

Electronic Band Structure Calculation of Metal and Semiconductor

บทนำ

ในคาบปฏิบัติการนี้นักศึกษาจะมีโอกาสได้ลองคำนวณหาสมบัติของผลึกโลหะและกึ่งโลหะโดยใช้วิธีที่นิยมกันอย่างแพร่หลายในวงการฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์นั่นคือ Density Functional Theory (DFT) ซึ่งเป็นทฤษฎีที่ช่วยแก้ปัญหาความซับซ้อนในการแก้สมการของ Schrödinger ที่ในทางปฏิบัติแล้วไม่สามารถนำมาใช้หาคำตอบที่แม่นยำของระบบที่มีอนุภาคเกินสองอนุภาคได้เลย

DFT ใช้ density functional มาแทน wave function โดย density functional นั้นเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับแค่ตัวแปรบอกตำแหน่งเท่านั้น แต่ wave function เป็นฟังก์ชันเชิงซ้อนที่ต้องมี parameters ของอนุภาคทุกตัวในระบบ นอกจากนั้น Hohenberg-Kohn Theorem ได้แสดงให้เห็นว่า density functional สามารถใช้คำนวณหาพลังงานและสมบัติอื่นๆของระบบได้ และ density functional ที่ถูกต้องเท่านั้นที่จะให้พลังงานของ ground state ที่ต่ำสุด (variational principle) นั่นแปลว่าเราสามารถสร้างระบบที่ประกอบด้วยหลายอนุภาคแต่อนุภาคแต่ละตัวไม่มี interaction กัน แต่ระบบนี้มี density functional เหมือนกับระบบจริงๆที่เราต้องการศึกษา แล้วนำมาคำนวณเพื่อศึกษาสมบัติต่างๆที่ต้องการได้ แต่ลดความซับซ้อนของระบบลงไปได้จนสามารถทำการคำนวณจริงๆได้ นักศึกษาสามารถศึกษารายละเอียดเพิ่มเติมของทฤษฎีนี้ได้จากเอกสารอ้างอิง

ในการคำนวณหา density functional เราจะใช้วิธีการที่เรียกว่า self-consistent method ซึ่งจะสร้าง density functional เริ่มต้นขึ้นจาก electron density ของระบบที่แต่ละอะตอมไม่มี interaction ระหว่างกัน ในรูป linear combination ของ basis functions แล้วนำ density functional ที่ได้ไปคำนวณหาพลังงานของระบบในระบบสมการ และนำ density functional ที่เป็นผลลัพธ์ของระบบสมการนี้มาป้อนให้โปรแกรมคำนวณพลังงานอีกครั้งวนไปเรื่อยๆ จน density functional หรือ พลังงานที่ได้จากรอบถัดไปแทบจะไม่ได้ต่างจากรอบก่อนหน้า โปรแกรมหลายๆโปรแกรมที่ใช้วิธีการ DFT จะเลือก basis functions ต่างกัน ตัวอย่างเช่น gaussian function, plane wave, และ spherical harmonic เป็นต้น โปรแกรมที่นักศึกษาใช้คำนวณในคาบนี้ใช้โมเดล linearized muffin-tin-orbital method ซึ่งโมเดลให้ผลึกเป็นเหมือนถาดอบมัฟฟินโดยที่ในหลุมมัฟฟินกลมๆก็เหมือนบริเวณที่มีอะตอมอยู่ในผลึกเราก็จะใช้ spherical harmonic function ซึ่งเป็นคำตอบของ Schrödinger equation ใน spherical symmetry มาเป็น basis ส่วนขอบแบนๆรอบๆหลุม muffin ซึ่งเปรียบเสมือนที่ว่างระหว่างอะตอม ก็จะใช้คำตอบของ Schrödinger equation ใน flat potential มาเป็น basis function

ปฏิบัติการ

ในปฏิบัติการนี้นักศึกษาจะมีโอกาสได้ใช้ระบบคอมพิวเตอร์ที่มีไว้สำหรับการคำนวณโดยเฉพาะและสามารถสั่งงานจากคอมพิวเตอร์เครื่องอื่นได้ผ่านโปรแกรมเชื่อมต่อ ซึ่งลงไว้ในเครื่องคอมพิวเตอร์ในห้อง P611 เรียบร้อยแล้ว (หากไม่เจอโปรแกรมให้นักศึกษาติดตั้งได้เอง เนื่องจากโปรแกรมที่ใช้เป็นแบบ opensource ทั้งหมด) ให้นักศึกษาดูวิธีการเชื่อมต่อได้ที่ภาคผนวก

การคำนวณ electronic structure ของ อะลูมิเนียม

1. ให้นักศึกษาย้ายเข้าไปในโฟลเดอร์ al โดยพิมพ์คำสั่ง

```
cd al
```

2. เปิดดูไฟล์ input ซึ่งชื่อ ctrl.al โดยใช้โปรแกรม gedit โดยพิมพ์คำสั่งต่อไปนี้แล้วกด enter

```
gedit ctrl.al &
```

โดยไฟล์ ctrl.al จะมีไว้ให้ผู้ใช้งานป้อนข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกที่ต้องการคำนวณ และรายละเอียดเกี่ยวกับการคำนวณทั้งหมด ส่วน parameters ที่สำคัญสำหรับปฏิบัติการนี้จะถูกอธิบายด้วยภาษาไทยดังต่อไปนี้

ctrl.al

ส่วนนี้เป็นรายละเอียดเกี่ยวกับเวอร์ชันของโปรแกรม

```
VERS    LMF-6 LMASA-6 LM:7 ASA:7 FP:7
IO      SHOW=f HELP=F VERBOS=31,30 WKP=F IACTIV=0
```

ส่วนนี้ใช้สำหรับนิยามค่าคงที่ต่างๆที่จะนำไปอ้างอิงใน input ด้านล่าง

```
CONST   a=7.606
         nk=12 dist=0 bzj=1
         vol=a^3/4 avw=(3/4/pi*vol)^(1/3) rmt=.91*avw
         gmax=7 nit=10
```

บอกรายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก NBAS บอกจำนวน basis ใน cell ที่เราคำนวณ NSPEC บอกจำนวนของชนิดอะตอมในผลึก ในกรณีนี้

Al เป็นโครงสร้าง face centered cubic มี 1 basis per unit cell และในผลึกมีอะตอมเพียงชนิดเดียว ALAT บอกขนาดของ

เซลล์หรือที่เรียกว่า lattice constant ในหน่วย a.u. ส่วน PLAT บอก primitive lattice vector

```
STRUC   NBAS=1 NSPEC=1
         ALAT=a PLAT= .0 .5 .5 .5 .0 .5 .5 .5 .0
```

ส่วนนี้บอกว่าอะตอมใดอยู่ที่ตำแหน่งใดใน unit cell

```
SITE     ATOM=A POS= 0 0 0
```

ส่วนนี้บอกว่าอะตอมที่อ้างอิงในหัวข้อ SITE นั้นมีเลขอะตอม (Z) เท่าไร

```
SPEC     ATOM=A Z=13 R=rmt
         KMXA=4
         A=.025
         EREF=-483.5463
         RSMG=.25*rmt RFOCA=0.4*rmt LFOCA=2 LMXA=2 LMX=2
```

ส่วนนี้บอกรายละเอียดของ basis functions

```
% const rsm1=1.8 rsmd1=1.8 ed1=-.1
         RSMH={rsm1},{rsm1},{rsmd1} EH=-.1,-.1,{ed1}
%ifdef bigbas
% const rsm2=1.8
         RSMH2={rsm2},0,{rsmd1} EH2=-1,-1,-1
%endif
```

ส่วนนี้บอกรายละเอียดเกี่ยวกับการคำนวณ เช่น XCFUN= บอก exchange correlation functional ที่ใช้

```
HAM      FORCES=0 XCFUN=2 ELIND=-1 TOL=1e-6 NSPIN=1 REL=t QASA=0
         FTMESH=10 10 10
OPTIONS  NSPIN=1 REL=t XCFUN=2 HF=f
```

ส่วนนี้บอกข้อมูลเกี่ยวกับการทำ numerical integrations โดย NKABC=nk บอกว่าจะให้ทำการ sampling ใน brillioun zone

กี่จุด ซึ่งจะมีผลต่อความถูกต้องของผลที่ได้ แต่หาก nk มากเกินไปก็จะทำให้การคำนวณช้าเกินไป

```
BZ       NKABC=nk BZJOB=bzj N.W=.002 NPTS=1001 SAVDOS=t
         EF0=0 DELEF=.1 TETRA=t DOS=0-1 0+.5 METAL=2
EWALD    AS=2.0 TOL=1D-8 ALAT0=a NKRMX=600 NKDMX=600
```

ส่วนนี้บอกรายละเอียดเกี่ยวกับเงื่อนไขเสร็จสิ้น self-consistent loop
 ITER MIX=A3 CONV=1e-6 CONVC=1e-5 NIT=nit

- กด save แล้วปิดโปรแกรม gedit ไป
- เริ่มคำนวณ parameters ที่จำเป็นสำหรับการคำนวณโดยใช้ DFT จากคำสั่ง

```
lmfa al
```

- จากนั้นเริ่มทำการคำนวณใน self-consistent loop ด้วยคำสั่ง

```
lmf al
```

ซึ่งจะพิมพ์ผลคำนวณต่างๆออกมามากมาย แต่ในบรรทัดที่สามนับจากบรรทัดสุดท้ายซึ่งบอกว่า

```
c ehf=-.2904273 ehk=-.2904272
```

เป็นการแสดงให้เห็นว่า self-consistent loop ได้ converged (c) เป็นที่เรียบร้อยแล้ว โดยพลังงาน cohesive energy ที่ได้มีค่า $ehk = -0.2904272$ Rydberg โดย cohesive energy คือพลังงานรวมของระบบลบด้วยพลังงานรวมของระบบตอนที่ทุกๆอะตอมในผลึกอยู่ห่างกันมากๆ (เป็น free atoms)

- นักศึกษาสามารถดูค่า cohesive energy ที่ได้จากการคำนวณ self-consistent แต่ละรอบได้โดยใช้คำสั่ง

```
cat save.al
```

ซึ่งจะเห็นว่า ehk ที่ได้ในแต่ละรอบ (บรรทัดที่เริ่มด้วย i) จะมีค่าเปลี่ยนไปในแต่ละครั้ง จนการเปลี่ยนแปลงน้อยมากๆและน้อยกว่าเงื่อนไขที่เรากำหนดไว้ ซึ่งเป็นเงื่อนไขในการออกจาก self-consistent loop แปลว่าการคำนวณของเรา converged (c)

- เราสามารถคำนวณค่า lattice constant ของผลึกได้ด้วยการคำนวณ cohesive energy ของผลึกที่ค่า lattice constant ต่างๆ แล้วทำการ fit หาค่า lattice constant ที่ทำให้ค่า cohesive energy น้อยที่สุด นักศึกษาสามารถเปลี่ยนค่า lattice constant ในคำสั่งคำนวณได้เลย โดยไม่ต้องเข้าไปแก้ใน ctrl.al ดังนี้

```
rm rst.al mixm.al
```

```
lmfa -va=7.4 al
```

```
lmf -va=7.4 al
```

โดย option -va=7.4 เป็นการบอกโปรแกรมให้แทนตัวแปร a ใน CONST ภายใน ctrl.al ให้เป็นค่า 7.4 แต่ก่อนการคำนวณด้วยค่า lattice constant ค่าใหม่ ไฟล์ที่เก็บข้อมูลของค่าเดิมคือ rst.al และ mixm.al ต้องถูกลบไปก่อน

ให้นักศึกษาเปลี่ยนค่า lattice constant ตั้งแต่ 7.0 7.2 ... ถึง 8.0 a.u. โดยแต่ละค่าให้เริ่มทำใหม่ตั้งแต่ขั้นตอนที่ 4. แล้ว plot กราฟ ระหว่าง a กับ cohesive energy ที่ได้ จากนั้น fit หาค่า a ที่ทำให้ cohesive energy น้อยสุด ซึ่งนั่นคือค่า lattice constant ของ Al ที่ได้จากการคำนวณ จากนั้นเทียบค่าที่ได้กับค่าจากการทดลอง (ให้ลองค้นดูจากแหล่งที่น่าเชื่อถือใน internet พร้อมระบุแหล่งที่มาด้วย)

- คำนวณ cohesive energy จากค่า lattice constant ที่คำนวณได้จากข้อ 7. โดยเปลี่ยน xx ในคำสั่งด้านล่างให้เป็นค่า lattice constant ดังกล่าว

```
rm rst.al mixm.al
```

```
lmfa -va=xx al
```

```
lmf -va=xx al
```

9. จากนั้น ทำการคำนวณหา band structure ซึ่งคือกราฟระดับชั้นพลังงานเทียบกับ k ($E(k)$) โดยที่ k คือ coordinate ใน reciprocal space ของ Al ด้วยคำสั่ง

```
lmf -vnit=1 -va=xx --band:fn=sym1 al
```

โดย -vnit=1 บอกโปรแกรมว่าไม่ต้องคำนวณ self-consistent loop แล้ว เพราะได้คำนวณไปเรียบร้อยแล้ว และ --band:fn=sym1 บอกโปรแกรมว่าให้คำนวณ band structure โดยคำนวณตามเส้นทางใน brillouin zone ที่กำหนดไว้ในไฟล์ sym1.al

10. เมื่อคำนวณเรียบร้อยแล้ว ให้ทำการ plot band structure ที่ได้ ด้วยคำสั่ง

```
gnubnd.py al
```

แล้วใส่ ข้อมูลให้โปรแกรมหาดังต่อไปนี้

Enter output format:

1 = Postscript

5 = X-Windows (X11)

1

enter title:

Al

energies in Rydberg (f) or eV (t) ? (default is Rydberg)

t

energies relative to EF (t)? (default is f)

t

NB= 9 , EFERM= 0.00283 eV, ALAT = 0.00000

NQ = 41

NQ = 41

NQ = 21

NQ = 41

EBOT = -11.17748 eV ETOP = 28.81916 eV EFERM = 0.00000 eV

NQ = 144 NLINE= 4

The symmetry labels is found in sym1 file to be:

LGXWG

Please enter EMIN, EMAX

-10 10

11. กราฟที่ได้จากข้อ 10. จะอยู่ในไฟล์ postscript ชื่อ bnds.ps ซึ่งสามารถ download ออกมาจากระบบคอมพิวเตอร์ได้โดยใช้โปรแกรม winscp โดยใช้ ip, username และ password เดียวกันกับตอนเชื่อมต่อโดยใช้ putty (ดูรายละเอียดการ download file จากภาคผนวก) เมื่อ download มาแล้วสามารถเปิดไฟล์ได้โดยใช้โปรแกรม acrobat reader
12. คำนวณ density of states เพื่อดูว่าที่ค่าพลังงานต่างๆมี electron อยู่หนาแน่นเพียงใด โดยใช้ command

```
lmf -vnit=1 -vnk=24 -va=xx --dos:totdos al
```

แล้วตามด้วยคำสั่ง

```
echo 1001 -1 1 / | lmdos -vnit=1 -vnk=24 -va=xx --dos:totdos al
```

จากนั้นสร้างไฟล์ข้อมูล density of state ที่พร้อมนำไป plot ด้วยคำสั่ง

```
addpdos al
```

แล้วตอบ input แรก และ input ที่สอง ด้วย t แล้ว enter ตอบ input ที่สามและสี่ด้วย 1 / และตอบ input ที่ห้าด้วย / แล้ว กด enter

13. ไฟล์ eds.al จะถูกสร้างขึ้นมา โดยในไฟล์นี้ column แรกคือพลังงาน column ที่สองคือ density of state ให้นักศึกษา plot ระหว่างพลังงาน กับ density of state
14. ให้นักศึกษาเปิดดูจากหนังสือ solid state physics หรือจากใน internet ว่า density of state สามารถคำนวณจาก band structure $E(k)$ ได้อย่างไร แล้ว density of state ที่ได้เป็นอย่างไรเมื่อเทียบกับ free electron ใน fermi gas ในสามมิติ ใน

บริเวณใกล้ๆ $E=0$ ใน density of state จะเห็นได้ว่า density of state จะมี peak แหลมๆ ขึ้นมา ซึ่งเกิดจาก van Hove singularity ให้นักศึกษาระบุตำแหน่งดังกล่าวในกราฟ แล้วชี้ให้เห็นถึงบริเวณที่ทำให้เกิด singularity นี้ใน band structure

การคำนวณ electronic structure ของ Silicon

1. ให้นักศึกษาเปลี่ยนโฟลเดอร์ไปโฟลเดอร์ของ silicon ด้วยคำสั่ง

```
cd ../si
```

2. จากนั้นทำตามขั้นตอนที่ 4. ถึง 13. เหมือนอะลูมิเนียม แต่เปลี่ยน al ในคำสั่งทั้งหมดเป็น si
3. ในขั้นตอนหา lattice constant ให้นักศึกษาเปลี่ยนค่า a เป็นค่ารอบๆค่า 10.2 a.u.
4. รายงานผลที่ได้ พร้อมทั้งเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่าง band structure และ density of states ของ aluminium ซึ่งเป็นตัวนำ และ silicon ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำให้ได้มากที่สุด พร้อมทั้งหาค่า band gap ของ silicon แล้วเปรียบเทียบกับผลการทดลอง

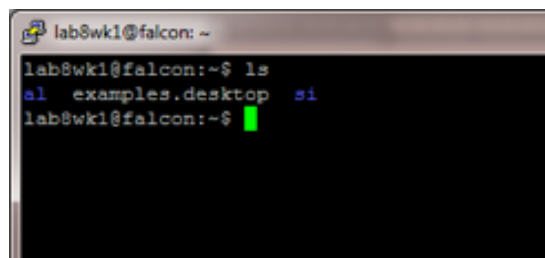
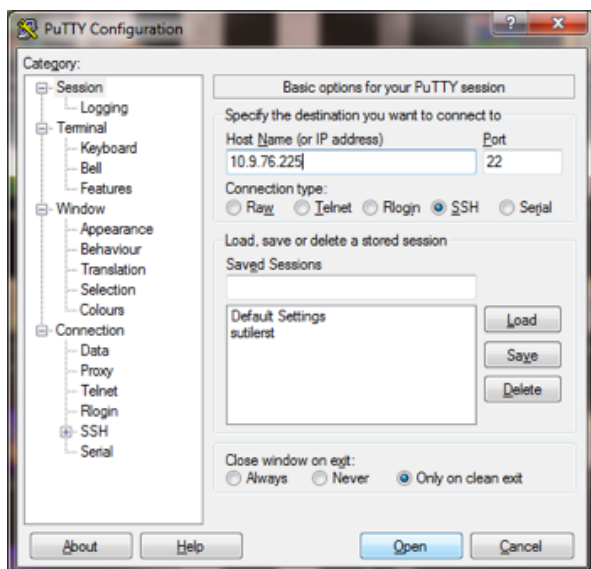
เอกสารอ้างอิง

1. Capelle, K. A bird's-eye view of density-functional theory. *cond-mat/0211443* (2002).

ภาคผนวก

วิธีการเชื่อมต่อเข้าระบบคอมพิวเตอร์

1. เปิดโปรแกรม Xming ที่ไว้เพื่อให้สามารถเรียกหน้าต่างที่มีรูปภาพขึ้นมาได้ในภายหลัง หลังจากเปิดโปรแกรมแล้วจะไม่มีหน้าต่างใดๆแสดงให้เห็น โปรแกรม Xming นั้นทำงานอยู่ในพื้นหลังของระบบ
2. เปิดโปรแกรม PuTTY ขึ้นมาแล้ว log in ด้วย ip: 10.9.41.24 (ดูรูปประกอบ) แล้วเลือกเมนู Connection → SSH → X11 แล้วทำเครื่องหมายถูกที่ช่อง Enable X11 forwarding จากนั้นคลิก open แล้วใส่ username: lab8wkX password: scp394 โดยที่ X แทนเลขที่กลุ่มของนักศึกษา (1, 2, 3, ...) ตามภาพด้านล่าง

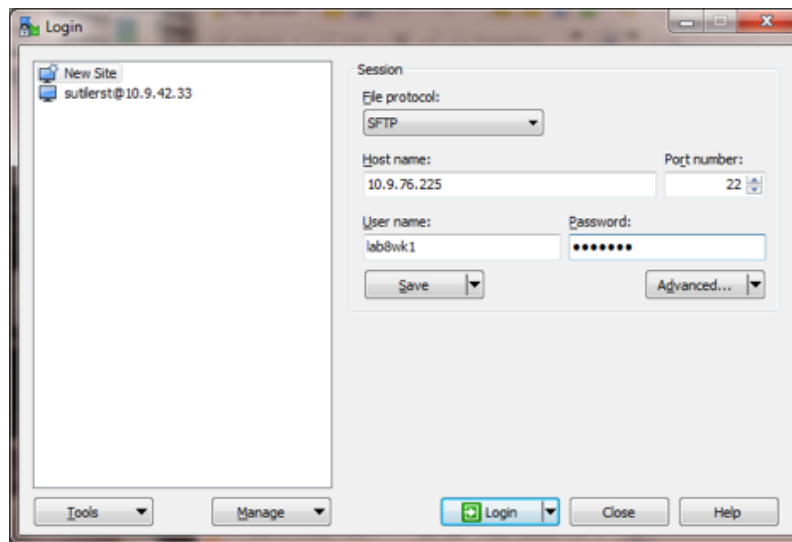


รูปด้านซ้ายแสดงหน้าต่างการเชื่อมต่อของโปรแกรม PuTTY รูปด้านขวาแสดงผลหลังพิมพ์คำสั่ง ls ใน command prompt

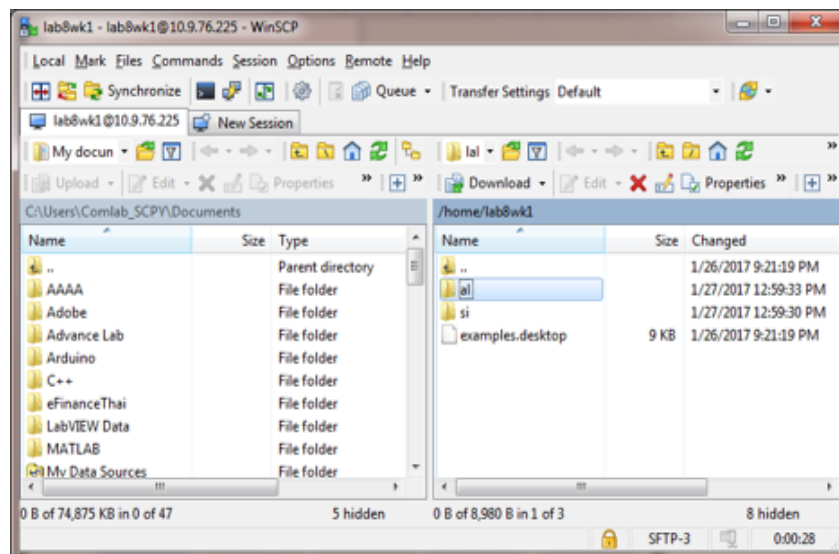
หลังจากเชื่อมต่อนักศึกษาจะเห็นหน้าต่าง command prompt ซึ่งเป็นหน้าต่างรับคำสั่งที่จะไปทำงานจริงๆบนระบบคอมพิวเตอร์ให้นักศึกษาพิมพ์คำสั่ง ls แล้วกด enter ซึ่งเป็นคำสั่งเพื่อดูไฟล์และโฟลเดอร์ว่ามีอะไรอยู่บ้าง ซึ่งนักศึกษาจะพบโฟลเดอร์ชื่อ al และ si ซึ่งเป็นโฟลเดอร์ที่นักศึกษาจะใช้ในปฏิบัติการนี้

การ download ไฟล์จากระบบคอมพิวเตอร์

1. เปิดโปรแกรม WinSCP ขึ้นมา แล้วกรอกข้อมูลสำหรับ log in ซึ่งเป็น account เดียวกับตอนเชื่อมต่อ โดยให้เลือก options ตามรูปที่แสดงไว้ แล้วกดปุ่ม log in
2. หากมีหน้าต่าง warning เกี่ยวกับ keychain ให้เลือก Yes
3. หน้าต่างที่แสดงขึ้นมาจะแสดงไฟล์ในระบบคอมพิวเตอร์ทางด้านขวา ส่วนทางด้านซ้ายจะเป็นไฟล์ในเครื่องคอมพิวเตอร์ที่นักศึกษากำลังใช้อยู่ นักศึกษาสามารถลากไฟล์ไปมาระหว่างสองด้านนี้ได้



รูปแสดงหน้า log in ของโปรแกรม WinSCP



รูปแสดงหน้าต่างซึ่งแสดงไฟล์บนระบบคอมพิวเตอร์ทางขวา และไฟล์ในเครื่องคอมพิวเตอร์ของนักศึกษาทางซ้าย
นักศึกษสามารถลากไฟล์ไปมาระหว่างสองด้านนี้ได้