PRACE NAUKOWE Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie
Seria: FIZYKA z. III, 2000

**P. SMOK**
*Instytu Fizyki Wyższej Szkoły Pedagogicznej*
*Al. Armii Krajowej 13/15, PL-42201 Częstochowa, Poland*

# Wpływ parametrów pseudopotencjału na szerokość przerwy energetycznej kryształów $CsLiB_6O_{10}$

## Wstęp

Poznanie struktury elektronowej układów fizycznych pozwala na opisanie ich własności fizycznych oraz zrozumienie zjawisk w nich zachodzących, jednak obliczenie pełnej struktury pasmowej wymaga przeprowadzenia złożonych obliczeń, uwzględniających wiele parametrów fizycznych. Dlatego też, aby uniknąć długich i pracochłonnych obliczeń stosuje się metody przybliżone, w których pewnych wielkości nie oblicza się, lecz przyjmuje się je jako znane. Wielkości te zwane parametrami metody mogą mieć znaczący wpływ na jakość obliczeń, mogą w sposób idealny opisać dany układ fizyczny lub spowodować, że otrzymane wyniki będą odbiegać od danych doświadczalnych. Dobrym przykładem metody w której pojawiają się parametry jest metoda pseudopotencjału.

## Główne założenia teorii pseudopotencjału

1. Problem wieloektronowy zastępujemy problemem samouzgodnionego pola w którym efekty oddziaływań pomiędzy elektronami włączone są do postaci samouzgodnionego pola potencjału, zawierającego samouzgodnione pole oddziaływań wymiany.
2. Stany elektronowe atomu dzielimy na stany elektronów rdzenia i stany elektronów walencyjnych.
3. Zakładamy, że funkcje falowe elektronów rdzenia są takie same jak w atomie swobodnym.
4. Funkcje falowe elektronów poza obszarem rdzenia możemy z dobrym skutkiem przybliżyć falami płaskimi oraz oczekujemy, że są one funkcjami gładkimi.
5. Na elektrony znajdujące się poza rdzeniem oddziaływuje potencjał jonu dodatniego, ekranowany przez elektrostatyczne oddziaływanie elektronów rdzenia .

6. Rzeczywisty potencjał zastępujemy pewną efektywną energią wypadkową w wyniku czego, poza rdzeniem atomowym dostajemy takie same funkcje falowe.

## Konstrukcja pseudopotencjału

Poszukujemy funkcji falowej(w postaci fali plaskiej), która będzie nam odtwarzać funkcje falowe elektronów przewodnictwa i jednocześnie będzie ortogonalna do funkcji falowych elektronów rdzenia (Harrison [3] str. 104) .

$$\chi_k = |\vec{k}\rangle - \sum_{t,j} |t,j\rangle\langle t,j|\vec{k}\rangle \tag{1}$$

gdzie:

$|\vec{k}\rangle$ — jest falą plaską opisaną wektorem falowym $\vec{k}$ ,

$|t, j\rangle$ — funkcja falowa elektronu rdzenia o numerze $t$ znajdującego się w pobliżu rdzenia o indeksie $j$.

Funkcja te są ortogonalne do funkcji falowych elektronów rdzenia jednak nie są ortogonalne między sobą. Prawdziwą funkcję falową opisującą elektron przewodnictwa możemy zapisać w prostszej postaci jako:

$$\chi_k = (1-P)\sum_k a_k |\vec{k}\rangle \tag{2}$$

gdzie $P$ jest operatorem rzutowym, zdefiniowanym w postaci:

$$P = \sum_{t,j} |t,j\rangle\langle t,j| \tag{3}$$

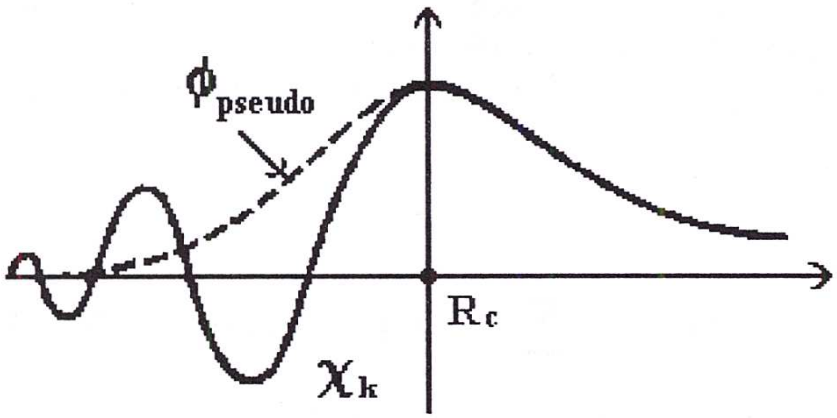
Jeżeli teraz w równaniu ( 2) podstawimy

$$\varphi = \sum_k a_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle \tag{4}$$

to funkcję falową elektronu przewodnictwa możemy zapisać w postaci

$$\chi_k = (1-P)\varphi \tag{5}$$

gdzie $\varphi$ w postaci ( 4 ) jest pseudofunkcją falową.




**Rys. 1.** Rzeczywista część pseudofunkcji falowej odtwarza funkcję falową elektronów przewodnictwa poza obszarem rdzenia atomowego

Podstawiając funkcję (1) do równania Schrödingera otrzymujemy [3] (w równaniach tych przyjęto układ jednostek w którym $\hbar = 1, m = 1, e = 1$):

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\chi_k(\vec{r}) = E\chi_k(\vec{r})$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r})\right](1-P)\varphi(\vec{r}) = E(1-P)\varphi(\vec{r})$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) - \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r})\right)P + EP\right]\varphi = E\varphi$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + W\right]\varphi = E\varphi$$

Przy czym funkcja *W(E)* definiuje pseudopotencjał zapisany w postaci:

$$W(E) = V(\vec{r}) - \left(-\frac{1}{2} + V(\vec{r})\right)\sum_{t,j}|t,j\rangle\langle t,j| + E\sum_{t,j}|t,j\rangle\langle t,j| =$$
$$= V(\vec{r}) + \sum_{t,j}(E - E_{t,j})|t,j\rangle\langle t,j|$$

przy czym dla funkcji $|t,j\rangle$ spełnione jest równanie

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]|t,j\rangle = E_{t,j}|t,j\rangle$$

opisujące stany energetyczne elektronów rdzenia atomowego.

Występujący tutaj pseudopotencjał ma następujące własności:
— $W$ – jest nielokalnym pseudopotencjałem (zależnym od liczby kwantowej $l$ );
— $W$ – zależy od E, którą właśnie obliczamy ;
— Funkcje falowe są płaskie i dlatego zakładamy że pseudopotencjał jest słaby.

Oprócz tego musimy zauważyć, że:

— $E - E_{t,j} \geq 0$
— wartości własne dla $\sum_{t,j} |t,j\rangle\langle j,t|$ są równe 0 lub 1 dlatego też $\sum_{t,j} (E - E_{t,j})|t,j\rangle\langle t,j|$ jest wielkością dodatnią, z drugiej strony $V(\vec{r})$ jest ujemne. Oczekujemy, że te dwa człony będą się wzajemnie się znosić.
— funkcja $\varphi$ jest niejednoznacznie określona, co za tym idzie zależność od W a tym samym od E jest mało istotna.

## Przykładowy lokalny pseudopotencjał

Otrzymany powyżej pseudopotencjał jest przeważnie nielokalny i niehermitowski, dlatego też zastępujemy go pseudopotencjałem w prostszej postaci, który jest hermitowski i przy okazji lokalnym. Najprostsze przybliżemie otrzymamy wychodząc z modelu pustych rdzeni, dla którego potencjał zdefiniowany jest jako:

$$V(r) = \begin{cases} 0 & dla \quad r < R_c \\ -\dfrac{Z_v}{r} & dla \quad r \geq R_c \end{cases} \tag{6}$$

gdzie $R_c$ jest promieniem rdzenia atomowego.

Potencjał zapisany w takiej postaci ma oczywiście symetrię sferyczną, zależy jedynie od $R$, oraz jest niezależny od $l$. Obliczając elementy macierzowe potencjału otrzymamy [5]:

$$\left\langle \vec{k} + \vec{g} \middle| V(r) \middle| \vec{k} \right\rangle = -\frac{4\pi Z_v}{q^2 \Omega} \cos(qR_c) \tag{7}$$

gdzie:

$\vec{k}$ — wektor falowy opisujący falę płaską,
$\vec{g}$ — wektor sieci odwrotnej,
$q$ — jest długością wektora $\vec{g}$ ,
$\Omega$ — objętością przypadającą na jeden atom,

Aby uwzględnić ekranowanie potencjał $V(q)$ musimy podzielić przez względną przenikalność elektryczną $\varepsilon(q)$ gazu elektronowego. Ostatecznie więc otrzymujemy [5]:

$$V(q) = -\frac{4\pi Z_v}{q^2 \varepsilon(q)\Omega}\cos(qR_c) \tag{8}$$

Potencjał ten jest zależny jedynie od wektora sieci odwrotnej oraz od parametru $R_c$, parametr ten określa punkt, w którym potencjał przyjmuje wartość równą zero $V(q_0) = 0$. Aby pozbyć się nieciągłości dla q = 0 przyjmujemy, że $\lim_{q\to 0} V(q) = -\frac{2}{3}E_F$. Aby tego dowieść potencjał zapiszemy w postaci rozwinięcia względem fal płaskich:

$$V(q) = \frac{1}{\Omega\varepsilon(q)}\int V(\vec{r})\exp(-i\vec{g}\vec{r})d\vec{r} \tag{9}$$

w przypadku gdy $q \to 0$ otrzymujemy:

$$V(q \to 0) = -\frac{4\pi Z_v}{\Omega\varepsilon(q)q^2} \tag{10}$$

uwzględniając funkcję dielektryczną w postaci:

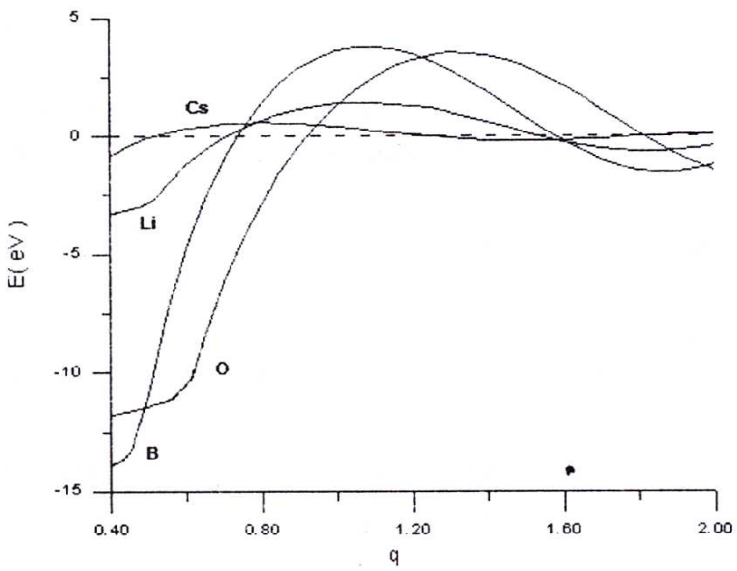
$$\varepsilon(q) = 1 - \frac{8\pi}{\Omega e^2}\left[1 - \frac{0.5q^2}{q^2 + k_F^2 + k_F^2}\right]\left\{-\frac{1}{2}Z_V\left(\frac{2}{3}E_F\right)^{-1}\left[\frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8qk_F}\ln\left|\frac{2k_F + q}{2k_F - q}\right|\right]\right\} \tag{11}$$

gdzie:

$k_F$ — pęd Fermiego odpowiadający energii $E_F$

$k_S$ — parametr ekranowania powiązany z pędem fermiego $k_S = (2k_F/\pi)^{1/2}$

otrzymujemy, że $\lim_{q\to 0} V(q) = -\frac{2}{3}E_F + O(q^2)$.




**Rys. 2.** Przebieg pseudopotencjałów dla atomów Cs, Li, B, O (na podstawie obliczeń autora)

## Obliczenia

Pisząc równanie na wartości własne z pseudopotencjałem w postaci (8) otrzymujemy:

$$\left|\left[\frac{1}{2}(\vec{k}+\vec{g})^2 - E\right]\delta_{\vec{g}\vec{g}'} + V_{\vec{g}\vec{g}'}\right| = 0 \tag{12}$$

przy czym pseudopotencjał zapisany jest jako:

$$V_{gg'} = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(\vec{q}) V_{\alpha}(q) \tag{13}$$

$$S_{\alpha}(\vec{q}) = \frac{1}{N}\sum_{n} \exp(-i\vec{r}_n\vec{q}) \tag{14}$$

gdzie:

$\vec{g}, \vec{g}'$ — są wektorami sieci odwrotnej,

$\vec{q} = \vec{g}' - \vec{g}$,

$S_{\alpha}(\vec{q})$ — jest strukturalnym czynnikiem atomów $\alpha$,

$N$ — liczba atomów danego rodzaju,

$\vec{r}_n$ — wektor określający położenie atomu w komórce elementarnej,

$\vec{k}$ — dowolny wektor falowy leżący w pierwszej strefie Brillouina.

Obliczenia przeprowadzane były dla kryształu $CsLiB_6O_{10}$ o parametrach:

| | |
|---|---|
| Klasa symetrii | $I\bar{4}2d$ |
| a = | 10.494 Å |
| c = | 8.939 Å |
| V = | 984.400 Å |
| Z = | 4 |

Wszystkie obliczenia dokonywane były przy pomocy programu opracowanego przez autora. Do przeprowadzenia obliczeń niezbędne były podstawowe informacje opisujące daną strukturę:

a) stałe sieci komórki elementarnej
b) wektory translacji opisujące dany układ
c) współrzędne atomów
d) informacje o atomach (energia Fermiego, promień rdzenia atomowego $R_c$, liczba elektronów walencyjnych)

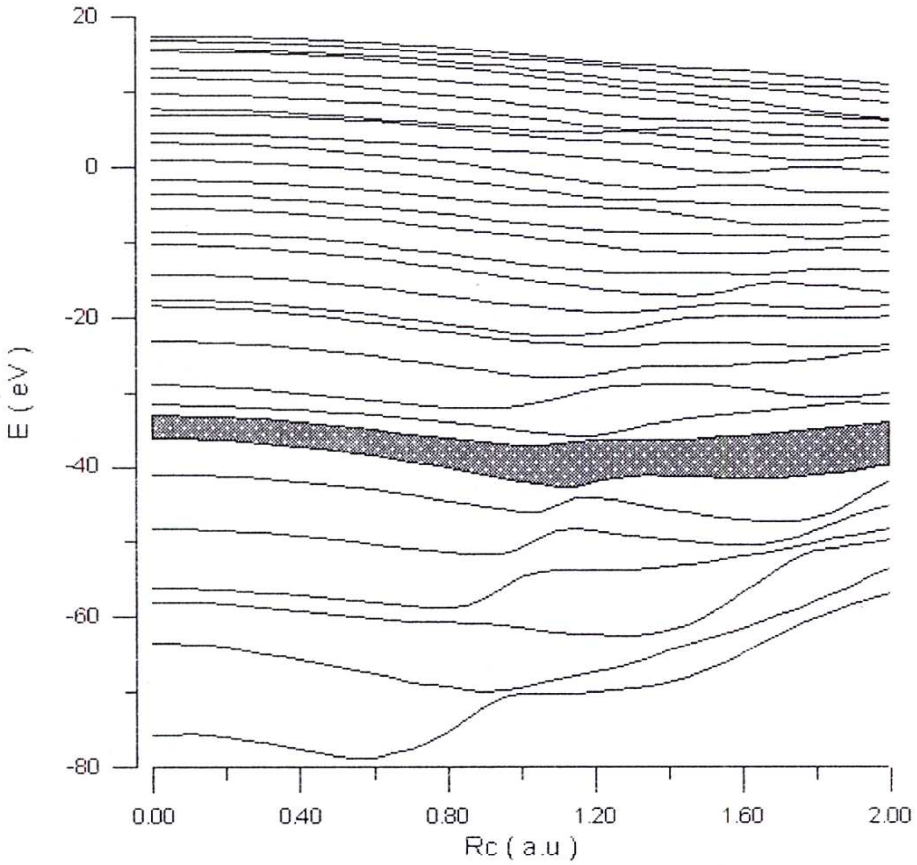
Proces obliczeń można podzielić na kilka etapów obejmujących podstawowe operacje

1) wprowadzanie danych opisujących układ
2) obliczanie elementów macierzowych na podstawie wzorów (7) i (11)
3) obliczanie wartości własnych energii (z wykorzystaniem rozkładu LR)
4) obliczanie wektorów własnych

Proces wyznaczania wartości własnych zostaje zakończony w przypadku gdy wartości własne dla dwóch kolejnych iteracji różnią się od siebie nie więcej niż o 1%.

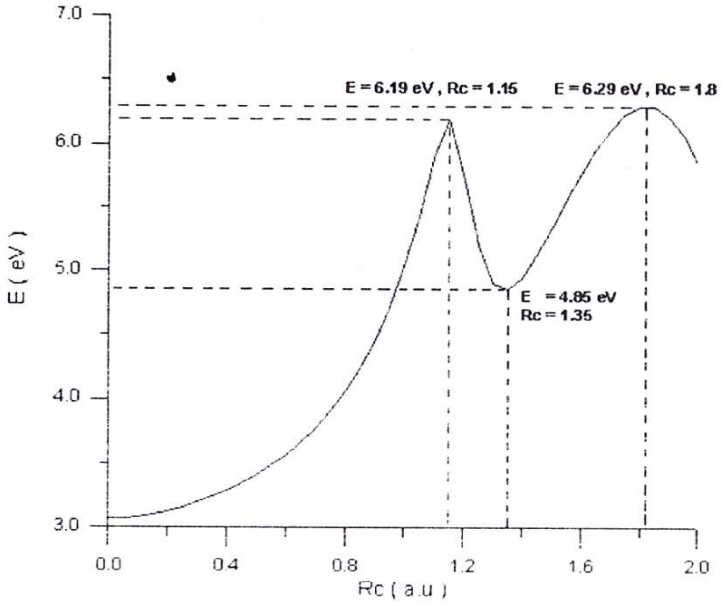
Głównym celem obliczeń było zbadanie w jaki sposób zmiana parametru Rc dla atomów tlenu i boru wpływa na szerokość przerwy energetycznej. Wybór tych atomów nie jest przypadkowy, gdy spojżymy na przebieg pseudopotencjałów (Rys. 2) to zauważymy, że dla tych atomów przyjmuje on wartości od –14 eV do 5 eV i jest znacznie większy niż w przypadku atomów cezu i litu (–3.5 eV do 1.5 eV ). Drugim istotnym elementem powodującym wybór tych atomów jest liczba atomów tlenu i boru w komórce elementarnej, która jest znacznie większa od liczby atomów cezu i litu. Obliczenia dokonywane były w punkcie Γ(0,0,0) strefy Brillouina.

Rys. 3. przedstawia zależność energii w zależności od parametru Rc atomu tlenu, przy ustalonych parametrach pozostałych atomów.



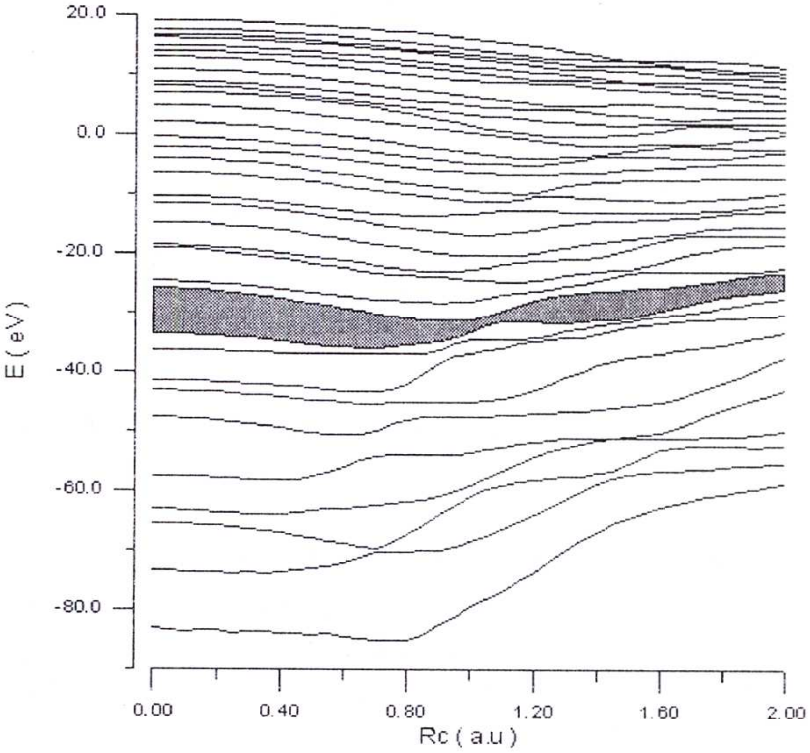

**Rys. 3.** Zależność energii w punkcie Γ(0,0,0) w funkcji parametru Rc atomu tlenu (na podstawie obliczeń autora)

Wraz ze zmianą parametru Rc dla atomu tlenu obserwujemy stopniowe obniżanie się energii pasm leżących powyżej przerwy energetycznej, inaczej zachowują się poziomy leżące poniżej przerwy energetycznej, tutaj następuje zwiększanie się energii pasm wraz ze wzrostem parametru Rc. Ciekawe zachowanie można zaobserwować dla kilku pasm leżących powyżej przerwy energetycznej, dla których widoczne zmiany zachodzą dla parametru większego od 1.15 a.u. Przy wartości tej następuje gwałtowna zmiana szerokości przerwy energetycznej Rys. 4.



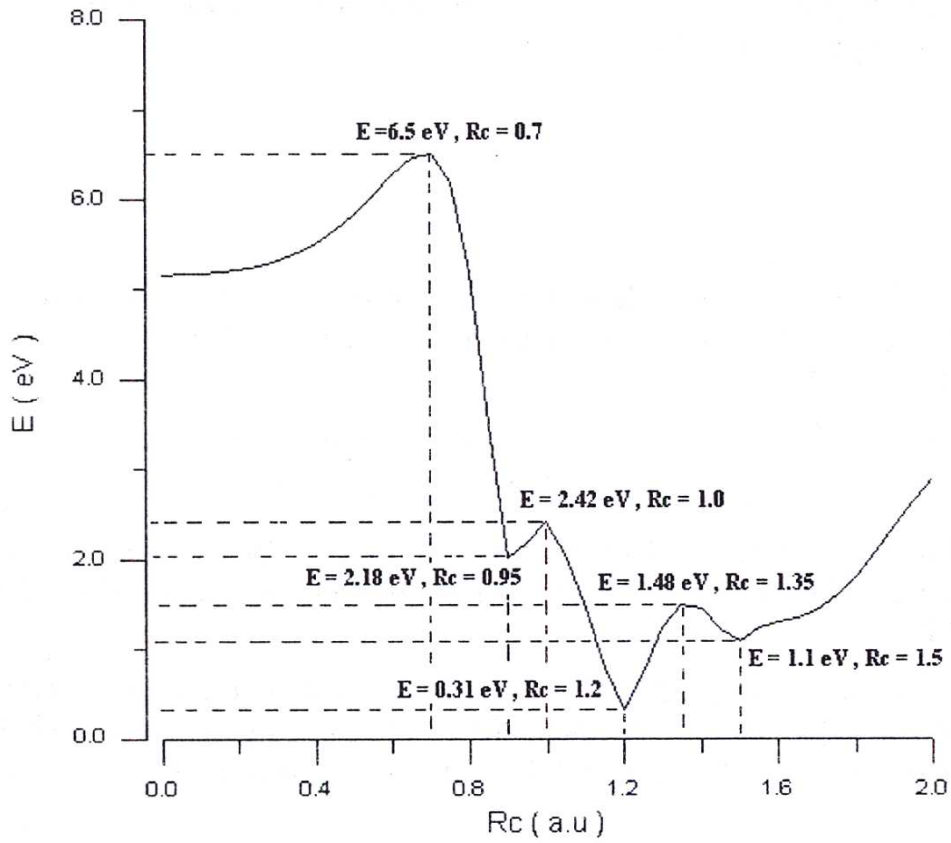

**Rys. 4.** Zmiana szerokości przerwy energetycznej w funkcji parametru Rc tlenu (na podstawie obliczeń autora)

Na rys.4 możemy zaobserwować zmianę szerokości przerwy energetycznej. Dla parametru zmieniającego się w granicach 0÷1.15 a.u przerwa energetyczna ulega zwiększeniu i osiąga maksimum 6.19 eV przy Rc = 1.15, następnie spada do 4.86 eV dla Rc = 1.35, a następnie znów osiąga maksimum. Rys. 5 przedstawia zależność energii w punkcie Γ(0,0,0) w funkcji parametru Rc atomu boru.




**Rys. 5.** Zależność energii w punkcie Γ(0,0,0) w funkcji parametru Rc atomu boru (na podstawie obliczeń autora)

Obserwujemy tutaj podobne zachowanie się poziomów energii, jak w przypadku poprzednim. Pasma poniżej przerwy energetycznej zwiększają swoją energię, natomiast energia tych leżących powyżej przerwy energetycznej zmniejsza się. Inaczej zachowuje się tutaj najwyższe pasmo walencyjne oraz najniższe pasmo przewodnictwa, których energia zwiększa się wraz ze wzrostem parametru Rc. Rysunek 6 przedstawia zmianę szerokości przerwy energetycznej.




**Rys. 6.** Zmiana szerokości przerwy energetycznej w funkcji parametru Rc boru (na podstawie obliczeń autora)

Szerokość przerwy energetycznej zmienia się tutaj w granicach 6.5 eV do 0.31 eV, po osiągnięciu maksimum gwałtownie spada do wartości 2.18 eV, by następnie przyjmować wartości między 2.42 eV a 0.31 eV.

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można stwierdzić iż optymalnymi parametrami dla atomu tlenu jest 1.15 a.u, a dla atomu boru jest 0.7 a.u. Dla tych wartości otrzymujemy przerwy energetyczne o największej szerokości. Parametr Rc określa wielkość rdzenia atomowego a tym samym zasięg rozkładu ładunku elektrycznego wokół jądra atomowego. Model potencjału zakładu tutaj, że ładunek jest ograniczony sztywną sferą, jednak w układach realnych mogą nastąpić przesunięcia ładunków związane z kierunkowością wiązań. Zwiększanie parametru Rc powoduje rozszerzanie sfery wo-

kół rdzenia atomowego. Zbyt duży wzrost parametru Rc powoduje, że ładunki pochodzące od sąsiednich rdzeni atomowych zaczynają ze sobą oddziaływać i tym samym zaburzają periodyczność potencjału, przy dużych wartościach parametru ładunki rdzeni atomowych zaczynają się wzajemnie przenikać, czego ten model pseudopotencjału nie uwzględnia. W obu przypadkach szerokość przerwy wzrastała do pewnej wartości parametru Rc, który określa graniczną wielkość powyżej której ładunki zawarte wewnątrz rdzeni atomowych sąsiednich pierwiastków zaczynają ze sobą oddziaływać. Przeprowadzenie wstępnych obliczeń w celu dobrania optymalnych parametrów wydaje się celowe, aby jak najlepiej opisać dany układ fizyczny.

## Literatura

[1] Takamato Sasaki, Yusuke Mori, Ikou Kuroda, Satoshi Nakajima, Kotoko Yamaguchi, Seiya Watanabe „Cesium Lithium Borate: a New Nonlinear optical Crystal", *Acta Cryst.*, **C51** (1995).

[2] Charles Kittel, *Introduction to Solid state Physics*, ,John & sons, Inc. 1996.

[3] W.A. Harrison, *Teoria Ciała Stałego*, PWN, Warszawa 1976.

[4] W. Hein, „The Pseudopotential Concept", *Sol.Stat.Phys: Advances in Research and Applications*, eds: H.Ehrenreich, F.Seitz and D.Turnbull, Academic Publisher, London, 1-36. (1970)

[5] M.L.Cohen , V.Hein, „The Fitting of Pseudopotential to Experimental Data and Their Subsequent Application", *Sol.Stat.Phys: Advances in Research and Applications*, eds: H.Ehrenreich, F.Seitz and D.Turnbull, Academic Publisher, London, 37-248 (1970).

[6] V.Heine, D.Weaire „Psudopotential Theory of Cohesion", *Sol.Stat.Phys: Sol.Stat.Phys: Advances in Research and Applications*, eds: H.Ehrenreich, F.Seitz and D.Turnbull, Academic Publisher, London, 249-463 (1970).

P. SMOK

## The Effect of Parameters of Pseudo-potential on Energy Gap Width in $CsLiB_6O_{10}$

Summary

The main assumption of the paper is brief discussing of the pseudo-potential method used for calculating band structure. Cohen-Hein local pseudo-potential is used as an example. The form of the pseudo-potential is described by means of $R_C$ method, which is closely connected with the radius of the atomic core. In the second part of the paper I try to explain the effect of the parameters describing oxygen and boron elements in terms of the width of the energy gap in $CsLiB_6O_{10}$ crystals. All results, as quoted in this paper, were obtained by means of special computer program designed by the author.