ISSN 2354-0575

VỀ ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC TINH THỂ VÀ TRẠNG THÁI NỀN CỦA MỘT SỐ VẬT LIỆU TRONG TÍNH TOÁN LÝ THUYẾT

Trần Văn Quảng
Trường Đại học Giao thông Vận tải
Trường Đại Học Duy Tân

Ngày nhận: 24/06/2016
Ngày sửa chữa: 10/08/2016
Ngày xét duyệt: 05/09/2016

Tóm tắt:

Trong khoa học vật liệu, việc tính toán hoặc đo đạc các đặc trưng cơ bản của cấu trúc một vật liệu mới đóng vai trò cơ bản trong xâu chuỗi phát triển công nghệ nano. Lý thuyết phiếm hàm mật độ là một công cụ đắc lực, hiệu quả ngày nay đã được áp dụng vô cùng rộng rãi trong các nghiên cứu cơ bản và công nghệ hiện đại. Trong báo cáo này chúng tôi giới thiệu phương pháp xác định một số đặc trưng cơ bản của vật liệu thông qua tính tổng năng lượng của một số tinh thể sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ. Tổng năng lượng được tính toán cho các biến thiên hằng số mạng khác nhau. Đối với hệ có hai tham số biến thiên, năng lượng thu được là một mặt hai chiều, rời rạc. Phương pháp nội suy cho ta mặt năng lượng trơn. Kết quả thu được có thể sử dụng để tính toán cho các nghiên cứu về sau nhờ phân tích tác dụng của các nhân tố bên ngoài lên cấu trúc mạng tinh thể. Khuynh hướng ảnh hưởng của các phương pháp xấp xỉ cũng được thảo luận trong các tính toán. Chúng tôi cũng tính đến tương tác spin-quỹ đạo để mô tả các điện tử tương đối tính và thực hiện tính toán cấu trúc điện tử của hợp chất trộn mới $Sb_xBi_{2-x}Te_3$ và tiến hành thảo luận tính chất vận chuyển của nó và chỉ ra các khả năng của tác dụng việc thay thế nguyên tố.

Từ khóa:

1. Giới thiệu chung về lý thuyết phiếm hàm mật độ

Xuất phát từ bài toán cơ bản ban đầu, các tính chất của vật liệu thể hiện qua các thuộc tính của điện tử và hạt nhân cấu thành. Tương tác giữa các điện tử - điện tử, hạt nhân – hạt nhân, điện tử - hạt nhân quyết định toán tử Halminton của bài toán hệ nhiều hạt. Đối với một hệ bất kỳ gồm N điện tử, M hạt nhân, phương trình Schrodinger tổng quát mô tả hệ với hàm sóng toàn phần $|\Psi\rangle$ cho bởi

$$H|\Psi\rangle = i\frac{\partial|\Psi\rangle}{\partial t} \quad (1)$$

Trong đó H là toán tử năng lượng toàn phần của hệ. Đối với bài toán dừng, trị riêng của H cho ta giá trị năng lượng của hệ hạt. Trong thực tế, hệ hạt lên tới cỡ của số Avogadro (10^{23} hạt trên mol!). Việc giải trực tiếp phương trình này là không thể ngay cả với những máy tính tối tân nhất hiện nay. Từng bước đơn giản hóa với những xấp xỉ thực tế hợp lý sẽ làm cho cách giải quyết bài toán đơn giản dần đi. Xấp xỉ nổi tiếng đầu tiên chính là xấp xỉ Born – Openheimer. Trong tiếp cận này, động năng hạt nhân được coi là nhỏ. Điều này phù hợp với những bài toán khảo sát các hiện tượng ở nhiệt độ rất thấp. Trong xấp xỉ này, thế năng tương tác của các hạt nhân trở thành tham số tầm thường, và ta cũng không cần quan tâm đến tương tác như vậy. Năng lượng tổng cộng đến đây sẽ chỉ còn là động năng của điện tử, tương tác điện tử điện tử, điện tử và hạt nhân. Đến đây bài toán cũng chưa đơn giản đi bao nhiêu. Việc ứng dụng nguyên lý biến phân thay vì giải trực tiếp (1) sẽ đưa đến những lợi ích lớn lao và cho phép làm đơn giản bài toán đi theo một cách nào đó. Nguyên lý biến phân dựa trên hàm kỳ vọng năng lượng

$$E[\Psi] = \frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \quad (2)$$

Bằng việc cực tiểu kỳ vọng năng lượng này sẽ cho ta hàm sóng trạng thái nền của điện tử. Nói cách khác cực tiểu (2) sẽ là nghiệm của (1). Việc làm này giúp ta tìm được hàm sóng thực của hệ thống qua hệ các hàm thử. Tuy nhiên việc xây dựng các hàm sóng thử không đơn giản, lý do là vì ta không biết dạng của hàm sóng thực. Trên thực tế ta cũng không quan sát được hàm sóng thực, mà ta quan sát được mật độ điện tử. Việc này đã dẫn tới sự hình thành của lý thuyết phiếm hàm mật độ. Đại lượng cơ bản của chúng ta sẽ không phải là hàm sóng, mà là hàm mật độ. Lý thuyết phiếm hàm mật độ lấy mật độ làm đại lượng trung tâm. Nền tảng của lý thuyết này dựa trên hai định lý Hohenberg-Kohn [1]. Định lý thứ nhất phát biểu về mật độ điện tử xác định duy nhất cho thế ngoài (với sai khác một hằng số cộng). Qua đó nó cho thấy lý thuyết phiếm hàm mật độ được thể hiện rõ ràng qua đại lượng trung tâm của lý thuyết là mật độ điện tử (mà ta không cần thiết phải quan tâm tới hàm sóng của hệ theo cách tiếp cận thông thường). Định lý thứ hai cho phép làm việc với các mật độ: mật độ làm cực tiểu năng lượng

là mật độ của hệ thực [2].

Dựa trên hai định lý đó, Kohn và Sham đã dẫn ra một phương trình đơn giản cho phép xác định mật độ điện tử và năng lượng của vật chất bằng cách tự hợp [3]. Theo đó tổng năng lượng của hệ điện tử được xác định thông qua phiếm hàm năng lượng

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (3)$$

Trong đó $F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ là phiếm hàm năng lượng phổ quát Hohenberg-Kohn, có dạng giống nhau trong tất cả các hệ vật liệu khác nhau.

Để biến lý thuyết thành công cụ thực tế, Kohn-Sham đã dẫn ra phương trình trung tâm của lý thuyết, gọi là phương trình Kohn-Sham. Ý tưởng dựa trên việc bóc tách giữa những phần chưa biết và những phần đã biết kinh điển trong năng lượng và trong xây dựng cách thức xác định mật độ điện tử: phần năng lượng đến tử những biểu thức đã biết và phần năng lượng trao đổi tương quang (exchange – correlation energy, E_{xc}),

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}, \quad (4)$$

với J là phiếm hàm năng lượng Hatree thể hiện tương tác Coulomb cổ điển của các điện tử, $T_s[\rho]$ là phiếm hàm động năng được xây dựng thông qua hàm sóng định thức Slater. Để thực hiện được điều này người ta đã giả định rằng có một hệ không tương tác có mật độ bằng với hệ tương tác mà ta quan tâm. Và như vậy, mật độ điện tử được xây dựng qua các quỹ đạo Kohn-Sham ψ

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} n_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle, \quad (5)$$

với n là số chiếm giữ (occupied number). Từ đây phương trình Kohn-Sham nhận được bằng cách lấy cực tiểu biến phân theo mật độ của phiếm hàm năng lượng (1)

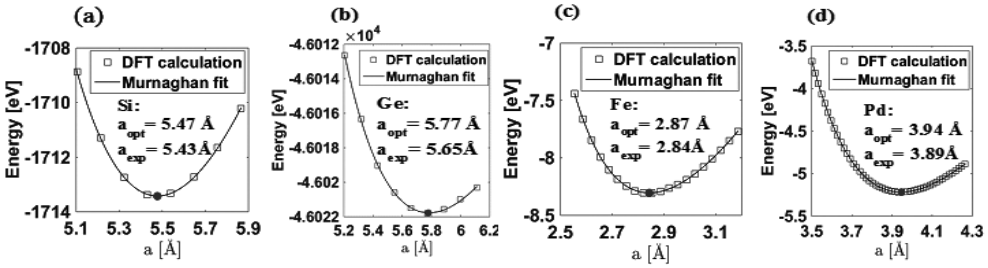
$$H_{KS}\psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (6)$$

Với $H_{KS} = -\frac{\Delta}{2} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} d\vec{r}\,' + v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ là toán tử năng lượng Kohn-Sham; $v_{xc}[\rho] = \delta E_{xc}[\rho]/\delta\rho$ là thế tương quan trao đổi. Phương trình (6) do đó được giải tự hợp: tính các thế để xác định H_{KS} qua mật độ thử, giải (4) tìm được các quỹ đạo Kohn-Sham, ψ; tổng hợp mật độ ρ từ quỹ đạo ψ và kết thúc một vòng lặp tự hợp. Khi đạt được nghiệm tự hợp, ta thu được các trị riêng ε_i và suy ra các tính chất trạng thái cơ bản của vật chất. Khó khăn trung tâm của lý thuyết phiếm hàm mật độ là thế tương quan trao đổi v_{xc}. Việc thực hiện xấp xỉ để tìm ra v_{xc} đưa đến các phương pháp xấp xỉ khác nhau. Có hai cách xấp xỉ cơ bản là xấp xỉ mật độ địa phương (local density approximation) hay LDA [4] và xấp xỉ gradient tổng quát (generalized gradient approximation) hay GGA [5]. Cả hai cách xấp xỉ đều cho phép tính năng lượng trao đổi tương quan. Bên cạnh đó để mô tả các tính chất đặc trưng của hệ vật chất (như tính chất từ, quang phổ,…) chính xác hơn, người ta còn đưa thêm các bổ chính gần đúng tinh tế hơn phù hợp với từng đối tượng, như tương tác spin quỹ đạo, Hubbard,… vào Halmintonian.

Để thực hiện giải (6), khi phiếm hàm năng lượng trao đổi đã biết, quỹ đạo ψ được phân tích vào không gian các hàm định nghĩa φ trực giao chuẩn hóa gọi là hệ cơ sở. Việc lựa chọn hệ cơ sở φ đưa đến những phương pháp tính toán khác nhau. Có hai phương pháp mà về nguyên tắc không cần đến các tham số thực nghiệm là phương pháp giả thế (pseudopotential method) và phương pháp điện tử toàn phần (all electron method) mà điển hình và nổi tiếng là phương pháp thế toàn phần sóng phẳng gia tăng. Phương pháp giả thế cho tốc độ tính toán nhanh và yêu cầu thiết bị tính toán đơn giản hơn so với phương pháp điện tử toàn phần. Ngược lại, phương pháp điện tử toàn phần cho phép tính toán chính xác, đặc biệt là những bài toán liên quan đến phân cực của lớp điện tử bên trong lớp hóa trị. Một lựa chọn tối ưu là tùy từng trường hợp và yêu cầu cụ thể của bài toán.

2. Tối ưu hóa cấu trúc tinh thể của một số hợp chất

Trong hệ vật liệu, biểu thức tổng năng lượng (3) cho phép ta xác định trạng thái tồn tại của hệ. Bằng cách giải (6), sau đó thực hiện tính (3) ta sẽ thu được tổng năng lượng của hệ. Đây cũng là nguyên tắc cơ bản xác trạng thái tồn tại của hệ. Đối với bài toán ba chiều, việc thực hiện tính toán dựa trên đối xứng của tinh thể: đối xứng tịnh tiến cho phép thao tác công việc trên một ô mạng cơ sở, các đối xứng còn lại cho phép làm việc trong không gian không gian mạng đạo rút gọn Brillouin, vùng IBZ.



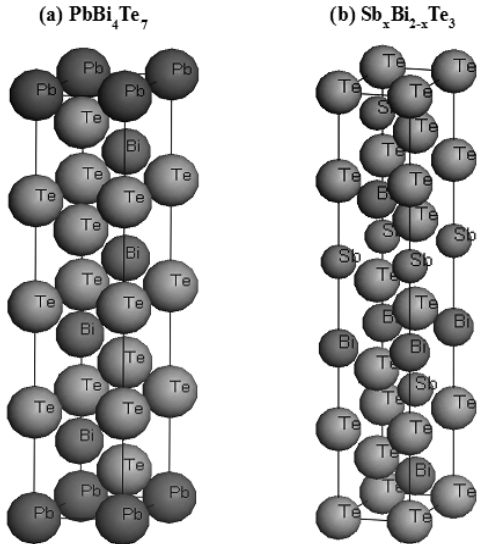
Hình 1. *Minh họa tối ưu hóa hằng số cấu trúc của các tinh thể lập phương khối (a) Si, (b) Ge, (c) Fe, (d) Pd*

Đối với những vật liệu tinh thể lập phương, bài toán xác định hằng số mạng chỉ đơn giản bằng cách thay đổi các hằng số mạng duy nhất, chẳng hạn tham số *a*, để tính tổng năng lượng theo các biến thiên này. Thời gian tính toán thông thường phụ thuộc vào kích thước của ô mạng. Tổng năng lượng thu được sẽ có dạng đường cong lõm. Điểm cực trị cho ta nhiều thông tin về cấu trúc mạng như hằng số mạng, mô dun khối,...

Hình 1, chúng tôi thực hiện tính toán và biểu diễn tổng năng lượng của hệ tinh thể tính cho ô mạng cơ sở của các tinh thể lập phương Si, Ge, Fe và Pd. Lưu ý rằng hai vật liệu trước là bán dẫn phi từ, hai vật liệu sau là kim loại từ. Kết quả này thể hiện tính chính xác của lý thuyết phiếm hàm mật độ với sai khác cỡ vài %. Trong các tính toán này đã được thực hiện với gần đúng GGA. Trong sơ đồ xấp xỉ này các kết quả đều cho thấy có sự lệch về phía thể tích lớn hơn, nghĩa là hằng số mạng tính toán lớn hơn. Tuy nhiên với hệ lập phương, với điều kiện đối xứng tịnh tiến được giữ, ta chỉ cần biến thiên một biến số là hằng số đặc trưng a. Theo đó cả ba chiều đều thay đổi. Kết quả là ta có đường cong và dễ dàng dùng các phương pháp gần đúng khác nhau để tính hằng số mạng tinh thể. Đặc biệt là đối với việc tìm đồng thời cả mô đun khối ta phải dùng các phương trình trạng thái. Kết quả tính toán ở đây đã được sử dụng phương trình trạng thái Murhaghan [6].

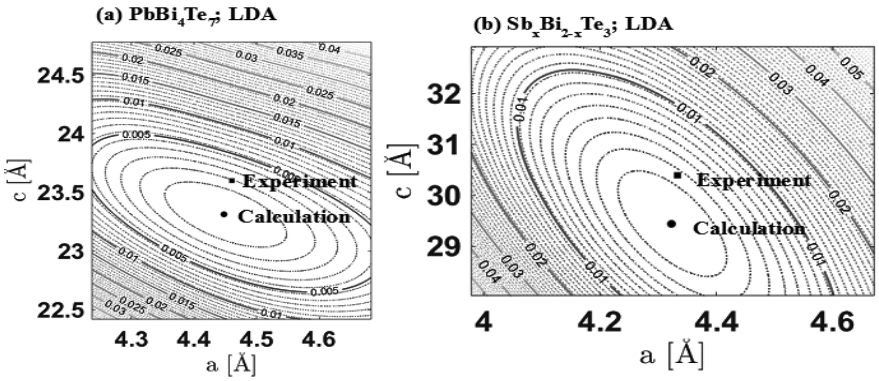
$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0}\left[\frac{(V/V_0)^{B'_0}}{B'_0 - 1}\right] - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \qquad (6)$$

Với E là năng lượng hệ, V là thể tích, B là modun khối. Chỉ số '0' chỉ các đại lượng tương ứng ở trạng thái cân bằng (điểm cực trị năng lượng). Kết quả tìm được các hệ số cho ta biết hằng số mạng tương ứng đã chỉ ra trên Hình 1.



Hình 2. *Cấu trúc tinh thể $PbBi_4Te_7$ và hệ giả định thoi $Sb_xBi_{2-x}Te_3$*

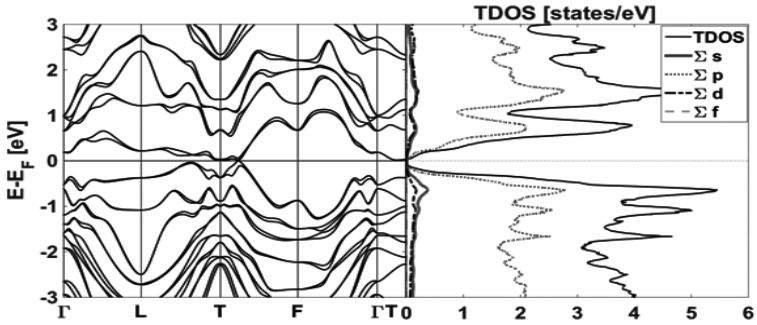
Đối với hệ không phải lập phương, để tiến hành công việc ta phải biến thiên hằng số mạng theo các hướng khác nhau khả dĩ rồi tính tổng năng lượng đối với từng giá trị khả dĩ này. Với hệ lục giác (Hexagonal) hoặc hệ thoi (Rhombohedral), ta có hai hằng số cần biến thiên là a (in-plane) và c (cross-plane). Kết quả là ta thu được mặt năng lượng với các giá trị khác nhau của a và c. Trên Hình 2 chúng tôi trình bày kết quả tính toán với hai hệ lục giác $PbBi_4Te_7$ và hệ giả định thoi $Sb_xBi_{2-x}Te_3$. Đây là hai hợp chất đóng vai trò rất quan trọng trong khoa học và công nghệ nhiệt điện và topological insulator, lĩnh vực đang được thảo luận rất sôi nổi ngày nay do những tính chất kỳ lạ và đẹp đẽ của chúng, và với hứa hẹn mang lại nhiều lợi ích cho công nghệ tương lai [7-8]. Kết quả tính toán cho thấy mặt cong năng lượng có dạng lõm. Tuy nhiên để tìm được mặt này chính xác, độ chia phải nhỏ, nghĩa là khối lượng tính toán tăng lên. Để giảm khối lượng tính toán và đồng thời đạt được kết quả tương đối chính xác, chúng tôi đã sử dụng xấp xỉ spline hai chiều để làm trơn mặt năng lượng. Cực trị của mặt này nằm ở tâm (đánh dấu tròn đen) cho ta biết giá trị của hằng số mạng tính toán (Calculation) trên Hình 3. Để so sánh với thực nghiệm, điểm ô vuông được đánh dấu (Experiment) để so sánh. Các giá trị tìm được là rất phù hợp với kết quả thực nghiệm. Độ sai lệch đối với $PbBi_4Te_7$ là: $\delta_a = 1 - \frac{a_{theor}}{a_{expr}} = 0.2\%$ và $\delta_c = 1 - \frac{a_{theor}}{a_{expr}} = 1.2\%$. Giá trị lệch về phía nhỏ hơn thể hiện khuynh hướng thường thấy trong tác dụng của LDA trong bài toán tối ưu hằng số mạng. Đối với hợp chất giả định $Sb_xBi_{2-x}Te_3$, chúng tôi thiết lập hệ dựa vào sự thay thế của nguyên tử Sb trong tinh thể Bi_2Te_3. Kết quả này cho phép xác định hằng số mạng thực tế khi thực nghiệm tổng hợp được. Trên hình vẽ 3, điểm thực nghiệm (Experiment) được đo đạc đối với $BiSbTe_3$ ở dạng dung dịch rắn (solid solution). Kết quả tính toán như sau: $a_{BST} = 4.32$ Å, $c_{BST} = 29.45$ Å các số liệu thực nghiệm tương ứng là $a_{exp} = 4.33$ Å, $c_{exp} = 30.39$ Å [9]. Ta có thể nhận thấy độ lệch so với công bố thực khá nhỏ: $\delta_a = -0.2\%$ và $\delta_c = -3.1\%$. Giá trị nhỏ hơn trong tính toán thể hiện khuynh hướng của gần đúng LDA.



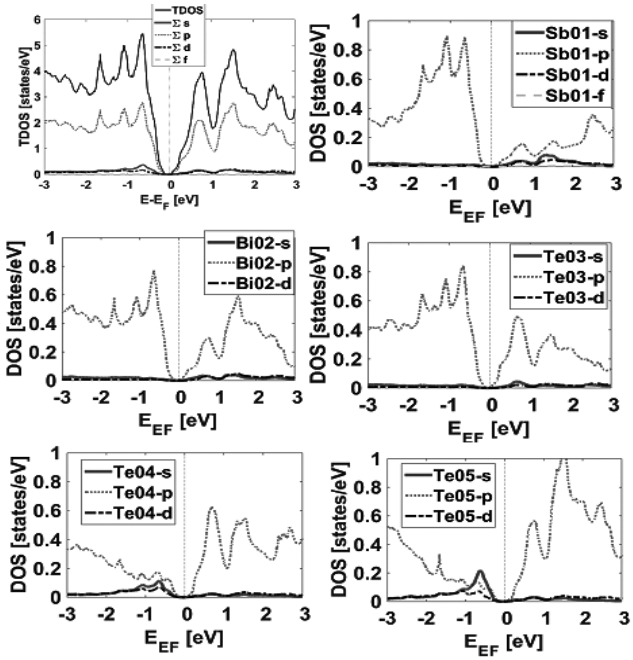
Hình 3. *Mặt năng lượng hai chiều tối ưu hóa cấu trúc lục giác của trong tính toán với LDA cho các cấu trúc (a) lục giác $PbBi_4Te_7$ và (b) thoi (rhombohedral) $Sb_xBi_{2-x}Te_3$*

3. Mật độ trạng thái điện tử của $Sb_xBi_{2-x}Te_3$

Hằng số mạng tìm được chính là cơ sở tiến hành các bước tính toán tiếp sau. Trạng thái nền của hệ vật liệu là trạng thái rất quan trọng. Ở chỗ nó giúp ta tìm hiểu dáng điệu của nó khi nó tương tác với bên ngoài, thể hiện ở kích thước vĩ mô. Trạng thái nền được thể hiện qua cấu trúc vùng năng lượng và phân bố của các trạng thái theo năng lượng [10-15].



Hình 4. *Cấu trúc vùng năng lượng và phân bố mật độ trạng thái điện tử trong $Sb_xBi_{2-x}Te_3$ trong tính toán sử dụng LDA-SOC*



Hình 5. *Phân bố mật độ điện tử trong $Sb_xBi_{2-x}Te_3$ của từng loại nguyên tử. Khi pha tạp là 50%, có 5 trong tinh thể có loại nguyên tử là Sb01, Bi02, Te03, Te04, và Te05*

Trên hình vẽ 4, chúng tôi biểu diễn kết quả tính toán cấu trúc vùng năng lượng và mật độ trạng thái của $Sb_xBi_{2-x}Te_3$ trong gần đúng LDA-SOC. Ta biết rằng, đối với vật liệu tạo thành từ các nguyên tố nặng toán tử Halmitonian cần được bổ sung phần tương đối tính mô tả các điện tử gần hạt nhân, với số hạng mô tả tương tác spin quỹ đạo (Spin-orbital coupling, SOC). Hiệu ứng này do đó được đưa vào trong tính toán thể hiện trên Hình 4. Khi tính toán bao gồm SOC, các cực trị của vùng năng lượng gần mực Fermi có sự thay đổi đáng kể. Các cực trị chính dời khỏi các vị trí đối xứng cao làm cho độ suy biến tăng lên đáng kể (do tính đối xứng của tinh thể). Điều này có ý nghĩa to lớn, bởi vì nếu ta tìm được sự thay thế thích hợp, ta có thể tối ưu hóa độ suy biến đến cực đại. Sự việc này sẽ làm tăng đáng kể tính dẫn điện của bán dẫn này mà không làm giảm suất điện động nhiệt điện, khi xét khía cạnh tính chất nhiệt điện của hợp chất này. Việc tính toán cụ thể các hệ số này và tìm ra nhân tố quyết định trong việc thay thế này là một hướng phát triển tương lai của báo cáo này.

Lưu ý rằng độ dốc của DOS gần mức Fermi thể hiện tính chất vận chuyển của hệ tinh thể: Độ dốc càng lớn thì suất điện động nhiệt điện càng lớn và hệ số phẩm chất điện tính (power factor) càng cao. Tính chất này dẫn tới khả năng doping tạo bán dẫn loại p-type sẽ tốt hơn [16-17]. Khi đó đóng góp cho các tính chất vận chuyển chủ yếu đến từ trạng thái p của các nguyên tố Sb, Bi và của cả Te. Nhưng khi ta thực hiện n-doping, thì ta sẽ thu được sự đóng góp chủ yếu của các Te còn lại, nhưng độ dốc của DOS trong trường hợp lại giảm đi chút ít.

Cần phải nói thêm rằng, khi chúng ta tính đến SOC, tuy dáng điệu của các band (band topology) ở gần mức Fermi cho kết quả hợp lý, nhưng cấu trúc vùng lại bị kéo xích lại gần nhau giữa vùng dẫn và vùng hóa trị. Kết quả là ta có sự thu nhỏ của vùng cấm khá nhiều. Vấn đề này có thể được giải quyết bằng cách đưa vào tương tác che chắn (screened exchange) [18-19]. Chúng tôi sẽ cập nhật tính toán phức tạp này và đồng thời sẽ tiến hành các đo đạc thực nghiệm trong tương lai để so sánh. Kết quả sẽ được công bố trong một công trình khác,

4. Kết luận

Trong báo cáo này chúng tôi đã giới thiệu sơ bộ về lý thuyết phiếm hàm mật độ, và áp dụng tính toán thu lại các kết quả cho các cấu trúc lập phương để minh họa sự phù hợp. Chúng tôi tiến hành nghiên cứu hai hệ lục giác điển hình mới là $PbBi_4Te_7$ và $Sb_xBi_{2-x}Te_3$.Chúng tôi áp dụng lý thuyết tính tổng năng lượng cho hai hợp chất quan trọng này bằng cách biến thiên hằng số mạng theo hai hướng in-plane và cross-plane. Kết quả mặt năng lượng hai chiều cho phép xác định các thông số mạng. Để nghiên cứu cấu trúc vùng điện tử của hợp chất giả định $Sb_xBi_{2-x}Te_3$, chúng tôi đã sử dụng tương tác spin quỹ đạo để mô tả và thu được bằng chứng về những lợi ích của $Sb_xBi_{2-x}Te_3$ khi được thực hiện p-doping trong tính chất nhiệt điện. Kết quả báo cáo gợi mở cho những nghiên cứu thực nghiệm về hợp chất này, và tính toán mở rộng phát triển trong nghiên cứu vật liệu thực tế khi áp dụng những phương pháp tính toán chính xác hơn, và xa hơn.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.01-2015.11.

Tài liệu tham khảo

[1]. P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).

[2]. W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 001 Wiley-VCH Verlag GmbH, ISBNs: 3-527-30372-3, 30 (2001).

[3]. W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).

[4]. L. Hedin, B. I. Lundqvist, *Explicit Local Exchange-correlation Potentials*, J. Phys. C: Solid State Phys. 4, 2064 (1971); U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).

[5]. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996); Phys. Rev. Lett. 78, 1396 (1997).

[6]. Murnaghan, F. D. *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*. Proc. N. A. S. 30, 244–247 (1944).

[7]. G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Complex Thermoelectric Materials*, Natural Materials 7, 105 (2008).

[8]. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, *Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-temperature Figures of Merit,* Nature 413, 597 (2001).

[9]. M. K. Jacobsen, R. S. Kumar, A. L. Cornelius, S. V. Sinogeiken, and M. F. Nicol, *AIP Conf.* Proc. 955, 171 (2007).

[10]. E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Full-potential Self-consistent Linearized-augmented-plane-wave Method for Calculating the Electronic Structure of Molecules and Surfaces: O_2 Molecule*, Phys. Rev. B 24, 864 (1981).
[11]. P. Giannozzi et al. *QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-source Software Project for Quantum Simulations of Materials*. J. Phys. Condens. matter 395502, (2009).
[12]. S. J. Youn and A. J. Freeman, *First-principles Electronic Structure and its Relation to Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3*, Phys. Rev. B 63, 085112 (2001).
[13]. Tran Van Quang, Miyoung Kim, *The Thermoelectric Transport Properties of Bi_2Te_3 under the Substitutions of Rare Earths*, KPS meeting, DG-40*, p37, Peongchang, 24-26/10/2012
[14]. M. Kim, A. J. Freeman, and C. B. Geller, *Screened Exchange LDA Determination of the Ground and Excited State Properties of Thermoelectrics: Bi_2Te_3*, Phys. Rev. B 72, 035205, (2005); S. J. Youn and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 63, 085112 (2001).
[15]. Tran Van Quang, Hanjo Lim, and Miyoung Kim, *Temperature and Carrier-concentration Dependences of the Thermoelectric Properties of Bismuth Selenide Dioxide Compounds*, JKPS 61, 1728 (2012); ISSN: 0374-4884 (print version); ISSN: 1976-8524 (electronic version)
[16]. G. D. Mahan and J. O. Sofo, *The Best Thermoelectric*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 93, 7436 (1996).
[17]. Tran Van Quang, Miyoung Kim, *Spin Orbit Coupling and Correlation Effect on the Structural Optimization of Telluride Alloys; First-principles Approach*, KOMAG, 2012.
[18]. M. S. Park, J. H. Song, J. E. Medvedeva, M. Kim, I. G. Kim, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B 81*, 155211 (2010).
[19]. M. Kim, A. J. Freeman, and C. B. Geller, *Phys. Rev. B 72*, 035205 (2005).

DETERMINATION OF STRUCTURAL AND GROUND STATE PROPERTIES OF SOME MATERIALS USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Abstract:

Structural optimization is potentially important to determine the chareristic of a new material, especially in nano-material science. Density functional theory, which have been applied extensively in recent years, emerges as an efficient method to study real materials applied in many desciplines of nano science and technology. In this report, we introduce biefly the theory and its application in the structural optimization by estimating the total energy of some materials. For the cubic structure materials, with a fit model, we find a curve to figure out the optimal point. For the system with two variations of lattice parameters, we compute total energies for obtaining a surface. Smooth surface is obtained by 2D spline fitting method. A discussion of the effect of approximations used in each case is given. The electronic structure calculation of $Sb_xBi_{2-x}Te_3$ is performed to clarify some aspects of its transport property and the effect of elecment substitution Sb-Bi, in which the spin-orbital coupling for relativistic-effect description has been included.

Keywords: