

Ю.А.Кругляк, *д.х.н.*, **А.В.Глушков**, *д.ф.-м.н.*

Одесский государственный экологический университет

Н.Е.Кругляк, *к.х.н.*

Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова

ЗОННАЯ СТРУКТУРА MgO В МОДЕЛИ GGA-PBE С УЧЕТОМ ПОПРАВКИ ХАББАРДА U

Зонная структура кристаллического оксида магния изучена в рамках теории функционала плотности в модели GGA-PBE с учетом поправки Хаббарда U . Рекомендуемое нами значение параметра Хаббарда U и равное 7.86 эВ обеспечивает корректное количественное описание зонной структуры MgO, в том числе и по ширине запрещенной зоны в полном согласии с экспериментальными данными. Получена также количественная интерпретация природы и происхождения валентной зоны и зоны проводимости.

Ключевые слова: зонная структура, плотность состояний, MgO, DFT, GGA, PBE, Хаббарда параметр U

Введение. Оксид магния – типичный представитель щелочно-земельных халькогенидов, эти ионные диэлектрики с решеткой NaCl являются технологически важными материалами с широкой областью применимости от катализа до современной микроэлектроники. Оксид магния MgO обычно рассматривают как прямопереходный полупроводник с широкой запрещенной зоной, сведения о ширине которой E_g колеблются в пределах 7.2–7.8 эВ в зависимости от метода измерения и интерпретации результатов измерений [1 - 4].

Весьма многочисленные расчеты зонной структуры MgO [5, 6] противоречивы как в отношении расчетного значения E_g , ширины и структуры валентной зоны и зоны проводимости, так и в интерпретации происхождения и природы зон. Обращают на себя внимание сильно заниженные значения E_g , вычисляемые в приближении локальной плотности (Local Density Approximations, LDA) и обобщенного градиентного приближения (Generalized Gradient Approximation, GGA) [7, 8]. Причина кроется в том, что модели LDA и GGA плохо описывают возбужденные состояния, а стало быть и величину E_g и структуру зоны проводимости. Кроме того, для этих моделей характерна переоценка самовзаимодействия электронов [9 - 11], что приводит к неадекватному описанию локализации электронов, характерной для ионных кристаллов, каким и является объект нашего исследования MgO. Улучшить описание зонной структуры ионных кристаллов в приближении локальной плотности позволяет учет в соответствующих гамильтонианах поправки Хаббарда U . Мы покажем это на примере MgO в модели GGA+ U .

Теория. В отличие от решения уравнения Шредингера для многоэлектронных систем тем или иным вариационным методом, когда время вычислений пропорционально в лучшем случае N^6 , где N – число базисных функций, или даже $N!$, если речь идет о полном конфигурационном взаимодействии, в методах теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT), к которой относятся и модели LDA и GGA, время вычислений пропорционально $\sim N^3$, что позволяет рассчитывать системы с большим числом электронов.

Практическая реализация методов DFT сводится к решению одноэлектронного уравнения Кона – Шема [9]

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{eff}[n](\mathbf{r}),$$

где второе слагаемое описывает эффективную потенциальную энергию электрона в усредненном поле всех других электронов, электронная плотность которых обозначена n .

Одноэлектронные состояния гамильтониана Кона – Шема находятся путем решения одночастичного уравнения Шредингера

$$\hat{H}_{el} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\alpha} \psi_{\alpha}(\mathbf{r})$$

путем разложения решений по базисным функциям

$$\psi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_i a_{\alpha i} \phi_i(\mathbf{r}).$$

В результате решение сводится к задаче на собственные значения и собственные функции $c_{\alpha j}$

$$\sum_j H_{ij} c_{\alpha j} = \varepsilon_{\alpha} \sum_j S_{ij} c_{\alpha j}.$$

Здесь матричные элементы гамильтониана $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H}_{el} | \phi_j \rangle$, и матрицы перекрывания $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ берутся по базисным функциям. Занятые состояния определяют электронную плотность

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 f\left(\frac{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_F}{kT}\right),$$

где функция Ферми $f(x) = 1/(1 + e^x)$, ε_F - энергия Ферми и T - электронная температура. Электронная плотность традиционно выражается через матрицу плотности

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{ij} D_{ij} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}),$$

которая в свою очередь выражается через коэффициенты разложения $c_{\alpha i}$

$$D_{ij} = \sum_{\alpha} c_{\alpha i}^* c_{\alpha j} f\left(\frac{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_F}{kT}\right).$$

Эффективный потенциал в уравнении Кона – Шема в общем случае имеет три слагаемых

$$V^{eff}[n] = V^H[n] + V^{xc}[n] + V^{ext},$$

где два первых члена зависят от электронной плотности: хартриевский потенциал $V^H[n]$ описывает взаимодействие электрона с усредненным полем остальных электронов, а второе слагаемое $V^{xc}[n]$ есть обменно-корреляционный потенциал, учитывающий квантовую природу электрона. Последний член V^{ext} учитывает, если необходимо, другие электростатические взаимодействия, например, с внешним электростатическим полем, или же ионные потенциалы.

Хартриевский потенциал вычисляется из уравнения Пуассона

$$\nabla^2 V^H[n](\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}),$$

для решения которого задаются граничные условия периодичности кристаллической решетки.

Обменно-корреляционный потенциал $V^{xc}[n]$ есть усредненный потенциал квантового взаимодействия между электронами и определяется он как функциональная производная от обменно-корреляционной энергии

$$V^{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E^{xc}}{\delta n}(\mathbf{r}).$$

В DFT полная энергия является функционалом электронной плотности n и дается уравнением

$$E[n] = T[n] + E^{xc}[n] + E^H[n] + E^{ext}[n],$$

где $T[n]$ есть кинетическая энергия кон-шеровских орбиталей

$$T[n] = \sum_{\alpha} \left\langle \psi_{\alpha} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_{\alpha} \right\rangle f\left(\frac{\epsilon_{\alpha} - \epsilon_F}{kT}\right),$$

$E^{xc}[n]$ - обменно-корреляционная энергия, $E^H[n]$ - хартриевская энергия и $E^{ext}[n]$ есть энергия взаимодействия с внешними электростатическими полями.

В приближении LDA обменно-корреляционный функционал зависит от локальной плотности

$$E^{LLA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon^{LLA}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r},$$

где $\epsilon^{LLA}(n(\mathbf{r}))$ есть плотность обменно-корреляционной энергии однородного электронного газа плотности $n(\mathbf{r})$.

В используемом нами приближении GGA обменно-корреляционный функционал зависит как от локальной плотности, так и от ее градиента

$$E^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon^{GGA}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}.$$

В наших расчетах используется обменно-корреляционный функционал PBE (Perdew – Burke – Ernzerhof [12]).

Для более корректного описания возбужденных и локализованных состояний к обменно-корреляционной энергии добавляется [13] поправка Хаббарда

$$E_U = \frac{1}{2} \sum_{\mu} U_{\mu} (n_{\mu} - n_{\mu}^2).$$

В этом выражении n_{μ} - заселенность атомной оболочки, а U_{μ} - значение параметра Хаббарда U для этой оболочки. Энергия E_U обращается в нуль для полностью занятой или же пустой оболочки, однако, принимает положительное значение для частично заполненной оболочки. В результате полная энергия понижается для полностью заполненных состояний и повышается для полностью пустых. Состояния удаляются от уровня Ферми, увеличивая ширину запрещенной зоны E_g . Значение U для данной атомной оболочки можно рассматривать как эмпирический параметр, позволяющий улучшить соответствие расчетных значений и экспериментальных данных.

Расчет. Вычисления проводились с использованием программы ATK 10.8.2 [14].

Отметим наиболее важные входные данные и особенности расчета. Постоянная кубической решетки MgO бралась равной $a = 4.2112 \text{ \AA}$ [15]. Атомные базисы: LDA Basis.DoubleZetaPolarized. Остовные электроны не учитывались. Обменная корреляция: GGA.PBE. k-points: (6, 6, 6). k-points MonkhorstPackGrid: (11,11,11).

Результаты расчетов. Зонная структура оксида магния в классической модели GGA-PBE показана на рис. 1.

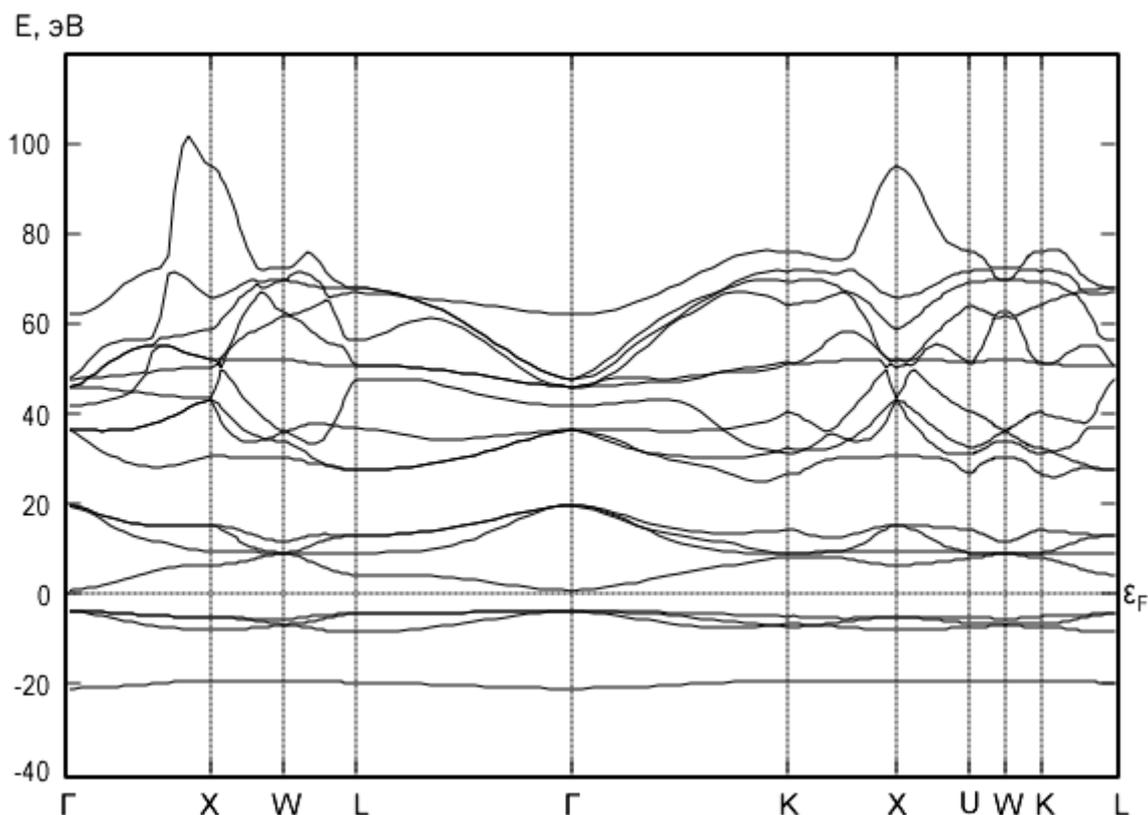


Рис. 1 - Зонная структура MgO в модели GGA-PBE.

Вычислялась также плотность состояний. Из рис. 1 и плотности состояний однозначно следует, что оксид магния является прямопереходным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 4.2\text{--}4.3$ эВ, что намного меньше экспериментального значения, обычно принимаемого близким к $7.6\text{--}7.8$ эВ [1 - 3].

Учет в гамильтониане GGA-PBE поправки Хаббарда E_U позволит получить близкое к экспериментальному значение ширины запрещенной зоны. Для этого вначале просчитаем в рамках модели GGA-PBE зависимость E_g от параметра Хаббарда U . При этом учтем параметр Хаббарда только для орбиталей атома Mg. Результаты вычислений показаны на рис. 2 и рис. 3. Вначале «сканировалась» зависимость $E_g(U)$ в интервале $0\text{--}10$ эВ с шагом 1 эВ (рис. 2), а затем – в узком интервале $7.76\text{--}7.87$ эВ с шагом 0.01 эВ (рис. 3).

Обращает на себя внимание неожиданное «зануление» $E_g(U)$ при некоторых значениях U . Сама собой напрашивается причина такого «нестандартного поведения», которая может заключаться в том, что при некоторых значениях параметра Хаббарда процесс самосогласования выводит энергию системы за пределы глобального минимума. Это предположение подтверждается ходом процесса самосогласования (рис. 4) при выборе значения параметра Хаббарда

$U = 7$ эВ: 20 итераций; $E = -3.4957$ Ha; $E_g = 7.09$ эВ; $\epsilon_F = -0.004390$ Ha,

$U = 8$ эВ: 34 итерации; $E = -14.132$ Ha; $E_g = 0.00$ эВ; $\epsilon_F = -0.424072$ Ha.

В дальнейших расчетах зонной структуры MgO мы рекомендуем использовать значение параметра Хаббарда $U = 7.86$ эВ. Результаты расчета зонной структуры иллюстрируются на рис. 5, а плотности состояний – на рис. 6.

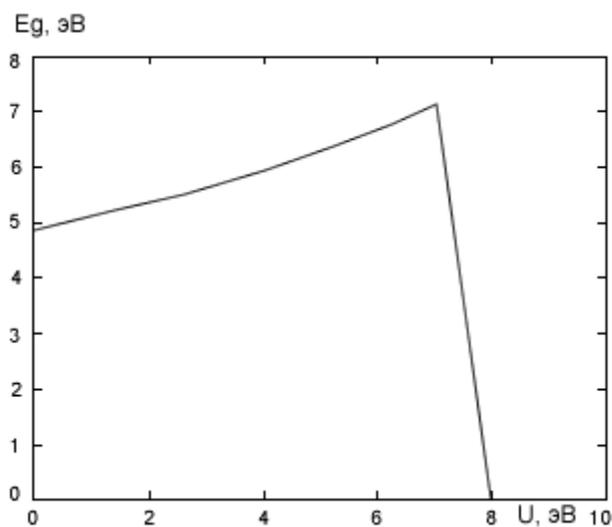


Рис. 2 - Зависимость ширины E_g запрещенной зоны MgO в модели GGA-PBE от величины параметра Хаббарда U в интервале 0 – 10 эВ.

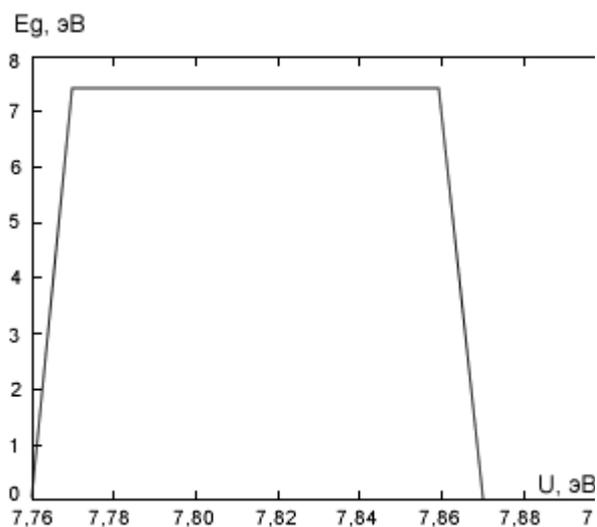


Рис. 3 - Уточнение зависимости ширины E_g запрещенной зоны MgO в модели GGA-PBE от параметра Хаббарда U в интервале 7.76 – 7.87 эВ.

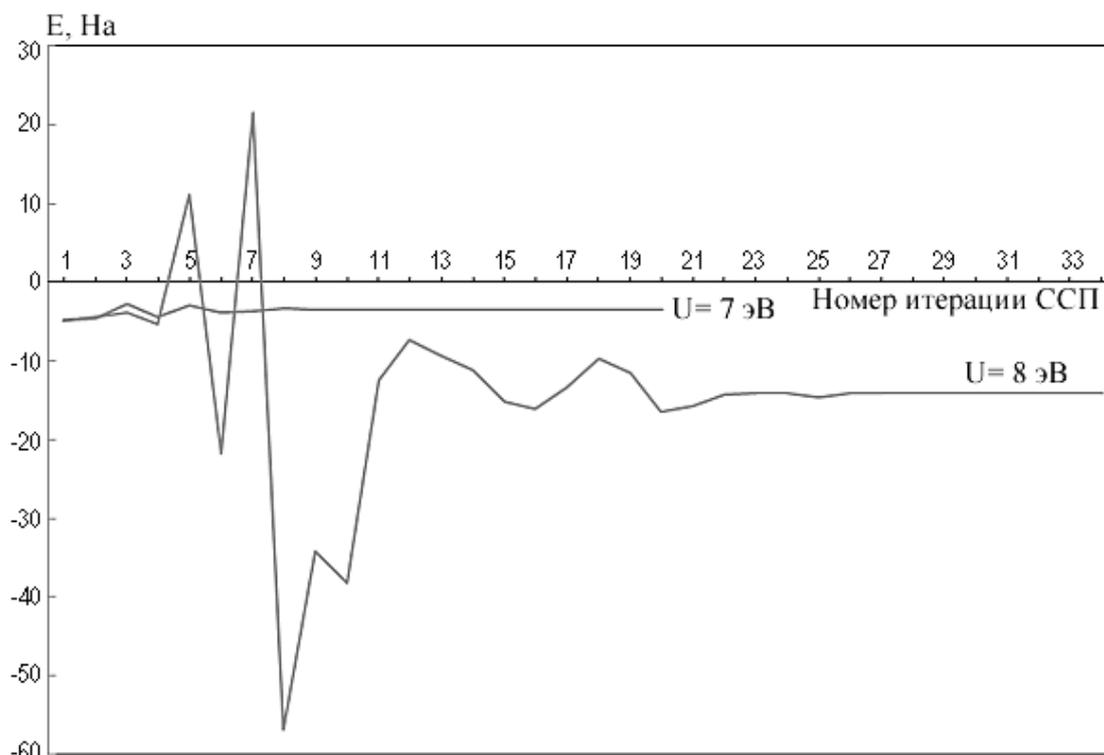


Рис. 4 – Ход процесса самосогласования при значениях параметра Хаббарда U , равных 7 и 8 эВ, приводящий к различным электронным состояниям.

Из численных результатов, по которым были построены графики зон (рис. 5) и плотности состояний (рис. 6) ширина запрещенной зоны получилась равной 7.58 эВ, что согласуется с интервалом наблюдаемых экспериментальных значений.

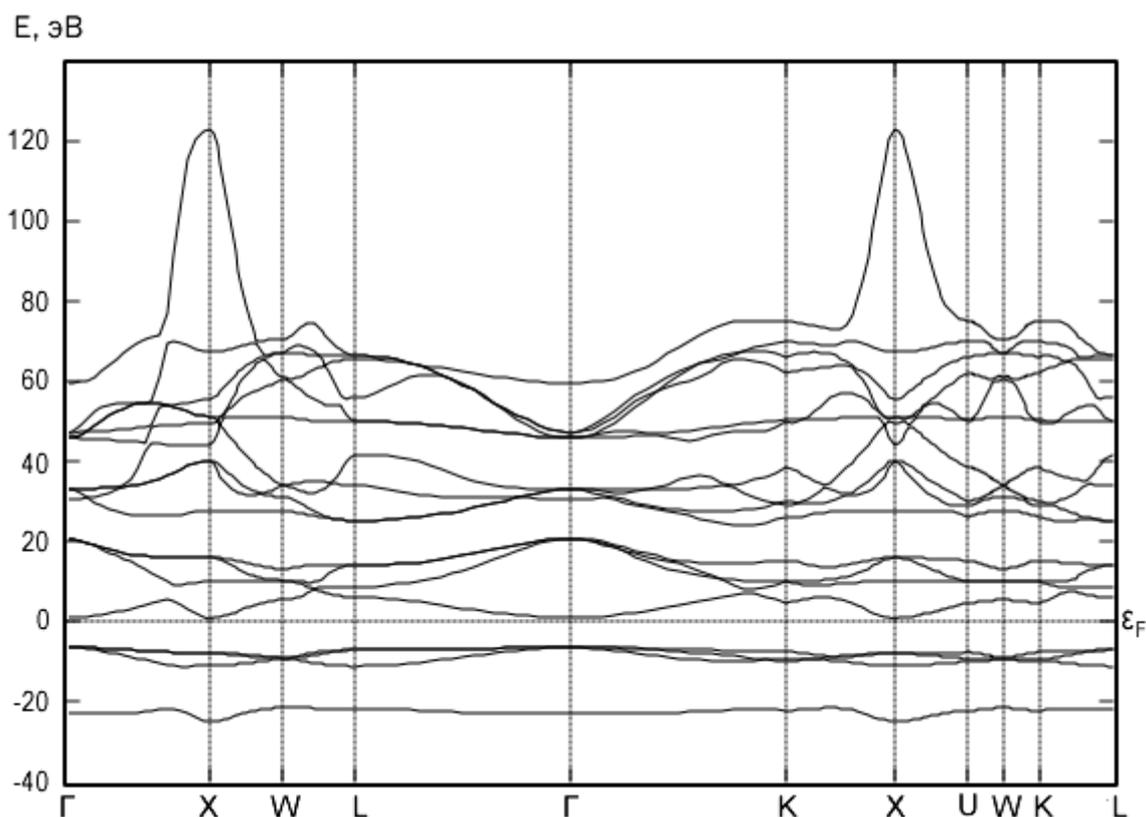


Рис. 5 - Зонная структура MgO в модели GGA-PBE с поправкой Хаббарда $U = 7.86$ эВ.

Из численных результатов, по которым была построена плотность состояний, просчитана структура зон MgO. Валентная зона шириной 17.5 эВ расщеплена на две подзоны: нижняя шириной 2.5 эВ в районе -20 эВ и верхняя шириной 4.6 эВ в районе -10 эВ (рис. 6). Рентгеновские фотоэлектронные спектры для суммарной ширины валентной зоны дают значение 21 эВ [16]. Согласно результатам наших вычислений зона проводимости имеет ширину 19.6 и состоит из двух пиков шириной 6.8 и 12.7 эВ. Фотоэмиссионная спектроскопия для нижнего пика зоны проводимости дает 6.7 эВ [17]. Как и почти все известные нам расчеты зонной структуры MgO наши вычисления для энергии запрещенных зон E в разных зонах Бриллюэна дают $E(\Gamma) < E(L) < E(X)$ как с учетом поправки Хаббарда (рис. 5), так и без ее учета (рис. 1).

Электронную природу валентной зоны и зоны проводимости раскрывают рис. 7 – 13, на которых представлены вклады в эти зоны как атомов Mg и O (рис. 7 и 8), так и отдельных оболочек атома Mg (рис. 9 и 10) и O (рис. 11 – 13).

Зона проводимости формируется в основном орбиталями атома Mg (рис. 7), а валентная зона – атома O (рис. 8). В нижнюю подзону зоны проводимости основной вклад дают s-состояния Mg (рис. 9), а в верхнюю – p-состояния (рис. 10) и d-состояния атома O (рис. 13). Что касается валентной зоны, то и здесь имеем вполне ожидаемую интерпретацию: нижняя подзона формируется s-состояниями атома O (рис. 11), а верхняя – его p-состояниями (рис. 12).

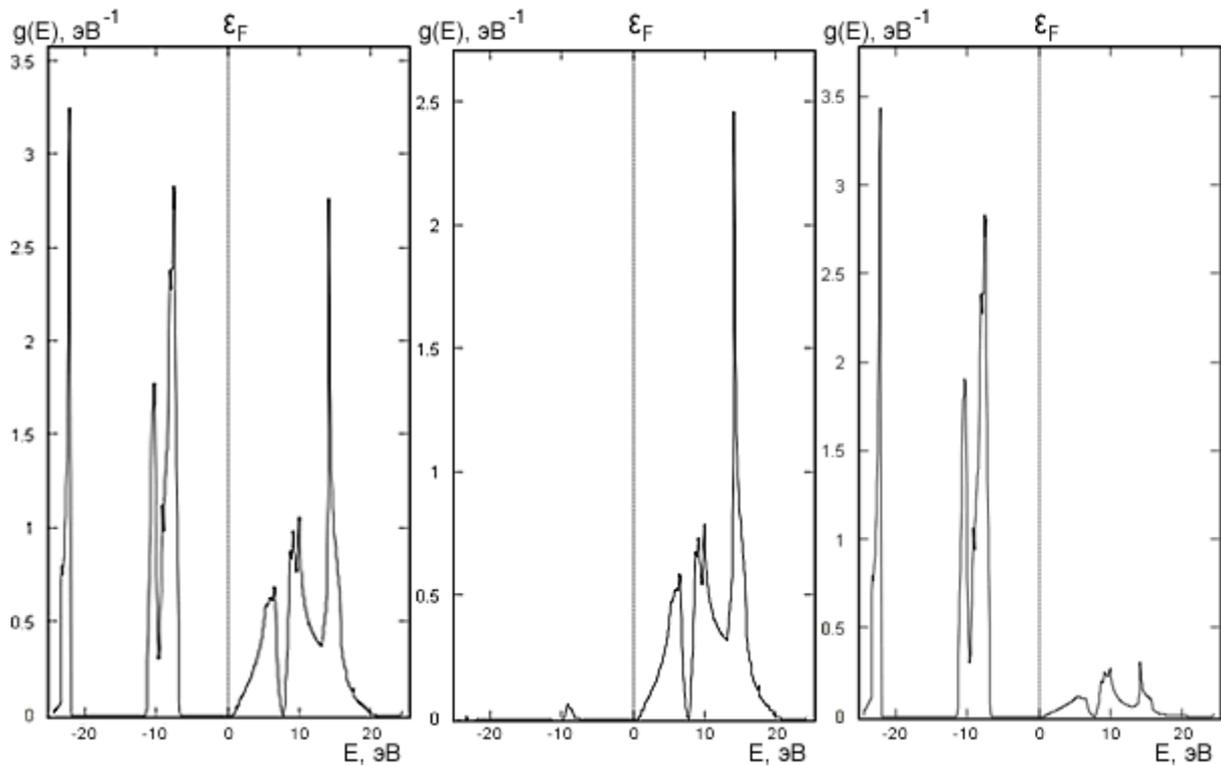


Рис. 6 - Плотность состояний MgO в модели GGA-PBE с учетом поправки Хаббарда $U = 7.86$ эВ.

Рис. 7 - Вклад орбиталей атома Mg в плотность состояний MgO в модели GGA-PBE с учетом поправки Хаббарда $U = 7.86$ эВ.

Рис. 8 - Вклад орбиталей атома O в плотность состояний MgO в модели GGA-PBE с учетом поправки Хаббарда $U = 7.86$ эВ.

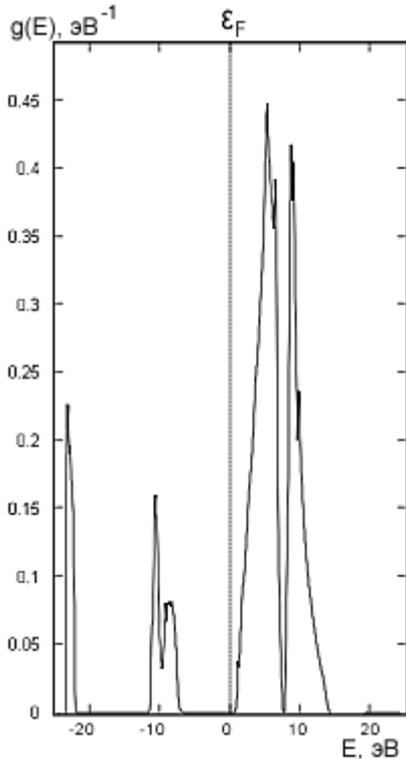


Рис. 9 – Вклад s-орбиталей атома Mg в плотность состояний MgO в модели GGA-PBE с учетом поправки Хаббарда $U = 7.86$ эВ.

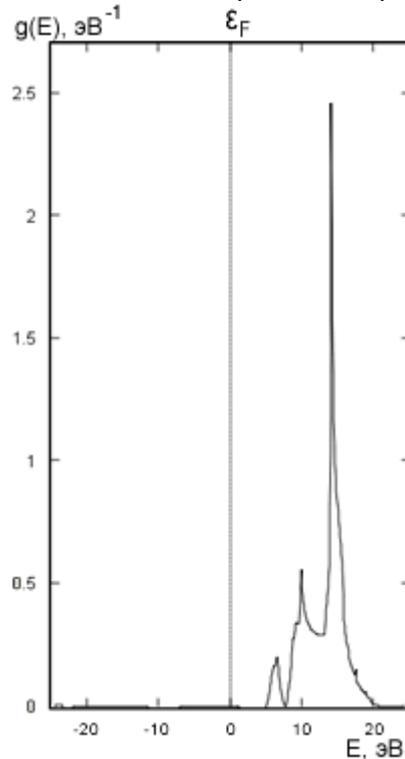


Рис. 10 – Вклад p-орбиталей атома Mg в плотность состояний MgO в модели GGA-PBE с учетом поправки Хаббарда $U = 7.86$ эВ.

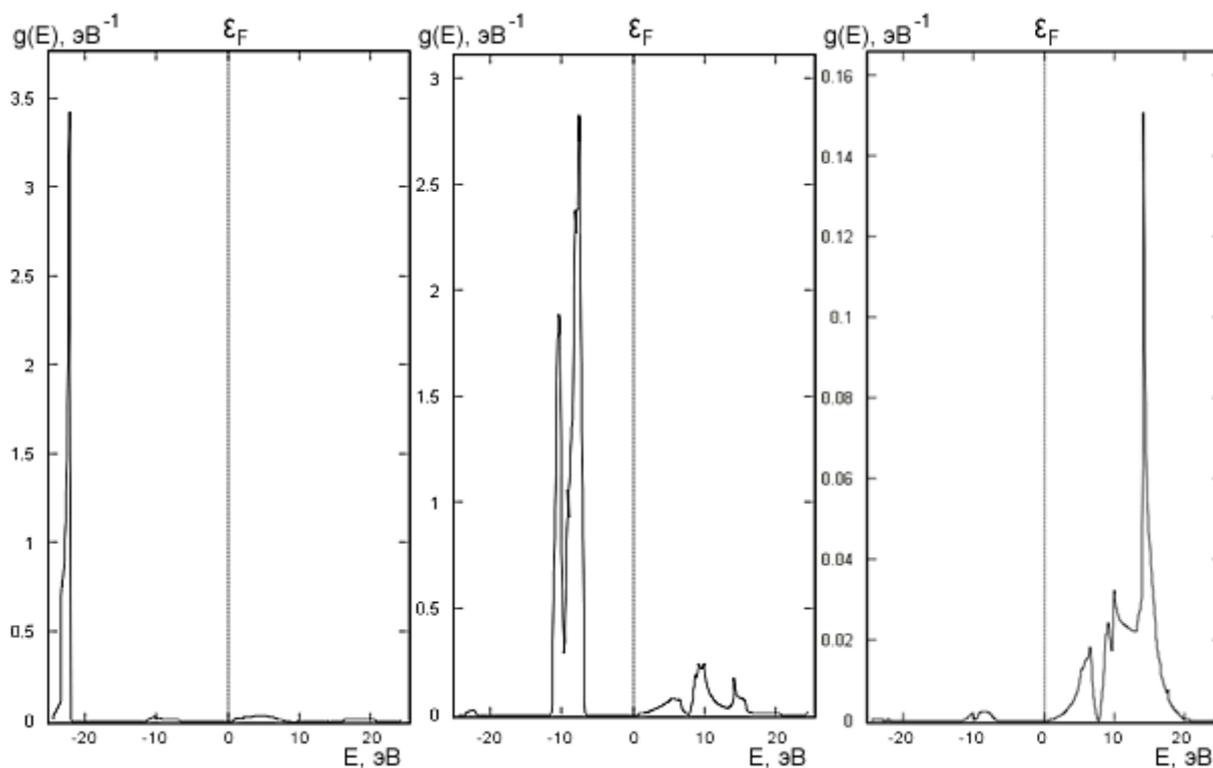


Рис. 11 - Вклад s-орбиталей атома O в плотность состояний MgO в модели GGA-PBE с учетом поправки Хаббарда $U = 7.86$ эВ.

Рис. 12 - Вклад p-орбиталей атома O в плотность состояний MgO в модели GGA-PBE с учетом поправки Хаббарда $U = 7.86$ эВ.

Рис. 13 - Вклад d-орбиталей атома O в плотность состояний MgO в модели GGA-PBE с учетом поправки Хаббарда $U = 7.86$ эВ.

В заключение отметим, как и прежде [18] актуальным остается априорная оценка численных значений параметра Хаббарда U для ионных кристаллов и возбужденных состояний многоэлектронных систем.

Благодарности. Авторы глубоко признательны Вальтеру Кону (Dr. W.Kohn) за полезные обсуждения различных аспектов DFT и ценные советы. Один из нас (Ю.А.К) выражает благодарность д-ру Андерсу Блomu (Dr. Anders Blom, QuantumWise A/S) за полезное обсуждение проблемы сходимости процедуры самосогласования.

Список литературы

1. Roessler D.M., Walker W.C. Electronic Spectrum and Ultraviolet Optical Properties of Crystalline MgO // Phys. Rev.- 1967.- V. 159.- N 3.- P. 733 – 738.
2. Whited R.C., Flaten Ch.J., Walker W.C. Exciton thermoreflectance of MgO and CaO // Solid State Communications.- 1973.- V. 13.- N 11.- P. 1903 – 1905.
3. Валбис Я.А., Калдер К.А., Куусманн И.Л., Лушик Ч.Б., Ратас А.А., Рачко З.А., Спрингис М.Е., Тайт В.М. Краевая люминесценция экситонов в кристаллах MgO в вакуумной ультрафиолетовой области спектра // Письма в ЖЭТФ.- 1975.- Т. 22, N 2.- С. 83 – 85.
4. Ulrici B., Ulrici W., Kovalev N.N. Optical absorption in SrO single crystals // Phys. Status Solidi.- 1976.- V. 17.- P. 2305 – 2307.
5. Pandey R., Jaffe J.E., Kunz A.B. Ab initio band-structure calculations for alkaline-earth oxides and sulfides // Phys. Rev. B.- 1991.- V. 43.- N 11.- P. 9228 – 9237.

6. *de Boer P.K., de Groot R.A.* The conduction bands of MgO, MgS and HfO₂ // J. Phys.: Condens. Matter.- 1998.- V. 10.- P. 10241 – 10248.
7. *Chang K.J., Cohen M.L.* High-pressure behavior of MgO: Structural and electronic properties // Phys. Rev. B.- 1984.- V 30.- N 8.- P. 4774 – 4781.
8. *Stepanyuk V.S., Szasz A., Grigorenko B.L., Farberovich O.V., Katsnelson A.A.* Electronic structure and optical properties of MgO: Band structure calculation and cluster model // Phys. Status Solidi B.- 1989.- V. 155.- N 1.- P. 179 – 184.
9. *Kohn W., Sham L.J.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. A.- 1965.- V. 140.- N 4.- P. 1133 – 1138.
10. *Глушков А.В., Кругляк Ю.А.* Квазичастичний лагранжев метод в теорії атомів і іонів // В кн.: Актуальні проблеми спектроскопії.- М.: Наука, 1985.- С. 291 – 293.
11. *Кругляк Ю.А., Глушков А.В.* Метод расчета энергий и длин химических связей в модели квазиэлектронов // Журн. физич. химии.- 1986.- Т. 60, N 5.- С. 1259 – 1261.
12. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Letters.- 1996.- V. 77.- N 18.- P. 3865 – 3868.
13. *Cococcioni M., de Gironcoli S.* Linear response approach to the parameters in the LDA + U method // Phys. Rev B.- 2005.- V. 71.- P. 35105 – 35120.
14. *Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garcia A., Junquera J., Ordejon P., Sanchez-Portal D.* The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation // J. Phys.: Condens. Matter.- 2002.- V. 14.- P. 2745 – 2779.
15. *Wyckoff R.W.G.* Crystal Structures.- New York: Interscience Publishers, 1963.- V. 1, P. 85
16. *Fiermans L., Hoogewijs R., de Meyer G., Vennik J.* On X-ray photoelectron spectroscopy of alkaline-earth oxides // Phys. Status Solidi A.- 1980.- V. 59.- N 2.- P. 569 – 574.
17. *Bortz M.L., French R.G., Jones D.J., Kasowski R.V., Ohuchi F.S.* Temperature dependence of the electronic structure of oxides: MgO, MgAl₂O₄ and Al₂O₃ // Phys. Scripta.- 1990.- v. 41.- N 4.- P. 537.
18. *Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A.I.* First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method // J. Phys.: Condens. Matter.- 1997, V. 9.- P. 767 – 808.

**Зонна структура MgO в моделі GGA-PBE з урахуванням поправки Хаббарда U.
Кругляк Ю.О., Глушков О.В., Кругляк Н.Ю.**

Зонна структура кристалічного оксида магнія вивчена згідно з теорією функціонала щільності в моделі GGA-PBE з урахуванням поправки Хаббарда U. Рекомендоване нами значення параметра Хаббарда U, яке дорівнює 7.86 eV, забезпечує коректний кількісний опис зонної структури MgO, включаючи і ширину забороненої зони у повній згоді з експериментальними даними. Отримана також кількісна інтерпретація природи і походження валентної зони і дозволеної зони.

Ключові слова: зонна структура, щільність станів, MgO, DFT, GGA, PBE, Хаббарда параметр U

Band structure of MgO in the GGA-PBE+U approach.

Kruglyak Yu.A., Glushkov A.V., Kruglyak N.E.

Band structure of MgO is studied in the frame of the density functional theory using GGA-PBE model with an account of the Hubbard U term. We recommend $U = 7.86$ eV for magnesium oxide which gives correct quantitative description of MgO band structure including forbidden gap in agreement with experimental data. Quantitative interpretation of the nature and origin of the valence and conduction bands is also obtained.

Keywords: band structure, density of states, MgO, DFT, GGA, PBE, Hubbard U term