

УДК 537.311.322

С.В. Сиротюк

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра напівпровідникової електроніки

## ЕЛЕКТРОННИЙ ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР КРЕМНІЮ З УРАХУВАННЯМ КВАЗИЧАСТИНКОВИХ ПОПРАВОК

© Сиротюк С.В., 2012

S.V. Syrotyuk

## ELECTRONIC ENERGY BAND SPECTRUM OF SILICON CRYSTAL WITH QUASIPARTICLE CORRECTIONS

© Syrotyuk S.V., 2012

Розраховані електронні енергетичні спектри кристала кремнію у наближеннях LDA та LDA GW. Порівняння з експериментом показує, що наближення LDA GW завдяки адекватному врахуванню екранування, отриманому за допомогою формалізму функції Гріна, краще описує збуджені стани напівпровідника ніж одночастинкові теорії.

*Ключові слова: теорія функціонала густини електронів, зонні енергії електронів, наближення LDA GW.*

The electron energy spectrum in silicon crystal has been calculated within the LDA and LDA GW approximations. Comparison with experiment shows that the LDA GW approximation, due to adequate screening, obtained using the Green's function formalism, better describes the excited states of semiconductor than the single particle approaches.

*Key words: DFT approach, electron band energies, LDA GW approximation.*

### Вступ

Більшість явищ і процесів у напівпровідниках і діелектриках тісно зв'язана з властивостями збуджених станів, недосяжних в одноелектронних теоріях. Вихід за межі одноелектронного наближення був запропонований у формалізмі GW [1]. Тому метою цього дослідження є виконання розрахунку кристала Si у двох наближеннях: LDA та LDA GW. Для досягнення цієї мети необхідно виконати такі завдання: 1) розрахувати самоузгоджені густину та потенціал кристала; 2) обчислити оператор поляризації на отриманих у наближенні LDA хвильових функціях; 3) отримати діелектричну матрицю кристала; 4) розрахувати екранований Кулонів потенціал кристала; 5) за теорією збурення знайти поправлені значення зонних енергій електронів.

Нижче коротко описаний формалізм методу GW.

### Наближення GW

Основна ідея наближення Хедіна GW – апроксимувати оператор власної енергії  $\Sigma$  за допомогою інтегрального перетворення [2]

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; w) = \frac{i}{2p} \int_{-\infty}^{\infty} dw' W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; w') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; w + w') e^{iw'd} \quad (1)$$

де  $d$  – безмежно малий додатний час,  $W$  – екранована Кулонова взаємодія.

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; w) = \int d^3 \mathbf{r}'' u(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') e^{-i(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; w)} \quad (2)$$

де  $u(\mathbf{r} - \mathbf{r}'')$  – Кулонова взаємодія  $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|$  і  $G$  – одночастинкова функція Гріна.

На практиці в майже усіх обчисленнях для реальних систем  $G$  апроксимоване завдяки невзаємодіючій функції Гріна на рівні LDA

$$G^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; w) = \sum_{nk} \frac{\Psi_{nk}(\mathbf{r}) \Psi_{nk}^*(\mathbf{r}')}{w - e_{nk} - i\hbar} \quad (3)$$

де  $\hbar$  – додатна (від'ємна) безмежно мала величина для зайнятих (незайнятих) одночастинкових станів. Хвильові функції  $\Psi_{nk}$  є власними функціями з власними значеннями  $e_{nk}$ , визначеними з самоузгоджених обчислень LDA, для системи, що розглядається.

Використовуємо наближення випадкової фази (RPA)

$$e^{RPA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; w) = d(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \int d\mathbf{r}'' u(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') P^0(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'; w) \quad (4)$$

З мінімальною поляризацією функція поширення  $P^0$  на рівні RPA задана як

$$P^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; w) = -\frac{i}{2p} \int_{-\infty}^{\infty} dw' G^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; w') G^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; w' - w) \quad (5)$$

Для реальних часів функція Гріна стає

$$G^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = \begin{cases} i \sum_{nk}^{occ} \Psi_{nk}(\mathbf{r}) \Psi_{nk}^*(\mathbf{r}') \exp(-ie_{nk}t), & t < 0 \\ i \sum_{nk}^{unocc} \Psi_{nk}(\mathbf{r}) \Psi_{nk}^*(\mathbf{r}') \exp(-ie_{nk}t), & t > 0 \end{cases} \quad (6)$$

Перетворення Фур'є для комплексних часу й частоти подібне до свого аналогу в реальних осях, лише тепер з'являються додаткові множники  $\pm i$ , тобто

$$F(it) = \frac{1}{2p} \int_{-\infty}^{\infty} dw F(iw) \exp(iwt), \quad (7)$$

$$F(iw) = -i \int_{-\infty}^{\infty} dt F(it) \exp(-iwt). \quad (8)$$

Функція Гріна, побудована в реальному просторі і в уявному часі, набуває вигляду

$$G^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; it) = \begin{cases} i \sum_{nk}^{occ} \Psi_{nk}(r) \Psi_{nk}^*(r') \exp(e_{nk}t), & t > 0 \\ -i \sum_{nk}^{unocc} \Psi_{nk}(r) \Psi_{nk}^*(r') \exp(e_{nk}t), & t < 0 \end{cases} \quad (9)$$

Тепер можемо записати у наближенні RPA незвідний оператор поляризації в реальному просторі та уявному часі

$$P^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; it) = -i G^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; it) G^{LDA}(\mathbf{r}', \mathbf{r}; -it). \quad (10)$$

Знайшовши перетворення Фур'є для  $P^0$  у оберненому просторі та для уявної енергії, будемо симетричну діелектричну матрицю в оберненому просторі

$$\theta(\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; iw) = d_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \frac{4p}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} P^0(\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; iw) \quad (11)$$

Потім виконуємо інверсію симетричної діелектричної матриці для кожної  $k$  точки і кожної уявної енергії в оберненому просторі й обчислюємо екрановану Кулонову взаємодію в оберненому просторі за такою формулою:

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; iw) = \frac{4p}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} \theta^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; iw). \quad (12)$$

Наступним кроком є перетворення Фур'є  $W$  до реального простору і уявного часу. Тепер можна обчислити оператор власної енергії

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; it) = iG(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; it)W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; it). \quad (13)$$

Далі визначаємо середні значення власної енергії

$$\langle \Psi_{nk} | \Sigma(it) | \Psi_{nk} \rangle \quad (14)$$

Виконуємо перетворення Фур'є середніх значень до уявної енергії. Шукаємо модельну функцію для апроксимування середніх значень власної енергії, що дозволяє аналітичне продовження на дійсну вісь енергії. Нарешті, знаходимо квазічастинкові поправки до власних значень LDA у першому порядку теорії за збуренням  $\langle \Sigma - V_{xc}^{LDA} \rangle$ . Щоб знайти аналітичну форму, підбираємо модель функції

для кожної пари квантових чисел  $nk$  до значень  $\langle \Psi_{nk} | \Sigma(iw) | \Psi_{nk} \rangle = \langle \Sigma(iw) \rangle$

$$\langle \Psi_{nk} | \Sigma(z) | \Psi_{nk} \rangle \approx a_{nk}^0 + \sum_{i=1}^n \frac{a_{nk}^i}{z - b_{nk}^i} \quad (15)$$

### Квазічастинкові поправки

Наведено алгоритм отримання квазічастинкових поправок. Квазічастинкові енергії формально є розв'язками рівнянь

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})\right)\Psi_{nk}^{qp}(\mathbf{r}) + \int dr' \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; e_{nk}^{qp})\Psi_{nk}^{qp}(\mathbf{r}') = e_{nk}^{qp}\Psi_{nk}^{qp}(\mathbf{r}) \quad (16)$$

Обчислення повної енергії залежить від власної енергії і дає змогу розв'язати рівняння

$$e_{nk}^{qp} = e_{nk}^{LDA} + \langle \Psi_{nk} | \Sigma(e_{nk}^{qp}) - V_{xc} - e_s | \Psi_{nk} \rangle \quad (17)$$

для квазічастинкових енергій самоузгоджено.

Можна використати розклад Тейлора для  $\Sigma(w)$  на  $w = e_{nk}^{LDA}$

$$e_{nk}^{qp} = e_{nk}^{LDA} + \frac{1}{Z_{nk}} \langle \Psi_{nk} | \Sigma(e_{nk}^{LDA}) - V_{xc} - e_s | \Psi_{nk} \rangle, \quad (18)$$

$$Z_{nk} = 1 - \frac{d}{dw} \langle \Psi_{nk} | \Sigma(w) | \Psi_{nk} \rangle \Big|_{w=e_{nk}^{LDA}}. \quad (19)$$

### Результати і їхнє обговорення

На рис. 1 наведені результати розрахунку електронного енергетичного спектра кристала Si у наближенні LDA та з урахуванням квазічастинкових поправок (18) у функціоналі обмінно-кореляційної енергії. Бачимо, що кристал є напівпровідником з непрямою щільною  $\Gamma$ -ГХ. Однак зауважуємо, що значення міжзонної щільності, отримане у наближенні LDA, дорівнює 0,57 eV, що є приблизно половиною експериментального значення.

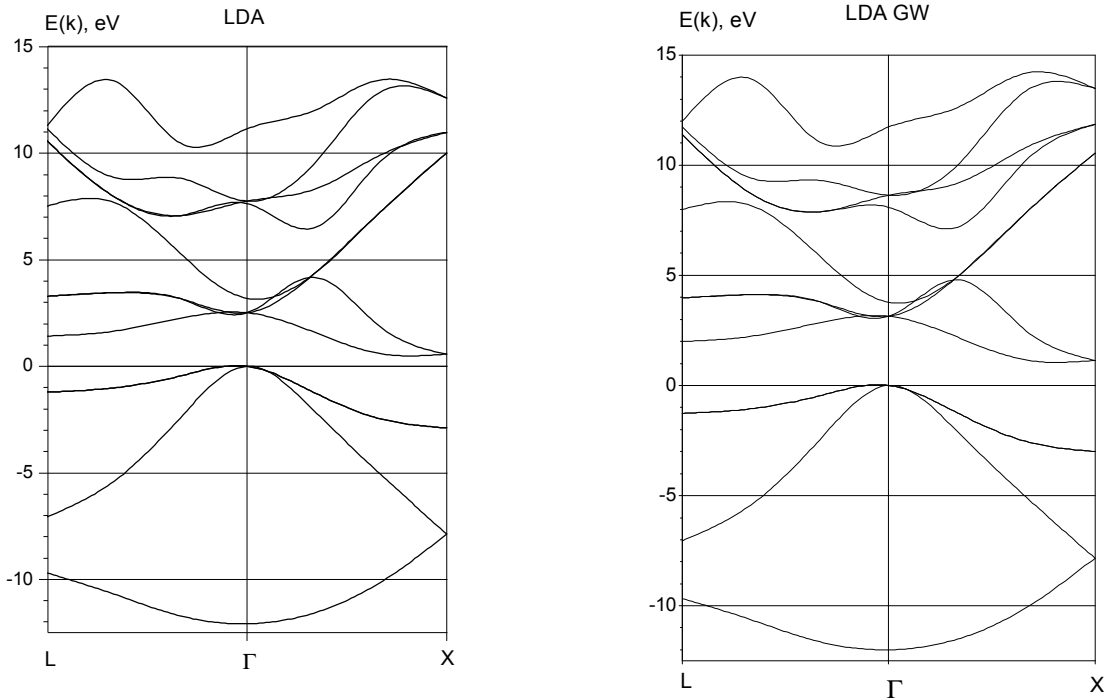


Рис. 1. Електронна енергетична структура кристала Si, отримана у наближенні LDA та LDA GW

У табл. 1–3 наведені розраховані поправки зонних енергій електронів кристала Si. Використані позначення мають такий зміст:  $E_0$  – енергія електрона у наближенні LDA, тобто без урахування поправки;  $\langle V_{xc} LDA \rangle$  – середнє значення обмінно-кореляційного потенціала на функціях основного стану, тобто знайдених у наближенні LDA;  $SigX$ ,  $SigC$  – середні значення обмінної й кореляційної частини власної енергії, визначеної формулою (14);  $Z$  – стала нормування (19);  $dSigC/dE$  – похідна кореляційної частини власної енергії;  $Sig(E)$  – власна енергія у формулах (16)–(18);  $E - E_0$  – квазічастинкова поправка до власного значення енергії електрона, знайдена за формулою (18). Нарешті  $E$  – виправлена власна енергія електрона.

Таблиця 1

**Значення енергій електронів у кристалі Si у точці L зони Брилюена, знайдені у наближенні LDA ( $E_0$ ) та розраховані за теорією GW ( $E$ ), eВ.**

Band	$E_0$	$\langle V_{xc} LDA \rangle$	$SigX$	$SigC(E_0)$	$Z$	$dSigC/dE$	$Sig(E)$	$E - E_0$	$E$
k = 0.500 0.000 0.000									
1	-3.796	-10.798	-16.624	5.887	0.688	-0.454	-10.756	0.042	-3.755
2	-1.165	-10.205	-14.656	4.486	0.696	-0.436	-10.181	0.024	-1.141
3	4.694	-11.012	-12.741	1.656	0.761	-0.314	-11.067	-0.055	4.639
4	4.694	-11.012	-12.741	1.656	0.761	-0.314	-11.067	-0.055	4.639
5	7.325	-10.109	-6.128	-3.231	0.778	-0.285	-9.525	0.584	7.909
6	9.190	-9.726	-5.106	-3.726	0.765	-0.307	-9.042	0.684	9.875
7	9.190	-9.726	-5.106	-3.726	0.765	-0.307	-9.042	0.684	9.875
8	13.429	-8.059	-2.471	-4.973	0.763	-0.311	-7.591	0.468	13.897
9	16.474	-10.258	-3.735	-5.425	0.751	-0.332	-9.434	0.825	17.299
10	16.474	-10.258	-3.735	-5.425	0.751	-0.332	-9.434	0.825	17.299
11	17.049	-9.892	-3.604	-5.485	0.747	-0.339	-9.293	0.600	17.649
12	17.211	-10.051	-3.441	-5.697	0.755	-0.324	-9.362	0.690	17.900

Таблиця 2

**Значення енергій електронів у кристалі Si у точці  $\Gamma$  зони Брилюена, знайдені у наближенні LDA ( $E_0$ ) та розраховані за теорією GW ( $E$ ), eВ**

```

k = 0.000 0.000 0.000

Band E0 <VxcLDA> SigX SigC(E0) Z dSigC/dE Sig(E) E-E0 E
1 -6.174 -10.445 -17.258 6.960 0.620 -0.614 -10.354 0.091 -6.083
2 5.907 -11.259 -12.455 1.202 0.771 -0.296 -11.254 0.005 5.911
3 5.907 -11.259 -12.455 1.202 0.771 -0.296 -11.254 0.005 5.911
4 5.907 -11.259 -12.455 1.202 0.771 -0.296 -11.254 0.005 5.911
5 8.424 -10.062 -5.834 -3.411 0.767 -0.303 -9.435 0.627 9.052
6 8.424 -10.062 -5.834 -3.411 0.767 -0.303 -9.435 0.627 9.052
7 8.424 -10.062 -5.834 -3.411 0.767 -0.303 -9.435 0.627 9.052
8 9.097 -10.802 -6.071 -3.951 0.758 -0.320 -10.211 0.591 9.688
9 13.543 -8.109 -2.746 -4.773 0.775 -0.291 -7.652 0.457 14.000
10 13.657 -10.087 -4.321 -4.590 0.755 -0.324 -9.199 0.887 14.544
11 13.657 -10.087 -4.321 -4.590 0.755 -0.324 -9.199 0.887 14.544
12 17.051 -8.566 -2.340 -5.462 0.766 -0.305 -7.981 0.586 17.637
13 17.051 -8.566 -2.340 -5.462 0.766 -0.305 -7.981 0.586 17.637
14 17.051 -8.566 -2.340 -5.462 0.766 -0.305 -7.981 0.586 17.637
    
```

Таблиця 3

**Значення енергій електронів у кристалі Si у точці X зони Брилюена, знайдені у наближенні LDA ( $E_0$ ) та розраховані за теорією GW ( $E$ ), eВ**

```

k =(0.500,0.500,0.000)

Band E0 <VxcLDA> SigX SigC(E0) Z SigC/dE Sig(E) E-E0 E
1 -1.973 -10.794 -15.761 5.028 0.691 -0.447 -10.752 0.042 -1.931
2 -1.973 -10.794 -15.761 5.028 0.691 -0.447 -10.752 0.042 -1.931
3 3.009 -10.577 -13.005 2.297 0.737 -0.356 -10.674 -0.097 2.912
4 3.009 -10.577 -13.005 2.297 0.737 -0.356 -10.674 -0.097 2.912
5 6.475 -9.125 -5.322 -3.075 0.789 -0.268 -8.551 0.574 7.049
6 6.475 -9.125 -5.322 -3.075 0.789 -0.268 -8.551 0.574 7.049
7 15.928 -10.556 -3.787 -6.048 0.721 -0.386 -10.036 0.520 16.448
8 15.928 -10.556 -3.787 -6.048 0.721 -0.386 -10.036 0.520 16.448
9 16.890 -10.580 -4.076 -5.347 0.755 -0.325 -9.707 0.873 17.763
10 16.890 -10.580 -4.076 -5.347 0.755 -0.325 -9.707 0.873 17.763
11 18.488 -10.181 -3.368 -5.594 0.747 -0.338 -9.270 0.912 19.399
12 18.488 -10.181 -3.368 -5.594 0.747 -0.338 -9.270 0.912 19.399
    
```

Таблиця 4

**Значення зонних енергій кремнію, розраховані у змішаному базисі MB, які одержали інші автори, та експериментальні дані**

Рівень	Джерело									
	PW [3]	LO [3]	SIC-LDA [4]	sX-LDA [5]	KLI [6]	LMTO [7]	MB [8]	LDA	LDA GW	Експ. [4]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\Gamma_{1v}$	-11.95	-11.72	-11.89	-12.47	-11.88	-11.87	-11.73	12.08	11.99	-12.5
$\Gamma_{25v}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{15c}$	2.54	2.64	2.56	3.37	2.86	2.59	2.89	2.52	3.14	3.05
$\Gamma_{2c}$	3.39	3.51	3.41	-	3.88	3.88	3.70	3.19	3.78	4.1

Продовження табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
X <sub>1v</sub>	-7.80	-7.66	-7.76	-	-7.70	-7.75	-7.62	-7.88	-7.84	-
X <sub>4v</sub>	-2.92	-2.74	-2.81	-	-2.80	-2.72	-2.71	-2.90	-3.00	-2.9
X <sub>1c</sub>	0.62	0.83	0.54	1.55	0.96	0.62	1.05	0.57	1.14	1.25
X <sub>4c</sub>	9.99	10.32	10.18	-	-	10.10	10.38	10.02	10.54	-
L <sub>2v</sub>	-9.57	-9.43	-9.56	-	-9.52	-9.53	-9.42	-9.70	-9.67	-9.3
L <sub>1v</sub>	-7.01	-6.83	-6.96	-	-6.87	-6.93	-6.74	-7.07	-7.05	-6.7
L <sub>3v</sub>	-1.23	-1.13	-1.16	-	-1.16	-1.05	-1.13	-1.21	-1.27	-1.2
L <sub>1c</sub>	1.52	1.64	1.48	2.18	1.88	1.57	1.84	1.42	2.00	1.65
L <sub>3c</sub>	3.37	3.42	3.26	-	3.60	3.51	3.68	3.28	3.96	4.15
L <sub>2c</sub>	-	-	7.64	-	-	-	8.10	7.52	7.99	-

З табл. 4 бачимо, що наближення LDA GW найточніше визначає стани зони провідності, що важливо для прогнозування атомних і кінетичних властивостей напівпровідників.

### Висновки

Розраховані електронні енергетичні спектри кристала Si у наближенні LDA та LDA GW. Значення непрямой міжзонної щільності, отримане у наближенні LDA, дорівнює 0,57 еВ, що є приблизно половиною експериментального, яке дорівнює 1.25 еВ. Послідовніший, але й зі значно вищими вимогами щодо швидкодії й об'єму пам'яті комп'ютера, розрахунок у наближенні LDA GW дає значення цієї ж щільності 1.14 еВ, яке добре зіставляється з вимірним значенням.

1. Kohn W., Sham L.J., *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965). 2. Rieger M.M., Steinbeck L., White I.D., Rojas H.N., Godby R.W., *The gw space-time method for the self-energy of large systems*, 1999, 117. – P. 211–228. 3. Bachelet G.B., Greenside H.S., Baraff G.A., and Schluter M. *Structural-energy calculations bases on norm-conserving pseudopotentials and localized Gaussian orbitals* // *Phys.Rev.,B.* – 1981. – V.24, № 8. – P.4745–4752. 4. Rieger Martin M., and Vogl P. *Self-interaction corrections in semiconductors* // *Phys.Rev.,B.* – 1995. – V.52, №23. – P.16567–16574. 5. Seidl A., Gorling A., Vogl P., Majewski J.A. *Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem* // *Phys.Rev.,B.* – 1996. – V. 53, №7. – P.3764–3774. 6. Bylander D.M., Kleinman Leonard. *Optimized effective potentials for semiconductors* // *Phys.Rev.,B.* – 1995. – V.52, №20. – P.14566–14570. 7. Glotzel D., Segall B., and Andersen O.K. *Self-consistent electronic structure of Si, Ge and diamond by the LMTO-ASA method* // *Solid State Commun.* – 1980. – V.36, № 5. – P.403–406. 8. Сиротюк С.В., Кинаш Ю.Є., Краєвський С.Н. *Електронна енергетична структура твердих розчинів Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>* // *Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Електроніка.* – 2001. – №423. – С.112–120.