

С.В. Сиротюк

## Електронні властивості орторомбічних кристалів InI та TlI з урахуванням квазічастинкових поправок та спіно-орбітальної взаємодії

Національний університет "Львівська політехніка", Львів, Україна, [svsnpe@gmail.com](mailto:svsnpe@gmail.com)

Вивчаються електронні властивості кристалів InI й TlI орторомбічної структури з просторовою групою  $S_{6h}$ . Розрахунки електронних властивостей виконані в базисі проекційно приєднаних хвиль за допомогою програми ABINIT. Розраховані повні й парціальні густини електронних станів. Електронні енергетичні спектри знайдені за допомогою обмінно-кореляційного функціонала GGA-PBE без і з урахуванням спіно-орбітальної взаємодії. Виявлено, що ширина забороненої зони InI, отримана без спіно-орбітальної взаємодії, менша за експериментальне значення на 38 %, і на 42 % – з урахуванням останньої. Для кристала TlI відповідні значення дорівнюють 27 % і 39 %. Міжзонні щілини, знайдені з квазічастинкового рівняння в наближенні GW, виявляють добре зіставлення з експериментальними значеннями для обидвох кристалів.

**Ключові слова:** напівпровідник, спіно-орбітальна взаємодія, функція Гріна, енергетичний спектр, густина електронних станів.

Подано до редакції 05.10.2020; прийнято до друку 15.12.2020.

### Вступ

Кристали InI та TlI кристалізуються в орторомбічній структурі з просторовою групою  $S_{6h}$  (63), а елементарна комірка містить 8 атомів [1]. Це напівпровідники з міжзонними щілинами 2,01 та 2,84 еВ, відповідно. Праця [1] присвячена теоретичному та експериментальному вивченню структурних, електронних та оптичних властивостей твердих розчинів  $In_xTl_{1-x}I$ . Практичне застосування цих матеріалів зв'язане з можливістю оперувати матеріалом, ширина зазору якого варіюється від 2,01 еВ до 2,84 еВ.

Спроби обчислити електронний енергетичний спектр кристалів InI та TlI мають давню історію. Зокрема, в [2] було встановлено, що ці кристали є непрямозонними. У роботі [3] було виявлено, що кристали мають пряму міжзонну щілину, локалізовану в точці  $\Gamma$  зони Бриллюена. У роботах [4-7] був виявлена пряма щілина, але розміщена не в точці  $\Gamma$ . У роботі [8] було знайдено пряму міжзонну

щілину, локалізовану в точці Q зони Бриллюена.

Підсумовуючи короткий огляд розрахунків структури електронної енергетичної смуги для InI та TlI, зазначимо, що в роботі [1] характер міжзонної щілини чітко встановлений на основі вимірних структурних параметрів елементарної комірки.

Дві обставини спонукали до проведення дослідження, викладеного в цій статті. Перша зв'язана із заниженими значеннями ширини забороненої зони  $\varepsilon_g$ . Розраховані в [1] міжзонні щілини твердих розчинів значно менші, ніж експериментальні. Наприклад, для концентрації  $x = 1$ , тобто в кристалі InI, було знайдено значення  $\varepsilon_g = 1,34$  еВ, тоді як експеримент дає значення 2,01 еВ. Друга обставина - відсутність у літературі даних про вплив спіно-орбітальної взаємодії на формування електронного енергетичного спектру обох кристалів.

Отже, метою цього дослідження є отримання електронних енергетичних смуг у кристалах InI та TlI

без і зі спин-орбітальною взаємодією, а також більш точні значення ширини забороненої зони. А тепер зосередимося на вирішенні цих завдань.

## I. Теорія

Електронний енергетичний спектр кристалів був отриманий за допомогою програми ABINIT [9] на основі проєкційно приєднаних хвиль (PAW) [10]. Базисні функції PAW були сформовані за допомогою програми AtomPAW [11]. Обмінно-кореляційний потенціал був обраний у формі GGA-PBE [12], отриманої з функціоналу обмінно-кореляційної енергії.

У методі PAW істинну все електронну функцію  $\psi_\alpha$  отримують дією оператора  $\tau$  на якусь гладку функцію  $\tilde{\psi}_\alpha$ :

$$\psi_\alpha = \tau \tilde{\psi}_\alpha, \quad \tau = 1 + \sum_a \sum_\alpha (|\varphi_\alpha^a\rangle - |\tilde{\varphi}_\alpha^a\rangle) \langle \tilde{p}_\alpha^a|, \quad (1)$$

where an operator  $\tau$  is built on the all electronic  $\varphi_\alpha$ , pseudo-wave  $\tilde{\varphi}_\alpha$  and projector functions  $\tilde{p}_\alpha$ , respectively. We search the electronic energy band spectrum and wave functions from the Schrödinger equation [10], де оператор  $\tau$  побудований на все електронних  $\varphi_\alpha$ , псевдохвильових  $\tilde{\varphi}_\alpha$  та проєкторних функціях  $\tilde{p}_\alpha$ , відповідно. Ми шукаємо електронний енергетичний спектр та хвильові функції з рівняння Шредингера [10]:

$$H |\psi_{\alpha\mathbf{k}}\rangle = E_{\alpha\mathbf{k}} |\psi_{\alpha\mathbf{k}}\rangle. \quad (2)$$

Оператор Гамільтона задається так:

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_C(\rho(\mathbf{r})) + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \quad (3)$$

де  $-\frac{1}{2} \nabla^2$  – оператор кінетичної енергії,  $V_{ext}$  – псевдопотенціал іона, а потенціали  $V_C$  та  $V_{xc}$

відповідають кулонівській та обмінно-кореляційній взаємодіям, відповідно. Індекс  $\{\mathbf{k}; n, l, m\}$  охоплює квантові числа  $n, l, m$ , а  $\mathbf{k}$  є квазіхвильовим вектором у першій зоні Бриллюена. Підставивши (1) у рівняння (2), отримуємо трансформоване псевдохвильове рівняння:

$$\tau^+ H \tau |\tilde{\psi}_{\alpha\mathbf{k}}\rangle = \tau^+ \tau |\tilde{\psi}_{\alpha\mathbf{k}}\rangle = E_{\alpha\mathbf{k}}. \quad (4)$$

Енергетичні спектри, знайдені з рівнянь (2) та (4), є ідентичними.

Ефективний гамільтоніан без урахування спин-орбітальної взаємодії має вигляд [10]:

$$\tilde{H} = \tau^+ H \tau = -\nabla^2 / 2 + v_{eff} + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \langle D_{ij} | \tilde{p}_j|, \quad (5)$$

де  $v_{eff}$  та  $D_{ij}$  – енергетичні параметри, залежні від електронної густини кристала, кулонівського та обмінно-кореляційного потенціалів. У методі PAW урахування спин-орбітальної взаємодії полягає лише в модифікуванні останнього доданка у формулі (5) [9]:

$$\tilde{H} = -\nabla^2 / 2 + v_{eff} + \sum_{i,j} |\tilde{p}_i\rangle \langle (D_{ij} + D_{ij}^{so}) | \tilde{p}_j|. \quad (6)$$

Розрахунки, проведені на основі рівнянь (1) - (6), дозволили отримати щільності електронних станів та електронні енергетичні спектри. Останні були знайдені без спин-орбітальної взаємодії, а також з урахуванням її. Зрозуміло, що рівняння (1)-(6) визначаються в рамках теорії функціоналу повної електронної густини, тобто в GGA-PBE. У цьому підході ми отримали електронні енергетичні спектри, які характеризуються значеннями міжзонних щілин, які є набагато менші, ніж виміряні експериментально.

Більш точні значення ширини забороненої зони були знайдені за допомогою підходу функції Гріна в наближенні GW [9] на основі псевдопотенціалів зі збереженням норми [13] та гібридного обмінно-кореляційного функціоналу HSE06 з екранованим обмінним потенціалом [14]. Нещодавно ми виконали тестування цього підходу для розрахунку електронних зонних спектрів в діелектриках [15] та

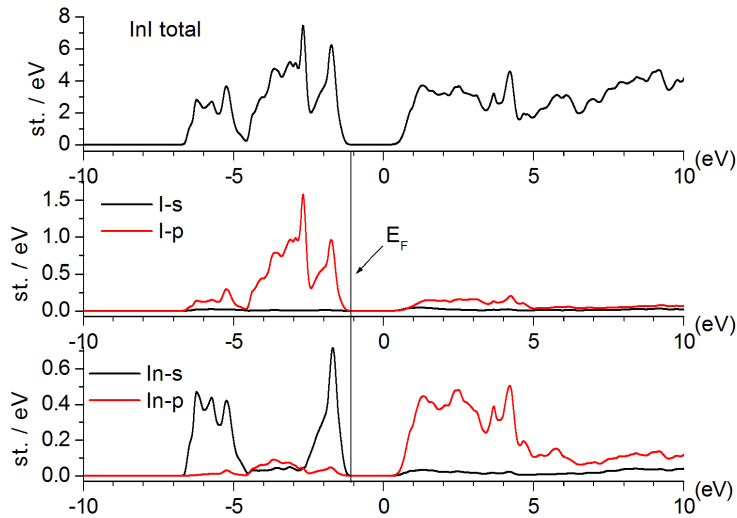


Рис. 1. Парціальні та повна щільності електронних станів у кристалі InI.

напівпровідниках [16]. В обох випадках було знайдено гарне порівняння теоретичних та експериментальних значень ширини забороненої зони кристалів.

## II. Аналіз та інтерпретація результатів

На рис. 1 показані щільності електронних станів кристалу InI, отриманих у формалізмі PAW-GGA. Зазначимо, що верхня частина валентної зони складається з р-станів йоду та s-станів індію. Очевидно, що вони сильно гібридизовані. А в зоні провідності переважають р-стани індію.

На рис. 2 представлені криві дисперсії енергії електронів у кристалі InI. Червоні криві були отримані без спіно-орбітальної взаємодії, а чорні - з урахуванням останньої. Зауважимо, що спіно-

орбітальна взаємодія приводить до помітного розщеплення гілок виродженого спектра у валентній зоні. У зоні провідності цей ефект незначний. Міжзонна щілина є прямою і розміщена на лінії S - R, а саме в точці (0,5; 0,5; 0,32) першої зони Бриллюена. Спіно-орбітальна взаємодія привела до того, що верх валентної зони в InI змістився на 0,067 eV вгору, а дно зони провідності знизилось на 0,019 eV. Таким чином, ширина забороненої зони зменшується на 0,086 eV. Ширина забороненої зони кристала InI становить 1,252 eV та 1,166 eV без урахування спіно-орбітальної взаємодії та з урахуванням останньої. Ці значення ширини забороненої зони менші, ніж експериментально виміряні на 38 % та 42 % відсотки, відповідно.

На рис. 3 показана щільність електронних станів у кристалі TlI. Зазначимо, що верхня частина валентної зони утворена р-станами йоду та s-станами талію. Глибша частина валентної зони також

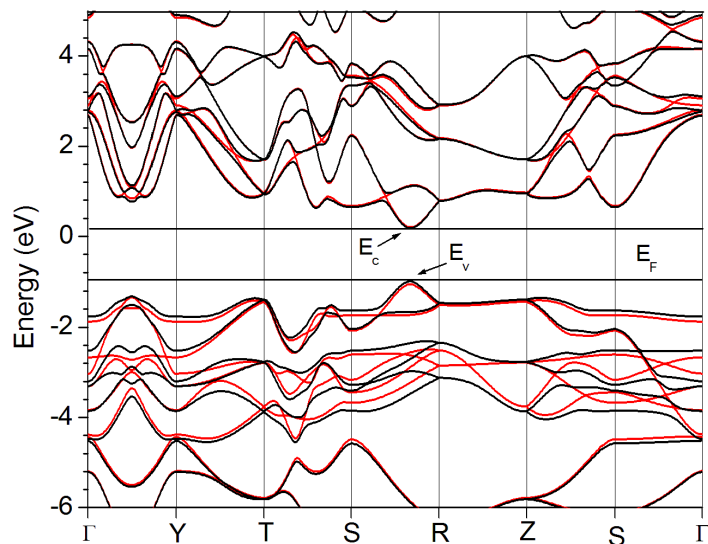


Рис. 2. Електронний енергетичний спектр кристалу InI, отриманий без та зі спіно-орбітальною взаємодією (червона та чорна криві відповідно).

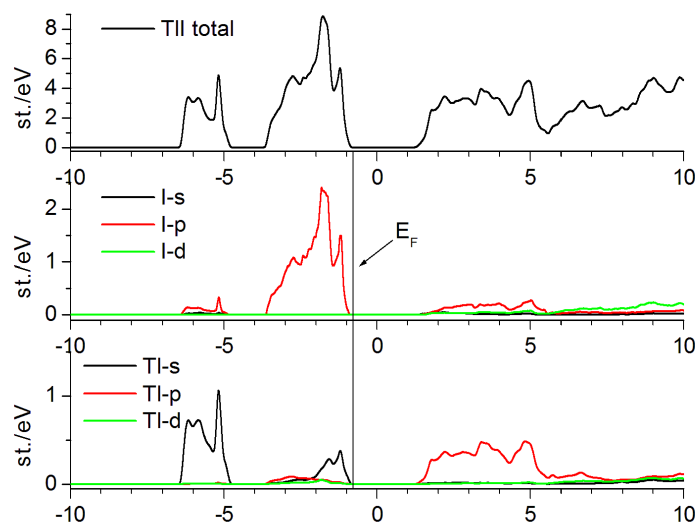
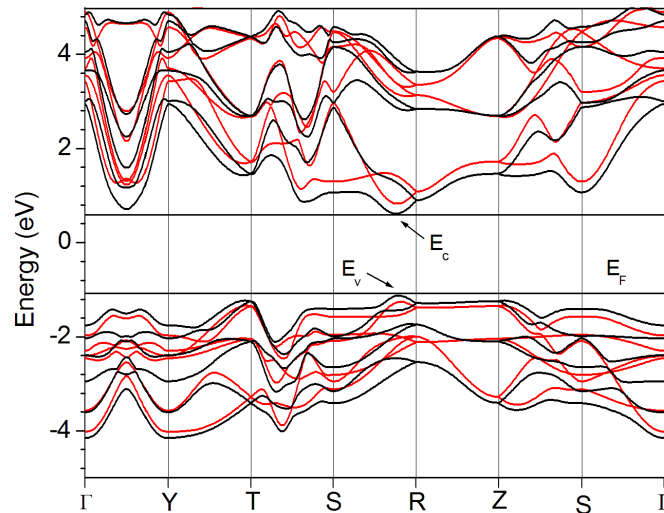


Рис. 3. Парціальні та повна щільності електронних станів у кристалі TlI.



**Рис. 4.** Електронний енергетичний спектр кристала ТІ, отриманий без та зі спин-орбітальною взаємодією (червона та чорна криві відповідно).

заповнена s-станами талію.

Спектральні криві, показані на рис. 4, виявляють більші розщеплення, спричинені спин-орбітальною взаємодією, як у валентній, так і в зоні провідності. Таким чином, верх валентної та дно зони провідності зміщуються на 0,133 eV вгору та на 0,209 eV униз, відповідно. Тобто ширина забороненої зони зменшується на 0,342 eV. Ширина забороненої зони без спин-орбітальної взаємодії становить 2,082 eV, а з урахуванням останньої - 1,740 eV, відповідно. Ці значення ширини забороненої зони менші, ніж експериментально виміряні на 27 та 39 відсотків, відповідно. Отже, теоретичні значення ширини забороненої зони, розраховані для кристалів InI та TI у підході GGA-PBE, набагато менші, ніж знайдені експериментально. Це заниження енергетичних щілин є типовим для напівпровідників та діелектриків. Тут ми виправляємо цю помилку в рамках підходу функції Гріна [9], реалізованого в кодї ABINIT у наближенні GW.

Нарешті, ми наведемо тут більш точні значення міжзонних щілин, знайдених у наближенні GW. Для InI ширина забороненої зони ГВ становить 2,076 eV, і після віднімання спин-орбітального звуження 0,086 eV ми отримуємо кінцеве значення  $\varepsilon_g = 1,99$  eV, яке

добре зіставляється з експериментальним значенням 2,01 eV [1]. Для TI ширина забороненої зони дорівнює 3,152 eV, а спин-орбітальне звуження становить 0,342 eV, отже, кінцеве значення ширини

забороненої зони  $\varepsilon_g = 2,81$  eV, що добре порівнюється з експериментально виміряним значенням 2,84 eV [1].

## Висновки

Електронні енергетичні спектри кристалів InI та TI розраховані з урахуванням спин-орбітальної взаємодії з обмінно-кореляційним потенціалом у формалізмі GGA-PBE. Міжзонні щілини обидвох кристалів виявились меншими за експериментальні значення. Більш точні значення ширини забороненої зони були отримані за допомогою функції Гріна в наближенні GW. Знайдені тут зонні проміжки були поправлені на величину енергії спин-орбітального звуження, що призвело до доброго зіставлення з експериментом. Отримані тут результати можуть бути використані для розрахунку електронної структури регулярних твердих розчинів InTI. Розщеплення енергій у вироджених зонах, наведене на рис. 2, 4, може бути значним лімітуючим фактором, що знижує точність розрахунку оптичних констант InI та TI, а також твердих розчинів InTI.

**Сиротюк С.В.** – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедри напівпровідникової електроніки.

- [1] A.I. Kashuba, M. Piasecki, O.V. Bovgyra, V.Yo. Stadnyk, P. Demchenko, A. Fedorchuk, A.V. Franiv, B. Andriyevsky, Acta Phys. Polon. 133, 68 (2018) (<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.68>).
- [2] M.I. Kolinko, J. Phys. Condens. Matter 6, 183 (1994) (<https://doi.org/10.1063/1.1353711>).
- [3] Z. Wei, X. Zhao-Peng, W. Hai-Yan, C. Fei-Hong, H. Chang, Acta Phys. Sin. 62, 243101 (2013) (<https://doi.org/10.7498/aps.62.243101>).
- [4] M.I. Kolinko, R.Y. Bibikov, Z. Phys. B Cond.Mat. 95, 167 (1994).

- [5] M.I. Kolinko, Phys. Rev. B 55, 4007 (1997) (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.4007>).
- [6] M.I. Kolinko, A.H. Nevidomskyy, J. Phys. Stud. 4, 437 (2000).
- [7] M.I. Kolinko, O.V. Bovgyra, Ukr. J. Phys. 46, 707 (2001).
- [8] X. Zhao-Peng, W. Yong-Zhen, Z. Wei, W. Qian, W. Guo-Qing, Acta Phys. Sin. 63, 147102 (2014) (<https://doi.org/10.7498/aps.63.147102>).
- [9] X. Gonze et al., Comput. Phys. Comm. 205,106 (2016) (<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.04.003>).
- [10] P.E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994) (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>).
- [11] N.A.W. Holzwarth, A.R. Tackett, G.E. Matthews, Comput. Phys. Commun. 135, 329 (2001) ([https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(00\)00244-7](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(00)00244-7)).
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Letters 77, 3865 (1996) (<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>).
- [13] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 110, 5029 (1999) (<https://doi.org/10.1063/1.478401>).
- [14] D.R. Hamann, Phys. Rev. B 88, 085117 (2013) (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.085117>).
- [15] S.V. Syrotyuk, Ya.M. Chornodolsky, A.S. Voloshinovskii, Yu.V. Klysko, J. Phys. Stud. 23, 2704 (2019) (<https://doi.org/10.30970/jps.23.2704>).
- [16] S.V. Syrotyuk, O.P. Malyk, J. Nano- Electron. Phys. 11, 06018 (2019) ([https://doi.org/10.21272/jnep.11\(6\).06018](https://doi.org/10.21272/jnep.11(6).06018)).

S.V. Syrotyuk

## Electronic Properties of Orthorhombic InI and TlI Crystals Taking into Account the Quasiparticle Corrections and Spin-Orbit Interaction

*Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, [svsnpe@gmail.com](mailto:svsnpe@gmail.com)*

The electronic properties of InI and TlI crystals of an orthorhombic structure with a space group Cmc<sub>m</sub> are studied. Calculations of electron properties are performed in the basis of projector augmented waves by means of ABINIT program. Total and partial densities of electronic states are calculated. Electron energy spectra are found with the exchange-correlation functional GGA, without and taking into account the spin-orbital interaction. It was found that the band gap of the InI, obtained without spin-orbital interaction, is less than the experimental value by 38 %, and by 42 %, taking into account the latter. For the TlI crystal, the corresponding values are 27 % and 39 %. The band gap found from the quasiparticle equation in the GW approximation exhibits an excellent agreement with the experimental values for both crystals.

**Keywords:** semiconductor, spin-orbit coupling, Green's function, energy spectrum, DOS.