

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Teorinės fizikos ir astronomijos institutas

Rokas Silkinis

DIVAKANSIJOS DEFEKTO GALIO NITRIDE ELEKTRONINĖS STRUKTŪROS TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Teorinės fizikos ir astrofizikos studijų programa

Studentas

Rokas Silkinis

Leista ginti

2020-06-03

Darbo vadovas

prof. dr. Audrius Alkauskas

Recenzentas

doc. dr. Linas Vilčiauskas

Instituto atstovas

prof. dr. Egidijus Anisimovas

Vilnius 2020

Turinys

Įvadas	1
1 Literatūros apžvalga	2
1.1 Kristalai	2
1.1.1 Kristalų vidinė struktūra	3
1.1.2 Kristalų išorinė struktūra	8
1.1.3 Kristalų erdvinės grupės	11
1.2 Defektai	12
1.2.1 Taškiniai defektai	12
1.2.2 Defekto formavimosi energija	12
1.3 Tankio funkcionalo teorija	13
1.3.1 Schrödinger lygtis ir apytikslis jos sprendimas	14
1.3.2 Tankio funkcionalo metodas	17
1.3.3 Elektronų tarpusavio sąveikos aprašymas	18
1.3.4 Bloch teorema ir atvirkštinė erdvė	19
1.3.5 Pseudopotencialas	21
1.3.6 Supergardelės metodas	23
1.4 Geometrijos optimizavimas	23
1.4.1 Newton metodas	25
1.4.2 Kvazi-Newton'o metodai	26
1.4.3 Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno algoritmas	27
2 Tyrimo metodika	28
2.1 Programinė įranga	28
2.2 Analizuota sistema	28
2.3 Skaičiavimų eiga	29
3 Rezultatai ir jų aptarimas	32
3.1 Elementaraus narvelio analizė	32
3.2 Supergardelės su divakansijos defektu analizė	32
3.2.1 Divakansijos defekto formavimosi energija	33
3.2.2 Neutralaus divakansijos defekto energijos lygmenų diagrama	33
3.2.3 Neutralaus divakansijos defekto apytikslė sužadinimo energija	35
Išvados	38
Literatūra	39

Įvadas

Medžiagų savybėms poveikį gali daryti jose esantys defektai ir priemaišos. Didelė šių mikroskopinių darinių įtaka smarkiai išryškėja puslaidininkinėse medžiagose, kurios naudojamos plačiame spektre įvairių technikos ir elektronikos įrenginių kūrime (lazeriai, šviesos diodai). Puslaidininkių tarpe ypač svarbus yra galio nitridas, kurio pagrindu kuriama didžioji dalis visų optoelektronikos įrenginių. Jo pagrindu buvo sukurti pirmieji didelio ryškumo mėlynos šviesos šviestukai [1, 2]. Kadangi galio nitridas turi didelę pramoninę vertę, daug dėmesio skiriama jo teorinei ir eksperimentinei analizei. Remiantis eksperimentiniais duomenimis, neseniai buvo iškelta hipotezė, kad galio nitride ir galio indžio nitride esančios azoto vakansijos ir galio-azoto divakansijos dalyvauja nespindulinės rekombinacijos (angl. *non-radiative recombination*) procesuose [3], kurie mažina šių medžiagų pagrindu kuriamų optinių įrenginių našumą. Šios hipotezės patikrinimas yra svarbus uždavinys, nes šiuo metu nėra vieningos nuomonės dėl defektų, atsakingų už nespindulinę rekombinaciją galio nitride.

Siekiant paaiškinti eksperimentinius duomenis, atliekami medžiagų teoriniai tyrimai. Teorijos ir algoritmų tobulinimas, smarkus skaičiavimo resursų didėjimas leidžia atlikti vis tikslesnius įvairių medžiagų elektroninių struktūrų skaičiavimus iš pirminių principų. Vienas iš būdų tai atlikti yra naudojant tankio funkcionalo teorijos (angl. *density functional theory*) formalizmą, kuriuo ir remiamasi šiame darbe.

Šio **darbo tikslas** – naudojant tankio funkcionalo teoriją atlikti galio nitrido heksagoninėje viurcito (angl. *wurtzite*) kristalinėje gardelėje esančios galio-azoto divakansijos elektroninės struktūros tyrimus. Šiais tyrimais siekiama teoriškai patvirtinti arba paneigti divakansijos kaip efektyvaus rekombinacijos centro galio nitride idėją, iškeltą [3] šaltinyje.

1 Literatūros apžvalga

1.1 Kristalai

Kristalai yra kietosios būsenos kūnai, pasižymintys tvarkingu atomų, jonų ar molekulių išsidėstymu erdvėje. Šios tvarkos atsiradimo priežastis yra ką tik minėtų mikroskopinių dalelių „noras“ formuoti simetrinius darinius, periodiškai atsikartojančius erdvėje, kurių visuma ir sudaro kristalą.

Žodis *kristalas* yra kilęs iš senovės graikų žodžio *κρύσταλλος* (*krystallos*), reiškiančio *ledas*, *kristalinis akmuo* (kvarcas). Žodis *krystallos* kildinamas iš *κρύος* (*kruos*), kuris reiškia *šaltis*, *šerkšnas* [4].

Kuo svarbūs kristalai? Įvairios elektroninės kietųjų kūnų savybės geriausiai išreiškiamos kristaluose, nes juose esantys elektronai, turintys labai trumpus bangos ilgius, stipriai reaguoja į tos pačios eilės matmenų periodines atomines struktūras [5]. Tai reiškia, kad praktiškai svarbių medžiagų, pvz., puslaidininkių, savybes galima paaiškinti analizuojant jų struktūras.

Pirmosios eksperimentinės užuominos, patvirtinančios kristalų periodiškumą, buvo gautos mineralogų [5]. Buvo pastebėta, kad kristalografiniai indeksai (kitai vadinami Miller indeksais), apibūdinantys kristalinių plokštumų orientacijas, yra sveikieji skaičiai. Šiuos įrodymus 1912 metais patvirtinto atradimas, kad kristalai difraguoja Rentgeno spinduliuotę, už kurį 1914 metais vokiečių fizikas Max von Laue gavo Nobelio fizikos premiją.

Kristalų atomines struktūros modelis ir XX a. pirmoje pusėje besivystanti kvantinės mechanikos teorija leido mokslininkams daug fundamentaliau pažvelgti į kietosios būsenos kūnų struktūrą ir savybes. Taip gimė kietosios būsenos fizikos (angl. *solid-state physics*) sritis. Panašios prigimties analizė buvo atlikta ir su nekristalinėmis medžiagomis. Visus šiuos tyrimus apimanti kondensuotų medžiagų fizika (angl. *condensed matter physics*) yra viena iš didžiausių ir aktyviausių fizikos sričių.

Realiaame pasaulyje kristalai nėra idealiai periodinės struktūros. Juose yra daug įvairių defektų ir priemaišų, kurios pertraukia tobulai besitęsiančią struktūrą, todėl kristalinių darinių analizėje naudojama idealaus kristalo sąvoka. Idealusis kristalas – tai homogeninė, anizotropinė, defektų neturinti begalinių matmenų kietakūnė struktūra, sudaryta iš erdvėje periodiškai išdėstytų identiškų grupių, kurias sudaro mikroskopinės dalelės (atomai, jonai ar molekulės). Nenuostabu, kad šių dalelių sukuriama periodinė struktūra nulemia ir kristalo, kaip makroskopinio objekto, išorinę formą. Gamtoje egzistuoja daugybė įvairiausių formų kristalų ir juos visus (dar net neatrastus), pagal specifines taisykles, galima suskirstyti į tam tikras sistemas, klases ir grupes [6]. Tad kyla klausimas – kokie dėsniai nusako ryšį tarp kristalo vidinės struktūros ir jo išorinės formos? Vienas pirmųjų pabandęs atsakyti į šį klausimą buvo žymus anglų mokslininkas polimatas Robert Hooke. Net nežinodamas apie materijos atominę struktūrą (ir apie kristalų periodiškumo savybę), savo 1665 m. išleistame veikalė *Micrographia* [7] jis iškėlė pakankamai taiklią hipotezę – kristalai yra sudaryti iš identiškų struktūrinių vienetų, sferų, kurių mikroskopinis išsidėstymas vienareikšmiškai nulemia kristalo išorinę formą. Deja, bet ši hipotezė klaidinga dviem esminiais aspektais:

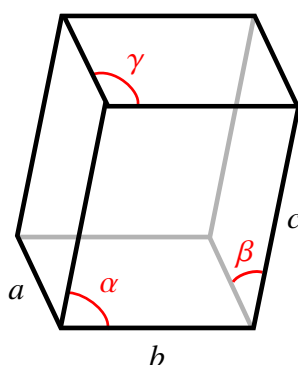
- (1) Kristalai sudaryti ne iš identiškų sferų, bet mikroskopinių dalelių, kurias galima modeliuoti kaip „sferas“. Be to, specifinį kristalą dažniausiai sudaro ne identiškos, bet įvairaus tipo dalelės.

- (2) Nėra vienareikšmiško atitikimo (bijekcijos) tarp kristalo struktūrinio vieneto formos ir kristalo išorinės formos.

Šiandien plačiai žinoma, kad kristalai yra periodinės atominės struktūros, todėl pirmasis aspektas daug klausimų nesukelia. Toliau bus orientuojamasi į antrojo aspekto analizę, o tiksliau – į ryšio tarp kristalo vidinės struktūros ir išorinės formos klausimą. Bus parodyta, kad šis ryšys smarkiai susijęs su simetrijos sąvoka.

1.1.1 Kristalų vidinė struktūra

Kadangi idealus kristalas yra trimatė periodinė struktūra, kyla natūralus pastebėjimas, kad jame galima išskirti kažkokį kristalo tūrinį struktūrinį vienetą, kurį be galo atkartojant trimis tiesiškai nepriklausomomis erdvės kryptimis, gaunama erdvę visiškai užpildanti ir tarpų neturinti periodinė sistema. Vienas iš reguliarių geometrinių kūnų, pasižymintis tokiomis struktūrinio vieneto savybėmis, yra gretasienis – prizmė, kurios pagrindai yra lygiagretainiai. Kristalografijos kontekste toks gretasienio formos struktūrinis vienetas vadinamas vienetiniu narveliu (angl. *unit cell*) [8]. Jam pilnai apibrėžti reikia 6 parametrų: 3 kraštinių ilgių a , b , c ir 3 kampų α , β , γ tarp kraštinių porų. Šie parametrai kartu sudaro vienetinio narvelio metriką (angl. *metric of the unit cell*). Vienetinio narvelio pavyzdys ir jo metrikos elementų sąryšiai pateikti 1 pav. Pabrėžtina, kad vienetinio narvelio cheminė sudėtis yra ekvivalenti viso kristalinio kūno cheminei sudėčiai.



1 pav. Vienetinis narvelis ir jo metrikos elementai

Kyla klausimas, kelių vienetinio narvelio formų reikia norint aprašyti bet kokio trimačio kristalo vidinę struktūrą? Ar jų skaičius baigtinis, ar jų yra be galo daug? Pasirodo, kad skirtingų trimačių vienetinio narvelio formų, kurių reikia norint aprašyti bet kokį kristalą, yra tik 7 [6]. Tai reiškia, kad bet kokį kristalą, net ir dar neatrastą, pagal jo vidinę struktūrą galima priskirti vienai iš 7 galimų kristalografinių sistemų (angl. *crystal system*), kurių simetrijos savybės tarpusavyje skiriasi. Visos kristalografinės sistemos (singonijos) su metrikomis pateiktos 1 lentelėje [5]. Šioje lentelėje singonijos išvardintos simetrijos didėjimo tvarka į apačią.

Atidžiau pažiūrėjus į 1 lentelę, galima pastebėti, kad trigoninės ir heksagoninės singonijų metrikos yra identiškos. Dėl šios priežasties dažnai sakoma, kad yra 6, o ne 7, kristalografinės šeimos (angl. *crystal family*). Trigoninė ir heksagoninė singonijos priklauso heksagoninei kristalografiniai šeimai.

Svarbu pabrėžti, kad klasifikavimą į kristalografines sistemas nulemia kristalo simetrijos savybės,

1 lentelė. Kristalografinės sistemos

Kristalografinė sistema (singonija)	Apribojimai kraštinių ilgiams	Apribojimai kampams tarp kraštinių porų
Triklininė	nėra	nėra
Monoklininė	nėra	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
Rombinė	nėra	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragoninė	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigoninė	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Heksagoninė	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Kubinė	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

o ne metrika [8]. Metrikos elementai gali indikuoti apie kristalo simetrijos savybes, tačiau iš tiesų yra atvirkščiai – kristalo simetrija nulemia metriką. Trigoninės ir heksagoninės singonijų simetrijos savybės skiriasi, todėl jos aprašo skirtingas kristalografines sistemas, nors jų metrikos ir sutampa.

Iki šiol buvo kalbama apie kristalo struktūrinį vienetą, vienetinį narvelį, neužsiminant apie kristalą sudarančių mikroskopinių dalelių padėtis, t. y., buvo tariama, kad atomai yra „kažkur“ vienetiniame narvelyje. Kristalų modeliavime naudojama kristalinės gardelės sąvoka (angl. *crystal structure*) [5]. Tai yra periodinė struktūra, sudaryta iš dviejų dalių:

- (1) Erdvinės gardelės (angl. *lattice*).
- (2) Kiekvienam erdvinės gardelės mazgui (angl. *lattice point*) priskirtos bazės (angl. *basis, motif*).

Erdvinė gardelė apibrėžiama kaip begalinė aibė tam tikra tvarka erdvėje išsidėsčiusių taškų, kitaip vadinamų gardelės mazgais, kurių kiekvienam priskirta bazė – grupė mikroskopinių dalelių, pasižyminti specifine sudėtimi ir orientacija erdvėje [5]. Vieną bazę gali sudaryti nuo vieno iki kelių dešimčių tūkstančių dalelių. Svarbu pabrėžti, kad visų bazių sudėtis ir orientacija erdvėje yra identiška.

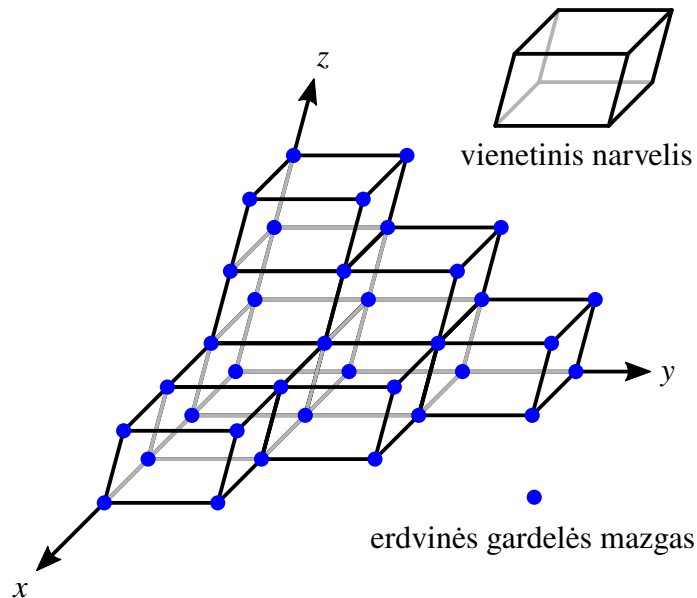
Sąsaja tarp vienetinio narvelio ir erdvinės gardelės yra labai paprasta: kristalą sudarančių vienetinių narvelių (gretasienių) viršūnės yra erdvinės gardelės mazguose [8]. Kitaip tariant, gardelės mazgai sujungia šalia esančius vienetinius narvelius. Šis ryšys iliustruotas 2 pav.

Erdvinė gardelė apibrėžiama [5] parenkant tris vienoje plokštumoje nesančius (tiesiškai nepriklausomus) poslinkio vektorius \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 (kitaip vadinamus baziniais vektoriais (angl. *lattice vectors*)) taip, kad gardelės mazgų išsidėstymas erdvėje būtų identiškas žiūrint tiek iš taško \mathbf{r} , tiek iš taško

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R} = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3, \quad (1)$$

čia \mathbf{R} – poslinkio vektorius; u_1 , u_2 , u_3 – bet kokie sveikieji skaičiai. Kitaip tariant, gardelės mazgų išsidėstymas erdvėje yra identiškas kiekvieno iš jų atžvilgiu.

Bazinių vektorių pasirinkimas nėra vienareikšmis ir bendru atveju jie nėra ortogonalūs [5]. Jei



2 pav. Vienetinio narvelio ir erdvinės gardelės sąsaja

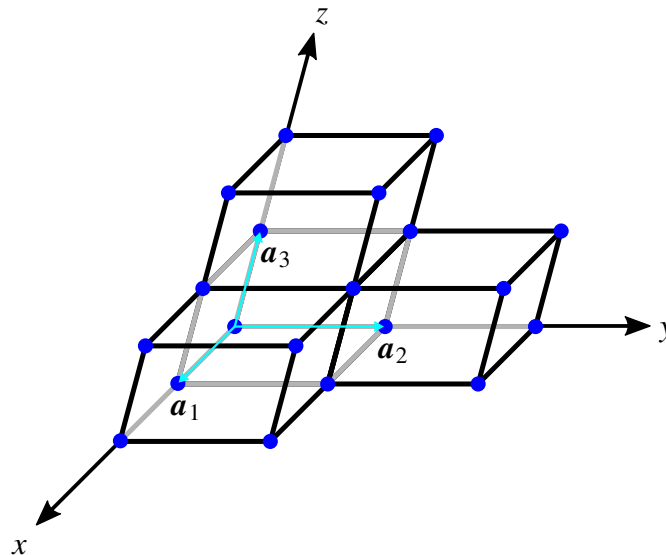
bet kokie du erdvės taškai \mathbf{r} ir \mathbf{r}' , iš kurių perspektyvos erdvinė gardelė yra identiška, visada tenkina (1) lygybę su tam tikrais sveikaisiais skaičiais u_1, u_2, u_3 , tai sakoma, kad baziniai vektoriai $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ yra elementarieji (angl. *primitive lattice vectors*) [5]. Tokiu atveju, begalinė aibė taškų \mathbf{r}' , apibrėžtų pagal (1) išraišką (kai taškas \mathbf{r} parenkamas atskaitos tašku), generuoja pilnutinę erdvinę gardelę. Priešingu atveju, kuomet baziniai vektoriai nėra elementarieji, galima rasti tokius du gardelės mazgus, esančius taškuose \mathbf{r} ir \mathbf{r}' , kurių atžvilgiu aplinkiniai gardelės mazgai yra išsidėstę identiškai, tačiau kurie netenkina (1) lygybės. Tai reiškia, kad iš gardelės mazgo \mathbf{r} į gardelės mazgą \mathbf{r}' neįmanoma „nukeliauti“ su tiesiniu neelementarių bazinių vektorių dariniu \mathbf{R} . Kitaip tariant, kai baziniai vektoriai yra elementarieji, juos naudojant iš bet kokio gardelės mazgo galima „nukeliauti“ į bet kurį kitą.

Baziniai vektoriai naudojami apibrėžiant kristalines ašis (angl. *crystal axes*) [5]. Jos suformuoja gretasienį, kuris yra ekvivalentus jau anksčiau minėtam vienetiniam narveliui. Jį sudarančių bazinių vektorių ilgiai ir kampai tarp jų porų yra vadinami gardelės konstantomis, kurios sudaro jau anksčiau minėtą vienetinio narvelio metriką. Iš vektorinės analizės žinoma, kad tokio narvelio tūris V lygus mišrios bazinių vektorių sandaugos absoliučiai vertei:

$$V = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|. \quad (2)$$

Jei baziniai vektoriai yra elementarieji, tai jų formuojamas vienetinis narvelis yra vadinamas elementariuoju (angl. *primitive unit cell, primitive cell*), priešingu atveju narvelis vadinamas sudėtinu (angl. *conventional unit cell*) [8]. Nėra mažesnio tūrinio vieneto už elementarų narvelį, kuris, poslinkio operacijomis atkartojamas kristalinėmis ašimis, suformuoja visą erdvę užpildantį kristalą [5]. Kristale visada įmanoma rasti elementarų narvelį ir dažniausiai jis parenkamas taip, kad gardelės mazgai būtų jo viršūnėse. Kaip pavyzdys, 3 pav. pateiktos erdvinės gardelės dalis yra sudaryta iš vienetinių narvelių, kurie yra elementarieji, o vieną iš šių narvelių formuoja baziniai vektoriai $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, kurie taip pat yra elementarieji.

Turint specifinę erdvinę gardelę, elementarius bazinius vektorius galima parinkti įvairiai, tačiau



3 pav. Baziniai vektoriai kaip poslinkio operacijos tarp gardelės mazgų

visais atvejais jų apibrėžtas elementarusis narvelis yra tokio pat minimalaus tūrio ir savyje talpina tik vieną gardelės mazgą [5]. Pavyzdžiui, kiekvienam iš 3 pav. pavaizduotų elementariųjų narvelių tenka po vieną gardelės mazgą, nes kiekvienas gardelės mazgas priklauso 8 šalia esantiems elementariesiems narveliams. Neelementariusius bazinius vektorius (apibrėžiančius sudėtinį vienetinį narvelį) yra patogiau naudoti kaip kristalines ašis tada, kai jų sąryšis su kristalo simetrija yra aprašomas paprasčiau nei elementariųjų bazinių vektorių atveju [5].

Erdvinė gardelė tėra matematinė abstrakcija, nes ji nenurodo atomų išsidėstymo erdvėje. Kristalinė gardelė gaunama, kai kiekvienam gardelės mazgui priskiriama bazė. Kaip buvo minėta, bazę gali sudaryti viena arba daugiau dalelių. Jų pozicijos dažniausiai išreiškiamos bazinių vektorių tiesiniu dariniu, atskaitos tašku pasirenkant gardelės mazgą, priklausantį vienetiniam narveliui, kuriame yra analizuojama bazė [5]:

$$\mathbf{r}_j = x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3, \quad (3)$$

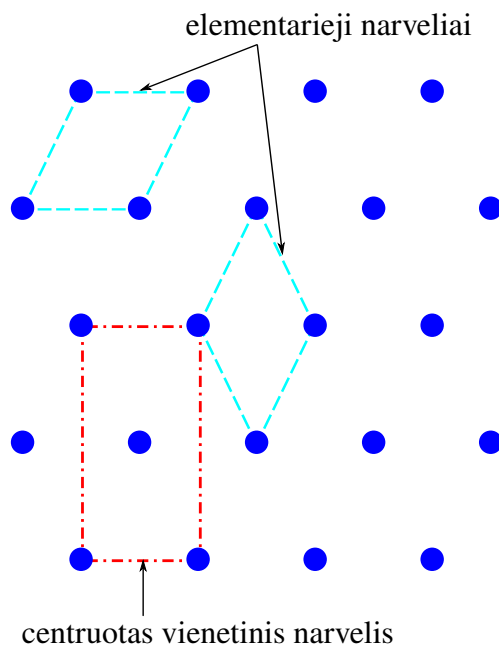
čia \mathbf{r}_j – bazės j -tosios dalelės pozicija; x_j, y_j, z_j – bazės j -tosios dalelės santykinės koordinatės pasirinkto gardelės mazgo atžvilgiu, tenkinančios sąlygą $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$.

Kaip buvo minėta anksčiau, yra įrodyta, kad trijose dimensijose egzistuoja 7 kristalografines sistemas. Kiekvienos singonijos elementarusis narvelis, atkartotas visomis erdvės kryptimis, formuoja taip vadinamą elementariąją gardelę (angl. *primitive lattice*), kurių yra tiek pat, kiek ir kristalografinių sistemų. Šios gardelės vadinamos elementariosiomis, nes jos yra sudarytos iš tokių vienetinių narvelių, kurie gardelės mazgus turi tik viršūnėse ir niekur kitur – nei viduje, nei ant sienų ar kraštinių, t. y. kiekvienam narveliui tenka po lygiai vieną gardelės mazgą. Aprašant kristalą, gali iškilti klausimas, ar visada yra geriausia naudoti elementariųjų narvelį? Galbūt yra atvejų, kuomet kristalą patogiau aprašyti didesniais vienetiniais (sudėtiniais) narveliais? Renkantis vienetinį narvelį, patogiau atsižvelgti į šiuos patarimus:

- (1) Vienetinis narvelis turėtų būti kiek įmanoma mažesnis (kuo trumpesni baziniai vektoriai).

- (2) Tuo pačiu jis turėtų kaip įmanoma geriau atspindėti kristalo simetriją. Tai reiškia, kad baziniai vektoriai turėtų būti lygiagretūs simetrijos ašims arba ortogonalūs simetrijos plokštumoms.
- (3) Jei įmanoma, baziniai vektoriai turėtų sudaryti ortogonalią arba heksagoninę koordinatinių sistemą.

Kaip pavyzdys bus paanalizuota dvimatė erdvinė gardelė, kuri pateikta 4 pav. Joje galima išskirti įvairios formos elementariusius narvelius (paveikslėlyje pateikti du galimi variantai), kurių plotas identiškas ir kurių kiekvienam tenka po lygiai vieną gardelės mazgą. Bėda ta, kad tokių narvelių simetrijos savybės nėra akivaizdžios. Daug patogiau yra pasirinkti kiek didesnę vienetinį narvelį, kurio kristalinės ašys yra ortogonalios. Tokio sudėtinio narvelio pavyzdys yra centruotas vienetinis narvelis (angl. *centered unit cell*), savo viduje turintis vieną papildomą gardelės mazgą. Pasirenkant šį vienetinį narvelį, kristalas yra aprašomas aukštesnės simetrijos koordinatinių sistema. Svarbu pabrėžti, kad kito vienetinio narvelio pasirinkimas nepakeičia analizuojamo kristalo simetrijos savybių, nes kristalo priklausymas specifinei kristalografinei sistemai yra erdvinės gardelės vidinė savybė – ji nepriklauso nuo perspektyvos pokyčio. Tiek elementarusis, tiek sudėtinis narvelis aprašo tą patį kristalą, tačiau jų simetrijos savybės gali skirtis. Šiuo atveju, sudėtinio narvelio metrika geriau atspindi kristalo erdvinės gardelės simetrijos savybes.



4 pav. Skirtingi vienetiniai narveliai dvimatėje erdvinėje gardelėje

Kaip buvo minėta, trijose dimensijose skirtingų erdviųjų gardelių, kurių kiekviena sudaryta iš elementariųjų narvelių, yra 7 – tiek pat, kiek ir kristalografinių sistemų. Šios gardelės yra jau anksčiau minėtos elementariosios gardelės. Pasirodo, kad papildomų gardelės mazgų pridėjimas į elementariusius narvelius, išlaikant erdviųjų gardelių simetrijos savybes, sukuria dar 7 papildomas erdvinės gardeles, kurios vadinamos centruotomis gardelėmis (angl. *centered lattices*). Šios naujos ir seniau aptartos elementariosios gardelės sudaro 14 erdviųjų gardelių, kurios kitaip dar vadinamos Bravais gardelėmis (angl. *Bravais lattices*) [6]. Jos pavadintos prancūzų fiziko Auguste Bravais garbei, kuris 1848 m. parodė, kad trijose dimensijose iš viso yra 14 unikalių erdviųjų gardelių. Kiekviena iš 14

Bravais gardelių pagal tam tikras taisykles, susijusiomis su simetrijos savybėmis, priskirta vienai iš 7 kristalografinių sistemų.

Dvimatės erdvinės gardelės atveju 4 pav. buvo supažindinta su centruotu vienetiniu narveliu. Tai yra vienintelis papildomas unikalus centravimo tipas dviejose dimensijose, t. y. neskaitant sudėtinių narvelių, vienetinis narvelis yra arba elementarusis, arba centruotas [5]. Trijose dimensijose centravimo tipų yra 4, informacija apie juos pateikta 2 lentelėje [8]. Centravimo tipas nurodo, kuriose vienetinio narvelio vietose yra gardelės mazgai.

2 lentelė. Vienetinių narvelių centravimo tipai trijose dimensijose

Centravimo tipas	Sutrumpinimas	Gardelės mazgų padėtys narvelyje	Gardelės mazgų skaičius viename narvelyje
Elementarusis	P	Narvelio viršūnėse	1
Centruotų pagrindų (angl. <i>base-centered</i>)	A, B arba C	Narvelio viršūnėse ir ant vienos poros priešingų sienų	2
Centruoto tūrio (angl. <i>body-centered</i>)	I	Narvelio viršūnėse ir jo centre	2
Centruotų paviršių (angl. <i>face-centered</i>)	F	Narvelio viršūnėse ir kiekvienos sienos centre	4

Jei trijose dimensijose egzistuoja 7 kristalografinės sistemos, o centravimo tipų yra 4, ar neturėtų iš viso būti $7 \cdot 4 = 28$ unikalios Bravais gardelės? Ne, nes ne kiekvienai singonijai egzistuoja visų tipų centravimai. Taip yra dėl dviejų priežasčių:

- Kai kurios iš 28 tikėtinų erdvinų gardelių yra pasikartojančios, nes jas galima gauti iš kitų gardelių.
- Kai kurie centravimo tipai yra nesutaikomi su specifinių kristalografinių sistemų simetrijos savybėmis.

1.1.2 Kristalų išorinė struktūra

Kristalai pasižymi įvairiausiomis išorinėmis formomis, bet juos visus galima suskirstyti į 7 kristalografines sistemas. Kaip taip gali būti? Kelios priežastys padeda atsakyti į šį klausimą:

- Dažniausiai kristaliniai kūnai yra sudėtinės struktūros, t. y. jas sudaro didelis skaičius mažesnių, įvairios orientacijos kristalų. Tačiau ši priežastis nepaaiškina, kodėl yra tiek daug skirtingos formos vienkristalinių struktūrų.
- Kristalo augimo greitis nebūtinai yra identiškas visomis kryptimis. Būtent todėl egzistuoja daugybė skirtingos formos kristalų, priklausančių tai pačiai kristalografinėi sistemai. Santykinis

augimo greičių skirtumas skirtingomis kryptimis reiškia, kad tas pats kristalas gali turėti skirtingas vystymosi istorijas. Šį greičių skirtumą nulemia kristalo augimo mechanizmų skirtumai esant skirtingoms aplinkos sąlygoms (temperatūrai, slėgiui, cheminių elementų ir junginių koncentracijoms tirpale ir t. t.) [6].

Norint tiksliai aprašyti kristalo struktūrą ir formą, yra svarbūs du terminai, susiję su simetrijos sąvoka [9]:

- (1) Simetrijos operacija (SO) – tai yra objekto geometrinė transformacija (atvaizdavimas) į patį save. Šios operacijos metu gautas objekto atvaizdas yra identiškas objekto vaizdui prieš operaciją.
- (2) Simetrijos elementas (SE) – tai yra analizuojamo objekto taškų aibė (taškas, tiesė, plokštuma), kuriai pritaikoma simetrijos operacija.

Kaip pavyzdys, objekto posūkis specifiniu kampu apie ašį yra SO, o pati ašis yra SE. Labai dažnai vienam SE gali būti atliktos kelios skirtingos SO.

Taškinė simetrija (angl. *point symmetry*) reiškia, kad objektui pritaikant SO, bent vienas jo taškas nepajuda, t. y. jis yra invariantiškas objektui atliktos operacijos atžvilgiu. Poslinkio simetrija (angl. *translation symmetry*) susijusi su poslinkio simetrijos operacijomis, kurių metu visi objekto taškai pajuda ir tarp jų visų yra išlaikomas toks pat atstumas [9].

Aprašant makroskopinio kristalo morfologiją (išorinę simetriją), didelis dėmesys skiriamas nustatant, kokias taškinės simetrijos operacijas jam galima atlikti. Kristalo išorei aprašyti naudojamos 5 taškinės simetrijos operacijos: tapatumo, sukimo tam tikru kampu, atspindžio, inversijos, inversinio sukimo [9]. Šios operacijos, jas atitinkantys SE ir žymėjimai išvardinti 3 lentelėje.

3 lentelė. Taškinės simetrijos operacijos, atitinkami simetrijos elementai ir žymėjimai

Simetrijos operacija	Simetrijos elementas	Simbolis (Hermann–Mauguin žymėjimas)
Tapatumas	Sukimosi 360° kampu ašis	1
Sukimas tam tikru kampu	Sukimosi ašis	n
Atspindys	Atspindžio plokštuma	m
Inversija	Inversijos (simetrijos) centras	$\bar{1}$
Inversinis sukimas	Inversinio sukimosi ašis	\bar{n}

Simetrijos elementų rinkinys, atitinkantis objektui pritaikomas taškinės simetrijos operacijas, yra vadinamas taškinės simetrijos grupe arba tiesiog taškine grupe (angl. *point symmetry group*, *point group*) [9]. Ji nusako, kokiomis taškinės simetrijos savybėmis pasižymi analizuojamas objektas. Yra įrodyta, kad trimatėms kristalinėms struktūroms egzistuoja 32 skirtingos taškinės simetrijos grupės, kitaip dar vadinamos kristalografinėmis klasėmis (angl. *crystal classes*), kurios apibūdina bet kokio kristalo taškinę simetriją, o tuo pačiu ir jo morfologiją [6]. Jei du kristalai, turintys skirtingas

morfologijas, turi identišką taškines grupes, tai jie abu priklauso tai pačiai kristalografinei klasei.

Nors kristalo taškinės simetrijos grupė apie jo poslinkio simetrijos savybes nieko nepasako, kristalo taškinė simetrija turi būti sutaiškoma su jo erdvinės gardelės poslinkio simetrija. Kaip pavyzdys, pavienis objektas (pvz., molekulė) kaip simetrijos elementą gali turėti bet kokio n -tojo laipsnio sukimosi ašį. Tuo tarpu kristale, dėl jo periodinės struktūros, galimų skirtingų sukimosi ašių yra tik 5 [10]:

- (1) 1-ojo laipsnio – sukimosi 360° kampu ašis.
- (2) 2-ojo laipsnio – sukimosi 180° kampu ašis.
- (3) 3-ojo laipsnio – sukimosi 120° kampu ašis.
- (4) 4-ojo laipsnio – sukimosi 90° kampu ašis.
- (5) 6-ojo laipsnio – sukimosi 60° kampu ašis.

Šis baigtinis galimų skirtingų sukimosi ašių skaičius kristale yra vienas iš esminių apribojimų, nulemiančių baigtinį kristalografinių klasių skaičių.

Kaip buvo minėta, kiekviena kristalografinė klasė priklauso vienai iš 7 kristalografinių sistemų. Jos po singonijas yra paskirstytos ne bet kaip, o tam tikra tvarka – kiekvienos kristalografinės klasės taškinės simetrijos grupė yra vienos iš kristalografinių sistemų taškinės simetrijos grupės pogrupis [9].

Kristalo išorinius paviršius galima sistemiškai apibūdinti naudojant Miller indeksus [6]. Jie taip pat naudojami aprašant erdvinės gardelės plokštumas (angl. *lattice planes*) – įsivaizduojamas lygiagrečių plokštumų šeimas, kurios skrodžia erdvinę gardelę ir yra periodiškai išsidėčiusios joje. Iš esmės yra be galo daug skirtingų tokių plokštumų šeimų. Miller indeksai sukuria simbolinę sistemą šių plokštumų aprašymui ir yra išreiškiami trimis sveikaisiais skaičiais: (hkl) . Vienas iš būdų, kaip nustatyti specifinės plokštumų šeimos Miller indeksus, yra toks: nustatoma, į kiek dalių plokštumų šeima suskaido vienetinį narvelį kiekvieno bazinio vektoriaus kryptimi. Pavyzdžiui, jei vienetinis narvelis vektorių a_1 , a_2 , a_3 kryptimis suskaidomas atitinkamai į dvi, tris ir vieną dalis, tai tokios plokštumų šeimos Miller indeksai yra $(hkl) = (231)$. Būtina pabrėžti, kad šių indeksų ženklas priklauso nuo to, kokia kryptimi eina gardelės plokštumos. Miller indeksų ženklus patogiau nustatyti įsivaizduojant analizuojamos plokštumų šeimos normalę – vektorių, statmeną gardelės plokštumai. Jei jis rodo specifinės kristalinės ašies didėjimo kryptimi, tai atitinkamas indeksas yra teigiamas, o esant mažėjimo kryptimi – neigiamas. Neigiamas Miller indeksas išreiškiamas brūkšneliu virš skaičiaus: $(\bar{2}\bar{3}1)$. Jei gardelės plokštumos nekerta kristalinės ašies (yra jai lygiagrečios), tai ją aprašantis Miller indeksas lygus 0. Keletas įdomių Miller indeksų savybių, kurias galima nesunkiai patikrinti:

- Kuo mažesni gardelės plokštumos indeksai, tuo didesnis gardelės mazgų tankis šioje plokštumoje.
- Kuo mažesni gardelės plokštumos indeksai, tuo didesnis atstumas tarp dviejų šalia esančių tos pačios šeimos plokštumų.

Miller indeksai svarbūs aprašant kristalo formą, nes išorinės skirtingų plokštumų šeimų plokštumos

sudaro kristalo morfologiją ir formuoja jo paviršių, kuris gali suteikti informacijos apie kristalo simetrijos savybes.

1.1.3 Kristalų erdvinės grupės

Kaip buvo minėta, taškinės simetrijos grupė aprašo tik tokias simetrijos savybes, kurios susijusios su taškinės simetrijos operacijomis – operacijomis, kurios bent vieną objekto tašką palieka nepajudintą. Norint pilnai aprašyti kristalo simetrijos savybes, reikia atsižvelgti ir į poslinkio simetriją. Simetrijos elementų rinkinys, atitinkantis objektui pritaikomų taškinės ir poslinkio simetrijų operacijas, yra vadinama erdvine grupe (angl. *space group*, *symmetry group*) [10].

Poslinkis erdvinės gardelės baziniais vektoriais yra paprasčiausia poslinkio simetrijos operacija. Egzistuoja dar dvi simetrijos operacijos, turinčios slenkamąjį pobūdį [9]:

- (1) Slenkamasis atspindys, kurį apibūdinantis SE yra slenkamojo atspindžio plokštuma (angl. *glide plane*). Ši operacija susideda iš viena po kitos vykdomų atspindžio ir poslinkio operacijų.
- (2) Sraigtinis poslinkis, kurį apibūdinantis SE yra sraigtinio poslinkio ašis (angl. *screw axis*). Ši operacija susideda iš viena po kitos vykdomų sukimo tam tikru kampu ir poslinkio operacijų.

Yra įrodyta, kad kombinuojant 32 kristalografines klases (kristalo taškinės simetrijos grupes) su 14 Bravais gardelių, įtraukiant slenkamojo atspindžio ir sraigtinio poslinkio operacijas, gaunama 230 skirtingų kristalografinių erdvinių grupių (angl. *crystallographic space group*) [10]. Šios grupės apibūdina visus įmanomus simetrinius dalelių, esančių periodinėse struktūrose, išsidėstymus trijose dimensijose.

Apibendrinant, kristalų, esančių trijose dimensijose, klasifikavimas priklauso nuo to, kokia kristalinės gardelės dalis ir kokios jos savybės yra analizuojamos:

- Jei analizuojama tik erdvinė gardelė ir atsižvelgiama tik į jos taškinės simetrijos savybes, tai egzistuoja 7 skirtingos taškinės grupės, kurios vadinamos kristalografinėmis sistemomis.
- Jei analizuojama tik erdvinė gardelė ir atsižvelgiama tiek į taškinės simetrijos, tiek į poslinkio simetrijos savybės (įskaitant tik poslinkį bazinių vektorių kryptimis), tai egzistuoja 14 skirtingų erdvinių grupių, kurios vadinamos Bravais gardelėmis.
- Jei analizuojama kristalinė gardelė (erdvinės gardelės ir bet kokios formos bazės kiekviename gardelės mazge junginys) ir atsižvelgiama tik į jos taškinės simetrijos savybes, tai egzistuoja 32 skirtingos taškinės grupės, kurios vadinamos kristalografinėmis klasėmis.
- Jei analizuojama kristalinė gardelė ir atsižvelgiama tiek į taškinės simetrijos, tiek į poslinkio simetrijos savybes (įskaitant poslinkį bazinių vektorių kryptimis, slenkamąjį atspindį ir sraigtinį poslinkį), tai egzistuoja 230 skirtingų kristalografinių erdvinių grupių, pilnai aprašančių bet kokio kristalo simetriją.

1.2 Defektai

Kaip buvo minėta, idealus kristalas neegzistuoja ir tėra matematinė abstrakcija. Realiuose kristaluose visada yra įvairių taškinių, linijinių, plokščių ir tūrinių mikroskopinių darinių, kurie įvairiose kristalinės gardelės vietose pertraukia tobulai besitęsiančią struktūrą ir gali pakeisti medžiagos mechanines, elektrines ir optines savybes. Šie dariniai vadinami defektais. Labai dažnai specialiai manipuliuojant defektų rūšimi ir skaičiumi gaunamos patrauklių savybių medžiagos. Toliau bus trumpai aptariami vieni paprasčiausių defektų – taškiniai defektai.

1.2.1 Taškiniai defektai

Taškiniai defektai – tai vietos kristalinėje gardelėje, kuriose trūksta arba yra papildomai įterptų pavienių atomų ar jonų. Šiems defektams būdinga tai, kad jie kristale sutrikdo tik artimąją tvarką, bet nepažeidžia tolimesios. Taškinius defektus bendru atveju galima skirstyti į tris rūšis [11] (5 pav. pateikta schematinė įvairių taškinių defektų iliustracija):

- (1) Vakansija – erdvinės gardelės mazge nėra atomo/jono.
- (2) Pakaitinis defektas – erdvinės gardelės mazge yra kitos rūšies atomas/jonas.
- (3) Tarpmazginis defektas – atomas/jonas yra tarp erdvinės gardelės mazgų.

Paprasčiausias iš šių taškinių defektų yra vakansija. Neįmanoma sukurti medžiagos, neturinčios pastarųjų defektų. Šių defektų egzistavimo būtinumą paaiškina termodinamika – trumpai tariant, vakansijos padidina kristalo entropiją [11].

Termodinaminėje pusiausvyroje esančioje medžiagoje vakansijų skaičiaus N_v priklausomybę nuo absoliutinės temperatūros T aprašo išraiška [11]

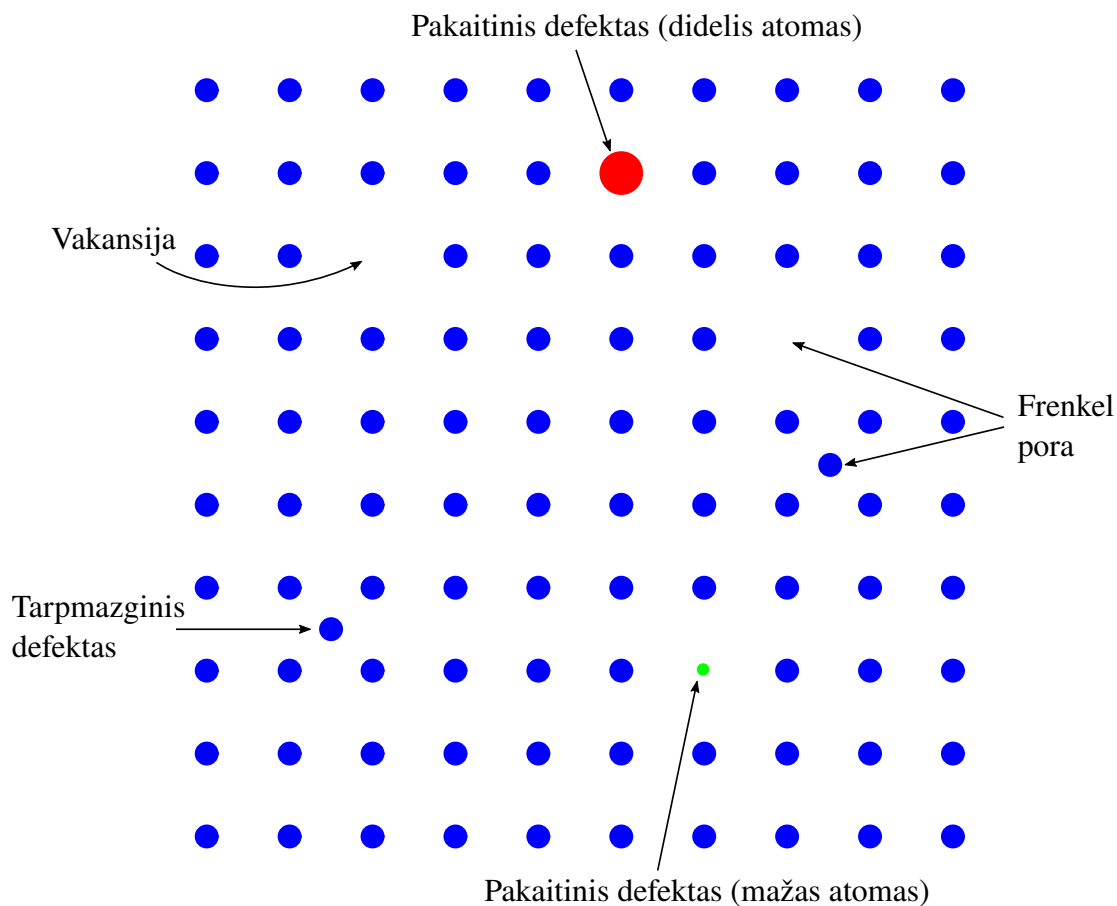
$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{k_B T}\right), \quad (4)$$

čia N – visų bandinio erdvinės gardelės mazgų skaičius; Q_v – vakansijos formavimosi energija; k_B – Boltzmann konstanta. Didėjant temperatūrai, eksponentiškai didėja vakansijų skaičius medžiagoje. Daugumai metalų santykis N_v/N artėjant prie lydymosi temperatūros yra maždaug 10^{-3} eilės [12].

1.2.2 Defekto formavimosi energija

Defekto formavimosi energijos sąvoka yra svarbi norint apskaičiuoti defektų pusiausvyrą struktūras ir koncentracijas. Formavimosi energija – tai energijos kiekis, kurio reikia (arba kuris yra atiduodamas) norint gauti tam tikros konfigūracijos sistemą iš jos sudedamųjų dalių. Defekto atveju formavimosi energija apibrėžiama taip [13]:

$$E^f[X^q] = E_{\text{tot}}[X^q] - E_{\text{tot}}[\text{bulk}] - \sum_i n_i \mu_i + qE_F + E_{\text{corr}}. \quad (5)$$



5 pav. Schematinė įvairių taškinių defektų iliustracija

$E^f [X^q]$ yra defekto, esančio krūvio q būsenoje, formavimosi energija; $E_{\text{tot}} [X^q]$ yra kristalinės gardelės su defektu X pilnutinė energija; $E_{\text{tot}}[\text{bulk}]$ yra idealios (be defektų) kristalinės gardelės pilnutinė energija. Sveikasis skaičius n_i žymi, kiek i -tojo tipo atomų buvo pridėta ($n_i > 0$) arba atimta ($n_i < 0$) iš gardelės suformuojant defektą X , o μ_i yra atitinkamo atomo cheminis potencialas. Cheminiai potencialai apibūdina rezervuarų, su kuriais vyksta atomų mainai, energijas [13]. Cheminio potencialo atitikmuo krūviui q yra apibrėžiamas kaip elektronų cheminis potencialas, t. y. kaip Fermi energija E_F . Galiausiai, E_{corr} apibūdina įvairius pataisos narius, kurie liko neįskaityti iki šiol (pvz., elastinė/elektrostatinė sąveika tarp tos pačios gardelės (sudėtinio narvelio) periodinių kopijų [13]). Būtina paminėti, kad defektų formavimosi energijos visada yra teigiami dydžiai, nes kitu atveju kristalinė gardelė būtų nestabili. Tai reiškia, kad defektams susiformuoti leidžia konfigūracinis laisvės laipsnis, t. y. entropijos konfigūracinė dalis turi atstoti energijos kiekį, kurį reikia suteikti sistemai norint sukurti defektą. Be konfigūracinės entropijos dar yra elektroninės ir virpesinės entropijos dalys, apie kurias daugiau informacijos galima rasti [13] šaltinyje.

1.3 Tankio funkcionalo teorija

Tankio funkcionalo teorija (angl. *density functional theory*, DFT) yra kvantinių sistemų, sudarytų iš daug dalelių, modeliavimo metodas [14]. Kitaip tariant, tai apytikslis būdas spręsti daugdalelę Schrödinger elektroninę lygtį. Ši teorija labai išpopuliarėjo praeito amžiaus 8-ame dešimtmetyje tarp mokslininkų, dirbančių kieto kūno fizikos srityje, tačiau tik paskutiniame to paties amžiaus

dešimtmetyje, patobulinus tam tikras aproksimacijas, DFT tapo pakankamai tiksli teorija kvantinės chemijos skaičiavimams atlikti. Šiais laikais DFT naudojama įvairioms fizikos, chemijos, medžiagų mokslo, cheminės inžinerijos, geologijos ir kitų mokslo sričių problemoms spręsti. Keletas pavyzdžių:

- Amoniako katalizinės sintezės ant rutenio (Ru) katalizatoriaus nanodalelių mechanizmo paaiškinimas [15].
- Polikristalinio vario (Cu) tapimo trapiu, įterpus bismuto (Bi) priemaišų, priežasties nustatymas [16].
- Skirtingų galimų magnio silikato (MgSiO_3) kristalinių struktūrų stabilumo tyrimas esant ekstremalioms aplinkos sąlygoms [17].

DFT metodai taikomi norint ištirti sistemų iš daug dalelių (atomų ir molekulių darinių, periodinių struktūrų) elektronines struktūras (dažniausiai pagrindinės energijos būsenas). Šios teorijos pagrindas yra tai, kad nustatant elektronų sistemos savybes yra naudojami funkcionalai (funkcijos, kurių argumentai yra ne skaliarai, o funkcijos), kurių suma nusako tarp sistemos elektronų tankio ir pagrindinės energijos būsenos egzistuojančią vienareikšmę atitiktį [14]. Iš to ir kilo šios teorijos pavadinimas.

Kadangi kietieji kūnai ir molekulės, kurioms daugiausiai ir taikoma DFT, yra sistemos, sudarytos iš labai didelio skaičiaus dalelių, nenuostabu, kad elektroninės struktūros skaičiavimai yra vieni iš daugiausiai skaičiavimo išteklių reikalaujančių uždavinių.

Kad ir kiek daug pastangų dedama kuriant tikslesnius funkcionalus, pateikiami keli uždaviniai, su kuriais šiuo metu DFT sunkiai susidoroja [14]:

- Intermolekulinių sąveikų (ypač van der Valso jėgų) aprašymas.
- Stipriai koreliuotų sistemų skaičiavimai.

Toliau pateikiama DFT metodų apžvalga, pradedant sistemą apibūdinančia Schrödinger lygtimi ir įvairiais artiniais, kurie yra būtini norint atlikti skaičiavimus.

1.3.1 Schrödinger lygtis ir apytikslis jos sprendimas

Tarkime, kad turime tam tikrą rinkinį atomų (tai galėtų būti izoliuota molekulė ar kietasis kūnas) ir norėtume rasti įvairias šią sistemą apibūdinančias savybes. Viena iš svarbiausių savybių yra sistemos pilnutinė energija ir jos priklausomybė nuo atomų erdvinės konfigūracijos. Kadangi kiekvienas atomas sudarytas iš branduolio ir tam tikro skaičiaus elektronų, pilnai apibūdinanti atomui reikia žinoti pastarųjų dalelių pozicijas ir judesio kiekius. Elektronas daug lengvesnis už protoną ir neutroną, tad vienas iš pastebėjimų buvo tai, kad elektronai daug greičiau reaguoja į aplinkos pokytį nei atomų branduoliai. Šis pastebėjimas leido padaryti taip vadinamą Born–Oppenheimer (BO) aproksimaciją [18], kuri teigia, kad iš atomų sudarytos sistemos banginės funkcijos suradimo uždavinį galima išskirti į elektroninės ir

branduolinės banginių funkcijų suradimo uždavinius. Matematiškai BO artinys išreiškiamas taip:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \xi(\mathbf{R}), \quad (6)$$

čia Ψ – visos sistemos banginė funkcija; \mathbf{r} – visų sistemos elektronų laisvės laipsnių vektorius; \mathbf{R} – visų sistemos branduolių laisvės laipsnių vektorius; ψ – sistemos elektronų banginė funkcija; ξ – sistemos branduolių banginė funkcija.

Remiantis BO artiniu, skaičiavimų metu pirmasis žingsnis yra atmesti branduolių kinetinę energiją – tariama, kad branduoliai nejuda ir generuoja stacionarų elektrostatinį potencialą, kurį jaučia sistemos elektronai. Tada sprendžiama elektroninė Schrödinger lygtis

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (7)$$

čia \hat{H} – elektroninės sistemos hamiltonianas, kaip parametą turintis branduolių laisvės laipsnių vektorius \mathbf{R} ; E_e – elektroninės sistemos energija, priklausanti nuo \mathbf{R} . Po truputį keičiant branduolių pozicijas \mathbf{R} ir sprendžiant naujas elektronines Schrödinger lygtis, gaunama E_e priklausomybė nuo \mathbf{R} , t. y. gaunamas adiabatinis potencialinės energijos paviršius $E_e = E_e(\mathbf{R})$ (angl. *adiabatic potential energy surface*, PES). Antrame BO aproksimacijos žingsnyje branduolių kinetinė energija T_n (turinti dalines išvestines \mathbf{R} komponentų atžvilgiu) yra grąžinama ir sprendžiama štai tokia branduolinė Schrödinger lygtis:

$$[T_n + E_e(\mathbf{R})] \xi(\mathbf{R}) = E \xi(\mathbf{R}), \quad (8)$$

čia E – sistemos pilnutinė energija.

Kyla svarbus klausimas: kaip atrodo elektroninės sistemos hamiltonianas \hat{H} ? Tokių paprastų sistemų kaip dalelės potencialinėje dėžėje ir harmoninio osciliatoriaus hamiltonianai yra paprastos išraiškos ir Schrödinger lygtis gali būti išspręsta analitiškai. Daugdalelės sistemos atveju, kurią sudaro didelis skaičius elektronų, sąveikaujančių tarpusavyje ir su atomų branduoliais, hamiltonianas nėra toks paprastas. Nereliatyvios ir nuo laiko nepriklausančios Schrödinger lygties forma šiuo atveju atrodo taip [14]:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (9)$$

čia m – elektrono masė; N – elektronų skaičius sistemoje; \mathbf{r}_i – i -tojo elektrono laisvės laipsnių vektorius. Trys nariai, esantys kairėje lygybės pusėje aprašo, atitinkamai, elektronų kinetinę energiją, sąveikos energiją tarp kiekvieno elektrono ir visų sistemos branduolių ir, galiausiai, sąveikos energiją tarp skirtingų elektronų tarpusavyje. Funkcija ψ , kaip buvo minėta anksčiau, yra sistemos elektronų banginė funkcija, priklausanti nuo visų N sistemos elektronų laisvės laipsnių, t. y. iš tikrųjų nuo $4N$ kintamųjų ($3N$ erdvinių koordinačių ir N sukinių), bet šioje apžvalgoje bus atsižvelgiama tik į $3N$ erdvines koordinates. E_e apibūdina žemiausią elektroninės sistemos energijos lygmenį (pagrindinę būseną), kuris nepriklauso nuo laiko.

Dar viena aproksimacija, kurią galima padaryti, tai tarti, kad sistemos elektronus aprašanti banginė funkcija ψ yra sandauga, kurią sudaro pavienių elektronų banginės funkcijos ψ_i , priklausančios nuo

erdvinio vektoriaus \mathbf{r}_i , aprašančio i -tojo elektrono padėtį erdvėje:

$$\psi = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N, \quad \psi_i = \psi_i(\mathbf{r}_i), \quad i \in \{1, \dots, N\}. \quad (10)$$

Ši sandauga vadinama Hartree sandauga [14]. Bėda ta, kad šis artinys netenkina kai kurių svarbių sąlygų, kurias turi tenkinti sistemos elektronų banginė funkcija ψ . Kadangi elektronai yra fermionai, sukeičiant du elektronus vietomis banginė funkcija ψ turi pakeisti ženklą. Tai yra vadinama antisimetriškumo principu [19]. Sukeičiant du elektronus vietomis, Hartree sandauga (10) ženklo nepakeičia. Šiai problemai išspręsti naudojama kiek kitokia elektroninės banginės funkcijos ψ aproksimacija nei pateikta (10) išraiškoje. Antisimetrinei banginei funkcijai gauti yra naudojamas Slater determinantas [19]:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (11)$$

Naudojant (11) formos banginę funkciją ψ , antisimetriškumo principas yra tenkinamas, nes, kaip žinoma iš tiesinės algebros, determinanto ženklas pasikeičia vietomis sukeičiant dvi jo gretimas eilutes (stulpelius). Be to, Slater determinantas tampa lygus 0, jei du elektronai turi tas pačias koordinates arba jei dvi vienelektroninės banginės funkcijos yra identiškos, nes tada atitinkamai dvi determinanto eilutės arba stulpeliai yra tiesiškai priklausomi. Tai reiškia, kad (11) formos banginė funkcija tenkina Pauli draudimo principą, kuris teigia, kad jokie du elektronai negali turėti visų identiškų kvantinių skaičių [19]. Nors Slater determinantu aprašomos banginės funkcijos tenkina antisimetriškumo principą, tik labai maža dalis fermioninių banginių funkcijų gali būti juo aprašomos. Hartree–Fock teorijos pagrindas yra tai, kad daugelektronės banginės funkcijos yra aproksimuojamos vienu Slater determinantu [19]. Galima parodyti, kad tokiu atveju elektronų tarpusavio sąveika yra įskaičiuojama kaip suvidurkintas efektas, t. y. kiekvienas elektronas jaučia visų sistemos elektronų (įskaitant ir savo paties) kuriamą vidutinį elektrostatinį potencialą vietoj realios staigios sąveikos, kuri atsiranda erdvėje suartėjant dviem elektronams. Tai reiškia, kad Hartree–Fock teorijos rėmuose neįskaičiuojami elektronų koreliacijos efektai. Tikslesnėse teorijose naudojami Slater determinantų tiesiniai dariniai [19].

Visi iki šiol aptarti artiniai buvo susiję su (9) lygties sprendinio ψ forma, tačiau dar nieko nebuvo pasakyta apie tos pačios lygties hamiltoniano narių formas. Nenuostabu, kad (9) lygtyje daugiausiai problemų kelia sąveikos energiją tarp skirtingų elektronų aprašantis narys. Jo forma reiškia, kad norint apskaičiuoti pavienio elektrono banginę funkciją ψ_i , tuo pačiu metu reikia atsižvelgti į visų likusių pavienių elektronų bangines funkcijas.

Schrödinger lygties išsprendimas yra laikoma fundamentaliausia kvantinės mechanikos problema, tačiau tiesiogiai stebėti banginę funkciją yra neįmanoma. Dydis, kurį iš principo galima išmatuoti, yra tikimybė, kad N skaičius elektronų yra tam tikruose erdvės taškuose $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$. Dar vienas aspektas yra tai, kad atliekant eksperimentus nėra svarbu, kuris elektronas yra pirmas, kuris yra antras ir t. t. Net jei ir rūpėtų, uždėti tokias skaitines etiketes skirtingiems elektronams būtų labai sudėtinga. Tai reiškia, kad realiai išmatuoti galima tik tikimybę, kad N skaičius elektronų bet kokia tvarka išsidėstę tam tikruose erdvės taškuose $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$, t. y. nėra žinoma, kuris elektronas kurią erdvės padėtį

užima. Fizikinis dydis, kuris nediferencijuoja tarp skirtingų elektronų, yra elektronų tankis $n(\mathbf{r})$ [14]. Šis dydis aprašomas naudojant pavienių elektronų bangines funkcijas ψ_i :

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) . \quad (12)$$

Pastarojoje išraiškoje daugiklis 2 atsiranda dėl Pauli draudimo principo ir to fakto, kad elektronai turi sukiniį – du elektronai, turintys skirtingus sukinius, gali užimti tą pačią banginę funkciją [14]. Galima pastebėti, kad elektronų tankis $n(\mathbf{r})$, nors ir nėra (9) lygties sprendinys, suteikia labai daug informacijos apie sistemą, yra fiziškai išmatuojamas ir priklauso tik nuo 3 erdvės koordinačių. Toliau bus apžvelgta, kuo svarbus yra toks elektronų tankio $n(\mathbf{r})$ apibrėžimas atliekant sistemos energetinius skaičiavimus.

1.3.2 Tankio funkcionalo metodas

Tankio funkcionalo teorijos pagrindą sudaro dvi Hohenberg–Kohn (HK) teoremos [20] ir Kohn–Sham (KS) lygčių sistema, išvesta praeito amžiaus 6-to dešimtmečio viduryje [21].

Pirmoji HK teorema teigia, kad **sistemos pagrindinės energijos būseną yra unikalus elektronų tankio funkcionalas**. Funkcionalas yra funkcija, kurios argumentas yra funkcija, o reikšmė – tam tikras skaliaras. Tai reiškia, kad egzistuoja abipus vienareikšmė atitiktis tarp pagrindinės būsenos banginės funkcijos ir tos pačios būsenos elektronų tankio. Kitaip tariant, pagrindinės būsenos elektronų tankis unikaliam nulemia visas pagrindinės būsenos savybes, įskaitant banginę funkciją ir energiją. Ši išvada yra svarbi tuo, kad sprendžiant Schrödinger lygtį (tiksliau, ieškant pagrindinės būsenos energijos), mus domina funkcijos, priklausančios nuo 3 erdvinių kintamųjų (elektronų tankio), o ne nuo $3N$ kintamųjų (banginės funkcijos), radimas. Tai ženkliai palengvina skaičiavimus.

Nors pirmoji HK teorema matematiškai griežtai įrodo, kad energijos funkcionalas egzistuoja, tačiau ji nepateikia jokių faktų, kaip šis funkcionalas turėtų atrodyti. Būtent antroji HK teorema užpildo šią spragą. Ji teigia, kad **elektronų tankis, kuris minimizuoja funkcionalo energiją, yra tikrasis elektronų tankis, atitinkantis pilną Schrödinger lygties sprendinį**. Kitaip tariant, jei būtų žinoma tiksli funkcionalo forma, užtektų keisti elektronų tankio funkcijos $n(\mathbf{r})$ išraišką iki tol, kol būtų gauta minimali funkcionalo energija. Šis metodas leistų rasti tikslią elektronų tankio išraišką, atitinkančią sistemos pagrindinę būseną ir jos energiją. Kadangi funkcionalo forma nėra žinoma, yra naudojamos apytikslės jos išraiškos, kartu su ką tik minėtu variaciniu metodu, kuriuo keičiama $n(\mathbf{r})$ išraiška.

Nors aptarto funkcionalo argumentas yra elektronų tankis, jį labai patogiu išreikšti per pavienių elektronų bangines funkcijas ψ_i , kurios visos kartu apibūdina sistemos elektronų tankį $n(\mathbf{r})$ (žiūrėti (12) išraišką). Iš pradžių funkcionalas užrašomas taip [14]:

$$E[\{\psi_i\}] = E_{\text{known}}[\{\psi_i\}] + E_{\text{XC}}[\{\psi_i\}] . \quad (13)$$

Pastarojoje išraiškoje funkcionalas yra paprasčiausiai išskaidomas į dvi dalis. Pirmasis narys aprašo

žinomų narių indėlių į funkcionalo išraišką [14]:

$$E_{\text{known}}[\{\psi_i\}] = \frac{-\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{ion.}} \quad (14)$$

Šios išraiškos nariai aprašo, atitinkamai, elektronų kinetinę energiją, sąveikos energiją tarp elektronų ir visų sistemos branduolių, sąveikos energiją tarp skirtingų elektronų tarpusavyje ir sąveikos energiją tarp branduolių (į paskutinę dedamąją dažnai neatsižvelgiama, nebent ji reikalinga skaičiavimams).

Funkcionalo (13) antrasis narys E_{XC} yra funkcionalas, apibūdinantis elektronų pakaitos ir koreliacijos efektus (angl. *exchange-correlation functional*). Jis aprašo visus kvantmechaninius efektus, kurie nėra įtraukti į žinomus (14) išraiškos narius [14].

1.3.3 Elektronų tarpusavio sąveikos aprašymas

Atliekant elektroninės struktūros skaičiavimus, sudėtingiausia yra įvertinti elektronų tarpusavio sąveiką. Kadangi elektronai vienas kitą stumia, elektronų sistemos energiją galima sumažinti atskiriant elektronus vienas nuo kito erdvėje, tačiau tada reikia atsižvelgti į kinetinės energijos padidėjimą dėl elektronų banginių funkcijų „deformacijos“ [22].

Kaip buvo minėta anksčiau, elektronų sistemos banginė funkcija turi būti antisimetrinė elektronų sukeitimo atžvilgiu, nes elektronai yra fermionai. Šis antisimetriškumas sukelia elektronų su tais pačiais sukiniais atsiskyrimą erdvėje ir dėl to sumažėja elektronų sistemos sąveikos energija. Pastarasis energijos sumažėjimas dėl elektroninės sistemos banginės funkcijos antisimetriškumo yra vadinamas pakaitos energija (angl. *exchange energy*) [22]. Ji tiksliai įvertinama Hartree–Fock teorijos rėmuose. Visa likusi netriviali tarpelektroninės sąveikos energija yra vadinama koreliacijos energija (angl. *correlation energy*) [22]. Dažnai ši energija apibrėžiama kaip skirtumas tarp energijos, apskaičiuotos remiantis Hartree–Fock aproksimacija, ir tikslios elektroninės sistemos energijos. Bendru atveju įvertinti koreliacijos energiją yra labai sudėtingas uždavinys, tačiau anksčiau minėtos HK teoremos galioja visai sistemos energijai, t. y. įskaito ir pakaitos, ir koreliacijos energijas.

Kiek vėliau Kohn ir Sham formaliai parodė [21], kad visos elektroninės struktūros banginės funkcijos ieškojimo uždavinį galima pakeisti į lygčių, kurių kiekviena turi tik vieno elektrono banginę funkciją, sistemos sprendimo uždavinį. Šios Kohn–Sham lygtys atrodo taip:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (15)$$

Galima pastebėti, kad šios lygtys labai panašios į pilnąją Schrödinger lygtį (9). Esminis skirtumas tik tas, kad (15) lygtyje nėra sumavimo per visus elektronus, nes ji aprašo pavienį elektroną.

Ką tik pateiktoje (15) lygtyje yra trys skirtingi potencialai: $V(\mathbf{r})$, $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$ ir $V_{\text{XC}}(\mathbf{r})$. Pirmasis iš šių potencialų yra identiškasis (9) ir (14) lygtyse esantiems potencialams. Jis aprašo sąveiką tarp elektrono ir sistemos atomų branduolių. Antrasis potencialas, $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$, yra vadinamas Hartree potencialu [14]. Jo

forma yra tokia:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r'. \quad (16)$$

Šis potencialas aprašo sąveiką tarp elektrono, kurio banginė funkcija ψ_i , ir pilno elektronų tankio. Kadangi elektronų tankis įskaito visus sistemos elektronus, tai Hartree potencialas įskaito nagrinėjamo elektrono sąveiką su savimi (angl. *self-interaction*). Tokia elektrono sąveika neturi fizikinės prasmės, todėl į bendrą Kohn–Sham lygtį (15) yra įvedama korekcija, kuri į tai atsižvelgia. Pastarojo efekto korekcija (ir dar keletas kitų efektų) ir yra aprašomi paskutinio potencialo $V_{XC}(\mathbf{r})$, kuris dar įvertina ir anksčiau minėtas pakaitos ir koreliacijos sąveikas. Formaliai $V_{XC}(\mathbf{r})$ potencialas gali būti apibrėžtas taip [14]:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (17)$$

Jei būtų žinoma tiksli $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ išraiška, būtų galima surasti $V_{XC}(\mathbf{r})$ potencialą, kuris tiksliai įvertintų pakaitos ir koreliacijos efektus. $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ apytikslės išraiškos radimas yra vienas svarbiausių kvantinės mechanikos uždavinių ir prie šios problemos iki šiol yra intensyviai dirbama.

Kohn–Sham lygtys sistemą, kurioje tarpusavyje sąveikauja daug elektronų, aprašo kaip sistemą, kurioje juda daug tarpusavyje nesąveikaujančių elektronų, kurių kiekvienas juda likusių elektronų sukurtame efektyviame potenciale [22].

Atidžiai sekant tankio funkcionalo teorijos aprašymą, gali kilti klausimas, kaip apskaičiuoti elektronų tankį? Juk norint jį rasti būtina išspręsti Kohn–Sham lygtis, iš kurių būtų gautos pavienių elektronų banginės funkcijos $\psi_i(\mathbf{r})$, bet pastarosioms lygtims išspręsti būtina žinoti Hartree potencialo $V_H(\mathbf{r})$ išraišką, kuri priklauso nuo elektronų tankio $n(\mathbf{r})$. Šiam uždaram ratui nutraukti yra remiamasi algoritmu, kuris sudaro suderintinio lauko (angl. *self-consistent field*, SCF) skaičiavimų pagrindą [14]:

- (1) Pirmiausia apibrėžiamas pirmas, bandomasis elektronų tankis $n(\mathbf{r})$.
- (2) Remiantis pastaruoju elektronų tankiu, sprendžiamos Kohn–Sham lygtys, kurių sprendiniai yra pavienių elektronų banginės funkcijos $\psi_i(\mathbf{r})$.
- (3) Iš gautų banginių funkcijų, remiantis (12) lygtimi, apskaičiuojamas naujas elektronų tankis $n_{KS}(\mathbf{r})$.
- (4) Palyginami elektronų tankiai $n(\mathbf{r})$ ir $n_{KS}(\mathbf{r})$. Jeigu jie sutampa, tai $n_{KS}(\mathbf{r})$ yra pagrindinės būsenos elektronų tankis, kurį galima panaudoti skaičiuojant pagrindinės būsenos energiją. Jei elektronų tankiai nesutampa, pradinis tankis $n(\mathbf{r})$ tam tikru būdu atnaujinamas ir grįžtama prie antrojo žingsnio.

1.3.4 Bloch teorema ir atvirkštinė erdvė

Sprendžiant Schrödinger lygtį periodinei sistemai, jos sprendinys tenkina Bloch teoremos sąlygą, kuri teigia, kad periodinės sistemos elektroninės banginės funkcijos ψ_k gali būti išreikštos tokiu

pavidalu [5]:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k}\mathbf{r}]u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (18)$$

čia \mathbf{r} – erdvės vektorius; \mathbf{k} – atvirkštinės erdvės vektorius (elektrono kvaziimpulsas). Funkcija $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ yra tokio pat periodiškumo, kaip ir kristalo erdvinė gardelė, t. y. $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3)$ bet kokiems sveikiesiems skaičiams n_1, n_2, n_3 . Vektoriai $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ yra jau anksčiau minėti baziniai vektoriai. Bloch teorema reiškia, kad elektroninę sistemą apibūdinančią Schrödinger lygtį galima išspręsti kiekvienai \mathbf{k} vertei nepriklausomai. Vektorių \mathbf{k} erdvė yra vadinama atvirkštine erdve (angl. *reciprocal space*). Didžiąją dalį DFT skaičiavimų yra daug patogiau atlikti \mathbf{k} vektorių erdvėje nei \mathbf{r} vektorių erdvėje [14].

Kristale visada galima parinkti tokį elementarų narvelį, kuris pasižymi visomis kristalo simetrijos savybėmis. Toks narvelis yra vadinamas Wigner–Seitz narveliu [10]. Šis narvelis apibūdina erdvės dalį aplink erdvinės gardelės mazgą, kuri artimesnė tam mazgui nei bet kuriam kitam. Wigner–Seitz narvelį galima sukurti ne tik realiai, bet ir atvirkštinei erdvei. Kadangi atvirkštinėje erdvėje šis narvelis turi daug ypatingų savybių [14], jis turi atskirą pavadinimą – Brillouin zona (angl. *Brillouin zone*, BZ). Ši zona yra labai svarbi, nes atliekant medžiagų elektroninių struktūrų skaičiavimus, dažnai tenka skaičiuoti tokio tipo integralus [14]:

$$\bar{g} = \frac{V_{\text{cell}}}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} g(\mathbf{k}) d\mathbf{k}. \quad (19)$$

Esminės šių integralų savybės yra tokios, kad jie yra apibrėžti atvirkštinėje erdvėje ir kad funkcija $g(\mathbf{k})$ integruojama tik per tokias \mathbf{k} vektorių vertes, kurios yra Brillouin zonoje. Šių integralų skaičiavimas užima labai daug laiko, tad jų efektyvaus įvertinimo problema buvo išstudijuota labai kruopščiai. Dažniausiai naudojamą metodiką 1976 metais sukūrė H. J. Monkhorst ir J. D. Pack [23]. Jų pasiūlytas algoritmas apskaičiuoja (19) formos integralus naudojant diskretų \mathbf{k} taškų tinklą. Jei visi atvirkštinės erdvės gardelės vektoriai yra tokio pat ilgio, tai yra įprasta naudoti tą patį \mathbf{k} taškų skaičių visomis kryptimis. Jei naudojamas M skaičius \mathbf{k} taškų kiekviena kryptimi, tai yra sakoma, kad skaičiavimai atliekami naudojant $M \times M \times M$ \mathbf{k} taškų tinklą, kuris kitaip dar vadinamas Monkhorst–Pack tinklu.

Naudojant didesnį \mathbf{k} taškų skaičių, skaičiavimai yra tikslesni, tačiau per didelis \mathbf{k} taškų tinklas reikalauja labai daug skaičiavimo resursų. Atliekant praktinius skaičiavimus, optimalus \mathbf{k} taškų skaičius randamas tiriant sistemos energijos konvergavimą [14].

Tiriant sistemas, turinčias taškinę simetriją, (19) formos integralų skaičiavimas gali būti palengvintas atsižvelgiant į sistemos simetrijos savybes. Dėl minėtų simetrijų, pastarieji integralai skaičiuojami ne visoje BZ, bet mažesnėje erdvės dalyje, kurią galima atkartoti įvairiomis simetrijos operacijomis ir pilnai padengti visą BZ. Ši erdvės dalis yra vadinama neredukuojama Brillouin zona (angl. *irreducible Brillouin zone*, IBZ) [14]. Naudojant IBZ, labai simetrinėms sistemoms galima ženkliai sutrumpinti skaičiavimo laiką.

Grįžkime prie Bloch teoremos matematinės išraiškos (18). Kaip buvo minėta, funkcija $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ yra tokio pat periodiškumo, kaip ir kristalo erdvinė gardelė. Tai reiškia, kad ji gali būti išskleista tam tikra

plokščiuųjų bangų aibe [22]:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G}\mathbf{r}], \quad (20)$$

čia sumuojama per visus atvirkštinės erdvės vektorius $\mathbf{G} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2 + m_3\mathbf{b}_3$; m_1, m_2, m_3 yra sveikieji skaičiai, o $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ yra atvirkštinės erdvinės gardelės baziniai vektoriai, apibrėžiami taip [5]:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}. \end{aligned} \quad (21)$$

Įrašius (20) skleidinį į (18) išraišką, gaunama, kad

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}]. \quad (22)$$

Remiantis šia išraiška, norint įvertinti banginės funkcijos vertę bet kuriame \mathbf{k} erdvės taške, reikėtų atlikti sumavimą per be galo didelį skaičių galimų \mathbf{G} verčių. Gera žinia ta, kad (22) išraiškos sumoje esančios funkcijos (plokščiosios bangos) turi labai paprastą interpretaciją – jos yra Schrödinger lygties sprendiniai [14], kurių kinetinės energijos lygios

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (23)$$

Kadangi mus domina pagrindinė sistemos būseną, tai natūralu tikėtis, kad žemesnės kinetinės energijos sprendiniai yra svarbesni nei aukštesnės [14]. Būtent dėl to (22) išraiškoje esanti begalinė suma yra nutraukiama ir paliekamos tik tos plokščiosios bangos, kurių kinetinės energijos yra žemesnės už tam tikrą pasirinktą vertę E_{cut} :

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{\text{cut}}^2 \quad (24)$$

Ši energija vadinama atkirpimo energija (angl. *cutoff energy*). Verta pabrėžti, kad lyginant kelių skirtingų sistemų DFT skaičiavimų rezultatus, turėtų būti naudojama ta pati atkirpimo energija [14].

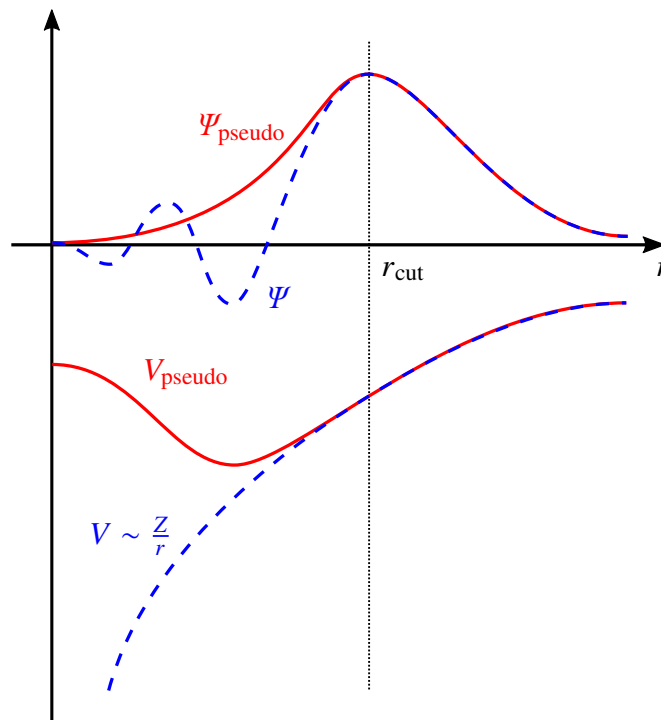
1.3.5 Pseudopotencialas

Norint įskaičiuoti greitai kintančias plokščiąsias bangas, reikia naudoti didelės atkirpimo energijos vertes. Problema ta, kad tokios bangos atitinka šalia branduolio esančius vidinius elektronus. Kadangi medžiagų savybes pagrįdė nulemia išoriniame sluoksnyje esantys valentiniai elektroni, metodai, kurie leidžia aproksimuoti valentinių elektronų jaučiamą elektrostatinį potencialą arti branduolio ir atlikti mažiau skaičiavimų yra labai pageidaujami. Vienas iš populiariausių būdų šiai problemai išspręsti yra pseudopotencialų naudojimas [14].

Valentiniam elektronui artėjant prie branduolio, jo kinetinė energija didėja dėl sąveikos su branduoliu, o tokį elektroną atitinkantį banginę funkciją tampa labiau osciliuojanti. Pasinaudojus Bloch teorema,

šio išorinio elektrono banginę funkciją galima išreikšti begaline plokščiųjų bangų suma. Didesnės kinetinės energijos elektronams aprašyti reikia didesnio skaičiaus plokščiųjų bangų, nes jos yra smarkiau osciluojančios. Tokių elektronų bangines funkcijas yra sunkiau apskaičiuoti (dėl didesnio skaičiaus reikalingų plokščiųjų bangų), todėl labai dažnai arčiau branduolio esantiems elektronams aprašyti yra naudojama pseudopotencialo sąvoka [24].

Paprastai tariant, pseudopotencialas pakeičia branduolio kuriamą potencialą taip, kad valentinių elektronų banginės funkcijos iki tam tikro atstumo elgtųsi taip pat, kaip ir įprastai, išsaugant įvairias svarbias branduolio savybes. Tai padaroma diverguojantį elektrostatinį branduolio kuriamą potencialą, kurį jaučia valentiniai elektronai, pakeičiant nediverguojančią, glotnią funkcija [24]. Abu potencialai branduolio regione (iki atstumo r_{cut}) skiriasi, tačiau už jo ribų sutampa. 6 pav. pateikta tikrojo potencialo V , pseudopotencialo V_{pseudo} ir juos atitinkančių banginių funkcijų (Ψ ir Ψ_{pseudo}) palyginimo iliustracija. Šis pakeitimas fiziškai pagrindžiamas tuo, kad valentiniai elektronai jaučia ne tik branduolio kuriamą elektrostatinę trauką, bet ir vidinių elektronų stūmimą, dėl ko branduolio regiono kuriamas potencialas yra silpnesnis ir tuo pačiu lėčiau kintantis. Galima įsivaizduoti, kad valentiniai elektronai jaučia tam tikro efektyvaus branduolio potencialą. Pabrėžtina, kad pseudopotencialo naudojimas validus tik iš valentinių elektronų perspektyvos.



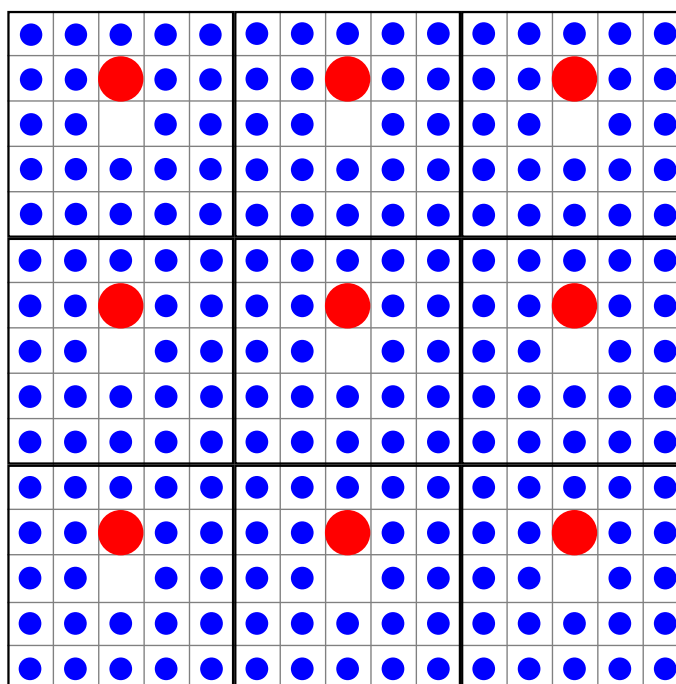
6 pav. Potencialų V ir banginių funkcijų Ψ palyginimas bendru ir pseudopotencialo atvejais

Egzistuoja daug įvairių pseudopotencialų apibrėžimų. Keli populiariausi užšaldyto branduolio (angl. *frozen core*) aproksimacijos pavyzdžiai yra ultraminkštas pseudopotencialas [25, 26] (angl. *ultrasoft pseudopotential*, USPP) ir taip vadinamas PAW (angl. *projector augmented-wave*) metodas [27, 28].

1.3.6 Supergardelės metodas

Kristalo auginimo metu gardelėje neišvengiamai sukuriama taškiniai defektai. Nors defektų koncentracija medžiagoje įprastai yra labai maža – apie vieną defektą milijardui atomų arba mažiau – norint tiksliai įvertinti jų įtaką medžiagos savybėms, pilna sistema turėtų turėti tokį atomų skaičių, su kuriuo nesusidorotų net ir galingiausi šiuolaikiniai superkompiuteriai.

Idealaus kristalo atveju defektai neegzistuoja. Iš esmės visa informacija apie jo kristalinę gardelę gali būti gauta analizuojant elementarų narvelį su periodinėmis kraštinėmis sąlygomis, bet sistemoje atsiradus defektui šis periodiškumas išnyksta. Tada jau neužtenka tiesiog elementaraus narvelio. Čia į pagalbą ateina supergardelės metodas [29]. Jo esmė – sukuriamas didelis vienetinis (sudėtinis) narvelis su periodinėmis kraštinėmis sąlygomis, kurio viduje yra defektas. Tokiu būdu gaunama sistema su periodiškai atsikartojančiais defektais. Supergardelės modelio su defektu iliustracija pateikta 7 pav. Jame defektas yra sudarytas iš dviejų dalių komplekso: vakansijos ir didesniu raudonu skrituliu pažymėto atomo. Naudojant supergardelę išvengiama didelio atomų skaičiaus naudojimo norint atlikti struktūrų su defektais skaičiavimus, tačiau vienas iš didžiausių trūkumų yra tai, kad atsiranda sąveika tarp periodiškai atsikartojančių defektų, į kurią reikia atsižvelgti norint gauti realybę atitinkančius rezultatus [30].



7 pav. Schematinė supergardelės su defektu iliustracija. Defektą sudaro vakansijos ir didesniu raudonu skrituliu pažymėto atomo kompleksas.

1.4 Geometrijos optimizavimas

Vienas iš pirmųjų žingsnių atliekant teorinį atominių struktūrų modeliavimą yra duotos sistemos optimalios geometrijos nustatymas. Tai procesas, kurio metu siekiama rasti tokią erdvėje išsidėsčiusių atomų konfigūraciją, kada kiekvieną atomą veikianti suminė jėga yra kiek įmanoma arčiau nulinės

vertės, o gauta konfigūracija kiek įmanoma geriau atitinka potencinės energijos paviršiaus stacionarųjį tašką (visos pirmosios energijos išvestinės parametru atžvilgiu lygios nuliui). Geometrijos optimizavimo kontekste dažniausiai dominantys stacionarūs taškai yra lokalūs ir globalūs minimumai, atitinkantys stabilias struktūros būsenas.

Medžiagos optimali geometrija yra svarbi tuo, kad ji labai dažnai atitinka tokią nagrinėjamos medžiagos struktūrą, kokią galima rasti gamtoje arba susintetinti laboratorijoje. Taip yra dėl mažiausios energijos principo – turint uždara sistemą (su aplinka vyksta tik energijos mainai) ir esant pastoviams išoriniams parametrams (pvz., tūris) ir entropijai, sistemos pilnutinė energija mažėja ir artėja prie pusiausvyrosios vertės [31]. Atominės struktūros atveju sistemos pilnutinę energiją smarkiai nulemia tarpatominiai atstumai, kuriuos koreguojant taip, kad mažėtų kiekvieną atomą veikianti suminė jėga, galima nustatyti optimalią sistemos geometriją. Gavus šią konfigūraciją, atliekami tolimesni struktūros tyrimai.

Optimali sistemos geometrija nustatoma skaitmeniniais optimizavimo metodais, kurie skirstomi į tris dideles kategorijas [32]:

- Optimizavimo algoritmai, kurie baigia skaičiavimus po baigtinio skaičiaus žingsnių (pvz., kombinatorinis algoritmas, tiesinio programavimo simplekso algoritmas).
- Iteraciniai metodai, kurie, pradėdant pirminiu sprendinio spėjimu, bendru atveju generuoja konverguojančių sprendinių seką (pvz., greičiausio nusileidimo, Newton metodai).
- Euristiniai algoritmai, kurie matematiškai negarantuoja rasti optimalų sprendinį, bet dažnai taikomi globalių ekstremumų paieškoje (pvz., genetinis algoritmas, atkaitinimo modeliavimas).

Geometrijos optimizavimo uždaviniui spręsti dažniausiai naudojami iteraciniai metodai. Pagal tai, kokia tikslo funkcijos išvestinių informacija naudojama skaičiavimų metu, šie metodai skirstomi į [32]:

- Nulinės eilės (pvz., interpoliacijos metodas).
- Pirmos eilės (pvz., greičiausio nusileidimo, konjuguotų gradientų, kvazi-Newton'o metodai).
- Antros eilės (pvz., Newton metodas).

Eilės skaičius nurodo tikslo funkcijos aukščiausios eilės išvestinę, kurią reikia apskaičiuoti ieškant optimalaus sprendinio. Geometrijos optimizavimo kontekste tikslo funkcija yra pilnutinė sistemos energija, o jos pirmos eilės išvestinė tam tikro kintamojo atžvilgiu yra proporcinga konkretų atomą veikiančiai jėgos dedamajai. Kadangi ieškant optimalios sistemos struktūros siekiama kuo labiau sumažinti kiekvieną atomą veikiančią suminę jėga, geometrijos optimizavimo metu būtina įvertinti tikslo funkcijos pirmos eilės išvestines. Dėl to optimalios struktūros paieškos uždaviniui spręsti plačiai naudojami pirmos eilės iteraciniai metodai. Vienas iš dažniausiai naudojamų yra kvazi-Newton'o metodų klasei priklausantis Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) algoritmas [33], bet prieš aptariant šį algoritmą bus trumpai apžvelgiami Newton ir kvazi-Newton'o metodai. Šioje apžvalgoje buvo remtasi [32] šaltiniu.

1.4.1 Newton metodas

Newton metodo pagrindinė idėja yra tikslo funkciją aproksimuoti taip, kad pasirinktame taške jos pirmos ir antros eilės išvestinės sutaptų su kvadratinės aproksimacijos išvestinių vertėmis. Toliau minimuojama ne tikslo funkcija, bet apytiksliai gauta kvadratinė funkcija. Apskaičiuotame aproksimuotos funkcijos ekstremumo taške iš naujo iteraciškai kartojama kvadratinės funkcijos sudarymo procedūra.

Realios ir skaliarinės tikslo funkcijos $f(\mathbf{x})$, priklausančios nuo n -mačio vektoriaus

$$\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_n]^\top, \quad (25)$$

kvadratinę aproksimaciją galima gauti ją išskleidus Taylor eilute pasirinktame taške $\mathbf{x}^{(k)}$ (k žymi iteracijos skaičių) ir atmetant aukštesnius nei antrojo laipsnio narius:

$$f(\mathbf{x}) \approx f(\mathbf{x}^{(k)}) + (\mathbf{x} - \mathbf{x}^{(k)})^\top \mathbf{g}^{(k)} + \frac{1}{2} (\mathbf{x} - \mathbf{x}^{(k)})^\top \mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)}) (\mathbf{x} - \mathbf{x}^{(k)}) \equiv q(\mathbf{x}), \quad (26)$$

čia $\mathbf{g}^{(k)} = \nabla f(\mathbf{x}^{(k)})$, o $\mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)})$ yra Hesse matrica, aprašanti tikslo funkcijos $f(\mathbf{x})$ ir kvadratinės aproksimacijos $q(\mathbf{x})$ kreivumą taške $\mathbf{x}^{(k)}$. Ji apibrėžiama taip:

$$\mathbf{H}(f(\mathbf{x})) \equiv \mathbf{H}(\mathbf{x}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} \end{bmatrix} \quad (27)$$

Funkcijai $q(\mathbf{x})$ pritaikius būtinąją ekstremumo sąlygą, gaunama, kad

$$\mathbf{0} = \nabla q(\mathbf{x}) = \mathbf{g}^{(k)} + \mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)}) (\mathbf{x} - \mathbf{x}^{(k)}). \quad (28)$$

Jei $\mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)}) > 0$, t. y. jei matrica $\mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)})$ yra teigiamai apibrėžta, tai kvadratinės funkcijos $q(\mathbf{x})$ minimumas yra taške

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} - \mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)})^{-1} \mathbf{g}^{(k)}. \quad (29)$$

Taškas $\mathbf{x}^{(k+1)}$ laikomas kitos iteracijos pradiniu tašku, kuriame vėl kvadratiškai aproksimuojama tikslo funkcija $f(\mathbf{x})$. Šis procesas tęsiamas iki kol norimu tikslumu priartėjama prie sprendinio.

Newton metodo k -tąją iteraciją galima išskaidyti į du žingsnius:

- (1) Išspręsti $n \times n$ tiesinių lygčių sistemą $\mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)}) \mathbf{d}^{(k)} = -\mathbf{g}^{(k)}$ vektoriui $\mathbf{d}^{(k)} = \mathbf{x}^{(k+1)} - \mathbf{x}^{(k)}$ (rasti atvirkštinę matricą $\mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)})^{-1}$).
- (2) Apskaičiuoti $\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} + \mathbf{d}^{(k)}$.

Iš čia pastebima, kad šis metodas reikalauja daug skaičiavimo resursų, nes k -tojoje iteracijoje reikia

apskaičiuoti ne tik gradientą ir Hesse matricą taške $\mathbf{x}^{(k)}$, bet ir išspręsti tiesinių lygčių sistemą. Be to, Newton metodas negarantuoja minimumo radimo. Taip gali nutikti tuomet, kai taškas $\mathbf{x}^{(k)}$ yra plokštumoje arba maksimumo aplinkoje, t. y. kai $\mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)}) \leq 0$. Tokiu atveju sprendinys nesikeičia arba konverguoja prie maksimumo. Nepaisant pastarųjų neigiamų savybių, didžiausia šio metodo teigiama savybė yra tai, kad jis labai gerai konverguoja, kai pradinis taškas $\mathbf{x}^{(0)}$ yra netoli minimumo.

1.4.2 Kvazi-Newton'o metodai

Kaip buvo minėta, esminis Newton metodo minusas skaičiavimo resursų atžvilgiu yra Hesse matricos $\mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)})$ apskaičiavimas ir jai atvirkštinės matricos $\mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)})^{-1}$ radimas. Siekiant išvengti šių brangių skaičiavimų, kvazi-Newton'o metodai matricos $\mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)})^{-1}$ tiesiogiai neskaičiuoja, bet ją aproksimuoja. Ši aproksimacija atnaujinama kiekvienos iteracijos metu naudojant tikslo funkcijos ir jos pirmos eilės išvestinių vertes.

Newton metodo algoritmą aprašanti (29) lygtis nekvadratinei tikslo funkcijai bendru atveju negarantuoja rasti minimumą, t. y. ji gali netenkinti leidimosi link minimumo sąlygos k -tajai iteracijai: $f(\mathbf{x}^{(k+1)}) < f(\mathbf{x}^{(k)})$. Pastarąją lygtį pakoregavus į

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} - \alpha_k \mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)})^{-1} \mathbf{g}^{(k)} \quad (30)$$

galima užtikrinti leidimosi link minimumo sąlygos išpildymą k -tojoje iteracijoje parenkant tam tikrą realų koeficientą α_k . Šio koeficiento vertę galima rasti atliekant funkcijos $f(\mathbf{x}^{(k)} + \alpha \mathbf{d}^{(k)})$ minimizavimą vektoriaus $\mathbf{d}^{(k)} = -\mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)})^{-1} \mathbf{g}^{(k)}$ kryptimi:

$$\alpha_k = \arg \min_{\alpha \geq 0} f(\mathbf{x}^{(k)} + \alpha \mathbf{d}^{(k)}). \quad (31)$$

Kad būtų galima pamatyti, kokiomis savybėmis turėtų pasižymėti matricos $\mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)})^{-1}$ aproksimacija \mathbf{D}_k , reikia paanalizuoti lygtį

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} - \alpha \mathbf{D}_k \mathbf{g}^{(k)}, \quad (32)$$

čia \mathbf{D}_k yra $n \times n$ dimensijų reali matrica, o α yra realus teigiamas paieškos parametras. Išskleidus tikslo funkciją $f(\mathbf{x})$ Taylor eilute taške $\mathbf{x}^{(k)}$ ir atmetant aukštesnius nei pirmojo laipsnio narius, gaunama išraiška

$$f(\mathbf{x}^{(k+1)}) \approx f(\mathbf{x}^{(k)}) + \mathbf{g}^{(k)\top} (\mathbf{x}^{(k+1)} - \mathbf{x}^{(k)}) = f(\mathbf{x}^{(k)}) - \alpha \mathbf{g}^{(k)\top} \mathbf{D}_k \mathbf{g}^{(k)}. \quad (33)$$

Jei parametras α yra labai mažas teigiamas dydis (jei taškas $\mathbf{x}^{(k+1)}$ yra labai arti taško $\mathbf{x}^{(k)}$), tai $f(\mathbf{x}^{(k+1)})$ vertė labai tiksliai aprašoma (33) skleidiniu. Norint užtikrinti, kad tikslo funkcija $f(\mathbf{x})$ tenkintų leidimosi link minimumo sąlygą su mažu parametru $\alpha > 0$, reikia, kad būtų tenkinama nelygybė $\mathbf{g}^{(k)\top} \mathbf{D}_k \mathbf{g}^{(k)} > 0$. Ši sąlyga išpildoma, kai matrica \mathbf{D}_k yra teigiamai apibrėžta, o tuo pačiu ir simetrinė. Yra dar kelios sąlygos, kurias turi tenkinti aproksimacija \mathbf{D}_k , apie jas plačiau [32] šaltinyje.

Apibendrinant, kvazi-Newton'o metodų algoritmo k -tąją iteraciją galima išskaidyti į keturis

žingsnius:

- (1) Krypties vektoriaus $\mathbf{d}^{(k)} = -\mathbf{D}_k \mathbf{g}^{(k)}$ apskaičiavimas (\mathbf{D}_1 matrica dažnai prilyginama vienetinei matricai).
- (2) Funkcijos $f(\mathbf{x}^{(k)} + \alpha \mathbf{d}^{(k)})$ minimizavimas paieškos parametro α atžvilgiu (atliekama viendimensinė optimizacija).
- (3) Kito taško $\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} + \alpha_k \mathbf{d}^{(k)}$ apskaičiavimas.
- (4) Matricos \mathbf{D}_{k+1} apskaičiavimas: $\mathbf{D}_{k+1} = \mathbf{D}_k + corr(\mathbf{x}^{(k)}, \mathbf{x}^{(k+1)}, \mathbf{g}^{(k)}, \mathbf{g}^{(k+1)}, \mathbf{D}_k)$.

Korekcijos *corr* išraiškų yra įvairių, nes matrica \mathbf{D}_k nėra unikalčiai apibrėžta sąlygų, kurias ji turi tenkinti ieškant minimumo. BFGS algoritmas siūlo vieną iš galimų \mathbf{D}_k atnaujinimo variantų.

1.4.3 Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno algoritmas

BFGS algoritmas priklauso kvazi-Newton'o metodų klasei ir sprendžia netiesinio programavimo uždavinius [32, 33]. Jį 1970 m. nepriklausomai vienas nuo kito pasiūlė keturi mokslininkai: C. G. Broyden, R. Fletcher, D. Goldfarb ir D. Shanno. Kaip buvo minėta, naudojant kvazi-Newton'o metodus, informacija apie tikslo funkcijos kreivumą tiesiogiai neskaičiuojama, bet vertinama apytiksliai ir kiekvienoje iteracijoje atnaujinama remiantis tikslo funkcijos ir jos pirmos eilės išvestinių vertėmis.

BFGS algoritmo esmė yra apytiksliai vertinti ne atvirkštinę Hesse matricą $\mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)})^{-1}$, bet pačią Hesse matricą $\mathbf{H}(\mathbf{x}^{(k)})$. Pažymėjus \mathbf{B}_k kaip Hesse matricos aproksimaciją k -tojoje iteracijoje, reikalaujama, kad \mathbf{B}_{k+1} tenkintų sąlygą

$$\Delta \mathbf{g}^{(i)} = \mathbf{B}_{k+1} \Delta \mathbf{x}^{(i)}, \quad i \in \{1, \dots, k\}, \quad (34)$$

čia $\Delta \mathbf{g}^{(i)} = \mathbf{g}^{(i+1)} - \mathbf{g}^{(i)}$; $\Delta \mathbf{x}^{(i)} = \mathbf{x}^{(i+1)} - \mathbf{x}^{(i)}$. Kaip galima pastebėti, didėjant iteracijos skaičiui k , matrica \mathbf{B}_{k+1} turi tenkinti vis daugiau lygčių. Siekiant išlaikyti aproksimacijos \mathbf{B}_{k+1} simetriškumą ir teigiamą apibrėžtumą, BFGS algoritmo autoriai pasiūlė tokią jos atnaujinimo išraišką:

$$\mathbf{B}_{k+1} = \mathbf{B}_k + \frac{\Delta \mathbf{g}^{(k)} \Delta \mathbf{g}^{(k)\top}}{\Delta \mathbf{g}^{(k)\top} \Delta \mathbf{x}^{(k)}} - \frac{\mathbf{B}_k \Delta \mathbf{x}^{(k)} \Delta \mathbf{x}^{(k)\top} \mathbf{B}_k}{\Delta \mathbf{x}^{(k)\top} \mathbf{B}_k \Delta \mathbf{x}^{(k)}}. \quad (35)$$

Norint gauti atvirkštinės Hesse matricos aproksimaciją \mathbf{D}_{k+1} , reikia apskaičiuoti $(\mathbf{B}_{k+1})^{-1}$:

$$\mathbf{D}_{k+1}^{BFGS} \equiv \mathbf{D}_{k+1} = (\mathbf{B}_{k+1})^{-1} = \left(\mathbf{B}_k + \frac{\Delta \mathbf{g}^{(k)} \Delta \mathbf{g}^{(k)\top}}{\Delta \mathbf{g}^{(k)\top} \Delta \mathbf{x}^{(k)}} - \frac{\mathbf{B}_k \Delta \mathbf{x}^{(k)} \Delta \mathbf{x}^{(k)\top} \mathbf{B}_k}{\Delta \mathbf{x}^{(k)\top} \mathbf{B}_k \Delta \mathbf{x}^{(k)}} \right)^{-1}. \quad (36)$$

Tai galima efektyviai atlikti pasinaudojus Sherman–Morrison formule [34]. Ją pritaikius, gaunama galutinė BFGS atnaujinimo formulė:

$$\mathbf{D}_{k+1}^{BFGS} = \mathbf{D}_k + \left(1 + \frac{\Delta \mathbf{g}^{(k)\top} \mathbf{D}_k \Delta \mathbf{g}^{(k)}}{\Delta \mathbf{g}^{(k)\top} \Delta \mathbf{x}^{(k)}} \right) \frac{\Delta \mathbf{x}^{(k)} \Delta \mathbf{x}^{(k)\top}}{\Delta \mathbf{x}^{(k)\top} \Delta \mathbf{g}^{(k)}} - \frac{\mathbf{D}_k \Delta \mathbf{g}^{(k)} \Delta \mathbf{x}^{(k)\top} + (\mathbf{D}_k \Delta \mathbf{g}^{(k)} \Delta \mathbf{x}^{(k)\top})^\top}{\Delta \mathbf{g}^{(k)\top} \Delta \mathbf{x}^{(k)}}. \quad (37)$$

2 Tyrimo metodika

2.1 Programinė įranga

Šis darbas yra teorinio pobūdžio, visa reikalinga įranga yra programiniai tankio funkcionalo teorijos skaičiavimo paketai. Šiame darbe skaičiavimams ir rezultatų atvaizdavimui atlikti buvo naudojama:

- Tankio funkcionalo teorijos skaičiavimų programinis paketas *VASP* 5.4.4 [35–38]. Tai licenzijuotas elektroninių struktūrų skaičiavimų ir medžiagų modeliavimo paketas, atliekantis *ab initio* skaičiavimus plokščiųjų bangų bazėje.
- Pataisų, susijusių su įkraudų defektų tūrinėse sistemose sukeliama efektais, skaičiavimo programa *sxdefectalign* [30].
- 3D struktūrinių modelių vizualizavimo programa *VESTA* [39].

Skaičiavimai buvo atlikti naudojantis darbo vadovo mokslinės grupės superkompiuteriu ir aukšto našumo superkompiuteriu *HPC Saulėtekis*, esančiu Vilniaus universiteto fizikos fakultete.

2.2 Analizuota sistema

Šiame darbe buvo analizuota heksagoninė viurcito (angl. *wurtzite*) tipo galio nitrido (GaN) supergardelė (126 atomų) su joje esančiu galio-azoto divakansijos defektu $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$. V_{Ga} žymi, kad iš kristalinės gardelės atėmus galio (Ga) atomą, jo vietoje suformuojamas vakansijos (V) defektas. Supergardelė su defektu (9 pav.) buvo sudaryta iš idealios 128 atomų supergardelės (8 pav.) atėmus porą sudarančius galio ir azoto (N) atomus. 8 ir 9 pav. Ga atomai pavaizduoti kaip didesnės žalios sferos, o N atomai – kaip mažesnės mėlynos sferos. Divakansijos defekto vietą 9 pav. vaizduoja dvi juodos sferos, kurios suformuoja z ašimi nukreiptą kompleksą $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$.

8 ir 9 pav. apatiniame kairiame kampe esančios rodyklės **a**, **b**, **c** rodo supergardelės elementaraus narvelio bazinių vektorių \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 kryptimis. Šie baziniai vektoriai yra apibrėžti taip [40]:

$$\mathbf{a}_1 = a \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right), \quad \mathbf{a}_2 = a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right), \quad \mathbf{a}_3 = c (0, 0, 1), \quad (38)$$

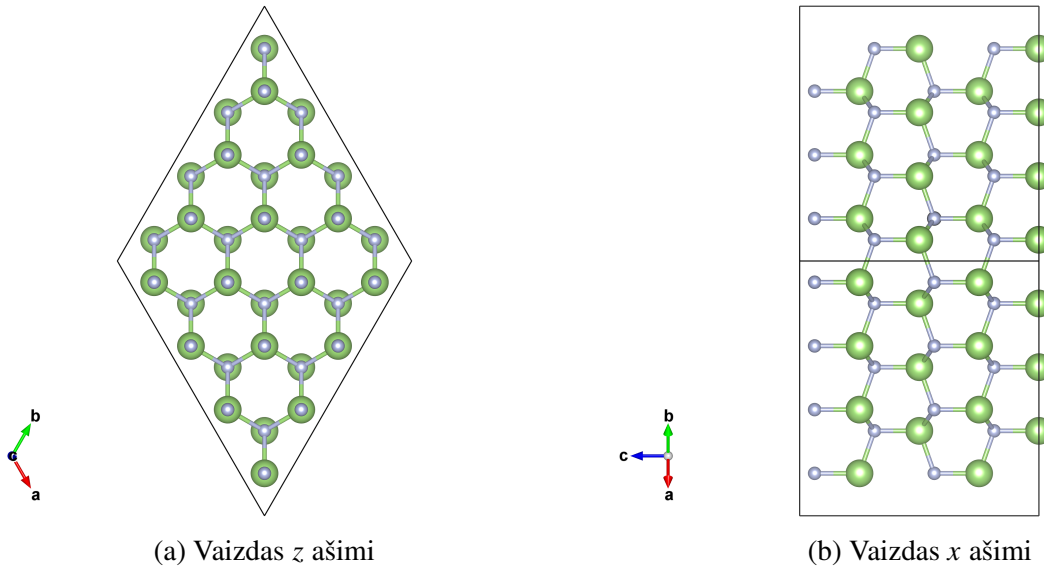
čia a ir c yra gardelės konstantos.

Viename GaN elementariajame narvelyje yra keturi atomai – du Ga ir du N. Jų padėtys narvelyje nusakomos tokiais bazinių vektorių \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 tiesiniais dariniais [40]:

$$\begin{aligned}
\text{Ga} : \mathbf{r}_1 &= \frac{1}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{2}{3}\mathbf{a}_2 &= \left(\frac{1}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{6}a, 0 \right), \\
\text{Ga} : \mathbf{r}_2 &= \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}_3 &= \left(\frac{1}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{6}a, \frac{1}{2}c \right), \\
\text{N} : \mathbf{r}_3 &= \frac{1}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{2}{3}\mathbf{a}_2 + u\mathbf{a}_3 &= \left(\frac{1}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{6}a, uc \right), \\
\text{N} : \mathbf{r}_4 &= \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{a}_2 + \left(\frac{1}{2} + u \right)\mathbf{a}_3 &= \left(\frac{1}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{6}a, \left(\frac{1}{2} + u \right)c \right).
\end{aligned} \tag{39}$$

Idealios (matematinė prasme) viurcito kristalinės gardelės atveju atstumai tarp bet kurių dviejų šalia esančių atomų yra identiški. Tokiu atveju vidinis parametras $u = 3/8$, o $c/a = \sqrt{8/3}$ [40].

128 atomų ideali supergardelė buvo gauta elementarųjį narvelį atkartojus bazinių vektorių \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 kryptimis atitinkamai keturis, keturis ir du kartus. Daugiau informacijos apie GaN viurcito kristalinės gardelės savybes pateikta 4 lentelėje. Joje esančios gardelės konstantos panaudotos sudarant pradinį elementarųjį narvelį.

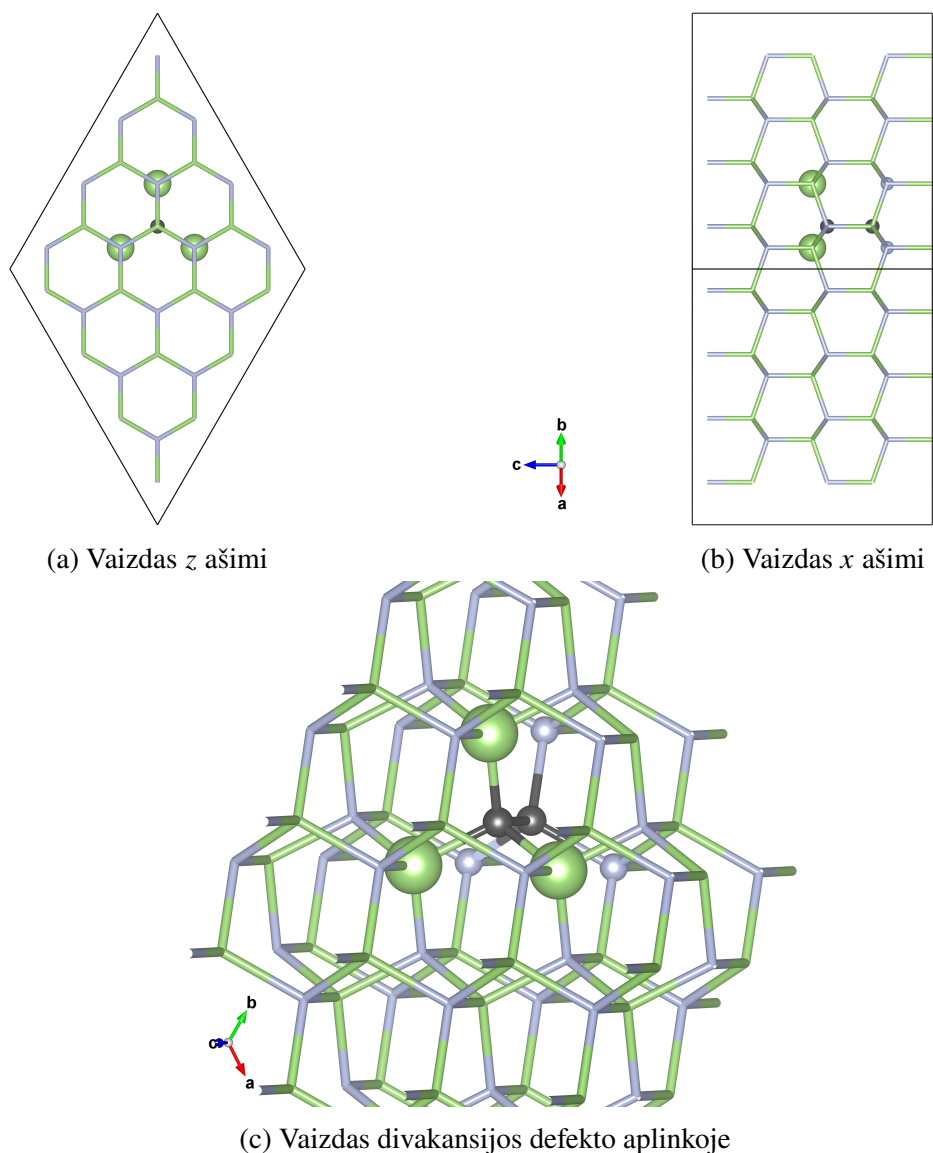


8 pav. GaN supergardelė be defekto (128 atomai). Ga atomai pažymėti didesnėmis žaliomis sferomis, o mažesnės mėlynos žymi N atomus.

2.3 Skaičiavimų eiga

Šiame darbe pateikta analizė atlikta *ab initio* skaičiavimų pagrindu tankio funkcionalo teorijos rėmuose. Skaičiavimuose naudota hibridinio funkcionalo [44] Heyd–Scuseria–Ernzerhof (HSE) forma [45] su $\alpha = 0,31$ ir $\omega = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ parametrais, kurie tipiškai naudojami atliekant defektų skaičiavimus GaN medžiagoje [13].

HSE funkcionalė pakaitos energija susideda iš ekranuotos Fock pakaitos energijos (dalis α , ekranavimo konstanta ω) ir pusiau lokalios komponentės (dalis $1 - \alpha$), aprašomos apibendrinto



9 pav. GaN supergardelė su divakansijos defektu (126 atomai). Sferomis pažymėti defekto aplinkoje esantys Ga (žali) ir N (mėlyni) atomai. Juodos sferos žymi divakansijos defekto vietą.

gradiento aproksimacijos (angl. *generalized gradient approximation*, GGA) funkcionalo Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) forma [46]. Daugiau žr. šaltinyje [45]. Valentinių elektronų ir jonų sąveikai aprašyti naudotas PAW metodas, kuris neįtraukia Ga $3d$ elektronų.

Elementaraus narvelio skaičiavimams buvo naudotas tankus, Γ taške centruotas $9 \times 9 \times 9$ k taškų tinklelis, kuris turėtų užtikrinti sistemos pilnutinės energijos konvergavimą 0,01 eV tikslumu. Supergardelės skaičiavimuose buvo naudotas Γ taškas ($1 \times 1 \times 1$ k taškų tinklelis). Abiem atvejais naudota atkirpimo energija $E_{\text{cut}} = 600$ eV yra gerokai didesnė nei minima [47, 48] šaltiniuose ($E_{\text{cut}} = 400$ eV). Be to, VASP programinio paketo kūrėjai suteikia kruopščiai ištirtus cheminių elementų atomų PAW pseudopotencialus, kuriuose nurodyta, kokios E_{cut} vertės pakanka atliekant skaičiavimus. Šios energijos Ga (be $3d$ elektronų) ir N atomams yra atitinkamai 135 eV ir 400 eV. Atliekant medžiagos, sudarytos iš kelių cheminių elementų, skaičiavimus, reikia naudoti didžiausią rekomenduojamą atkirpimo energijos vertę. Šiame darbe naudota E_{cut} vertė didesnė už abi rekomenduojamas vertes, kas užtikrina geresnį skaičiavimų rezultatų konvergavimą.

4 lentelė. GaN viurcito kristalinės gardelės duomenys

Kristalografinė sistema (singonija)	Heksagoninė [40]
Kristalografinė klasė (taškinė grupė)	6mm [40]
Erdvinė grupė	P6 ₃ mc [40]
Gardelės konstantos, Å ($T = 300$ K)	$a = 3,189$ [41] $c = 5,186$ [42]
Draustinės juostos plotis E_g , eV	3,40 [43]

Šiame darbe atliktų skaičiavimų eiga buvo tokia:

- (1) Pradžioje buvo atliktas GaN elementaraus narvelio geometrijos optimizavimas leidžiant kisti visiems narvelio laisvės laipsniams. Šių skaičiavimų metu gautos optimalios gardelės konstantų (a ir c) ir draustinės juostos pločio (angl. *band gap*) vertės.
- (2) Apskaičiuotos optimalios gardelės konstantų vertės panaudotos konstruojant idealią 128 atomų supergardelę ir 126 atomų supergardelę su divakansijos defektu $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$.
- (3) Atlikti skirtingai įkrautų supergardelių su divakansija ir idealios supergardelės sukinio poliarizuoti (angl. *spin-polarized*) geometrijos optimizavimo skaičiavimai išlaikant fiksuotas gardelės konstantas (išlaikant 3m (C_{3v}) simetriją).
- (4) Įkrautoms sistemoms įvertintos pataisos, susijusios su periodiškai atsikartojančiu įkrauto defekto atvaizdu supergardelės modelyje.
- (5) Apskaičiuotos skirtingai įkrautų divakansijos defektų formavimosi energijos.
- (6) Suskaičiuota sistemos su neutralia ($q = 0$) divakansija energijos lygmenų diagrama.
- (7) Apytiksliai įvertinta supergardelės su neutraliu divakansijos defektu vidinio sužadavimo energija.

3 Rezultatai ir jų aptarimas

3.1 Elementaraus narvelio analizė

Pradžioje buvo atliktas GaN elementaraus narvelio geometrijos optimizavimas – buvo leista kisti narvelio tūriui, formai ir jame esančių atomų branduolių pozicijoms. Tam buvo pritaikytas konjuguotų gradientų algoritmas [32]. Naudojant atkirpimo energiją $E_{\text{cut}} = 600 \text{ eV}$ ir $9 \times 9 \times 9$ k taškų tinklą, teoriškai apskaičiuotos optimalios gardelės konstantų a ir c vertės, kurios su jau 4 lentelėje rodytomis eksperimentinėmis vertėmis pateiktos 5 lentelėje. Eksperimentinės vertės buvo naudotos konstruojant pradinį, neoptimizuotą elementarųjį narvelį. Apskaičiuotos teorinės gardelės konstantų vertės nuo eksperimentinių verčių skiriasi labai mažai – santykinės paklaidos yra 0,1 % eilės.

5 lentelė. Elementaraus narvelio teoriškai apskaičiuotos ir eksperimentinės gardelės konstantų vertės

	Teorija	Eksperimentas
Gardelės konstanta a , Å	3,193	3,189 [41]
Gardelės konstanta c , Å	5,182	5,186 [42]

Teoriškai apskaičiuotas draustinės juostos plotis Γ taške lygus 3,57 eV. Lyginant su 4 lentelėje pateikta eksperimentine verte (3,40 eV), santykinė paklaida yra mažesnė nei 5 %. Kaip buvo minėta, šiuose skaičiavimuose buvo naudota hibridinio funkcionalo HSE forma, kuri užtikrina pakankamai aukšto tikslumo atitikimą tarp teoriškai apskaičiuotos ir eksperimentinės verčių. DFT skaičiavimuose naudojant GGA-PBE funkcionalus yra gerai žinoma, kad draustinės juostos plotis apskaičiuojamas netiksliai [13] – santykinė paklaida gali siekti apie 40 % ar daugiau, priklausomai nuo analizuojamos medžiagos.

3.2 Supergardelės su divakansijos defektu analizė

Apskaičiuotos GaN elementaraus narvelio optimalios gardelės konstantų vertės panaudotos konstruojant 126 atomų supergardelę su divakansijos defektu $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$. Puslaidininkiuose ir dielektrikuose dėl defektų įtakos draustinės juostos tarpe gali atsirasti papildomų lokalizuotų būsenų, kurios gali būti įvairiai įkrautos [13]. GaN draustinės juostos plotis yra apie 3,40 eV (4 lentelė), todėl tai yra plačiatarpis puslaidininkis, kurio draustinės juostos tarpe gali atsirasti defekto sukurtų lokalizuotų būsenų. Šiame darbe buvo tiriamos įvairios $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$ komplekso krūvio būsenos. Buvo nustatyta, kad iš jų stabilios yra keturios: $q = +1; 0; -1; -2$

Pradžioje kiekvienai iš įkraudų supergardelių buvo atliktas sukinio poliarizuotas geometrijos optimizavimas naudojant konjuguotų gradientų algoritmą, kurio metu buvo leista kisti tik supergardelėje esančių atomų branduolių padėtims. Geometrijos optimizavimo procedūra privaloma kiekvienai krūvio būsenai atskirai, nes, keičiantis elektronų skaičiui sistemoje, keičiasi elektronų kuriamas potencialas, kurį jaučia sistemos atomų branduoliai. Šių skaičiavimų metu gautos supergardelių su skirtingai įkrautais divakansijos defektais pilnutinės energijos. Jos vėliau panaudotos šių defektų formavimosi

energijoms apskaičiuoti. Bėda ta, kad šitaip apskaičiuotos formavimosi energijos nėra visiškai tikslios – nėra atsižvelgta į sąveikas tarp įkrauto defekto ir jo periodinių atvaizdų, gaunamų dėl skaičiavimuose naudojamo supergardelės modelio periodinių kraštinių sąlygų. Yra nemažai būdų, skirtų įvertinti šios sąveikos tarp defektų pataisoms. Šiame darbe pasinaudota C. Freysoldt pasiūlyta metodologija [30], gauti rezultatai pateikti 6 lentelėje. Pataisoms apskaičiuoti buvo naudota *sxdefectalign* programa [30].

6 lentelė. Freysoldt pataisos skirtingai įkrautų $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$ defektų formavimosi energijoms

q	+1	0	-1	-2
E_{corr} , eV	+0,12	0	+0,25	+0,85

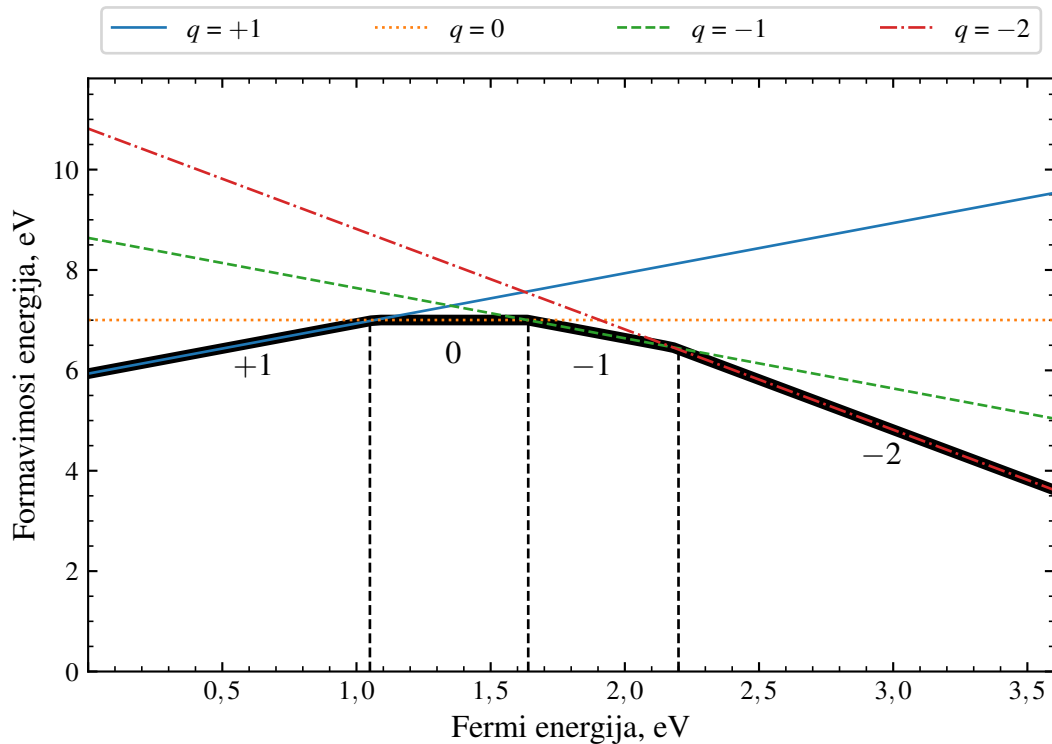
3.2.1 Divakansijos defekto formavimosi energija

Įvertinus Freysoldt pataisas, buvo apskaičiuotos skirtingai įkrautų divakansijų formavimosi energijos (žr. (5) išraišką). Joms apskaičiuoti taip pat reikėjo atlikti sukinio poliarizuotus geometrijos optimizavimo skaičiavimus idealiai 128 atomų supergardelei, kad būtų gauta jos pilnutinė energija. Kaip jau buvo minėta, nustatyta, kad $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$ defektas pasižymi keturiomis stabiliomis krūvio būsenomis: $q = +1; 0; -1; -2$. Gauti rezultatai pateikti 10 pav., kuriame keturios tiesės vaizduoja krūviu q įkrauto divakansijos defekto formavimosi energijos priklausomybę nuo Fermi energijos, o juoda laužtinė linija parodo energetiškai stabiliausią defekto būseną kiekvienai Fermi energijos vertei. Nulinė Fermi energijos vertė lygi valentinės juostos maksimumui (angl. *valence band maximum*, VBM), o maksimali – laidumo juostos minimumui (angl. *conduction band minimum*, CBM). Šios vertės gautos iš GaN elementaraus narvelio skaičiavimų. Vertikalios brūkšninės linijos žymi krūvio perėjimo būsenas ε (angl. *charge-state transition levels*), kurios yra susijusios su jonizacijos potencialais (iš jų galima paskaičiuoti sužadavimo energijas). Šiame darbe gautos ε vertės lygios $\varepsilon(+/0) = 1,05$ eV, $\varepsilon(0/-) = 1,64$ eV ir $\varepsilon(-/2-) = 2,20$ eV.

Įdomu tai, kad į 10 pav. pateiktą grafiką kokybiškai labai panaši formavimosi energijų priklausomybė nuo Fermi energijos pastebima [48] šaltinio autorių darbe (11 pav.), kuriame analizuojamas GaN medžiagoje esantis $V_{\text{Ga}}-O_{\text{N}}$ defektas (vietoje kristalinės gardelės N atomo įterptas deguonies (O) atomas). 11 pav. pavaizduotų mėlynų ištisinių linijų susikirtimai formuoja tokias krūvio perėjimo būsenas: $\varepsilon(+/0) = 1,08$ eV, $\varepsilon(0/-) = 1,78$ eV, $\varepsilon(-/2-) = 2,17$ eV. Absoliutinės paklaidos tarp šiame ir [48] šaltinio autorių darbe apskaičiuotų ε verčių yra, atitinkamai, 0,03 eV, 0,12 eV, 0,03 eV. Tai yra svarbu, nes [48] darbe buvo parodyta, kad $V_{\text{Ga}}-O_{\text{N}}$ defektas (tipinė tokių defektų koncentracija yra apie 10^{16} cm^{-3}) nėra efektyvus nespindulinės rekombinacijos centras GaN medžiagoje, bet yra efektyvus centras InGaN dariniuose su draustinės juostos tarpu, mažesniu už 2,8 eV.

3.2.2 Neutralaus divakansijos defekto energijos lygmenų diagrama

Remiantis elektroninių struktūrų skaičiavimais, buvo suformuota supergardelės su neutraliu ($q = 0$) $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$ defektu energijos lygmenų diagrama, kuri pateikta 12 pav. Raudonai pažymėtos linijos žymi defekto sukurtus energijos lygmenis – defekto būsenas. Šalia šių būsenų esantys simboliai (a_1 , e)

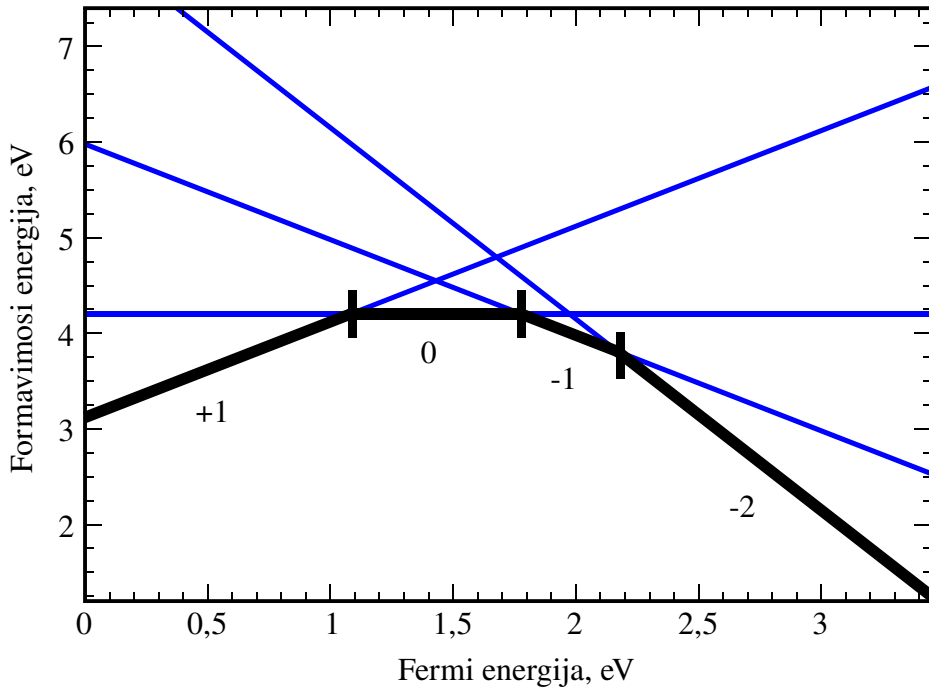


10 pav. Skirtingai įkrautų $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$ defektų formavimo energijų priklausomybės nuo Fermi energijos. Vertikaliomis brūkšninėmis linijomis pažymėtos krūvio perėjimo būsenos ε : $\varepsilon(+/0) = 1,05$ eV, $\varepsilon(0/-) = 1,64$ eV, $\varepsilon(-/2-) = 2,20$ eV.

nusako tos būsenos banginės funkcijos simetrijos savybes. Kadangi buvo atlikti sukinio poliarizuoti skaičiavimai, dėl magnetinės pakaitinės sąveikos skirtinguose sukinio kanaluose esantys energijos lygmenys atsiskyrė. Kaip matyti, defekto būsenose yra keturi sistemos elektronai. Šių elektronų bendrai formuojamą elektroninę būseną galima pažymėti $|\Psi_g\rangle = |a_1 e^2 \bar{a}_1\rangle$, kuri nusako sistemos pagrindinę (nesužadintą) būseną. Simboliu \bar{a}_1 žymima defekto būseną, esanti kanale su sukinio į apačią. Kaip matyti, būseną $|\Psi_g\rangle$ yra tripletinė, nes yra du nesuporuoti elektronai (būsenos sukinys $S = 1$). Remiantis grupių teorija, galima parodyti, kad tokios būsenos simetrija yra A_2 , todėl ji žymima 3A_2 .

Norint įsitikinti, kad 12 pav. raudonai pažymėtos linijos žymi defekto kuriamus lygmenis, vienas iš būdų tai padaryti yra suskaičiuoti sistemos dalinių būsenų tankio funkciją (angl. *partial density of states*, PDOS), kuri apibūdina pasirinkto sistemos atomo konkrečios orbitalės įtaką visai būsenų tankio funkcijai, t. y. kiek elektroninių būsenų tenka energijos intervalui $(E, E + dE)$. Atliekant sukinio poliarizuotus skaičiavimus, galima sudaryti dalinius būsenų tankius kiekvienam sukinio kanalui atskirai.

Kitas būdas, kuris buvo naudotas šiame darbe, yra atvaizduoti analizuojamų būsenų bangines funkcijas arba jų įtaką pilnutiniam sistemos krūvio tankiui (angl. *charge density*), t. y. pažiūrėti į būsenų kuriamus dalinius krūvio tankius (angl. *partial charge density*). Kaip pavyzdys, 13 ir 14 pav. pateikti trijų draustinės juostos tarpe esančių būsenų (a_1 , e ir e) daliniai krūvio tankiai. Visais trimis atvejais akivaizdu, kad šios būsenos smarkiai lokalizuotos defekto aplinkoje, o konkrečiau – prie defekto aplinkoje esančių N atomų, kurie vaizduojami mažesnėmis mėlynomis sferomis. Tai reiškia, kad trys azoto „kabančios“ jungtys, susidariusios dėl sistemoje sukurto $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$ komplekso, formuoja



11 pav. Skirtingai įkrautų $V_{\text{Ga}}\text{-O}_\text{N}$ defektų formavimo energijų priklausomybės nuo Fermi energijos [48]

defekto lygmenis draustinėje juostoje. Tokią pačią krūvio tankių analizę atlikus virš CBM esančioms e būsenoms (12 pav.), buvo pastebėta, kad jos yra kuriamos defekto aplinkoje esančių Ga atomų (vaizduojami didesnėmis žaliomis sferomis).

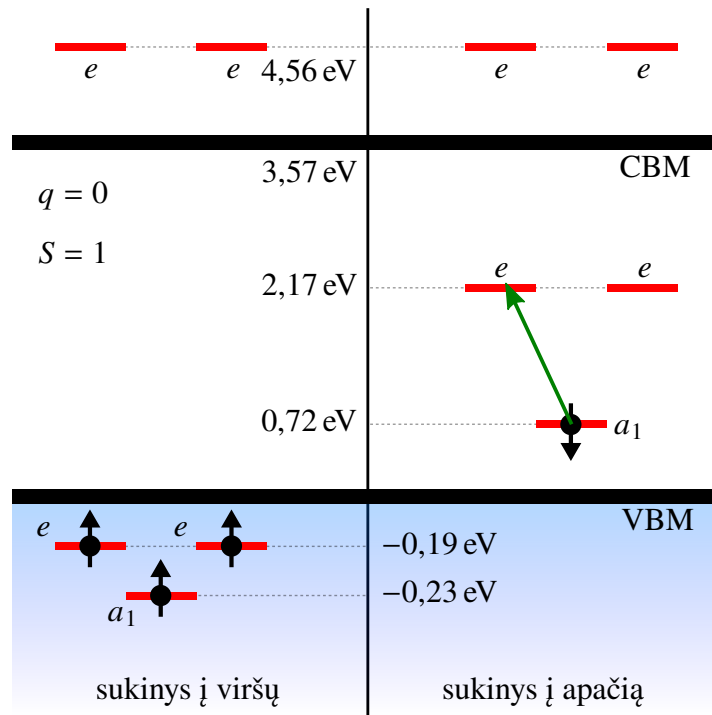
3.2.3 Neutralaus divakansijos defekto apytikslė sužadinimo energija

Tiriant nespindulinės rekombinacijos procesus, skaičiuojamos sužadinimų tarp būsenų energijos. Nors DFT formalizmas dinaminį procesų analizėje iš principo netinka, yra būdų, kaip galima apytiksliai įvertinti sužadinimo energijas. Šiame darbe buvo pabandyta apytiksliai įvertinti vidinio sužadinimo, pavaizduoto 12 pav. žalia rodykle, energiją neutralaus $V_{\text{Ga}}\text{-V}_\text{N}$ defekto atveju. Naudojant teoremą, analogišką Koopmans teoremai Hartree–Fock teorijoje [19], sužadinimo energiją galima apytiksliai įvertinti naudojant tokią išraišką [48]:

$$\Delta E(^3A_2 \rightarrow ^3E) = \varepsilon_e(q = +1) - 2E_{\text{corr}}^{q=+1} - \varepsilon_{a_1}(q = 0), \quad (40)$$

čia $\varepsilon_e(q = +1)$ – draustinės juostos tarpe esančios e būsenos energija krūvio būsenoje $q = +1$; $E_{\text{corr}}^{q=+1}$ – Freysoldt pataisa krūvio būsenai $q = +1$ (6 lentelė); $\varepsilon_{a_1}(q = 0)$ – draustinės juostos tarpe esančios a_1 būsenos energija krūvio būsenoje $q = 0$. Simboliu 3E pažymėta daugiaelektronė būsena $|\Psi_e\rangle = |a_1 e^2 \bar{e}\rangle$, aprašanti keturių elektronų būseną po sužadinimo (sukinio į apačią kanale elektronas iš a_1 būsenos perėjo į e būseną).

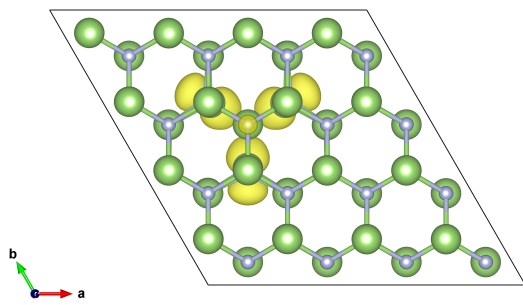
Krūvio perėjimo būsenų ir sužadinimų tarp vidinių defekto lygmenų įvertinimas yra svarbus nespindulinės rekombinacijos procesų analizės klausimas, nes pagal jų dydį galima nustatyti, kokia sparta vyksta (kiek tikėtini yra) šie procesai. Yra pastebėta, kad bendru atveju nespindulinės rekombinacijos procesą apibūdinantys pagavos koeficientai (angl. *capture coefficients*) eksponentiškai mažėja didėjant



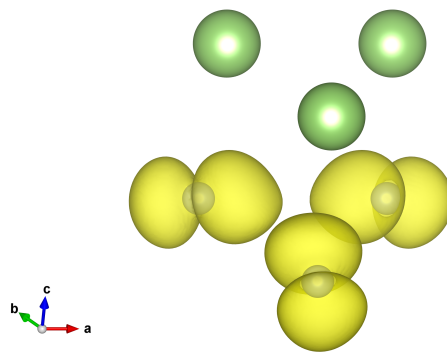
12 pav. Neutralaus divakansijos defekto energijos lygmenų diagrama. Žalia rodyklė žymi ${}^3A_2 \rightarrow {}^3E$ sužadavimo procesą.

sužadavimo energijos vertei [49]. Iš to būtų galima daryti išvadą, kad defektų įtakota nespindulinė rekombinacija tampa nesvarbi plačiatarpėse medžiagose, nes jose taip pat didėja ir sužadavimo energijų vertės. Tačiau, kaip buvo parodyta [48] šaltinio autorių darbe, InGaN dariniuose, kurių draustinės juostos tarpas neviršija 2,8 eV, $V_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$ defektas elgiasi kaip efektyvus nespindulinės rekombinacijos centras, mažinantis šios medžiagos pagrindu kuriamų įrenginių optinį efektyvumą.

Kaip yra žinoma, sužadavimo procesas vyksta dideliu greičiu – elektronui pereinant tarp būsenų, sistemos atomų branduoliai nespėja reaguoti į krūvininkų persiskirstymą ir nepajuda, todėl apskaičiuojant $\varepsilon_e(q = +1)$ energiją buvo naudota supergardelės su neutraliu $V_{\text{Ga}}\text{-}V_{\text{N}}$ defektu geometrija, t. y. buvo atlikti teigiamai įkrautos supergardelės, turinčios neutralios sistemos geometriją, SCF skaičiavimai (pritaikytas taip vadinamas klasikinis Franck–Condon artinys [50]). Remiantis (40) išraiška, apskaičiuota sužadavimo energija $\Delta E({}^3A_2 \rightarrow {}^3E)$ yra apytiksliai lygi 1,22 eV. Straipsnyje [48] buvo nustatyta, kad $V_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$ komplekso atveju šio sužadavimo energija yra apie 1,25 eV. Kaip ir defekto formavimosi energijų atveju, pastarųjų sužadavimo energijų verčių panašumas yra dar vienas įrodymas, kad šiame darbe analizuota divakansija pasižymi panašiomis savybėmis, kaip ir $V_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$ defektas. Tai dar labiau leidžia įsitikinti, kad $V_{\text{Ga}}\text{-}V_{\text{N}}$ defektas GaN medžiagoje nebus efektyvus nespindulinės rekombinacijos centras, kas paneigia [3] darbe iškeltą hipotezę dėl divakansijos defekto buvimo efektyviu nespindulinės rekombinacijos centru.

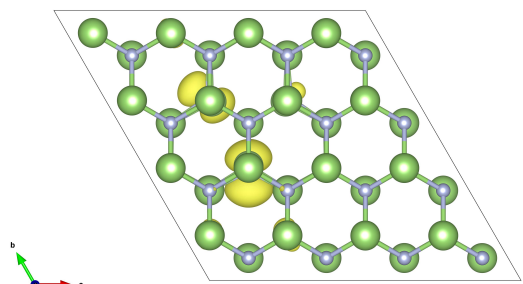


(a) Vaizdas z ašimi

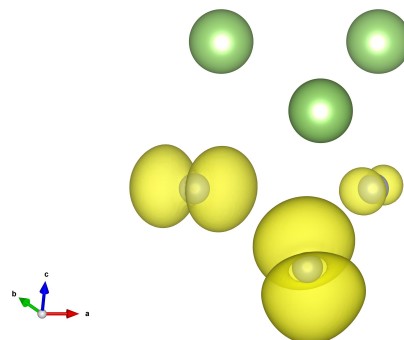


(b) Vaizdas defekto aplinkoje

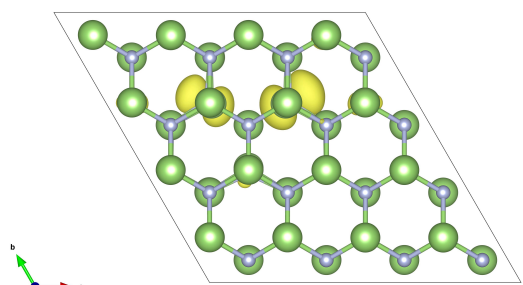
13 pav. Neutraliai įkrauto $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$ defekto draustinės juostos tarpe sukurtos a_1 būsenos krūvio tankio izopaviršius (pažymėtas geltonai). Ga atomai – didesnės žalios sferos, N atomai – mažesnės mėlynos sferos.



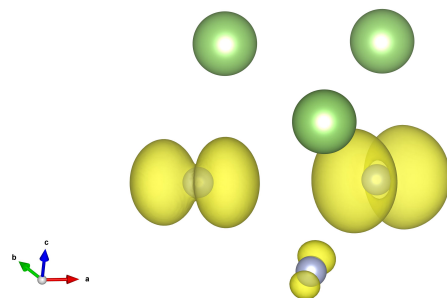
(a) Vaizdai z ašimi



(b) Vaizdai defekto aplinkoje



(a) Vaizdai z ašimi



(b) Vaizdai defekto aplinkoje

14 pav. Neutraliai įkrauto $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$ defekto draustinės juostos tarpe sukurtų e būsenų krūvio tankių izopaviršiai (pažymėti geltonai). Ga atomai – didesnės žalios sferos, N atomai – mažesnės mėlynos sferos.

Išvados

- (1) Atlikus GaN elementaraus narvelio skaičiavimus su hibridiniu HSE funkcionalu, nustatyta, kad gautos gardelės konstantų vertės ir draustinės juostos plotis tiksliai atitinka eksperimentines šių parametų vertes.
- (2) Teoriškai nustatytos keturios stabilios $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$ defekto krūvio būsenos: $q = +1; 0; -1; -2$.
- (3) Apskaičiuota skirtingai įkraudų $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$ defektų formavimosi energijų priklausomybė nuo Fermi energijos kokybiškai gerai sutampa su [48] darbe analizuojamų ir taip pat įkraudų $V_{\text{Ga}}-O_{\text{N}}$ defektų formavimosi energijomis.
- (4) Atlikus elektroninės struktūros skaičiavimus, suformuota sistemos su neutraliu ($q = 0$) $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$ defektu energijos lygmenų diagrama ir apytiksliai įvertinta sužadavimo energija tarp draustinėje juostoje esančių defekto lygmenų. Ji beveik identiška sistemos su neutraliu $V_{\text{Ga}}-O_{\text{N}}$ defektu [48] vidinio sužadavimo energijai.
- (5) Atsižvelgiant į (3) ir (4) punktuose esančius pastebėjimus, padaryta išvada, kad $V_{\text{Ga}}-V_{\text{N}}$ defektas nespindulinės rekombinacijos atžvilgiu elgsis lygiai taip pat, kaip ir $V_{\text{Ga}}-O_{\text{N}}$ defektas – jis nebus efektyvus nespindulinės rekombinacijos centras GaN medžiagoje.

Literatūra

- [1] H. Amano *et al.* P-Type Conduction in Mg-Doped GaN Treated with Low-Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI). *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L2112–L2114 (1989).
- [2] I. Akasaki *et al.* Photoluminescence of Mg-doped p-type GaN and electroluminescence of GaN p-n junction LED. *J. Lumin.* **48–49**, 666–670 (1991).
- [3] C. Haller *et al.* GaN surface as the source of non-radiative defects in InGaN/GaN quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **113**, 111106 (2018).
- [4] H. G. Liddell, R. Scott, and H. S. Jones. *A Greek–English Lexicon*. Oxford University Press, 1940.
- [5] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004.
- [6] C. Hammond. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford University Press, 2015.
- [7] R. Hooke. *Micrographia: or Some Physiological Descriptions of Minute Bodies Made by Magnifying Glasses. With Observations and Inquiries Thereupon*. The Royal Society, 1665.
- [8] S. H. Simon. *The Oxford Solid State Basics*. Oxford University Press, 2013.
- [9] D. E. Sands. *Introduction to Crystallography*. Dover Publications, 1993.
- [10] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Cengage Learning, 1976.
- [11] W. D. Callister Jr. and D. G. Rethwisch. *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*. Wiley, 2012.
- [12] R. W. Siegel. Vacancy concentrations in metals. *J. Nucl. Mater.* **69–70**, 117–146 (1978).
- [13] C. Freysoldt *et al.* First-principles calculations for point defects in solids. *Rev. Mod. Phys.* **86**, 253–305 (2014).
- [14] D. S. Sholl and J. A. Steckel. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Wiley, 2009.
- [15] K. Honkala *et al.* Ammonia Synthesis from First-Principles Calculations. *Science* **307**, 555–558 (2005).
- [16] R. Schweinfest, A. T. Paxton, and M. W. Finnis. Bismuth Embrittlement of Copper is an Atomic Size Effect. *Nature* **432**, 1008–1011 (2004).
- [17] K. Umemoto, R. M. Wentzcovitch, and P. B. Allen. Dissociation of MgSiO₃ in the Cores of Gas Giants and Terrestrial Exoplanets. *Science* **311**, 983–986 (2006).
- [18] M. Born and K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1998.
- [19] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2017.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- [21] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).

- [22] M. C. Payne *et al.* Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045–1097 (1992).
- [23] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976).
- [24] P. Schwerdtfeger. The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory. *ChemPhysChem* **12**, 3143–3155 (2011).
- [25] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B* **41**, 7892–7895 (1990).
- [26] G. Kresse and J. Hafner. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 8245–8257 (1994).
- [27] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 17953–17979 (1994).
- [28] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **59**, 1758–1775 (1999).
- [29] D. A. Drabold and S. Estreicher. *Theory of Defects in Semiconductors*. Springer, 2007.
- [30] C. Freysoldt, J. Neugebauer, and C. G. Van de Walle. Fully Ab Initio Finite-Size Corrections for Charged-Defect Supercell Calculations. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 016402 (2009).
- [31] F. Reif. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. Waveland Press, 2008.
- [32] E. K. P. Chong and S. H. Žak. *An Introduction to Optimization*. Wiley, 2013.
- [33] J. D. Head and M. C. Zerner. A Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno optimization procedure for molecular geometries. *Chem. Phys. Lett* **122**, 264–270 (1985).
- [34] G. H. Golub and C. F. Van Loan. *Matrix Computations*. Johns Hopkins University Press, 2013.
- [35] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* **47**, 558–561 (1993).
- [36] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B* **49**, 14251–14269 (1994).
- [37] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15–50 (1996).
- [38] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **54**, 11169–11186 (1996).
- [39] K. Momma and F. Izumi. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.* **41**, 653–658 (2008).
- [40] H. Morkoç. *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*. Wiley-VCH, 2009.
- [41] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur. *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. Wiley, 2001.

- [42] W. Qian, M. Skowronski, and G. R. Rohrer. Structural Defects and Their Relationship to Nucleation of GaN Thin Films. *MRS Proceedings* **423**, 475–486 (1996).
- [43] T. P. Chow and M. Ghezzo. SiC Power Devices. *MRS Proceedings* **423**, 69–73 (1996).
- [44] A. D. Becke. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **98**, 1372–1377 (1993).
- [45] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.* **423**, 8207–8215 (2003).
- [46] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
- [47] I. C. Diallo and D. O. Demchenko. Native Point Defects in GaN: A Hybrid-Functional Study. *Phys. Rev. Applied* **6**, 064002 (2016).
- [48] A. Alkauskas *et al.* Role of excited states in Shockley-Read-Hall recombination in wide-band-gap semiconductors. *Phys. Rev. B* **93**, 201304 (2016).
- [49] N. V. Abakumov, V. I. Perel, and I. N. Yassievich. *Nonradiative Recombination in Semiconductors*. Elsevier Science, 1991.
- [50] P. W. Atkins and R. S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 2010.

Electronic Structure of the Divacancy Defect in Gallium Nitride

Rokas Silkinis

Summary

Properties of materials are strongly influenced by the presence of defects and impurities. This effect is particularly strong in the case of semiconductor materials. As these materials are widely used in the production of various electronic devices (lasers, light-emitting diodes), their theoretical analysis is of utmost importance. Gallium nitride (GaN) is a particularly important semiconductor that enabled the creation of high-brightness LEDs in the blue-UV region of the spectrum. Recently, using experimental evidence, a hypothesis was put forward which states that nitrogen vacancies and gallium-nitrogen divacancies present in GaN act as non-radiative recombination centers [3], limiting the efficiency of radiative processes in optoelectronic devices. However, currently there is no consensus regarding the defects that cause non-radiative recombination in GaN. The main goal of this work was to analyse the electronic structure of hexagonal wurtzite crystal structure GaN having a gallium-nitrogen divacancy and either confirm or deny the hypothesis that this divacancy can act as an efficient recombination center. Density functional theory was used to perform calculations from first principles on a supercell of 126 atoms. This was done using *VASP* software suite [35–38]. Spin-polarized calculations were performed using the HSE form of the hybrid functional. The main results of this work involve a formation energy diagram of the divacancy complex in different charge states ($q = +1; 0; -1; -2$) and an energy level diagram of a supercell with a neutral ($q = 0$) divacancy, for which an approximate excitation energy between two defect levels inside the band gap was calculated. The results indicate that the divacancy defect has similar properties to the $V_{\text{Ga}}\text{-O}_{\text{N}}$ complex, which was already shown [48] to behave as an inefficient non-radiative recombination center in GaN.