

ЕЛЕКТРОННИЙ ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР КРИСТАЛА LiF

Сиротюк С. В., Клиско Ю. В.

Національний університет “Львівська політехніка”  
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна

(Отримано 15 жовтня 2014 р.)

Розраховані електронні енергетичні зони, загальна і парціальні густини електронних станів кристала LiF з використанням градієнтних поправок у функціоналі обмінно-кореляційної енергії. На основі отриманих результатів були знайдені квазічастинкові поправки для одночасткових зонних енергій. Розрахунки виконані за методом проєкційних приєднаних хвиль. Виправлене значення ширини забороненої зони дуже добре зіставляється з вимірним експериментально.

**Ключові слова:** енергетичний спектр електронів, парціальна густина станів, загальна густина станів, функція Гріна, енергія квазічастинок.

**УДК:** 537.311.322

Вступ

Фторид літію LiF є дуже перспективним чутливим до випромінювання матеріалом, який широко використовується в радіаційній дозиметрії, оптикоелектроніці та інтегральній оптиці [1]. Монокристали LiF застосовують для отримання параметричного рентгенівського випромінювання (PXR) [2], яке має практичне значення в медицині [3]. Успішне застосування кристала потребує якомога точніших знань про його електронний енергетичний спектр. Уявлення про ці знання дають результати теоретичних розрахунків ширини забороненої зони. Її величина, отримана за допомогою різних підходів, має такі значення [4]: 8,9 еВ – у наближенні функціонала локальної електронної густини (LDA); 9,3 еВ – у наближенні хаотичної фази (RPA), поєднаній з точним обмінним потенціалом (EXX); 11,2 еВ – з точним обмінним потенціалом (EXX); 11,5 еВ – у наближенні LDA, поєднаному з точним обмінним потенціалом (EXX); 13,5 еВ – у наближенні GW [5], яке ґрунтується на застосуванні матрицевого першого порядку теорії збурення, побудованої на основі функції Гріна G та екранованого потенціала кристала W. Останній результат є найближчим до виміряного значення [4], яке дорівнює 14,2 еВ.

Метою дослідження є розрахунок електронної структури кристала LiF за методом узагальненого градієнтного наближення (GGA) [6, 7] функціонала обмінно-кореляційної енергії, що є першим етапом роботи. Другий етап ґрунтується на результатах першого і полягає у застосуванні квазічастинкового наближення GW. Для досягнення цієї мети необхідно виконати такі завдання: 1) виконати за допомогою програми atomrpa [8] генерування псевдопотенціала

лів літію і фтору у формалізмі PAW; 2) розрахувати самоузгоджені густину та потенціал кристала; 3) обчислити власні значення енергії і хвильові функції електронів у кристалі; 4) отримати парціальні і повні густини електронних станів; 5) знайти виправлені зонні енергії електронів у наближенні GW за допомогою програми ABINIT [9].

Нижче коротко описаний формалізм методу проєкційних приєднаних хвиль PAW та розвиненої на їхній основі теорії GW. У розділі II проаналізовано результати розрахунку електронних енергетичних зон та густин електронних станів. Переходимо до виконання окреслених завдань.

I. Теорія

A Власні функції й власні енергії, отримані за допомогою методу проєкційних приєднаних хвиль

Метод проєкційних приєднаних хвиль (PAW, projector augmented waves) [10] поєднує ознаки псевдопотенціала і всеелектронного методу приєднаних плоских хвиль. Хвильова  $|\psi_n(\mathbf{r})\rangle$  та псевдохвильова  $|\tilde{\psi}_n(\mathbf{r})\rangle$  функції зв'язані між собою так:

$$|\psi_n(\mathbf{r})\rangle = |\tilde{\psi}_n(\mathbf{r})\rangle + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a(\mathbf{r})\rangle - |\tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r})\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (1)$$

де  $|\phi_i^a(\mathbf{r})\rangle$  – атомна хвильова функція,  $|\tilde{\phi}_i^a(\mathbf{r})\rangle$  – псевдохвильова функція, а  $\langle \tilde{p}_i^a |$  – функція проектор. Підсумовують в (1) за сферами приєднання, які нумеруються індексом a, а індекс  $i = \{n, l, m\}$  відповідає квантовим числам – головному, орбітальному й магнітному, відповідно.

З рівняння (1) бачимо, що

$$|\psi_n(\mathbf{r})\rangle = \tau|\tilde{\psi}_n(\mathbf{r})\rangle, \quad (2)$$

де оператор  $\tau$  перетворює псевдохвильову  $|\tilde{\psi}_n(\mathbf{r})\rangle$  у всеелектронну хвильову функцію  $|\psi_n(\mathbf{r})\rangle$ .

Явна форма оператора впливає з рівняння (1):

$$\tau = 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle)\langle\tilde{p}_i^a|. \quad (3)$$

Стационарне рівняння Шредингера

$$H|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle\varepsilon_{n\mathbf{k}}, \quad (4)$$

де  $H$  – оператор Гамільтона, а  $|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle$  – всеелектронна хвильова функція, з урахуванням (2) набуває такого вигляду:

$$\tau^+ H \tau |\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle = \tau^+ \tau |\tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}\rangle \varepsilon_{n\mathbf{k}}, \quad (5)$$

у якому шуканий спектр електронів  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  такий самий, як і в рівнянні (4). Тут  $n$  означає номер енергетичної зони, а  $\mathbf{k}$  – вектор з першої зони Бриллюена.

## В Квазічастинкові енергії, отримані за допомогою функції Гріна

На основі знайдених у підході PAW власних енергій  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  та функцій стану  $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  (4) будується функція Гріна в реальному просторі та в уявному часі [5],

$$G^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) = \begin{cases} i \sum_{n\mathbf{k}}^{occ} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \exp(\varepsilon_{n\mathbf{k}}\tau), \tau > 0, \\ -i \sum_{n\mathbf{k}}^{unocc} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \Psi_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \exp(\varepsilon_{n\mathbf{k}}\tau), \tau < 0. \end{cases} \quad (6)$$

Тепер можемо записати у наближенні хаотичної фази (RPA) незвідний оператор поляризації в реальному просторі та уявному часі

$$P^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) = -iG^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau)G^{LDA}(\mathbf{r}', \mathbf{r}; -i\tau). \quad (7)$$

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

$$\tilde{\varepsilon}(\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \frac{4\pi}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} P^0(\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega). \quad (8)$$

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

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) = \frac{4\pi}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} \tilde{\varepsilon}^{-1}(\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega). \quad (9)$$

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

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) = iG(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau)W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau). \quad (10)$$

Далі визначаємо середні значення власної енергії

$$\langle\Psi_{n\mathbf{k}}|\Sigma(i\tau)|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle. \quad (11)$$

Нарешті, знаходимо квазічастинкові поправки до власних значень LDA у першому порядку теорії за збуренням  $\langle\Sigma - V_{xc}^{LDA}\rangle$ . Для цього застосовуємо розвинення Тейлора для  $\Sigma(\omega)$  відносно  $\omega = \varepsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}$

$$\varepsilon_{n\mathbf{k}}^{qp} = \varepsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA} + \frac{1}{Z_{n\mathbf{k}}} \langle\Psi_{n\mathbf{k}}|\Sigma(\varepsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}) - V_{xc}|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle, \quad (12)$$

де стала нормування

$$Z_{n\mathbf{k}} = 1 - \frac{d}{d\omega} \langle\Psi_{n\mathbf{k}}|\Sigma(\omega)|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle \Big|_{\omega=\varepsilon_{n\mathbf{k}}^{LDA}} \quad (13)$$

Самоузгоджені власні енергії  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}$  та функції стану  $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  кристала LiF у наближенні LDA були використані як нульове наближення для подальшого розрахунку точніших квазічастинкових енергій  $\varepsilon_{n\mathbf{k}}^{qp}$  у формалізмі GW.

## II. Результати та їх обговорення

На рис. 1 зображені закони дисперсії, отримані за допомогою теорії PAW у наближенні GGA, описаному формулами (1)–(5). Зауважуємо, що кристал LiF є прямозонним, і його міжзонна щільність розташована в точці  $\Gamma$  (GM). Значення міжзонних щільностей напівпровідників й діелектриків, отримані у наближенні LDA та його вдосконаленому варіанті GGA, є заниженими порівняно з вимірними експериментально. Значення прямої міжзонної щільності в точці  $\Gamma$  (GM) 9,13 еВ, тоді як експериментальне значення дорівнює 14,2 еВ. Отже, отримане в одночастинковому підході значення ширини забороненої зони менше від експериментального на 5,07 еВ. Відносна похибка цього варіанта розрахунку дорівнює 35,7 %.

На рис. 2 зображені закони дисперсії, отримані за допомогою теорії PAW у наближенні GW, описаному формулами (6)–(13). Значення прямої міжзонної щільності в точці  $\Gamma$  (GM) 14,00 еВ, тоді як експериментальне значення дорівнює 14,2 еВ. Отже, отримане в багаточастинковому підході значення ширини забороненої зони менше від експериментального на 0,2 еВ. Відносна похибка цього варіанта розрахунку 1,4 %.

Закони дисперсії, зображені на рис. 1, 2, не дають змоги зробити висновки про структуру електронних енергетичних зон кристала. Тому були обчислені густини електронних станів, які ми проаналізуємо.

На рис. 3, 4 наведені парціальні густини електронних станів на атомах літію та фтору, відповідно. Бачимо, що дно валентної зони (енергії поблизу 20 еВ) утворюють переважно s-стани F, а внески s-, p- та d-станів Li доволі малі. Переходимо ближче до стелі валентної зони, тобто в інтервал енергій електронів  $-3,0 \leq E \leq 0,0$  еВ. Тут домінують p-стани F, а внески s-, p- та d-станів Li також доволі малі.

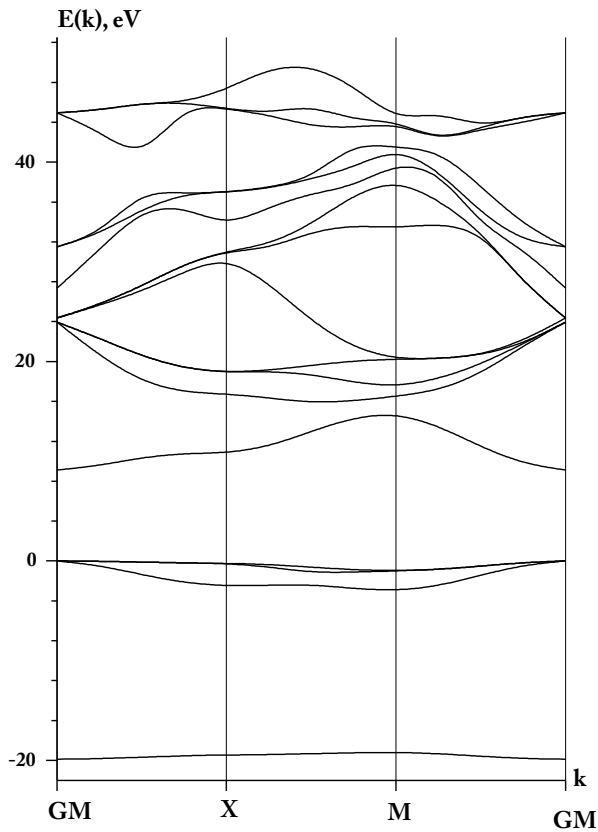


Рис. 1. Електронний енергетичний спектр кристала  $LiF$ , отриманий в наближенні  $GGA$

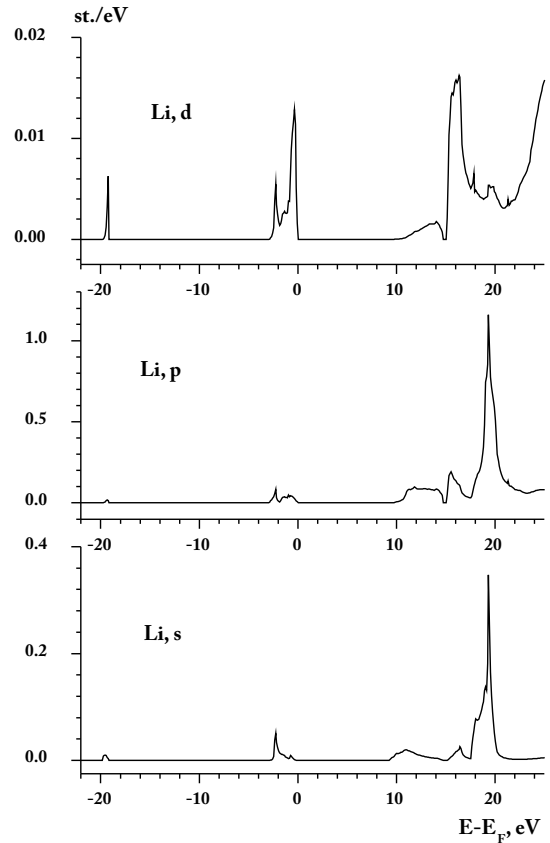


Рис. 3. Парціальні густини електронних станів у кристалі  $LiF$  на атомі літію, отримані в наближенні  $GGA$

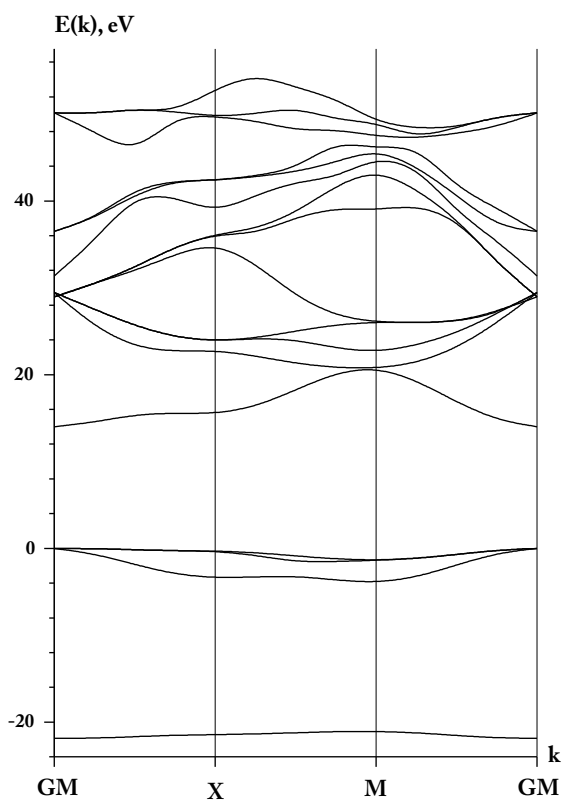


Рис. 2. Електронний енергетичний спектр кристала  $LiF$ , отриманий в наближенні  $GW$

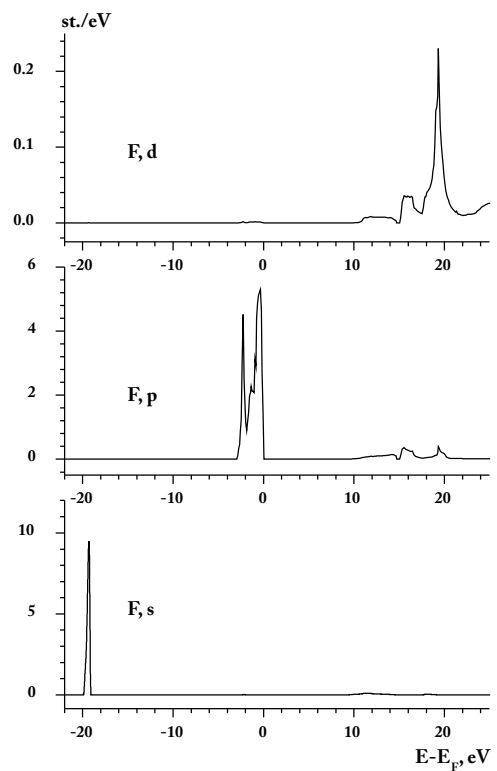


Рис. 4. Парціальні густини електронних станів у кристалі  $LiF$  на атомі фтору, отримані в наближенні  $GGA$

Структура станів зони провідності важлива для аналізу оптичних властивостей кристалів. Стани зони провідності характеризуються енергіями, вищими 9,13 еВ. На відміну від валентної зони, заселеної електронами, пуста зона провідності характеризується s- та р-станами Li, з невеликою домішкою р-станів F та d-станів Li й F. Таке значне домінування у валентній зоні станів F можна зрозуміти, взявши до уваги те, що літій має лише один валентний електрон, тоді як фтор дає у валентну зону сім електронів.

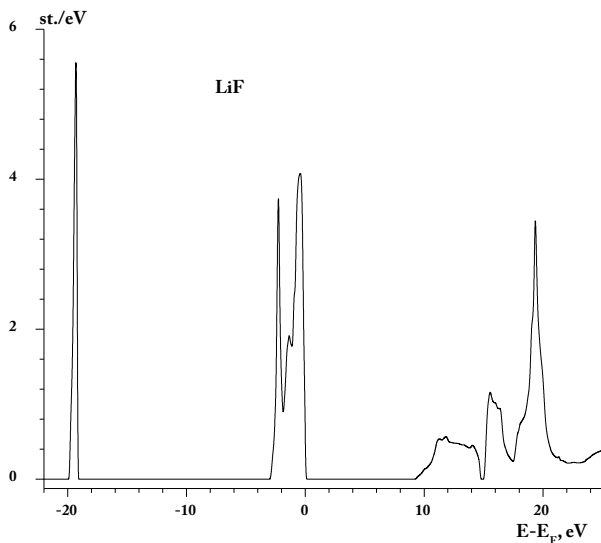


Рис. 5. Повна густина електронних станів у кристалі LiF, отримана в наближенні GGA

Після аналізу рис. 3, 4 стає зрозумілою структура повної густини станів, зображена на рис. 5. Відлік енергії провадиться від рівня Фермі. Бачимо, що валентна зона локалізована в доволі вузьких інтервалах енергій електронів  $-20,0 \leq E \leq 0,0$  еВ. Потім заборонена зона, проміжок енергії якої  $0,0 \leq E \leq 9,13$  еВ. Зона провідності характеризується енергіями  $E > 9,13$  еВ.

## Висновки

Розраховані електронні енергетичні спектри й густини електронних станів широкозонного діелектрика LiF. Знайдено, що в одноелектронному наближенні GGA значення ширини забороненої зони менше, ніж виміряне на 5,07 еВ. Отримане у наближенні GW значення ширини забороненої зони кристала LiF дорівнює 14,0 еВ, що прекрасно зіставляється з експериментальним значенням 14,2 еВ. Значення повної ширини валентної зони дорівнює 19,89 (GGA) та 21,88 еВ (GW). Значення ширини валентної зони поблизу її дна дорівнює 0,70 (GGA) та 0,80 еВ (GW). Значення ширини валентної зони поблизу її стелі дорівнює 3,00 (GGA) та 3,95 еВ (GW). Порівняємо отримане нами значення ширини забороненої зони 14,00 еВ з отриманими нещодавно значеннями [11] 13,24 еВ (LDA+GW) та 15,81 еВ (QP+GW), QP – квазічастинкове наближення теорії. Можливо, кращий результат отриманий нами завдяки використанню на першому етапі розрахунку методу PAW+GGA (формули (1)–(5)), тоді як автори [11] будували перший етап на зберігаючих норму псевдопотенціалах у формалізмі LDA.

## Література

- [1] *Somma F., Aloe P., d'Acapito F., Montekali R. M., Polosan S., Secu M., Vincenti M. A.* Optical and X-ray absorption spectroscopy in lead doped lithium fluoride crystals, 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010) IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2010, 15, 012035(5).
- [2] *Sones B., Danon Y., Block R.* Lithium fluoride (LiF) crystal for parametric X-ray (PXR) production, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B., 2005, 227, 22–31.
- [3] *Piestrup M. A., Wu X., Kaplan V. V., Uglov S. R., Cremer J. T., Rule D. W., Fiorito R. B.* A design of mammography units using a quasimonochromatic x-ray source, Rev. Scientific Inst., 2001, 72, 2159–2170.
- [4] *Gruning M., Marini A., Rubio A.* Density functionals from many-body perturbation theory: The band gap for semiconductors and insulators // J. Chem. Phys., 2006, 124, 154108(9).
- [5] *Arnaud B., Alouani M.* Implementation of an all-electron GW Approximation using the Projector Augmented Wave method: I. Formulation and application to the electronic structure of semiconductors // Phys. Rev. B, 2000, 62, 4464–4476.
- [6] *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Letters. – 1996. – 77. – No. 18. – P. 3865–3868.
- [7] *Ernzerhof M., Scuseria G. E.* Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional // J. Chem. Phys. 1999, 110, 5029–5036.
- [8] *Tackett A. R., Holzwarth N. A. W., Matthews G. E.* Computer Phys. Comm., 2001, 135, 348.
- [9] *Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., Beuken J.-M., Bottin F., Boulanger P., Bruneval F., Caliste D., Caracas R., Cote M., Deutsch T., Genovese L., Ghosez Ph., Giantomassi M., Goedecker S., Hamann D.R., Hermet P., Jollet F., Jomard G., Leroux S., Mancini M., Mazevet S., Oliveira M. J. T., Onida G., Pouillon Y., Rangel T., Rignanese G.-M., Sangalli D., Shaltaf R., Torrent M., Verstraete M. J., Zerah G., Zwanziger J. W.* ABINIT: First-principles approach

- of materials and nanosystem properties. Computer Physics Communications, 2009, 180, 2582–2615.
- [10] Blochl P. E. Projector augmented-wave method, Phys. Rev., 1994, B 50, No. 23, 17953-17979.
- [11] Botti S., Marques M. A. L. Strong renormalization of the electronic band gap due to lattice polarization in the GW formalism // Phys. Rev. Lett., 2013, 110, 226404(5).

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР КРИСТАЛЛА LiF

Сиротюк С. В., Клыско Ю. В.

*Национальний університет "Львівська політехніка"  
ул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна*

Рассчитаны электронные энергетические зоны, общая и парциальные плотности электронных состояний кристалла LiF с использованием градиентных поправок в функционале обменно-корреляционной энергии. На основе полученных результатов были найдены квазичастичные поправки для одночастичных зонных энергий. Расчеты выполнены методом проекционных присоединенных волн. Исправленная ширина запрещенной зоны очень хорошо сопоставляется с экспериментально измеренным значением.

**Ключевые слова:** энергетический спектр электронов, парциальная плотность состояний, общая плотность состояний, функция Грина, энергия квазичастиц.

**УДК:** 537.311.322

## ELECTRONIC ENERGY BAND SPECTRUM OF THE CRYSTAL LiF

Syrotyuk S. V., Klysko Yu. V.

*Lviv Polytechnic National University  
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine*

Electronic energy bands, total and partial density of electronic states of the crystal LiF with gradient corrections in the functional of the exchange-correlation energy have been evaluated. On the basis of obtained results the quasiparticle corrections for the single-particle band energies have been calculated. The calculations are performed by projector augmented waves. The corrected band gap is very good if compared with the experimentally measured value.

**Key words:** electron energy spectrum, partial density of states, total density of states, Green's function, quasiparticle energy.

**UDK:** 537.311.322