effect in Silicene and Two-Dimensional Germanium // Phys. Rev. Lett. 2011. Vol. 107. P. 076802.
7. Geissler F., Budich J. C., Trauzettel B. Group theoretical and topological analysis of the quantum spin Hall effect in silicene // Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 15, № 8. P. 085030.
8. Effective Hamiltonians for phosphorene and silicene / L. C. Lew Yan Voon et al. // New J. Phys. 2015. Vol. 17, № 2. P. 025004.
9. Appelbaum J. A., Hamann D. R. Self-Consistent Pseudopotential for Si // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 8, № 4. P. 1777–1780.
10. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. P. A1133.

11. Slater J. C., Johnson K. H. Self-Consistent-Field X α Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 844.

12. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13, № 12. P. 5188–5192.

13. Pulay P. Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration // Chem. Phys. Lett. 1980. Vol. 73, № 2. P. 393–398.

S. O. Kim, G. F. Glinskii
Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

SILICENE BAND STRUCTURE CALCULATIONS USING SEMI-EMPIRICAL PSEUDOPOTENTIAL METHOD

A new method for calculating the electronic band structure of silicene in terms of the density functional theory using a model pseudopotential with a small number of adjustable parameters is proposed. The approach is based on the self-consistent solution of the Kohn-Sham equation, in which the true potential created by nuclei and all electrons is replaced by an effective potential acting on valence electrons only. As an initial approximation for this potential, it is proposed to use the pseudopotential of bulk silicon, which best determines its band structure. The dispersion of electrons in the most symmetrical directions of the Brillouin zone of silicene has been calculated. It is shown that the band structure of this material determined in the framework of this approach is in qualitative agreement with the results obtained using first-principles methods, as well as tight binding method and kp -perturbation theory. In particular, the presence of a linear dispersion for charge carriers near K and K' points located at the boundary of the Brillouin zone is demonstrated.

Silicene, band structure, density functional, pseudopotential

УДК 623.4

Е. Ю. Михтеева

Российский государственный гидрометеорологический университет

С. Ш. Михтеев

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Средний порядок в многокомпонентных стеклах

Результаты обработки фотографий сколов поверхностей многокомпонентных стекол, сделанных на атомном силовом микроскопе, подтвердили предположение, что размеры частиц, включая размеры пространственных неоднородностей, которые присутствуют в стекле, составляют порядка 50...200 Å, что вполне вписывается в общую модель стеклообразования во фтороцирконатных системах. Установлено, что размеры кристаллитов ($\approx 20...170$ Å) зависят от скорости охлаждения расплава, выявлена зависимость размеров неоднородностей от скорости охлаждения расплава фтороцирконатных стекол, а высокие скорости охлаждения позволяют получить стекла с кластерами меньших размеров. Размеры неоднородностей в кварцевом стекле имеют более узкий размерный диапазон. Размеры частиц, составляющих структуру стекла, должны быть такими, чтобы число молекул стеклообразующего соединения, находящихся на поверхности частиц, было соизмеримым с числом молекул стабилизаторов, т. е. концентрация поверхностных молекул должна составлять несколько процентов от их общего числа, тогда диаметры частиц могут превышать 100 Å.

Фторцирконатные стекла, атомная силовая микроскопия, строение стекла, средний порядок стекла, многокомпонентные стекла, дифракционная картина Фраунгофера

Основными материалами для оптико-электронных систем являются германий, синтетический сапфир, плавленный кварц. Данные материалы не-

технологичны при создании оптических элементов и, как следствие, обладают высокой стоимостью и невысоким коэффициентом пропускания в инфра-