

무요소법을 이용한 결정고체의 에너지 띠 구조 계산

Energy band structure calculation of crystalline solids using meshfree methods

전 석 기* 임 세 영**
Jun, Sukky Im, Seyoung

ABSTRACT

A meshfree formulation for the calculation of energy band structure is presented. The conventional meshfree shape function is modified to handle the periodicity of Bravais lattice, and applied to the calculation of real-space electronic-band structure. Numerical examples include the Kronig-Penney model potential and the empirical pseudopotentials of diamond and zinc-blende semiconductors. Results demonstrate that the meshfree method be a promising one as a real-space technique for the calculations of diverse physical band structures.

1. 서 론

최근 들어 나노 스케일에서의 전산모사 기법에 대한 필요성이 계속 증대되면서, 공학분야에서도 제일원리적 혹은 원자적인 계산 방법에 대한 관심이 증가하고 있다. 대략 수십 나노미터의 스케일에서 양자역학적 효과가 나타나기 시작하므로 이 정도 이하의 영역에서 다양한 전산모사를 수행하려면 기본적으로 슈뢰딩거 방정식에 대한 수치해석 기법을 먼저 확립 시켜두면 여러 모로 편리할 것이다. 이런 경향에 따라, 본 논문에서는 공학자들에게 잘 알려진 무요소법을 이용하여 시간에 무관한 슈뢰딩거 방정식을 풀고, 결정고체의 전자구조를 계산하는 방법에 응용하였다. 결함이 없는 결정구조를 갖는 고체에서 전자의 운동은 완벽하게 주기적 성질을 보이므로, 전산모사 기법으로 평면파법(plane-wave method)에 기초한 방법들이 많이 이용되고 있다. 그러나 평면파법은 역격자(reciprocal lattice) 공간에서의 표현에 기초한 방법이므로 실공간으로 푸리에 변환하는 과정을 필요로 하게 된다. 이 때 푸리에 변환은 병렬 계산에 비효율적인 것으로 잘 알려져 있으므로 대용량의 계산에 어려움이 따른다. 또한 평면파법에 의한 상태함수는 비국소적이기 때문에 적용기법 등의 적용이 수월하지 않은 단점도 있다. 이러한 이유 때문에 실공간에서 국소화된 기저함수로 상태함수를 전개하여 계산하는 방법들에 관한 연구가 병행되고 있다.⁽¹⁾

결정고체 내의 전자의 운동을 묘사하는 슈뢰딩거 방정식을 무요소법으로 정식화하고자 할 때 주의해야 할

* 정회원, 한국과학기술원 기계공학과 초빙교수

** 정회원, 한국과학기술원 기계공학과 교수

점은 무요소 형상함수가 격자 주기성을 만족해야 한다는 것이다. 이는 다음과 같이 설명될 수 있다. 먼저, 시간에 무관한 슈뢰딩거 방정식을 고려해 보자.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})+V(\mathbf{x})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})=E_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \quad (1)$$

여기에서 \hbar 는 플랑크 상수이며 m , $E_{\mathbf{k}}$, $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ 는 각각 파동벡터 \mathbf{k} 에 해당하는 전자의 유효질량, 에너지, 파동함수를 의미한다. Bravais 격자의 주기성은 아래와 같이 포텐셜 함수에 내포되어 있다.

$$V(\mathbf{x})=V(\mathbf{x}+\mathbf{L}) \quad (2)$$

이 때, \mathbf{L} 은 실공간에서의 격자 벡터이다. Bloch 정리에 따르면⁽²⁾, 슈뢰딩거 방정식이 (2)식의 주기성을 갖는 포텐셜로 표현될 때 파동함수 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ 는 평면파 함수와 주기함수의 곱으로 나타낼 수 있다.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})=u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}) \quad (3)$$

여기서, 함수 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ 가 다음과 같이 주기성을 갖는다

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})=u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}+\mathbf{L}) \quad (4)$$

그리고 이 함수에 대해 실공간에서의 무요소 근사화를 실행함으로써 수치해석의 정식화를 진행한다. 그러므로 무요소 형상함수로 표현되는 근사함수가 (4)식의 주기조건을 만족하도록 형상함수를 수정하여야 하는데 이는 다음 장에서 무요소 정식화와 함께 기술할 것이다. 예제는 제3장에서 보이고자 한다.

2. 주기적 형상함수와 무요소 정식화

결정고체의 단위격자를 중심으로 그 주기성을 살펴보면 Fig. 1 (a)와 같이 최소단위 벡터들에 의한 이동에 대한 대칭성을 갖는다. 따라서 이를 고려하면 NP개의 절점을 이용한 무요소 함수 근사화는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$u^h(\mathbf{x})=\sum_{\mathbf{L}}\sum_{J=1}^{NP}N_J(\mathbf{x}+\mathbf{L})u_J=\sum_{J=1}^{NP}\left\{\sum_{\mathbf{L}}N_J(\mathbf{x}+\mathbf{L})\right\}u_J\equiv\sum_{J=1}^{NP}N_J^P(\mathbf{x})u_J \quad (5)$$

여기서 무요소 형상함수는

$$N_J(\mathbf{x}+\mathbf{L})=N(\mathbf{x}_J-\mathbf{x}-\mathbf{L})\equiv\mathbf{p}^T(\mathbf{x}_J-\mathbf{x}-\mathbf{L})\mathbf{b}(\mathbf{x})W(\mathbf{x}_J-\mathbf{x}-\mathbf{L}) \quad (6)$$

와 같이 정의되며, 벡터 b 는 보통의 경우처럼 모멘트 행렬로 표현된다. 물론 이 때 모멘트 행렬도 다음과 같이 주기적 대칭성을 고려하여 정의해야 한다.

$$\mathbf{M}(\mathbf{x}) \equiv \sum_{\mathbf{L}} \sum_{J=1}^{NP} W(\mathbf{x}_J - \mathbf{x} - \mathbf{L}) \mathbf{p}(\mathbf{x}_J - \mathbf{x} - \mathbf{L}) \mathbf{p}^T(\mathbf{x}_J - \mathbf{x} - \mathbf{L}) \quad (7)$$

이와 같은 방법에 의해 정의된, 코너 부근의 J 에 해당하는 형상함수를 Fig 1(b)에 예시하였다.

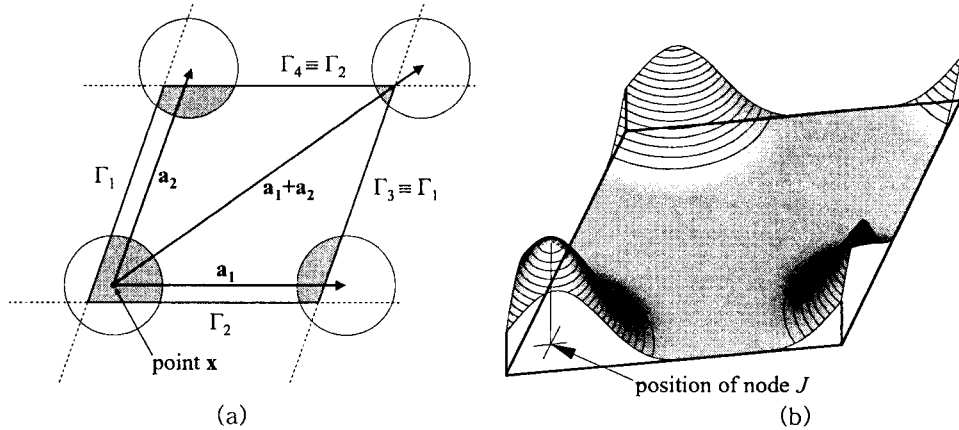


Fig. 1 (a) The 'translation-and-searching' algorithm and (b) a periodic meshfree shape function.

무요소 정식화를 위해 Bloch 정리에 따라 (3)식을 슈뢰딩거 방정식에 대입하면 다음과 같은 고유치 문제를 얻게 된다.

$$-\nabla^2 u(\mathbf{x}) - 2i\mathbf{k} \cdot \nabla u(\mathbf{x}) + [V(\mathbf{x}) + k^2]u(\mathbf{x}) = E u(\mathbf{x}) \quad (8)$$

여기서 에너지의 단위는 Ry이고 길이는 원자단위(a.u.)를 사용하였다. (8)식의 갤러킨 정식화는

$$\int_{\Omega} \nabla(v^{h*}) \cdot \nabla u^h d\Omega + \int_{\Omega} (v^{h*}) [-2i\mathbf{k} \cdot \nabla u^h + (V + k^2)u^h] d\Omega = E \int_{\Omega} (v^{h*}) u^h d\Omega \quad (9)$$

와 같이 표현된다. 위의 식에서 모든 함수는 일반적으로 복소함수이고 *는 복소 공액을 의미한다. 단, 에너지 E 는 물론 실수 값을 갖는다. 갤러킨 정식화에 대한 보다 자세한 서술은 다른 문헌을 참고할 수 있을 것이다.⁽³⁾ 이 때 근사 함수와 가중 함수 모두 경계에서 격자 주기조건을 만족하고, 수직방향으로의 미분 값 또한 주기적임을 가정하였다. 이러한 주기조건은 2장에서 정의된 형상함수의 특성 때문에 자동적으로 만족된다. 그리하여 주기적 형상함수로 전개한 함수 근사화를 이용하면 최종적으로 다음과 같은 행렬 방정식을 얻게 된다.

$$\mathbf{H}\mathbf{u} = E\mathbf{S}\mathbf{u} \quad (10)$$

$$H_{IJ} = \int_{\Omega} \left\{ \nabla N_I^p(\mathbf{x}) \cdot \nabla N_J^p(\mathbf{x}) - 2i N_I^p(\mathbf{x}) \mathbf{k} \cdot \nabla N_J^p(\mathbf{x}) + [V(\mathbf{x}) + k^2] N_I^p(\mathbf{x}) N_J^p(\mathbf{x}) \right\} d\Omega \quad (11)$$

$$S_{IJ} = \int_{\Omega} N_I^p(\mathbf{x}) N_J^p(\mathbf{x}) d\Omega \quad (12)$$

3. 수치 예제

먼저, 간단한 포텐셜 모델인 Kronig-Penney 포텐셜을 이용하여 정육면체 단위 격자에서 계산을 수행하였다. K-P 포텐셜의 3차원 형태는 다음과 같이 주어진다.

$$V(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^3 \tilde{V}(x_i) \quad \text{where} \quad \tilde{V}(x_i) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x_i < a \\ V_0, & a \leq x_i < b \end{cases} \quad (13)$$

여기서 $a = 2$ (a.u.), $b = 3$ (a.u.), $V_0 = 6.5$ (Ry)로 주었고, $9 \times 9 \times 9$ 절점을 이용하였을 때의 에너지 띠 구조 결과를 평면파의 결과와 비교하여 Fig. 2에서 보였다. 최저 5개 에너지 준위에 대한 무요소법 결과의 수렴성도 Fig. 2에 나타냈다. 이 때 충분히 많은 수의 평면파를 이용한 결과를 사용하여 기준이 되는 수렴해로 삼았다.

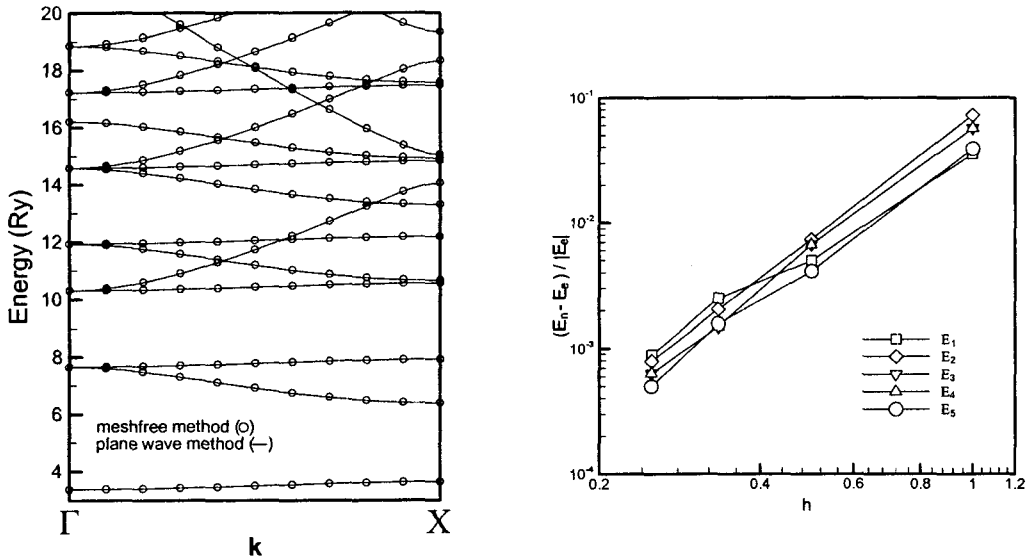


Fig. 2 Meshfree results for the Kronig-Penney model potential: energy levels of $9 \times 9 \times 9$ nodes (left) and convergence of the eigenvalues at $\mathbf{k} = (\pi/a)(0.5, 0.0, 0.0)$ (right).

두번째 예제로는 보다 실제적인 경우를 해석하기 위하여 Si과 GaAs에 대한 경험적 포텐셜을 사용하였다.⁽⁴⁾ 이들의 격자구조는 각각 다이아몬드 구조와 zinc-blende 구조이다. 해석 영역으로는 이들 반도체의 primitive 격자를 사용하였다. 두 반도체의 에너지 준위에 대한 무요소법 결과를 충분한 수렴한 평면파법의 결과와 비교하여 Fig.3에 보였다. 관례 상 에너지를 eV로 환산하여 나타냈다. 10eV 부근에서 에너지 띠 간격이 형성됨을 볼 수 있다.

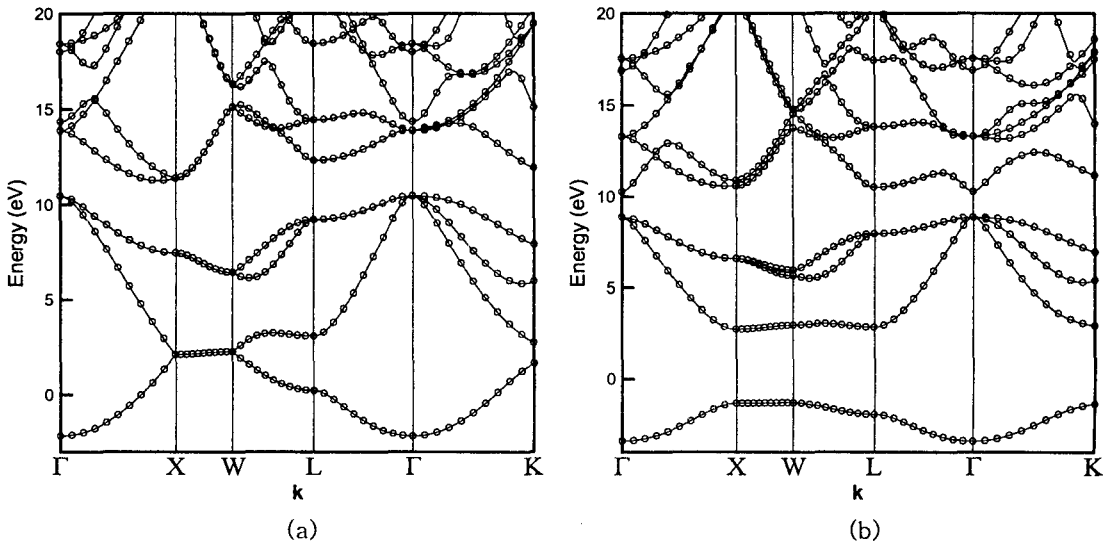


Fig. 3 Energy levels of (a) Si and (b) GaAs by meshfree method (o) and plane wave method (●). 9x9x9 nodes are used for meshfree method.

4. 결 론

무요소법이 결정 고체의 에너지 준위 계산에 유용하게 쓰일 수 있음을 보였다. 실공간에서 적응기법을 활용하면 보다 더 효율적인 계산을 수행할 수 있으므로 제일원리적 전자구조 계산의 유력한 전산모사 방법이 될 수 있을 것으로 기대된다. 또한 본 논문에서 고안된 주기적 형상함수 기법을 사용하면 광결정의 광학적 띠 간격 계산이나 음향결정의 음향 띠 구조를 계산하는 문제에도 쉽게 적용될 수 있을 것이다. 그 외에도 각종 격자주기조건 하의 패턴 형성 문제들에도 물론 응용될 수 있을 것으로 예상된다. 이처럼 무요소법은 다양한 나노기술 개발에 꼭 필요한 전산모사 기술로 이용될 가능성이 많은 해석기법이라 하겠다.

참고 문헌

1. Beck T. L., "Real-space mesh techniques in density-functional theory," *Reviews of Modern Physics*, Vol.72, 2000, pp 1041-1080

2. Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1986
3. Pask J. E., Klein B. M., Sterne P. A. and Fong C. Y., "Finite-element methods in electronic-structure theory," *Computer Physics Communications* Vol.135, 2001, pp 1-34
4. Cohen M. L. and Bergstresser T. K., "Band structures and pseudopotential form factors for fourteen semiconductors of the diamond and zinc-blende structures," *Physical Review* Vol.141, 1966, pp 789-796