

УДК 538.915

© 1991

## К ПРОБЛЕМЕ РАСЧЕТА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЩЕЛИ

М. Ю. Лашкевич

С точки зрения метода сильной связи рассмотрены квазичастичные поправки при расчете зонной структуры полупроводников и диэлектриков по теории функционала плотности. Сделана оценка влияния свободных носителей заряда на ширину диэлектрической щели.

Известно, что расчеты зонной структуры полупроводников из первых принципов приводят к значительному (в 1.5—2 раза) занижению ширины диэлектрической щели. Дело в том, что большинство первопринципных методов расчета зонной структуры основано на теории функционала плотности (ТФП) [1]. Строго говоря, ТФП — это теория основного состояния электронной подсистемы. Поэтому отождествление собственных значений основного уравнения ТФП — уравнения Кона—Шэма — с энергиями одноэлектронных возбуждений (квазичастичными энергиями) незаконно. При расчете металлов, однако, это отождествление не приводит к заметным ошибкам. Для полупроводников оно приводит к занижению ширины щели [1—3].

Аккуратное (вне рамок ТФП) вычисление квазичастичных энергий требует нахождения собственно энергетического оператора и решения уравнения Дайсона. Обычно такой расчет выполняется в так называемом *GW*-приближении [4], которое дает возможность написать «самосогласованные» уравнения. Реально, однако, самосогласованный расчет не проводят, ограничиваясь лишь первым порядком по теории возмущений по разности собственно энергетического оператора и кон-шэмовского эффективного потенциала. Применимость теории возмущений связана с тем, что собственные функции уравнения Кона—Шэма близки к собственным функциям уравнения Дайсона.

В рамках указанных приближений были успешно рассчитаны зонные структуры некоторых полупроводников и диэлектриков [3, 5]. К сожалению, такие расчеты требуют больших затрат машинного времени и машинной памяти. Поэтому в последнее время повысился интерес к модельным методам расчета квазичастичных поправок к одноэлектронным энергиям ТФП.

Модели основаны на следующих представлениях о различии между металлом и полупроводником. В металле радиус экранирования мал и собственно энергетический оператор  $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$  электрона быстро стремится к нулю при  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ . Он может быть аппроксимирован выражением  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ , где  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  — эффективный потенциал Кона—Шэма.

В полупроводнике при больших  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  начинает играть роль диэлектрическое экранирование и  $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) \propto |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1}$ . Как показали Максимов и др. [6], собственно энергетический оператор можно разбить на почти локальный вклад, который можно заменить выражением  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ , и существенно нелокальный вклад, при расчете которого можно считать кристалл однородным диэлектриком.

В работе [7] предложен следующий способ расчета нелокального вклада. В приближении локальной плотности  $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  является аппрокси-

мацией собственному энергетическому оператору  $\Sigma_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$  однородного электронного газа, плотность которого равна электронной плотности реального кристалла в точке  $\mathbf{r}$ . Нелокальный вклад в  $GW$ -приближении имеет вид<sup>1</sup>

$$\Sigma_{nl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) - \Sigma_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega_0} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E - \omega) \times \\ \times [W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - W_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)], \quad (1)$$

где  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$  — функция Грина электрона,  $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  и  $W_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  — экранированные потенциалы в полупроводнике и в однородном электронном газе соответственно. При расчете  $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - W_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  используются модельные формулы для диэлектрической проницаемости. При взятии интеграла используется приближение кулоновской дырки и статически экранированного обмена ( $COHSEX$ -приближение). Оба эти упрощения недопустимы при расчете полного собственно энергетического оператора, но возможны после удаления локального вклада.

Ниже получены формулы для расчета квазичастичных поправок в методе сильной связи<sup>2</sup> и дана простая аналитическая оценка квазичастичных поправок. В разделе 2 рассмотрен эффект, являющийся следствием рассмотренных в начале статьи представлений и, по-видимому, дающий возможность их экспериментальной проверки.

## 1. Метод сильной связи

В  $COHSEX$ -приближении [4] существен нелокальный вклад в собственно энергетический оператор

$$\Sigma_{nl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{2} \sum_{k\alpha} \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}) \Delta W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{k\alpha}^*(\mathbf{r}') \text{sign}(E_{k\alpha} - \mu), \quad (2)$$

где

$$\Delta W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - W_h(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega), \quad (3)$$

$\psi_{k\alpha}(\mathbf{r})$  — волновая функция электрона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  в зоне  $\alpha$ ;  $\mu$  — энергия Ферми. Зависимость  $\Sigma_{nl}$  и  $\Delta W$  от энергии (частоты) мы опустили в соответствии с  $CONSEX$ -приближением.

Отсюда поправка к энергии электрона.

$$\Delta E_{k\alpha} = E_{k\alpha} = E_{k\alpha}^{KS} - \int d^3r d^3r' \psi_{k\alpha}^*(\mathbf{r}) \Sigma_{nl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}') = \frac{1}{2} \sum_{k'\alpha'} \text{sign}(E_{k'\alpha'} - \mu) \times \\ \times \int d^3r d^3r' \psi_{k\alpha}^*(\mathbf{r}) \psi_{k'\alpha'}(\mathbf{r}) \Delta W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_{k'\alpha'}^*(\mathbf{r}') \psi_{k\alpha}(\mathbf{r}'), \quad (4)$$

где  $E_{k\alpha}$  — квазичастичные энергии,  $E_{k\alpha}^{KS}$  — собственные значения уравнения Кона—Шэма.

Воспользуемся волновыми функциями метода сильной связи

$$\psi_{k\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_{\mathbf{R}^n} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} A_{k\alpha}^{\mathbf{R}^n} \psi_{\mathbf{R}^n}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

где  $N_0$  — число атомов в кристалле,  $\psi_{\mathbf{R}^n}(\mathbf{r})$  —  $n$ -я атомная орбиталь вблизи узла  $\mathbf{R}$  решетки,  $A_{k\alpha}^{\mathbf{R}^n}$  — коэффициенты. Подставляя (5) в (4), получим

$$\Delta E_{k\alpha} = \frac{\Omega}{2N_0^2} \sum_{\alpha'} \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \text{sign}(E_{k'\alpha'} - \mu) \sum_{\{\mathbf{R}^n\}} (A_{k\alpha}^{\mathbf{R}_1^{n_1}})^* A_{k'\alpha'}^{\mathbf{R}_2^{n_2}} I_{\{\mathbf{R}^n\}} (A_{k'\alpha'}^{\mathbf{R}_3^{n_3}})^* \times \\ \times A_{k\alpha}^{\mathbf{R}_4^{n_4}} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_4) + i\mathbf{k}'(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3)}, \quad (6)$$

<sup>1</sup> Здесь и ниже во всех формулах используются атомные единицы, если не оговорено противное. Энергия, температура и частота измеряются в ридбергах.

<sup>2</sup> Расчеты Бехштедта и Дель Соле [8, 9] совершенно неверны.

где  $\Omega$  — объем кристалла.

$$I_{\{\mathbf{R}^n\}} = \int d^3r d^3r' \phi_{\mathbf{R}_1 n_1}^* (\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{R}_2 n_2} (\mathbf{r}) \Delta W (\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_{\mathbf{R}_3 n_3}^* (\mathbf{r}') \phi_{\mathbf{R}_4 n_4} (\mathbf{r}'). \quad (7)$$

Поскольку атомные орбитали сильно локализованы, будем пренебрегать значениями  $I_{\{\mathbf{R}^n\}}$  при  $\mathbf{R}_1 \neq \mathbf{R}_2$ ,  $\mathbf{R}_3 \neq \mathbf{R}_4$ , а  $\Delta W (\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  под интегралом заменим на  $\Delta W (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3)$ . Тогда

$$\begin{aligned} I_{\{\mathbf{R}^n\}} &= \Delta W (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_3) \delta_{\mathbf{R}_1 n_1, \mathbf{R}_2 n_2} \delta_{\mathbf{R}_3 n_3, \mathbf{R}_4 n_4}, \\ \Delta E_{k\alpha} &= \frac{\Omega}{2N_0^2} \sum_{\alpha'} \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \text{sign} (E_{k'\alpha'} - \mu) \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}' n n'} (A_{k\alpha}^{\mathbf{R}n})^* A_{k'\alpha'}^{\mathbf{R}n} (A_{k'\alpha'}^{\mathbf{R}'n'})^* A_{k\alpha}^{\mathbf{R}'n'} \times \\ &\quad \times \Delta W (\mathbf{R}, \mathbf{R}') e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot (\mathbf{R}-\mathbf{R}')}. \end{aligned} \quad (8)$$

Модельную функцию  $\Delta W (\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  можно считать зависящей только от  $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ . Используя формулу Ресты [1, 10], находим

$$\Delta W (r) = \begin{cases} \frac{2}{r} \frac{\text{sh} \lambda (R_0 - r)}{\text{sh} \lambda R_0} + \frac{2}{\varepsilon_0 R_0} - \frac{2}{r} e^{-\lambda r}, & r \leq R_0, \\ \frac{2}{\varepsilon_0 r} - \frac{2}{r} e^{-\lambda r}, & r \geq R_0, \end{cases} \quad (10)$$

где  $\lambda$  — томас-фермиевский волновой вектор,  $\varepsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость,  $R_0$  — решение уравнения

$$\text{sh} (\lambda R_0) \lambda R_0 = \varepsilon_0. \quad (11)$$

При  $r \leq R_0$  функция  $\Delta W (r)$  почти постоянна и мы можем положить ее равной

$$\Delta W (0) = 2/\varepsilon_0 R_0. \quad (12)$$

Учитывая, что величина  $R_0$  близка к наименьшему межатомному расстоянию, а величина  $1/\lambda$  в несколько раз меньше него, для  $r \neq 0$  мы можем положить

$$\Delta W (r) = 2/\varepsilon_0 r \quad (13)$$

( $r$  пробегает только межатомные расстояния!).

Учитывая трансляционную инвариантность решетки, получим

$$\begin{aligned} \Delta E_{k\alpha} &= \frac{\Omega_c}{2N_c^2} \sum_{\alpha'} \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \text{sign} (E_{k'\alpha'} - \mu) \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}^{cell} (F_{k\alpha k'\alpha'}^{\mathbf{R}})^* F_{k\alpha k'\alpha'}^{\mathbf{R}'} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot (\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \times \\ &\quad \times \sum_{\rho}^{B.l.} e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \rho} \Delta W (|\rho + \mathbf{R} - \mathbf{R}'|). \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь  $\Omega_c$ ,  $N_c$  — объем и число узлов в примитивной ячейке, суммы по  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{R}'$  берутся по узлам ячейки, сумма по  $\rho$  берется по узлам решетки Браве,

$$F_{k\alpha k'\alpha'}^{\mathbf{R}} = \sum_n A_{k\alpha}^{\mathbf{R}n} (A_{k'\alpha'}^{\mathbf{R}n})^*. \quad (15)$$

Отметим, что формулы (14), (15) могут быть применены не только к методу сильной связи, но и к первопринципным методам, использующим базис локальных функций, например ЛМТО, ККР в приближении атомных сфер.

Чтобы продемонстрировать, что метод правильно учитывает главные вклады, выведем оценочную формулу для поправки к щели. Заменим сумму по  $\rho$  на интеграл по  $d^3\rho/\Omega_c$ . Будем считать, что  $A_{k\alpha}^{\mathbf{R}n}$  во всех точках зоны Бриллюэна совпадают со своими значениями в точке  $\Gamma$  (см., например, [11]). Для простоты интегрирования заменим зону Бриллюэна на сферу того же объема. Радиус этой сферы обозначим через  $K$ . Для  $\Delta W (r)$  ис-

пользуем формулу (13) во всем объеме. Для поправки к ширине щели получим

$$\Delta E_g = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{8\pi}{\epsilon_0 k^2} \cos \frac{\pi k}{2K} = \frac{2K}{\pi \epsilon_0}. \quad (16)$$

Если  $\Delta E_g$  измерять в электронвольтах, а постоянную решетки  $a$  — в атомных единицах, то формула для алмазоподобных полупроводников примет вид

$$\Delta E_g = 54/\epsilon_0 a. \quad (17)$$

Получаемые по этой формуле значения приблизительно в полтора раза меньше полученных в [3] сравнением расчетов в  $GW$ -приближении с расчетами в ТФП с нелокальным обменно-корреляционным потенциалом.

## 2. Зависимость ширины диэлектрической щели от концентрации носителей заряда

До сих пор мы предполагали экранирование в полупроводнике чисто диэлектрическим. Теперь предположим, что в полупроводнике имеется некоторое количество свободных носителей заряда, причем длина экранирования носителями равна  $\kappa^{-1}$ . Если концентрация носителей достаточно мала, то

$$\kappa \ll \lambda, K. \quad (18)$$

Тогда учет экранирования сводится к замене потенциала (13) на

$$\Delta W'(r) = \frac{2}{\epsilon_0 r} e^{-\kappa r}. \quad (19)$$

Отсюда

$$\Delta W'(r) - \Delta W(r) = -\frac{2}{\epsilon_0 r} (1 - e^{-\kappa r}). \quad (20)$$

С учетом (18) для вычисления поправки к ширине щели на свободные носители мы можем уверенно использовать приближения, аналогичные использованным при выводе (16). Получаем, что энергетическая щель уменьшается (по сравнению со щелью собственного полупроводника) на

$$\Delta = 2\kappa/\epsilon_0. \quad (21)$$

Отметим, что (21) как оценка по порядку величины является следствием формулы (4) и не связана с последующими приближениями.

Для невырожденного полупроводника, используя обычную формулу для дебаевского радиуса экранирования [12], получим

$$\Delta = 4 \sqrt{\pi} \frac{n^{1/2}}{\epsilon_0^{3/2} T^{1/2}}, \quad (22)$$

где  $n$  — концентрация носителей,  $T$  — температура. Оценка при температуре порядка 100 К, концентрации  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ ,  $\epsilon_0 \sim 10$  дает  $\Delta \sim 10^{-2}$  эВ.

Для полностью вырожденного полупроводника

$$\Delta = 4 \left( \frac{24}{\pi} \right)^{1/2} \frac{m^{*1/2} n^{1/6}}{\epsilon_0^{3/2}}, \quad (23)$$

где  $m^*$  — эффективная масса плотности состояний. При  $\epsilon_0 \sim 10$ ,  $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и  $m^*$  порядка массы свободного электрона  $\Delta \sim 0.1$  эВ. Этот эффект значителен и сравним с известным эффектом уменьшения ширины щели под действием случайного поля примеси.

Сделаем несколько замечаний относительно корректности формулы (21). Мы пренебрегли влиянием изменения функции распределения электронов (заметим, что  $\text{sign}(E - \mu)$  есть в сущности  $1 - 2f(E)$ , где  $f(E)$  — функция

распределения электронов). Однако этот вклад ничтожен. Действительно, экранирование свободными носителями обрезает особенность в выражении для Фурье-образа функции  $\Delta W(r)$ , и потому вклад экранирования в интеграл (16) пропорционален  $\kappa$ . Вклад же изменения функции распределения пропорционален объему, занимаемому носителями в обратном пространстве, и порядка  $(n/n_0)\Delta E_g$ , где  $n_0 \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$  — средняя плотность валентных электронов.

Следует ожидать, что несущественным будет и вклад от изменения константы щели. Действительно, порядок величины изменения хартриевской энергии под действием свободных электронов  $(n/n_0)E_g$  на электрон, а изменения обменно-корреляционной энергии  $(n/n_0)\epsilon_{xc}(n_0)$  на электрон.

Более значительно влияние зависимости  $\epsilon_0$  от ширины щели. Однако, поскольку  $\epsilon_0$  определяется все же переходами с энергиями, в несколько раз большими ширины щели, поправки на эту зависимость должны быть в несколько раз меньше (21).

Наконец, отметим несколько особенностей рассматриваемого эффекта, которые могли бы помочь выделить его экспериментально. Во-первых, эффект должен наблюдаться в примесных полупроводниках с нескомпенсированными примесями. При температуре вырождения должно наблюдаться более резкое изменение ширины щели с температурой, чем при других температурах. Во-вторых, эффект не связан непосредственно с примесями, он должен наблюдаться и при инжекции носителей.

Автор благодарен И. И. Мазину за ценное обсуждение.

#### Список литературы

- [1] Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. Лундквиста и Н. Марча. М., 1987. 400 с.
- [2] Sham L. J., Schlüter M. // Phys. Rev. Letts. 1983. V. 51. N 6. P. 1888—1891.
- [3] Godby R. W., Schlüter M., Sham L. J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 17. P. 10159—10175.
- [4] Hedin L. // Phys. Rev. 1965. V. 139. N 5. P. A796—A803.
- [5] Hybertsen M. S., Louie S. G. // Phys. Rev. Letts. 1985. V. 55. N 3. P. 1418—1421.
- [6] Maximov E. G. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. N 14. P. 2493—2504.
- [7] Gygi F., Baldereschi A. // Phys. Rev. Letts. 1989. V. 62. N 18. P. 2160—2163.
- [8] Bechstedt F., Del Sole R. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 11—1. P. 7710—7716.
- [9] Bechstedt F., Del Sole R., Manghi F. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. P. SB75—SB78.
- [10] Resta R. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. N 6. P. 2717—2722.
- [11] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 1. М., 1983. 382 с.
- [12] Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М., 1977. 672 с.

Московский институт  
стали и сплавов

Поступило в Редакцию  
18 февраля 1991 г.  
В окончательной редакции  
27 мая 1991 г.