

UNIVERZITET U BEOGRADU
FIZIČKI FAKULTET



MASTER RAD

Računanje pokretljivosti
nosilaca naelektrisanja
u cink-oksidu iz prvih principa

Student: Ljubica Grašić

Mentori: dr Nenad Vukmirović i prof. dr Saša Dmitrović

Beograd, 2025.

Sažetak

U ovom master radu predstavljeni su rezultati proračuna, iz prvih principa, temperaturnih zavisnosti pokretljivosti elektrona i šupljina u vurcitnom ZnO izračunati metodom koja je bazirana na nasumičnom (*Monte-Carlo*) uzorkovanju stanja nosilaca naelektrisanja i pravaca talasnih vektora fonona na kojima se nosioci rasejavaju. Ovakav metod korišćen je kako bi se umanjio računski teret proračuna konstanti elektron-fonon interakcije koji je znatno veći za druge metode. Ti rezultati dobijeni su korišćenjem izraza za pokretljivost izvedenim iz *Boltzmann*-ove jednačine za transport u aproksimaciji vremena relaksacije kristalnog impulsa. Proračuni su izvršeni korišćenjem rezultata, u ovom radu izvršenih, DFT proračuna elektronske strukture za koje je uzeta u obzir spin-orbit interakcija, kao i DFPT proračuna fononskih disperzija, na retkim k - i q -mrežama. Na osnovu njih su *Wannier-Fourier* interpolacijom izračunate konstante elektron-fonon interakcije u proizvoljnim k - i q -tačkama. Rezultati ovih proračuna upoređeni su sa eksperimentalnim vrednostima u slučajevima u kojima su postojali pouzdani eksperimentalni podaci. Izvršeni su DFPT proračuni tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti i *Born*-efektivnih naelektrisanja kako bi se prilikom *Wannier-Fourier* interpolacije pravilno tretirala dugodometna *Fröhlich*-ova interakcija. Analizirane su izračunate temperaturne zavisnosti krivih zavisnosti vremena relaksacije kristalnog impulsa nosioca od njegove energije kako bi se bolje razumeo značaj *Fröhlich*-ove interakcije u ograničavanju pokretljivosti nosilaca. Izračunate temperaturne zavisnosti pokretljivosti nosilaca upoređene su sa eksperimentalnim rezultatima u slučaju elektrona.

Zahvalnice

Veliku zahvalnost dugujem svojim mentorima dr Nenadu Vukmiroviću i prof. dr Saši Dmitroviću na savetima i podršci tokom izrade ovog rada. Posebnu zahvalnost dugujem dr Nenadu Vukmiroviću na svemu što mi je pomogao i inspirisao me da naučim tokom poslednjih skoro godinu dana, kao i vodstvu i smernicama koje za mene imaju neprocenjivu vrednost, a koje su izuzetno doprinele kvalitetu ovog rada.

Takođe, zahvalna sam Institutu za fiziku u Beogradu, Institutu od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, koji mi je obezbedio sve potrebne uslove za izradu ovog rada.

Želela bih i da se zahvalim Laboratoriji za primenu računara u nauci, Instituta za fiziku u Beogradu, koja mi je omogućila korišćenje računarskog klastera PARADOX IV.

Zahvalna sam i profesoru dr Goranu Popariću na inspirativnim predavanjima, konsultacijama i diskusijama zbog kojih sam još više zavolela fiziku. Takođe bih se zahvalila profesorki dr Milici Milovanović čija su mi predavanja na osnovnim studijama, kao i saveti, pomogli da za master rad izaberem temu u oblasti fizike čvrstog stanja.

Na kraju želim da se zahvalim svojoj nani Nevenki i svom deki Živojinu, koji su uvek verovali u mene i pružali mi безусловnu podršku celog mog života.

Sadržaj

Spisak slika	ii
Spisak tabela	vi
1 Uvod	1
2 Teorijska pozadina	3
2.1 Elektronska struktura u kristalima	3
2.1.1 Teorija funkcionala gustine (DFT)	4
2.1.2 Izmenko-korelacioni funkcional	5
2.1.3 Periodične superćelije	6
2.1.4 Pseudopotencijali	7
2.1.5 Maksimalno lokalizovane <i>Wannier</i> -ove funkcije	8
2.2 Uticaj spin-orbit interakcije na elektronsku strukturu	9
2.3 Aproksimacija efektivnih masa	9
2.4 Dinamika rešetke, fononske disperzije i DFPT	10
2.5 Elektron-fonon interakcija i <i>Wannier-Fourier</i> interpolacija	12
2.6 <i>Fröhlich</i> -ova interakcija	13
2.7 Vreme relaksacije kristalnog impulsa i pokretljivost nosilaca naelektrisanja	14
3 Proučavani materijal: vurcitni ZnO	16
4 Metod	18
4.1 Proračuni elektronske strukture	18
4.2 Ispitivanje uticaja spin-orbit interakcije na zonsku strukturu	19
4.2.1 Određivanje efektivnih masa nosilaca naelektrisanja	19
4.3 Konstruisanje maksimalno lokalizovanih <i>Wannier</i> -ovih funkcija	24
4.4 Proračun tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti i <i>Born</i> -efektivnih naelektrisanja	24
4.5 Proračun fononske disperzije i konstanti elektron(šupljina)-fonon interakcije	25
4.6 Proračun vremena relaksacije kristalnih impulsa nosilaca naelektrisanja	26
4.7 Proračun zavisnosti pokretljivosti nosilaca naelektrisanja od temperature	27
5 Rezultati i diskusija	28
5.1 DFT i DFPT proračuni	28
5.2 Konstante elektron-fonon interakcije	31
5.3 Vremena relaksacije kristalnih impulsa nosilaca naelektrisanja	33
5.4 Pokretljivost	39
6 Zaključak	42
Literatura	44
A Testovi konvergencije	47
B Određivanje efektivnih masa	55

C Proračuni pokretljivosti	70
D Ostali podaci	74

Spisak slika

3.1 Grafički prikaz projekcije kristalne strukture vurcitnog ZnO na ravan normalnu na primitivan vektor rešetke $\mathbf{c}$, odnosno ravan određen primitivnim vektorima rešetke $\mathbf{a}$ i $\mathbf{b}$. Sivim kuglama reprezentovana su jezgra Zn^{2+} , a crvenim jezgra O^{2-} .	16
3.2 Grafički prikaz kristalne strukture vurcitnog ZnO.	16
3.3 Grafički prikaz primitivne jedinične ćelije vurcitnog ZnO.	17
3.4 Grafički prikaz primitivne jedinične ćelije vurcitnog ZnO projektovane na ravan normalnu na pravac $\mathbf{c}$, odnosno ravan koja sadrži primitivne vektore rešetke $\mathbf{a}$ i $\mathbf{b}$.	17
4.1 Grafički prikaz prve Brillouin-ove zone vurcitnog ZnO. Plavom linijom obeležena je putanja koja spaja neke tačke visoke simetrije korišćena za crtanje zonske strukture. Vektori recipročne rešetke su obeleženi sa $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ i $\mathbf{b}_3$.	19
4.2 Zonska struktura dobijena DFT proračunima bez (levo) i sa (desno) SOI. Na prikanoj zonskoj strukturi dobijenoj proračunima sa SOI (desno), zone indeksirane neparnim indeksom obeležene su plavim tačkastim linijama, dok su zone parnog indeksa obeležene crvenim isprekidanim linijama.	20
4.3 Disperzione relacije za poslednje tri valentne (24, 25 i 26) i prvu provodnu zonu (27), u okolini Γ -tačke, duž pravaca $\Gamma - \text{K}$, ekvivalentnom pravcu $\mathbf{k}_x$ (levo) i pravca $\Gamma - \text{A}$, ekvivalentnom pravcu $\mathbf{k}_z$ (desno), u slučaju proračuna bez SOI (sive pune linije) i proračuna sa SOI (plave tačkaste linije za njima odgovarajuće zone niže energije i crvene isprekidane linije za njima odgovarajuće zone više energije). Na gornjim graphicima prikazane su i poslednje tri (u slučaju SOI - 3 <i>Kramers</i> -ova para) valentne i prva provodna zona (u slučaju SOI - 1 <i>Kramers</i> -ov par). Na donjim graphicima dat je vertikalno uveličani prikaz elektrosnkih disperzionih relacija za poslednje tri (<i>Kramers</i> -ova para za SOI) valentne zone, odnosno uveličani prikaz osenčenih delova gornjih grafika.	21
4.4 Zavisnost (dobijena DFT proračunima bez SOI) svojstvenih energija, <i>Kohn-Sham</i> -ovog hamiltonijana, koje odgovaraju stanju $\psi_{n\mathbf{k}}$ zonskog indeksa $n = 27$ (prva provodna zona) i kristalnog impulsa $\mathbf{k}$, od $\mathbf{k}^2/2$. Kristalni impulsi leže na pravcu $\mathbf{k}_x$ (koji je ekvivalentan pravcu $\Gamma - \text{K}$). Kroz date tačke fitovana je prava. Efektivna masa elektrona m^* , duž pravca paralelnog x -osi, jednaka je inverzu koeficijenta pravca te prave.	22
4.5 Zavisnost (dobijena proračunima sa SOI) svojstvenih energija, <i>Kohn-Sham</i> -ovog hamiltonijana, koje odgovaraju stanjima $\psi_{n\mathbf{k}}$ zonskog indeksa $n = 26a$, od $k_x^2/2$. Kristalni impulsi leže na pravcu $\mathbf{k}_x$. Kroz tačke na kojima je očuvana stabilnost koeficijenta pravca (narandžasti deltoidi) fitovana je prava.	23

4.6	Zonska struktura ZnO, dobijena DFT proračunima sa spin-orbit interakcijom (pune plave linije), kao i zonska struktura dobijena na osnovu izračunatih MLWF-ova i unitarne matrice mešanja <i>Bloch</i> -ovih funkcija (isprekidane crvene linije). Osenčeni deo grafika predstavlja takozvani „zamrznuti energetski prozor” [35].	25
5.1	Teorijske fononske disperzije izračunate u ovom radu (crvene linije), kao i eksperimentalni rezultati u tačkama visoke simetrije dobijeni neelastičnom neutronsom spektroskopijom (NNS) [45] (plavi krugovi), kao i Ramanovom spektroskopijom [46] (zeleni deltoidi).	30
5.2	Teorijski izračunati moduli konstanti elektron-fonon interakcije između elektrona prve provodne zone u Γ -tački i elektrona iste zone kristalnog impulsa $\mathbf{q}$, posredstvom fononona akustičkih grana, talasnog vektora $\mathbf{q}$, duž nekih pravaca visoke simetrije IBZ.	31
5.3	Teorijski izračunati moduli konstanti elektron-fonon interakcije između elektrona prve provodne zone u Γ -tački i elektrona iste zone kristalnog impulsa $\mathbf{q}$, posredstvom fononona, triju optičkih grana najviše energije, talasnog vektora $\mathbf{q}$, duž nekih pravaca visoke simetrije IBZ.	32
5.4	Teorijski izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa elektrona od njegove energije u odnosu na minimum energije prve provodne zone, na temperaturi $T = 300$ K. Elektroni su iz prvog para provodnih zona, a njihovi kristalni impulsi leže na jednom od tri pravca visoke simetrije: $\Gamma - A$ (crni krugovi), $\Gamma - K$ (tirkizni deltoidi) i $\Gamma - M$ (roze kvadrati). Isprekidanom vertikalnom linijom obeležena je energija LO fonona 12. grane, talasnog vektora $\mathbf{q} = \mathbf{0}$	33
5.5	Teorijski izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa elektrona od njegove energije u odnosu na minimum energije prve provodne zone, na temperaturama $T = 100$ K (crveni krugovi), $T = 300$ K (sivi kvadrati) i $T = 500$ K (plavi deltoidi). Elektroni su iz prvog para provodnih zona, a njihovi kristalni impulsi leže na bilo kom od tri pravca visoke simetrije: $\Gamma - A$, $\Gamma - K$ i $\Gamma - M$. Isprekidanom vertikalnom linijom obeležena je energija LO fonona 12. grane, talasnog vektora $\mathbf{q} = \mathbf{0}$	34
5.6	Teorijski izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa elektrona od njegove energije u odnosu na minimum energije prve provodne zone, usled rasejanja elektrona na fononima 6 fononskih grana najveće energije (plavi krugovi), kao i usled rasejanja na fononima svih fononskih grana (crveni deltoidi), na temperaturi $T = 300$ K. Elektroni su iz prvog para provodnih zona, a njihovi kristalni impulsi leže na pravcu visoke simetrije $\Gamma - A$	35
5.7	Teorijski izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa šupljine od njene energije u odnosu na maksimum energije poslednje valentne zone, na temperaturi $T = 300$ K. Šupljine su iz poslednja tri para valentnih zona, a njihovi kristalni impulsi leže na jednom od tri pravca visoke simetrije: $\Gamma - A$ (crni krugovi), $\Gamma - K$ (tirkizni deltoidi) i $\Gamma - M$ (roze kvadrati). Isprekidanom vertikalnom linijom obeležena je energija LO fonona 12. grane, talasnog vektora $\mathbf{q} = \mathbf{0}$	37

5.8	Teorijski izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa šupljine od njene energije u odnosu na maksimum energije poslednje valentne zone, na temperaturama $T = 100$ K (crveni krugovi), $T = 300$ K (sivi kvadrati) i $T = 500$ K (plavi deltoidi). Šupljine su iz poslednja tri para valentnih zona, a njihovi kristalni impulsi leže na pravcu visoke simetrije $\Gamma - A$. Isprekidanom vertikalnom linijom obeležena je energija LO fonona 12. grane, talasnog vektora $\mathbf{q} = \mathbf{0}$	38
5.9	Teorijski izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa šupljine od njene energije u odnosu na maksimum energije poslednje valentne zone, na temperaturama $T = 100$ K (crveni krugovi), $T = 300$ K (sivi kvadrati) i $T = 500$ K (plavi deltoidi). Šupljine su iz poslednja tri para valentnih zona, a njihovi kristalni impulsi leže na pravcima visoke simetrije $\Gamma - K$ ili $\Gamma - M$. Isprekidanom vertikalnom linijom obeležena je energija LO fonona 12. grane, talasnog vektora $\mathbf{q} = \mathbf{0}$	39
5.10	Teorijski izračunate zavisnosti pokretljivosti elektrona iz prvog para provodnih zona od temperature, duž koordinatnih osa, kao i eksperimentalne vrednosti ove veličine izmerene na zapreminskom uzorku vurcitnog ZnO [48], kao i na tankom filmu [49].	40
5.11	Teorijski izračunata zavisnost pokretljivosti šupljina iz poslednja tri para valentnih zona od temperature, duž koordinatnih osa.	41
A.1	Test konvergencije DFT proračuna za maksimalnu kinetičku energiju ravnih talasa (E_{cut}). Prikazana je zavisnost razlike ukupne energije sistema u osnovnom stanju dobijene u dva proračuna kod kojih se maksimalne energije ravnih talasa razlikuju za 5 Ha ($E_{tot}(E_{cut}) - E_{tot}(E_{cut} + 5 \text{ Ha})$) od manje od te dve energije (E_{cut}). Kriterijum konvergencije smatran je zadovoljenim kad je ta razlika manja od 1 mHa, a vrednost maksimalne energije ravnih talasa koja je ispunila konvergencioni kriterijum iznosi 45 Ha. Mreža k -tačaka korišćena za ovaj test je <i>Monkhorst-Pack</i> $6 \times 6 \times 4$	47
A.2	Test konvergencije DFT proračuna za k -mrežu. Prikazana je zavisnost razlike ukupne energije sistema u osnovnom stanju, dobijene u dva proračuna kod kojih se razlikuje linijska gustina k -mreže, od linijske gustine gušće od tih mreža. Kriterijum konvergencije smatran je zadovoljenim kad je ta razlika ukupnih energija manja od 1 mHa, i ispunjen je za <i>Monkhorst-Pack</i> $6 \times 6 \times 4$, pri čemu je u ovim proračunima korišćena vrednost maksimalne kinetičke energije ravnih talasa $E_{cut} = 45$ Ha. Mreže za koje su izvršeni testovi konvergencije su tipa $n \times n \times 4$ ($2 \times 2 \times 4$, $4 \times 4 \times 4$, $6 \times 6 \times 4$, ..., $14 \times 14 \times 4$) i tipa $6 \times 6 \times n$ ($6 \times 6 \times 2$, $6 \times 6 \times 4$, ..., $6 \times 6 \times 14$).	48
A.3	Test konvergencije proračuna tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti ($\hat{\epsilon}_{\infty}$) za linearnu gustinu k -tačaka u k -mreži korišćenoj za DFT proračun. Prikazana je zavisnost dijagonalnih komponenti tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti od linearne gustine k -tačaka $N_k^{\frac{1}{3}}$. Smatra se da je konvergencija postignuta u krajnje desnoj tački grafika, gde je korišćena $18 \times 18 \times 15$ <i>Monkhorst-Pack</i> mreža, pri čemu je u ovim proračunima korišćena vrednost maksimalne kinetičke energije ravnih talasa $E_{cut} = 45$ Ha. Ovi testovi konvergencije urađeni su za mreže $6 \times 6 \times 4$, $9 \times 9 \times 6$, $12 \times 12 \times 8$, $15 \times 15 \times 10$ i $18 \times 18 \times 12$	49

A.4	Test konvergencije proračuna tenzora <i>Born</i> -efektivnih naelektrisanja Z^* jona O^{2-} i Zn^{2+} u ravni normalnoj na pravac $\mathbf{c}$ za linearnu gustinu k -tačaka u k -mreži korišćenoj za DFT proračun. Prikazana je zavisnost dijagonalnih komponenti tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti od linearne gustine k -tačaka $N_k^{\frac{1}{3}}$. Smatra se da je konvergencija postignuta u krajnje desnoj tački grafika, gde je korišćena $18 \times 18 \times 12$ <i>Monkhorst-Pack</i> mreža, pri čemu je u ovim proračunima korišćena vrednost maksimalne kinetičke energije ravnih talasa $E_{cut} = 45$ Ha. Ovi testovi konvergencije urađeni su za mreže k -tačaka: $6 \times 6 \times 4$, $9 \times 9 \times 6$, $12 \times 12 \times 8$, $15 \times 15 \times 10$ i $18 \times 18 \times 12$	50
A.5	Test konvergencije proračuna tenzora <i>Born</i> -efektivnih naelektrisanja Z^* jona O^{2-} i Zn^{2+} u pravcu $\mathbf{c}$ za linearnu gustinu k -tačaka u k -mreži korišćenoj za DFT proračun. Prikazana je zavisnost dijagonalnih komponenti tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti od linearne gustine k -tačaka $N_k^{\frac{1}{3}}$. Smatra se da je konvergencija postignuta u krajnje desnoj tački grafika, gde je korišćena $18 \times 18 \times 12$ <i>Monkhorst-Pack</i> mreža, pri čemu je u ovim proračunima korišćena vrednost maksimalne kinetičke energije ravnih talasa $E_{cut} = 45$ Ha. Ovi testovi konvergencije urađeni su za mreže $6 \times 6 \times 4$, $9 \times 9 \times 6$, $12 \times 12 \times 8$, $15 \times 15 \times 10$ i $18 \times 18 \times 12$	51
B.1	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25$ bez SOI od $k_x^2/2$	56
B.2	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25$ bez SOI od $k_z^2/2$	56
B.3	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25a$ sa SOI od $k_x^2/2$	57
B.4	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25a$ sa SOI od $k_z^2/2$	57
B.5	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25b$ sa SOI od $k_x^2/2$	58
B.6	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25b$ sa SOI od $k_z^2/2$	58
B.7	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26$ bez SOI od $k_x^2/2$	59
B.8	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26$ bez SOI od $k_z^2/2$	59
B.9	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26a$ sa SOI od $k_x^2/2$	60
B.10	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26a$ sa SOI od $k_z^2/2$	60
B.11	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26b$ sa SOI od $k_x^2/2$	61
B.12	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26b$ sa SOI od $k_z^2/2$	61
B.13	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 27$ bez SOI od $k_x^2/2$	62
B.14	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 27$ bez SOI od $k_z^2/2$	62
B.15	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25$ bez SOI od $k_x^2/2$ (pravac xy).	63
B.16	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25$ bez SOI od $k_x^2/2$ (pravac xz).	63
B.17	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25a$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xy).	64
B.18	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25a$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xz).	64
B.19	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25b$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xy).	65
B.20	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25b$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xz).	65
B.21	Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26$ bez SOI od $k_x^2/2$ (pravac xy).	66

B.22 Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26$ bez SOI od $k_x^2/2$ (pravac xz).	66
B.23 Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26a$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xy).	67
B.24 Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26a$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xz).	67
B.25 Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26b$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xy).	68
B.26 Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26b$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xz).	68
B.27 Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 27$ bez SOI od $k_x^2/2$ (pravac xy).	69
B.28 Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 27$ bez SOI od $k_x^2/2$ (pravac xz).	69
C.1 Teorijski izračunate zavisnosti pokretljivosti elektrona iz prvog para provodnih zona od temperature, duž koordinatnih osa, za deset proračuna (svaki $N_k = 100$, $N_\Omega = 100$) sa međusobno različitim klicama za generisanje nasumičnih brojeva, kao i srednja vrednost tih proračuna.	70
C.2 Teorijski izračunata zavisnost pokretljivosti šupljina iz poslednja tri para valentnih zona od temperature, duž koordinatnih osa, za deset proračuna (svaki $N_k = 100$, $N_\Omega = 100$) sa međusobno različitim klicama za generisanje nasumičnih brojeva, kao i srednja vrednost tih proračuna.	71
C.3 Teorijski izračunata zavisnost pokretljivosti elektrona iz prvog para provodnih zona od temperature, duž koordinatnih osa, usrednjena za 10 proračuna (za svaki $N_k = 100$, $N_\Omega = 100$), kao i rezultati nezavisnog proračuna za $N_k = 1000$ i $N_\Omega = 100$.	72
C.4 Teorijski izračunata zavisnost pokretljivosti šupljina iz poslednja tri para valentnih zona od temperature, duž koordinatnih osa, usrednjena za 10 proračuna (za svaki $N_k = 100$, $N_\Omega = 100$), kao i rezultati nezavisnog proračuna za $N_k = 1000$ i $N_\Omega = 100$.	73
D.1 Ukupno vreme potrebno za izvršavanje DFT i DFPT proračuna tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti (ε_∞) i <i>Born</i> -efektivnih naelektrisanja (Z^*) u zavisnosti od linearne gustine k -tačaka u <i>Monkhorst-Pack</i> k -mreži korišćenoj za DFT proračun za $E_{cut} = 45$ Ha. Korišćene su mreže: $6 \times 6 \times 4$, $9 \times 9 \times 6$, $12 \times 12 \times 8$, $15 \times 15 \times 10$ i $18 \times 18 \times 12$. Svaki od ovih proračuna paralelno na 16 Intel® Core™ i7-14700 procesora.	74

Spisak tabela

5.1 Poređenje teorijski izračunatih (DFT) i eksperimentalnih vrednosti [28] sledećih fizičkih veličina koje opisuju vurcetni ZnO: energetske procep E_g između provodne zone i poslednje tri valentne zone (26, 25 i 24), efektivne mase provodnog elektrona m_e^*/m_0 , komponente tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti normalne na primitivan vektor rešetke $\mathbf{c}$ ($\varepsilon_\infty^\perp$) i paralelne sa njim ($\varepsilon_\infty^\parallel$). Date teorijske komponente tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti dobijene su DFT i DFPT proračunima bez SOI.	29
---	----

5.2	Poređenje teorijski izračunatih (DFT) i eksperimentalnih vrednosti [28] sledećih fizičkih veličina koje opisuju wurciti ZnO: energetski procep E_g između provodne zone i poslednje tri valentne zone (26, 25 i 24), efektivne mase provodnog elektrona m_e^*/m_0 , komponente tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti normalne na primitivan vektor rešetke $\mathbf{c}$ ($\epsilon_\infty^\perp$) i paralelne sa njim ($\epsilon_\infty^\parallel$).	29
A.1	Frekvencije fonona (u meV) u visokosimetričnim q -tačkama M, A i Γ za različite vrednosti E_{cut} (40 Ha, 45 Ha i 50 Ha) za $6 \times 6 \times 4$ <i>Monkhorst-Pack</i> mrežu k -tačaka.	52
A.2	Frekvencije fonona (u meV) u visokosimetričnim q -tačkama M, A i Γ za različite <i>Monkhorst-Pack</i> mreže k -tačaka ($4 \times 4 \times 4$, $6 \times 6 \times 4$ i $8 \times 8 \times 4$) pri fiksnom $E_{cut} = 45$ Ha.	53
A.3	Frekvencije fonona (u meV) u visokosimetričnim q -tačkama M, A i Γ za različite <i>Monkhorst-Pack</i> mreže k -tačaka ($6 \times 6 \times 2$, $6 \times 6 \times 4$ i $6 \times 6 \times 6$) pri fiksnom $E_{cut} = 45$ Ha.	54
B.1	Komponente tenzora inverznih efektivnih masa m_{ij}^{-1} (u jedinicama m_0^{-1}) za poslednje dve valentne i prvu provodnu zonu dobijene proračunom bez spin-orbit interakcije (bez SOI) i za odgovarajuće parove zona u proračunu sa SOI (sa SOI – a, sa SOI – b). Simetričnost tenzora je iskorišćena pa su prikazane nezavisne komponente: m_{xx}^{-1} , m_{yy}^{-1} , m_{zz}^{-1} , m_{xy}^{-1} , m_{xz}^{-1} , m_{yz}^{-1}	55
D.1	Dijagonalni elementi visokofrekventnog dielektričnog tenzora $\hat{\epsilon}_\infty$ i Born-efektivnih naelektrisanja $\hat{Z}^*$ za Zn i O, izračunati DFPT proračunima na osnovu DFT proračuna sa <i>Monkhorst-Pack</i> $6 \times 6 \times 4$ mrežom k -tačaka, bez i sa SOI. Vandijagonalni elementi ovih tenzora jednaki su nuli. Komponente u ravni normalnoj na pravac $\mathbf{c}$ obeležene su oznakom $\perp$, a paralelno sa njim oznakom $\parallel$	74

1 Uvod

Za računanje makroskopskih veličina koje karakterišu kristale, iz prvih principa, neophodno je koristiti veliki broj aproksimacija od kojih su neke apsolutno neophodne kako bi se u praksi omogućilo računanje tih veličina, dok neke jednostavno znatno smanjuju računski teret. Nekada je cena smanjenja ovog računskog tereta gori teorijski rezultat, a nekada to ne mora biti slučaj. Pored toga što neka aproksimacija može znatno smanjiti računski teret proračuna neke veličine, u teorijskom smislu se može produbiti razumevanje raznih efekata na osnovu toga što se aproksimacija pokazala kao uspešna u predviđanju nekog fenomena. Stoga je važno razvijati i unapređivati metode za računanje različitih veličina koje karakterišu kristale, kako radi boljeg teorijskog razumevanja mehanizama koji utiču na karakteristike kristala i procese koji se u njima odvijaju, tako i u praktičnom smislu za identifikovanje materijala sa željenim karakteristikama.

Elektron-fonon interakcije su u slučaju relativno čistih uzoraka poluprovodničkih kristala ili kristala na dovoljno viskom temperaturama glavni mehanizam koji određuje transport nosilaca naelektrisanja, optičke odgovore i termička svojstva poluprovodnika. Ova svojstva poluprovodnika moguće je direktno eksperimentalno meriti, ali je izazovno njihovo precizno kvantitativno računanje na osnovu prvih principa. *Boltzmann*-ova jednačina za transport, u aproksimaciji vremena relaksacije, pruža teorijski okvir za računanje vremena relaksacije kristalnih impulsa i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja u poluprovodnicima. Kako bi se njenom primenom, makar u teoriji, mogle izračunati ove veličine, potrebno je znati elektronsku strukturu i fononske disperzije poluprovodnika od interesa [1][2][3]. Takođe, za sada je, u svrhu pomenutih proračuna, potrebno perturbativno tretirati elektron-fonon interakcije, što naravno ima smisla raditi u slučajevima u kojima je ova interakcija slaba u odnosu na, na primer, elektron-elektron interakciju. Godine 2007. razvijen je metod za interpolaciju konstanti elektron-fonon interakcije sa retkih k - i q -mreža na proizvoljno guste mreže u nepolarnim poluprovodnicima [1]. Kod polarnih poluprovodničkih kristala javlja se i takozvana *Fröhlich*-ova interakcija. Ovo je interakcija elektrona sa makroskopskim električnim poljem generisanim od strane longitudinalnih optičkih (LO) fonona. Za tu interakciju se, na osnovu proračuna iz prvih principa, pokazalo da je dominantan oblik elektron-fonon interakcije u nekim polarnim poluprovodnicima [3]. Metoda za adekvatan tretman ove interakcije prilikom interpolacije konstanti elektron-fonon interakcije razvijena je 2015. godine [2]. Uprkos ovome, računanje vremena relaksacije kristalnih impulsa i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja ostalo je, u računskom smislu, veoma izazovno [3], do ove (2025.) godine kada je razvijen novi metod za računanje ovih veličina [4]. Ovaj metod je znatno olakšao računski teret računanja ovih veličina, čime je omogućeno da se sa znatno manje (vremenskih i procesorskih) resursa realizuju proračuni tih veličina. U ovom radu korišćen je upravo taj metod za proračune vremena relaksacije kristalnih impulsa i pokretljivosti elektrona u provodnim i šupljina u valentnim zonama.

Kako bi se ti proračuni mogli izvršiti iz prvih principa, neophodno je prvo izvršiti proračune elektronske strukture i fononskih disperzija. Najčešće korišćena metoda za računanje elektronske strukture, koja je i implementirana u mnoge softvere, zasniva se na teoriji funkcionala gustine (eng. *Density functional theory* - DFT) [5]. Ova teorija razvijana je u periodu 1964-1965. god, dok su aproksimativne računске metode razvijane i unapređivane do danas, kako bi se u praksi omogućilo, sa jedne strane precizno, a sa druge, što manje računski zahtevno, računanje elektronske strukture u kristalima. Za proračune fononskih disperzija najčešće je korišćena metoda koja se zasniva na takozvanoj pertur-

bativnoj teoriji funkcionala gustine (eng. *Density functional perturbation theory* - DFPT) [6] razvijenoj krajem prošlog veka. Upravo ove metode upotrebljene su u ovom radu za računanje elektronske strukture i fononskih disperzija sa krajnjim ciljem da se rezultati tih proračuna iskoriste u proračunima konstanti elektron-fonon interakcija i konačno vremena relaksacije kristalnih impulsa i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja u vucitnom ZnO.

Cilj ovog rada je računanje, iz prvih principa, temperaturnih zavisnosti vremena relaksacije kristalnih impulsa i pokretljivosti šupljina i elektrona u polarnom poluprovodničkom kristalu ZnO. Stoga je ovaj rad struktuiran na sledeći način: prvo je ukratko data teorijska pozadina na kojoj se zasnivaju proračuni korišćeni u ovom radu. Potom je dat konkretan opis metoda i podataka korišćenih u svrhu sprovođenja svih proračuna. Na kraju su prikazani najbitniji rezultati izvršenih proračuna i data je njihova interpretacija. Rad je završen kratkom analizom najbitnijih rezultata dobijenih u ovom radu kao i predlogom za unapređivanje dobijenih rezultata i dalja istraživanja transportnih osobina ZnO.

2 Teorijska pozadina

U ovom odeljku ukratko će biti opisani osnovi teorije na kojima se zasnivaju računске metode iz prvih principa, koje su korišćene u ovom radu, kako bi se došlo do konačnih rezultata. Za početak će biti opisani principi na kojima se zasniva teorija funkcionala gustine, kao i neke od aproksimacija koje se često koriste u proračunima elektronske strukture kristala u bazisu ravnih talasa, a ukratko će biti i opisana procedura za prelazak u bazis *Wannier*-ovih funkcija. Takođe će biti opisan uticaj spin-orbit interakcije na elektronsku strukturu i aproksimacija efektivnih masa. Potom će biti data kratka teorijska pozadina vezana za vibracije rešetke i perturbativnu teoriju funkcionala gustine, koja je korišćena za proračun fononskih disperzija. Biće opisana i *Wannier-Fourier* interpolacija korišćena za računanje konstanti elektron-fonon interakcije u proizvoljnim k - i q -tačkama na osnovu proračuna elektronske strukture i fononske disperzije na retkim k - i q -mrežama. Dalje će biti opisana *Fröhlich*-ova interakcija koja se javlja u polarnim poluprovodničkim kristalima, kakav je ZnO, koja mora biti pažljivo tretirana prilikom *Wannier-Fourier* interpolacije konstanti elektron-fonon interakcije. Na kraju će biti prikazani izrazi koji se koriste za proračune vremena relaksacije kristalnih impulsa i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja u aproksimaciji vremena relaksacije.

2.1 Elektronska struktura u kristalima

Za opisivanje elektronske strukture u kristalima, kako su oni sistemi jezgara i elektrona, koristi se stacionarna mnogočestična *Schrödinger*-ova jednačina:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M) = E_{tot}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M),$$

gde je $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ talasna funkcija sistema koji se sastoji iz N elektrona čiji su položaji $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ i M jezgara položaja $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$, a E_{tot} ukupna energija sistema. Hamiltonijan $\hat{H}$ je definisan (u *Hartree* sistemu jedinica) sledećom relacijom:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^M \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq m} \frac{Z_k Z_m}{R_{km}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{ik}}, \quad (2.1.1)$$

gde su sa M_k obeležene mase jezgara, ∇_k^2 laplasijani po koordinatama jezgara, ∇_i^2 laplasijani po koordinatama elektrona, Z_k atomski broj k -tog jezgra, r_{ij} rastojanje između i -tog i j -og elektrona, R_{km} rastojanje između k -tog i m -tog jezgra i r_{ik} rastojanja između i -tog elektrona i k -tog jezgra. Zanimareni su relativistički efekti [7]. Radi pojednostavljivanja oblika hamiltonijana (jednačina 2.1.1), uvodi se *Born-Oppenheimer*-ova aproksimacija u kojoj su jezgra skoro nepokretna (u odnosu na elektrone). Ova aproksimacija je opravdana time što su mase jezgara mnogo veće od masa elektrona, te su brzine jezgara znatno manje od brzina elektrona. Stoga se kinetičke energije jezgara mogu zanemariti, dok se potencijalna energija interakcije između jezgara može smatrati konstantom. Zbog ovoga nam *Born-Oppenheimer*-ova aproksimacija omogućava da hamiltonijan $\hat{H}$ napišemo u obliku:

$$\hat{H}_{BO} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_n(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq m} \frac{Z_k Z_m}{R_{km}}, \quad (2.1.2)$$

gde je

$$V_n(\mathbf{r}) = - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|}, \quad (2.1.3)$$

elektrostatički potencijal jezgara. Ovo nam dalje omogućava da stacionarnu *Schrödinger*-ovu jednačinu koja opisuje sistem elektrona koji se nalaze u potencijalu jezgara $V_n(\mathbf{r})$, čija je ukupna talasna funkcija $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ napišemo na sledeći način:

$$\hat{H}_{BO}\Psi = (E + \frac{1}{2} \sum_{k \neq m} \frac{Z_k Z_m}{R_{km}}) \Psi \equiv E_{tot} \Psi, \quad (2.1.4)$$

gde hamiltonijan sistema elektrona i fiksnih jezgara u *Born-Oppenheimer*-ovoj aproksimaciji $\hat{H}_{BO}$ i elektronska talasna funkcija Ψ imaju parametarsku zavisnost od fiksnih položaja jezgara $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$ [8]. Iako je početni problem dosta pojednostavljen, rešavanje jednačine 2.1.4 predstavlja veliki izazov. Jedan od načina nalaženja elektronske strukture na osnovu jednačina 2.1.2 - 2.1.4 daje teorija funkcionala gustine (eng. *Density Functional Theory* - DFT).

2.1.1 Teorija funkcionala gustine (DFT)

Hohenberg i *Kohn* su 1964. godine dokazali da postoji univerzalni funkcional gustine verovatnoće nalaženja elektrona $\mathcal{F}[n]$, jedinstven za elektrostatički potencijal jezgara $V_n(\mathbf{r})$ koji osećaju elektroni, za koji elektronska gustina, $n_0(\mathbf{r})$, koja ga minimizuje, odgovara upravo elektronskoj gustini u osnovnom stanju sistema [9]. U istom radu predloženo je da se univerzalni funkcional napiše na sledeći način:

$$\mathcal{F}[n] = \int V_n(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int V_H(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \mathcal{G}[n], \quad (2.1.5)$$

gde je $V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ *Hartree*-jev potencijal, a $\mathcal{G}[n]$ takođe univerzalan funkcional. Već naredne godine, *Kohn* i *Sham* su predložili da se ovaj funkcional napiše na sledeći način:

$$\mathcal{G}[n] = T_s[n] + E_{xc}[n], \quad (2.1.6)$$

gde je $T_s[n]$ kinetička energija sistema međusobno neinteragujućih elektrona gustine $n(\mathbf{r})$, a $E_{xc}[n]$ je izmensko-korelaciona energija interagujućeg sistema gustine $n(\mathbf{r})$ [10]. Ukoliko je elektronska gustina $n(\mathbf{r})$ sporo varirajuća funkcija prostornih koordinata, pokazano je da se izmensko-korelaciona energija kao funkcional elektronske gustine može napisati u obliku:

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} + \int (\nabla n(\mathbf{r}))^2 \epsilon_{xc}^{(2)}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r} + \dots, \quad (2.1.7)$$

gde je $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ izmensko-korelaciona energija po elektronu homogenog elektronskog gasa gustine $n(\mathbf{r})$, a $\epsilon_{xc}^{(2)}(n(\mathbf{r}))$ odgovara doprinosu izmensko-korelacione energije drugom članu razvoja ukupne energije sistema razvijenoj po $n(\mathbf{r})$ [10]. Ukoliko se zadržimo na prvom članu razvoja ukupne energije po elektronskoj gustini $n(\mathbf{r})$, može se pokazati da važe *Kohn-Sham*-ove jednačine:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.1.8)$$

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.1.9)$$

gde je $V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{d(n\epsilon_{xc}(n))}{dn}|_{n(\mathbf{r})}$, a faktor 2 potiče od dvostruke spinske degeneracije stanja. Ove jednačine se rešavaju samousaglašeno, čime se dobija upravo elektronska gustina

$n(\mathbf{r})$ osnovnog stanja sistema, na osnovu koje se pomoću izraza 2.1.5 i 2.1.6 može odrediti i energija osnovnog stanja. Na ovaj način, početni višestruki sistem interagujućih elektrona, mapiran je na sistem neinteragujućih elektrona iste elektronske gustine, kojem odgovara *Kohn-Sham*-ov hamiltonijan:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.1.10)$$

pa se nalaženje elektronske gustine interagujućeg sistema elektrona svodi na samousaglašeno rešavanje jednočestične *Schrödinger*-ove jednačine 2.1.8, pod uslovom da je poznat izmensko-korelacioni funkcional $E_{xc}[n]$ [5]. Treba napomenuti da *Kohn-Sham*-ove svojstvene energije ϵ_i nisu energije jednočestičnih stanja interagujućeg sistema, već izvodi ukupne energije sistema po okupacionom broju stanja kome odgovara ta energija [11]. Bez obzira na to, najveća *Kohn-Sham*-ova svojstvena energija koja odgovara popunjenom stanju, je skoro jednaka energiji jonizacije tog sistema u proračunima atomske i molekulske elektronske strukture [12]. Dakle, zonska struktura koja se dobija rešavanjem *Kohn-Sham*-ovih jednačina, u strogo matematičkom smislu, nije elektronska zonska struktura kristala. Uprkos tome, u praksi se pokazalo da je *Kohn-Sham*-ova zonska struktura dosta dobra aproksimacija zonske strukture sistema međusobno interagujućih elektrona, za valentna stanja. Sa druge strane, energetske procepi u realnim poluprovodnicima su veći od energetske procepa u odgovarajućoj *Kohn-Sham*-ovoj zonskoj strukturi [13].

Bez obzira na svoje nedostatke, DFT je izuzetno moćno oruđe za teorijsko izučavanje elektronske strukture realnih materijala, u kvantitativnom i kvalitativnom smislu, stoga je bitno omogućiti praktično rešavanje *Kohn-Sham*-ovih jednačina.

Sa povećanjem broja elektrona u jediničnoj ćeliji računski postaje zahtevnije izvršiti proračune elektronske strukture u osnovnom stanju sistema. Stoga se uvode još neke aproksimacije kojima se smanjuje računski teret prilikom rešavanja *Kohn-Sham*-ovih jednačina [5]. U nastavku ovog odeljka biće opisane neke od aproksimacija koje se u praksi često koriste, a implementirane su u mnogim softverima koji računaju elektronsku strukturu kristala.

2.1.2 Izmensko-korelacioni funkcional

Elektroni su fermioni, te za njih važi *Pauli*-jev princip isključenja. Višeelektronske talasne funkcije moraju biti antisimetrične na zamenu mesta bilo koja dva elektrona. Zahvaljujući ovome, elektronska stanja istog spina moraju biti razdvojena u prostoru, što doprinosi smanjenju ukupne energije osnovnog stanja sistema u odnosu na ekvivalentan sistem čestica (koji se nalazi u istom potencijalu) koje ne poseduju karakteristiku spina. Ovaj efekat je obuhvaćen *Hartree-Fock*-ovom aproksimacijom, dok se njegov doprinos smanjenju ukupne energije naziva *Fock*-ov član ili izmenski potencijal [8]. Njega je moguće egzaktno izračunati, mada sa povećanjem broja čestica u sistemu povećava se i kompleksnost proračuna. Ipak, *Hartree-Fock*-ovom aproksimacijom nije u celosti obuhvaćena elektron-elektron interakcija, za koju ni dan danas ne postoji egzaktni teorijski model. Razlika između ukupne energije sistema interagujućih elektrona i one koja se dobije *Hartree-Fock*-ovom aproksimacijom, naziva se korelaciona energija. Dakle izmensko-korelaciona energija je energija elektron-elektron interakcije umanjena za energiju klasičnog elektrostatičkog odbijanja elektrona.

U svom radu iz 1965. godine [10], *Kohn* i *Sham* su predložili aproksimaciju lokalne gustine (eng. *local-density approximation* - LDA) za opisivanje izmensko-korelacionog

funkcionala. Aproksimacija lokalne gustine pretpostavlja da izmensko-korelaciona energija po elektronu u nekoj tački prostora $\mathbf{r}$, $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$, zavisi samo od elektronske gustine u istoj tački $n(\mathbf{r})$, odnosno da ima istu vrednost koju bi imala u homogenom elektronskom gasu iste gustine $n(\mathbf{r})$. U ovoj aproksimaciji je izmensko-korelacioni funkcional čisto lokalni, čime se, između ostalog, zanemaruje doprinos izmensko-korelacionoj energiji koji potiče od nehomogenosti elektronske gustine u blizini položaja $\mathbf{r}$. Vrednosti izmensko-korelacionog funkcionala za homogene sisteme konačnog broja (oko 100) elektrona, različitih gustina, izračunate su na osnovu *Monte Carlo* simulacija ovih sistema i izvršena je njihova parametrizacija [14][15]. Godine 1997. Perdew, Burke i Ernzerhof unapredili su LDA [16]. Oni su teorijski uveli lokalnu zavisnost izmensko-korelacionog funkcionala od gradijenta elektronske gustine, a ovaj pristup naziva se generalizovana gradijentna aproksimacija (GGA). U slučaju homogenog elektronskog sistema, PBE-GGA aproksimacija izmensko-korelacionog funkcionala ima iste vrednosti kao prethodno izračunate vrednosti LDA funkcionala. Među svim potpuno teorijskim aproksimacijama izmensko-korelacionih funkcionala (nasuprot semiempirijskih), ova je i danas među najčešće korišćenim u proračunima elektronske strukture u kristalima.

2.1.3 Periodične superćelije

Zapreminski (3d) kristali su sistemi kod kojih se periodična struktura ponavlja u prostoru u tri nekomplanarna pravca beskonačno (ali prebrojivo mnogo) puta. Stoga su kristali, tehnički, sistemi od beskonačno elektrona (i jona). Rešavanje *Kohn-Sham*-ovih jednačina bi se bez uvođenja dodatnih aproksimacija svodilo na rešavanje sistema od beskonačno jednačina, što u praksi nije moguće. Kako *Kohn-Sham*-ove talasne funkcije, u opštem slučaju, imaju nenultu vrednost u celom prostoru, razvoj ovih funkcija po bazi ravnih talasa ima beskonačno mnogo članova. Zahvaljujući periodičnosti kristala i *Bloch*-ovoj teoremi [7], elektronske talasne funkcije se mogu napisati kao:

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{k}}^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}, \quad (2.1.11)$$

gde se sumira po svim vektorima recipročne rešetke $\mathbf{G}$, a $c_{i\mathbf{k}}^{\mathbf{G}}$ su koeficijenti u *Fourier*-ovom razvoju periodičnog dela *Bloch*-ove talasne funkcije. Oznakom i indeksirane su zone.

Za dovoljno malo $\Delta\mathbf{k}$, važi $\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx \psi_{i\mathbf{k}+\Delta\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, stoga je dovoljno odrediti *Bloch*-ove talasne funkcije $\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ za konačno mnogo kristalnih impulsa $\mathbf{k}$ kako bi se odredila energija osnovnog stanja kristala [5]. Jednu od metoda biranja kristalnih impulsa $\mathbf{k}$ iz prve *Brillouin*-ove zone (IBZ), odnosno takozvanih k -tačaka, za koje se računaju talasne funkcije $\psi_{i\mathbf{k}}$, kako bi se sa što manjim brojem izabranih k -tačaka i što većom preciznošću izračunala energija osnovnog stanja kristala, razvili su *Monkhorst* i *Pack* [17]. Oni su predložili da se IBZ uzorkuje na sledeći način: biraju se tri cela broja q_1 , q_2 i q_3 , na osnovu kojih se dobijaju skupovi brojeva $\{u_{r_i} : u_{r_i} = \frac{2r_i - q_i - 1}{2q_i}, r_i \in \{1, \dots, q_i - 1, q_i\}\}$, a k -tačke za koje se računa talasna funkcija $\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ dobijaju se kao sve moguće linearne kombinacije:

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 u_{r_i} \mathbf{b}_i,$$

gde su $\mathbf{b}_i$ primitivni vektori recipročne rešetke.

U razvoju periodičnog dela $\sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{ik}}^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$ Bloch-ove talasne funkcije $\psi_{\mathbf{ik}}(\mathbf{r})$, koeficijenti $c_{\mathbf{ik}}^{\mathbf{G}}$ se smanjuju sa povećanjem intenziteta vektora recipročne rešetke $\mathbf{G}$. Stoga je razumno uvesti aproksimaciju:

$$\psi_{\mathbf{ik}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G} \in S_{\mathbf{G}}^{\mathbf{ik}}} c_{\mathbf{ik}}^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}, \quad (2.1.12)$$

gde je $S_{\mathbf{G}}^{\mathbf{ik}} = \{\mathbf{G} : |\mathbf{G}| < |\mathbf{G}_{max}^{\mathbf{k}}|\}$, gde je $|\mathbf{G}_{max}^{\mathbf{k}} + \mathbf{k}|^2 / 2 < E_{cut}$, pri čemu se za maksimalnu graničnu vrednost kinetičke energije ravnih talasa, E_{cut} , tipično bira najmanja vrednost za koju je zadovoljen kriterijum konvergencije postavljen za dati proračun. Jednačina 2.1.8 u ovako izabranom bazu ravnih talasa poprima sledeći oblik:

$$\sum_{\mathbf{G}' \in S_{\mathbf{G}}^{\mathbf{ik}}} H_{\mathbf{GG}'}^{\mathbf{k}} c_{\mathbf{ik}}^{\mathbf{G}'} = \epsilon_{\mathbf{ik}} c_{\mathbf{ik}}^{\mathbf{G}}, \quad (2.1.13)$$

gde je

$$H_{\mathbf{GG}'}^{\mathbf{k}} = \frac{|\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2}{2} \delta_{\mathbf{GG}'} + V_H^{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} + V_{xc}^{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}. \quad (2.1.14)$$

Ovde su $V_H^{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$ i $V_{xc}^{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$ koeficijenti u *Fourier*-ovom razvoju u bazu ravnih talasa potencijala: $V_H(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_H^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$ i $V_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{xc}^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$. Rešavanje sistema jednačina 2.1.13 svodi se na dijagonalizaciju matrica 2.1.14, čije dimenzije zavise od zadate maksimalne energije ravnih talasa E_{cut} , odnosno kardinalnosti skupa $S_{\mathbf{G}}^{\mathbf{ik}}$. Kako bi se one rešile i sa zadovoljavajućom preciznošću izračunale energija osnovnog stanja i elektronska gustina, bez uvođenja dodatnih aproksimacija, vrednost parametra E_{cut} treba biti dosta velika. Samim tim odgovarajuće matrice 2.1.14 imaju izuzetno velike dimenzije, pa je njihova dijagonalizacija računski izuzetno zahtevna. Zbog ovoga se uvodi aproksimacija pseudopotencijala zahvaljujući kojoj se modifikovana verzija jednačine 2.1.13 rešava samo za valentne elektrone i to samo u tačkama prostora dovoljno udaljenim od jezgara, gde su *Kohn-Sham*-ove talasne funkcije znatno sporije-varirajuće funkcije prostornih koordinata. Zahvaljujući toj aproksimaciji konvergencija energije osnovnog stanja sistema postiže se za znatno manju vrednost parametra E_{cut} [5].

2.1.4 Pseudopotencijali

Poznato je da dosta fizičkih karakteristika čvrstih tela zavisi od valentnih elektrona mnogo više nego od unutrašnjih elektrona. Takođe, bitno je spomenuti da u praksi, aproksimacija u kojoj su orbitale unutrašnjih elektrona u kristalu iste kao atomske orbitale izolovanih atoma, daje dobre kvantitativne rezultate. Aproksimacija pseudopotencijala opravdana je upravo ovim činjenicama. Zasniva se na tome da se potencijal od jezgara i unutrašnjih elektrona zameni novom funkcijom koja se naziva pseudopotencijal. Ovi pseudopotencijali su takvi da se van unutrašnjeg regiona koji je ograničen sferom poluprečnika r_c , koji se naziva unutrašnji radijus, poklapaju sa potencijalom od jezgra i usrednjenim potencijalom od unutrašnjih elektrona. U unutrašnjem regionu, vrednosti pseudopotencijala razlikuju se od potencijala jezgra i unutrašnjih elektrona, a takve su da on ne divergira u tački u kojoj je jezgro. Takođe je postavljen uslov da je pseudopotencijal neprekidna funkcija prostornih koordinata čiji je prvi izvod takođe neprekidan. Pseudopotencijali su takvi da obezbeđuju da su valentne pseudotalasne funkcije van unutrašnjeg regiona iste kao valentne talasne funkcije koje se dobijaju rešavanjem *Kohn-Sham*-ovih jednačina 2.1.8

(bez uvođenja aproksimacije pseudopotencijala). Sa druge strane, pseudopotencijali obezbeđuju da su pseudotalasne funkcije u unutrašnjem regionu bez čvorova i sporo varirajuće funkcije prostornih koordinata. Ovim se obezbeđuje da se valentne talasne funkcije, koje su u blizini jezgara brzo varirajuće funkcije prostornih koordinata, kao i funkcije sa više čvorova (jer moraju biti ortogonalne na talasne funkcije koje odgovaraju svim unutrašnjim elektronima), mogu bolje aproksimirati u bazu ravnih talasa za skup $S_{\mathbf{G}}^{ik}$ znatno manje kardinalnosti od skupa $S_{\mathbf{G}}^k$. Drugim rečima, sa znatno manjom vrednosti parametra E_{cut} mogu se dovoljno precizno izračunati energija osnovnog stanja i elektronska gustina u delu prostora van unutrašnjih regiona.

Na pseudopotencijale se može nametnuti uslov da obezbede da vrednosti integrala gustine verovatnoće nalaženja elektrona u stanju (bez aproksimacije pseudopotencijala) i njemu odgovarajućem pseudostanju, gde se integracija vrši po celom unutrašnjem regionu, budu iste. Tada se za pseudopotencijal kaže da čuva normu [5].

2.1.5 Maksimalno lokalizovane *Wannier*-ove funkcije

Bloch-ove talasne funkcije (izraz 2.1.11) predstavljaju reprezentaciju svojstvenog stanja elektronskog hamiltonijana u bazu ravnih talasa. Ove funkcije lokalizovane su u prostoru recipročne rešetke. Takođe je moguće svojstvena stanja elektronskog hamiltonijana reprezentovati u bazu direktne rešetke. Ovaj bazis sačinjen je od takozvanih *Wannier*-ovih funkcija koje su lokalizovane u direktnom prostoru, a definisane su na sledeći način:

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.1.15)$$

Ovde je striktno-govoreći N_k broj jediničnih ćelija u kristalu, mada se u proračunima koristi broj tačaka u k -mreži korišćenoj za DFT proračune, što je matematički ekvivalent toga da je ceo kristal sastavljen iz baš tog broja jediničnih ćelija pri čemu su nametnuti *Born-von Karman*-ovi periodični granični uslovi. Jedno od svojstava ovih funkcija je:

$$w_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = w_{n\mathbf{R}+\mathbf{R}'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}'). \quad (2.1.16)$$

Zbog ovoga su *Wannier*-ove funkcije zapravo funkcije razlike $\mathbf{r} - \mathbf{R}$. Množenje *Bloch*-ovih funkcija faznim faktorom $e^{i\theta(\mathbf{k})}$, gde je $\theta(\mathbf{k})$ proizvoljna neprekidna funkcija kristalnog impulsa, ostavlja ovako transformisana stanja svojstvenim. Na ovaj način kalibracionom transformacijom dobijena *Bloch*-ova stanja, u fizičkom smislu se ne razlikuju od *Bloch*-ovih stanja čijom su kalibracionom transformacijom dobijena, ali ovakve transformacije značajno utiču na svojstva njima odgovarajućih *Wannier*-ovih funkcija [18].

Marzari i *Vanderbilt* dali su najopštiji izraz za konstruisanje J *Wannier*-ovih funkcija sačinjenih od $J \cdot N_k$ *Bloch*-ovih funkcija. Stanja zonskih indeksa $n \in \{m, m+1, \dots, m+J\}$ međusobno mogu biti povezana degeneracijama njima svojstvenih energija elektronskog hamiltonijana (za takva stanja kaže se da su upletena), ali moraju biti u tom smislu razdvojena od svih ostalih *Bloch*-ovih stanja (zonskih indeksa $n' \notin \{m, m+1, \dots, m+J\}$). Tada se od ovakvih *Bloch*-ovih stanja mogu konstruisati generalizovane *Wannier*-ove funkcije:

$$w_{j\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \sum_{n=m}^{m+J} U_{\mathbf{k},nj} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.1.17)$$

U prethodnom izrazu su $U_{\mathbf{k}}$ unitarne matrice dimenzije $J \times J$ kojima je opisana generalizovana (višejonska) gradijentna sloboda u izboru *Bloch*-ovog bazisa potprostora

hamiltonijana izgrađenog od elektronskih stanja koja pripadaju zonama indeksa $n \in \{m, m+1, \dots, m+J\}$ [19]. Ove matrice nazivaju se unitarnim matricama mešanja. U istom radu uveden je i koncept maksimalno lokalizovanih *Wannier*-ovih funkcija (eng. *Maximally Localised Wannier Functions* - MLWF). Ovakve funkcije dobijaju se unitarnim transformacijama, $U_{\mathbf{k}}$, (*Bloch*-ovih funkcija) koje minimizuju funkcional kvadratnog širenja (funkcional lokalizovanosti) odgovarajuće *Wannier*-ove funkcije. Funkcional lokalizovanosti je definisan na sledeći način:

$$\Omega = \sum_{j=1}^J (|\langle \mathbf{0}j | \mathbf{r}^2 | \mathbf{0}j \rangle| - |\langle \mathbf{0}j | \mathbf{r} | \mathbf{0}j \rangle|^2), \quad (2.1.18)$$

gde $|\mathbf{0}j\rangle$ odgovara *Wannier*-ovoj funkciji $w_{j\mathbf{0}}(\mathbf{r})$. Ovaj funkcional, kao i njegov gradijent po infinitezimalnim kalibracionim transformacijama, moguće je reprezentovati i izračunati u bazu ravnih talasa. Upravo na ovom principu bazira se softver za konstruisanje MLWF WANNIER90. Očigledno je da se pomoću ovako dobijenih MLWF mogu izračunati *Bloch*-ova stanja:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \sum_{j=1}^J U_{\mathbf{k},jn}^\dagger w_{j\mathbf{R}}(\mathbf{r}), \quad (2.1.19)$$

za proizvoljne kristalne impulse $\mathbf{k}$ (koji ne pripadaju početnoj retkoj $\mathbf{k}$ -mreži korišćenoj za DFT proračun) sa znatno manje utrošenog procesorskog vremena nego dijagonalizacijom elektronskog hamiltonijana u reprezentaciji ravnih talasa. Razlog za ovo je taj što je elektronski hamiltonijan u ovakvoj *Wannier*-ovoj reprezentaciji mnogo manje dimenzije ($J \times J$) nego u *Bloch*-ovoj reprezentaciji (broj ravnih talasa po kojima se razvijaju elektronska svojstvena stanja tipično je mnogo veći). Više teorijskih detalja i onih vezanih za implementaciju konstruisanja MLWF u softvere dato je u referenci [18].

2.2 Uticaj spin-orbit interakcije na elektronsku strukturu

Do sada u ovom poglavlju još nije razmatran uticaj spina elektrona na elektronsku strukturu, iako on ne mora biti zanemarljiv. Zahvaljujući elektronskom spinu, elektroni osećaju, pored potencijala opisanih do sada, potencijal proporcijalan skalarnom proizvodu njihovog magnetnog spinskog momenta sa vektorskim proizvodom brzine i električnog polja. Ovaj efekat naziva se spin-orbit interakcija, a odražava se najviše na zonsku strukturu u tačkama visoke simetrije IBZ, u kojima ova interakcija čak može dovesti do razbijanja degeneracije svojstvenih energija jednočestičnih elektronskih stanja. Jačina spin-orbit interakcije raste sa povećanjem atomskih brojeva, pa u nekim kristalima može biti praktično zanemarljiva, dok u nekim može znatno uticati na elektronsku strukturu [7]. Sa uključivanjem uticaja spin-orbit interakcije u proračune zonske strukture, svakoj zoni dobijenoj proračunom bez spin-orbit interakcije odgovara par zona povezanih transformacijom vremenske inverzije. Ovakav par zona naziva se *Kramers*-ov par [20].

2.3 Aproksimacija efektivnih masa

U semiklasičnom opisu nosilaca naelektrisanja, tenzor efektivne mase definisan je u okolini minimuma (maksimuma) zone za elektrone (šupljine) na sledeći način:

$$[m^{-1}(\mathbf{k})]_{ij} = \pm \frac{\partial^2 \epsilon(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} = \pm \frac{\partial v_i}{\partial k_j}, \quad (2.3.1)$$

gde se izrazi sa desnih strana znakova jednakosti uzimaju sa znakom $+$ za elektrone, a $-$ za šupljine, kako je efektivna masa po definiciji pozitivna za sve nosioce naelektrisanja [7]. Naravno, ovo je aproksimacija kojom se dobro mogu opisati efektivne mase nekih poluprovodničkih kristala, onih čija se disperziona relacija u okolini minimuma (maksimuma) provodne (valentne) zone može dovoljno dobro aproksimirati sledećim izrazom [21]:

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0 \pm \frac{1}{2} \sum_{ij} [m^{-1}(\mathbf{k})]_{ij} k_i k_j. \quad (2.3.2)$$

U semiklasičnom opisu kristala, važi jednačina kretanja [7]:

$$\mathbf{a} = \pm m^{-1}(\mathbf{k}) \dot{\mathbf{k}}. \quad (2.3.3)$$

Za tenzore efektivnih masa koji su dijagonalni, upravo su inverzi njihovih dijagonalnih elemenata, efektivne mase, m^* , nosilaca naelektrisanja, duž odgovarajućih pravaca. U slučaju kada je tenzor inverzne efektivne mase nosilaca naelektrisanja dijagonalan, njima odgovarajuće zone nazivamo paraboličnim. Za tenzore inverznih efektivnih masa koji nisu dijagonalni, kaže se da su njima odgovarajuće zone elipsoidne [21]. Transformacijom početnog bazisa, u bazis u kojem je ovaj tenzor dijagonalan, dobijaju se takozvane glavne ose tog tenzora. Pri kretanju nosioca naelektrisanja duž pravaca određenih glavnim osama, na osnovu jednačine 2.3.3, jasno je da su ubrzanje tog nosioca i primenjena sila međusobno paralelni, dok za sve druge pravce to nije slučaj.

2.4 Dinamika rešetke, fononske disperzije i DFPT

Born-Oppenheimer-ova aproksimacija je omogućila svođenje mnogočestične *Schrödinger*-ove jednačine kojom se opisuju elektroni i jezgra u kristalu, na čisto-elektronsku *Schrödinger*-ovu jednačinu 2.1.4. Ta jednačina može se aproksimativno, pomoću DFT-a, rešiti za sistem elektrona koji se nalaze u polju nepokretnih jezgara. Međutim, u realnim sistemima, čak i na temperaturi $T = 0$, postoji kretanje jezgara. Zbog velike razlike u masi između jezgara i elektrona, u kristalima, opravdano je korišćenje aproksimacije u kojoj se jezgra tretiraju klasično. Takođe se u praksi pokazalo da je za mnoge materijale opravdana i aproksimacija koja pretpostavlja da su prilikom kretanja jezgara, pomeraji jezgara u odnosu na njihov ravnotežni položaj mali u odnosu na dimenzije primitivne jedinične ćelije, makar na temperaturama reda veličine sobne temperature.

Klasični hamiltonijan za jezgra u kristalu, koja se nalaze u efektivnom potencijalu elektrona i svih drugih jezgara, za ravnotežne položaje jezgara $\mathbf{R}_{\mu s}$ i njihove pomeraje $\mathbf{u}_{\mu s}$ u odnosu na ravnotežne položaje, gde $\mu \in \{1, \dots, N_{uc}\}$ indeksira jedinične ćelije, dok $s \in \{1, \dots, N_n\}$ indeksira jezgra u jediničnoj ćeliji, može se, u harmonijskoj aproksimaciji, razviti po pomerajima jezgara na sledeći način:

$$H(\mathbf{R} + \mathbf{u}) = \sum_{\mu s \alpha} \frac{P_{\mu s \alpha}^2}{2M_s} + \frac{1}{2} \sum_{\mu s \alpha} \sum_{\nu s' \beta} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial u_{\mu s \alpha} \partial u_{\nu s' \beta}} \Big|_{\mathbf{u}=0} u_{\mu s \alpha} u_{\nu s' \beta}. \quad (2.4.1)$$

U prethodnom izrazu je $\mathbf{R} + \mathbf{u} \equiv \{\mathbf{R}_{\mu s} + \mathbf{u}_{\mu s} : \mu \in \{1, \dots, N_{uc}\}, s \in \{1, \dots, N_n\}\}$, $P_{\mu s \alpha}$ su generalisani impulsi jezgara, E_{tot} je ukupna energija sistema elektrona i jezgara u kristalu, pri čemu je elektronski podsistem u osnovnom stanju za datu konfiguraciju jezgara, a oznakama α i β su indeksirane projekcije pomeraja jezgara $\mathbf{u}_{\mu s}$ na koordinatne ose

($\alpha, \beta \in \{1, 2, 3\}$ za 3d kristale). Na osnovu izraza 2.4.1 mogu se dobiti jednačine kretanja jezgara:

$$M_s \ddot{u}_{\mu s \alpha} = - \sum_{\nu s' \beta} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial u_{\mu s \alpha} \partial u_{\nu s' \beta}} \Big|_{\mathbf{u}=0} u_{\nu s' \beta}. \quad (2.4.2)$$

Rešenja ove jednačine tražimo u obliku:

$$u_{\mu s \alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_s}} u_{s \alpha}(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q} \mathbf{R}_\mu - \omega_{\mathbf{q}} t)}, \quad (2.4.3)$$

gde je $\mathbf{q}$ takozvani fononski talasni vektor u IBZ. Dinamičku matricu definišemo na sledeći način:

$$D_{s \alpha s' \beta}(\mathbf{q}) \equiv \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \frac{1}{N_{uc}} \sum_{\mu \nu} \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial u_{\mu s \alpha} \partial u_{\nu s' \beta}} \Big|_{\mathbf{u}=0} e^{i \mathbf{q}(\mathbf{R}_\nu - \mathbf{R}_\mu)}. \quad (2.4.4)$$

Njenom dijagonalizacijom dobijaju se fononske disperzije $\omega^\nu(\mathbf{q})$:

$$\sum_{s' \beta} D_{s \alpha s' \beta}(\mathbf{q}) u_{s' \beta}^\nu(\mathbf{q}) = \omega_\nu^2(\mathbf{q}) u_{s \alpha}^\nu(\mathbf{q}). \quad (2.4.5)$$

U prethodnom izrazu, oznakom $\nu \in \{1, \dots, 3N_n - 1, 3N_n\}$ indeksiraju se međusobno linearno nezavisni svojstveni vektori dinamičke matrice, a ove indekse nazivamo indeksima grana. Dakle za dobijanje takozvanih fononskih disperzija, potrebno je odrediti dinamičku matricu. Primenom *Hellmann-Feynman*-ove teoreme dobija se:

$$\frac{\partial E_{tot}(\mathbf{R} + \mathbf{u})}{\partial u_{\mu s \alpha}} = \langle \Psi^{\mathbf{R}+\mathbf{u}} | \frac{\partial H_{BO}}{\partial u_{\mu s \alpha}} | \Psi^{\mathbf{R}+\mathbf{u}} \rangle, \quad (2.4.6)$$

što dalje omogućava da se dinamička matrica odredi ukoliko su poznate elektronska gustina pri ravnotežnom položaju jezgara osnovnog stanja sistema, kao i njeni prvi izvodi po pomerajima jezgara:

$$\frac{\partial^2 E_{tot}(\mathbf{R} + \mathbf{u})}{\partial u_{\mu s \alpha} \partial u_{\nu s' \beta}} = \int d\mathbf{r} \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{\mu s \alpha}} \frac{\partial V_n(\mathbf{r})}{\partial u_{\nu s' \beta}} + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_n(\mathbf{r})}{\partial u_{\mu s \alpha} \partial u_{\nu s' \beta}}. \quad (2.4.7)$$

Primenom teorije perturbacije u prvom redu, za kristale koji poseduju simetriju vremenske inverzije, kao i svođenje integrala po celom prostoru koji su se javljali u prethodnim izrazima na integrale po jediničnoj ćeliji, netrivialnim izvođenjem, može se pokazati da važi sledeći izraz:

$$\begin{aligned} (e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}} H_{KS} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\mathbf{r}} - \epsilon_{ik}) P_c^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \left(e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{\partial \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{k}}^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}}{\partial u_{s\alpha}(\mathbf{q})} \right) = \\ = -P_c^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \left(e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial u_{s\alpha}(\mathbf{q})} \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{k}}^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \right). \end{aligned} \quad (2.4.8)$$

U prethodnoj jednačini $P_c = 1 - P_v$ je projektor na potprostor provodnih svojstvenih stanja hamiltonijana H_{KS} , a P_v je projektor na potprostor stanja valentnih elektrona. Operator $P_c^{\mathbf{k}}$ je definisan tako da važi $P_c = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} P_c^{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$. Operator $\frac{\partial}{\partial u_{s\alpha}(\mathbf{q})}$ definisan je kao $\frac{\partial}{\partial u_{s\alpha}(\mathbf{q})} \equiv \frac{1}{\sqrt{M_s}} \sum_{\nu} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_\nu} \frac{\partial}{\partial u_{\nu s \alpha}} \Big|_{\mathbf{u}=0}$. Parcijalni izvod elektronske gustine po kolektivnim pomerajima jezgara indeksa s u pravcu α , pri čemu je širenje talasa opisano fononskim talasnim vektorom $\mathbf{q}$, nalazi se korišćenjem izraza:

$$\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial u_{s\alpha}(\mathbf{q})} = 2e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \sum_{n\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n-\mathbf{k}}^{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} P_c^{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \left(e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{\partial \sum_{\mathbf{G}'} c_{n\mathbf{k}}^{\mathbf{G}'} e^{i\mathbf{G}'\mathbf{r}}}{\partial u_{s\alpha}(\mathbf{q})} \right). \quad (2.4.9)$$

U prethodnom izrazu faktor 2 potiče od dvostruke spinske degeneracije. Samousaglašenim rešavanjem jednačina 2.4.7, 2.4.8 i 2.4.9 mogu se izračunati dinamičke matrice za različite fononske grane u zavisnosti od fononskog talasnog vektora, kao i njima odgovarajuće fononske disperzije i svojstveni vektori. Za ovo je potrebno da je poznat efektivni potencijal u kojem se nalaze jezgra, kao i svojstvena elektronska stanja neperturbovanog elektronskog hamiltonijana, koji se može izračunati korišćenjem DFT-a. Ovako opisan postupak računanja „elektronskog odgovora” na malu perturbaciju potencijala, naziva se perturbativna teorija funkcionala gustine (eng. *Density functional perturbation theory* - DFPT) [6].

U okviru DFPT-a moguće je i izračunati linearni elektronski odgovor sistema na homogeno električno polje, ako se ono tretira kao perturbacija (elektrostatičkog) potencijala u kome se nalaze elektroni [6]. Sistem jednačina čijim se samousaglašenim rešavanjem može između ostalog izračunati i takozvani tenzor relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti dat je u navedenoj referenci. Takođe je moguće izračunati tenzore *Born*-efektivnih naelektrisanja.

Fononske disperzije mogu se interpolirati sa retke q-mreže na proizvoljno gustu mrežu standardnom *Fourier*-ovom interpolacijom. U slučaju polarnih kristala, longitudinalne kratkotalasne optičke mode generišu makroskopsko električno polje koje je dugodometno. Zbog ovoga se javlja neanalitičnost dinamičke matrice u Γ -tački. Stoga neanalitički deo treba oduzeti od ukupne dinamičke matrice, nad analitičkim delom izvršiti *Fourier*-ovu interpolaciju, a potom vratiti adekvatno tretiran neanalitički deo. Neanalitička korekcija se može izračunati na osnovu tenzora *Born*-efektivnih naelektrisanja i relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti sredine. Fononske disperzije dobijene na ovaj način ispoljavaju takozvano LO-TO razdvajanje koje predstavlja razbijanje degeneracije energije longitudinalnih i transverzalnih optičkih moda.

2.5 Elektron-fonon interakcija i *Wannier-Fourier* interpolacija

Pod elektron-fonon interakcijom, podrazumeva se rasejanje elektrona u stanju $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ u stanje $\psi_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ usled promene (*Kohn-Sham*-ovog) potencijala u kojem se taj elektron nalazi $\Delta_{\nu\mathbf{q}}V(\mathbf{r})$, izazvane kolektivnom oscilacijom jezgara fononskog talasnog vektora, $\mathbf{q}$, koja pripada fononskoj grani ν . Definišemo konstantu elektron-fonon interakcije na sledeći način:

$$\gamma_{mn,\nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{2\omega_\nu(\mathbf{q})}} \langle \psi_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \Delta_{\nu\mathbf{q}}V | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle. \quad (2.5.1)$$

Ukupna promena potencijala u kom su elektroni je:

$$\Delta_{\nu\mathbf{q}}V = \sum_{\mu s \alpha} \frac{1}{\sqrt{M_s}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}_\mu} u_{s\alpha}^\nu \frac{\partial V(\mathbf{r}; \mathbf{R} + \mathbf{u})}{\partial u_{\mu s \alpha}} \Big|_{\mathbf{u}=\mathbf{0}}. \quad (2.5.2)$$

Faktor $1/\sqrt{2\omega_\nu(\mathbf{q})}$ je normalizacioni faktor amplitude oscilovanja koji se javlja zbog kvantizacije kolektivnih oscilacija, odnosno fonona. Naravno, kvadrat modula konstante elektron-fonon (šupljina-fonon) interakcije proporcionalan je verovatnoći da se dogodi ovo rasejanje. Na sličan način se definiše i šupljina-fonon interakcija, kako šupljine odgovaraju nepopunjenim elektronskim stanjima ispod *Fermi*-jevog nivoa.

Za dovoljno čiste uzorke zapreminskih poluprovodnika i na dovoljno visokim temperaturama (većim od oko 100 K), rasejanje elektrona (šupljina) na fononima je dominantan vid rasejanja, i ono direktno utiče na njihovu pokretljivost. Konstante elektron-fonon interakcije su brzo varirajuće funkcije fononskih talasnih vektora $\mathbf{q}$ ili elektronskih kristalnih

impulsa $\mathbf{k}$, posebno za fononske talasne vektore u okolini Γ -tačke [3]. Da bi u praksi bilo moguće sa zadovoljavajućom preciznošću izračunati makroskopska svojstva materijala, koja su upravo funkcija konstanti elektron-fonon interakcije, potrebno je izračunati ove konstante, kao funkciju vektora $\mathbf{k}$ i $\mathbf{q}$, na izuzetno gustim k - i q -mrežama, znatno gušćim od onih za koje tipično DFT proračuni iskonvergiraju. Kako je računanje fonona za neki talasni vektor $\mathbf{q}$ računski veoma zahtevno (u poređenju sa na primer zahtevnošću DFT proračuna), razvijen je metod takozvane *Wannier-Fourier* interpolacije. Primena ovog metoda omogućava da se fononski proračuni izvrše na relativno retkoj q -mreži, a da se ipak konstante elektron-fonon interakcije mogu na osnovu tih proračuna interpolirati na proizvoljno gustu q - (i k -) mrežu [1].

Zahvaljujući periodičnosti rešetke moguće je na sledeći način definisati konstantu elektron fonon interakcije u *Wannier*-ovom bazu:

$$\gamma_{m'n',s\alpha}(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_\mu) = \langle m'0_e | \frac{\partial V}{\partial u_{\mu s\alpha}} | n'\mathbf{R}_e \rangle. \quad (2.5.3)$$

Nju je moguće izračunati na sledeći način:

$$\gamma(\mathbf{R}_e, \mathbf{R}_\mu) = \frac{1}{N_q} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{R}_e + \mathbf{q}\mathbf{R}_\mu)} U_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \gamma(\mathbf{k}, \mathbf{q}) U_{\mathbf{k}}. \quad (2.5.4)$$

Inverznim *Fourier*-ovim transformacijama po proizvoljnim $\mathbf{k}$ i $\mathbf{q}$ dolazi se do interpolirane konstante elektron-fonon interakcije.

2.6 Fröhlich-ova interakcija

U polarnim kristalima, kao što je ZnO, longitudinalni optički (LO) fononi indukuju makroskopsko električno polje, zbog čega se javlja *Fröhlich*-ova interakcija, koja je interakcija elektrona sa tim električnim poljem. *Fröhlich*-ova interakcija je takva da konstanta elektron-fonon interakcije divergira u dugotalasnom limesu fonona kao $1/|\mathbf{q}|$ i nije obuhvaćena standardnom *Wannier-Fourier* interpolacijom koja pretpostavlja da je elektron-fonon interakcija kratkodometna i periodična [1][2]. *Giustino* i *Verdi* su 2015. godine generalizovali *Fröhlich*-ov [22] analitički izraz za dugodometni doprinos konstanti elektron-fonon interakcije $\gamma_{mn,\nu}^L(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ dobivši izraz koji se može primenjivati u slučaju neizotropnih polarnih kristala:

$$\gamma_{mn,\nu}^L(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \propto \sum_{s, \mathbf{G} \neq -\mathbf{q}} \frac{1}{\sqrt{2M_s\omega_\nu(\mathbf{q})}} \frac{(\mathbf{q} + \mathbf{G})\hat{Z}_s^* \mathbf{u}_s^\nu(\mathbf{q})}{(\mathbf{q} + \mathbf{G})\hat{\epsilon}_\infty(\mathbf{q} + \mathbf{G})} \langle \psi_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}} | e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle, \quad (2.6.1)$$

gde je $\hat{Z}_s^*$ tenzor *Born*-efektivnog naelektrisanja atoma s , a $\hat{\epsilon}_\infty$ je tenzor relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti kristala, a sa $\mathbf{u}_s^\nu(\mathbf{q})$ obeležen je vektor čije su komponente $u_{s\alpha}^\nu(\mathbf{q})$ za odgovarajuće pravce α .

Ako se od konstante elektron-fonon interakcije definisane izrazom 2.5.1 oduzme ovaj dugodometni doprinos, preostaje kratkodometni doprinos koji je periodičan, pa se na njega može primeniti metod *Wannier-Fourier* interpolacije. Na ovaj način se za proizvoljne vektore $\mathbf{k}$ i $\mathbf{q}$ može izračunati kratkodometni doprinos konstanti elektron-fonon interakcije. Naravno, na kraju mu treba dodati dugodometni doprinos za odgovarajuće vektore $\mathbf{k}$ i $\mathbf{q}$ koji se analitički računa.

2.7 Vreme relaksacije kristalnog impulsa i pokretljivost nosilaca naelektrisanja

Pokretljivost elektrona u provodnim i šupljina u valentnim zonama, u aproksimaciji vremena relaksacije kristalnog impulsa, je tenzor sledećeg oblika:

$$\mu_{ij} = - \frac{\sum_{n\mathbf{k}} v_{n\mathbf{k}}^{(i)} v_{n\mathbf{k}}^{(j)} \tau_{n\mathbf{k}} \frac{\partial f_{n\mathbf{k}}}{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}}}{\sum_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}}}. \quad (2.7.1)$$

U ovom izrazu n je zonski indeks nosioca, $f_{n\mathbf{k}} \propto e^{-\frac{\epsilon_{n\mathbf{k}}}{k_B T}}$ je *Maxwell-Boltzmann*-ova raspodela popunjenosti stanja energije $\epsilon_{n\mathbf{k}}$, $v_{n\mathbf{k}}^{(i)} = \frac{\partial \epsilon_{n\mathbf{k}}}{\partial k_i}$, k_B je *Boltzmann*-ova konstanta, T je temperatura, dok je $\tau_{n\mathbf{k}}$ vreme relaksacije kristalnog impulsa nosioca naelektrisanja u stanju $\psi_{n\mathbf{k}}$. Korišćenje *Maxwell-Boltzmann*-ove raspodele za popunjenost elektronskih stanja (nasuprot *Fermi-Dirac*-ovoj) opravdano je pretpostavkom da su koncentracije nosilaca veoma male, što važi za čiste uzorke nedopiranih poluprovodnika [21]. Vreme relaksacije nosilaca u limesu niskih koncentracija definisano je sledećim izrazom:

$$\frac{1}{\tau_{n\mathbf{k}}} = \frac{2\pi}{N_{q'}} \sum_{\mathbf{q}, \nu, m} \sum_{\pm} |\gamma_{mn, \nu}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \left(n_{\nu\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right) \times \quad (2.7.2)$$

$$\times \delta(\epsilon_{n\mathbf{k}} \pm \omega_{\nu}(\mathbf{q}) - \epsilon_{m\mathbf{k} \pm \mathbf{q}}) (1 - \cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k} \pm \mathbf{q}}),$$

gde je $n_{\nu\mathbf{q}}$ popunjenost fononske mode $\nu\mathbf{q}$ data *Bose-Einstein*-ovom raspodelom, a $N_{q'}$ broj q -tačaka na gustoj (interpoliranoj) q -mreži. Poslednji član prethodnog izraza dat je relacijom:

$$\cos \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k} \pm \mathbf{q}} = \frac{\mathbf{v}_{n\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{m\mathbf{k} \pm \mathbf{q}}}{|\mathbf{v}_{n\mathbf{k}}| \cdot |\mathbf{v}_{m\mathbf{k} \pm \mathbf{q}}|}. \quad (2.7.3)$$

Delta funkcija u izrazu 2.7.2 obezbeđuje važenje zakona održanja energije, a sa sumiranjem po $\pm$ obuhvaćeni su procesi apsorpcije (+) i emisije (−) fonona.

Kako bi se u praksi izračunalo vreme relaksacije kristalnog impulsa nosioca naelektrisanja na osnovu izraza 2.7.2, potrebno je izračunati konstante elektron(šupljina)-fonon interakcije. Kako su ove konstante brzo varirajuće funkcije kristalnih impulsa i talasnih vektora fonona, za proračune pokretljivosti, te konstante interakcije u mnogim radovima računane su za unapred izabrane izuzetno guste k - i q -mreže (reda od $\sim 45^3$ do $\sim 600^3$) dobijene *Wannier-Fourier* interpolacijom iz retkih mreža reda $\sim 8^3$ [23][24][25][26][27]. Ova interpolacija je računski izuzetno zahtevna za toliko guste mreže [4]. Stoga je razvijen metod [4] za računanje vremena relaksacije kristalnog impulsa koji ne koristi unapred izabrane guste mreže q -tačaka, čime se znatno olakšava računanje vremena relaksacije kristalnih impulsa i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja. Taj metod je zasnovan na svođenju sume po fononskim talasnim vektorima iz jednačine 2.7.2 na integral po tim talasnim vektorima u sfernim koordinatama, kao i zapisivanje δ -funkcije, koja se u tom izrazu javlja, na sledeći način:

$$\delta[g(q_r, q_\varphi, q_\theta)] = \sum_i \frac{\delta^{(3)}(\mathbf{q} - \mathbf{q}_i)}{|\nabla g(\mathbf{q}_i)|}, \quad (2.7.4)$$

gde su sa i indeksirane nule funkcije g koja je definisana na sledeći način:

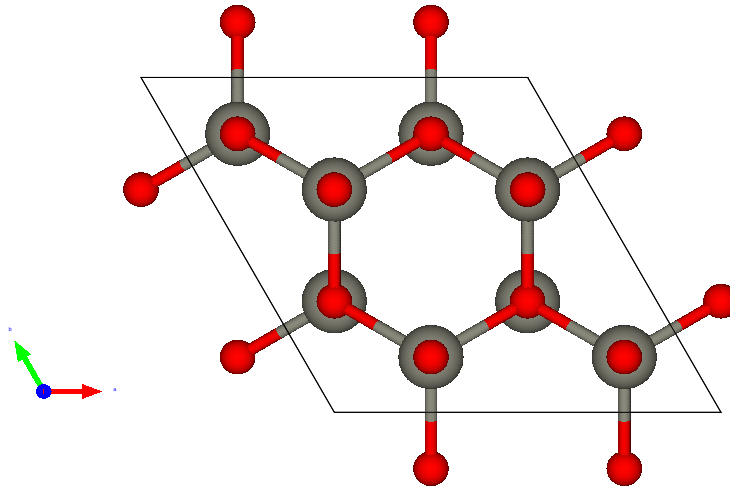
$$g(q_r, q_\varphi, q_\theta) = \epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{n\mathbf{k} \pm \mathbf{q}} \pm \omega_{\nu}(\mathbf{q}). \quad (2.7.5)$$

U tom metodu integracija se vrši za N_Ω nasumično (*Monte-Carlo* metodom) izabranih pravaca fononskih talasnih vektora $(q_\varphi^s, q_\theta^s)$, $s \in \{1, \dots, N_\Omega\}$, čime δ -funkcija svodi integral na sumu za date pravce $(q_\varphi^s, q_\theta^s)$ po vrednostima radijalne komponente $q_r^i(q_\varphi^s, q_\theta^s)$ koje su nule funkcije g za dati pravac. Zahvaljujući ovome, konstante elektron-fonon interakcije potrebno je interpolirati sa retke q -mreže na samo one q -tačke čije su sferne koordinate $(q_r^i(q_\varphi^s, q_\theta^s), q_\varphi^s, q_\theta^s)$. Na ovaj način se može približno izračunati srednja vrednost vremena relaksacije kristalnog impulsa nosilaca naelektrisanja u nekom pravcu fononskog talasnog vektora sa mnogo manje *Wannier-Fourier*-interpoliranih konstanti elektron-fonon interakcije.

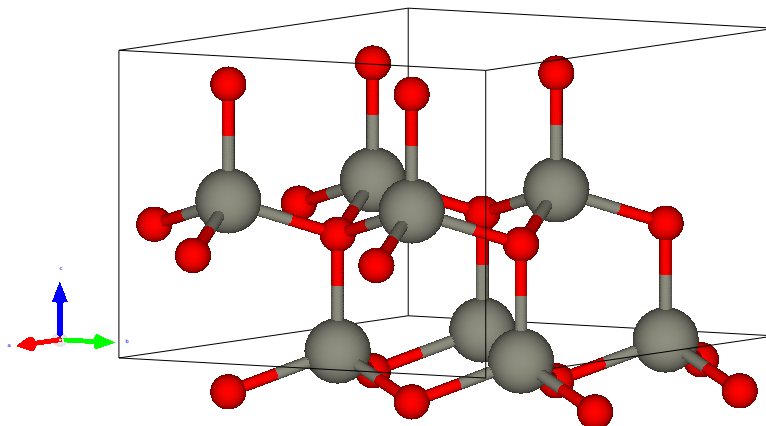
3 Proučavani materijal: vurcitni ZnO

U ovom odeljku biće opisana kristalna struktura poluprovodnika (ZnO) za koji su izvršeni proračuni vremena relaksacije kristalnog impulsa i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja.

Cink-oksidi kristališe u vurcitu strukturu prostorne grupe simetrije $P6_3mc$, odnosno ima tačkastu grupu simetrije C_{6v} [28] (slika 3.1). Kristalna struktura ZnO može se opisati kao rešetka sastavljena iz dve međusobno prodiruće *HCP* podrešetke istih dimenzija (jednu čine Zn^{2+} , a drugu O^{2-} , koji su međusobno tetraedarski koordinisani) pri čemu je duž z-ose jedna pomerena u odnosu na drugu za rastojanje u (slika 3.2).



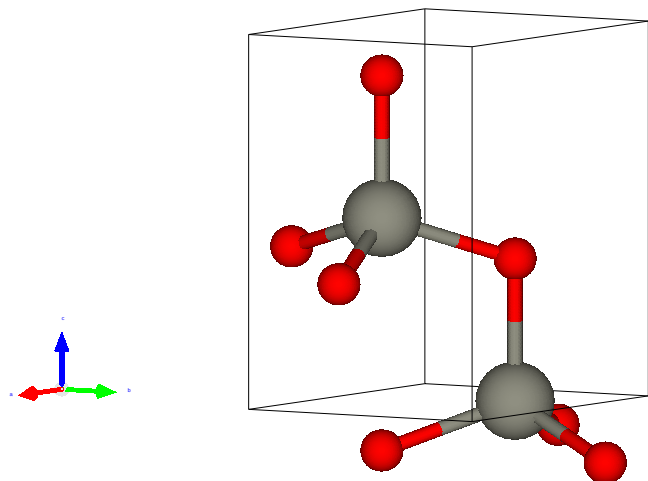
Slika 3.1: Grafički prikaz projekcije kristalne strukture vurcitnog ZnO na ravan normalnu na primitivan vektor rešetke c , odnosno ravan određenu primitivnim vektorima rešetke a i b . Sivim kuglama reprezentovana su jezgra Zn^{2+} , a crvenim jezgra O^{2-} .



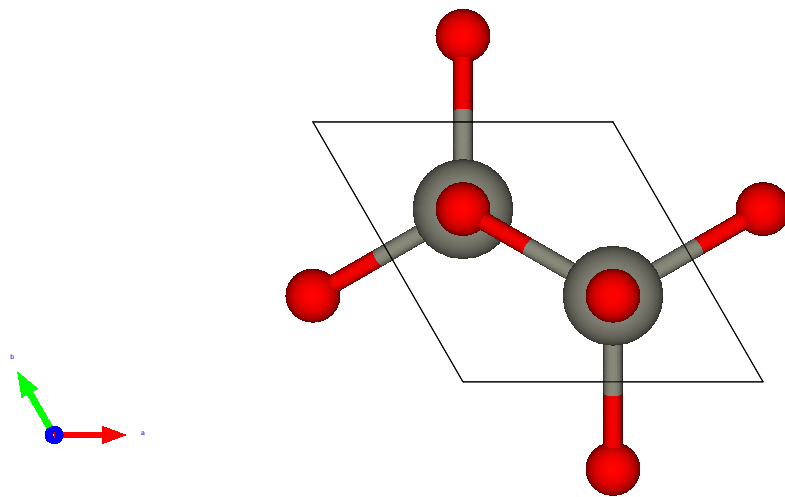
Slika 3.2: Grafički prikaz kristalne strukture vurcitnog ZnO.

Grafički prikaz primitivne jedinične ćelije dat je na slikama 3.3 i 3.4. U konvencionalnoj jediničnoj ćeliji nalaze se po dva atoma cinka i kiseonika. Primitivni vektori rešetke koji grade šestougaonu strukturu u ravni biće obeležavani sa a i b . Ovi vektori su jednakih

intenziteta, a , i međusobno zaklapaju ugao od 120° , dok je primitivan vektor rešetke normalan na njih, c , intenziteta c . Kristalna struktura ZnO je skoro idealna - kod nje je odnos $c/a \approx 1.6081(7)$ [28], dok je taj odnos kod idealnog kristala $c/a \approx 1.63299$. Duž pravca c jezgra Zn i O nalaze se jedno ispod drugog, zbog čega se javlja spontana polarizacija duž ovog pravca. Vurcitni ZnO nema simetriju prostorne inverzije.



Slika 3.3: Grafički prikaz primitivne jedinične ćelije vurcitnog ZnO.



Slika 3.4: Grafički prikaz primitivne jedinične ćelije vurcitnog ZnO projektovane na ravan normalnu na pravac c , odnosno ravan koja sadrži primitivne vektore rešetke a i b .

4 Metod

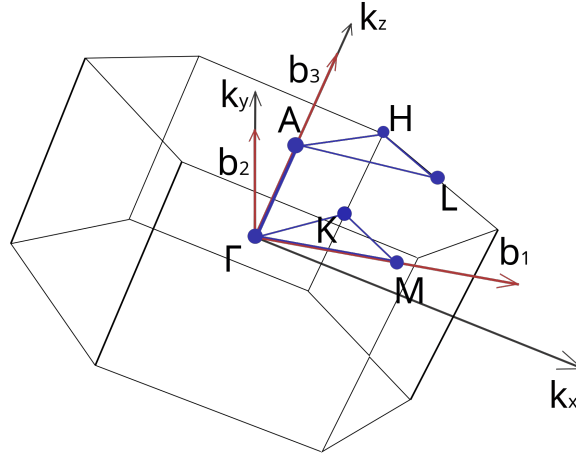
U ovom odeljku biće dati detalji vezani za izvršene proračune elektronske strukture, konstruisanje *Wannier*-ovih funkcija, proračuna fononskih disperzija, kao i proračuna konstanti elektron-fonon interakcije koji se baziraju na *Wannier-Fourier* interpolaciji prilagođenoj za polarne poluprovodnike kakav je ZnO. Takođe će biti opisan način na koji su u ovom radu izračunata vremena relaksacije kristalnog impulsa i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja. Biće dato detaljno objašnjenje zašto je i u kojim proračunima, uključena spin-orbit interakcija.

4.1 Proračuni elektronske strukture

Proračuni teorije funkcionala gustine (DFT) elektronske strukture vurtitnog ZnO izvršeni su korišćenjem ABINIT softvera [29][30]. Korišćena je *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE) generalizovana gradijentna aproksimacija (GGA) izmensko-korelacionog funkcionala [16]. Takođe su korišćeni pseudopotencijali, sa standardnom tačnošću, koji čuvaju normu, PseudoDojo projekta [31], i to u slučaju proračuna bez spin-orbit interakcije (SOI) skalarni relativistički (ONCVPSP v0.4.1), a u slučaju proračuna sa SOI potpuno relativistički (ONCVPSP v0.4). Kod ovih pseudopotencijala, za Zn atom, u unutrašnje elektrone, ubrajaju se 1s-, 2s- i 2p-elektroni, dok se za O atom, samo 1s-elektroni smatraju unutrašnjim. Stoga Zn efektivno ima 20 elektrona za koje se računa elektronska struktura, dok O ima 6. Kako se u primitivnoj jediničnoj ćeliji vurtitnog ZnO nalaze po dva atoma oba elementa, ukupan broj valentnih elektrona u jediničnoj ćeliji za koje se vrši proračun je 52. Stoga je u slučaju proračuna bez SOI valentnih zona 26 (kako za svako *Kohn-Sham*-ovo stanje $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ mogu postojati dva elektrona suprotnih spinova koji se nalaze u tom stanju). S druge strane, u slučaju proračuna sa SOI, svojstvena stanja *Kohn-Sham*-ovog hamiltonijana su spinori $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi_{n\mathbf{k}}^{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \psi_{n\mathbf{k}}^{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$ i u svakom od ovih stanja se može nalaziti najviše jedan elektron. Zato valentnih zona ima duplo više nego u slučaju proračuna bez SOI, odnosno 52.

Za konstante rešetke korišćene u svim proračunima uzete su eksperimentalne vrednosti iz literature [28], dok su položaji atoma unutar jedinične ćelije izraženi preko primitivnih vektora rešetke (*Wyckoff*-ove koordinate) preuzeti iz baze podataka *Materials Project* [32]. Za uzorkovanje prve *Brillouin*-ove zone korišćena je *Monkhorst-Pack* mreža k -tačaka [17], $6 \times 6 \times 4$, centrirana u Γ -tački. Maksimalna kinetička energija ravnih talasa po kojima su razvijane *Kohn-Sham*-ove talasne funkcije iznosi 45 Ha.

Detalji o testovima konvergencije proračuna elektronske strukture dati su u dodatku A. Na osnovu samousaglašenih proračuna elektronske strukture na gorepomenutoj mreži k -tačaka, izvršeni su nesamousaglašeni proračuni elektronske strukture (bazirani na dijagonalizaciji *Kohn-Sham*-ovog hamiltonijana u bazu ravnih talasa), kako bi se izračunala svojstvena stanja i njima odgovarajuće svojstvene vrednosti *Kohn-Sham*-ovog hamiltonijana za elektronska stanja kristalnih impulsa $\mathbf{k}$ koji se nalaze na putanji sačinjenoj od izabranih pravaca visoke simetrije prve *Brillouin*-ove zone (slika 4.1). Relativne koordinate tačaka visoke simetrije prve *Brillouin*-ove zone i njihove oznake preuzete su pomoću alata *SeeK-path* (*Materials Cloud*) [33][34].



Slika 4.1: Grafički prikaz prve *Brillouin*-ove zone vurcitnog ZnO. Plavom linijom obeležena je putanja koja spaja neke tačke visoke simetrije korišćena za crtanje zonske strukture. Vektori recipročne rešetke su obeleženi sa $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ i $\mathbf{b}_3$.

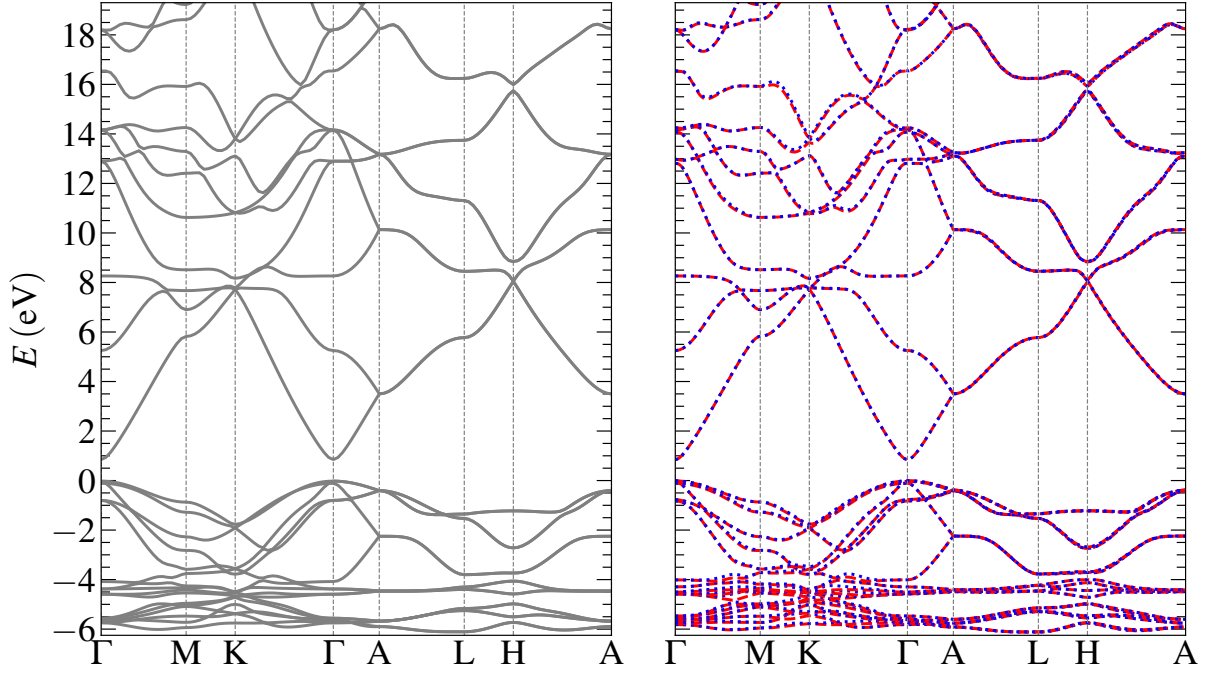
4.2 Ispitivanje uticaja spin-orbit interakcije na zonsku strukturu

Na osnovu izvršenih DFT proračuna elektronske strukture, sa i bez SOI, nacrtane su zonske strukture (slika 4.2) duž putanje u prvoj *Brillouin*-ovoj zoni koja se sastoji iz pravaca visoke simetrije prikazanih na slici 4.1. Za proračune vremena relaksacije kristalnih impulsa i proračune pokretljivosti nosilaca naelektrisanja, od najvećeg značaja su poslednjih nekoliko valentnih (one koje su u opsegu energija od nekoliko $k_B T$ u odnosu na *Fermi*-nivo, gde su T razmatrane temperature za proračune vremena relaksacije i pokretljivosti) i prvih nekoliko provodnih zona (opet koje su u opsegu od nekoliko $k_B T$ u odnosu na minimum energije prve provodne zone), i to u okolini Γ -tačke (slika 4.3). Iz prikazanih zonskih struktura (slika 4.2) i njihovog uveličanog prikaza u blizini *Fermi*-nivoa u okolini Γ -tačke (slika 4.3), vidi se da su zone relevantne za proračune pokretljivosti poslednje tri valentne i prva provodna zona u slučaju proračuna bez SOI, dok su u slučaju proračuna sa SOI to - njima odgovarajući *Kramers*-ovi parovi zona. Kako bi se kvantifikovao uticaj SOI na elektronska stanja kojima odgovaraju upravo ove zone, određeni su tenzori inverznih efektivnih masa nosilaca naelektrisanja za poslednje dve valentne i prvu provodnu zonu, koje su dobijene na osnovu proračuna bez SOI, kao i zona koje im odgovaraju (svako po dve - spinski razdvojene grane, odnosno *Kramers*-ovi parovi) dobijenih proračunima sa SOI.

Takođe se na slici 4.3 može videti da pri uključivanju SOI, u Γ -tački, dolazi do razbijanja (duple) degeneracije svojstvene energije *Kohn-Sham*-ovog hamiltonijana koja odgovara stanjima poslednjih dveju valentnih zona u Γ -tački (spin-orbit razdvajanje) [20].

4.2.1 Određivanje efektivnih masa nosilaca naelektrisanja

Duž tri pravca visoke simetrije u okolini Γ -tačke: $\Gamma - K$ (ekvivalentno pravcu $\mathbf{k}_x$), $\Gamma - M$ (ekvivalentno pravcu $\mathbf{k}_y$) i $\Gamma - A$ (ekvivalentno pravcu $\mathbf{k}_z$), izračunate su (DFT proračunima) svojstvene energije *Kohn-Sham*-ovog hamiltonijana za elektronska stanja poslednjih dveju valentnih (zonski indeksi $n = 25$ i $n = 26$) i prve provodne zone ($n = 27$).



Slika 4.2: Zonska struktura dobijena DFT proračunima bez (levo) i sa (desno) SOI. Na prikanoj zonskoj strukturi dobijenoj proračunima sa SOI (desno), zone indeksirane neparnim indeksom obeležene su plavim tačkastim linijama, dok su zone parnog indeksa obeležene crvenim isprekidanim linijama.

Te svojstvene energije su računane za međusobno podjednako udaljene k -tačke, duž triju koordinatnih osa recipročne rešetke (počevši od Γ). Za svaku od gorepomenutih zona nacrtana su po tri grafika zavisnosti svojstvene energije *Kohn-Sham*-ovog hamiltonijana, koja odgovara *Kohn-Sham*-ovom svojstvenom stanju $\psi_{n\mathbf{k}}^{KS}$, od $\mathbf{k}^2/2$. Svaki od tri grafika za datu zonu odgovara jednom od pravaca $\mathbf{k}_x$, $\mathbf{k}_y$ i $\mathbf{k}_z$ na kojima leži kristalni impuls $\mathbf{k}$. Koeficijenti pravca pravih fitovanih na tačke sa tih grafika su upravo elementi tenzora inverzne efektivne mase m_{ii}^{-1} , gde i indeksira pravce $\mathbf{k}_x$, $\mathbf{k}_y$ i $\mathbf{k}_z$ u prostoru recipročne rešetke. Na slici 4.4 je prikazan jedan od ovako dobijenih grafika.

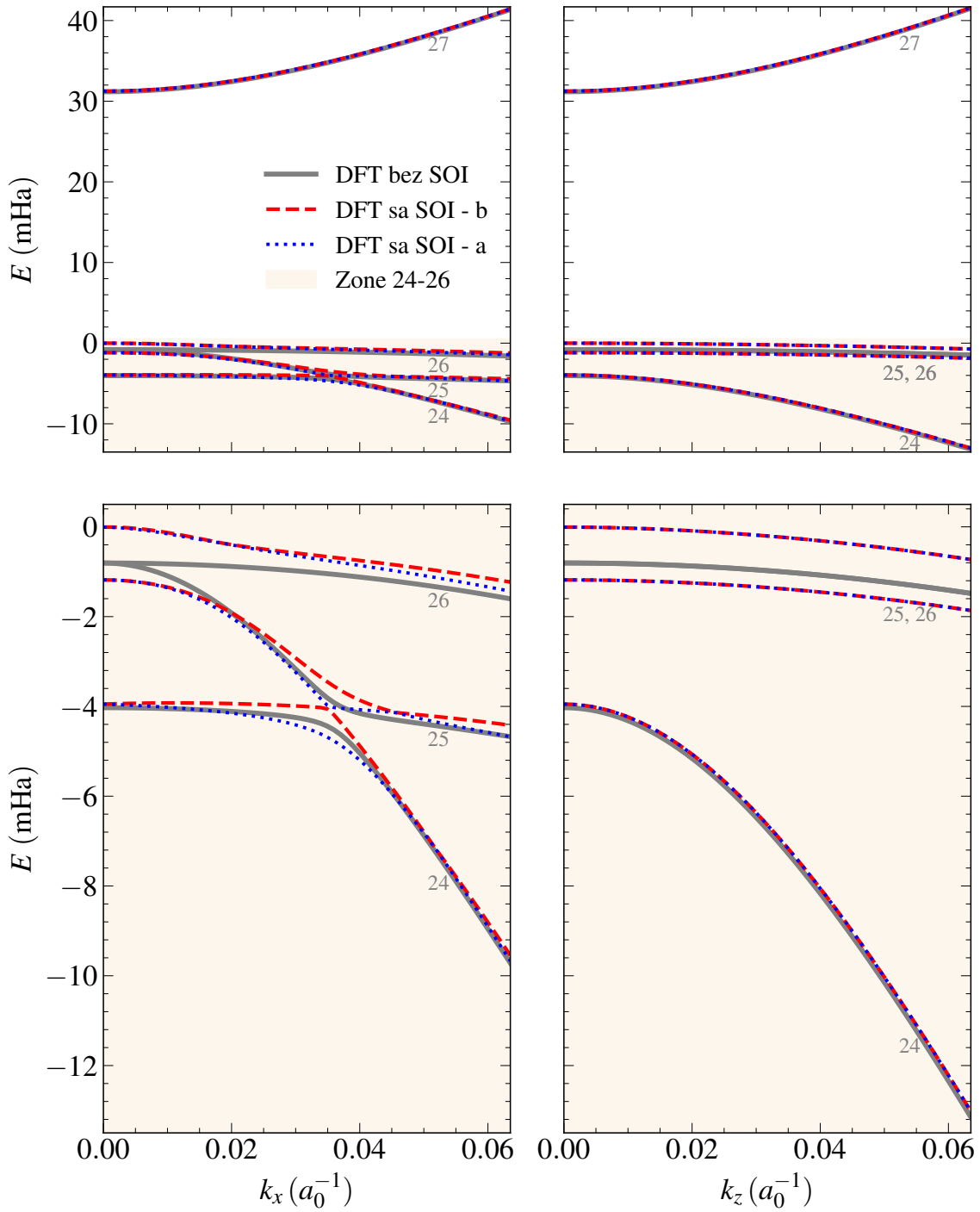
Vandijagonalni elementi tenzora inverzne efektivne mase $(m^{-1})_{ij}$ određeni su na sličan način kao dijagonalni elementi. Nacrtani su grafici zavisnosti svojstvenih energija koje odgovaraju *Kohn-Sham*-ovim stanjima $\psi_{n\mathbf{k}}$, gde kristalni impulsi $\mathbf{k}$ leže na pravcima $\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_j$ gde $i, j \in \{x, y, z\}$, i $i \neq j$, od $k_i^2/2$. Fitovanjem pravih kroz tačke ovih grafika, dobijeni su njihovi koeficijenti pravca c_{ij} . Na osnovu njih, izračunati su vandijagonalni elementi tenzora inverzne efektivne mase korišćenjem izraza:

$$(m^{-1})_{ij} = \frac{c_{ij} - (m^{-1})_{ii} - (m^{-1})_{jj}}{2}. \quad (4.2.1)$$

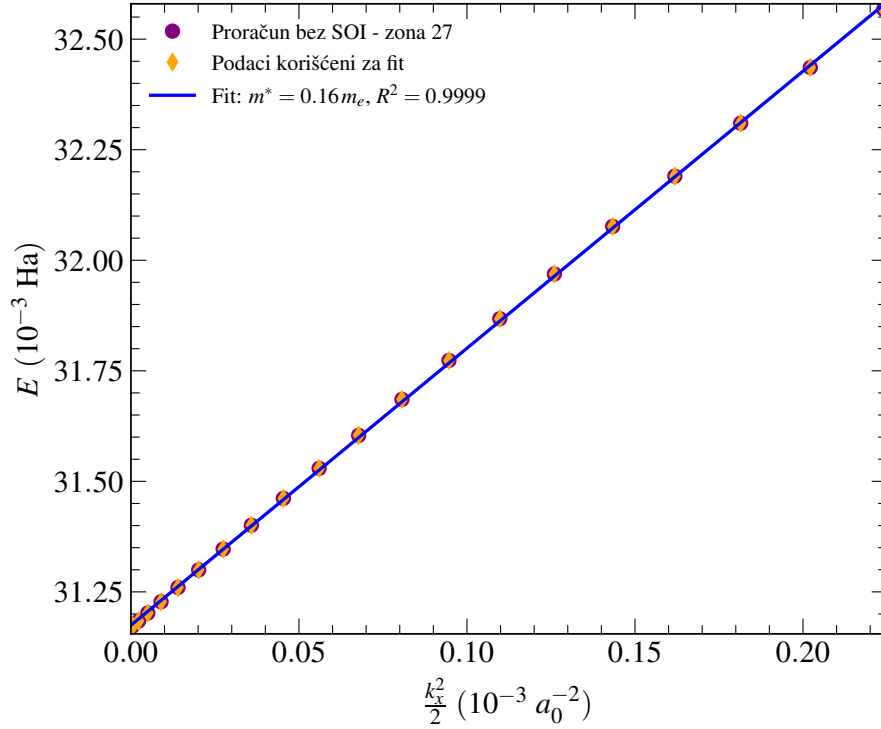
Ista procedura je primenjena i na *Kramers*-ove parove koji odgovaraju poslednjim dvema valentnim i prvoj provodnoj zoni u slučaju proračuna elektronske strukture sa SOI.

Napomenimo da vucitna struktura nema simetriju prostorne inverzije, te u slučaju SOI, striktno govoreći, za zone koje odgovaraju jednom *Kramers*-ovom paru (zonskih indeksa $2n$ i $2n + 1$), važe sledeće relacije:

$$E_{2n}(\mathbf{k}) = E_{2n+1}(-\mathbf{k}). \quad (4.2.2)$$



Slika 4.3: Disperzione relacije za poslednje tri valentne (24, 25 i 26) i prvu provodnu zonu (27), u okolini Γ -tačke, duž pravaca $\Gamma - K$, ekvivalentnom pravcu $\mathbf{k}_x$ (levo) i pravca $\Gamma - A$, ekvivalentnom pravcu $\mathbf{k}_z$ (desno), u slučaju proračuna bez SOI (sive pune linije) i proračuna sa SOI (plave tačkaste linije za njima odgovarajuće zone niže energije i crvene isprekidane linije za njima odgovarajuće zone više energije). Na gornjim graficima prikazane su i poslednje tri (u slučaju SOI - 3 *Kramers*-ova para) valentne i prva provodna zona (u slučaju SOI - 1 *Kramers*-ov par). Na donjim graficima dat je vertikalno uveličani prikaz elektrosnkih disperzionih relacija za poslednje tri (*Kramers*-ova para za SOI) valentne zone, odnosno uveličani prikaz osenčenih delova gornjih grafika.



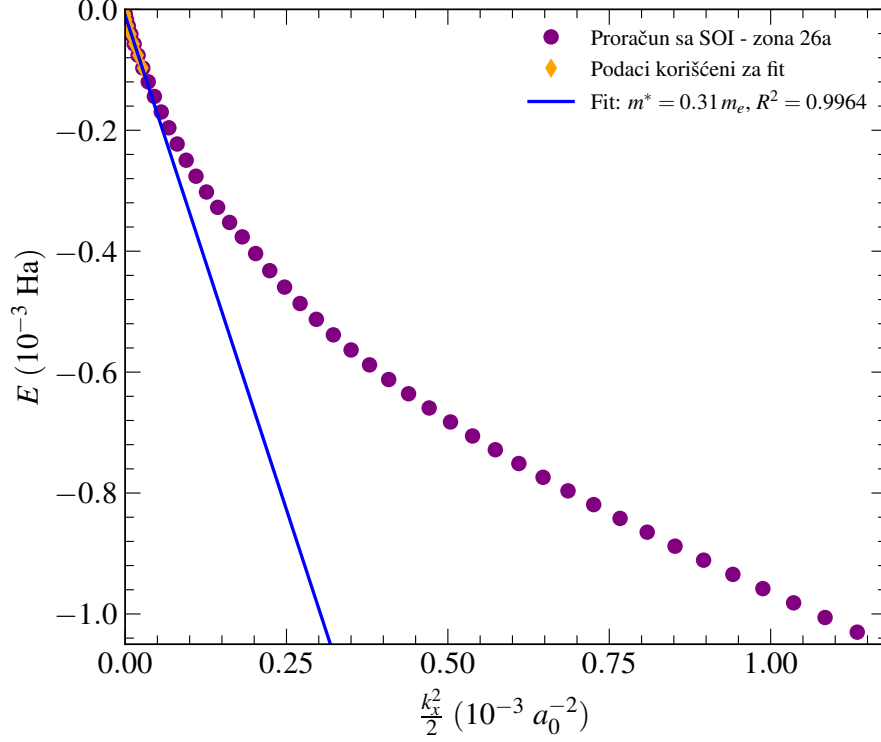
Slika 4.4: Zavisnost (dobijena DFT proračunima bez SOI) svojstvenih energija, *Kohn-Sham*-ovog hamiltonijana, koje odgovaraju stanju $\psi_{n\mathbf{k}}$ zonskog indeksa $n = 27$ (prva provodna zona) i kristalnog impulsa $\mathbf{k}$, od $\mathbf{k}^2/2$. Kristalni impulsi leže na pravcu $\mathbf{k}_x$ (koji je ekvivalentan pravcu $\Gamma - K$). Kroz date tačke fitovana je prava. Efektivna masa elektrona m^* , duž pravca paralelnog x -osi, jednaka je inverzu koeficijenta pravca te prave.

Ove zone ne moraju imati simetriju inverzije k -prostora u okolini Γ -tačke, te se, ukoliko je nemaju, gubi fizički smisao efektivnih masa definisanih kao zakrivljenja disperzione relacije u Γ -tački, kako u slučaju ovakvih zona zakrivljenje nije dobro definisano. Stoga od *Kramers*-ovog para zona indeksa $2n$ i $2n + 1$ konstruišu se novi parovi funkcija kristalnog impulsa (E_{na} i E_{nb}) takvi da važe sledeće relacije:

$$\begin{aligned} \text{Za } E_{2n+1}(\mathbf{k}) \geq E_{2n}(\mathbf{k}) : \quad & \text{Za } E_{2n}(\mathbf{k}) > E_{2n+1}(\mathbf{k}) : \\ \left\{ \begin{array}{l} E_{na}(\mathbf{k}) = E_{2n}(\mathbf{k}) \\ E_{nb}(\mathbf{k}) = E_{2n+1}(\mathbf{k}) \end{array} \right. & \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{na}(\mathbf{k}) = E_{2n+1}(\mathbf{k}) \\ E_{nb}(\mathbf{k}) = E_{2n}(\mathbf{k}) \end{array} \right. \end{aligned}$$

U daljem tekstu ovakve parove funkcija kristalnog impulsa $\mathbf{k}$ ćemo nazivati parovima zona, iako su zapravo striktno govoreći te funkcije konstruisane iz *Kramers*-ovih parova. Ovo svakako ne utiče na postupak određivanja tenzora inverznih efektivnih masa jer se za računanje efektivnih masa nosilaca naelektrisanja uvek mogu izabrati kristalni impulsi takvi da $\mathbf{k} \in \mathbb{R}_{\geq 0}^3$, kao što je u ovom radu i urađeno.

U slučaju poslednja dva valentna para zona, u proračunu sa SOI, primećeno je da su znatno smanjeni opsezi energija u kojima se, na gorepomenuti način, na dobijene tačke mogu fitovati prave, tako da izračunati elementi tenzora inverznih efektivnih masa budu stabilni. Pod stabilnošću se podrazumeva uticaj udaljenosti tačke, koja se nalazi na najvećem rastojanju od Γ -tačke, a koristi se za fitovanje pomenutih pravih, na izračunatu vrednost odgovarajućeg elementa tenzora inverzne efektivne mase. Primer je dat na slici 4.5.



Slika 4.5: Zavisnost (dobijena proračunima sa SOI) svojstvenih energija, *Kohn-Sham*-ovog hamiltonijana, koje odgovaraju stanjima $\psi_{n\mathbf{k}}$ zonskog indeksa $n = 26a$, od $k_x^2/2$. Kristalni impulsi leže na pravcu $\mathbf{k}_x$. Kroz tačke na kojima je očuvana stabilnost koeficijenta pravca (narandžasti deltoidi) fitovana je prava.

Napomenimo još i da su tenzori inverznih efektivnih masa, u slučaju proračuna bez SOI za poslednje dve valentne i prvu provodnu zonu, dijagonalni do na numeričku nepreciznost. Stoga inverzi dijagonalnih elemenata ovih tenzora imaju fizički smisao upravo efektivnih masa nosilaca naelektrisanja u odgovarajućim pravcima. Sa druge strane, u slučaju proračuna sa SOI, kod tenzora inverznih efektivnih masa nekih valentnih zona, javljaju se nenulti vandijagonalni elementi koji odgovaraju mešanju pravca paralelnog primitivnom vektoru rešetke $\mathbf{c}$ sa pravcima normalnim na njega. Određivanjem glavnih osa ovih tenzora, ustanovljeno je da iako je došlo do rotacije glavnih osa u ravni normalnoj na vektor $\mathbf{c}$, jedna od tih dveju osa je ostala u pomenutoj ravni, dok druga zaklapa ugao manji od 5° u odnosu na tu ravan. Slično, treća osa je promenila pravac u odnosu na pravac $\mathbf{c}$ tako da sa njim zaklapa ugao manji od 5° . Određene su i efektivne mase duž glavnih osa (inverzi dijagonalnih elemenata dijagonalizovanog tenzora inverzne efektivne mase) i utvrđeno je da se one razlikuju za manje od 10% u odnosu na inverze odgovarajućih dijagonalnih elemenata tenzora inverznih efektivnih masa.

Za grubu procenu uticaja SOI na efektivne mase nosilaca naelektrisanja, na osnovu prethodno rečenog, ustanovljeno je da je dovoljno za svaku od pomenutih zona, direktno uporediti inverze dijagonalnih elemenata tenzora inverznih efektivnih masa dobijenih na osnovu proračuna bez SOI, sa inverzima njima odgovarajućih dijagonalnih elemenata tenzora inverznih efektivnih masa, dobijenih na osnovu proračuna sa SOI, za njima odgovarajuće parove zona.

Kako se u slučaju proračuna sa i bez SOI dobijeni tenzori efektivnih masa poslednjih dveju valentnih zona (i njima odgovarajućih parova zona u slučaju SOI) međusobno znatno

razlikuju u nekim pravcima (tabela 5.1, dodatak B), a pored toga je i došlo do spin-orbit razdvajanja u Γ -tački kod poslednjih dveju valentnih zona, u sve dalje proračune uključena je SOI (osim za proračune tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti i *Born*-efektivnih naelektrisanja - detalji su dati u 4.4).

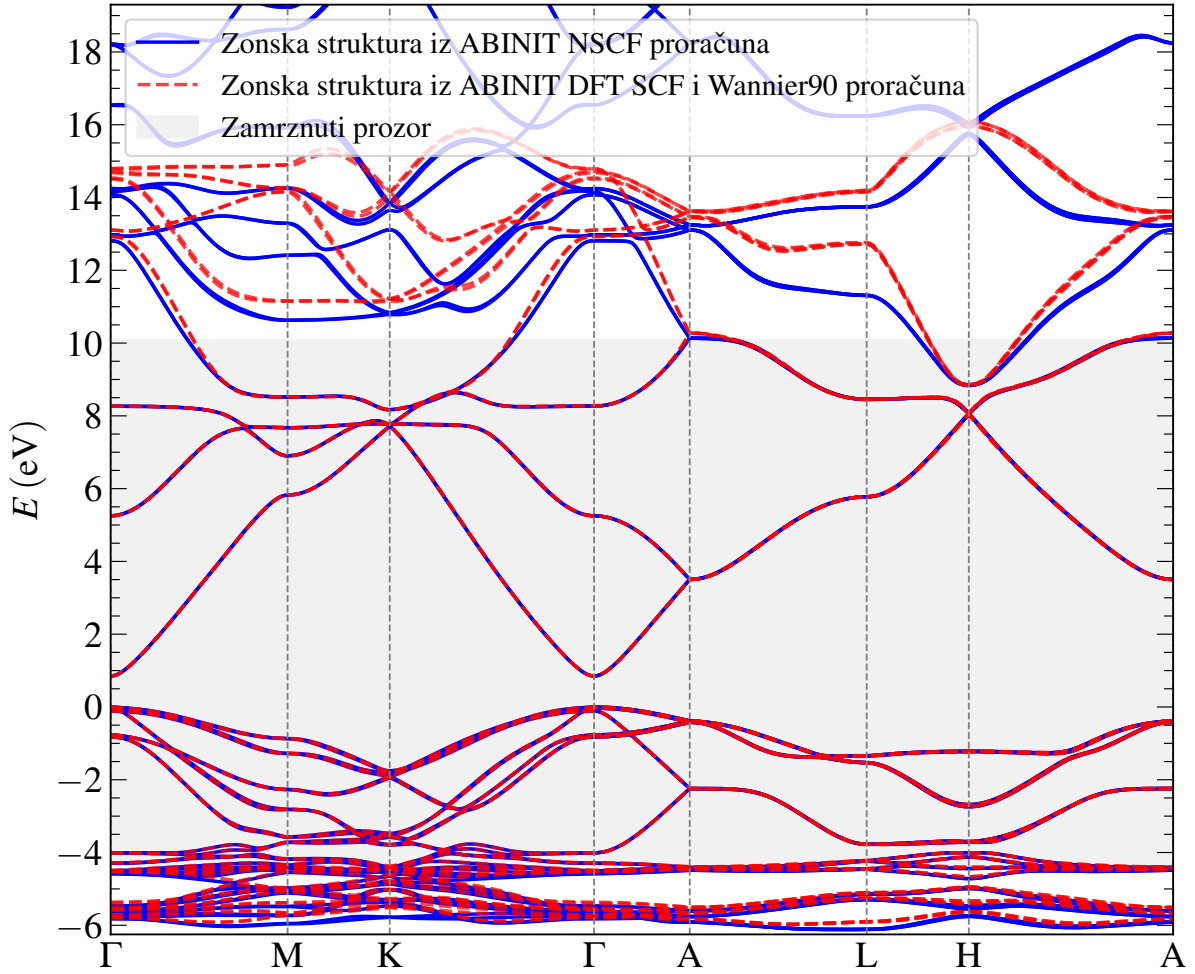
4.3 Konstruisanje maksimalno lokalizovanih *Wannier*-ovih funkcija

Za konstrukciju maksimalno lokalizovanih *Wannier*-ovih funkcija (MLWF) korišćen je softver WANNIER90 [35] uvezen kao biblioteka u ABINIT softver. Korišćena su 24 *Kramers*-ova para zona dobijena DFT proračunima sa SOI za konstrukciju MLWF-ova, od čega je 16 parova poslednjih valentnih i 8 parova prvih provodnih zona. Za raspletanje upletenih zona korišćena je standardna procedura raspletanja [36]. Za takozvani „zamrznuti energetski prozor” [35], odnosno opseg energija *Kohn-Sham*-ovih stanja u kojem se za konstruisanje potprostora MLWF-ova uključuju nepromenjena *Kohn-Sham*-ova stanja, izabran je prozor energija prikazan na slici 4.6. Ovaj prozor je izabran tako da se deo zonske strukture koji obuhvata poslednja tri para valentnih i prvi par provodnih zona, izračunat na osnovu MLWF-ova i dobijene unitarne matrice mešanja izračunatih *Bloch*-ovih funkcija, što bolje podudara sa odgovarajućim delom zonske strukture dobijene čistim DFT samousaglašenim i nesamousaglašenim proračunima.

4.4 Proračun tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti i *Born*-efektivnih naelektrisanja

Za proračun tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti $\hat{\epsilon}_{\infty}$ i *Born*-efektivnih naelektrisanja $\hat{Z}^*(\text{Zn})$ i $\hat{Z}^*(\text{O})$ korišćen je softver ABINIT [37][38][39]. Ovi proračuni se sastoje iz DFT proračuna elektronske strukture i DFPT proračuna teorije linearnog odgovora. Za dobijanje iskonvergiranih vrednosti elemenata tenzora $\hat{\epsilon}_{\infty}$, $\hat{Z}^*(\text{Zn})$ i $\hat{Z}^*(\text{O})$, često je u praksi potrebno izvršiti DFT proračune na finijoj (gušćoj) k -mreži, od k -mreže korišćene za DFT proračune u kojima su iskonvergirale *Kohn-Sham*-ove energije [6]. Sa povećavanjem broja k -tačaka u kojima se za DFT proračune uzorkuje prva *Brillouin*-ova zona, raste i procesorsko vreme potrebno za ove proračune (slika D.1). Procesorsko vreme potrebno za DFT proračun elektronske strukture za određeni broj zona u proračunu bez SOI je višestruko manje od vremena potrebnog za proračune sa SOI njima odgovarajućih *Kramers*-ovih parova zona.

Kako bi se uštedeli procesorski i vremenski resursi, pre nego što su izvršeni testovi konvergencije, izvršena je provera uticaja SOI na (neiskonvergirane) vrednosti gorepomenutih tenzora. Na osnovu rezultata DFT proračuna elektronske strukture sa i bez SOI, u kojima se IBZ uzorkuje na gruboj mreži k -tačaka ($6 \times 6 \times 4$), izvršeni su DFPT proračuni traženih tenzorskih veličina. Poređenjem ovih tenzora dobijenih proračunima sa SOI sa njima odgovarajućim tenzorima dobijenih proračunima bez SOI, ustanovljeno je da je uticaj SOI na ove tenzorske veličine dovoljno mali (tabela D.1), te se za dalje proračune mogu koristiti pomenute veličine dobijene DFT i DFPT proračunima bez SOI. Potom su urađeni testovi konvergencije ovih veličina (slika A.3, slika A.4, slika A.5) i za njihove vrednosti, korišćene u daljim proračunima, uzete su vrednosti dobijene na osnovu DFT proračuna za koji je korišćena *Monkhorst-Pack* $18 \times 18 \times 12$ mreža k -tačaka centrirana u Γ -tački.



Slika 4.6: Zonska struktura ZnO, dobijena DFT proračunima sa spin-orbit interakcijom (pune plave linije), kao i zonska struktura dobijena na osnovu izračunatih MLWF-ova i unitarne matrice mešanja *Bloch*-ovih funkcija (isprekidane crvene linije). Osenčeni deo grafika predstavlja takozvani „zamrznuti energetski prozor” [35].

4.5 Proračun fononske disperzije i konstanti elektron(šupljina)-fonon interakcije

Za proračun fononskih disperzija (DFPT) na gruboj mreži fononskih talasnih vektora $\mathbf{q}$, odnosno q -mreži (*Monkhorst-Pack* $6 \times 6 \times 4$, centrirana u Γ -tački) korišćen je softver ABINIT [37][38], kao i rezultati proračuna elektronske strukture (DFT - ABINIT) za koji nije korišćena simetrija IBZ. Proverena je konvergencija fononskih disperzija za neke q -tačke visoke simetrije IBZ (tabele A.1, A.2, A.3).

Rezultati prethodno opisanih proračuna iskorišćeni su za interpolaciju fononskih disperzija koje odgovaraju proizvoljnim talasnim vektorima $\mathbf{q}$ IBZ, uračunavajući i neanalitičnost dinamičke matrice u okolini Γ -tačke. Naime, dobijeni rezultati fononskih disperzija sa grube q -mreže, interpolirani su korišćenjem programskog koda, razvijenog i prilagođenog od strane dr Nenada Vukmirovića, iz grupe kodova dostupne na sajtu *Zenodo* [40]. Za pravilnu interpolaciju korišćeni su i prethodno izračunati tenzori visokofrekventne dielektrične propustljivosti i *Born*-efektivnih naelektrisanja. Fononske disperzije nacrtane su duž iste putanje visokih simetrija IBZ duž koje je crtana i elektronska zonska struktura.

Rezultati ovih proračuna upoređeni su sa eksperimentalnim vrednostima (slika 5.1).

Za računanje konstanti elektron(šupljina)-fonon interakcije upotrebljen je programski kod iz iste grupe kodova [40], a korišćeni su rezultati istih proračuna kao i za računanje fononskih disperzija za proizvoljne fononske talasne vektore $\mathbf{q}$. Korišćene su i izračunate unitarne matrice mešanja *Bloch*-ovih funkcija (ABINIT i WANNIER90). Procedura za računanje konstanti elektron(šupljina)-fonon interakcije, implementirana u ovaj kod, zasnovana je na *Wannier-Fourier* interpolaciji, pri čemu je uzeta u obzir dugodometna *Fröhlich*-ova interakcija [41][42]. Na osnovu ovih proračuna, nacrtani su grafici zavisnosti modula konstanti elektron-fonon interakcije između elektrona prve provodne zone kristalnog impulsa $\mathbf{k} = 0$ i elektrona iste zone kristalnog impulsa $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, od talasnih vektora fonona $\mathbf{q}$ grane ν koji je posrednik ove interakcije. Za ovaj grafički prikaz modula konstanti elektron-fonon interakcije izabrani su talasni vektori fonona $\mathbf{q}$, koji leže na istoj putanji visokih simetrija IBZ za koje su crtane elektronska zonska struktura i fononska disperzija (slika 5.2, slika 5.3).

4.6 Proračun vremena relaksacije kristalnih impulsa nosilaca naelektrisanja

Proračuni vremena relaksacije kristalnih impulsa nosilaca naelektrisanja izvršeni su korišćenjem programskog koda iz ranije pomenute grupe kodova [40]. Metod, koji ne koristi unapred definisane k - i q -mreže, korišćen za ove proračune, ustanovljen je u radu [4]. Proračuni vremena relaksacije kristalnih impulsa su izvršeni za šupljine u poslednja tri *Kramers*-ova para valentnih zona i elektrone u prvom *Kramers*-ovom paru provodnih zona. Uračunata je i dugodometna *Fröhlich*-ova interakcija. Ovim proračunima obuhvaćena je relaksacija kristalnih impulsa nosilaca naelektrisanja posredstvom fonona svih 12 fononskih grana. Za elektrone navedenih zona kojima odgovaraju izračunata elektronska stanja $\psi_{n\mathbf{k}}$ energije $\epsilon_{n\mathbf{k}}$, izračunate su zavisnosti vremena relaksacije $\tau_{n\mathbf{k}}(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{0}})$, gde je m indeks prve provodne zone, a $\epsilon_{m\mathbf{0}}$ vrednost minimuma njene energije. Za šupljine su izračunate zavisnosti vremena relaksacije $\tau_{n\mathbf{k}}(\epsilon_{m'\mathbf{0}} - \epsilon_{n\mathbf{k}})$, gde je m' indeks poslednje valentne zone, a $\epsilon_{m'\mathbf{0}}$ vrednost maksimuma njene energije. Ovi proračuni su izvršeni sa zadatim uslovom da se elektroni prvog *Kramers*-ovog para provodnih zona, mogu rasejavati u elektronska stanja istog para zona, dok je za šupljine poslednjih triju *Kramers*-ovih parova valentnih zona dopušteno rasejavanje u stanja tri para istih zona.

U korišćenom metodu iz pomenute reference, traže se nule funkcije g date izrazom 2.7.5 kako bi se našlo srednje vreme relaksacije nosioca naelektrisanja kristalnog impulsa $\mathbf{k}$ iz zone n prilikom rasejavanja u stanja kristalnog impulsa $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ iz zone m , za N_Ω nasumično izabranih pravaca (q_θ, q_φ) pri čemu su $(q_r, q_\theta, q_\varphi)$ sferne koordinate vektora $\mathbf{q}$. Za broj pomenutih pravaca, u ovom radu, korišćena je vrednost $N_\Omega = 100$. Rešenja jednačine $g(q_r(q_\varphi, q_\theta)) = 0$ numerički se traže na intervalu $q_r \in [q_{min}, q_{max}]$, gde je q_{max} rastojanje od Γ -tačke do ivice IBZ za dati pravac (q_θ, q_φ) , a uzeto je $q_{min} = 10^{-4} a_0^{-1}$. Uzeto je $N_1 = 20$ zatvorenih podintervala intervala $[q_{min}, q_{max}]$ (susedni intervali imaju zajedničku granicu) duž pravca (q_θ, q_φ) na čijim se granicama primarno proverava znak funkcije g . Granice ovih intervala čine geometrijsku progresiju, te je najveća gustina intervala u neposrednoj blizini Γ -tačke. U intervalima kod kojih se znak funkcije g razlikuje u granicama, traže se nule te funkcije metodom polovljenja intervala u $N_2 = 10$ iteracija. U tačkama IBZ u kojima su nađene nule pomenute funkcije, računaju se konstante elektron(šupljina)-fonon interakcije na način koji je opisan u prethodnom pododeljku.

Za crtanje grafika zavisnosti $\tau_{n\mathbf{k}}(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \epsilon_{m\mathbf{k}'=0})$ za elektrone i $\tau_{n\mathbf{k}}(\epsilon_{m'\mathbf{k}'=0} - \epsilon_{n\mathbf{k}})$ za šuplj-

ne, birani su kristalni impulsi $\mathbf{k}$ koji leže na pravcima $\mathbf{k}_x$, $\mathbf{k}_y$ i $\mathbf{k}_z$, odnosno redom $\Gamma - K$, $\Gamma - M$ i $\Gamma - A$. Kristalni impulsi birani su duž ovih pravaca tako da su relativni položaji svake dve susedne k -tačke konstantni. Temperature za koje su urađeni ovi proračuni vremena relaksacije su u opsegu 100 K - 500 K sa temperaturnim korakom od 50 K.

4.7 Proračun zavisnosti pokretljivosti nosilaca naelektrisanja od temperature

Proračuni zavisnosti pokretljivosti nosilaca naelektrisanja od temperature, svode se na prethodno opisani postupak računanja vremena relaksacije kristalnog impulsa nosioca naelektrisanja uz primenu formule 2.7.1. Za crtanje grafika zavisnosti vremena relaksacije od energije nosioca naelektrisanja, kristalni impulsi $\mathbf{k}$, izabrani su na ranije opisani način, čime je unapred određeno za koja elektronska stanja $\psi_{n\mathbf{k}}$ se rade ovi proračuni. U slučaju proračuna pokretljivosti, sa druge strane, kristalni impulsi $\mathbf{k}$, kao i zone n iz grupe zona unutar kojih je postavljen uslov da se stanja iz te grupe zona mogu rasejavati u stanja iste grupe zona, biraju se nasumično, *Monte-Carlo* metodom, pri čemu se odabir k -tačaka optimizuje za raspodelu popunjenosti elektronskih stanja za neku temperaturu T_{ref} . Ovakvih stanja, odnosno $(\mathbf{k}, n)$ parova, izabrano je po $N_k = 100$, za pojedinačne proračune pokretljivosti valentnih, kao i provodnih zona. Za svaku od grupa zona pojedinačni proračuni su ponovljeni 10 puta za različite klice (eng. *seed*) za generisanje nasumičnih brojeva (slike C.1 i C.2). Na osnovu rezultata proračuna pokretljivosti za $T_{ref} = 500$ K ($\tau_{n\mathbf{k}}, \gamma_{nm}^\nu(\mathbf{k}, \mathbf{q})$), gde je uzorkovanje elektronskih stanja elektrona koji se rasejavaju optimizovano za baš ovu temperaturu, izračunati su tenzori pokretljivosti za temperature u opsegu od 100 K - 500 K sa temperaturnim korakom od 50 K. Nađene su srednje vrednosti ovih proračuna za svaku od tih temperatura kao i njihove standardne devijacije. Nacrtani su grafici zavisnosti dijagonalnih elemenata tenzora pokretljivosti od temperature (slike 5.10 i 5.11). Takođe je za svaku od dveju grupa zona izvršen po jedan proračun za $N_k = 1000$. Rezultati tih proračuna su upoređeni sa odgovarajućim rezultatima dobijenih prethodno opisanim serijama od 10 proračuna, kako bi se dodatno potvrdila konvergencija ovih proračuna (slike C.3 i C.4).

5 Rezultati i diskusija

U ovom odeljku biće prikazani neki od najbitnijih rezultata dobijenih svim izvršenim proračunima u ovom radu, od kojih će mnogi biti upoređeni sa eksperimentalnim vrednostima. Najbitniji rezultati sastoje se iz izračunatih fononskih disperzija, konstanti elektron-fonon interakcije, kao i vremena relaksacije kristalnih impulsa i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja u proučavanom materijalu - ZnO. Ovi rezultati biće analizirani u kontekstu korišćenih modela i aproksimacija u proračunima, drugih teorijskih rezultata za polarne poluprovodničke kristale, kao i pouzdanih eksperimentalnih podataka u slučajevima kada oni postoje.

5.1 DFT i DFPT proračuni

U tabeli 5.1 nalaze se efektivne mase šupljina u poslednje 2 valentne zone (25 i 26) i elektrona u prvoj provodnoj zoni (27) izračunate na osnovu DFT proračuna u kojima je zanemarena spin-orbit interakcija (SOI). Izračunati vandijagonalni elementi tenzora inverznih efektivnih masa su bar 3 reda veličina manji od njima odgovarajućih dijagonalnih elemenata, odnosno praktično su jednaki nuli (tabela B.1). Dakle izračunati tenzori inverznih efektivnih masa nosilaca naelektrisanja u ove tri zone su skoro dijagonalni (u slučaju proračuna bez SOI), pa su efektivne mase duž koordinatnih osa inverzi odgovarajućih dijagonalnih elemenata tenzora inverznih efektivnih masa. Takođe, za izračunate efektivne mase u dva ortogonalna pravca na pravac $\mathbf{c}$, dobijene su iste vrednosti. Dakle, u ravni normalnoj na pravac $\mathbf{c}$, efektivne mase nosilaca naelektrisanja su izotropne.

U tabeli 5.1 su takođe dati i inverzi dijagonalnih elemenata tenzora efektivnih masa izračunatih na osnovu DFT proračuna sa SOI za odgovarajuće parove zona (25a, 25b, 26a, 26b, 27a, 27b). Potrebno je naglasiti da tenzori inverznih efektivnih masa u proračunima sa SOI zona 25a, 25b i 26a nisu dijagonalni (tabela B.1), te inverzi dijagonalnih elemenata ovih tenzora ne predstavljaju efektivne mase u odgovarajućim pravcima. Međutim, dijagonalizacijom ovih tenzora se može proveriti da njihove dve glavne ose skoro ostaju u ravni normalnoj na pravac $\mathbf{c}$ (odstupanje je manje od 5°), iako su zarotirane u toj ravni za ugao od oko 45° . Takođe se može lako proveriti da se inverzi svojstvenih vrednosti ovih tenzora ne razlikuju za više od 10% od inverza njima odgovarajućih dijagonalnih elemenata. Dakle, u poslednje dve valentne zone, SOI „razbija” parabolične zone na elipsoidne anizotropne zone.

Kod zona 25 i 26, u ravni normalnoj na pravac $\mathbf{c}$, razlike između efektivnih masa dobijenih proračunima bez i sa SOI su izuzetno velike. Takođe, u proračunima bez SOI, poslednje dve valentne zone imaju istu energiju u Γ -tački, dok je u slučaju proračuna sa SOI ova degeneracija razbijena, odnosno došlo je do takozvanog spin-orbit razdvajanja (slika 4.3). Zbog svega ovoga je procenjeno da SOI može bitno uticati na pokretljivost nosilaca naelektrisanja, te su za sve proračune, koje je bilo potrebno izvršiti kako bi se konačno izračunala pokretljivost, korišćeni rezultati DFT proračuna sa SOI (osim za računanje tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti i *Born*-efektivnih naelektrisanja). Na osnovu podataka u tabeli 5.1 vidi se da je prva provodna zona izotropna, kao i da je uticaj SOI na ovu zonu zanemarljivo mali.

U tabeli 5.2 date su neke od fizičkih veličina dobijenih u ovom radu na osnovu DFT i DFPT proračuna za vurcitni ZnO kao i odgovarajući eksperimentalni podaci [28]. U ovoj tabeli nalaze se podaci o energetske procenama između prvog para provodnih zona (27) i poslednja tri para valentnih zona (redom 26, 25 i 24) dobijeni na osnovu DFT prora-

Tabela 5.1: Poređenje teorijski izračunatih (DFT) i eksperimentalnih vrednosti [28] sledećih fizičkih veličina koje opisuju vurtitni ZnO: energetski procep E_g između provodne zone i poslednje tri valentne zone (26, 25 i 24), efektivne mase provodnog elektrona m_e^*/m_0 , komponente tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti normalne na primitivan vektor rešetke $\mathbf{c}$ ($\varepsilon_\infty^\perp$) i paralelne sa njim ($\varepsilon_\infty^\parallel$). Date teorijske komponente tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti dobijene su DFT i DFPT proračunima bez SOI.

Zona (n)	Pravac	Bez SOI	Sa SOI - a	Sa SOI - b
25 (v)	$\perp$	0,18	0,27	0,30
	$\parallel$	3,0	3,0	3,0
26 (v)	$\perp$	2,5	0,31	0,41
	$\parallel$	3,0	2,4	2,4
27 (p)	$\perp \parallel$	0,16	0,16	0,16

čuna sa SOI, efektivnoj masi provodnog elektrona m_e^*/m_0 takođe iz proračuna sa SOI, kao i komponentama tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti $\hat{\varepsilon}_\infty$ u pravcima ortogonalnim na primitivan vektor rešetke $\mathbf{c}$ ($\varepsilon_\infty^\perp$), kao i u pravcima paralelnim sa njim ($\varepsilon_\infty^\parallel$) dobijeni na osnovu DFT i DFPT proračuna bez SOI. Dijagonalni elementi ovog tenzora jednaki su nuli. Na osnovu prikazanih podataka, očigledno je da je u ovom radu izračunati energetski procep, znatno potcenjen u odnosu na eksperimentalne vrednosti. Ovaj problem se inače javlja u DFT proračunima sa LDA ili GGA aproksimacijama izmensko-korelacionog potencijala, a za posledicu ima to da je efektivna masa elektrona u prvoj provodnoj zoni takođe potcenjena. U praksi se pokazalo da korišćenje hibridnog *Heyd-Scuseria-Ernzerhof* (HSE06) izmensko-korelacionog funkcionala [43] u proračunima elektronske strukture, daje znatno bolje energetske procepe i efektivne mase nosilaca naelektrisanja [44][3].

Tabela 5.2: Poređenje teorijski izračunatih (DFT) i eksperimentalnih vrednosti [28] sledećih fizičkih veličina koje opisuju wurcitni ZnO: energetski procep E_g između provodne zone i poslednje tri valentne zone (26, 25 i 24), efektivne mase provodnog elektrona m_e^*/m_0 , komponente tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti normalne na primitivan vektor rešetke $\mathbf{c}$ ($\varepsilon_\infty^\perp$) i paralelne sa njim ($\varepsilon_\infty^\parallel$).

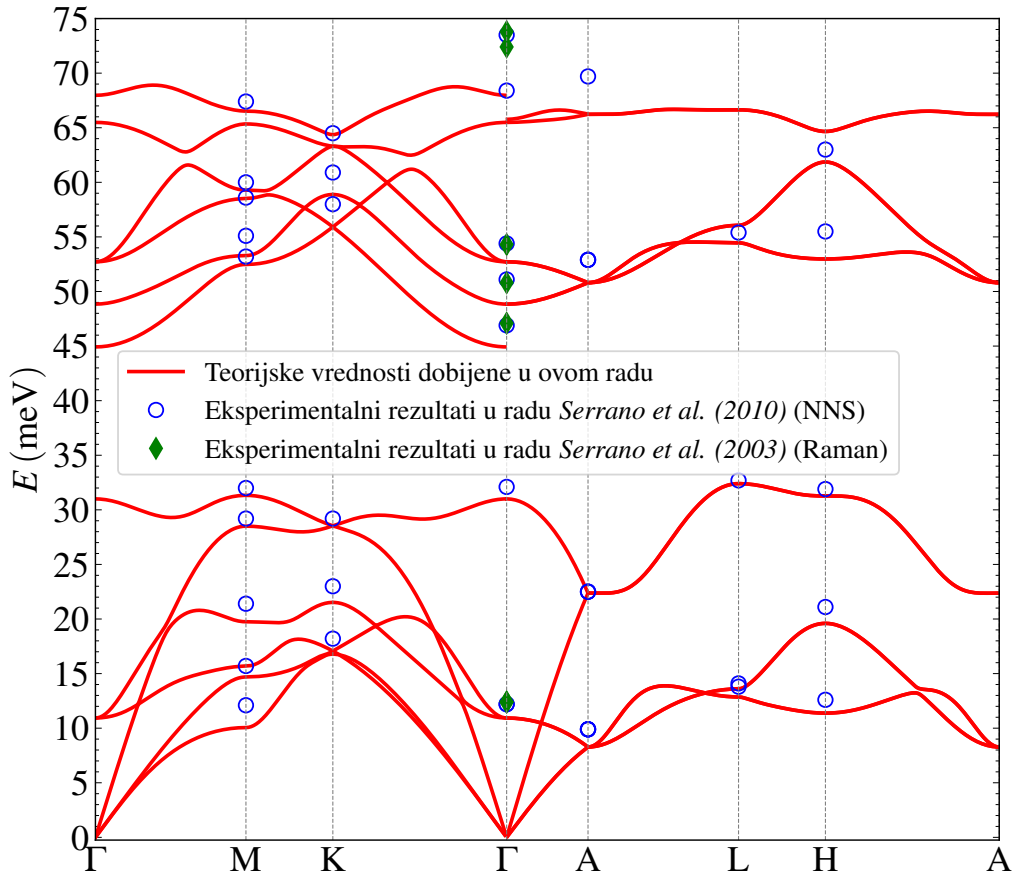
Veličina	Teorijski (ovaj rad)	Eksperiment
E_g (eV)	0,850 0,882 0,976	3,441 3,443 3,482
m_e^*/m_0	0,16	0,28
$\varepsilon_\infty^\perp$	4,97	3,70
$\varepsilon_\infty^\parallel$	5,00	3,75

U ovom radu je ustanovljeno da je uticaj SOI na tenzore relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti i *Born*-efektivnih naelektrisanja u ZnO zanemarljivo mali. Relativna razlika ovih veličina u proračunima sa i bez SOI je manja od 1% na $6 \times 6 \times 4$ *Monkhorst-pack* k -mreži (tabela D.1). Stoga su u daljim proračunima korišćeni rezulta-

ti proračuna ovih veličina, dobijeni proračunima bez SOI, kako uključivanje SOI u ove proračune znatno povećava zahtevnost proračuna, dok praktično da ne doprinosi tačnosti dobijenih rezultata. Ovi tenzori su dijagonalni i izotropni u ravni normalnoj na pravac $\mathbf{c}$.

Očigledno je da su komponente tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti koje odgovaraju ravni normalnoj na pravac $\mathbf{c}$, $\varepsilon_{\infty}^{\perp}$, kao i samom tom pravcu, $\varepsilon_{\infty}^{\parallel}$, izračunate u ovom radu, precenjene u odnosu na eksperimentalne vrednosti. Ova veličina je veoma osetljiva na aproksimaciju izmensko-korelacionog funkcionala korišćenu u proračunima [3].

Na slici 5.1 prikazana je teorijska fononska disperzija duž nekih pravaca visoke simetrije dobijena na osnovu DFT i DFPT proračuna sa SOI, kao i eksperimentalni rezultati u tačkama visoke simetrije [45][46].



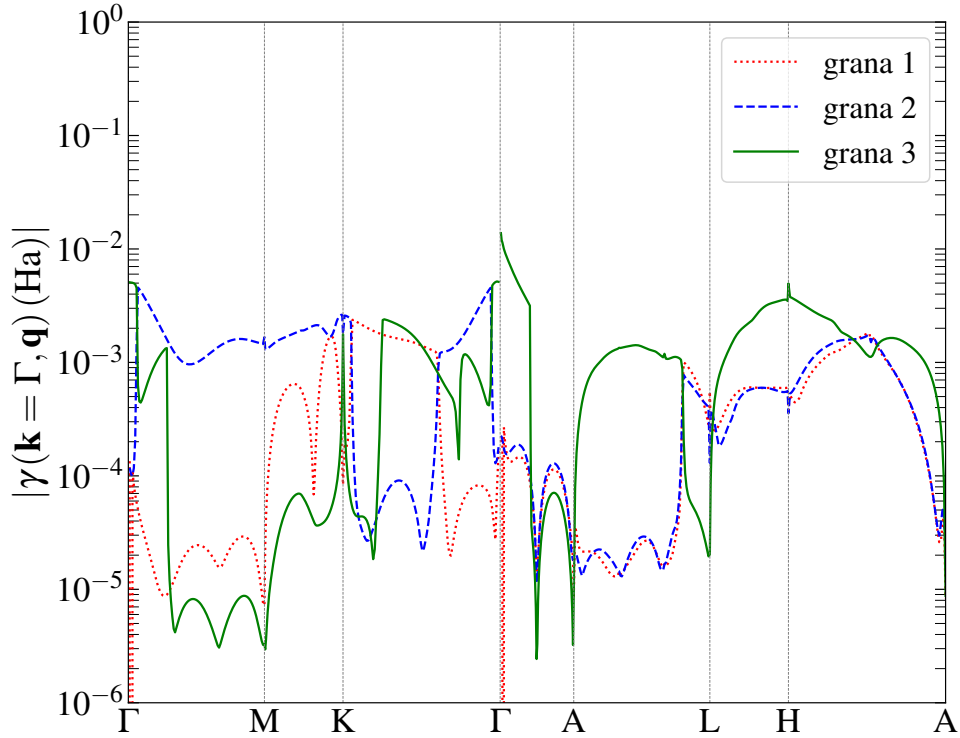
Slika 5.1: Teorijske fononske disperzije izračunate u ovom radu (crvene linije), kao i eksperimentalni rezultati u tačkama visoke simetrije dobijeni neelastičnom neutronsom spektroskopijom (NNS) [45] (plavi krugovi), kao i Ramanovom spektroskopijom [46] (zeleni deltoidi).

Za interpolaciju fononske disperzije sa retke q -mreže korišćeni su u ovom radu izračunati tenzori relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti i *Born*-efektivnih naelektrisanja, kako bi se na pravilan način tretirala neanalitičnost dinamičke matrice u okolini tačke $\mathbf{q} = \mathbf{0}$. Neanalitički deo dinamičke matrice, obrnuto je proporcionalan relativnoj visokofrekventnoj dielektričnoj propustljivosti kristala [6], pa je u proračunima u ovom radu potcenjen. Uprkos ovome, fononske disperzije izračunate u ovom radu se

prilično dobro poklapaju sa eksperimentalno izmerenim vrednostima.

5.2 Konstante elektron-fonon interakcije

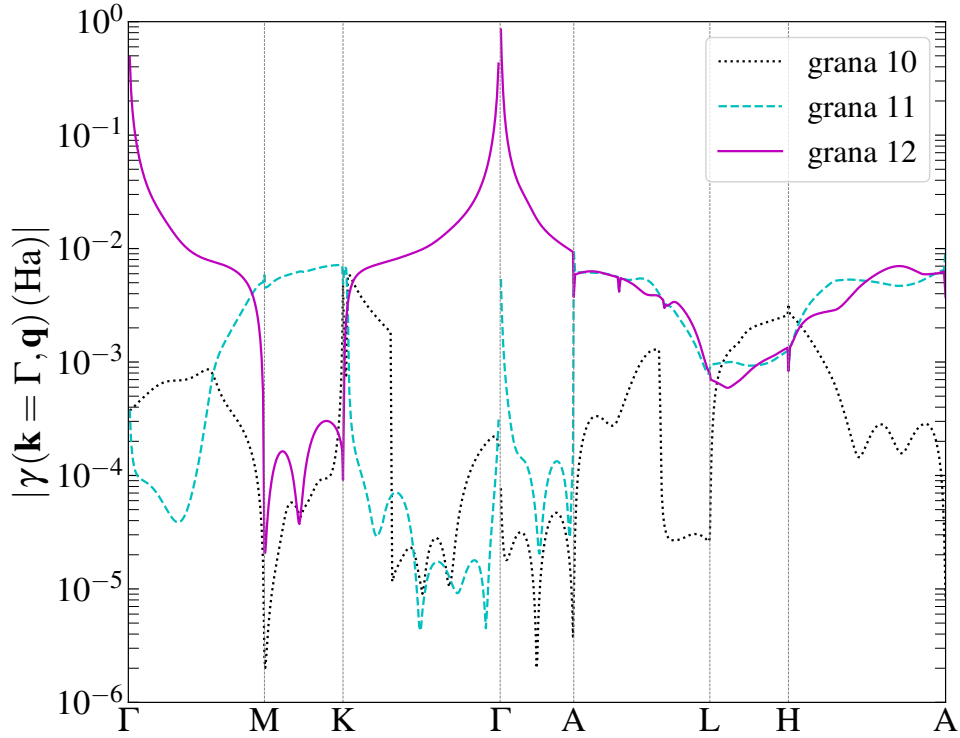
Na slici 5.2 prikazani su izračunati moduli konstanti elektron-fonon interakcije između elektrona iz prve provodne zone kristalnog impulsa $\mathbf{k} = 0$ i elektrona iz iste zone kristalnog impulsa $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ posredstvom fonona akustičkih grana ν (grane 1, 2 i 3), u zavisnosti od talasnih vektora $\mathbf{q}$ fonona tih grana. Talasni vektori fonona koji posreduju u ovoj interakciji izabrani su tako da leže na putanji koja spaja neke pravce visoke simetrije IBZ.



Slika 5.2: Teorijski izračunati moduli konstanti elektron-fonon interakcije između elektrona prve provodne zone u Γ -tački i elektrona iste zone kristalnog impulsa $\mathbf{q}$, posredstvom fononona akustičkih grana, talasnog vektora $\mathbf{q}$, duž nekih pravaca visoke simetrije IBZ.

Na slici 5.3 prikazani su izračunati moduli konstanti elektron-fonon interakcije između elektrona iz prve provodne zone kristalnog impulsa $\mathbf{k} = 0$ i elektrona iz iste zone kristalnog impulsa $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ posredstvom fonona optičkih grana ν najviših energija (grane 10, 11 i 12), u zavisnosti od talasnih vektora $\mathbf{q}$ fonona tih grana. Talasni vektori fonona koji posreduju u ovoj interakciji su izabrani tako da leže na putanji koja spaja neke pravce visoke simetrije IBZ. Moduli konstanti elektron-fonon interakcije dati su na logaritamskoj skali (y -osa grafika).

Prikazani grafici zavisnosti modula konstanti elektron-fonon interakcije za rasejanje elektrona u Γ -tački na fononima talasnih vektora $\mathbf{q}$ iz akustičkih, kao i tri optičke grane najviših energija, oslikava generalno trend ove veličine za rasejavanje elektrona kristalnih impulsa $\mathbf{k} \approx 0$ na tim fononima. Jasno se vidi da je rasejanje ovih elektrona na fononima koji pripadaju 12. fononskoj grani kristalnog impulsa $\mathbf{q} \approx 0$, dominantan kanal rasejavanja elektrona. Naravno ovaj kanal rasejavanja, kada je u pitanju emisija, otvara se za



Slika 5.3: Teorijski izračunati moduli konstanti elektron-fonon interakcije između elektrona prve provodne zone u Γ -tački i elektrona iste zone kristalnog impulsa $\mathbf{q}$, posredstvom fononona, triju optičkih grana najviše energije, talasnog vektora $\mathbf{q}$, duž nekih pravaca visoke simetrije IBZ.

elektrone čija je energija veća od energije minimuma provodne zone za energiju LO fonona talasnog vektora $\mathbf{q} \approx \mathbf{0}$, 12. fononske grane. Na slici 5.3 jasno se vidi da je moduo konstante elektron-fonon interakcije za rasejanje elektrona na LO fononima 12. optičke grane izuzetno brzo varirajuća funkcija talasnog vektora tih fonona baš u blizini centra IBZ gde je moduo ovih konstanti najveći.

Nisu prikazani moduli konstanti elektron-fonon interakcije posredstvom fonona prvih 6 optičkih grana, kako su oni dosta manji u odnosu na konstante za poslednje 3 optičke grane. Iz prikazanih rezultata vidi se da je moduo konstanti elektron-fonon interakcije prilikom rasejanja elektrona na akustičkim fononima mnogo manji nego na optičkim fononima 12. grane.

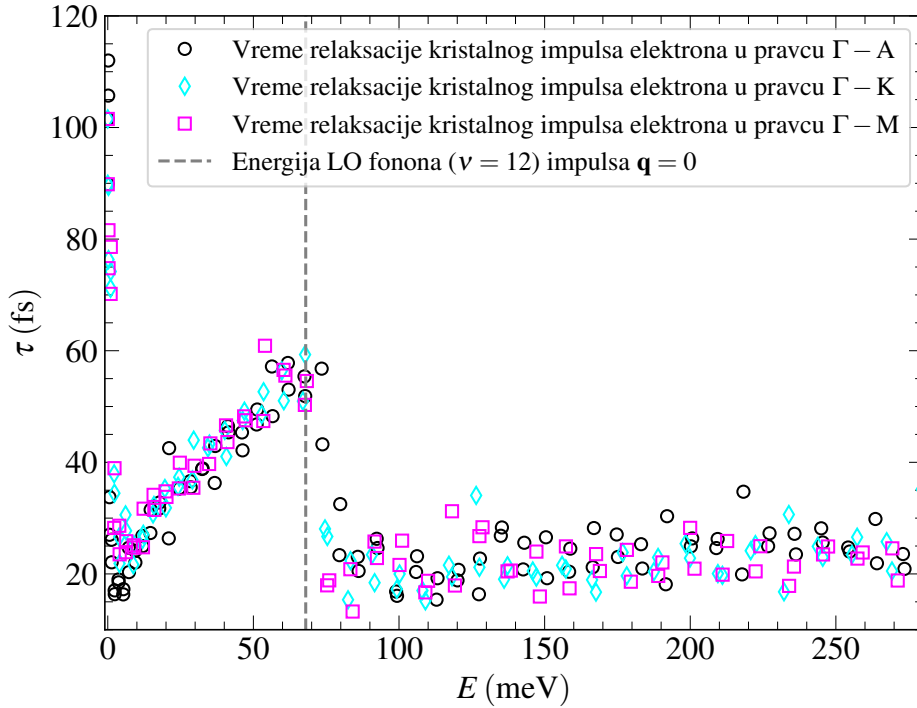
Poređenjem modula konstanti elektron-fonon interakcije za rasejanje provodnog elektrona na LO fononu 12. grane, izračunatih u ovom radu za vurcitni ZnO, sa onim dobijenim u radu [3] za ZnSe, ZnTe, CdSe i CdTe, koji su takođe II-VI poluprovodnici, dolazi se do zaključka da je u vurcitnom ZnO, taj moduo, znatno sporije opadajuća funkcija intenziteta talasnog vektora fonona na kome se provodni elektron rasejava. Drugim rečima, u vurcitnom ZnO veća je verovatnoća da dođe do rasejanja provodnog elektrona na LO fononu 12. grane većih talasnih vektora nego što je to slučaj za gorepomenute poluprovodničke kristale. Na osnovu ovog opažanja, očekuje se da će vremena relaksacije kristalnih impulsa elektrona biti manja nego u pomenutim kristalima onda kada je rasejanje na tim fononima dominantan mehanizam relaksacije kristalnih impulsa.

5.3 Vremena relaksacije kristalnih impulsa nosilaca naelektrisanja

Na slici 5.4 prikazana je izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa elektrona, iz prvog para provodnih zona, u okolini Γ -tačke, od njegove energije u odnosu na minimum energije prve provodne zone (Γ -tačka), pri čemu kristalni impulsi elektrona koji se rasejavaju leže na jednom od tri pravca visoke simetrije prve Brilenove zone ($\Gamma - K$, $\Gamma - M$ i $\Gamma - A$). Na tom grafiku prikazni su rezultati proračuna za temperaturu $T = 300$ K.

Kako je u proračunima vremena relaksacije, za uzorkovanje fonona na kojima se rasejavaju elektroni, korišćeno $N_{\Omega} = 100$ nasumično (*Monte Carlo* metodom) izabranih pravaca fononskog talasnog vektora, vrednosti prikazane na graficima nisu u potpunosti iskonvergirale, što je i bilo očekivano [4]. U slučaju dovoljno dobro iskonvergiranih proračuna vremena relaksacije dobile bi se „glatkije” krive zavisnosti vremena relaksacije kristalnog impulsa elektrona od njegove energije, ali sličnog generalnog trenda [4].

Na osnovu slike 5.4 može se zaključiti da je generalni trend zavisnosti vremena relaksacije kristalnog impulsa elektrona od njegove energije, isti za sva tri pravca visoke simetrije na kojima leže elektronski kristalni impulsi tih elektrona. Ovo je takođe bilo za očekivati, kako je prvi par provodnih zona izotropan u okolini Γ -tačke (tabela 5.1, tabela B.1), a i kako je tenzor relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti skoro izotropan (tabela 5.2).

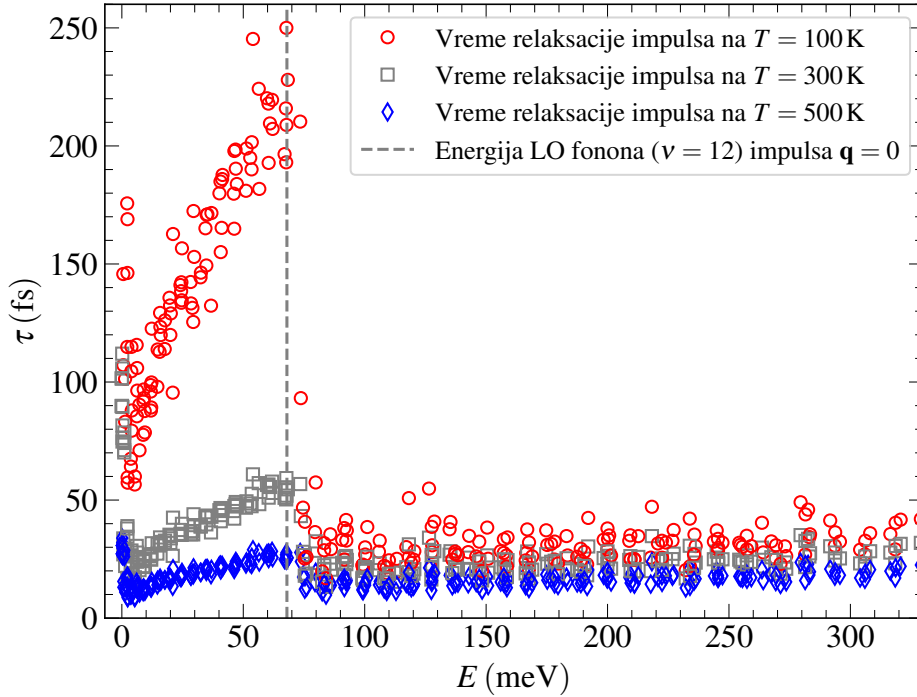


Slika 5.4: Teorijski izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa elektrona od njegove energije u odnosu na minimum energije prve provodne zone, na temperaturi $T = 300$ K. Elektroni su iz prvog para provodnih zona, a njihovi kristalni impulsi leže na jednom od tri pravca visoke simetrije: $\Gamma - A$ (crni krugovi), $\Gamma - K$ (tirkizni deltoidi) i $\Gamma - M$ (roze kvadrati). Isprekidanom vertikalnom linijom obeležena je energija LO fonona 12. grane, talasnog vektora $\mathbf{q} = \mathbf{0}$.

Generalni trend zavisnosti vremena relaksacije kristalnih impulsa provodnog elektrona

od energije tog elektrona poklapa se sa generalnim trendom ove zavisnosti u poluprovodničkom kristalu ZnTe dobijem istim aproksimativnim računskim metodama u radu [4], kao i sa trendovima u poluprovodničkim kristalima ZnSe, ZnTe, CdSe i CdTe dobijenim u radu [3]. Izračunata vremena relaksacije za ZnO su znatno manja nego izračunata vremena relaksacije za pomenute kristale u pomenutim radovima.

Na slici 5.5 prikazana je izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa elektrona, iz prvog para provodnih zona, u okolini Γ -tačke, kristalnih impulsa koji leže na bilo kom od tri pravca visoke simetrije, od njihove energije u odnosu na minimum energije prve provodne zone, na temperaturama $T = 100$ K, $T = 300$ K i $T = 500$ K.



Slika 5.5: Teorijski izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa elektrona od njegove energije u odnosu na minimum energije prve provodne zone, na temperaturama $T = 100$ K (crveni krugovi), $T = 300$ K (sivi kvadrati) i $T = 500$ K (plavi deltoidi). Elektroni su iz prvog para provodnih zona, a njihovi kristalni impulsi leže na bilo kom od tri pravca visoke simetrije: $\Gamma - A$, $\Gamma - K$ i $\Gamma - M$. Isprekidanom vertikalnom linijom obeležena je energija LO fonona 12. grane, talasnog vektora $\mathbf{q} = \mathbf{0}$.

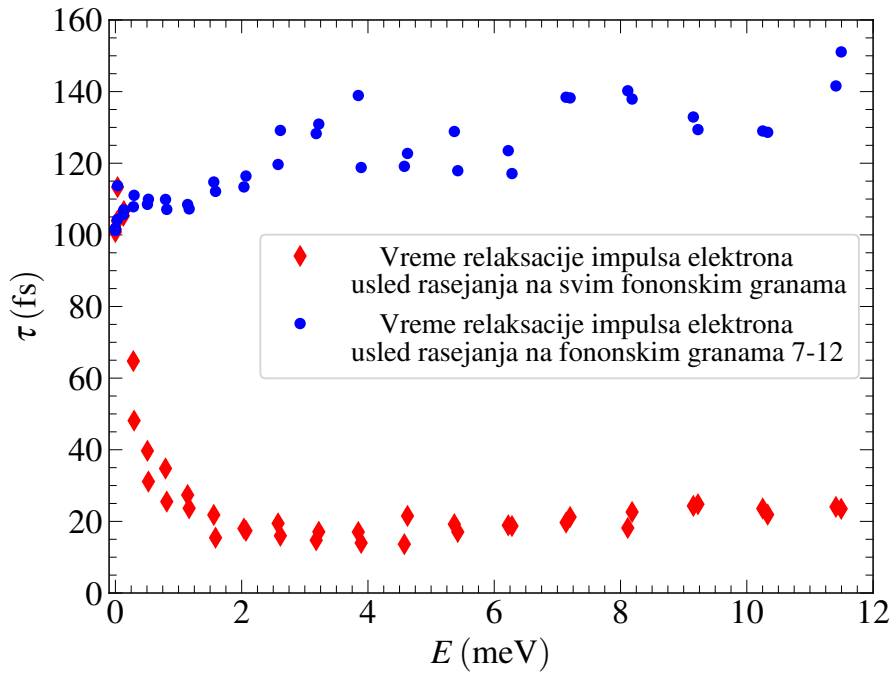
Za energije elektrona opsega od par meV do energije LO fonona 12. grane vreme relaksacije raste sa energijom. Na ovom opsegu energija, sa jedne strane, sa povećanjem kristalnog impulsa i energije elektrona, povećava se i prostor elektronskih stanja u koja se on može rasejati emisijom, a otvaraju se i novi kanali rasejanja jer za proces emisije postaju dostupni fononi energetske viših fononskih grana. Ovaj efekat, ukoliko bi se mogao izolovati, bi za posledicu imao smanjenje vremena relaksacije. Sa druge strane, sa porastom energije elektrona, raste i intenzitet njegove brzine, pa je manja relativna promena pravca brzine ($\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/m^*(\mathbf{k})$) u odnosu na elektrone manjeg kristalnog impulsa, prilikom rasejavanja na istim fononima. Drugim rečima, rasejanja na fononima manje relaksiraju kristalni impuls elektrona većeg kristalnog impulsa (i brzine) u smislu promene pravca brzine elektrona.

Kada energije elektrona dostignu energiju LO fonona 12. grane, sa malim povećanjem

energije elektrona, vreme relaksacije njegovog kristalnog impulsa znatno opadne. Ovo se jednostavno objašnjava time što je otvoren kanal emisije LO fonona 12. grane, za koji je moduo konstante elektron-fonon interakcije nekoliko redova veličine veći nego za fonone ostalih grana. Blago rastući trend vremena relaksacije sa daljim povećanjem energije elektrona može se opet objasniti promenom pravca brzine elektrona usled rasejavanja na fononima, koja se smanjuje.

Na prikazanom grafiku može se uočiti da je temperaturna zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa elektrona najveća za elektrone energija manjih od energije LO fonona 12. grane. Vremena relaksacije impulsa za ove elektrone znatno su veća na nižim nego na višim temperaturama. Takođe se primećuje da je vreme relaksacije elektrona, na tom opsegu energija, brže rastuća funkcija energije sa smanjenjem temperature. Za energije elektrona koje su veće od energije LO fonona, vidi se da postoji temperaturna zavisnost vremena relaksacije, ali je ona znatno manja. Iz svega navedenog može se zaključiti da je za elektrone većih energija od energije LO fonona 12. grane dominantan mehanizam relaksacije njihovih kristalnih impulsa upravo emisija tih fonona. Za proces emisije LO fonona 12. grane, faktor u izrazu za inverzno vreme relaksacije je $n_q^{12}(100\text{ K}) + 1 \approx n_q^{12}(300\text{ K}) + 1 \approx n_q^{12}(500\text{ K}) + 1 \approx 1$.

Kako bi se bolje ispitao razlog za dobijenu zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa elektrona od njegove energije za male energije tih elektrona, izvršeni su proračuni vremena relaksacije kristalnog impulsa elektrona usled rasejanja na fononima 6 energetski najviših fononskih grana za elektrone u okolini Γ -tačke (slika 5.6) na $T = 300\text{ K}$.



Slika 5.6: Teorijski izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa elektrona od njegove energije u odnosu na minimum energije prve provodne zone, usled rasejanja elektrona na fononima 6 fononskih grana najveće energije (plavi krugovi), kao i usled rasejanja na fononima svih fononskih grana (crveni deltoidi), na temperaturi $T = 300\text{ K}$. Elektroni su iz prvog para provodnih zona, a njihovi kristalni impulsi leže na pravcu visoke simetrije $\Gamma - A$.

Na osnovu ovde prikazanih rezultata može se zaključiti da je za elektrone energija do

oko 1 meV, dominantna relaksacija kristalnog impulsa usled apsorpcije optičkih fonona 6 energetski najviših fononskih grana. Nakon prelaska energetskog praga od oko 1 meV, brzo postaje sve dominantnija relaksacija kristalnog impulsa elektrona usled rasejanja na 6 energetski najnižih fononskih grana. Nije u potpunosti odstranjena mogućnost da je razlog za ovakav rezultat proračuna za elektrone energija do par meV numerički. Sa druge strane, postoje teorijski modeli koji predviđaju da se kvadrati konstanti elektron-fonon interakcije za rasejanje elektrona na longitudinalnim akustičkim (LA) fononima ponaša kao $\propto q$ kako intenzitet talasnog vektora LA fonona teži nuli. Mehanizam ove interakcije naziva se mehanizam deformacionog potencijala. Sa druge strane u polarnim poluprovodnicima javlja se i piezoelektrična interakcija usled rasejanja elektrona na akustičkim fononima. Kvadrat konstante interakcije pod ovim mehanizmom divergira kao $\propto 1/q$ u okolini $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ [47]. Koji je od ovih mehanizama dominantan za relaksaciju kristalnog impulsa elektrona usled rasejanja na akustičkim fononima nije lako teorijski predvideti. Stoga bi se moglo detaljno računski ispitati u kojoj meri svaki od ovih mehanizama interakcije elektrona sa akustičkim fononima relaksira elektronski kristalni impuls. Ovo se može postići korišćenjem koda iz grupe kodova koji omogućava ovakvu vrstu testiranja različitih doprinosa [40]. Za dalje proračune pokretljivosti, međutim, relaksacija elektrona izuzetno malih energija gotovo da ne utiče na ukupnu pokretljivost elektrona, kako su grupne brzine elektrona ovako malih energija izuzetno male. Takođe, bitno je naglasiti da je za elektrone energija manjih od energije LO fonona 12. grane, a većih energija od par meV, na osnovu dobijenih rezultata (slika 5.6), dominantan mehanizam relaksacije kristalnih impulsa elektrona rasejanje na akustičkim fononima. Razlog za ovo je taj što je popunjenost fononskih stanja 12. fononske grane izuzetno mala čak i na temperaturama od 500 K, dok je popunjenost akustičkih fonona dovoljno velika na sve tri analizirane temperature. Na ovom opsegu energija elektrona, kao što se može videti na prikazanim graficima, temperatura bitno utiče na vremena relaksacije njihovih kristalnih impulsa, baš kao što utiče na popunjenost stanja akustičkih fonona.

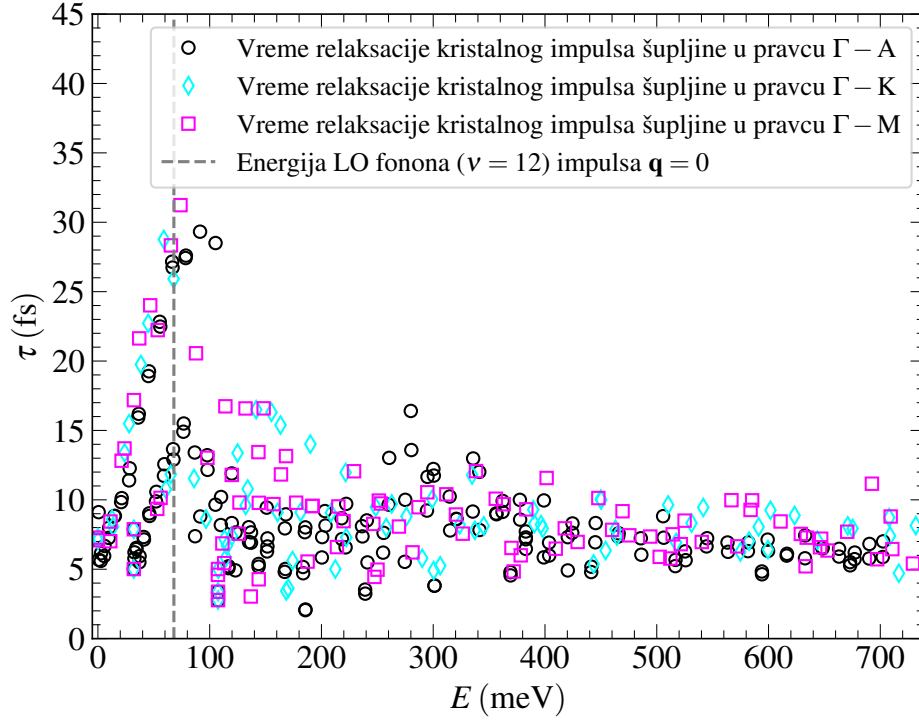
Na slici 5.7 prikazana je izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa šupljine iz poslednja tri para valentnih zona, u okolini Γ -tačke, od njene energije u odnosu na maksimum energije poslednje valentne zone (Γ -tačka), duž tri pravca visoke simetrije IBZ ($\Gamma - K$, $\Gamma - M$ i $\Gamma - A$), na temperaturi $T = 300$ K.

Na prikazanom grafiku se može primetiti da za energije šupljina koje su manje od energija LO fonona 12. grane, postoje dve grane elektronskih stanja, kod kojih vremena relaksacije rastu sa povećanjem energije šupljine. Ove dve grane potiču od šupljina iz poslednja dva para valentnih zona. Na slici se vidi da za šupljine kristalnih impulsa koji leže na pravcu $\Gamma - A$, koji je paralelan pravcu $\mathbf{c}$, energija bliskih energiji LO fonona 12. grane, vreme relaksacije ne opadne naglo nakon povećanja energije šupljine (kada pređu energiju LO fonona 12. grane), dok za šupljine impulsa u pravcima ortogonalnim na pravac $\mathbf{c}$, to jeste slučaj.

Na slici 5.8, odnosno 5.9, prikazana je izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa šupljine, iz poslednja tri para valentnih zona, u okolini Γ -tačke, duž pravaca $\Gamma - A$, odnosno $\Gamma - M$ i $\Gamma - K$, od apsolutne vrednosti njene energije u odnosu na maksimum energije poslednje valentne zone, na temperaturama $T = 100$ K, $T = 300$ K i $T = 500$ K.

Temperaturna zavisnost vremena relaksacije kristalnih impulsa šupljina je slična kao i za elektrone u valentnim zonama.

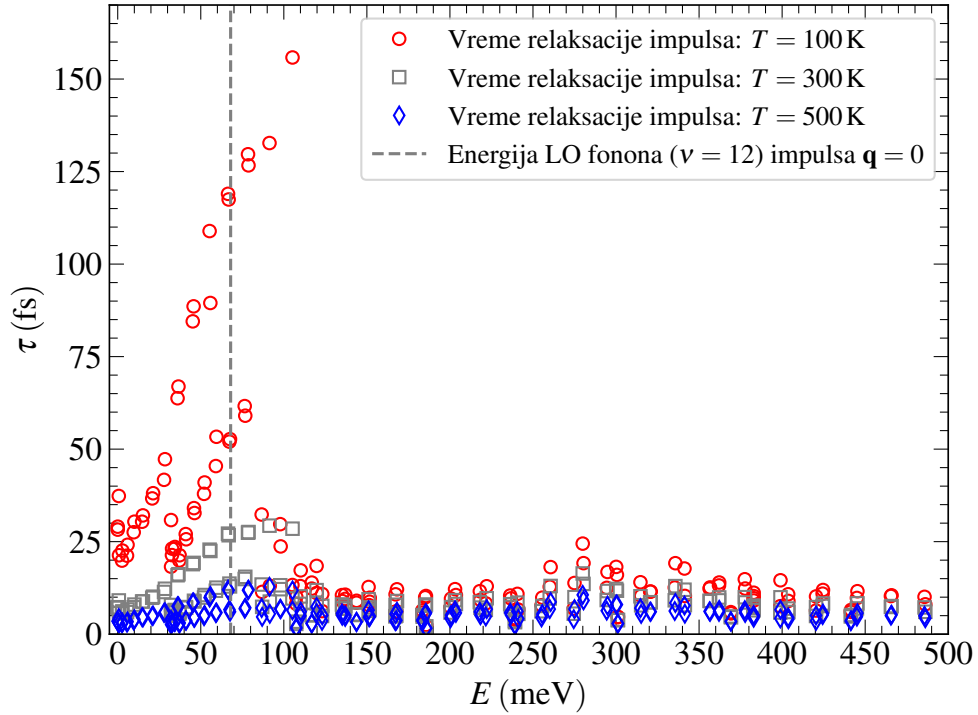
Poređenjem slika 5.8 i 5.9 može se uočiti da se lakše šupljine (pravci normalni na $\mathbf{c}$) naglo relaksiraju sa prevazilaženjem energije LO fonona, dok za teške šupljine (pravac paralelan pravcu $\mathbf{c}$) to nije slučaj. Ovaj efekat jasno je izražen za sve tri temperature.



Slika 5.7: Teorijski izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa šupljine od njene energije u odnosu na maksimum energije poslednje valentne zone, na temperaturi $T = 300$ K. Šupljine su iz poslednja tri para valentnih zona, a njihovi kristalni impulsi leže na jednom od tri pravca visoke simetrije: $\Gamma - A$ (crni krugovi), $\Gamma - K$ (tirkizni deltoidi) i $\Gamma - M$ (roze kvadrati). Isprekidanom vertikalnom linijom obeležena je energija LO fonona 12. grane, talasnog vektora $\mathbf{q} = \mathbf{0}$.

Razmotrimo kakav je uticaj mase šupljine na njeno rasejavanje na LO fononima 12. grane malih talasnih vektora $\mathbf{q} \approx \mathbf{0}$ (kada su konstante elektron-fonon interakcije najveće). Da bi se šupljina energije $\epsilon(\mathbf{k})$ rasejala u šupljinu energije $\epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q})$ emisijom LO fonona 12. grane energije $\omega_{\mathbf{q}}^{12}$, mora biti zadovoljen zakon održanja energije: $\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{q}) = \omega_{\mathbf{q}}^{12}$. Linearizacijom ovog izraza dobija se da mora biti ispunjen uslov $\nabla_{\mathbf{k}} \epsilon \cdot \mathbf{q} = \omega_{\mathbf{q}}^{12}$, odnosno $\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{q} = \omega_{\mathbf{q}}^{12}$. U jednostavnom slučaju kada se može primeniti aproksimacija efektivne mase, važi $\mathbf{v} = m^{-1}\mathbf{k}$, a ukoliko pretpostavimo i da su zone parabolične, kinematički uslov koji mora biti zadovoljen kako bi se šupljina kristalnog impulsa paralelnog pravcu i mogla rasejati na LO fononu dobija oblik: $m_{ii}^{-1} k_i q = \omega_{\mathbf{q}}^{12}$. Dakle, za velike efektivne mase šupljine, potrebno je da ona ima i veću brzinu kako bi mogla emitovati LO fonon talasnog vektora $\mathbf{q} \approx \mathbf{0}$, pa samim tim i veću kinetičku energiju, u odnosu na šupljine manjih efektivnih masa. Ovaj kinematički uslov na osnovu proračuna biva ispunjen kada je energija šupljina za oko 50% veća od energije LO fonona 12. grane.

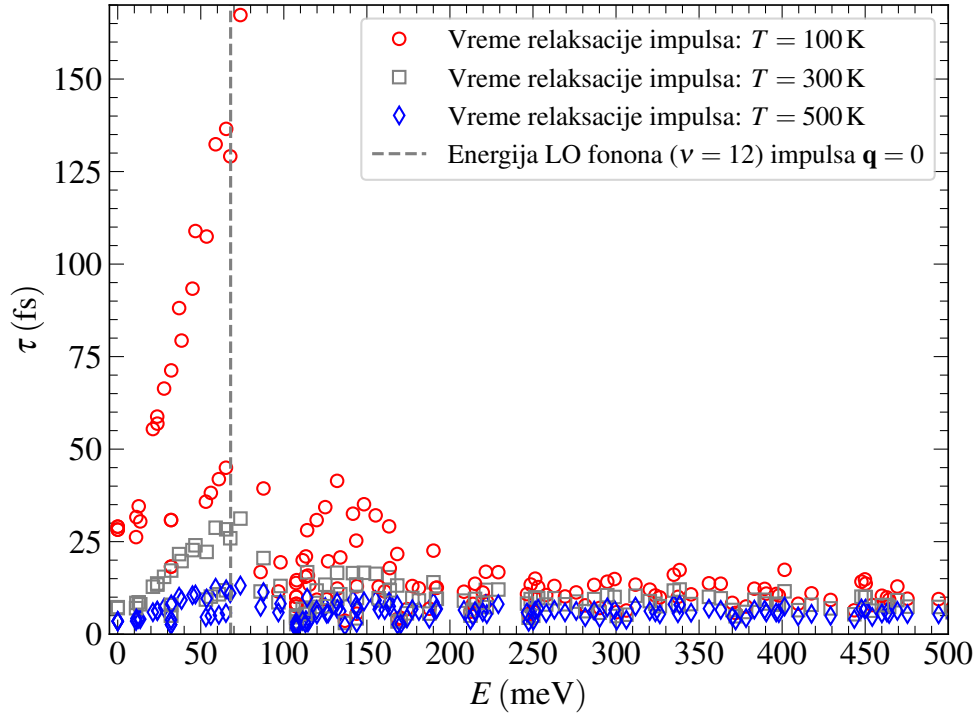
Uradimo grubu numeričku procenu ovog efekta. Pretpostavimo da za energije šupljina $\epsilon(\mathbf{k}_1) \approx 110 \text{ meV} \approx 4 \text{ mHa}$ (i većih energija) emisija LO fonona 12. grane postaje dominantan mehanizam relaksacije kristalnog impulsa. Pretpostavimo i da je energijska disperziona relacija za šupljine iz poslednje valentne zone približno kvadratna u pravcu od interesa (na primer $\Gamma - A$). Kako je izračunata efektivna masa šupljine u ovom pravcu $m^* \approx 2,4m_0$, njen kristalni impuls je $k_1 = \sqrt{2m^*E} \approx 0,14a_0^{-1}$. Sa druge strane, šupljina iste zone u koju se ona može rasejati emisijom LO fonona 12. grane ima energiju $\epsilon(\mathbf{k}_2) = \epsilon(\mathbf{k}_1) - \omega^{12}(\mathbf{q}) = 1,43 \text{ mHa}$ kojoj odgovara kristalni impuls intenziteta



Slika 5.8: Teorijski izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa šupljine od njene energije u odnosu na maksimum energije poslednje valentne zone, na temperaturama $T = 100$ K (crveni krugovi), $T = 300$ K (sivi kvadrati) i $T = 500$ K (plavi deltoidi). Šupljine su iz poslednja tri para valentnih zona, a njihovi kristalni impulsi leže na pravcu visoke simetrije $\Gamma - A$. Isprekidanom vertikalnom linijom obeležena je energija LO fonona 12. grane, talasnog vektora $\mathbf{q} = 0$.

$k_2 \approx 0,083a_0^{-1}$. Stoga za fononski talasni vektor mora da važi $q > 0,057a_0^{-1}$ kako bi bio zadovoljen kinematički uslov za emisiju LO fonona 12. grane. Za ovu graničnu vrednost fononskog talasnog vektora, šupljina prilikom rasejanja ne menja pravac impulsa, a samim tim ni pravac brzine, odnosno još uvek se ne relaksira njen kristalni impuls. Da bi se šupljini prilikom emisije fonona zapravo promenio pravac brzine, talasni vektor tog fonona mora biti veći od ove minimalne vrednosti. Ovako procenjena minimalna vrednost intenziteta talasnog vektora LO fonona 12. fononske grane je oko 15% rastojanja između tačaka Γ i A. Vrlo je moguće da za fononske talasne vektore ovog reda veličine, konstanta šupljina-fonon interakcije za proces emisije LO fonona 12. grane, postaje dovoljno velika da je upravo emisija ovih fonona dominantan mehanizam relaksacije kristalnih impulsa šupljina.

Primenom slične analize na šupljine u pravcu $\Gamma - K$ ili $\Gamma - M$, dobija se da je za šupljinu energije približno jednakoj energiji LO fonona 12. grane, minimalan talasni vektor fonona koji ona može emitovati, $q = 0,039a_0^{-1}$. Ovo odgovara vrednosti od oko 7% rastojanja između tačaka Γ i K. Za tu vrednost talasnog vektora LO fonona 12. grane očekivano je da je odgovarajuća konstanta šupljina-fonon interakcije dovoljno velika da emisija tog fonona postane dominantan mehanizam relaksacije kristalnog impulsa.

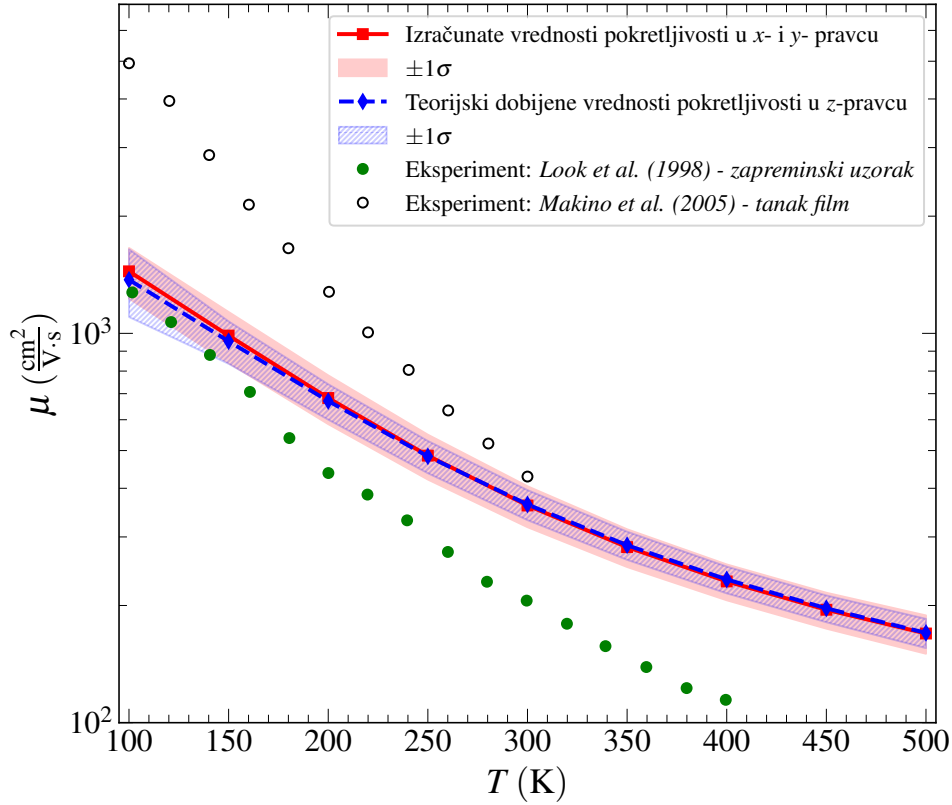


Slika 5.9: Teorijski izračunata zavisnost vremena relaksacije kristalnog impulsa šupljine od njene energije u odnosu na maksimum energije poslednje valentne zone, na temperaturama $T = 100$ K (crveni krugovi), $T = 300$ K (sivi kvadrati) i $T = 500$ K (plavi deltoidi). Šupljine su iz poslednja tri para valentnih zona, a njihovi kristalni impulsi leže na pravcima visoke simetrije $\Gamma - K$ ili $\Gamma - M$. Isprekidanom vertikalnom linijom obeležena je energija LO fonona 12. grane, talasnog vektora $\mathbf{q} = 0$.

5.4 Pokretljivost

Proračuni tenzora pokretljivosti urađeni su metodom [4] koja se oslanja na nasumično (*Monte Carlo*) uzorkovanje nosilaca naelektrisanja, kao i pravaca talasnih vektora fonona na kojima se oni rasejavaju. U ovom radu izabrano je po $N_k = 100$ od obe vrste nosilaca naelektrisanja za koje se računa vreme rasejanja na fononima $N_\Omega = 100$ različitih pravaca talasnog vektora, pri čemu je uzorkovanje nosilaca optimizovano za temperaturu kristala $T_{ref} = 500$ K. Isti proračuni su ponovljeni 10 puta za 10 različitih vrednosti klice (eng. *seed*) za generisanje nasumičnih brojeva. Konačni rezultat vrednosti komponenti tenzora pokretljivosti nosilaca naelektrisanja, predstavljen u ovom radu, je srednja vrednost ovih 10 proračuna, a prikazane su i standardne devijacije ovih 10 proračuna. Standardna greška srednje vrednosti pokretljivosti elektrona je dovoljno mala da se za izvršene proračune može smatrati da su iskonvergirali. Na slici 5.10 prikazane su na logaritamskoj skali teorijski izračunate zavisnosti pokretljivosti elektrona, iz prvog para provodnih zona, od temperature, duž pravca paralelnih koordinatnim osama. Date su i eksperimentalne vrednosti izmerene na zapreminskom uzorku [48], kao i na tankom filmu [49] monokristalnog ZnO.

Pokretljivosti su potpuno iste u ravni normalnoj na pravac $\mathbf{c}$ što je i za očekivati kako su elektronske disperzije i tenzor relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti izotropni u toj ravni. Pokretljivost u pravcu $\mathbf{c}$ je skoro ista kao pokretljivost u ravni normalnoj na taj pravac, ali suštinski, ako se uzme u obzir i standardna greška, može se konstantovati da je i pokretljivost provodnih elektrona izotropna u prostoru.

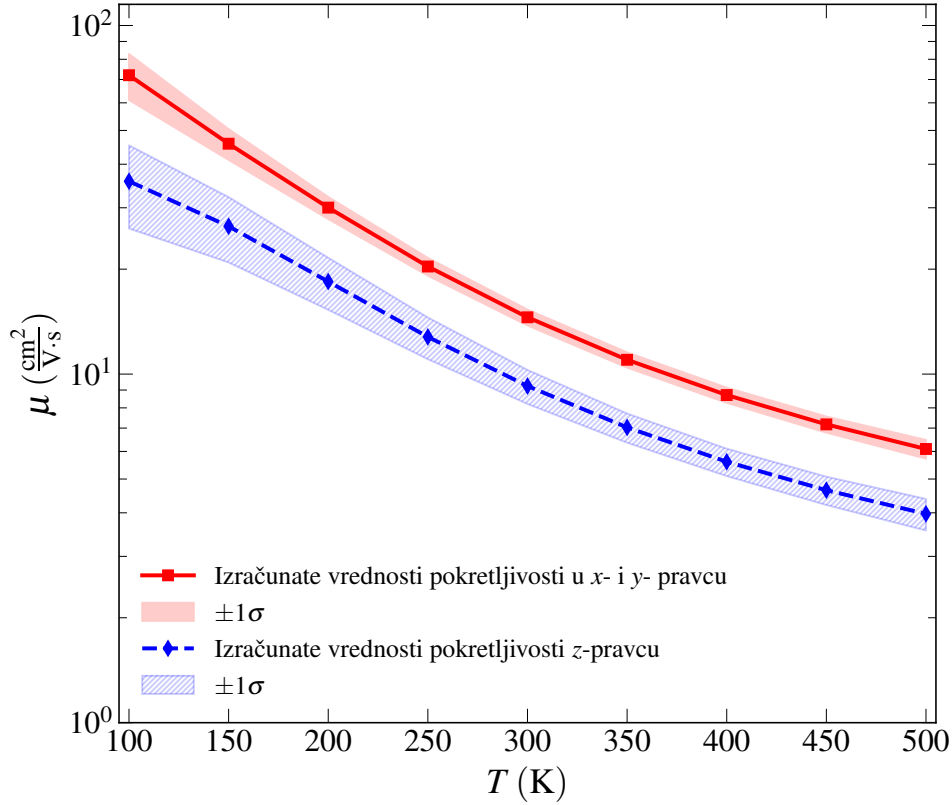


Slika 5.10: Teorijski izračunate zavisnosti pokretljivosti elektrona iz prvog para provodnih zona od temperature, duž koordinatnih osa, kao i eksperimentalne vrednosti ove veličine izmerene na zapreminskom uzorku vurcitnog ZnO [48], kao i na tankom filmu [49].

Potpuno očekivano, pokretljivost se smanjuje sa porastom temperature, sa kojom raste i popunjenost fononskih stanja. Bitno je napomenuti da je za očekivati da je teorijska pokretljivost dobijena u ovom radu preceñjena. Razlog za to je taj što su efektivne mase provodnih elektrona potcenjene, a uz to je i relativna visokofrekventna dielektrična propustljivost preceñjena. Poređenje teorijskih rezultata iz ovog rada sa eksperimentalno izmerenom vrednošću pokretljivosti na zapreminskom uzorku ZnO [48] potvrđuje da je izračunata pokretljivost u ovom radu preceñjena. Zanimljivo je to što je eksperimentalno izmerena vrednost pokretljivosti na tankom filmu ZnO [49] veća od teorijske vrednosti dobijene u ovom radu. Na slici 5.10 može se uočiti da su eksperimentalno izmerene zavisnosti pokretljivosti provodnih elektrona od temperature brže opadajuće funkcije temperature nego što je to slučaj za teorijska predviđanja iz ovog rada. Dalja istraživanja je neophodno sprovesti kako bi se mogle razumeti ove razlike.

Pokretljivosti elektrona dobijene u ovom radu za vurcitni ZnO su za oko red veličine manje u odnosu na izračunate pokretljivosti za ZnSe, ZnTe, CdSe i CdTe u radu [3]. Ovo se može objasniti time što su vremena relaksacije kristalnog impulsa elektrona znatno duža, relativna visokofrekventna dielektrična propustljivost je znatno veća, a efektivne mase provodnih elektrona u tim poluprovodničkim kristalima su znatno manje u odnosu na ZnO.

Na slici 5.11 prikazane su teorijski izračunate zavisnosti pokretljivosti šupljina, iz poslednja tri para valentnih zona, od temperature, duž pravaca paralelnih koordinatnim osama.



Slika 5.11: Teorijski izračunata zavisnost pokretljivosti šupljina iz poslednja tri para valentnih zona od temperature, duž koordinatnih osa.

Teorijski izračunata pokretljivost šupljina u ovom radu, iako je izotropna u ravni normalnoj na pravac $\mathbf{c}$, nije izotropna u celom prostoru. Pokretljivost šupljina u ravni ortogonalnoj na pravac $\mathbf{c}$, statistički je značajno veća od pokretljivosti duž pravca $\mathbf{c}$. Ovo je takođe očekivano s obzirom na to da su efektivne mase šupljina u ravni normalnoj na $\mathbf{c}$ višestruko manje od efektivnih masa šupljina u pravcu $\mathbf{c}$. Ovi teorijski rezultati nisu upoređeni sa eksperimentalnim rezultatima iz više razloga. Prvi razlog je to što je ZnO p-tipa izuzetno teško napraviti. Dok je sa jedne strane provodnost n-tipa u ZnO prirodna karakteristika ovog kristala ukoliko on sadrži nečistoće i defekte, sa druge strane, do sada još nije uspešno napravljen stabilan i reproducibilan uzorak kristala ZnO p-tipa. Iako se mogu naći radovi u kojima je navodno napravljen ZnO p-tipa [50][51][52][53], rezultati pokretljivosti šupljina prikazani u tim radovima se dosta međusobno razlikuju, što znači da verovatno između ostalog dosta zavise od samog uzorka ovog kristala. Kao posledica svega ovoga, ne postoji pouzdana eksperimentalna referenca za pokretljivost šupljina u ZnO sa kojom se teorijski rezultati dobijeni u ovom radu mogu na značajan način uporediti.

6 Zaključak

U ovom radu korišćeni su *ab initio* proračuni elektronske strukture, fononskih disperzija i konstanti elektron-fonon interakcije kako bi se kvantitativno ispitala temperaturna zavisnost pokretljivosti nosilaca naelektrisanja u vurtcitnom ZnO. Takođe je na osnovu grafika zavisnosti vremena relaksacije kristalnih impulsa nosilaca naelektrisanja od njihovih energija za različite temperature analizirano koji su dominantni mehanizmi za relaksaciju kristalnog impulsa nosilaca, a koji direktno utiču upravo na njihovu pokretljivost.

Teorijski osnovi koji su za proračune u ovom radu korišćeni, razvijani su prethodnih 100 godina, doduše u poslednjih 50 godina sa dosta manjim napretkom. Sa druge strane, računске i aproksimativne metode koje su omogućile računanje veličina vezanih za transportne osobine realnih poluprovodnika, aktivno se razvijaju i unapređuju poslednjih 50 godina, a za polarne poluprovodnike (kakav je ZnO), posebno u poslednjih 20 godina. Zahvaljujući teorijskom napretku i napretku raznih numeričkih metoda u ovoj oblasti, razvijeni su mnogi softveri za računanje elektronske strukture kristala, fononskih disperzija i raznih karakteristika kristala koje od njih zavise. Uprkos ovome, računanje makroskopskih veličina u polarnim poluprovodnicima iz prvih principa je računski i dalje veoma zahtevno, što u praksi znači da je potrebno dosta vremena ili dosta procesorskih resursa (ili najčešće oba) kako bi se ovi proračuni mogli realizovati. Konkretno je, u smislu računске zahtevnosti proračuna vremena relaksacije i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja iz prvih principa, ove godine napravljen bitan iskorak kojim se znatno olakšao računski teret tih proračuna [4], u odnosu na računске metode koje su bile korišćene prethodnih deset godina [42]. Ovaj metod olakšava računski teret time što efektivno smanjuje broj k - i q - tačaka za koje se *Wannier-Fourier* interpolacijom računaju konstante elektron-fonon interakcije sa retkih k - i q - mreža u svrhu proračuna vremena relaksacije kristalnih impulsa i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja. U svrhu proračuna tih veličina, u ovom radu, iskorišćen je upravo pomenuti metod. Do sada je taj metod primenjen za računanje pokretljivosti nosilaca naelektrisanja u ZnTe koji je poluprovodnik kubične rešetke, dok je u ovom radu primenjen na ZnO koji je poluprovodnički kristal heksagonalne rešetke koji nije izotropan.

U izračunatoj elektronskoj strukturi ZnO u ovom radu korišćenjem PBE funkcionala, potcenjen je energetski procep za faktor ~ 4 u odnosu na eksperimentalne vrednosti, što ne bi trebalo samo po sebi da utiče na izračunatu pokretljivost nosilaca. Međutim, ovo utiče na potcenjivanje efektivne mase provodnih elektrona (izračunata vrednost u ovom radu je za preko 40% manja od eksperimentalne), te bi njihova pokretljivost izračunata na osnovu tih proračuna trebalo da daje veće vrednosti u odnosu na eksperimentalne (tabela 5.2). Sa druge strane, fononske disperzije izračunate u ovom radu relativno se dobro slažu sa eksperimentalnim podacima, gde je odstupanje manje od 15% (slika 5.1).

Moduli konstanti elektron-fonon interakcije izračunati u ovom radu ukazuju na to da je najdominantnije rasejanje nosilaca naelektrisanja na LO fononima (energijski najviše fononske grane) malih talasnih vektora. Krive zavisnosti vremena relaksacije kristalnih impulsa nosilaca naelektrisanja od energije nosilaca, izračunate u ovom radu, prate generalni trend primećen u drugim polarnim poluprovodničkim kristalima (ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe) [3], a vremena relaksacije izračunata u ovom radu za ZnO su znatno manja ($\sim 50\%$) nego u tim kristalima. Ovaj trend se kvalitativno poklapa i sa predviđanjem *Fröhlich*-ovog modela za polarne poluprovodnike. Analizom temperaturne zavisnosti krivih zavisnosti vremena relaksacije nosilaca naelektrisanja od energije nosioca, zaključeno je da je *Fröhlich*-ova interakcija dominantna u smislu ograničavanja vremena relaksacije

kristalnih impulsa i pokretljivosti nosilaca, za nosioce naelektrisanja koji ispunjavaju kinematički uslov za emisiju LO fonona (energijski najviše grane) dovoljno malih talasnih vektora. Sa druge strane, na osnovu rezultata izvršenih proračuna može se zaključiti da je za nosioce naelektrisanja izuzetno malih energija, dominantna apsorpcija LO fonona (energijski najviše grane). Za nosioce naelektrisanja energija od par meV do energija na kojima je ispunjen gorepomenuti kinematički uslov, dominantna je relaksacija njihovog kristalnog impulsa na akustičkim fononima.

Konačno, izračunate temperaturne zavisnosti pokretljivosti provodnih elektrona upoređene su sa eksperimentalnim vrednostima, ali i sa pokretljivostima izračunatim za polarne poluprovodnike ZnSe, ZnTe, CdSe i CdTe [3][4], čija je teorijska pokretljivost za oko red veličine veća nego u ovom radu izračunata za ZnO. Očekivanje autora ovog rada bilo je da će u ovom radu izračunate pokretljivosti elektrona biti veće nego eksperimentalne, kako su efektivne mase provodnih elektrona korišćene za proračune pokretljivosti znatno manje od eksperimentalnih, dok je relativna visokofrekventna dielektrična propustljivost kristala izračunata u ovom radu znatno veća. Međutim, u merenjima izvršenim na tankom monokristalnom filmu ZnO n-tipa, izmerene su veće vrednosti od onih koje su dobijene u ovom radu ([slika 5.10](#)).

Pokretljivosti šupljina izračunate u ovom radu znatno su manje od pokretljivosti provodnih elektrona što je u skladu sa tim što su efektivne mase šupljina znatno veće od efektivne mase provodnog elektrona.

U ovom radu demonstrirano je da se dobro iskonvergirani proračuni vremena relaksacije i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja korišćenjem pomenutog metoda [4] mogu izvršiti za razumno vreme (reda nedelju dana) na 64 CPU jezgara na klasteru sa Intel Xeon E5-2670 procesorima u slučaju vucitnog ZnO na osnovu proračuna elektronske strukture u kojima je uključena spin-orbit interakcija i proračuna fononskih disperzija na retkim k - i q -mrežama ($6 \times 6 \times 4$).

Autor bi još dodao da bi se proračuni vremena relaksacije kristalnih impulsa i pokretljivosti nosilaca naelektrisanja mogli izvršiti na osnovu rezultata proračuna elektronske strukture u kojima se koriste aproksimacije izmensko-korelacionog funkcionala koje daju znatno bolje vrednosti efektivnih masa, energetskih procepa i relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti kristala, na primer HSE06 funkcionala, ili naprednijim metodama, kao što je GW aproksimacija [54]. Na ove načine je moguće proračunima dobiti elektronsku zonsku strukturu koja znatno bolje odgovara eksperimentima. Još uvek ne postoji dovoljno efikasan metod za računanje konstanti elektron-fonon interakcije na osnovu ovako dobijenih elektronskih zonskih struktura, te se obično za njih koriste samo reskalirane konstante izračunate na način na koji je to urađeno u ovom radu. Rezultate tih proračuna bilo bi dobro uporediti sa rezultatima proračuna dobijenih u ovom radu, kako bi se bolje razumeo uticaj aproksimacije izmensko-korelacionog funkcionala korišćene u proračunima elektronske strukture, na rezultate proračuna pokretljivosti.

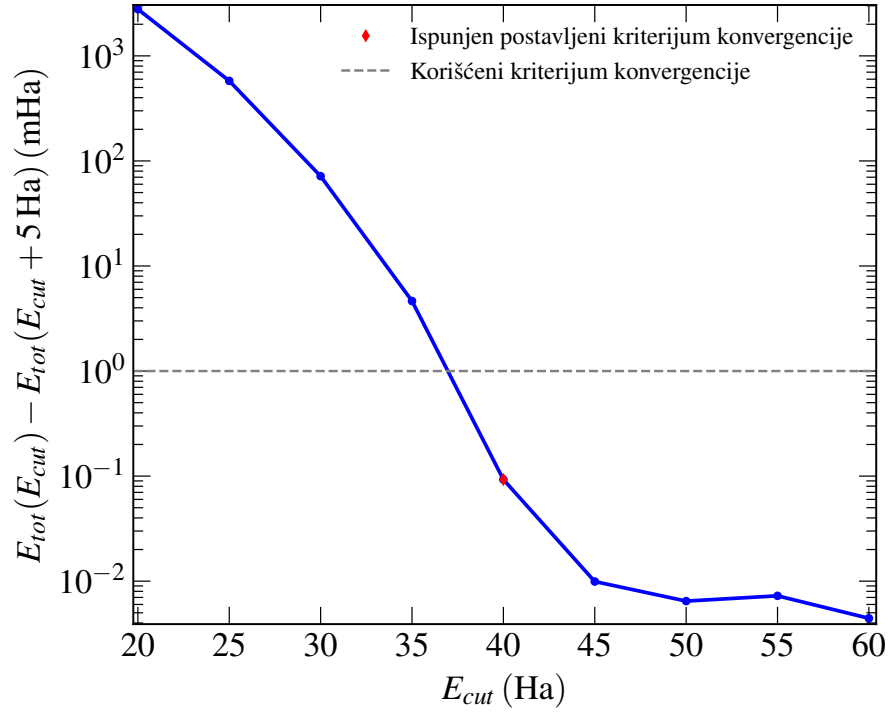
Literatura

- [1] F. Giustino, M. L. Cohen i S. G. Louie, Phys. Rev. B **76**, 165108 (2007) 10.1103/PhysRevB.76.165108.
- [2] C. Verdi i F. Giustino, Phys. Rev. Lett. **115**, 176401 (2015) 10.1103/PhysRevLett.115.176401.
- [3] N. Vukmirović, Phys. Rev. B **104**, 085203 (2021) 10.1103/PhysRevB.104.085203.
- [4] N. Vukmirović, Comput. Phys. Commun. **312**, 109583 (2025) 10.1016/j.cpc.2025.109583.
- [5] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias i J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045–1097 (1992) 10.1103/RevModPhys.64.1045.
- [6] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso i P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. **73**, 515–562 (2001) 10.1103/RevModPhys.73.515.
- [7] N. W. Ashcroft i N. D. Mermin, *Solid state physics* (Saunders College, 1976.).
- [8] R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods* (Cambridge University Press, 2004.).
- [9] P. Hohenberg i W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864–B871 (1964) 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [10] W. Kohn i L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133–A1138 (1965) 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [11] J. F. Janak, Phys. Rev. B **18**, 7165–7168 (1978) 10.1103/PhysRevB.18.7165.
- [12] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy i J. L. Balduz, Phys. Rev. Lett. **49**, 1691–1694 (1982) 10.1103/PhysRevLett.49.1691.
- [13] F. Giustino, *Materials modelling using density functional theory* (Oxford University Press, 2014.).
- [14] D. M. Ceperley i B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566–569 (1980) 10.1103/PhysRevLett.45.566.
- [15] J. P. Perdew i A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048–5079 (1981) 10.1103/PhysRevB.23.5048.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke i M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865–3868 (1996) 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [17] H. J. Monkhorst i J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188–5192 (1976) 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [18] A. Marrazzo et al., Rev. Mod. Phys. **96**, 045008 (2024) 10.1103/RevModPhys.96.045008.
- [19] N. Marzari i D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **56**, 12847–12865 (1997) 10.1103/PhysRevB.56.12847.
- [20] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus i A. Jorio, *Group theory: application to the physics of condensed matter*, 1st (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.), str. 582, 10.1007/978-3-540-32899-8.
- [21] C. Jacoboni, *Theory of electron transport in semiconductors: a pathway from elementary physics to nonequilibrium green functions* (Springer, 2010.).

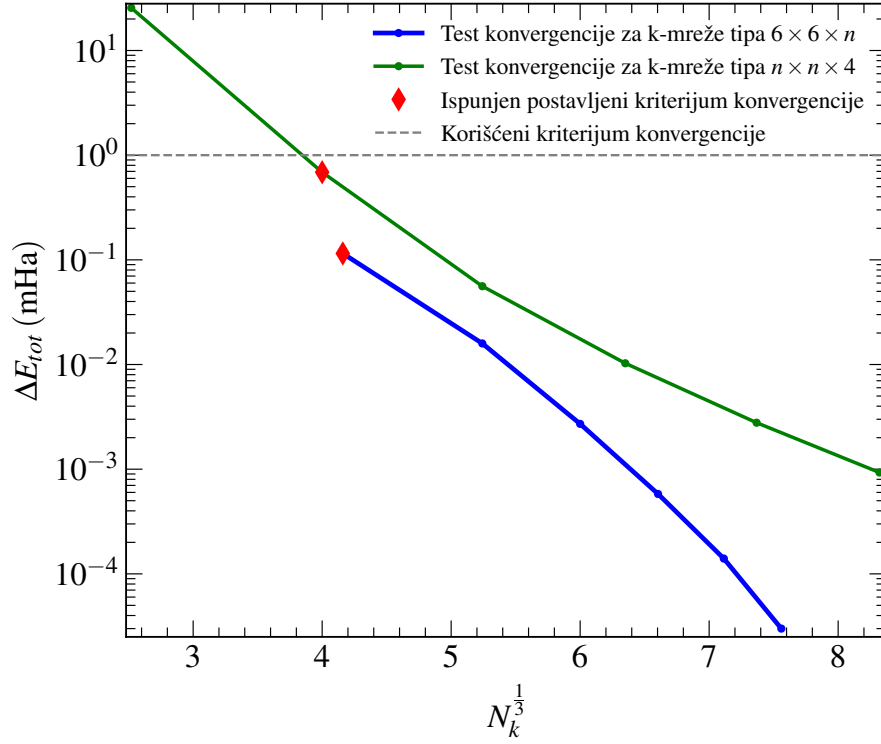
- [22] H. Fröhlich, Adv. Phys. **3**, 325–361 (1954) 10.1080/00018735400101213.
- [23] J.-J. Zhou i M. Bernardi, Phys. Rev. B **94**, 201201 (2016) 10.1103/PhysRevB.94.201201.
- [24] T.-H. Liu, J. Zhou, B. Liao, D. J. Singh i G. Chen, Phys. Rev. B **95**, 075206 (2017) 10.1103/PhysRevB.95.075206.
- [25] G. Brunin et al., Phys. Rev. B **102**, 094308 (2020) 10.1103/PhysRevB.102.094308.
- [26] A. S. Chaves, A. Antonelli, D. T. Larson i E. Kaxiras, Phys. Rev. B **102**, 125116 (2020) 10.1103/PhysRevB.102.125116.
- [27] S. Poncé et al., Phys. Rev. Res. **3**, 043022 (2021) 10.1103/PhysRevResearch.3.043022.
- [28] O. Madelung, *Semiconductors: data handbook*, 3rd (Springer, Berlin, Heidelberg, 2004.), 10.1007/978-3-540-30488-3.
- [29] X. Gonze et al., Comput. Phys. Commun. **180**, 2582–2615 (2009) 10.1016/j.cpc.2009.07.007.
- [30] X. Gonze et al., Comput. Phys. Commun. **205**, 106–131 (2016) 10.1016/j.cpc.2016.04.003.
- [31] M. J. van Setten et al., Comput. Phys. Commun. **226**, 39–54 (2018) 10.1016/j.cpc.2018.01.012.
- [32] A. Jain et al., APL Mater. **1**, 011002 (2013) 10.1063/1.4812323.
- [33] Y. Hinuma, G. Pizzi, Y. Kumagai, F. Oba i I. Tanaka, Computational Materials Science **128**, 140–184 (2017) 10.1016/j.commatsci.2016.10.015.
- [34] A. Togo, K. Shinohara i I. Tanaka, *Spglib: a software library for crystal symmetry search*, 2024.
- [35] A. A. Mostofi et al., Comput. Phys. Commun. **185**, 2309–2310 (2014) 10.1016/j.cpc.2014.05.003.
- [36] I. Souza, N. Marzari i D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **65**, 035109 (2001) 10.1103/PhysRevB.65.035109.
- [37] X. Gonze, Phys. Rev. B **55**, 10337–10354 (1997) 10.1103/physrevb.55.10337.
- [38] X. Gonze i C. Lee, Phys. Rev. B **55**, 10355–10368 (1997) 10.1103/physrevb.55.10355.
- [39] P. Ghosez, J.-P. Michenaud i X. Gonze, Phys. Rev. B **58**, 6224–6240 (1998) 10.1103/physrevb.58.6224.
- [40] N. Vukmirović, *Grid-free evaluation of phonon-limited relaxation times and electrical transport properties*, verzija v2, 2025., 10.5281/zenodo.15036095.
- [41] C. Verdi i F. Giustino, Phys. Rev. Lett. **115**, 176401 (2015) 10.1103/PhysRevLett.115.176401.
- [42] J. Sjakste, N. Vast, M. Calandra i F. Mauri, Phys. Rev. B **92**, 054307 (2015) 10.1103/PhysRevB.92.054307.
- [43] K. Hummer, J. Harl i G. Kresse, Phys. Rev. B **80**, 115205 (2009) 10.1103/PhysRevB.80.115205.

- [44] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov i G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **125**, 224106 (2006) 10.1063/1.2404663.
- [45] J. Serrano et al., Phys. Rev. B **81**, 174304 (2010) 10.1103/PhysRevB.81.174304.
- [46] J. Serrano et al., Phys. Status Solidi B **235**, 260 (2003) 10.1002/pssb.200301566.
- [47] P. Y. Yu i M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*, 4th (Springer, Berlin, Heidelberg, 2010.), 10.1007/978-3-642-00710-1.
- [48] D. Look et al., Solid State Commun. **105**, 399–401 (1998) 10.1016/S0038-1098(97)10145-4.
- [49] T. Makino, Y. Segawa, A. Tsukazaki, A. Ohtomo i M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett. **87**, 022101 (2005) 10.1063/1.1991994.
- [50] D. C. Look, B. Claflin, S. B. Park i S. J. Lee, J. Mater. Sci. **41**, 8054–8057 (2006) 10.1007/s10853-005-2279-y.
- [51] H. Liu et al., J. Semicond. **31**, 043001 (2010) 10.1088/1674-4926/31/4/043001.
- [52] H. Zhang et al., Appl. Phys. A **105**, 147–151 (2011) 10.1007/s00339-011-6390-4.
- [53] C. Pan et al., J. Am. Chem. Soc. **132**, 7269–7271 (2010) 10.1021/ja908521s.
- [54] I.-H. Chu et al., Phys. Rev. B **93** (2016) 10.1103/physrevb.93.125210.

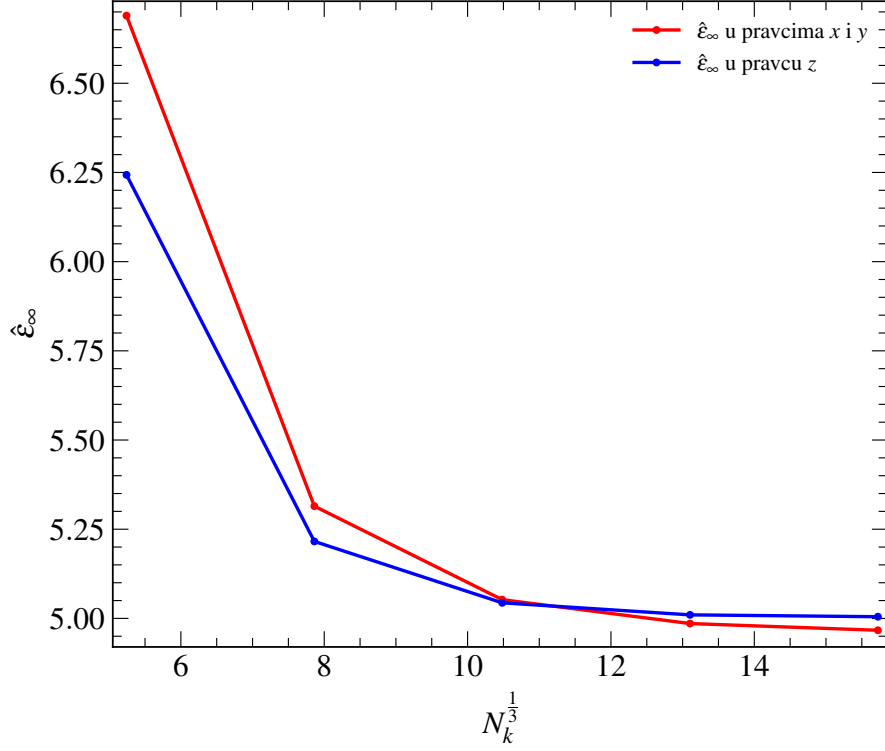
A Testovi konvergencije



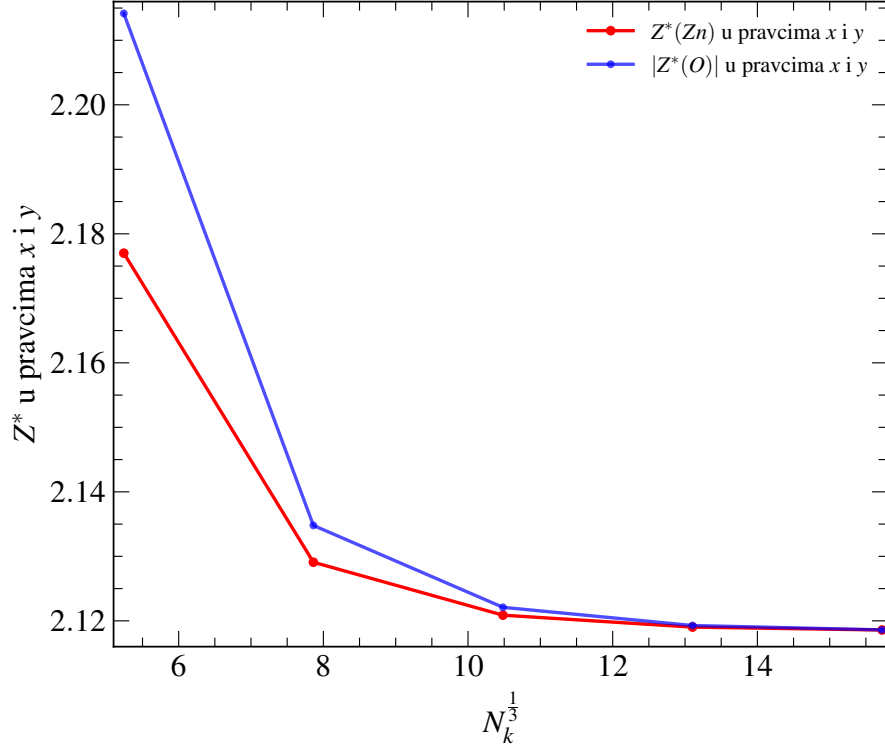
Slika A.1: Test konvergencije DFT proračuna za maksimalnu kinetičku energiju ravnih talasa (E_{cut}). Prikazana je zavisnost razlike ukupne energije sistema u osnovnom stanju dobijene u dva proračuna kod kojih se maksimalne energije ravnih talasa razlikuju za 5 Ha ($E_{tot}(E_{cut}) - E_{tot}(E_{cut} + 5 \text{ Ha})$) od manje od te dve energije (E_{cut}). Kriterijum konvergencije smatran je zadovoljenim kad je ta razlika manja od 1 mHa, a vrednost maksimalne energije ravnih talasa koja je ispunila konvergencioni kriterijum iznosi 45 Ha. Mreža k -tačaka korišćena za ovaj test je *Monkhorst-Pack* $6 \times 6 \times 4$.



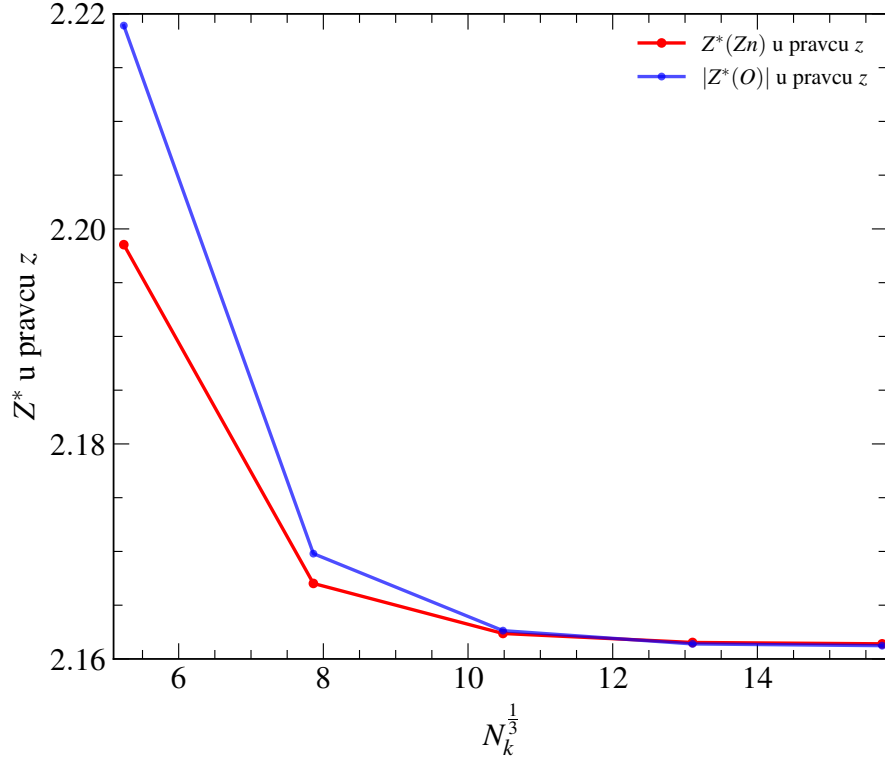
Slika A.2: Test konvergencije DFT proračuna za k -mrežu. Prikazana je zavisnost razlike ukupne energije sistema u osnovnom stanju, dobijene u dva proračuna kod kojih se razlikuje linijska gustina k -mreže, od linijske gustine gušće od tih mreža. Kriterijum konvergencije smatran je zadovoljenim kad je ta razlika ukupnih energija manja od 1 mHa, i ispunjen je za *Monkhorst-Pack* $6 \times 6 \times 4$, pri čemu je u ovim proračunima korišćena vrednost maksimalne kinetičke energije ravnih talasa $E_{cut} = 45$ Ha. Mreže za koje su izvršeni testovi konvergencije su tipa $n \times n \times 4$ ($2 \times 2 \times 4$, $4 \times 4 \times 4$, $6 \times 6 \times 4$, ..., $14 \times 14 \times 4$) i tipa $6 \times 6 \times n$ ($6 \times 6 \times 2$, $6 \times 6 \times 4$, ..., $6 \times 6 \times 14$).



Slika A.3: Test konvergencije proračuna tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti ($\hat{\epsilon}_\infty$) za linearnu gustinu k -tačaka u k -mreži korišćenoj za DFT proračun. Prikazana je zavisnost dijagonalnih komponenti tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti od linearne gustine k -tačaka $N_k^{\frac{1}{3}}$. Smatra se da je konvergencija postignuta u krajnje desnoj tački grafika, gde je korišćena $18 \times 18 \times 15$ *Monkhorst-Pack* mreža, pri čemu je u ovim proračunima korišćena vrednost maksimalne kinetičke energije ravnih talasa $E_{cut} = 45$ Ha. Ovi testovi konvergencije urađeni su za mreže $6 \times 6 \times 4$, $9 \times 9 \times 6$, $12 \times 12 \times 8$, $15 \times 15 \times 10$ i $18 \times 18 \times 12$.



Slika A.4: Test konvergencije proračuna tenzora *Born*-efektivnih naelektrisanja Z^* jona O^{2-} i Zn^{2+} u ravni normalnoj na pravac $\mathbf{c}$ za linearnu gustinu k -tačaka u k -mreži korišćenoj za DFT proračun. Prikazana je zavisnost dijagonalnih komponenti tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti od linearne gustine k -tačaka $N_k^{\frac{1}{3}}$. Smatra se da je konvergencija postignuta u krajnje desnoj tački grafika, gde je korišćena $18 \times 18 \times 12$ *Monkhorst-Pack* mreža, pri čemu je u ovim proračunima korišćena vrednost maksimalne kinetičke energije ravnih talasa $E_{cut} = 45$ Ha. Ovi testovi konvergencije urađeni su za mreže k -tačaka: $6 \times 6 \times 4$, $9 \times 9 \times 6$, $12 \times 12 \times 8$, $15 \times 15 \times 10$ i $18 \times 18 \times 12$.



Slika A.5: Test konvergencije proračuna tenzora *Born*-efektivnih naelektrisanja Z^* jona O^{2-} i Zn^{2+} u pravcu c za linearnu gustinu k -tačaka u k -mreži korišćenoj za DFT proračun. Prikazana je zavisnost dijagonalnih komponenti tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti od linearne gustine k -tačaka $N_k^{\frac{1}{3}}$. Smatra se da je konvergencija postignuta u krajnje desnoj tački grafika, gde je korišćena $18 \times 18 \times 12$ *Monkhorst-Pack* mreža, pri čemu je u ovim proračunima korišćena vrednost maksimalne kinetičke energije ravnih talasa $E_{cut} = 45$ Ha. Ovi testovi konvergencije urađeni su za mreže $6 \times 6 \times 4$, $9 \times 9 \times 6$, $12 \times 12 \times 8$, $15 \times 15 \times 10$ i $18 \times 18 \times 12$.

Tabela A.1: Frekvencije fonona (u meV) u visokosimetričnim q -tačkama M, A i Γ za različite vrednosti E_{cut} (40 Ha, 45 Ha i 50 Ha) za $6 \times 6 \times 4$ *Monkhorst-Pack* mrežu k -tačka.

M			A			Γ		
40	45	50	40	45	50	40	45	50
10,1695	10,0699	10,0718	8,3999	8,2838	8,2865	1,3033	-0,3519	-0,2664
14,8344	14,8251	14,7693	8,3999	8,2838	8,2865	1,3033	-0,3519	-0,2664
15,7632	15,6948	15,6954	8,4000	8,2838	8,2865	2,4934	2,4632	1,1954
19,8292	19,8158	19,8034	8,4000	8,2838	8,2865	11,0382	10,9467	10,9484
28,5453	28,5093	28,5011	22,4623	22,4577	22,4047	11,0382	10,9467	10,9484
31,3516	31,3236	31,3244	22,4624	22,4577	22,4047	31,0278	31,0268	31,0362
52,6626	52,6601	52,4242	50,7618	50,7629	50,7630	45,1114	45,1179	44,8659
53,2449	53,2455	53,2455	50,7618	50,7629	50,7630	48,7985	48,8017	48,8017
58,4708	58,4672	58,4672	50,7618	50,7629	50,7630	48,7985	48,8017	48,8017
59,4605	59,4518	59,2274	50,7618	50,7629	50,7630	52,6765	52,6764	52,6764
65,3237	65,3159	65,3134	66,3850	66,3807	66,1943	52,6765	52,6764	52,6764
66,5013	66,4919	66,4910	66,3851	66,3807	66,1943	65,6603	65,6476	65,4362

Tabela A.2: Frekvencije fonona (u meV) u visokosimetričnim q -tačkama M, A i Γ za različite *Monkhorst-Pack* mreže k -tačka $(4 \times 4 \times 4, 6 \times 6 \times 4$ i $8 \times 8 \times 4)$ pri fiksnoj $E_{cut} = 45$ Ha.

M			A			Γ		
$4 \times 4 \times 4$	$6 \times 6 \times 4$	$8 \times 8 \times 4$	$4 \times 4 \times 4$	$6 \times 6 \times 4$	$8 \times 8 \times 4$	$4 \times 4 \times 4$	$6 \times 6 \times 4$	$8 \times 8 \times 4$
10,0209	10,0699	10,0749	8,2944	8,2838	8,2837	-0,3468	-0,3519	-0,3525
14,8064	14,8251	14,8257	8,2944	8,2838	8,2837	-0,3468	-0,3519	-0,3525
15,6653	15,6948	15,7017	8,2944	8,2838	8,2837	2,4634	2,4632	2,4632
19,8096	19,8158	19,8166	8,2944	8,2838	8,2837	10,9516	10,9467	10,9485
28,5123	28,5093	28,5082	22,4471	22,4577	22,4551	10,9516	10,9467	10,9485
31,3226	31,3236	31,3235	22,4472	22,4577	22,4552	31,0269	31,0268	31,0218
52,5277	52,6601	52,6646	50,6999	50,7629	50,7750	45,0763	45,1179	45,1264
53,1510	53,2455	53,2505	50,6999	50,7629	50,7750	48,6802	48,8017	48,8284
58,4116	58,4672	58,4687	50,6999	50,7629	50,7750	48,6802	48,8017	48,8284
59,3012	59,4518	59,4547	50,6999	50,7629	50,7750	52,6286	52,6764	52,6853
65,4603	65,3159	65,2858	66,3386	66,3807	66,3369	52,6286	52,6764	52,6853
66,6486	66,4919	66,4656	66,3386	66,3807	66,3370	65,6497	65,6476	65,6292

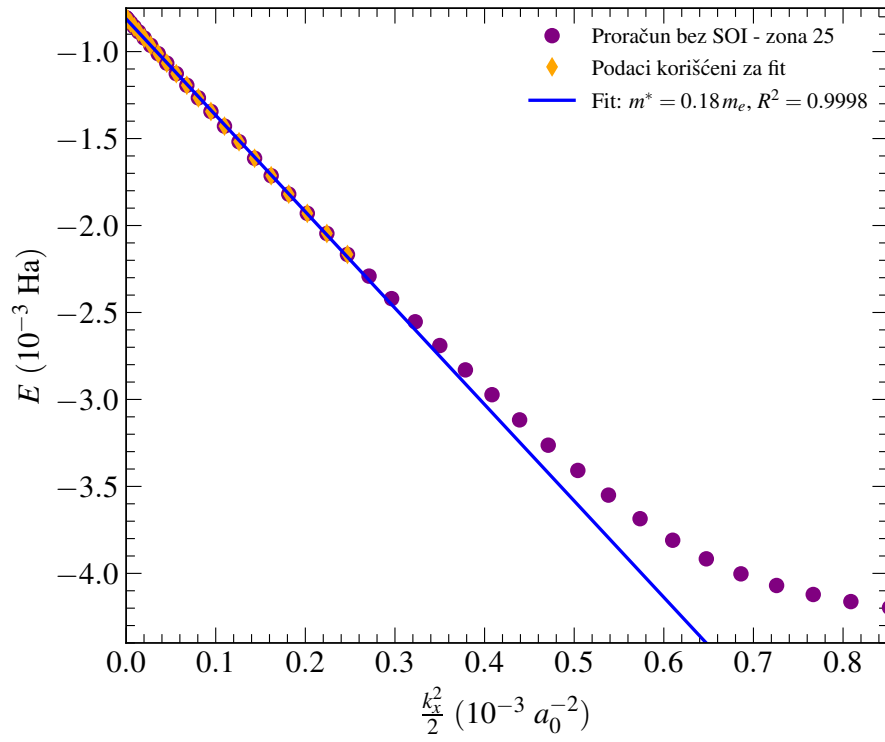
Tabela A.3: Frekvencije fonona (u meV) u visokosimetričnim q -tačkama M, A i Γ za različite *Monkhorst-Pack* mreže k -tačka $(6 \times 6 \times 2, 6 \times 6 \times 4$ i $6 \times 6 \times 6)$ pri fiksnoj $E_{cut} = 45$ Ha.

M			A			Γ		
$6 \times 6 \times 2$	$6 \times 6 \times 4$	$6 \times 6 \times 6$	$6 \times 6 \times 2$	$6 \times 6 \times 4$	$6 \times 6 \times 6$	$6 \times 6 \times 2$	$6 \times 6 \times 4$	$6 \times 6 \times 6$
8,3751	10,0699	10,0701	8,3751	8,2838	8,2816	-0,3546	-0,3519	-0,3517
8,3751	14,8251	14,8267	8,3751	8,2838	8,2816	-0,3546	-0,3519	-0,3517
8,3751	15,6948	15,6929	8,3751	8,2838	8,2816	2,4630	2,4632	2,4633
8,3751	19,8158	19,8193	8,3751	8,2838	8,2816	10,9580	10,9467	10,9436
22,4202	28,5093	28,5074	22,4202	22,4577	22,4579	10,9580	10,9467	10,9436
22,4203	31,3236	31,3224	22,4203	22,4577	22,4580	31,0431	31,0268	31,0270
50,7896	52,6601	52,6611	50,7896	50,7629	50,7646	45,0363	45,1179	45,1333
50,7896	53,2455	53,2436	50,7896	50,7629	50,7646	48,8201	48,8017	48,8101
50,7896	58,4672	58,4637	50,7896	50,7629	50,7646	48,8201	48,8017	48,8101
50,7896	59,4518	59,4458	50,7896	50,7629	50,7646	52,6966	52,6764	52,6744
66,4676	65,3159	65,3019	66,4676	66,3807	66,3431	52,6966	52,6764	52,6744
66,4676	66,4919	66,4832	66,4676	66,3807	66,3431	65,6608	65,6476	65,6407

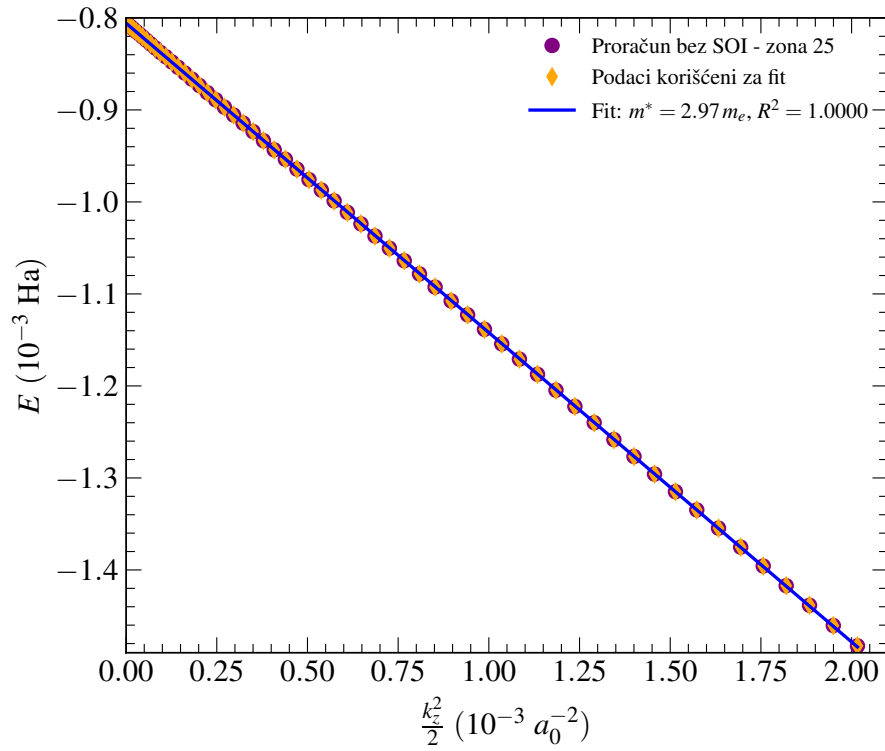
B Određivanje efektivnih masa

Tabela B.1: Komponente tenzora inverznih efektivnih masa m_{ij}^{-1} (u jedinicama m_0^{-1}) za poslednje dve valentne i prvu provodnu zonu dobijene proračunom bez spin-orbit interakcije (bez SOI) i za odgovarajuće parove zona u proračunu sa SOI (sa SOI – a, sa SOI – b). Simetričnost tenzora je iskorišćena pa su prikazane nezavisne komponente: m_{xx}^{-1} , m_{yy}^{-1} , m_{zz}^{-1} , m_{xy}^{-1} , m_{xz}^{-1} , m_{yz}^{-1} .

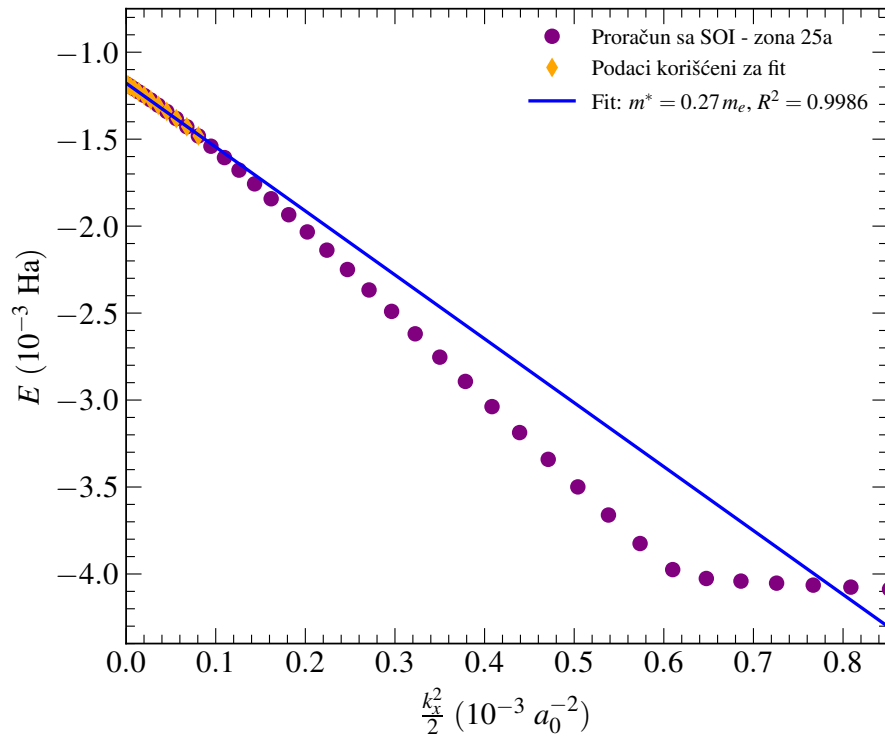
Zona (n)	Komponenta	bez SOI	sa SOI – a	sa SOI – b
25 (v)	m_{xx}^{-1}	5,5	3,7	3,3
	m_{yy}^{-1}	5,5	3,7	3,3
	m_{zz}^{-1}	0,33	0,34	0,34
	m_{xy}^{-1}	$2 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-4}$
	m_{xz}^{-1}	0,06	0,22	0,16
	m_{yz}^{-1}	0,06	0,22	0,16
26 (v)	m_{xx}^{-1}	0,39	3,3	2,4
	m_{yy}^{-1}	0,39	3,3	2,4
	m_{zz}^{-1}	0,34	0,41	0,41
	m_{xy}^{-1}	$8 \cdot 10^{-6}$	$< 10^{-7}$	$< 10^{-7}$
	m_{xz}^{-1}	$6 \cdot 10^{-4}$	0,13	$7 \cdot 10^{-3}$
	m_{yz}^{-1}	$6 \cdot 10^{-4}$	0,13	$7 \cdot 10^{-3}$
27 (p)	m_{xx}^{-1}	6,3	6,4	6,4
	m_{yy}^{-1}	6,3	6,4	6,4
	m_{zz}^{-1}	6,3	6,4	6,4
	m_{xy}^{-1}	$< 10^{-7}$	$< 10^{-7}$	$< 10^{-7}$
	m_{xz}^{-1}	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
	m_{yz}^{-1}	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$



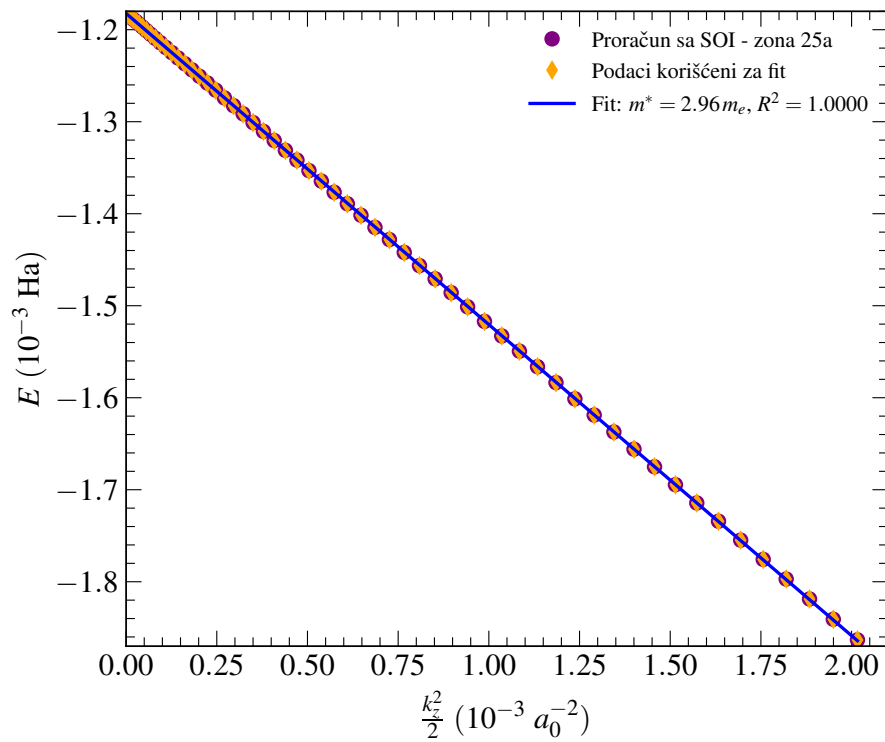
Slika B.1: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25$ bez SOI od $k_x^2/2$.



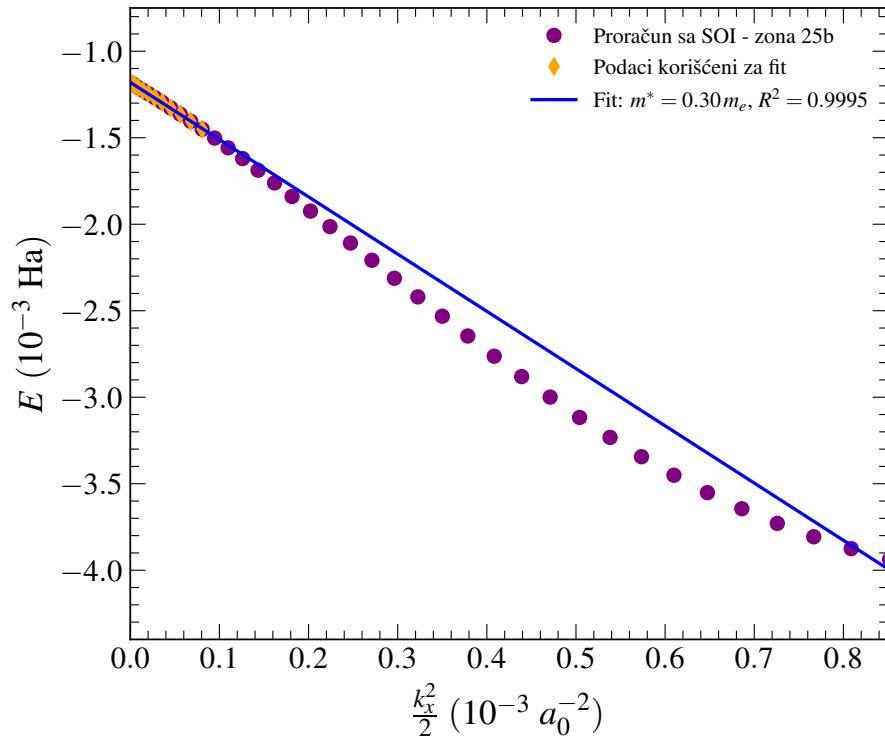
Slika B.2: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25$ bez SOI od $k_z^2/2$.



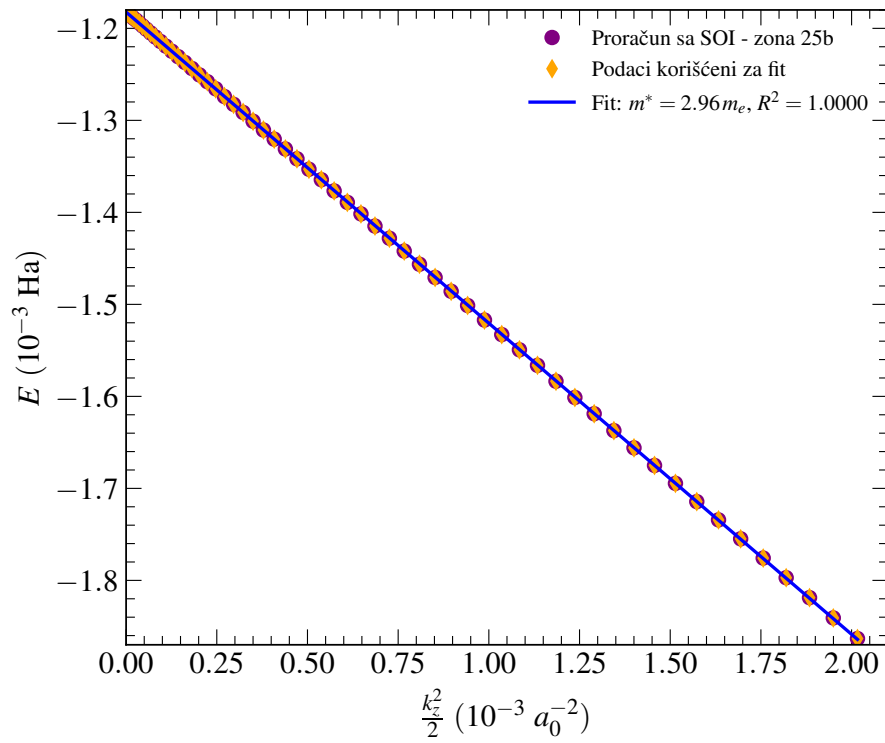
Slika B.3: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25a$ sa SOI od $k_x^2/2$.



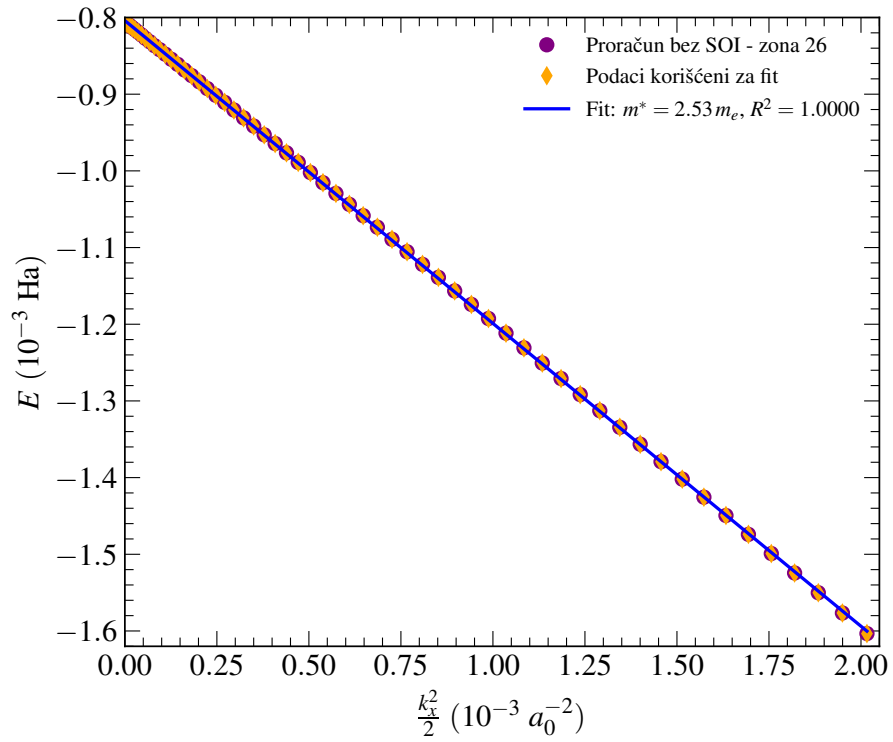
Slika B.4: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25a$ sa SOI od $k_z^2/2$.



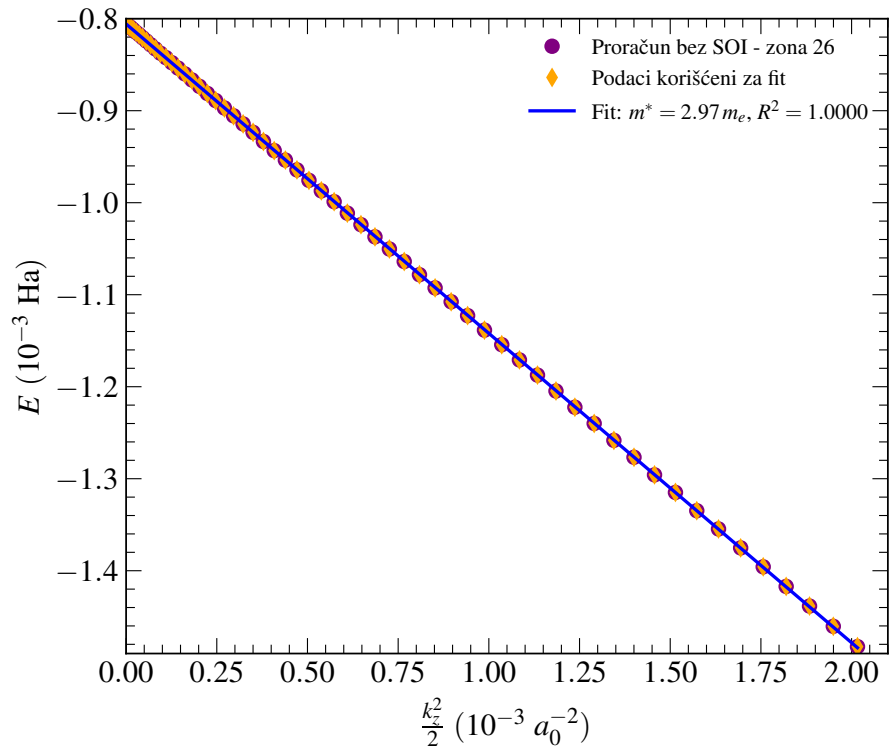
Slika B.5: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25b$ sa SOI od $k_x^2/2$.



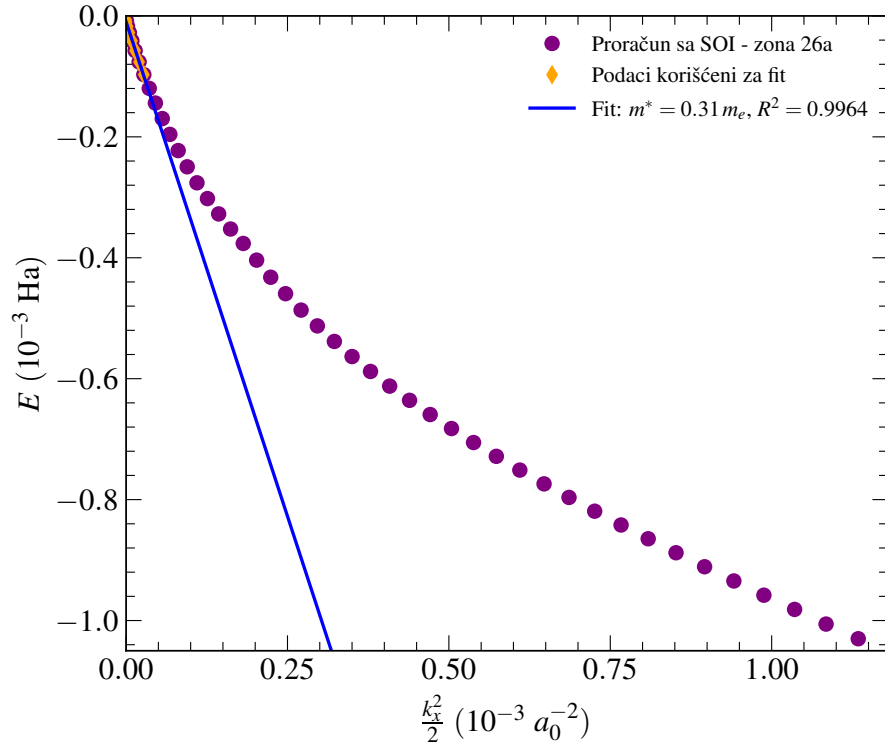
Slika B.6: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25b$ sa SOI od $k_z^2/2$.



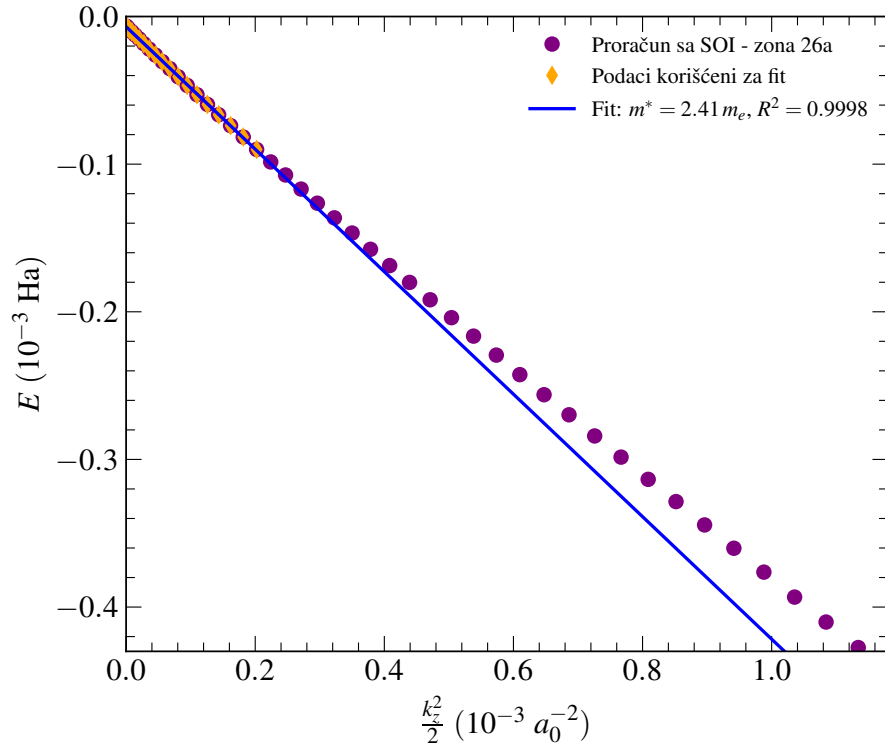
Slika B.7: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26$ bez SOI od $k_x^2/2$.



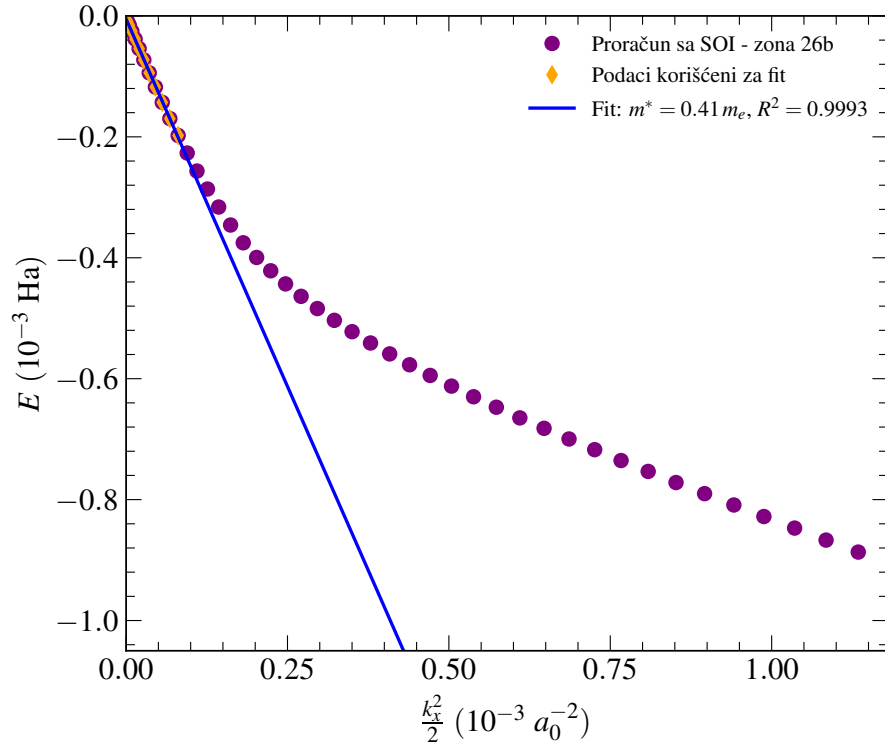
Slika B.8: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26$ bez SOI od $k_z^2/2$.



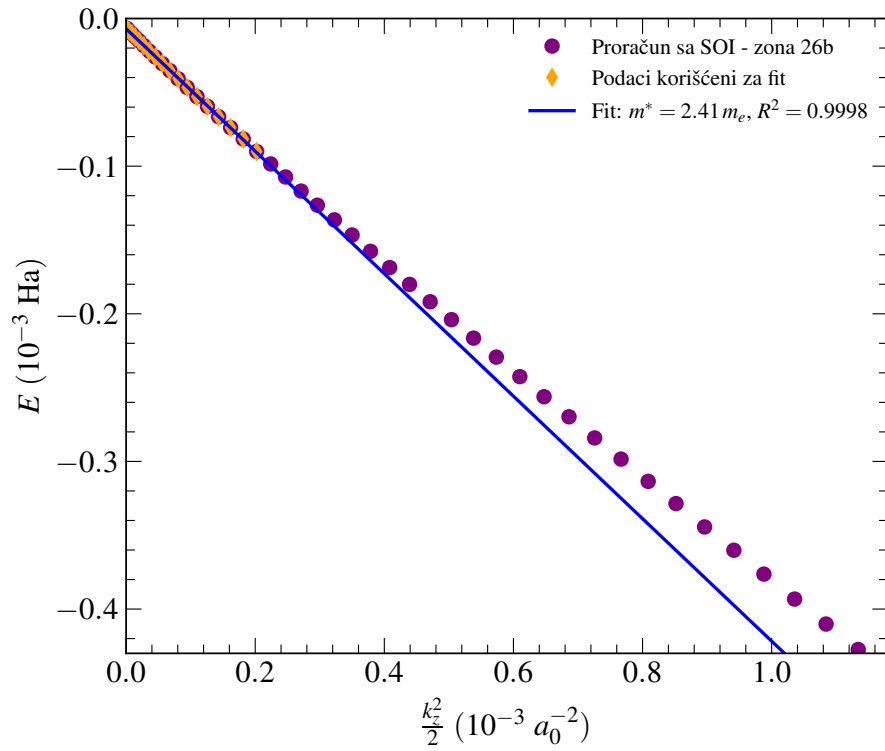
Slika B.9: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26a$ sa SOI od $k_x^2/2$.



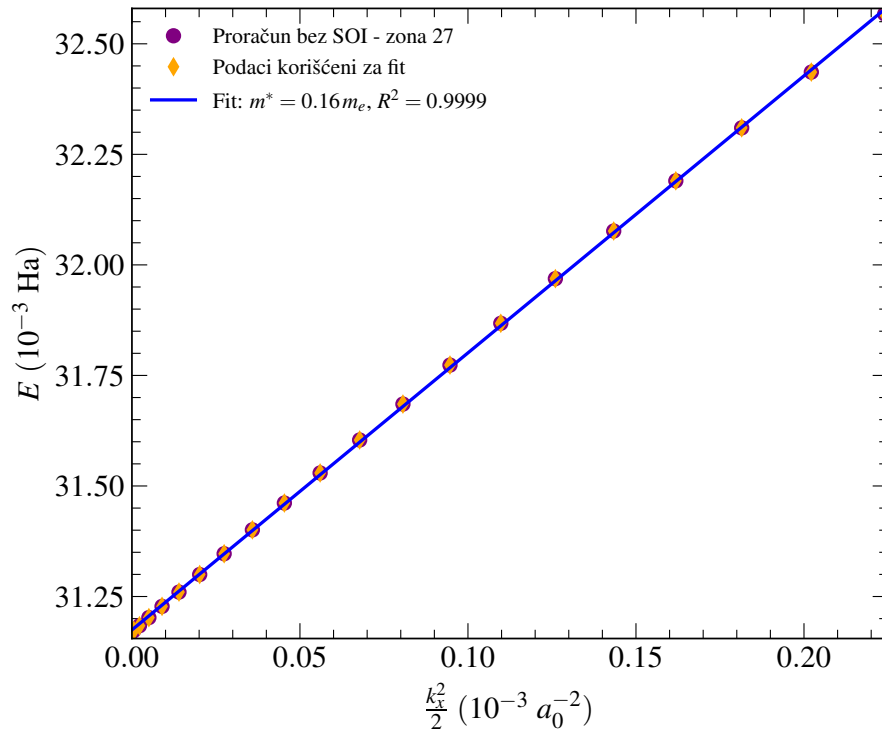
Slika B.10: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26a$ sa SOI od $k_z^2/2$.



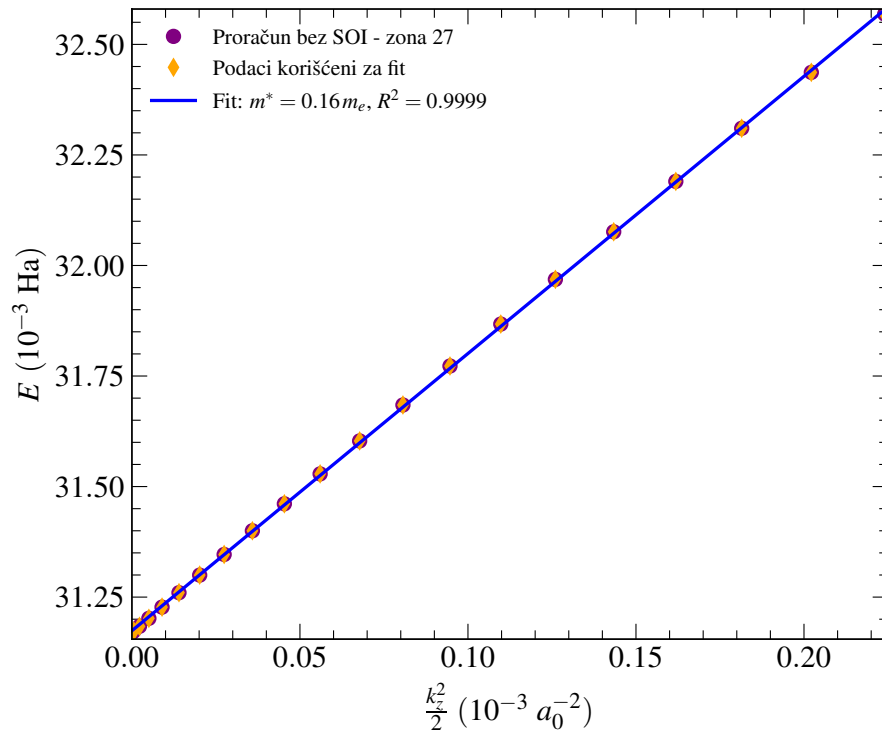
Slika B.11: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26b$ sa SOI od $k_x^2/2$.



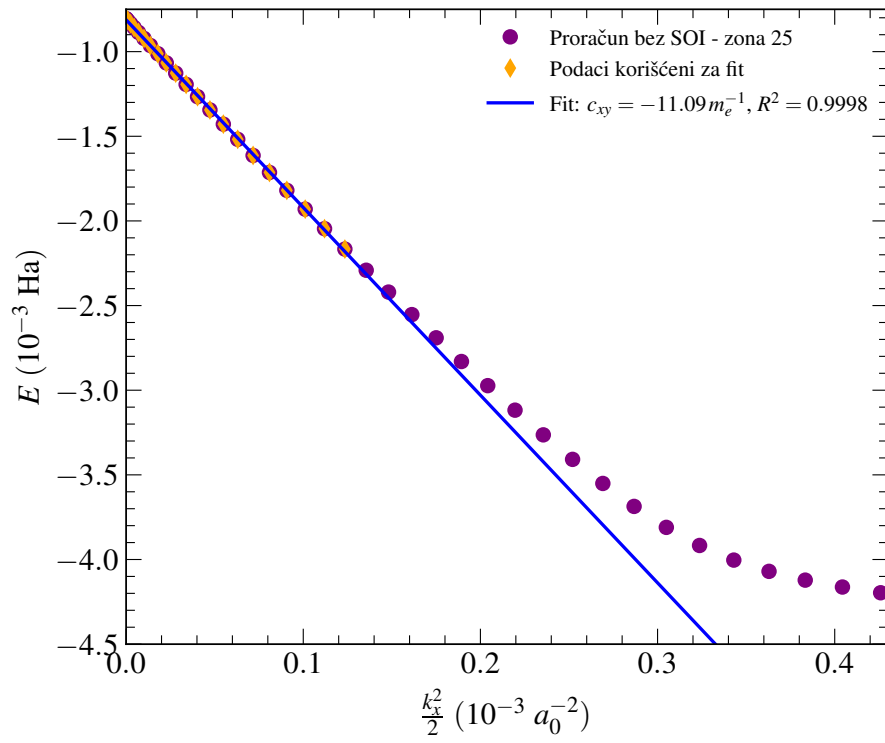
Slika B.12: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26b$ sa SOI od $k_z^2/2$.



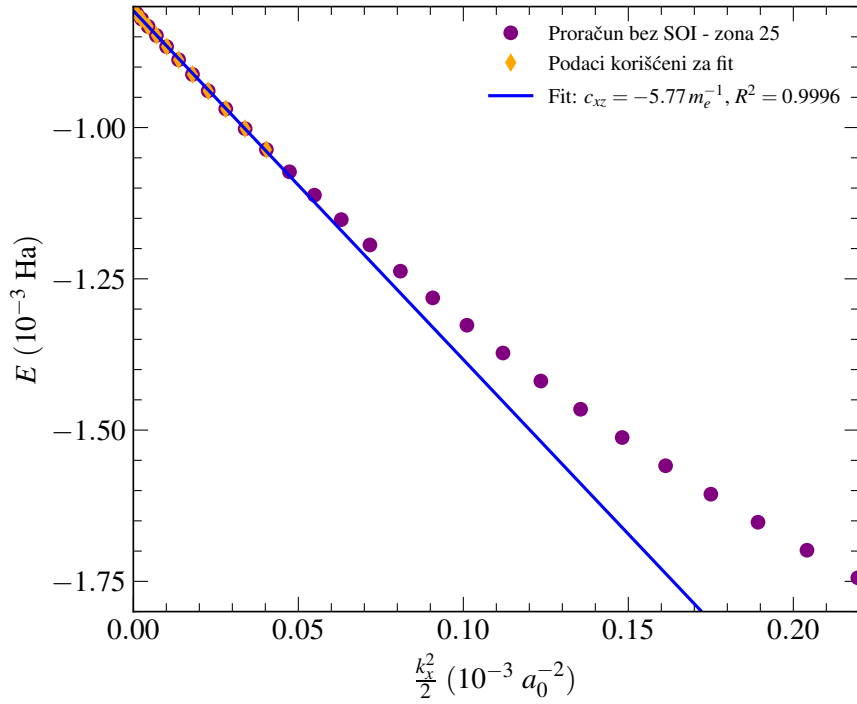
Slika B.13: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 27$ bez SOI od $k_x^2/2$.



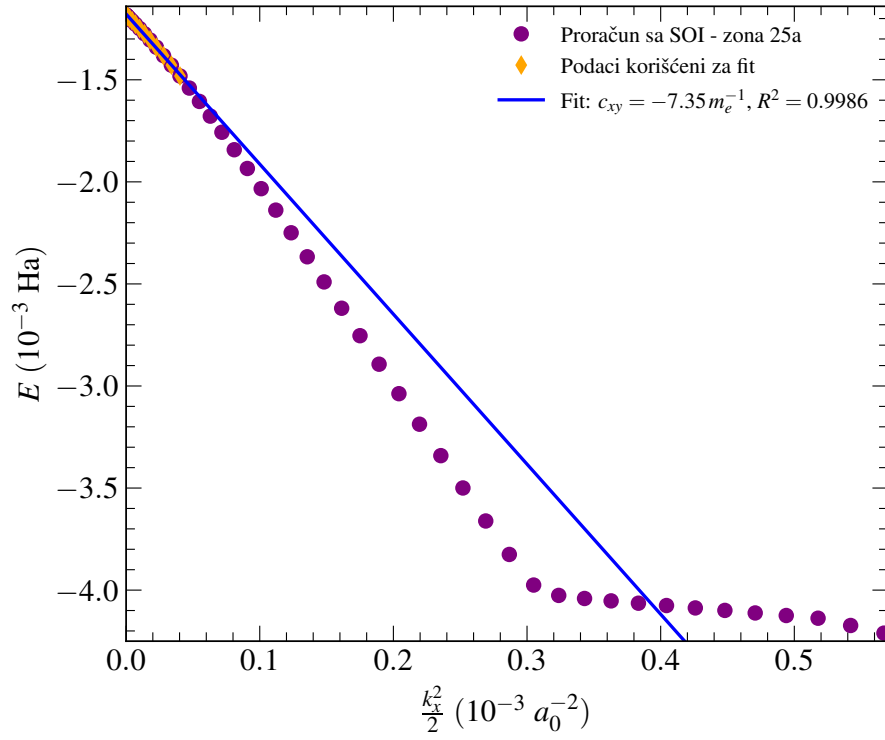
Slika B.14: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 27$ bez SOI od $k_z^2/2$.



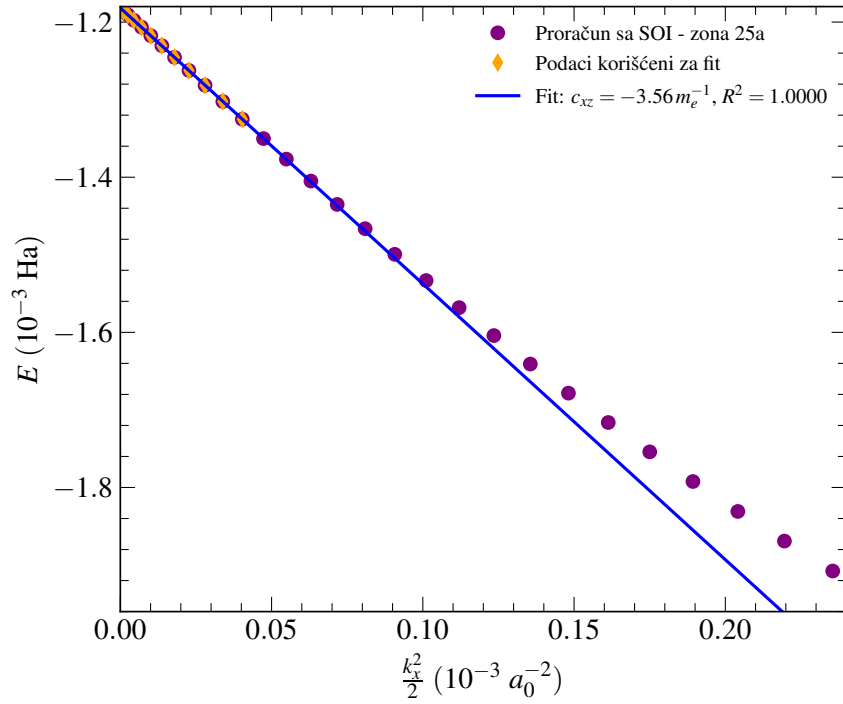
Slika B.15: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25$ bez SOI od $k_x^2/2$ (pravac xy).



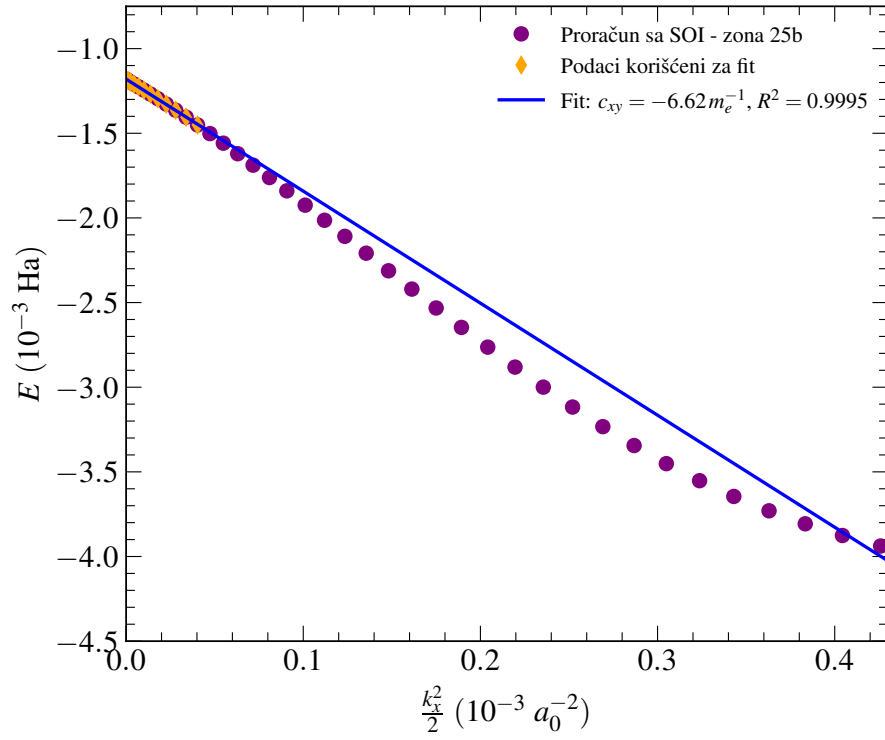
Slika B.16: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25$ bez SOI od $k_x^2/2$ (pravac xz).



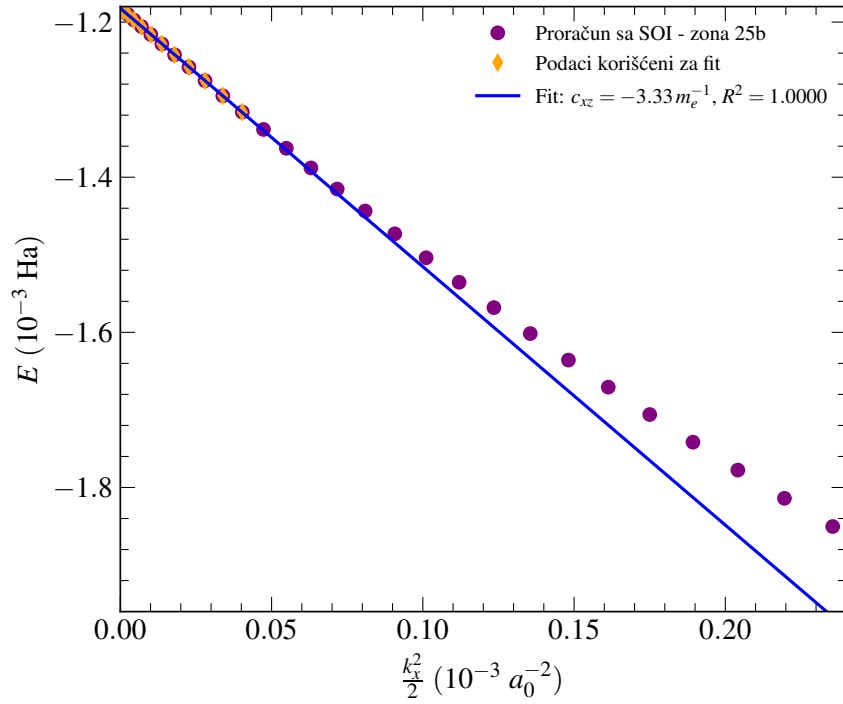
Slika B.17: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25a$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xy).



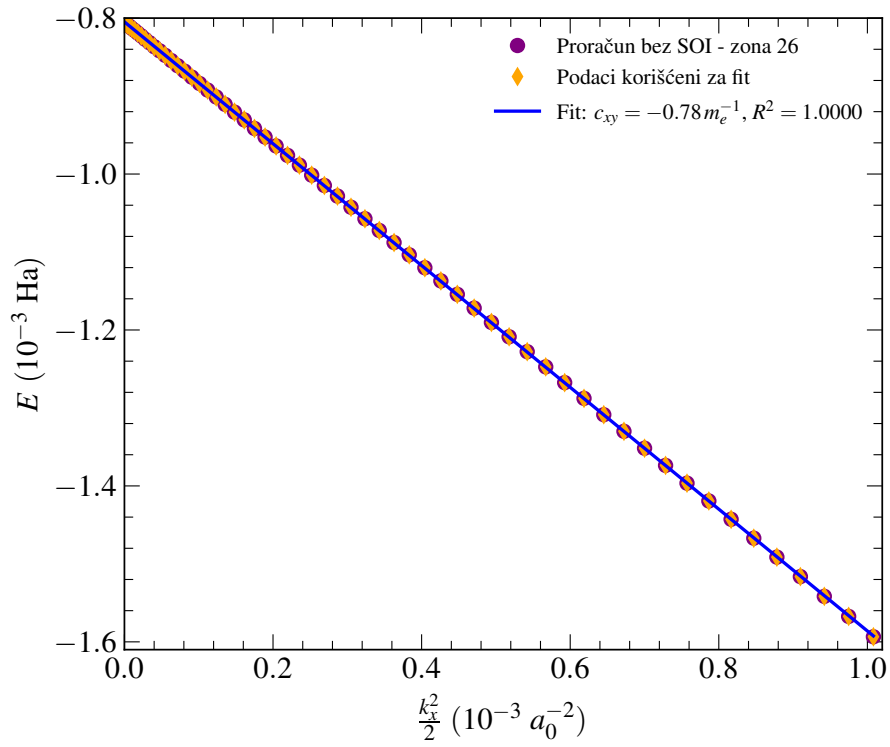
Slika B.18: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25a$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xz).



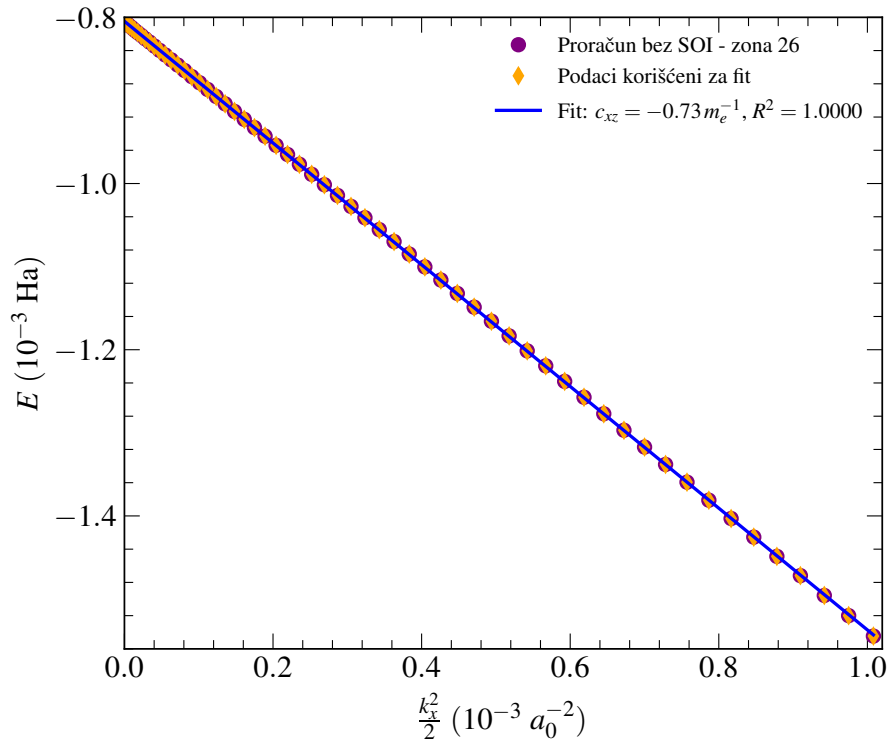
Slika B.19: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25b$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xy).



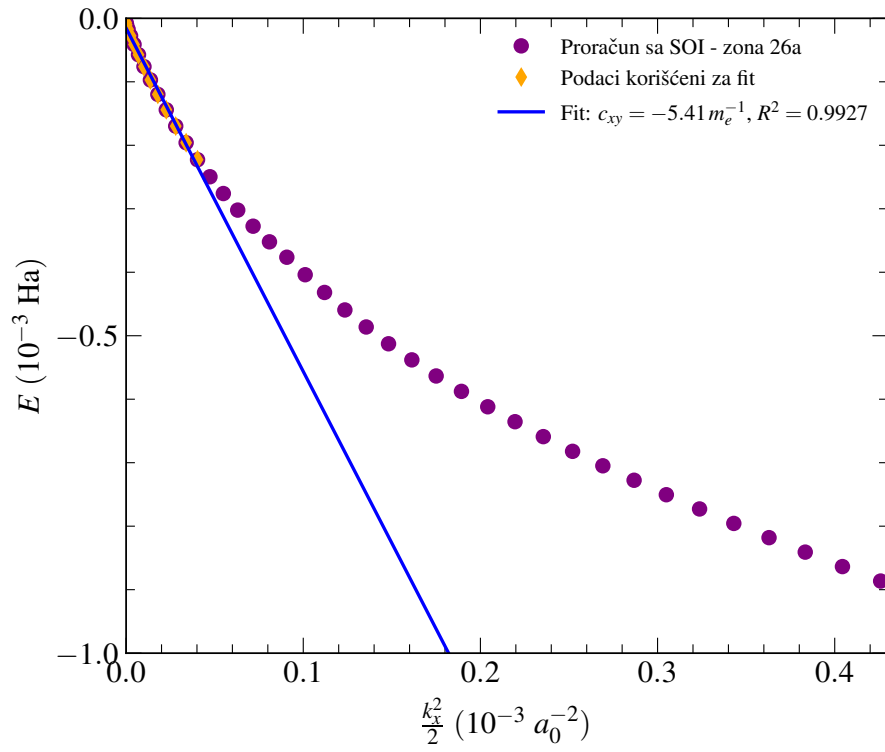
Slika B.20: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 25b$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xz).



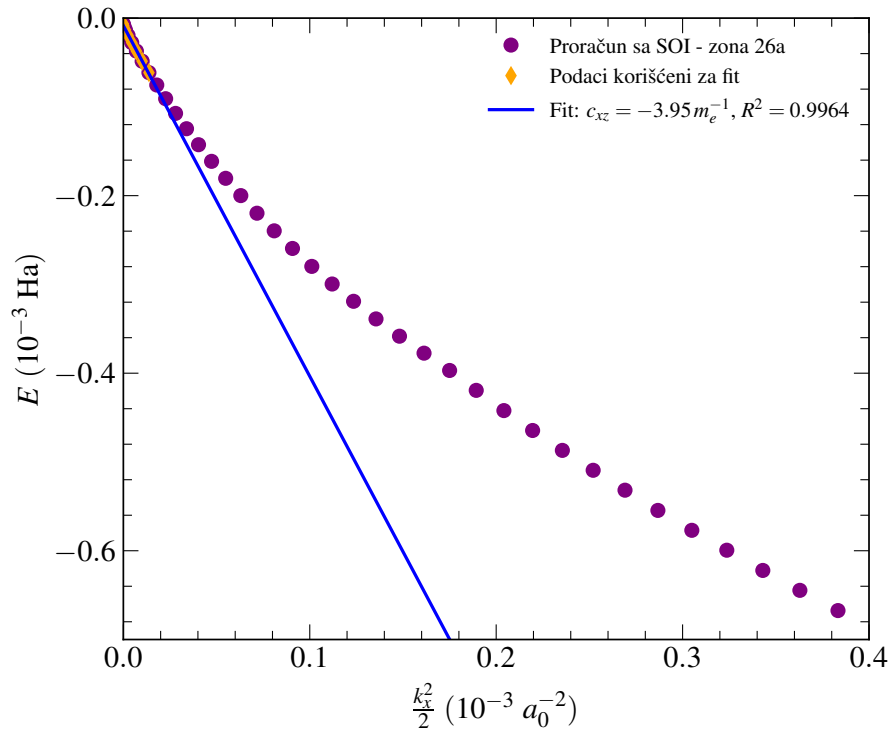
Slika B.21: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26$ bez SOI od $k_x^2/2$ (pravac xy).



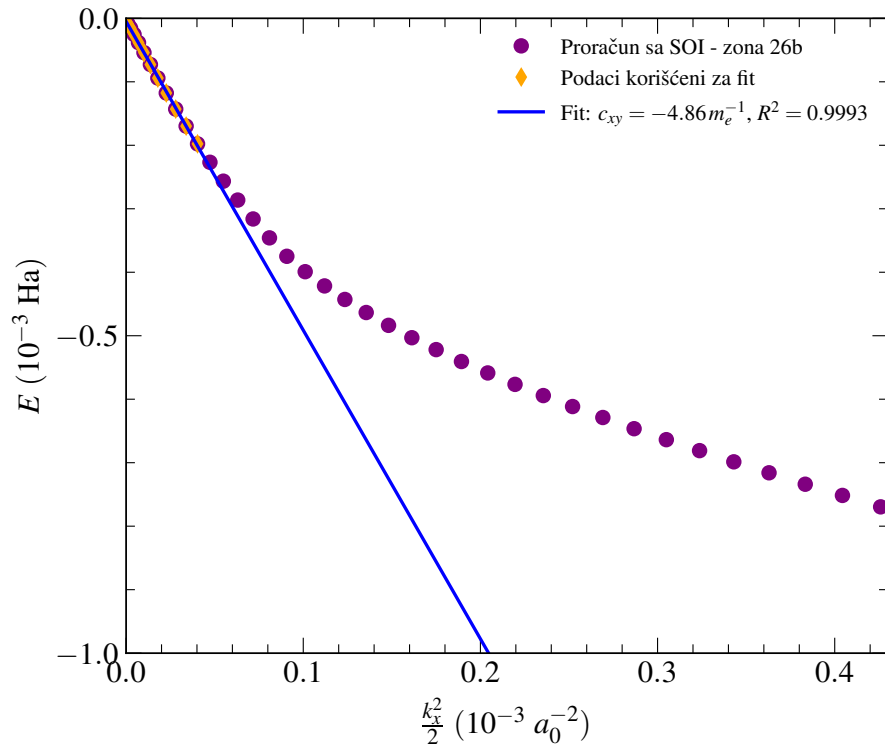
Slika B.22: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26$ bez SOI od $k_x^2/2$ (pravac xz).



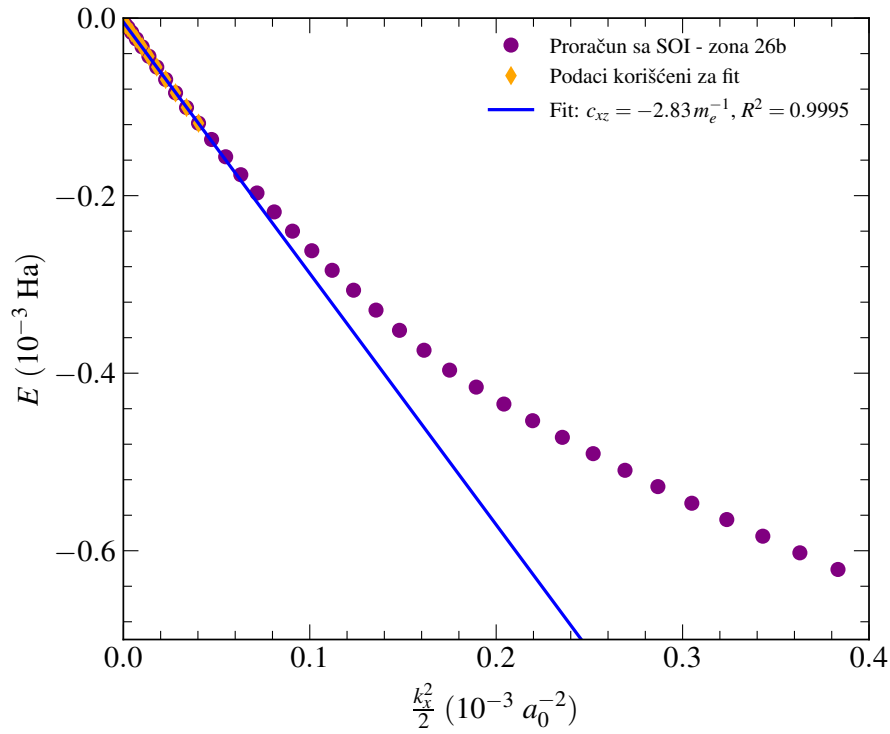
Slika B.23: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26a$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xy).



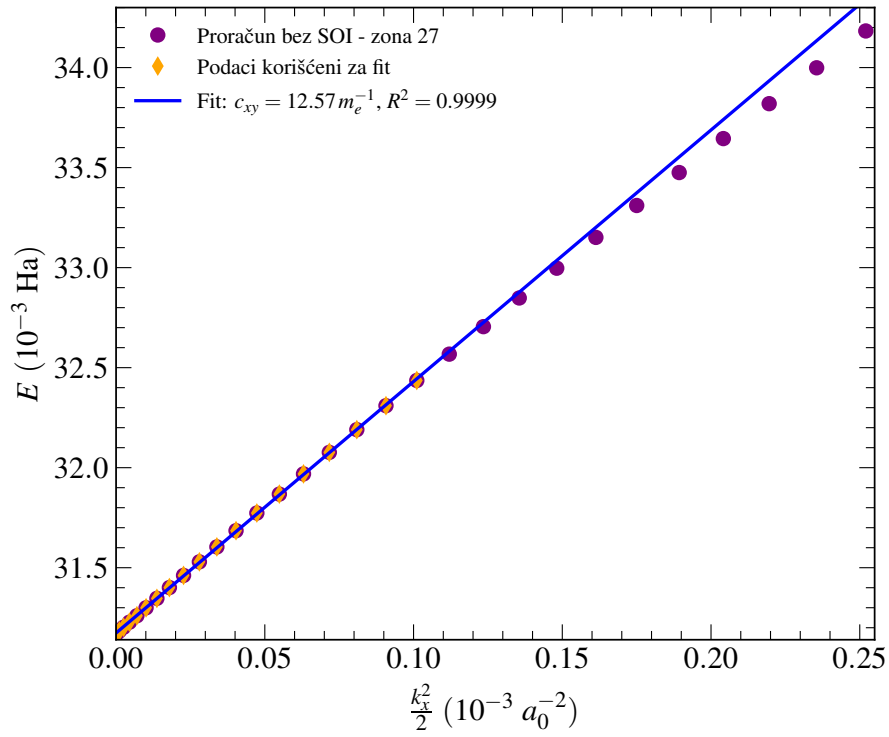
Slika B.24: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26a$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xz).



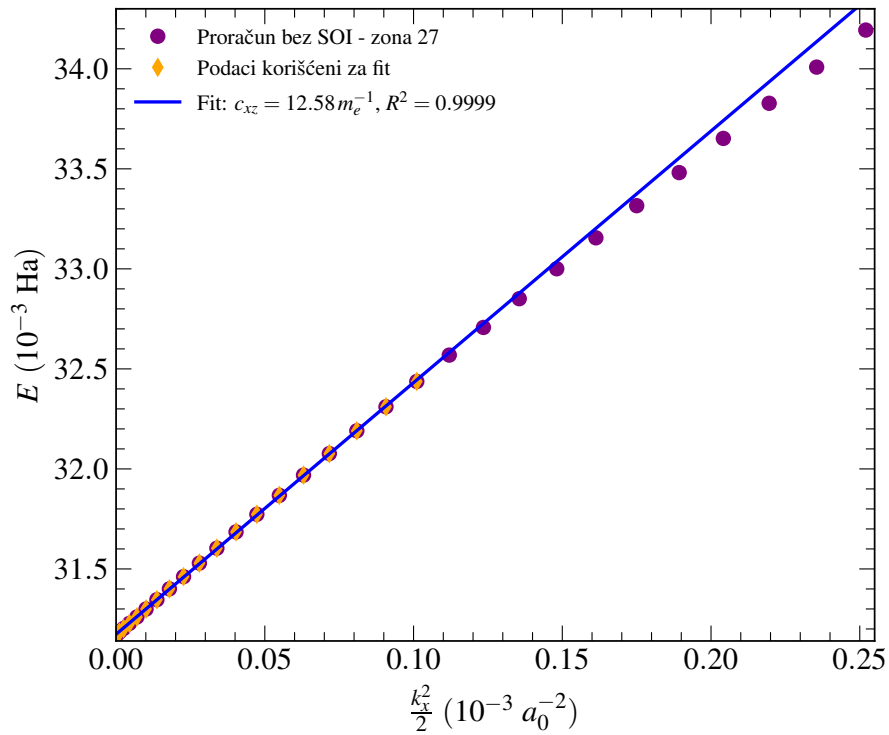
Slika B.25: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26b$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xy).



Slika B.26: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 26b$ sa SOI od $k_x^2/2$ (pravac xz).

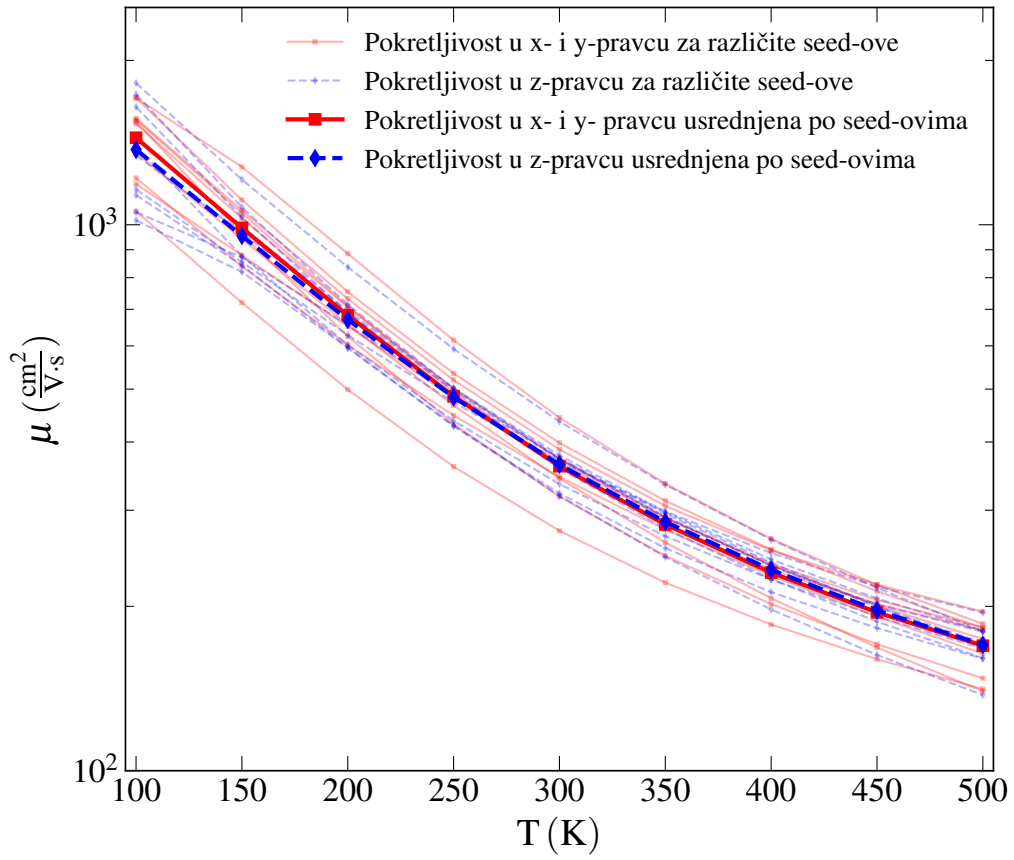


Slika B.27: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 27$ bez SOI od $k_x^2/2$ (pravac xy).

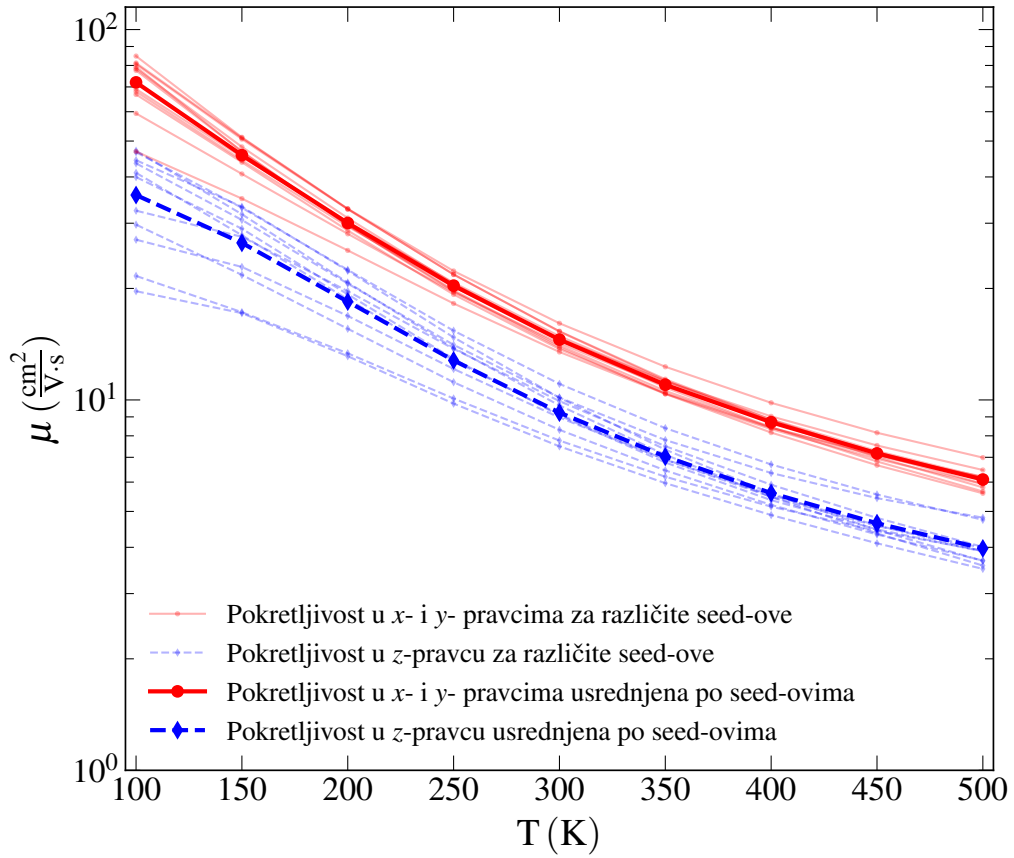


Slika B.28: Zavisnost svojstvenih energija E za zonu $n = 27$ bez SOI od $k_x^2/2$ (pravac xz).

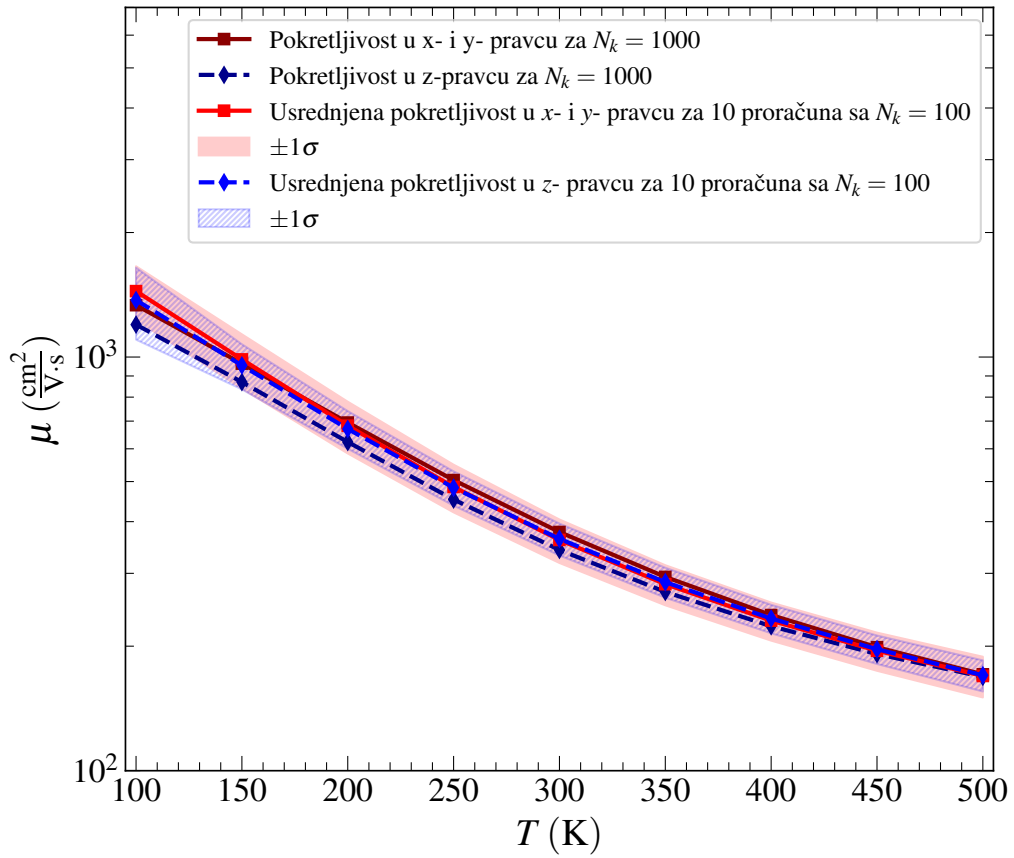
C Proračuni pokretljivosti



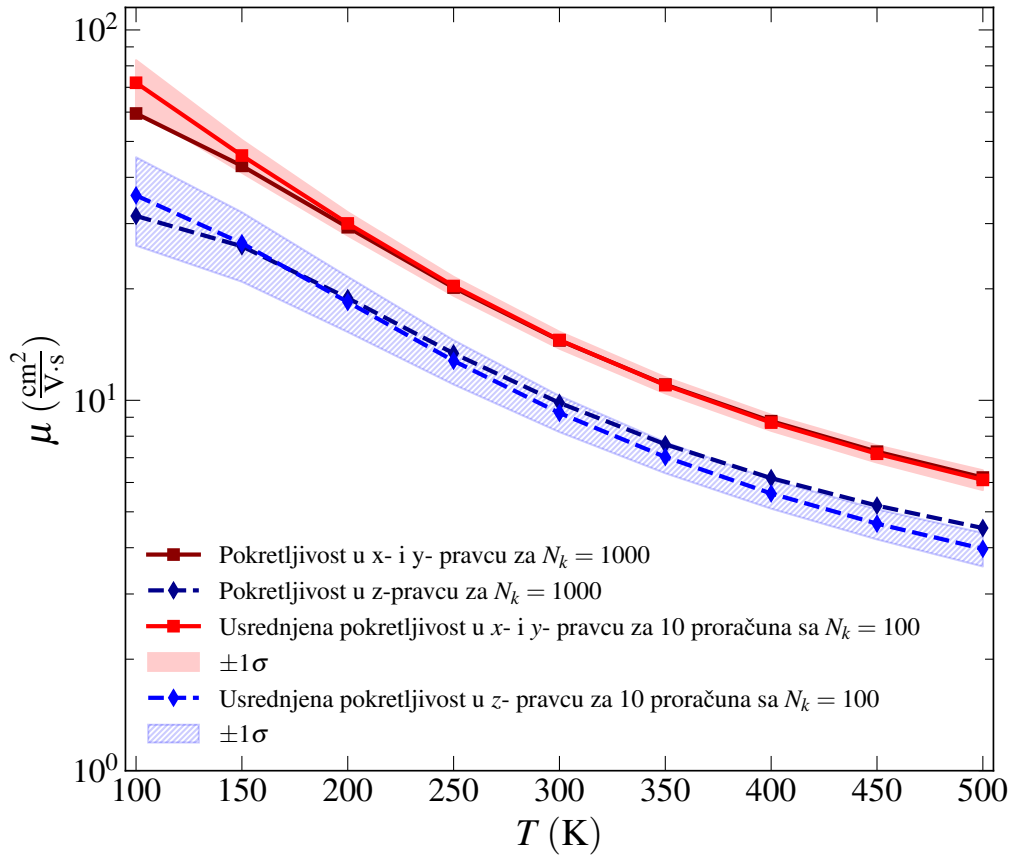
Slika C.1: Teorijski izračunate zavisnosti pokretljivosti elektrona iz prvog para provodnih zona od temperature, duž koordinatnih osa, za deset proračuna (svaki $N_k = 100$, $N_\Omega = 100$) sa međusobno različitim klicama za generisanje nasumičnih brojeva, kao i srednja vrednost tih proračuna.



Slika C.2: Teorijski izračunata zavisnost pokretljivosti šupljina iz poslednja tri para valentnih zona od temperature, duž koordinatnih osa, za deset proračuna (svaki $N_k = 100$, $N_\Omega = 100$) sa međusobno različitim klicama za generisanje nasumičnih brojeva, kao i srednja vrednost tih proračuna.



Slika C.3: Teorijski izračunata zavisnost pokretljivosti elektrona iz prvog para provodnih zona od temperature, duž koordinatnih osa, usrednjena za 10 proračuna (za svaki $N_k = 100$, $N_\Omega = 100$), kao i rezultati nezavisnog proračuna za $N_k = 1000$ i $N_\Omega = 100$.

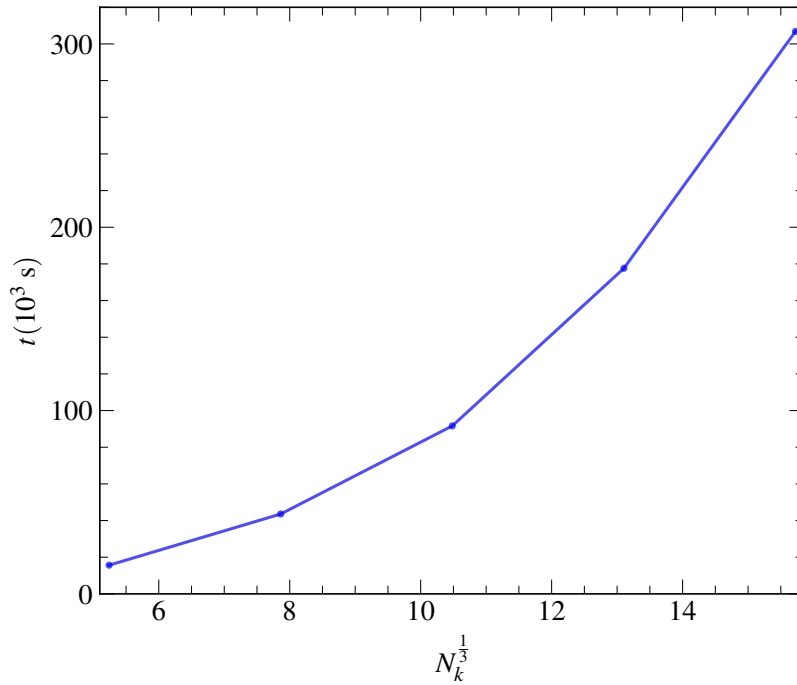


Slika C.4: Teorijski izračunata zavisnost pokretljivosti šupljina iz poslednja tri para valentnih zona od temperature, duž koordinatnih osa, usrednjena za 10 proračuna (za svaki $N_k = 100$, $N_\Omega = 100$), kao i rezultati nezavisnog proračuna za $N_k = 1000$ i $N_\Omega = 100$.

D Ostali podaci

Tabela D.1: Dijagonalni elementi visokofrekventnog dielektričnog tenzora $\hat{\varepsilon}_\infty$ i Born–efektivnih naelektrisanja $\hat{Z}^*$ za Zn i O, izračunati DFPT proračunima na osnovu DFT proračuna sa *Monkhorst-Pack* $6 \times 6 \times 4$ mrežom k -tačaka, bez i sa SOI. Vandijagonalni elementi ovih tenzora jednaki su nuli. Komponente u ravni normalnoj na pravac $\mathbf{c}$ obeležene su oznakom $\perp$, a paralelno sa njim oznakom $\parallel$.

Proračun	$\varepsilon_\infty^\perp$	$\varepsilon_\infty^\parallel$	$Z_\perp^*(\text{Zn})$	$Z_\parallel^*(\text{Zn})$	$Z_\perp^*(\text{O})$	$Z_\parallel^*(\text{O})$
Bez SOI	6,6896	6,2432	2,1770	2,1985	-2,2142	-2,2189
Sa SOI	6,7108	6,2564	2,1778	2,1990	-2,2150	-2,2194



Slika D.1: Ukupno vreme potrebno za izvršavanje DFT i DFPT proračuna tenzora relativne visokofrekventne dielektrične propustljivosti (ε_∞) i *Born*-efektivnih naelektrisanja (Z^*) u zavisnosti od linearne gustine k -tačaka u *Monkhorst-Pack* k -mreži korišćenoj za DFT proračun za $E_{cut} = 45$ Ha. Korišćene su mreže: $6 \times 6 \times 4$, $9 \times 9 \times 6$, $12 \times 12 \times 8$, $15 \times 15 \times 10$ i $18 \times 18 \times 12$. Svaki od ovih proračuna paralelno na 16 Intel® Core™ i7-14700 procesora.