

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

Calcolo della Struttura a Bande del Silicio

Relatore:
Prof. Cesare Franchini

Correlatore:
Dott. Lorenzo Varrassi

Presentata da:
Laura Solieri

Anno Accademico 2023/2024

Indice

1	Introduzione	1
1.1	La struttura a bande	1
1.2	Il reticolo cristallino	2
1.3	Gruppi spaziali e simmetrie	4
2	Metodi Teorici	6
2.1	La teoria dello pseudopotenziale	6
2.1.1	Il teorema di Bloch e le onde piane	6
2.1.2	La forma dello pseudopotenziale	7
2.1.3	Il metodo variazionale	9
2.1.4	Il caso del silicio	10
2.2	La teoria del funzionale della densità	11
2.2.1	L'equazione di Schrödinger a molti corpi	11
2.2.2	L'approssimazione di nuclei fissi	12
2.2.3	Le approssimazioni di elettroni indipendenti e di campo medio	13
2.2.4	I teoremi di Hohenberg-Kohn	13
2.2.5	La soluzione iterativa delle equazioni di Kohn-Sham	16
3	Implementazione	17
3.1	Codice Python	17
3.1.1	BandStructure.py	17
3.1.2	BandStructure_test.py	22
3.2	VASP	25
3.2.1	Files di input	25
3.2.2	Procedura	28
4	Risultati	30
4.1	Risultati dal codice	30
4.2	Risultati dal software	32
4.3	Confronto dei risultati	33
5	Conclusioni	34

Sommario

La struttura a bande di un materiale è fondamentale per comprenderne le proprietà ottiche ed elettromagnetiche.

Nelle seguenti pagine, si procede alla determinazione della struttura a bande del silicio. Nella prima parte, il calcolo è eseguito mediante metodo dello pseudopotenziale, implementato tramite scrittura di un codice in linguaggio Python.

Nella seconda parte, il calcolo si basa sulla più avanzata teoria del funzionale della densità e viene eseguita una simulazione della struttura a bande del silicio tramite software VASP. I grafici risultanti da questi due approcci sono confrontati tra loro e con la letteratura esistente. Si evidenzia il "bandgap problem".

Keywords: Struttura a bande, Pseudopotenziale, DFT, Python, VASP.

Introduzione

1.1 La struttura a bande

La struttura a bande di un materiale è fondamentale per comprenderne le proprietà ottiche ed elettromagnetiche.

Esaminando lo spettro di un atomo o di una molecola, è possibile individuare delle linee (siano esse in assorbimento o in emissione) corrispondenti ai livelli energetici disponibili agli elettroni.

La disposizione energetica degli elettroni è regolata da diversi fattori: innanzitutto, essendo fermioni, devono obbedire al principio di esclusione di Pauli; in secondo luogo, valgono le regole empiriche di Hund, per la determinazione dell'ordine di riempimento degli orbitali atomici.

L'esempio di spettro più semplice si osserva nel caso degli atomi isolati: le principali interazioni hanno natura elettrostatica attrattiva (elettroni-nucleo) e repulsiva (tra elettroni), le energie coinvolte sono dell'ordine dell'elettronvolt e le linee spettrali appaiono ben distanziate e nette.

Quando degli atomi vengono avvicinati tra loro, le energie in gioco fanno sì che nuovi livelli intermedi vengano resi disponibili agli elettroni, fenomeno che va sotto il nome di splitting dei livelli energetici (Fig.1.1).

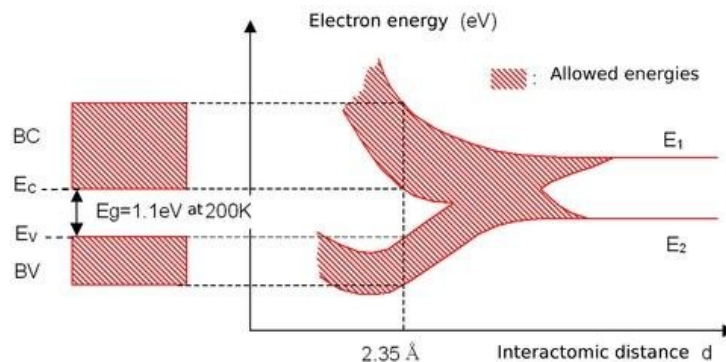


Figura 1.1: Formazione delle bande al diminuire della distanza di interazione tra atomi di silicio [i1].

Nel caso semplificato di due atomi, al diminuire della distanza si crea un legame molecolare e il sistema così formato si arricchisce di nuovi gradi di libertà, dovuti ai moti relativi dei due nuclei e degli elettroni coinvolti (Fig.1.2).

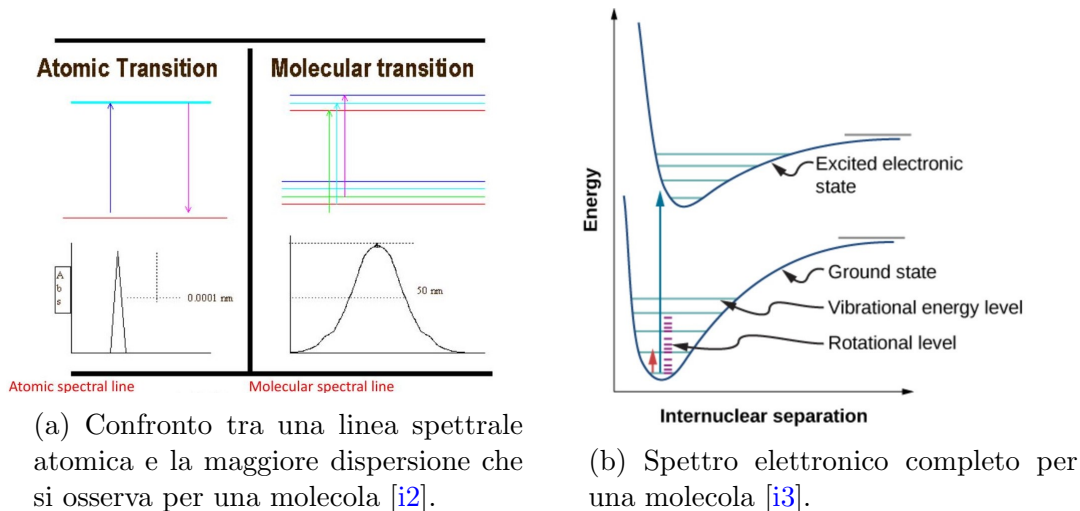


Figura 1.2: Visualizzazione della situazione energetica di una molecola.

L'aumento del numero di livelli energetici, quando dalle molecole di modeste dimensioni si passa ai solidi - contenenti una quantità molto maggiore di atomi -, si traduce nella trasformazione delle righe spettrali in bande energetiche: zone dello spettro in cui i livelli energetici sono talmente vicini da essere difficilmente risolvibili. Le bande energetiche possono essere di due tipologie: di conduzione e di valenza. Tra queste, a seconda della natura del materiale, può esservi un gap energetico di ampiezza variabile. I metalli presentano una sovrapposizione tra la banda di conduzione e quella di valenza, semiconduttori ed isolanti le hanno invece separate [t1].

1.2 Il reticolo cristallino

Un caso interessante di studio è costituito dai solidi cristallini. I cristalli sono caratterizzati da una struttura geometrica estremamente regolare. La ripetizione della cella unitaria, ovvero dell'unità minima elementare che costituisce il solido, genera nello spazio il cosiddetto reticolo di Bravais. Matematicamente, questo è descritto dall'equazione

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad (1.1)$$

con $n_i \in \mathbf{Z}$ e \vec{a}_i vettori primitivi del reticolo.

Esistono diverse tipologie di reticoli cristallini, classificate in base alle caratteristiche geometriche essenziali della cella unitaria. In particolare, la forma della cella determina la divisione dei reticoli in sette differenti sistemi cristallini, che possono a loro volta essere ricompresi, in base al numero di costanti reticolari necessarie, in tre diversi gruppi cristallini (Tab.1.1).

Ogni sistema cristallino può inoltre contenere più di un reticolo, in quanto la cella unitaria ha sì una geometria di base ma, all'interno di questa, gli atomi del materiale

Sistema cristallino	Gruppo cristallino
monoclino triclino ortorombico	trimetrico ($a \neq b \neq c$)
esagonale tetragonale	dimetrico ($a = b \neq c$)
trigonale cubico	monometrico ($a = b = c$)

Tabella 1.1: Tipologie di cristallo in base alla geometria della cella unitaria.

possono assumere diverse disposizioni. In totale, si osservano dunque quattordici reticoli di Bravais (Tab.1.2).

Reticolo di Bravais	Abbreviazione		Sistema cristallino
Monoclino semplice	MCL	mP	Monoclino
Monoclino a base centrata	MCLC	mS	
Triclino	TRI	aP	Triclino
Ortorombico semplice	ORC	oP	Ortorombico
Ortorombico a base centrata	ORCC	oS	
Ortorombico a corpo centrato	ORCI	oI	
Ortorombico a facce centrate	ORCF	oF	
Esagonale	HEX	hP	Esagonale
Tetragonale semplice	TET	tP	Tetragonale
Tetragonale a corpo centrato	BCT	tI	
Trigonale	RHL	hR	Trigonale
Cubico semplice	CUB	cP	Cubico
Cubico a corpo centrato	BCC	cI	
Cubico a facce centrate	FCC	cF	

Tabella 1.2: Classificazione dei reticoli di Bravais.

A partire dal reticolo di Bravais, risulta conveniente definire anche il reticolo reciproco

$$\vec{G} = \sum_{i=1}^3 m_i \vec{b}_i \quad (1.2)$$

con $m_i \in \mathbf{Z}$ e \vec{b}_i vettori primitivi del reticolo reciproco.

Tra \vec{R} e \vec{G} sussiste una stretta relazione: il reticolo di Bravais si colloca nello spazio reale, mentre quello reciproco è ottenuto mediante trasformata di Fourier di \vec{R} ed occupa lo spazio dei vettori d'onda. Vale inoltre la seguente formula [t2]:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.3)$$

Per reticoli tridimensionali, noti i vettori primitivi del reticolo di Bravais, è possibile ricavare quelli del reticolo reciproco attraverso le semplici equazioni:

$$\begin{aligned}
\vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\
\vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\
\vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}
\end{aligned} \tag{1.4}$$

I vettori del reticolo reciproco rivestono un ruolo fondamentale nella cristallografia, dove le proprietà di periodicità semplificano notevolmente i calcoli. All'interno di questo ambito, è comune esprimere i vettori del reticolo reciproco tramite gli indici di Miller: indicati con la terna (h, k, l) , sono numeri interi e identificano un piano ortogonale al vettore $G_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$, combinazione lineare di questi indici con i vettori primitivi del reticolo reciproco.

1.3 Gruppi spaziali e simmetrie

Oltre all'operazione di traslazione dettata da $\hat{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 + t_3\vec{a}_3$, vi sono altre operazioni di simmetria sotto le quali la struttura cristallina risulta invariante. L'insieme di tali operazioni prende il nome di *gruppo spaziale* del cristallo ed il gruppo delle operazioni in assenza di traslazione viene detto *gruppo puntuale* del cristallo.

Complessivamente, esistono 230 gruppi spaziali, mentre i gruppi puntuali compatibili con l'operazione di simmetria sono solamente 32. Questi ultimi si dividono in due principali categorie: gruppi di semplice simmetria, caratterizzati dalla presenza di un asse di simmetria privilegiato (comunemente identificato con Z), e gruppi di alta simmetria (si rimanda a [t3] per un elenco esaustivo).

Se un elettrone libero può accedere all'intero gruppo spaziale delle simmetrie, all'interno del reticolo cristallino gli elettroni risentono invece di campi elettrici che distruggono l'isotropia dello spazio. Proprio questo fatto è all'origine della riduzione del gruppo delle simmetrie.

La simmetria di un cristallo può essere racchiusa ed espressa interamente da un'unità elementare che prende il nome di cella di Wigner-Seitz. Quest'ultima è una struttura primitiva definita come il luogo dei punti del reticolo reale più vicini ad un nodo che viene preso come origine. A differenza della definizione standard di cella unitaria, non contiene riferimenti all'operazione di traslazione e dunque proprio per questo rimane invariante rispetto al gruppo delle trasformazioni di simmetria del cristallo.

Analogamente, nel reticolo reciproco si possono identificare le zone di Brillouin. L'insieme dei punti del reticolo reciproco più prossimi ad un nodo prende il nome di prima zona di Brillouin. Aumentando la distanza, si possono progressivamente ottenere le successive zone di Brillouin; tuttavia, lo studio della prima è già sufficiente per determinare completamente le caratteristiche della funzione d'onda elettronica.

La zona di Brillouin presenta dei punti ad alta simmetria, detti punti critici (Tab.1.3).

La zona di Brillouin ridotta dal gruppo delle simmetrie puntuali della cella elementare del reticolo reciproco prende il nome di zona irriducibile di Brillouin (Fig.1.3). Una

Punto critico	Descrizione
Γ	Centro della zona di Brillouin.
L	Centro di una faccia esagonale.
X	Centro di una faccia quadrata.
W	Vertice.
U	Punto medio di uno spigolo situato tra una faccia esagonale ed una quadrata.
K	Punto medio di uno spigolo situato tra due facce esagonali.

Tabella 1.3: Esempi di punti ad alta simmetria. Sono qui riportati quelli tipici dei reticoli cubici a facce centrate.

ulteriore riduzione dimensionale può essere effettuata considerando solamente il contorno della zona irriducibile di Brillouin.

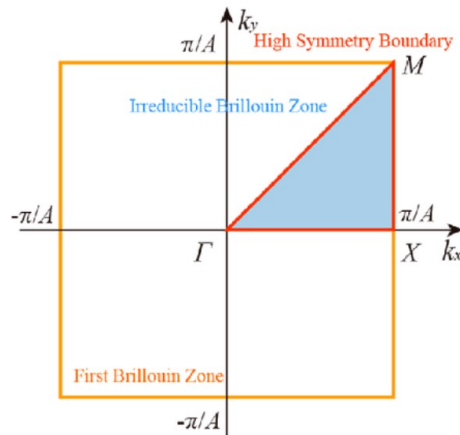


Figura 1.3: Esempio di zona irriducibile di Brillouin per un reticolo piano [14]. All'interno della prima zona di Brillouin (giallo), viene individuata la zona irriducibile (azzurro) il cui contorno contiene i punti ad alta simmetria (rosso). Γ , X ed M sono punti critici di interesse del reticolo raffigurato.

Metodi Teorici

2.1 La teoria dello pseudopotenziale

2.1.1 Il teorema di Bloch e le onde piane

Il grande numero di elettroni del reticolo cristallino rende impossibile una soluzione diretta dell'equazione di Schrödinger, tuttavia è possibile sfruttare la simmetria del solido per semplificare i calcoli.

Secondo il teorema di Bloch:

“le soluzioni $\varphi_k(x)$ dell'equazione di Schrödinger per un potenziale periodico possono essere espresse sotto forma di onde piane modulate da funzioni periodiche $u_k(x)$ aventi la stessa periodicità del potenziale. In simboli: $\varphi_k(x) = e^{ik \cdot x} u_k(x)$ se $V(x) = V(x + a)$.”

Dimostrazione. Sia data l'equazione di Schrödinger per un elettrone nello spazio reale (per semplicità in una dimensione):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \varphi(x) = E\varphi(x) \quad (2.1)$$

e sia

$$V(x) = \sum_G e^{iG \cdot x} V_G \quad (2.2)$$

il potenziale periodico del reticolo, allora vale la condizione al contorno di Born-Von Karman:

$$\varphi(x + Na) = \varphi(x) \quad (2.3)$$

Questa condizione garantisce la periodicità delle funzioni d'onda, che possono quindi essere espanse a loro volta in serie di Fourier:

$$\varphi(x) = \sum_q e^{iq \cdot x} C_q \quad (2.4)$$

Sostituendo (Eq.2.2) e (Eq.2.4) in (Eq.2.1), si ottiene l'equazione di Schrödinger in termini di vettori dello spazio reciproco:

$$\begin{aligned}
\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_q q^2 e^{iq \cdot x} C_q + \sum_G e^{iG \cdot x} V_G \sum_q e^{iq \cdot x} C_q \right] &= E \sum_q e^{iq \cdot x} C_q \\
\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_q q^2 e^{iq \cdot x} C_q + \sum_{G,q} e^{i(G+q) \cdot x} V_G C_q \right] &= E \sum_q e^{iq \cdot x} C_q \\
\sum_q e^{iq \cdot x} \left[-\frac{\hbar^2 q^2}{2m} C_q + \sum_G V_G C_{q-G} \right] &= E \sum_q e^{iq \cdot x} C_q \\
\left(-\frac{\hbar^2 q^2}{2m} - E \right) C_q + \sum_G V_G C_{q-G} &= 0 \\
\left(-\frac{\hbar^2 (k-G')^2}{2m} - E \right) C_{k-G'} + \sum_G V_G C_{k-G'-G} &= 0 \\
\left(-\frac{\hbar^2 (k-G')^2}{2m} - E \right) C_{k-G'} + \sum_{G''} V_{G''-G'} C_{k-G''} &= 0
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Le equazioni ai coefficienti ottenute nelle ultime tre righe della derivazione della (Eq.2.5) definiscono la forma delle autofunzioni, che sono dunque

$$\begin{aligned}
\varphi_k(x) &= \sum_G C_{k-G} e^{i(k-G) \cdot x} \\
&= e^{ik \cdot x} \sum_G C_{k-G} e^{-iG \cdot x} \\
&= e^{ik \cdot x} u_k(x)
\end{aligned} \tag{2.6}$$

Questo prova il teorema di Bloch. □

Le onde piane qui considerate sono della semplice forma e^{ikx} : matematicamente, sono versori rotanti nel piano complesso, la cui proiezione nello spazio reale si traduce in onde sinusoidali dirette nel verso di propagazione x con vettore d'onda k . I fronti d'onda sono costituiti da piani paralleli tra loro e perpendicolari alla direzione di propagazione, da cui il nome di onda piana (Fig.2.1).

2.1.2 La forma dello pseudopotenziale

Dato un elettrone nel reticolo cristallino, l'Hamiltoniana del sistema è

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x) \tag{2.7}$$

con $V(x)$ potenziale periodico avente il medesimo passo del reticolo.

Il potenziale, a sua volta, non è di semplice determinazione, ma presenta due comportamenti limite a seconda della distanza dal nucleo:

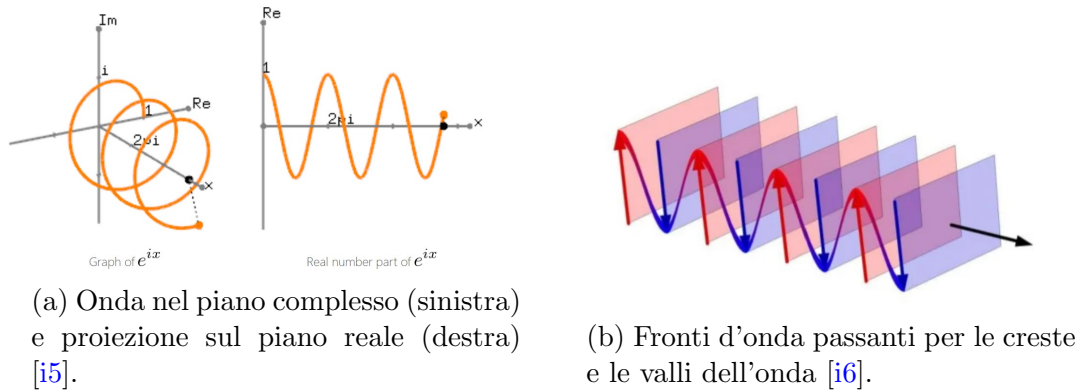


Figura 2.1: Visualizzazione di un'onda piana unidimensionale e^{ikx} .

- nella regione più interna (regione di core), tende a divergere e presenta una simmetria sferica;
- nello spazio tra due nuclei (regione interstiziale), è molto debole ed emerge il suo carattere periodico.

La distinzione tra regione di core e regione interstiziale non è netta, bensì dipende dal grado di accuratezza che si vuole raggiungere. Spesso è possibile escludere gli elettroni di core dal calcolo; in altri casi, è necessario includerli insieme a quelli della regione interstiziale e si parla di elettroni di semi-core.

Al momento del calcolo delle autofunzioni elettroniche, la particolare forma del potenziale comporta la necessità di espandere in serie di Fourier funzioni che oscillano molto rapidamente nella regione di core, richiedendo un elevatissimo numero di onde piane.

Questa difficoltà può essere aggirata mediante il metodo dello pseudopotenziale, che consente di ignorare la forma esatta di $V(x)$ nella regione di core, preservando comunque le proprietà fisiche rilevanti del sistema ai fini della sua caratterizzazione energetica (Fig.2.2).

Esistono diverse tipologie di potenziale [t4]. In ordine di accuratezza crescente, vi sono

- i norm-conserving: sono pseudopotenziali che conservano, nelle funzioni d'onda approssimate, la norma di quelle originarie;
- gli ultrasoft: pseudopotenziali che, tramite un andamento più dolce, migliorano il proprio comportamento nei pressi del raggio di cut-off;
- quelli ottenuti con metodo PAW (Projector Augmented Wave): pseudopotenziali che sono una generalizzazione di quelli di tipo ultrasoft [t5].

Lo pseudopotenziale di seguito impiegato è storicamente precedente alle categorie sopra menzionate ed appartiene al tipo semi-empirico che venne usato da Cohen [t6], [t7]. È una funzione che presenta un minimo avente un valore finito nella regione di core e che si raccorda con il potenziale reale nella regione interstiziale: i due coincidono al di sopra del raggio di cut-off r_C .

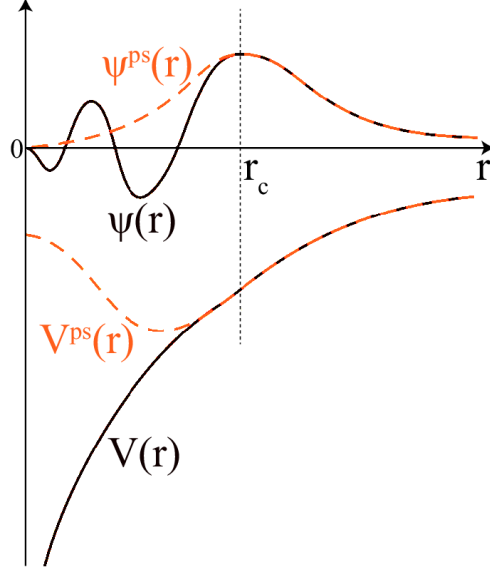


Figura 2.2: Confronto tra la funzione d'onda e il potenziale reali (linea nera) e i loro corrispettivi derivanti dal modello dello pseudopotenziale (tratteggio arancione) [17].

Lo pseudopotenziale è creato mediante espansione in componenti di Fourier su un insieme limitato di vettori:

$$V(x) = \sum_{|G| \leq G_0} (V_G^S S^S(G) + iV_G^A S^A(G)) e^{-iG \cdot x} \quad (2.8)$$

ove si sono separate la parte simmetrica e quella antisimmetrica del potenziale. I termini V_G sono detti fattori di forma, mentre con $S(G)$ si indicano i fattori di struttura. I fattori di forma dipendono dal potenziale per singolo atomo V_G^{at} :

$$V^{at}(G) = \frac{2}{\Omega} \int V^{at}(x) e^{iG \cdot x} \quad (2.9)$$

con Ω volume della cella unitaria. Nel caso semplice di due atomi in posizioni simmetriche rispetto al centro della cella unitaria, $V_G^S = V_{G,1} + V_{G,2}$ mentre $V_G^A = V_{G,1} - V_{G,2}$.

2.1.3 Il metodo variazionale

In accordo con la teoria del metodo variazionale di Ritz, è possibile ricondurre la soluzione del problema di Schrödinger all'equazione agli autovalori

$$\hat{H}\varphi = E\varphi \quad (2.10)$$

ove \hat{H} diventa una matrice avente componenti cinetiche solo sulla diagonale e componenti potenziali per ogni elemento.

In termini espliciti:

$$\hat{H}_{G,G'} = \frac{1}{2}|k + G|^2 \delta_{G,G'} + V(|\Delta G|) \cos[(\Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3) \frac{\pi}{4}] \quad (2.11)$$

2.1.4 Il caso del silicio

Il silicio (${}_{14}\text{Si}$) è un elemento del gruppo 14. Tende a fare legami tetraivalenti ed è classificato come metalloide. È un semiconduttore intrinseco largamente utilizzato, oltre ad essere uno degli elementi più abbondanti nella crosta terrestre.

In condizioni standard, presenta una struttura cristallina cubica a diamante che segue una disposizione a reticolo di Bravais cubico a facce centrate (FCC), con costante reticolare $a = 5.431 \text{ \AA}$. Il reticolo cubico a diamante può anche essere visto come l'intersezione di due reticoli FCC (Fig.2.3).

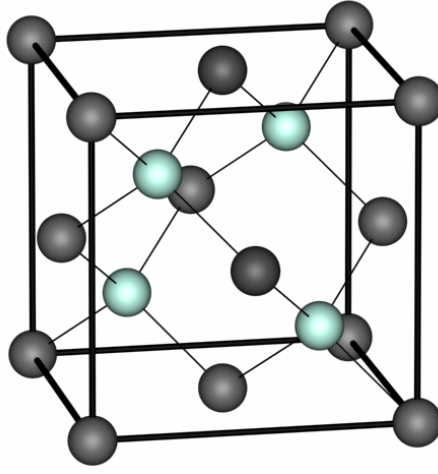


Figura 2.3: Reticolo cristallino cubico a diamante tipico del silicio [18].

La cella unitaria presenta al suo interno due atomi in posizioni simmetriche rispetto al centro: $r_1 = \frac{a}{8}(1, 1, 1) = \tau$ e $r_2 = -\tau$. Si può pertanto ricavare lo pseudopotenziale:

$$\begin{aligned} V(x) &= \sum_G e^{iG \cdot x} V_G \\ &= \sum_G (e^{iG \cdot \tau} V_{G,1} + e^{-iG \cdot \tau} V_{G,2}) \\ &= \sum_G [(\cos(G \cdot \tau) + i \sin(G \cdot \tau)) V_{G,1} + (\cos(-G \cdot \tau) + i \sin(-G \cdot \tau)) V_{G,2}] \\ &= \sum_G [\cos(G \cdot \tau) (V_{G,1} + V_{G,2}) + i \sin(G \cdot \tau) (V_{G,1} - V_{G,2})] \\ V_{G,1} = V_{G,2} &\implies V(x) = \sum_G \cos(G \cdot \tau) V_G^S \\ &= V_3 \cos(G_3 \cdot \tau) + V_8 \cos(G_8 \cdot \tau) + V_{11} \cos(G_{11} \cdot \tau) + \dots \end{aligned} \quad (2.12)$$

In accordo con la simmetria del sistema, si osserva $V_G^A = 0$; i fattori di struttura simmetrici V_G^S dello pseudopotenziale non svaniscono invece per vettori G aventi il quadrato della norma pari a 3, 8 e 11 (a questi si aggiungono anche altri vettori, ma generalmente questi sono sufficienti per ottenere il grado di precisione voluto).

I punti ad alta simmetria (Fig.2.4) sono, in unità di $\frac{2\pi}{a}$:

$$\Gamma = (0, 0, 0) \quad W = (1, \frac{1}{2}, 0) \quad X = (0, 0, 1)$$

$$U = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 1) \quad L = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \quad K = (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$$

Un tipico percorso che può essere tracciato a partire da questi punti è $\Gamma - X - W - K - \Gamma - L - U - W - L - K, U - X$ tuttavia, a seconda delle proprietà fisiche che si vogliono analizzare, può essere conveniente studiare un numero inferiore od un ordine diverso dei punti. I punti U e K sono spesso interscambiabili, data l'uguaglianza delle distanze in quelle direzioni della struttura cubica.

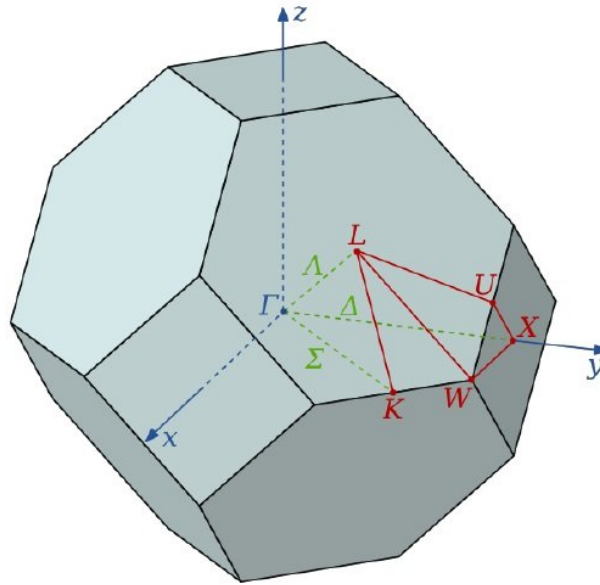


Figura 2.4: Prima zona di Brillouin per il Silicio, con evidenza sui punti ad alta simmetria [i9].

2.2 La teoria del funzionale della densità

2.2.1 L'equazione di Schrödinger a molti corpi

La DFT (Density Functional Theory) è un altro potente strumento per il calcolo della struttura a bande di un materiale.

Come per il metodo dello pseudopotenziale, il punto di partenza è l'equazione di Schrödinger. Nel caso di un sistema a molti corpi, l'Hamiltoniana si compone di tre termini, che

tengono conto delle interazioni elettrone-elettrone, elettrone-nucleo e nucleo-nucleo. In termini di unità atomiche di Hartree, l'equazione di Schrödinger per un sistema avente M nuclei ed N elettroni è:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \quad (2.13)$$

ove si sono utilizzate le lettere minuscole per gli indici riferiti agli elettroni e quelle maiuscole per gli indici riferiti ai nuclei.

Questa forma dell'equazione di Schrödinger è ancora molto generale: per semplificarla adattandola al caso dei solidi occorre introdurre alcune approssimazioni, prima tra tutte quella di nuclei fissi.

2.2.2 L'approssimazione di nuclei fissi

Nell'approssimazione di nuclei fissi, le posizioni \vec{R}_I dei nuclei diventano parametri noti e, per simulare l'immobilità, si possono portare all'infinito le masse nucleari: $M_I = \infty$. Definendo inoltre l'energia totale privata della costante dovuta alle interazioni nucleari

$$E = E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.14)$$

e il potenziale coulombiano nucleare di cui risentono gli elettroni

$$V_n(\vec{r}_i) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.15)$$

si può riscrivere l'equazione di Schrödinger come:

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi = E \Psi \quad (2.16)$$

Quest'ultima altro non è che l'equazione fondamentale della teoria della struttura elettronica. Dal confronto con l'equazione di Schrödinger dell'elettrone singolo, risulta immediato definire l'Hamiltoniana multi-elettrone:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \sum_i \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_n(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ &= \sum_i \hat{H}_0(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \end{aligned} \quad (2.17)$$

con \hat{H}_0 Hamiltoniana di elettrone singolo.

2.2.3 Le approssimazioni di elettroni indipendenti e di campo medio

Nell'ulteriore approssimazione di elettroni indipendenti, il termine di interazione coulombiana tra gli elettroni viene soppresso e l'equazione di Schrödinger può essere riscritta nella semplice forma $\sum_i \hat{H}_0(\vec{r}_i)\Psi = E\Psi$. Questa espressione presenta alcuni pro e contro: è intuitiva nel significato e più facile da trattare matematicamente; tuttavia, elimina un termine che ha lo stesso ordine di grandezza degli altri.

Una soluzione a questo problema viene dall'approssimazione di campo medio, che consente di mantenere una descrizione a singolo elettrone e di considerare al tempo stesso l'interazione coulombiana tra elettroni.

All'interno di questo contesto, risulta conveniente definire una nuova funzione: la densità elettronica $n(\vec{r})$, che è definita formalmente come la probabilità di trovare un elettrone qualsiasi in una data posizione \vec{r} .

In base all'equazione di Poisson $\nabla^2\phi(\vec{r}) = 4\pi n(\vec{r})$, la densità di elettroni genera un potenziale elettrostatico (si resta qui all'interno della teoria classica dell'elettromagnetismo) il quale, in unità atomiche, prende il nome di potenziale di Hartree ed è definito come $V_H(\vec{r}) = -\phi(\vec{r})$. In questo modo, ogni elettrone è ancora considerato indipendente ma risente del medesimo potenziale complessivo ed è quindi possibile esprimere l'equazione di Schrödinger per singolo elettrone nella seguente forma:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.18)$$

con ψ_i autofunzione del singolo elettrone, $V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'$ soluzione esplicita dell'equazione di Poisson e $n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2$ densità elettronica come somma delle probabilità indipendenti di trovare i singoli elettroni nella posizione \vec{r} .

Si nota che l'equazione risultante dell'approssimazione di campo medio comporta una notevole riduzione della complessità di calcolo: da un'equazione differenziale 3N-dimensionale si passa ad N equazioni tridimensionali.

Questo approccio sinora è valido per particelle classiche e, al fine di poter descrivere accuratamente la scala atomica, occorre introdurre due ulteriori termini: il potenziale di scambio $V_x(\vec{r})$ e il potenziale di correlazione $V_c(\vec{r})$. Riguardo al significato fisico di questi potenziali, il primo introduce la natura fermionica degli elettroni, il secondo invece tiene conto del fatto che la repulsione tra elettroni riduce la probabilità di trovarne due vicini. In questo modo, l'equazione di Schrödinger diventa:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) + V_c(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.19)$$

2.2.4 I teoremi di Hohenberg-Kohn

Giunti a questo punto, tre sono ancora i nodi irrisolti:

- il legame tra la funzione d'onda totale Ψ e le autofunzioni di singolo elettrone ψ_i ;

- l'espressione esplicita delle ψ_i ;
- il valore dell'energia totale E .

Una prima osservazione, dovuta a Hohenberg e Kohn, è che,

“fintanto che il sistema si trova nello stato fondamentale, l'energia totale è un funzionale della sola densità elettronica, ovvero $E = \mathcal{F}[n(\vec{r})]$ ”.

Al contrario, per gli stati eccitati, l'energia totale è funzionale della funzione d'onda complessiva, ovvero $E = \mathcal{F}[\Psi(r_1^{\vec{r}}, \dots, r_N^{\vec{r}})]$. Questa osservazione costituisce il primo teorema di Hohenberg-Kohn [t8].

Dimostrazione. Tre sono le premesse su cui si basa la dimostrazione:

- 1) $n \rightarrow V_n$: nello stato fondamentale, la densità elettronica determina univocamente il potenziale coulombiano nucleare di cui risentono gli elettroni
- 2) $V_n \rightarrow \Psi$: in un qualsiasi stato quantistico, il potenziale nucleare determina univocamente la funzione d'onda complessiva
- 3) $\Psi \rightarrow E$: in un qualsiasi stato quantistico, la funzione d'onda complessiva determina univocamente l'energia totale, in particolare, $E = \mathcal{F}[\Psi(r_1^{\vec{r}}, \dots, r_N^{\vec{r}})]$.

Dalla combinazione di queste premesse, $n \rightarrow V_n \rightarrow \Psi \rightarrow E \implies E = \mathcal{F}[n]$ nello stato fondamentale.

La dimostrazione della 3) è immediata, in quanto sussiste la seguente relazione tra E e Ψ :

$$E = \int \Psi(r_1^{\vec{r}}, \dots, r_N^{\vec{r}}) \hat{H} \Psi(r_1^{\vec{r}}, \dots, r_N^{\vec{r}}) dr_1^{\vec{r}} \dots dr_N^{\vec{r}} \quad (2.20)$$

La premessa 2) è intuitiva e non richiede dimostrazione rigorosa, in quanto il cambio delle posizioni o delle specie atomiche dei nuclei induce un corrispondente cambiamento nella funzione d'onda complessiva.

La 3) richiede invece una dimostrazione per assurdo, e risulta comodo introdurre, oltre alla notazione di Dirac, dei simboli più pratici per l'energia cinetica e l'energia coulombiana. Si definiscono

$$\begin{aligned} \hat{T} &= - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} \\ \hat{W} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \end{aligned} \quad (2.21)$$

in questo modo, l'energia totale può essere scritta come

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | \sum_i V_n(\vec{r}_i) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \\ &= \int V_n(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (2.22)$$

Supponendo che Ψ sia la funzione d'onda dello stato fondamentale per il potenziale V_n , con energia E e densità elettronica n , supponendo inoltre che esista un altro potenziale $V'_n \neq V_n$ che generi la medesima densità elettronica ma che abbia differenti valori di funzione d'onda ed energia per lo stato fondamentale, Ψ' e E' allora siccome Ψ non è funzione d'onda dello stato fondamentale connesso a V'_n si può scrivere $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle > E'$. Analogamente, risulta possibile scrivere $\int V_n(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle > E'$, per cui, combinando queste due espressioni, si trova

$$E - E' > \int [V_n(\vec{r}) - V'_n(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.23)$$

Al tempo stesso, non essendo state fatte assunzioni di sorta alcuna sui due potenziali V_n e V'_n , si può ripetere il ragionamento con l'altro potenziale, ottenendo

$$E' - E > \int [V'_n(\vec{r}) - V_n(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.24)$$

Sommando membro a membro (Eq.2.23) e (Eq.2.24) si giunge all'assurdo $0 > 0$, dunque non è possibile che due potenziali nucleari diversi portino alla stessa densità elettronica. Questo prova la premessa 1) e conclude la dimostrazione. \square

Il teorema di Hohenberg e Kohn stabilisce l'esistenza del funzionale, ma non fornisce mezzi per costruirlo. Con certezza si può però affermare che, dal confronto tra $E = \mathcal{F}[n]$ e (Eq.2.22) segue

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[n] &= E \\ &= \int V_n(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \\ &= \int V_n(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} - \sum_i \int \psi_i(\vec{r}) \frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n] \end{aligned} \quad (2.25)$$

In questa equazione, l'unico termine ignoto rimane $E_{xc}[n]$, l'energia di scambio e correlazione e, una volta trovato, tutto ciò che resta da fare è calcolare l'energia totale sfruttando la dipendenza dei termini dalla densità elettronica.

L'espressione della densità elettronica non è a sua volta immediata, tuttavia, in base al principio variazionale (secondo teorema) di Hohenberg-Kohn [t8]:

“la densità elettronica n_0 dello stato fondamentale è la funzione che minimizza l'energia totale $E = \mathcal{F}[n]$, ovvero $\left. \frac{\delta \mathcal{F}[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0$.”

A questo punto, sapendo che il principio variazionale deve condurre ad un'espressione per le ψ_i , la quale può essere usata per calcolare la densità elettronica, richiedendo inoltre che le autofunzioni siano ortonormali, si giunge all'equazione di Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.26)$$

con $V_{xc}(\vec{r}) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n(\vec{r})}$ potenziale di scambio e correlazione.

2.2.5 La soluzione iterativa delle equazioni di Kohn-Sham

Le equazioni di Kohn-Sham non sono di immediata soluzione.

Innanzitutto, il calcolo di $E_{xc}[n]$ richiede ulteriori approssimazioni, che costituiscono il nucleo di modelli di DFT più avanzati: la LDA (Local Density Approximation) e la GGA (Generalized-Gradient Approximation).

In secondo luogo, le incognite ψ_i presentano un problema: esse sono infatti anche indispensabili per determinare la densità elettronica e quindi l'Hamiltoniana, risolvendo la quale le ψ_i stesse si trovano. È un tipico caso di soluzioni accoppiate e la procedura che si segue in questo caso è di natura iterativa (Fig.2.5).

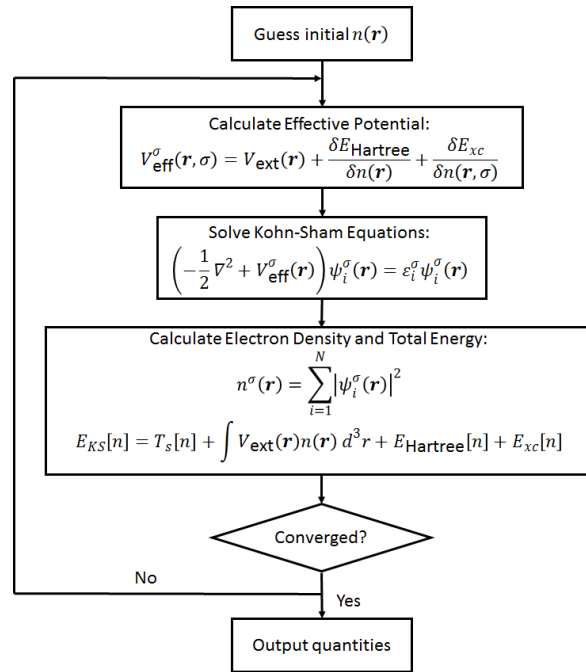


Figura 2.5: Soluzione iterativa (self-consistent) delle equazioni di Kohn-Sham [110]. Il parametro in input è la densità elettronica, che viene inserita all'interno delle equazioni stesse ed affinata in seguito al calcolo degli autovalori energetici. La densità elettronica che si ottiene in output a partire dai nuovi dati viene riportata in input, fino a quando non è soddisfatto un criterio di convergenza.

Implementazione

3.1 Codice Python

Il codice di seguito riportato è scritto in linguaggio Python (versione 3.8). Il suo obiettivo è il calcolo della struttura a bande del silicio. Il primo file, *BandStructure.py*, contiene le definizioni delle funzioni e la parte di codice che esegue calcolo e rappresentazione della struttura a bande del silicio. Nello specifico, è così strutturato:

- si definiscono le funzioni necessarie per il calcolo dello pseudopotenziale $V_{ps}()$ e $V_{ps_TOT}()$ e dell'energia cinetica $T()$.
- si definiscono le funzioni responsabili della generazione degli indici di Miller dei vettori del reticolo reciproco $index_generator()$ e della disposizione di questi vettori in una matrice $vector_matrix()$
- si definisce la funzione che costruisce la matrice Hamiltoniana $H_fill()$. La chiamata di questa funzione genera, a cascata, chiamate a tutte le precedenti.
- si calcola il percorso k_path lungo il contorno della zona irriducibile di Brillouin, passando per i punti ad alta simmetria
- si calcolano gli autovalori energetici E associati ai punti del k_path
- si definiscono i parametri del grafico e vengono rappresentate le bande energetiche, traslate in maniera tale che lo zero sia centrato sull'energia di Fermi.

Nel secondo file, *BandStructure_test.py*, si testano le funzioni definite nel file principale.

3.1.1 BandStructure.py

Innanzitutto è necessario definire i pacchetti per la gestione degli strumenti algebrici (numpy) e grafici (matplotlib.pyplot). Risulta inoltre comodo inserire la libreria tqdm, che consente di tenere traccia dei progressi del codice durante l'esecuzione e la libreria scipy.constants, che contiene utili costanti fisiche.

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 from tqdm import tqdm # Importing tqdm for the progress bar
4 import scipy.constants as const
```

Di seguito si definiscono i parametri specifici del reticolo, nonché il numero di punti N per il campionamento di vettori k appartenenti al contorno della prima zona di Brillouin irriducibile ed i fattori di conversione Joule-elettronvolt e Rydberg-elettronvolt. Sia τ che $basis$ appaiono privi, per semplicità di calcolo, delle rispettive unità di misura a e $\frac{2\pi}{a}$.

```

6 a = 5.431e-10 # Lattice constant of Silicon (in m)
7
8 tau = (1 / 8) * np.ones(
9     3
10 ) # Offset from the central node in the Bravais lattice (in
    units of a)
11
12 basis = np.array(
13     [[-1, 1, 1], [1, -1, 1], [1, 1, -1]]
14 ) # Base vectors of the reciprocal lattice (in units of 2*np
    .pi/a)
15
16 # Conversion factors
17 J_to_eV = 6.2415e18
18 Ry_to_eV = 13.6057039763

```

La funzione $V_{ps}()$ calcola i fattori di forma dello pseudopotenziale. Ai fini dello studio della struttura a bande, questi sono rilevanti unicamente per vettori del reticolo reciproco aventi norma 3, 8 o 11, pertanto si pone uguale a zero il risultato della funzione per ogni vettore che non soddisfi uno di questi requisiti. Dal momento che i fattori di forma sono riportati in Rydberg, la funzione si occupa anche della conversione, restituendo valori in elettronvolt.

```

22 def V_ps(G):
23     """Form factors of the pseudopotential (in eV), given a
    vector G of the reciprocal lattice."""
24     if np.isclose(np.dot(G, G), 3, atol=1e-5):
25         return -0.2241 * Ry_to_eV
26     elif np.isclose(np.dot(G, G), 8, atol=1e-5):
27         return 0.0551 * Ry_to_eV
28     elif np.isclose(np.dot(G, G), 11, atol=1e-5):
29         return 0.0724 * Ry_to_eV
30     else:
31         return 0

```

La funzione $V_{ps_TOT}()$ è responsabile del calcolo dello pseudopotenziale vero e proprio, ottenuto mediante moltiplicazione tra il fattore di struttura S e l'opportuno fattore di forma calcolato da $V_{ps}()$. La funzione coseno presente all'interno di S contiene anche un fattore 2π , risultante dalla moltiplicazione tra le unità di misura di τ e del vettore G .

```

34 def V_ps_TOT(G):
35     """Total pseudopotential (in eV), given a vector G of the
36     reciprocal lattice."""
37     S = np.cos(2 * np.pi * np.dot(G, tau)) # Structure
38     factor (dimensionless)
39     V = V_ps(G) * S # Total pseudopotential
40     return V

```

L'energia cinetica è calcolata dalla funzione $T()$, che include al suo interno anche la costante cinetica $\frac{\hbar^2}{2m}$, il fattore di conversione da Joule a elettronvolt e l'unità di misura $(\frac{2\pi}{a})^2$ associata al quadrato del modulo dei vettori del reticolo reciproco.

```

41 def T(G, k):
42     """Kinetic energy (in eV), given a vector k of the
43     irreducible 1st Brillouin zone boundary and a vector G of
44     the reciprocal lattice."""
45     T_const = const.hbar**2 / (2 * const.m_e) # Kinetic
46     constant
47     T = (
48         T_const * (np.linalg.norm(k + G) * (2 * np.pi / a))
49         ** 2 * J_to_eV
50     ) # Kinetic energy
51     return T

```

La funzione `index_generator()` è in grado di calcolare gli indici di Miller di un vettore del reticolo reciproco. La sua struttura è standard e rientra tra i metodi consolidati negli ambienti di programmazione per la risoluzione del problema di indicizzazione dei vettori del reticolo reciproco. Le variabili n , s e $floor$ sono congegnate in maniera tale da garantire che lo zero degli indici sia centrale nel range di possibili valori.

```

50 def index_generator(m, states):
51     """Calculate the triplets of Miller indices of a
52     reciprocal lattice vector, given an index m and the number
53     of states 'states'."""
54     n = (states**3) // 2
55     s = m + n
56     floor = states // 2
57     h = s // states**2 - floor
58     k = s % states**2 // states - floor
59     l = s % states - floor
60     return h, k, l

```

Il calcolo degli indici per un vettore solo non è sufficiente: a questo scopo, la funzione `vector_matrix()` costruisce una matrice di vettori del reticolo reciproco. I vettori su cui andrà ad agire la funzione $T()$ sono collocati sulla diagonale, mentre i vettori sui quali si

applicherà $V_{ps_TOT}()$ risultano eventualmente non nulli solo al di fuori della diagonale. La scelta di $m = (i - n/2)$ per i vettori diagonali e di $m = (i - j)$ per i vettori fuori dalla diagonale rientra nel protocollo per l'indicizzazione dei vettori del reticolo reciproco.

```

61 def vector_matrix(states, basis):
62     """Construct a matrix of reciprocal lattice vectors,
        given the number of states 'states' and the primitive
        vectors 'basis'."""
63     n = states**3 # Order of the matrix
64
65     # Create an empty matrix capable of containing tuples
66     G_matrix = np.zeros(shape=(n, n), dtype=object)
67
68     for i in range(n):
69         # Add diagonal terms (coefficients of the vectors the
        kinetic energy function will act upon)
70         G_matrix[i][i] += index_generator(i - n // 2, states)
        @ basis
71         for j in range(n):
72             # Add terms for every matrix element (
        coefficients of the vectors the pseudopotential function
        will act upon)
73             G_matrix[i][j] += index_generator(i - j, states)
        @ basis
74     return G_matrix

```

$H_{fill}()$ è la funzione responsabile della costruzione della matrice hamiltoniana. Ha le stesse dimensioni della matrice dei vettori ($states^3 \times states^3$), che è impiegata come input per il calcolo dei termini cinetici e potenziali. Il metodo di indicizzazione dei vettori fin qui seguito assicura che la matrice hamiltoniana risulti simmetrica e ad autovalori reali. La diagonalizzazione della matrice ha una complessità di calcolo che va come $O(states^3)$, con $states = 7$.

```

77 def H_fill(G_matrix, k):
78     """Construct the Hamiltonian matrix, given a vector k of
        the irreducible 1st Brillouin zone boundary."""
79     # Get the order of G_matrix in order to create the
        Hamiltonian matrix with the same dimensions
80     l = np.shape(G_matrix)[0]
81
82     # Create an empty matrix to fill with real numbers
83     H = np.zeros((l, l), dtype=np.float64)
84
85     # Fill the matrix
86     for i in range(l):

```

```

87     for j in range(1):
88
89         if i == j:
90             # Add the diagonal kinetic+potential terms
91             H[i][i] = T(G_matrix[i][i], k)
92         else:
93             # Add the off-diagonal potential terms
94             H[i][j] = V_ps_TOT(G_matrix[i][j])
95
96     return H

```

Segue la sezione principale del codice, in cui sono definiti i punti di alta simmetria e il percorso (k-path) che li collega, si calcolano gli autovalori della matrice hamiltoniana e si regola l'estetica del grafico, che infine viene tracciato e stampato a schermo, oltre che salvato come immagine in formato *png*. La stringa alla riga 99 è necessaria per gestire l'esecuzione indipendente del file di test, *BandStructure_test.py*.

```

99 if __name__ == "__main__":
100
101     # High-symmetry points in units of 2*np.pi/a
102     L = np.array([1 / 2, 1 / 2, 1 / 2])
103     Gamma = np.array([0, 0, 0])
104     X = np.array([0, 0, 1])
105     U = np.array([1 / 4, 1 / 4, 1])
106     K = np.array([3 / 4, 3 / 4, 0])
107
108     # Irreducible 1st Brillouin zone boundary path L, Γ, X,
109     U|K, Γ
110     k_path = np.concatenate(
111         [
112             np.linspace(L, Gamma, 100, endpoint=False),
113             np.linspace(Gamma, X, 116, endpoint=False),
114             np.linspace(X, U, 41, endpoint=False),
115             np.linspace(K, Gamma, 123),
116         ]
117     )
118
119     G = vector_matrix(7, basis=basis)
120
121     # Energy eigenvalues
122     E = []
123     for k in tqdm(k_path, desc="Calculating energy
124     eigenvalues"): # Progress bar
125         e = np.linalg.eigvalsh(
126             H_fill(G, k)

```



```

125         ) # Computes eigenvalues e (assuming H is symmetric)
126         E.append(e)
127
128     # Shifting lines to center the zero on Fermi energy
129     E_F = max(np.array(E).T[3])
130     E -= E_F
131
132     # Plotting
133     plt.figure(figsize=(10, 6))
134     for i, band in enumerate(np.array(E).T[:8]):
135         plt.plot(np.linspace(0, 1, len(k_path)), band, label=
136 f"Band {i+1}")
137
138     # Add vertical lines for high-symmetry points in path L,
139      $\Gamma$ , X, U,  $\Gamma$ 
140     high_symmetry_points = [0, 100, 216, 257, 380]
141     labels = ["L", " $\Gamma$ ", "X", "U,K", " $\Gamma$ "]
142
143     for point in high_symmetry_points:
144         plt.axvline(x=point / len(k_path), color="k",
145 linestyle="--")
146     plt.xticks([point / len(k_path) for point in
147 high_symmetry_points], labels)
148
149     plt.xlabel("k-path")
150     plt.ylabel("Energy (eV)")
151     plt.title("Band Structure of Silicon")
152     plt.legend()
153     plt.grid(True)
154
155     plt.savefig("BandStructure.png")
156     plt.show()

```

3.1.2 BandStructure_test.py

Il corretto funzionamento del codice *BandStructure.py* è stato testato nei suoi elementi fondamentali: comportamento delle funzioni di pseudopotenziale per alcuni vettori notevoli, dimensione delle matrici e correttezza di calcolo dell'energia cinetica, degli indici di Miller e degli elementi di matrice.

```

1 import numpy as np
2 from BandStructure import V_ps, V_ps_TOT, T, index_generator,
3     vector_matrix, H_fill
4 import scipy.constants as const

```

```

5 a = 5.431e-10
6 N = 100
7 tau = (1 / 8) * np.ones(3)
8
9 J_to_eV = 6.2415e18
10 Ry_to_eV = 13.6057039763
11
12
13 def test_V_ps():
14     G3 = np.array([np.sqrt(3), 0, 0])
15     G8 = np.array([np.sqrt(8), 0, 0])
16     G11 = np.array([np.sqrt(11), 0, 0])
17     G0 = np.array([0, 0, 0])
18
19     assert np.isclose(V_ps(G3), (-0.2241 * Ry_to_eV), atol=1e
20 -4)
21     assert np.isclose(V_ps(G8), (0.0551 * Ry_to_eV), atol=1e
22 -4)
23     assert np.isclose(V_ps(G11), (0.0724 * Ry_to_eV), atol=1e
24 -4)
25     assert V_ps(G0) == 0
26     print("All V_ps() tests passed!")
27
28 def test_V_ps_TOT():
29     G3 = np.array([np.sqrt(3), 0, 0])
30     G8 = np.array([np.sqrt(8), 0, 0])
31     G11 = np.array([np.sqrt(11), 0, 0])
32     G4 = np.array([4, 4, 4])
33
34     assert np.isclose(V_ps_TOT(G3), -0.63693, atol=1e-5)
35     assert np.isclose(V_ps_TOT(G8), -0.45407, atol=1e-5)
36     assert np.isclose(V_ps_TOT(G11), -0.84654, atol=1e-5)
37     assert np.isclose(V_ps_TOT(G4), 0.0, atol=1e-5)
38     print("All V_ps_TOT() tests passed!")
39
40 def test_T():
41     G0 = np.array([0, 0, 0])
42     k0 = np.array([0, 0, 0])
43     G1 = np.array([1, 0, 0])
44     k1 = np.array([1, 0, 0])
45
46     assert np.isclose(T(G0, k0), 0.0, atol=1e-5)

```

```

46     assert np.isclose(T(G1, k0), 5.09943, atol=1e-5)
47     assert np.isclose(T(G0, k1), 5.09943, atol=1e-5)
48     assert np.isclose(T(G1, k1), 20.39775, atol=1e-5)
49     print("All T() tests passed!")
50
51
52 def test_index_generator():
53     states = 3
54
55     assert index_generator(0, states) == (0, 0, 0)
56     assert index_generator(1, states) == (0, 0, 1)
57     assert index_generator(2, states) == (0, 1, -1)
58     assert index_generator(5, states) == (1, -1, -1)
59     assert index_generator(-4, states) == (0, -1, -1)
60     assert index_generator(-1, states) == (0, 0, -1)
61
62     print("All index_generator() tests passed!")
63
64
65 def test_vector_matrix():
66     states = 3
67     basis = np.array([[ -1,  1,  1], [ 1, -1,  1], [ 1,  1, -1]])
68
69     G_matrix = vector_matrix(states=states, basis=basis)
70
71     assert np.shape(G_matrix) == (
72         27,
73         27,
74     ) # Check the shape of the reciprocal vectors matrix
75     assert np.array_equal(
76         G_matrix[0][0], np.array([ -1, -1, -1])
77     ) # Check diagonal element
78     assert np.array_equal(
79         G_matrix[0][1], np.array([ -1, -1,  1])
80     ) # Check off-diagonal element
81
82     print("All vector_matrix() tests passed!")
83
84
85 def test_H_fill():
86     states = 3
87     basis = np.array([[ -1,  1,  1], [ 1, -1,  1], [ 1,  1, -1]])
88
89     G_matrix = vector_matrix(states=states, basis=basis)

```

```

90     k = np.array([0, 0, 0])
91
92     H = H_fill(G_matrix=G_matrix, k=k)
93
94     assert np.shape(H) == (27, 27) # Check the shape of the
Hamiltonian matrix
95     assert H[0][0] == T([-1, -1, -1], k) # Check diagonal
element
96     assert H[0][1] == V_ps_TOT([-1, -1, 1]) # Check off-
diagonal element
97
98     print("All H_fill() tests passed!")
99
100
101 if __name__ == "__main__":
102     test_V_ps()
103     test_V_ps_TOT()
104     test_T()
105     test_index_generator()
106     test_vector_matrix()
107     test_H_fill()
108
109     print("All tests passed!")

```

La riga 101 fa sì che il codice di test venga eseguito senza che si attivi il main di *BandStructure.py*.

3.2 VASP

VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) è un software scritto principalmente in linguaggio Fortran in grado di eseguire calcoli *ab initio* di meccanica quantistica [t9], [t10], [t11]. I metodi ab initio si distinguono da quelli empirici o semi-empirici in quanto, a differenza di questi ultimi, non richiedono l'inserimento di parametri derivanti da misure sperimentali bensì sfruttano strutture e approssimazioni matematiche.

Per il calcolo della struttura a bande di un materiale, il software sfrutta versioni avanzate della DFT, che tengono conto di numerosi termini correttivi in aggiunta a quelli presenti nelle equazioni di Kohn-Sham qui presentate.

3.2.1 Files di input

Per il calcolo della struttura a bande di un materiale, VASP ricorre solitamente a quattro files di input: INCAR, POSCAR, POTCAR e KPOINTS.

Per la procedura che sarà spiegata nel paragrafo successivo, occorrono due versioni differenti di INCAR e KPOINTS: quella autoconsistente (SC) e quella non-autoconsistente

(NSC).

Il file INCAR definisce la conformazione del reticolo oggetto di studio ed i parametri di incertezza e cut-off energetico, oltre ad essere responsabile della scelta della procedura da seguire.

INCAR (versione SC):

```
1 System = diamond Si
2 ISMEAR = 0
3 SIGMA = 0.01
```

INCAR (versione NSC):

```
1 general:
2 System = diamond Si
3 ISTART = 0 ; ICHARG=11
4 ENCUT = 240
5 ISMEAR = 0; SIGMA = 0.1;
6 LORBIT = 11
```

Per assicurare l'assenza di errori durante l'esecuzione, è importante che l'incertezza e il cut-off energetico coincidano nelle due versioni del file INCAR.

Il file POSCAR fornisce le informazioni sulla struttura reticolare del materiale. Vengono indicate la specie atomica, il fattore di scala globale dei vettori del reticolo reale (per il silicio coincidente con la costante reticolare), i vettori primitivi del reticolo reale ed infine le coordinate cartesiane dei due atomi che, nel codice Python, erano posizionati in τ e $-\tau$ nel sistema di riferimento del reticolo reciproco.

```
1 system Si
2 5.430
3 0.5 0.5 0.0
4 0.0 0.5 0.5
5 0.5 0.0 0.5
6 2
7 cart
8 0.00 0.00 0.00
9 0.25 0.25 0.25
```

Il file POTCAR contiene la definizione dei parametri necessari per il calcolo dello pseudopotenziale, il numero di elettroni di valenza, la massa atomica degli atomi coinvolti e l'energia di cut-off che limita il set dei vettori su cui eseguire il calcolo. Dopo la riga 44 seguono ulteriori dati sullo pseudopotenziale (troncati per ragioni di spazio).

```
1 PAW_PBE Si 05Jan2001
2 4.0000000000000000
3 parameters from PSCTR are:
```

```

4 VRHFIN =Si: s2p2
5 LEXCH = PE
6 EATOM = 103.0669 eV, 7.5752 Ry
7
8 TITEL = PAW_PBE Si 05Jan2001
9 LULTRA = F use ultrasoft PP ?
10 IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
11 RPACOR = 1.500 partial core radius
12 POMASS = 28.085; ZVAL = 4.000 mass and valenz
13 RCORE = 1.900 outmost cutoff radius
14 RWIGS = 2.480; RWIGS = 1.312 wigner-seitz
radius (au A)
15 ENMAX = 245.345; ENMIN = 184.009 eV
16 ICORE = 2 local potential
17 LCOR = T correct aug charges
18 LPAW = T paw PP
19 EAUG = 322.069
20 DEXC = 0.000
21 RMAX = 1.950 core radius for proj-oper
22 RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
23 RDEP = 1.993 radius for radial grids
24 RDEPT = 1.837 core radius for aug-charge
25
26 Atomic configuration
27 6 entries
28 n l j E occ.
29 1 0 0.50 -1785.8828 2.0000
30 2 0 0.50 -139.4969 2.0000
31 2 1 1.50 -95.5546 6.0000
32 3 0 0.50 -10.8127 2.0000
33 3 1 0.50 -4.0811 2.0000
34 3 2 1.50 -4.0817 0.0000
35 Description
36 l E TYP RCUT TYP RCUT
37 0 -10.8127223 23 1.900
38 0 -7.6451159 23 1.900
39 1 -4.0811372 23 1.900
40 1 2.4879257 23 1.900
41 2 -4.0817478 7 1.900
42 Error from kinetic energy argument (eV)
43 NDATA = 100
44 STEP = 20.000 1.050

```

Il file KPOINTS infine, determina il campionamento di punti da eseguire all'interno della

prima zona di Brillouin.

KPOINTS (versione SC):

```
1 4x4x4
2 0
3 G
4 4 4 4
5 0 0 0
```

KPOINTS (versione NSC):

```
1 kpoints for bandstructure L-G-X-U K-G
2 40
3 line
4 cartesian
5 0.50000 0.50000 0.50000 1
6 0.00000 0.00000 0.00000 1
7
8 0.00000 0.00000 0.00000 1
9 0.00000 0.00000 1.00000 1
10
11 0.00000 0.00000 1.00000 1
12 0.25000 0.25000 1.00000 1
13
14 0.75000 0.75000 0.00000 1
15 0.00000 0.00000 0.00000 1
```

La versione autoconsistente del file KPOINTS genera una griglia uniforme $4 \times 4 \times 4$ centrata in Γ ; la versione non autoconsistente invece definisce i segmenti che congiungono i punti ad alta simmetria.

3.2.2 Procedura

La procedura completa di calcolo della struttura a bande si compone di due passi. In una prima fase, VASP calcola la densità elettronica tramite metodo iterativo, sfruttando come punto di partenza una griglia uniforme per tassellare la prima zona di Brillouin. Questo assicura che la densità elettronica rispecchi tutte le caratteristiche del cristallo. Nella seconda fase, la densità elettronica, così calcolata, viene fornita in input, ma non viene più modificata dal loop delle iterazioni e il calcolo degli autovalori energetici è eseguito sulle linee che congiungono i punti ad alta simmetria. Per assicurare che i files di output della prima fase non vengano modificati durante la seconda, è opportuno eseguire il programma in due cartelle distinte, qui nominate *step1/* e *step2/*.

In termini pratici, questo comporta il completamento delle seguenti operazioni:

- creazione della cartella *step1/* ed importazione dei files INCAR, POTCAR, POSCAR e KPOINTS (versioni SC);
- esecuzione del comando VASP nella suddetta cartella;
- creazione della cartella *step2/* ed importazione dei files INCAR, POTCAR, POSCAR e KPOINTS (versioni NSC);
- esportazione del file CHGCAR da *step1/* a *step2/*;
- esecuzione, in successione, dei comandi VASP e p4v nella cartella *step2/*.

All'apertura dell'interfaccia grafica creata dal comando p4v, occorre selezionare le opzioni **Electronic/DOS+bands** e **Show/Bands** per visualizzare il grafico.

Risultati

4.1 Risultati dal codice

Il file di test viene eseguito tramite il comando `python BandStructure_test.py`, che produce il seguente output:

```
All V_ps() tests passed!  
All V_ps_TOT() tests passed!  
All T() tests passed!  
All index_generator() tests passed!  
All vector_matrix() tests passed!  
All H_fill() tests passed!  
All tests passed!
```

L'esecuzione del file principale è similmente avviata digitando `python BandStructure.py`. La prima cosa che compare a schermo è la barra dei progressi, che mostra, nell'ordine, da sinistra a destra:

- la percentuale numerica di completamento
- la stringa rappresentate la barra vera e propria
- il numero di punti campionati del k-path sui quali è stato effettuato già il calcolo
- il tempo occorso per ottenere la percentuale indicata
- il tempo restante stimato di esecuzione
- la velocità di calcolo (in s/it, ovvero secondi per interazione)

```
1 Calculating energy eigenvalues: 4%|██████████          | 12/325  
   [06:28<2:58:54, 34.30s/it]
```

Quando la barra di caricamento raggiunge il 100%, viene stampato a schermo il grafico (Fig.4.1):

Nel grafico sono visibili le prime otto bande energetiche. Di queste, le prime quattro dal basso sono le bande di valenza del silicio.

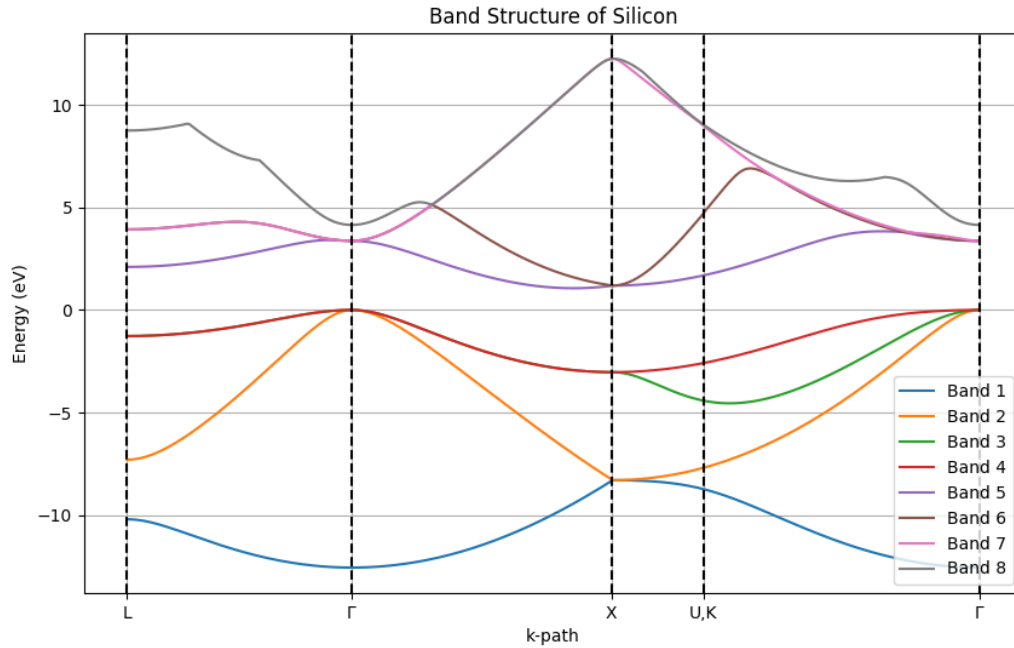


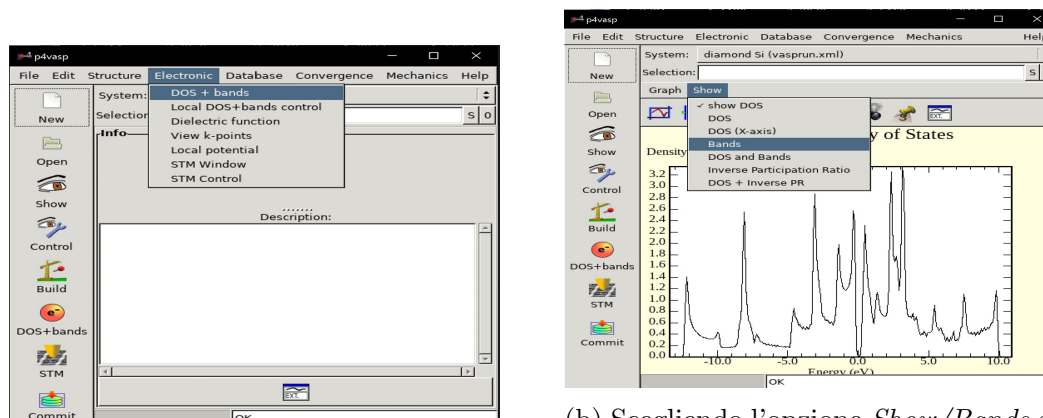
Figura 4.1: Grafico della struttura a bande del silicio, ottenuto per esecuzione del file *BandStructure.py*.

Tra la banda di valenza più energetica e quella di conduzione meno energetica è presente una zona interdotta agli elettroni. Questo intervallo, che prende il nome di *band gap*, ha un'ampiezza di poco più di un elettronvolt, in accordo con il dato sperimentale di 1.11 eV [t12]. Il valore ottenuto rientra ampiamente nell'intervallo compreso tra 0.1 eV e 3.0 eV, caratteristico dei semiconduttori.

4.2 Risultati dal software

All'esecuzione del comando VASP, nella cartella *step1/* vengono generati i seguenti files: CHG, CHGCAR, DOSCAR, EIGENVAL, OSZICAR, OUTCAR, PCDAT, OUTCAR, REPORT, vasprun.xml e WAVECAR.

CHGCAR è esportato nella cartella *step2/*. Qui, il comando VASP genera nuovi files aventi i nomi sopra indicati ed il comando *p4v* raccoglie i dati restituiti dal software ed apre l'interfaccia grafica (Fig.4.2).



(a) La selezione *Electronic/-DOS+Bands* definisce la categoria di proprietà del materiale da visualizzare.

(b) Scegliendo l'opzione *Show/Bands* si inizializza il grafico in maniera tale che mostri la struttura a bande. Di default, il grafico che appare è quello della densità di stati.

Figura 4.2: Procedura per visualizzare il grafico della struttura a bande del silicio dopo l'apertura dell'interfaccia grafica.

Il grafico risultante dall'esecuzione in due passi del software VASP è riportato in figura (Fig.4.3).

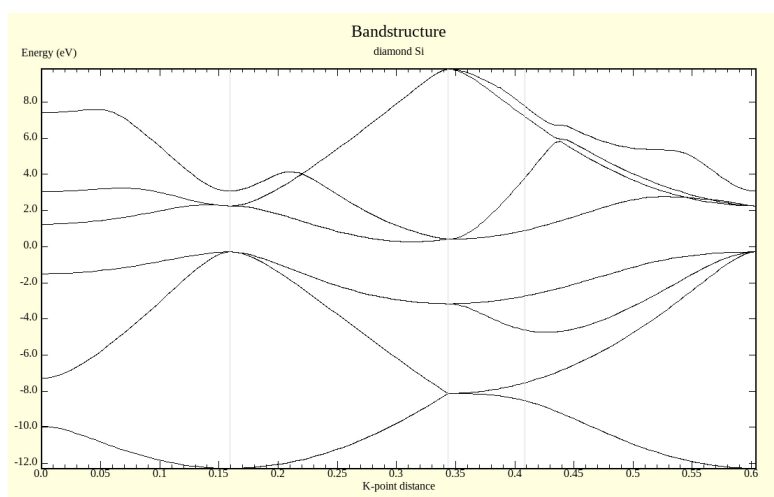


Figura 4.3: Struttura a bande del silicio ottenuta tramite VASP.

Anche in questo caso sono rappresentate le prime otto bande energetiche ed è evidente la natura non metallica del silicio.

4.3 Confronto dei risultati

Come si può vedere in (Fig.4.4), la struttura a bande ottenuta nei due casi possiede lo stesso andamento qualitativo. La sovrapposizione tra i due grafici è migliore per le bande di valenza; le bande di conduzione simulate tramite VASP posseggono un'energia inferiore a quelle calcolate con il codice Python.

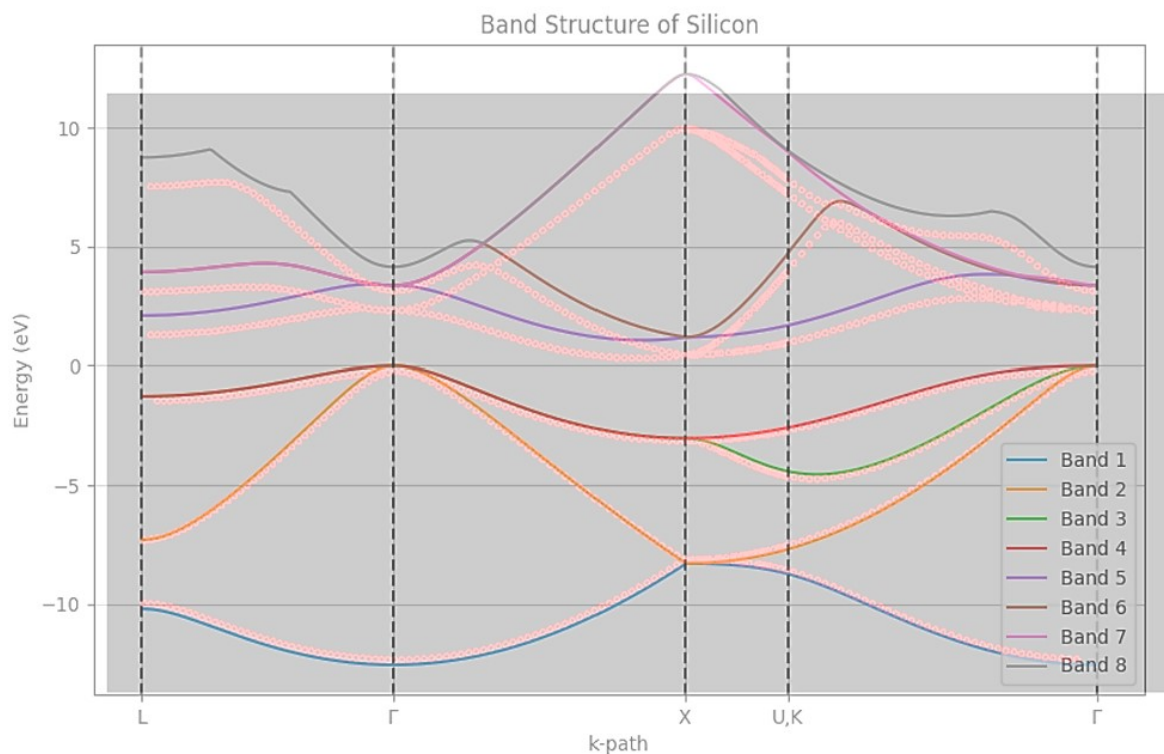


Figura 4.4: Confronto tra i risultati ottenuti tramite metodo dello pseudopotenziale implementato con codice Python (linee continue) e DFT operata dal software VASP (punti allineati). La sovrapposizione è stata effettuata facendo coincidere la scala energetica dei due grafici e allineando gli estremi del k-path.

Conclusioni

Sfruttando il metodo dello pseudopotenziale e la teoria del funzionale della densità, si è calcolata la struttura a bande del silicio.

Il primo metodo, implementato mediante un codice scritto in linguaggio Python, ha restituito un grafico che rispecchia quelli presenti in letteratura, fatto salvo per un'anomalia nel tratto $L - \Gamma$ dell'ottava banda, che dipende da un crossing con la nona banda, non rappresentata nel grafico.

Il grafico ottenuto mediante software VASP presenta un buon andamento qualitativo e le bande di valenza coincidono con quelle realizzate tramite Python. Per quanto riguarda le bande di conduzione, la DFT sottostima il gap energetico sperimentale e dunque esse appaiono traslate verso il basso. Questo fatto è noto in letteratura e prende il nome di *Bandgap Problem* [t13].

È importante sottolineare che la maggior accuratezza del metodo dello pseudopotenziale è solo apparente: la teoria del funzionale della densità è infatti molto più avanzata e, in questo caso, un effetto di cancellazione degli errori fa sì che il grafico ottenuto mediante pseudopotenziale sia più fedele ai dati sperimentali per il silicio.

Bibliografia

- ^{t1}The Editors of Encyclopaedia, *band theory*. *Encyclopedia Britannica*, apr. 2021.
- ^{t2}J. Thijssen, *Computational Physics*, 2^a ed. (Cambridge University Press, 2007).
- ^{t3}M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, Dover Books on Chemistry (Dover Publications, 2012).
- ^{t4}J. M. Carlsson, *Pseudopotentials: from Ultrahard to Ultrasoft*.
- ^{t5}P. E. Blöchl, «Projector augmented-wave method», *Phys. Rev. B* **50**, 17953–17979 (1994).
- ^{t6}J. R. Chelikowsky e M. L. Cohen, «ELECTRONIC STRUCTURE OF SILICON», *Physical Review B* **10**, 5095–5107 (1974).
- ^{t7}M. L. Cohen e T. K. Bergstresser, «Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zinc-blende Structures», *Physical Review* **141**, 789–796 (1966).
- ^{t8}F. Giustino, *Materials Modelling Using Density Functional Theory: Properties and Predictions* (Oxford University Press, 2014).
- ^{t9}G. Kresse e J. Hafner, «Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium», *Phys. Rev. B* **49**, 14251–14269 (1994).
- ^{t10}G. Kresse e J. Furthmüller, «Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set», *Computational Materials Science* **6**, 15–50 (1996).
- ^{t11}G. Kresse e J. Furthmüller, «Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set», *Phys. Rev. B* **54**, 11169–11186 (1996).
- ^{t12}W. M. Medlar, *Pseudopotential-Derived Band Structure of Silicon - Github*.
- ^{t13}P. A. Schultz, «Theory of Defect Levels and the “Band Gap Problem” in Silicon», *Phys. Rev. Lett.* **96**, 246401 (2006).
- ^{t14}K. Anagnostopoulos, *Computational Physics, Vol I* (Lulu.com, 2014).
- ^{t15}W. Setyawan e S. Curtarolo, «High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools», *Computational Materials Science* **49**, 299–312 (2010).
- ^{t16}D. Brust e B. Alder, «The Pseudopotential Method and the Single-Particle Electronic Excitation Spectra of Crystals, *Methods in Computational Physics*», Academic Press **8**, 61 (1968).
- ^{t17}VASP-Team, *The VASP Manual*, 2024.

Crediti per le immagini

- ⁱ¹D. Santostasi, «Caratterizzazione elettrica di un sensore planare al silicio a bordo attivo irraggiato», tesi di dott. (set. 2014).
- ⁱ²H. E. Abdellatef, *Atomic Absorption Spectroscopy*, 2011.
- ⁱ³LibreTexts, *Electronic Spectra Contain Electronic, Vibrational, and Rotational Information*, [Online; accessed 2024-08-23], set. 2022.
- ⁱ⁴L. Lei, L. Miao, H. Zheng, P. Wu e M. Lu, «Band gap extending of locally resonant phononic crystal with outward hierarchical structure», *Applied Physics A* **128**, [10.1007/s00339-022-05566-1](https://doi.org/10.1007/s00339-022-05566-1) (2022).
- ⁱ⁵H. A. Song, *Euler's Equation*.
- ⁱ⁶Center for Nondestructive Evaluation - Yowa State University, *Waves*.
- ⁱ⁷S. Badalov, «Modelling electron exchange and correlation for catalyst electronic structure simulations», tesi di dott. (dic. 2022).
- ⁱ⁸H. Weerasinghe, «Electrical characterization of metal-to-insulator transition in iron silicide thin films on silicone substrates [electronic resource] /»,
- ⁱ⁹F. El Haj Hassan, *Electronic and vibrational theory of crystals* (Lebanese University, gen. 2015) cap. General electronic theory.
- ⁱ¹⁰A. Chen, «Magnetism and Spin Transport at the Interface of Ferroelectric and Ferromagnetic Materials», tesi di dott. (nov. 2018).