

Розрахунки електронної структури об'ємних кристалів і нанокристалів групи A^2B^6 (CdS , $CdSe$) методом модельного нелокального псевдопотенціалу

О.В. Бовгира*, П.М. Якібчук, І.В. Куца, Л.Р. Топоровська

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8а, 79005 Львів, Україна*

(Одержано 12.01.2017, опубліковано online 28.04.2017)

На основі формфакторів модельного потенціалу проведено розрахунки зонної енергетичної структури напівпровідників CdS та $CdSe$, як об'ємних та і наноструктурованих. Показано перевагу методу модельного псевдопотенціалу над класичними першопринципними підходами в оцінці ширини забороненої зони об'ємних напівпровідникових кристалів. Отримано добре узгодження параметрів зонної структури із експериментальними даними та результатами інших розрахунків.

Ключові слова: Модельний псевдопотенціал, Зонна структура, Напівпровідники, Сульфід кадмію, Селенід кадмію, Нанокристали.

DOI: [10.21272/jnep.9\(2\).02030](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02030)

PACS numbers: 71.15. – m, 71.20.Nr, 73.21.La

1. ВСТУП

Проблема керованих змін електричних і фундаментальних оптичних характеристик напівпровідникових кристалів, зокрема ширини забороненої зони, електропровідності, оптичного пропускання, енергетичного положення та ширини смуг поглинання, рефракційних параметрів, оптичної анізотропії, фотолюмінесценції, залишається актуальною проблемою функціональної електроніки і оптоелектроніки. Для відповідного опису та прогнозування вказаних характеристик потрібно володіти точною зонною енергетичною структурою досліджуваних матеріалів.

Впродовж кількох останніх десятиліть велику увагу приділяють також дослідженню властивостей квантово-розмірних структур. Квантові точки, отримані на основі напівпровідникових сполук, завдяки поєднанню унікальних властивостей (висока механічна міцність, високий квантовий вихід випромінювання) знаходять все ширше застосування в різних областях опто- і наноелектроніки у ролі флуоресцентних міток для медичної діагностики, у приладах нічного бачення з високою роздільною здатністю, в сонячних батареях, в польових транзисторах тощо. Як модельні системи для теоретичних досліджень часто розглядають квантові точки $CdSe$ і CdS [1-5], з огляду на існування низки експериментальних даних щодо розташування дискретних енергетичних станів в електронному спектрі цих наносистем. Серед великої кількості практичних застосувань квантових точок групи A^2B^6 чільне місце займають світловипромінюючі пристрої: світлодіоди, джерела білого світла, низькопорогові лазери.

Теоретичний опис процесів в електронній підсистемі нанорозмірних напівпровідникових сполук можливий у рамках розрахунків, оснований на зонній структурі кристалів, отриманих із перших принципів. Проте, такі розрахунки часто є дуже затратними, незважаючи на стрімке зростання обчислювальної здатності сучасної комп'ютерної техніки. Тому

для пришвидшення подібних обчислень є доцільним створення простіших моделей електронної структури, які б все ж точно описували основні енергетичні характеристики системи, такі як ширина енергетичної щільності і дисперсія електронних станів вершини валентної зони та дна зони провідності.

У зв'язку з цим отримали розвиток методи, в яких прагнуть поєднати переваги напівемпіричних [6, 7] (порівняно простих у реалізації і оснований на надійних експериментальних даних) і методів з перших принципів [8, 9]. Одним з найбільш ефективних є метод модельного псевдопотенціалу, що забезпечує високу точність опису електронного спектра. У практичних розрахунках перевагу мають псевдопотенціали з м'якою серцевиною, що дозволяють використовувати невеликий базис плоских хвиль, і дають можливість досліджувати складні структури з великим числом атомів в елементарній комірці. Такі псевдопотенціали застосовуються для розрахунку електронних станів квантових ям, точок, нанострічок, тощо [10, 11]. Вони забезпечують опис електронного спектру наноструктур, які містять тисячі атомів у елементарній комірці, що поки недосяжно для прямих першопринципних методів.

З теоретичної точки зору дослідження нанокристалів CdS і $CdSe$ проводилось у роботі [12] із застосуванням напівемпіричного псевдопотенціалу у базисі плоских хвиль. Подібний метод застосовано і у роботі [4], в якій представлено порівняльне дослідження квантоворозмірного ефекту у сферичних нанокристалах CdS і $CdSe$. Адекватність опису електронного спектру даних наноструктур напівемпіричним методом псевдопотенціалу наочно продемонстровано і в більш ранніх дослідженнях енергетичної структури та оптичних властивостей різних квантових точок родин A^2B^6 [13].

Для опису електрон-іонної взаємодії в металах був запропонований нелокальний модельний потенціал Дутчака-Якібчука-Жовтанецького (МП ДЯЖ) [14]. В низці робіт даний МП використовувався для розрахунку властивостей простих, перехідних і рід-

* bovyra@gmail.com

коземельних металів і у всіх випадках було отримано добре узгодження результатів розрахунку з відповідними експериментальними даними [15, 16]. Природно, виникло питання про можливість застосування цього МП для опису електрон-іонної взаємодії у напівпровідниках. У роботі [17] проведено розрахунки зонної енергетичної структури напівпровідників Si, Ge та GaAs на основі формфакторів запропонованого МП. Отримано добре узгодження параметрів зонної структури із експериментальними даними та результатами інших розрахунків.

Завданням даної роботи є проведення розрахунків зонної енергетичної структури об'ємних кристалів і нанокристалів CdS і CdSe на основі формфакторів модельного нелокального потенціалу. Для цього ми визначимо параметри МП для Cd, S та Se, проведемо розрахунок їх формфакторів, які застосуємо до розрахунку конкретних властивостей напівпровідників, а саме зонної структури CdS та CdSe у різних структурних формах.

2. МОДЕЛІ І МЕТОДИКИ РОЗРАХУНКІВ

Нелокальний модельний потенціал для опису електрон-іонної взаємодії описаний в роботах [14, 17] має вигляд

$$w(r) = -\frac{z}{r} + \sum_{l=0}^{l_0} e^{-r/R_l} \left(A_l + \frac{z}{r} \right) P_l, \quad (1)$$

де A_l і R_l – параметри МП; P_l – проекційний оператор.

Для знаходження параметрів A_l і R_l записуємо радіальне рівняння Шредінгера:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + w_l^0(r) - E_l \right] \varphi_l(r) = 0, \quad (2)$$

де $w_l^0(r)$ – це l -на компонента МП, $\varphi_l(r)$ – радіальна частина псевдохвильової функції l -го стану валентного електрона. За власне значення енергії E_l використовуємо енергію спостережуваних спектроскопічних термів вільного іона.

Як додаткове рівняння для визначення параметрів МП використовуємо умову оптимізації

$$\left(\frac{1}{R_l^* E_l} \int_0^{R_l^*} |w_l^0(r)| dr \right) = \min, \quad (3)$$

де R_l^* – радіус, що характеризує розміри іонного залишку. Фізичний зміст умови (3) полягає в тому, що із всієї сукупності можливих МП, параметри яких задовольняють радіальне рівняння Шредінгера (2), вибираємо той МП, що є найслабшим в області іонного залишку.

Для розрахунку параметрів МП здійснимо фур'є-перетворення виразу (1)

$$\left\langle \vec{k} + \vec{q} \left| w \left(\vec{r} \right) \right| \vec{k} \right\rangle = w^0(k, q) = v_q + f(k, q),$$

де $v_q = -\frac{4\pi z}{\Omega_0 q^2}$ – фур'є-зображення кулонівського потенціалу, а $f(k, q)$ – матричний елемент нелокальної частини МП (1).

При чисельному розрахунку формфакторів використаємо наближення сфери Фермі, згідно з яким: $f(k, q) = f(k_F, q)$.

Тоді формфактори екранованого МП запишуться

$$w(k, q) = \frac{v_q + f(k_F, q)}{\varepsilon^*(q)}. \quad (4)$$

У виразі (4)

$$f(k_F, q) = \frac{4\pi}{\Omega_0} \sum_{l=0}^{l_0} (2l+1) P_l(\cos \theta) \int_0^{\infty} e^{-r/R_l} \left(A_l + \frac{z}{r} \right) j_l^2(k_F r) r^2 dr,$$

P_l і $j_l(x)$ – відповідно, поліноми Лежандра і сферичні функції Бесселя, θ – кут між векторами \vec{k} і $\vec{k} + \vec{q}$.

Діелектричну проникність, яка враховує обмінно-кореляційну взаємодію за допомогою функції $\varphi(q)$ задаємо виразом

$$\varepsilon^*(q) = 1 + [\varepsilon(q) - 1][1 - \varphi(q)].$$

При побудові модельних потенціалів для напівпровідників ми заміняємо функцію діелектричної проникності, використану для металів, на відповідну функцію в наближенні Пена [18]

$$\varepsilon(q, E_g) = 1 + \frac{\left[\frac{\hbar \omega_p}{E_g} \right]^2 \left[1 - \frac{E_g}{4E_F} \right]}{\left[1 + \frac{E_F}{E_g} \left(\frac{q}{E_F} \right) \sqrt{1 - \frac{E_g}{4E_F}} \right]^2}. \quad (5)$$

де E_F – енергія Фермі, ω_p – плазмонна частота, E_g – параметр енергетичної щілини, який визначається у границі $q \rightarrow 0$

$$E_g = \frac{\hbar \omega_p}{\sqrt{\varepsilon(0) - 1}}.$$

Параметри для формули (5) взято із роботи [19]: у випадку CdS $E_F = 10.8$ еВ, $\hbar \omega_p = 14.9$ еВ; для CdSe $E_F = 9.94$ еВ, $\hbar \omega_p = 14.0$ еВ; $\varepsilon(0) = 9.7$ для обох сполук.

З метою порівняння результатів отриманих із використанням МП у роботі також проведено першопринципні розрахунки дисперсії електронних зон монокристалів CdS і CdSe із застосуванням нормозберігаючих псевдопотенціалів БХШ [20] та ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта [21] для опису електрон-іонної взаємодії та різних апроксимацій для опису обмінно-кореляційної взаємодії електронів, а саме: наближення локальної густини (LDA) [22], узагальненого градієнта (GGA) у параметризації PBE

[23], PBEsol [24], WC [25].

Для опису псевдохвильових функцій використано базис плоских хвиль. При цьому відповідні максимальні кінетичні енергії врахованих плоских хвиль становили 650 еВ у випадку нормозберігаючих псевдопотенціалів і 290 еВ у випадку ультрам'яких псевдопотенціалів. Вибір такого великого базису плоских хвиль у випадку ультрам'яких псевдопотенціалів зумовлений включенням у розрахунок зонної структури 4d орбіталей кадмію. Проте, для представлення цих псевдопотенціалів вимагається все ж таки менший базис плоских хвиль, ніж у випадку нормозберігаючих псевдопотенціалів, що скорочує час машинних розрахунків.

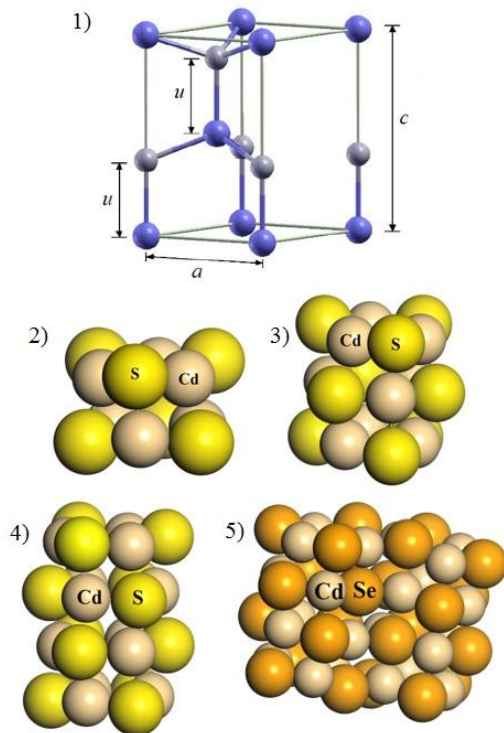


Рис. 1 – Елементарна комірка кристалів CdS і CdSe у структурі вюрциту (1); структурні моделі нанокристалів CdS і CdSe: Cd₆S₆ (2); б) Cd₆S₉ (3); в) Cd₁₂S₁₂ (4); г) Cd₂₄Se₂₄ (5)

В першопринципних розрахунках не було враховано вплив спин-орбітальної взаємодії, яка у випадку кристала CdS приводить до розщеплення верхньої вершини валентної зони приблизно на 0.1 еВ, а у CdSe – на 0.4 еВ. Цей факт потрібно мати на увазі під час порівняння результатів наших розрахунків із даними експерименту.

Також проведені дослідження властивостей електронного спектру нанокристалів CdS і CdSe використовуючи запропонований метод модельного псевдопотенціалу.

Моделі нанокристалів CdS і CdSe формувались із відповідних об'ємних кристалів у структурі вюрциту (рис. 1). Розглянуті структури нанокристалів складались із 12, 18, 24, 48 атомів. Розміри нанокристалів CdSe становили: для Cd₆Se₆ $d = 6.6 \text{ \AA}$; для Cd₉Se₉ $d = 7.6 \text{ \AA}$; для Cd₁₂Se₁₂ $d = 10.3 \text{ \AA}$; для Cd₂₄Se₂₄ $d = 14.3 \text{ \AA}$. У випадку нанокристалів CdS відповідні розміри є дещо меншими: для Cd₆S₆ $d = 6.2 \text{ \AA}$; для

Cd₉S₉ $d = 7.1 \text{ \AA}$; для нанокристалів Cd₁₂S₁₂ $d = 10.0 \text{ \AA}$; для Cd₂₄S₂₄ $d = 13.9 \text{ \AA}$.

3. ОПИС ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

На рис. 2 приведені розраховані екрановані формфактори МП для Cd, S, Se.

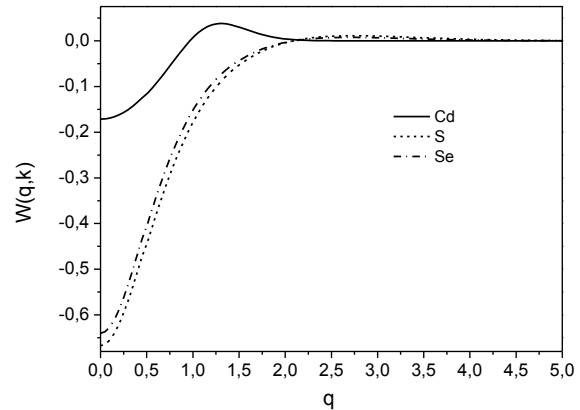


Рис. 2 – Екрановані формфактори МП для Cd, S, Se

Для розрахунків дисперсії зон об'ємних кристалів CdS та CdSe використано базис плоских хвиль, який містить усі плоскі хвилі з області $(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \leq 21$. Цей критерій вибору плоских хвиль показав добру збіжність власних значень енергії електронів у напівпровідникових структурах [26]. Для отримання зонно-енергетичних діаграм значення енергій протабульовано у точках, які локалізовані на гранях та високо-симетричних лініях 1/24 незвідної частини зони Брілюєна (рис. 3).

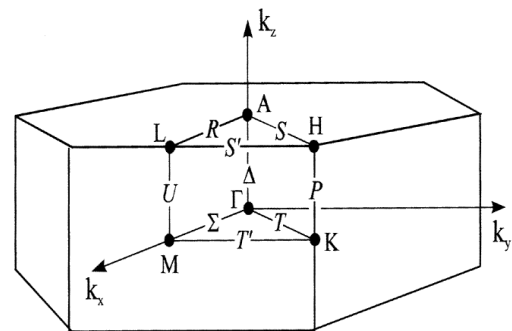


Рис. 3 – Перша зона Брілюєна гексагональної структури вюрциту. Координати точок: $A = 2\pi(0, 0, 1/2c)$, $L = 2\pi(0, 1/\sqrt{3}a, 1/2c)$, $M = 2\pi(0, 1/3a, 0)$, $H = 2\pi(-1/3a, 1/\sqrt{3}a, 1/2c)$, $K = 2\pi(-1/3a, 1/\sqrt{3}a, 0)$

На рис. 4 представлено розраховану зонну діаграму кристалів CdS, а у таблиці 1 енергії важливих міжзонних переходів, які порівнюються із відповідними експериментальними даними [27] та результатами розрахунків із використанням першопринципних розрахунків у межах теорії функціонала електронної густини із наближенням локальної густини (LDA) для обмінно-кореляційного потенціалу в базисі орбіталей гаусового типу [28], наближення LDA в базисі плоских хвиль [29]. Індекс v відповідає валентним станам, а індекс c – станам у зоні провідності.

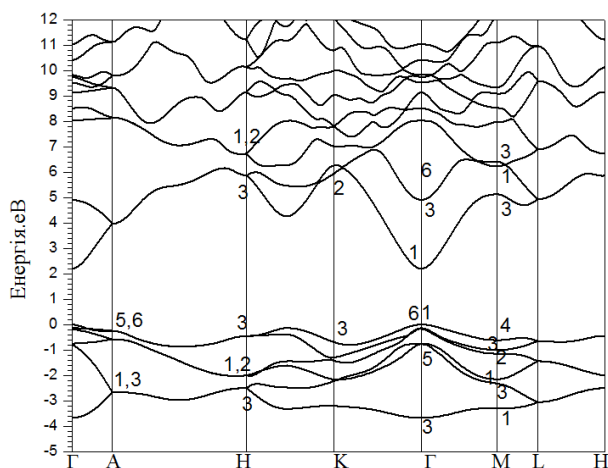


Рис. 4 – Зонно-енергетична діаграма кристалу CdS, отримана із використанням модельного псевдопотенціалу

Вершина валентної зони кристалів CdS гексагональної структури розташовується у стані Γ_6 , а дно зони провідності – у стані Γ_1 . Зони валентного комплексу і зони провідності показують значну дисперсію у k -просторі.

Ширина забороненої зони (найменша пряма енергетична щілина в т.Г) становить 2.218 еВ, що дає краще узгодження з експериментом, ніж переважна більшість інших розрахунків. Найкраще узгодження із експериментальними даними отримуємо для енергетичного положення станів $\Gamma_{5,v}$, $M_{3,v}$, $A_{5,6,v}$, $A_{1,3,v}$. Отримане спін-орбітальне розщеплення вершини валентної зони становить 0.07 еВ (експериментальне значення 0.08 еВ).

Таблиця 1 – Зонно-енергетичні власні значення (в еВ) у високосиметричних точках зони Брілюєна для монокристалів CdS у структурі вюрциту, на основі результатів першопринципних розрахунків в базисі орбіталей гаусового типу [28], наближення LDA в базисі плоских хвиль [29], наших розрахунків для модельних псевдопотенціалів (МП ДЯЖ) та нормозберігаючих псевдопотенціалів (GGA PBE нз)

Точка ЗБ	Експер.	LDA [28]	LDA [29]	МП ДЯЖ	LDA нз	LDA ум	GGA PBE нз	GGA PBE ум
$\Gamma_{6,v}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$\Gamma_{1,v}$	–	– 0.012	– 0.1	– 0.07	– 0.050	– 0.050	– 0.043	– 0.045
$\Gamma_{5,v}$	– 0.8	– 0.74	– 0.7	– 0.792	– 0.787	– 0.785	– 0.752	– 0.765
$\Gamma_{3,v}$	– 4.5	– 4.22	– 4.1	– 3.671	– 4.354	– 4.520	– 4.194	– 4.395
$\Gamma_{1,c} (E_g)$	2.58	2.47	1.77	2.218	1.329	1.008	1.646	1.295
$\Gamma_{3,c}$			3.29	4.921	2.905	2.589	3.231	2.844
$\Gamma_{6,c}$			6.80	7.987	6.343	6.397	6.597	6.599
$M_{4,v}$	– 0.7	– 0.73	– 0.6	– 0.606	– 0.753	– 0.750	– 0.718	– 0.731
$M_{3,v}$	– 1.1	– 1.27	– 1.2	– 1.105	– 1.373	– 1.360	– 1.305	– 1.309
$M_{2,v}$	– 1.7	– 1.85	– 1.7	– 1.273	– 1.916	– 1.918	– 1.836	– 1.872
$M_{1,v}$	–	– 2.59	– 2.5	– 2.176	– 2.703	– 2.741	– 2.594	– 2.663
$A_{5,6,v}$	– 0.5	– 0.38	– 0.4	– 0.374	– 0.409	– 0.407	– 0.390	– 0.396
$A_{1,3,v}$	– 2.6	– 2.35	– 2.4	– 2.678	– 2.474	– 2.571	– 2.380	– 2.479
$H_{3,v}$	– 1.3	– 1.07	– 1.0	– 0.476	– 1.142	– 1.143	– 1.090	– 1.115
$H_{1,2,v}$	– 2.5	– 2.43	– 2.3	– 2.009	– 2.515	– 2.501	– 2.410	– 2.425
$H_{3,v}$	– 4.2	– 3.83	– 3.8	– 2.51	– 3.904	– 4.137	– 3.761	– 4.016

Розрахована ширина групи шести верхніх валентних зон (р-орбіталі) становить 3.67 еВ, що є меншим ніж в інших розрахунках і за дані експерименту (4.5 ± 0.2 еВ). Така неузгодженість в першу чергу виникає внаслідок не врахування d -електронів в якості валентних у наших розрахунках.

На рис. 5 представлено розраховану зонну діаграму кристалів CdSe, а у таблиці 2 енергії важливих міжзонних переходів, які порівнюються із відповідними експериментальними даними [1] та результатами розрахунків із використанням першопринципних розрахунків у межах теорії функціонала електронної густини із наближенням локальної густини (LDA) для обмінно-кореляційного потенціалу [1], напівемпіричного (HEMP) і емпіричного модельного псевдопотенціалу (ЕМП).

Пряме порівняння зонних діаграм CdS і CdSe (рис. 4-5) показує їх велику схожість. Топологія енергетичних зон у кожній із чотирьох головних в'язок зон валентного комплексу і дна зони провідності є в основному тією ж самою.

Зонну структуру CdSe аналізуємо по аналогії із роботою [1]. У випадку кристалів CdSe отримуємо краще теоретико-експериментальне узгодження у порівнянні із CdS. Ширина забороненої зони становить 1.645 еВ (експериментальне значення 1.74 еВ). Спін-орбітальне розщеплення верхніх валентних зон у т. Г добре узгоджується із даними фотоелектронних вимірювань. Це стосується і міжзонних переходів із верхини валентної зони на дві наступні зони провідності ($\Gamma_{3,c} - \Gamma_{5,v}$, $\Gamma_{6,c} - \Gamma_{5,v}$). Проблемною залишається лише ширина комплексу із 6 верхніх валентних зон (стан $\Gamma_{3,v}$).

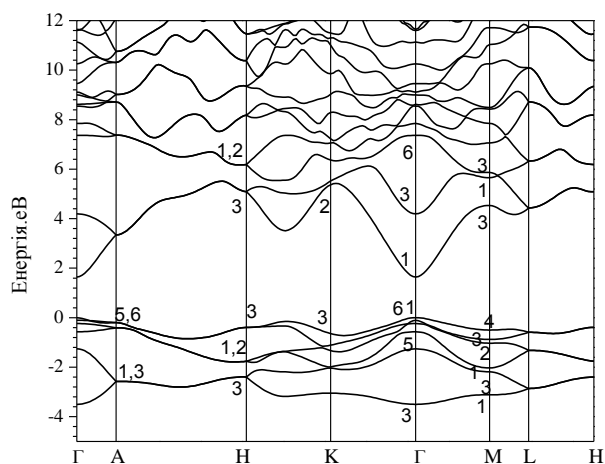


Рис. 5 – Зонно-енергетична діаграма кристалу CdSe, отримана із використанням модельного псевдопотенціалу

Аналіз парціальних внесків окремих орбіталей у функцію повної густини станів та парціальних внесків окремих зон в електронну густину дозволив визначити генезис валентних зон кристалів CdS та CdSe. Найнижчі дві зони, які диспергують в околі енергетичної мітки – 12 еВ (не показано на зонних

Таблиця 2 – Зонно-енергетичні власні значення (в еВ) у високосиметричних точках зони Брілюєна для монокристалів CdSe у структурі вюрциту, на основі результатів першопринципних розрахунків в наближенні LDA, напівемпіричного (НЕМП) і емпіричного модельного псевдопотенціалу (ЕМП) [1], наших розрахунків для модельних псевдопотенціалів (МП ДЯЖ) та нормозберігаючих псевдопотенціалів (GGA PBE нз)

Точка ЗБ	Експер.	LDA	НЕМП [1]	ЕМП [26]	МП	GGA PBE нз
$\Gamma_{1,6v}(A) - \Gamma_{1,6v}(B)$	0.025	0.031	0.027	-0.076	0.028	0.054
$\Gamma_{1,6v}(A) - \Gamma_{1,6v}(C)$	0.43	0.46	0.40	–	0.237	0.74
$\Gamma_{1,c}(E_g)$	1.74	0.73	1.72	1.78	1.645	1.377
$\Gamma_{3,v}$	- 5.20	- 4.27	- 4.06	- 2.53	- 3.501	- 4.157
$\Gamma_{5,v}$	- 1.20	- 0.83	- 0.84	- 0.58	- 1.260	- 0.743
$\Gamma_{3,c} - \Gamma_{5,v}$	4.30	3.11	3.96	4.24	4.762	3.525
$\Gamma_{6,c} - \Gamma_{5,v}$	8.5	6.45	7.12	7.75	7.943	6.79
$M_{3,c} - M_{4,v}$	5.2	4.04	4.88	5.10	5.034	4.54
$M_{1,c}$	4.50	3.39	4.17	4.90	5.253	3.735
$M_{3,c}$	6.25	4.83	5.23	6.41	5.865	4.922
$M_{4,v}$	- 1.20	- 0.74	- 0.81	- 0.55	- 0.500	- 0.846
$M_{3,v}$	- 1.70	- 1.39	- 1.35	- 0.70	- 0.878	- 1.167
$M_{2,v}$	- 2.45	- 1.74	- 1.79	- 1.17	- 1.030	- 1.711
$M_{1,v}$	- 3.20	- 2.55	- 2.51	- 1.51	- 2.028	- 2.256
$H_{3,c} - H_{3,v}$	5.75 (5.5-6.0)	4.88	5.66	5.93	5.537	5.476
$K_{2,c} - K_{3,v}$	7.45 (7.3-7.6)	6.05	6.34	7.04	6.085	5.941

Проте, бачимо (див. табл. 1-2), що в усіх випадках застосування першопринципних підходів ширина забороненої зони є суттєво заниженою у порівнянні із експериментальними даними: для CdS експериментальне значення становить 2.58 еВ, теоретичні значення лежать у межах від 1.01 до 1.65 еВ; для CdSe експериментальне значення становить 1.84 еВ, теоретичні значення лежать у межах від 0.39 до

діаграмах) є аніонної природи і формуються *s*-станами іонів S та Se. Вершина валентної зони (в'язка із шести зон) походить від *s-p* орбіталей аніона. Дві нижні зони провідності утворені гібридизацією *s*-станів катіона із *p*-станами аніона.

В загальному наші результати, отримані із використання МП, дають задовільне теоретико-експериментальне узгодження із результатами на основі емпіричних [26] і напівемпіричних псевдопотенціалів [1].

Докладне порівняння отриманих зонно-енергетичних власних значень CdS із даними експерименту показує, що першопринципні розрахунки дають адекватний розподіл електронних станів валентного комплексу у високосиметричних точках зони Брілюєна.

Ширина групи (в еВ) із шести зон, що формують верхню частину валентної зони найкраще описується моделюванням ультрам'якими псевдопотенціалами.

У випадку кристалів CdSe узгодження із наявними експериментальними даними фотоелектронної спектроскопії є гіршим, але тут слід відзначити також розбіжність експериментальних даних цих авторів із результатами інших експериментів і для кристала CdS.

1.38 еВ. Такий недолік є характерним для розрахунків із використанням наближень LDA і GGA для обмінно-кореляційного потенціалу. Найкращий результат із прогнозування ширини забороненої зони показують розрахунки із нормозберігаючими псевдопотенціалами і наближенням GGA–PBE.

У наших першопринципних розрахунках включення в розгляд *4d*-електронів Cd в якості валентних

є важливим із двох причин. По-перше, тільки в цьому випадку ми можемо отримати відповідну повну енергію кристалів CdS і CdSe, яка коректно описує структурні властивості; по-друге, існування помітних *s-d* та *p-d* взаємодій, які потрібно враховувати для отримання надійного опису дисперсії електронних зон у *k*-просторі.

В обох сполуках *d*-зони Cd є чітко відокремлені від двох інших груп валентних зон. Даний факт відрізняє сполуки CdS і CdSe від ZnS і ZnO, в яких *3d*-зони цинку розташовані близько до *p*-зон аніона, а також від GaN, в якому *3d*-зони Ga перекриваються із *s*-зонами N. Таким чином, у CdS і CdSe *d*-орбітали взаємодіють із *s*- і з *p*- орбіталами аніонів, тоді як у ZnO спостерігається лише *p-d* взаємодія, а у GaN – *s-d* взаємодія.

Ширина групи *d*-зон у досліджуваних сполуках є меншою за 1 еВ, що є істотно меншим значенням ніж, наприклад, у кристалах ZnO. Включення *d*-електронів у розрахунок дає краще узгодження ширини в'язки шести зон, які формують верх валентної зони і ширини всього валентного комплексу із даними експерименту, у порівнянні із розрахунками [29], в яких *d*-зони не враховувались.

Іншим недоліком першопринципних розрахунків поряд із суттєвим заниженням значення ширини забороненої зони є незадовільне енергетичне розташування *d*-зон на отриманих зонних діаграмах, яке є завищеним більш ніж на 1.5 еВ у порівнянні із експериментальними вимірюваннями (табл. 3).

Таблиця 3 – Енергетичні позиції *d*-зон (в еВ) Cd кристалів CdS і CdSe, обчислені із використанням нормозберігаючих (нз) та ультрам'яких (ум) псевдопотенціалів та різних наближень для обмінно-кореляційного потенціалу (LDA і GGA)

E_d	CdS	CdSe
LDA нз	– 8,03	– 8,36
LDA ум	– 7,38	– 7,79
GGA нз	– 8,24	– 8,59
GGA ум	– 7,49	– 7,66
Експеримент [30]	– 9,64	– 10,04

Варто відзначити, що найкраще узгодження із експериментом у даному випадку отримуємо із використанням нормозберігаючих псевдопотенціалів.

Згідно з теорією міжзонного поглинання, ефективна ширина забороненої зони нанокристала E_g (енергія переходу між верхнім дірковим і нижнім електронним рівнями) збільшується зі зменшенням радіусу частинки. Енергію розмірного квантування визначають як різницю між ефективною шириною забороненої зони нанокристала та монокристала.

Енергетичні рівні у нанокристалах не формують енергетичних зон. Зонна структура нанокристалів є набором дискретних енергетичних рівнів у першій зоні Бріллюена. Ці енергетичні рівні можна отримати із зонних розрахунків застосувавши відповідні граничні умови до хвильових функцій електронів. Із енергетичних діаграм нанокристалів ми обчислили залежність енергетичної щільності (E_g) як функцію розміру кластера (рис. 6).

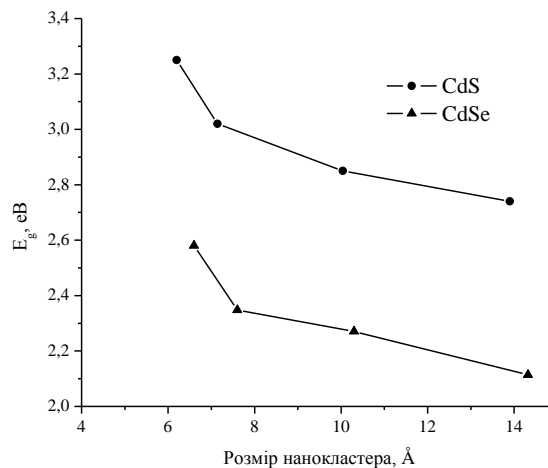


Рис. 6 – Залежність енергетичної щільності між верхнім заповненим рівнем і нижнім незаповненим рівнем від розміру нанокластерів CdS і CdSe

Порівняння теорії із експериментом у даному випадку є важким, оскільки в експериментальних роботах подаються енергії екситонів (енергетична щільність мінус енергія зв'язку екситона) як функцію радіуса нанокристала. Проте, не до кінця є зрозумілим як інтерпретувати результати вимірювання радіуса нанокристала, оскільки в одній роботі для нанокристалу із 20 атомами Cd оцінюється діаметр 10 Å, а в іншій – 12.8 Å для нанокристалу із 10 атомами Cd. Такі розбіжності виникають внаслідок різних підходів до оцінки розміру наночастинки, а також включення у нанокристал поверхневих лігандів.

Незважаючи на це, отримано добре узгодження отриманих теоретичних результатів із даними експериментів [31, 32] для нанокластерів у структурі вюрциту щодо ефектів розмірного квантування у низькорозмірних сполуках CdS і CdSe.

4. ВИСНОВКИ

Вивчено властивості електронного спектру напівпровідників CdS та CdSe методами розрахунків із перших принципів і методом модельного псевдопотенціалу. Отримано добре узгодження із експериментальними даними та результатами розрахунків із використання різних модельних псевдопотенціалів.

Показано перевагу методу модельного псевдопотенціалу над класичними першопринципними підходами в оцінці ширини забороненої зони напівпровідникових кристалів.

Проведено розрахунки параметрів електронного спектру нанокластерів CdS і CdSe використовуючи метод модельного псевдопотенціалу. Отримано добре узгодження отриманих теоретичних результатів із даними експериментів щодо ефектів розмірного квантування у низькорозмірних сполуках CdS і CdSe.

Використаний у роботі екранований модельний псевдопотенціал може застосовуватись для розрахунків зонного енергетичного спектру простих напівпровідникових структур як об'ємних кристалів так і систем із великою кількістю атомів в елементарній коміріці (напівпровідникових гетероструктур та наноструктур).

Расчеты электронной структуры объемных кристаллов и нанокристаллов группы $A^{II}B^{VI}$ (CdS, CdSe) методом модельного нелокального псевдопотенциала

П.М. Якибчук, О.В. Бовгыра, Л.Р. Топоровская, И.В. Куца

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 8а, 79005 Львов, Украина*

На основе формфакторов модельного потенциала проведены расчеты зонной энергетической структуры полупроводников CdS и CdSe, как объемных так и наноструктурированных. Показано преимущество метода модельного псевдопотенциала над классическими подходами из первых принципов в оценке ширины запрещенной зоны объемных полупроводниковых кристаллов. Получено хорошее согласование параметров зонной структуры с экспериментальными данными и результатами других расчетов.

Ключевые слова: Модельный псевдопотенциал, Зонная структура, Полупроводники, Сульфид кадмия, Селенид кадмия, Нанокристаллы

Nonlocal Model Pseudopotential Calculations of the Electronic Structure of $A^{II}B^{VI}$ (CdS, CdSe) Bulk Crystals and Nanocrystals

P.M. Yakibchuk, O.V. Bovgyra, L.R. Toporovska, I.V. Kutsa

Ivan Franko National University of Lviv, 8a, Kyrylo and Mefodiy Str., 79005 Lviv, Ukraine

The band energy structure calculations have been performed for CdS and CdSe semiconductors as bulk crystals and nanosized crystals. These calculations are based on form factors of the model potential screened with Penn's expression for dielectric constant. The advantage of the method of model pseudopotential over conventional first principles approaches in the evaluation of the bandgap of bulk semiconductor crystal is shown.

The calculated band structure parameters agree well with experimental values and results of other calculations.

Keywords: Model pseudopotential method, Band structure, Semiconductors, Cadmium sulfide, Cadmium selenide, Nanocrystals.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- L.-W. Wang, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **51**, 17398 (1995).
- J. Perez-Conde, A.K. Bhattacharjee, *Phys. Rev. B* **63**, 245318 (2001).
- V.A. Fonoberov, E.P. Pokatilov, A.A. Balandin, *Phys. Rev. B* **66**, 085310 (2002).
- A. Nazzal, H. Fu, *J. Comp. Theor. Nanosci.* **6**, 1277 (2009).
- N. Ganguli, S. Acharya, I. Dasgupta, *Phys. Rev. B* **89**, 245423 (2014).
- A.J. Williamson, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **61**, 1978 (2000).
- Y.M. Niquet, C. Delerue, M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **64**, 113305 (2001).
- Y. Luo, L.-W. Wang, *ACS Nano* **4**(1), 91 (2010).
- S. Yang, D. Prendergast, J.B. Neaton, *Nano Lett.* **10**, 3156 (2010).
- S.N. Grinyaev, V.A. Chaldyshev, *Semiconductors* **35**, 86 (2001).
- M.V. Fischetti, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 473202 (2013).
- L.W. Wang, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **53**, 9579 (1996).
- Al.L. Efros, M. Rosen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 475 (2000).
- В.Ф. Ухов, Н.А. Ватолин, Б.Р. Гельчинский, В.П. Бескачко, О.А. Есин, *Межчастичное взаимодействие в жидких металлах* (Москва: Наука: 1979) (V.F. Ukhov, N.A. Vatolin, B.R. Gel'chinskiy, V.P. Beskachko, O.A. Yesin, *Mezhchastichnoye vzaimodeystviye v zhidkikh metallakh* (Moskva: Nauka: 1979)).
- V.V. Fourman, P.M. Yakibchuk, S.O. Vakarchuk, M.I. Zhovtanetskiy, *J. Phys. Stud.* **2**, 346 (1998)
- V.I. Lysov, V.V. Yarysh, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies* **7**, 1237 (2009).
- P.M. Yakibchuk, O.V. Bovgyra, I.V. Kutsa, *J. Phys. Stud.* **19**, 1702 (2015).
- D.R. Penn, *Phys. Rev.* **128**, 2093 (1962).
- P.T. Landsberg, *Basic properties of semiconductors* (Amsterdam: Elsevier: 1992).
- G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).
- T.K. Bergstresser, L. Marvin, S. Cohen, *Phys. Rev.* **164**, 1069 (1967).
- N.G. Stoffel, *Phys. Rev. B* **28**, 3306 (1983).
- E.C. Ekuma, E.C.L. Franklin, G.L. Zhao, J.T. Wang, D. Bagayoko, *Can. J. Phys.* **89**, 319 (2011).
- K.J. Chang, S. Froyen, L. Marvin, F. Cohen, *Phys. Rev. B* **28**, 4736 (1983).
- L. Ley, R.A. Pollak, F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, D.A. Shirley, *Phys. Rev. B* **9**, 600 (1974).
- M.V. Rama Krishna, R.A. Friesner, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 629 (1991).
- B. Zorman, M.V. Ramakrishna, R.A. Friesner, *J. Phys. Chem.* **99**, 7649 (1995).