

# BaSe 的准粒子能带结构<sup>\*</sup>

陈德艳 吕铁羽 黄美纯<sup>†</sup>

(厦门大学物理系, 福建 厦门 361005)

(2005 年 11 月 24 日收到 2006 年 2 月 20 日收到修改稿)

运用标准的准粒子 GW 方法重新考察了 BaSe 的准粒子能带结构. 为便于比较, 同时计算了局域密度近似 (LDA) 和广义梯度近似 (GGA) 下的能带. 结果表明, LDA 和 GGA 方法都不能准确描述这个材料的带隙. 与实验测量值对比, 其误差分别达到 39.9% 和 32.6%. GW 准粒子能带的结果则可以对其带隙作出大幅度的修正, 得到与实验测量相当符合的理论结果. 与已有的计算结果不同, B1 结构 BaSe 准粒子能带具有  $\Gamma$  点直接带隙特性, 表明在 Ba 价电子组态中考虑 4d 电子的作用至关重要.

关键词: BaSe, GW, 能带结构, 带隙

PACC: 7125R, 7115T

## 1. 引 言

IIA-VIB 族化合物作为另一类光电子材料, 以其优异的光电子特性已成为光电子技术领域里越来越得到关注的材料. 它们在 LEDs (light-emitting diodes) 和 LDs (laser diodes) 等领域也有潜在的应用前景. 迄今为止, 人们已经对由 Be, Mg, Ca 和 Sr 与 VI 族元素组成的化合物作了很多系统的分析与研究<sup>[1-3]</sup>, 然而对 Ba 的 VI 族化合物研究得比较少, 仅有的几个能带理论研究皆限于 LDA 近似计算, 得到的带隙理论值 (~2eV) 与实验值 (~3.6eV) 相差颇大. 更重要的是, 1994 年 Kalpana 等人给出了 B1 结构 BaSe 的间接带隙特性<sup>[4]</sup> 且被长期引用, 而最近 Lin 等<sup>[5]</sup> 为了揭示 Ba 与负离子间的化学键性质, 研究了 B1-BaSe 以及加氧的三元化合物的电子结构, 发现它们是一组直接带隙半导体. 本文选择 BaSe 作为这一系列材料的代表, 进行电子能带结构的再计算和带隙的准粒子 GW 修正研究. 发现在修正前后它属于不同波段的光电子材料, 同时也澄清了文献中有争议的问题.

密度泛函理论 (DFT)<sup>[6]</sup> 框架内的局域密度近似 (LDA) 作为第一性原理基态理论, 即基于 Kohn-Sham 方程的解, 是研究多粒子体系基态性质非常有力的

工具. 在固体中, 对价带结构、体模量、晶格类型、格常数、形变势、晶格振动色散关系等基态性质都有满意的结果. 但是对多粒子体系的激发态, 特别是半导体和绝缘体的带隙, 一般比实验数值小 30%—50% 甚至更多, 成为著名的“带隙偏小”问题. 对于金属, 则存在“带宽偏大”问题. 关键在于基态理论保持体系的粒子数  $N$  不变, 而带隙问题涉及粒子数为  $N \pm 1$  的体系. 同时, 在描写基态和激发态时, 粒子间的交换关联作用并不相同. 为了解决这个问题, 在上世纪 80 年代中后期, Louie 的研究组根据 Hedin 关于自能的 GW 近似<sup>[7]</sup>, 提出了研究半导体准粒子能带的方法. 其中  $G$  是 Green 函数,  $W$  表示考虑屏蔽效应的库仑相互作用. 由于作为传播矢的 Green 函数可以很好地描述准粒子的传播及传播过程粒子的产生与湮没现象, 因此 Green 函数是最适于描述激发态过程的工具. 这个方法可以很好地解决准粒子激发态能量问题. 本文的计算沿用这个方法.

## 2. 计算原理

本工作首先运用 Paratec 程序包计算 BaSe 在 LDA 和 GGA 下的能带结构. Paratec 采用平面波基势方法执行第一性原理下的总能计算, 其中电子总能应用传统的 self-consistent field (SCF) 方法. 计算中

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 60336010 和 10274064) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: mchuang@xmu.edu.cn

已经考虑了不同原子位置受到的压力和应力,通过原子的弛豫得到平衡状态下的原子位置,从而计算出体系的最低总能.然后在 LDA 计算达到自治的基础上,运用 xi0 和 sigma 程序包对其能带结构作 GW 理论修正,其原理性的流程如图 1 所示<sup>[8]</sup>.

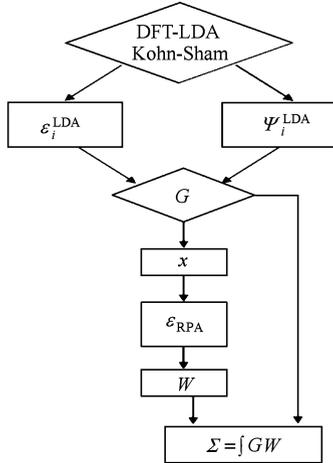


图 1 GW 计算的流程图

具体的求解过程简述如下:首先自治求解 Kohn-Sham 方程,计算出 BaSe 准确的 LDA 能谱  $E_n(k)$  和波函数,并让其输出接入 GW 计算中的 xi0 和 sigma 程序中,计算出介电函数矩阵,从而得到屏蔽的库仑相互作用  $W$ .在电子能带结构的计算中,电子之间的交换关联作用扮演着重要的角色.对处于激发态的粒子体系,传统 DFT 理论里提供的静态交换关联势  $V_{xc}(r)$  不能很好地描述其动力学性质,而 GWA 方法中已经用自能算符  $\Sigma$  替代了 Kohn-Sham 方程中的静态交换关联势  $V_{xc}$ ,能较好地解决这个问题.

在一般情况下准粒子方程<sup>[9]</sup>为

$$E_{nk} \Psi_{nk}(r) = [T + V_{ext}(r) + V_H(r)] \Psi_{nk}(r) + \int \Sigma(r, r'; E_{nk}) \Psi_{nk}(r') d^3 r', \quad (1)$$

其中  $T$  为系统动能算符,  $V_{ext}$  为系统外部势场,  $V_H$  为平均库仑势,  $\Sigma$  为自能算符.求解准粒子方程的核心问题就是计算自能算符  $\Sigma$ .在 GW 近似下,自能算符  $\Sigma$  被写为

$$\Sigma(r, r'; E - E') = i \int (dE/2\pi) e^{-iE'0^+} \times \alpha(r, r'; E - E') W(r, r'; E - E'), \quad (2)$$

其中  $G$  是 Green 函数,  $W$  表示屏蔽的库仑相互作用势.下面简述  $G$  与  $W$  的若干计算细节.

为解方程 (2) 中的自能算符 本文引用 Hybertsen

和 Louie<sup>[9]</sup>方法把粒子的 Green 函数  $\alpha(r, r'; E - E')$  表示为

$$\alpha(r, r'; E - E') = \sum \varphi_{nk}(r) \varphi_{nk}^*(r') \alpha(E - \epsilon_{nk}^{DFT} - i\delta), \quad (3)$$

其中当  $\delta = 0^+$  时表示占有态,当  $\delta = 0^-$  时表示非占有态.同时使用随机相位近似 (RPA) 给出屏蔽库仑相互作用  $W$  的表达式:

$$W = [1 - VP]^{-1} V, \quad (4)$$

其中  $V$  为裸库仑相互作用势,  $P = -iGG$  为不可约极化传播矢.然后在 GPP (generalized plasmon-pole) 模型下将自能算符  $\Sigma$  的实部分为两项

$$\text{Re}\Sigma = \Sigma_{\text{SEX}} + \Sigma_{\text{COH}}, \quad (5)$$

其中  $\Sigma_{\text{SEX}}$  代表屏蔽交换引起的自能,  $\Sigma_{\text{COH}}$  代表库仑空穴引起的自能,它与方程 (3) 中所要计算的能带数目  $n$  是密切相关的,分别记为

$$\begin{aligned} & \Sigma_{\text{SEX}}(r, r'; E) \\ &= - \int_{-\infty}^{\mu} dE' A(r, r'; E) \\ & \times \text{Re}W(r, r'; E - E'), \end{aligned} \quad (6a)$$

$$\begin{aligned} & \Sigma_{\text{COH}}(r, r'; E) \\ &= - \int_{-\infty}^{\infty} dE A(r, r'; E) \\ & \times P \int_0^{\infty} dE' A(r, r'; E') \alpha(E - E' - E'), \end{aligned} \quad (6b)$$

其中  $A(r, r'; E)$  为谱函数.然后将所得的自能算符  $\Sigma$  代入方程 (1) 中进行理论推导,最终可以得到准粒子的能量是 LDA 下的能量本征值  $\epsilon_{nk}^{\text{LDA}}$  再加上多体动力学修正部分,即:

$$E_{nk}^{qp} = \psi_{nk}^{\text{LDA}} | \Sigma - V_{xc}^{\text{LDA}} | \psi_{nk}^{\text{LDA}} + \epsilon_{nk}^{\text{LDA}} \quad (7)$$

其中  $V_{xc}^{\text{LDA}}$  为 LDA 下的交换关联势.同 LDA 相比, GW 近似有两个优点,就是它考虑了屏蔽效应的非局域性和自能算符与能量的依赖性.在此基础上对 LDA 能带结构进行准粒子修正,可以得到与实验结果相符合的结果.

### 3. 参数选择和计算结果

在 GW 近似中,屏蔽库仑相互作用  $W$  和自能算符  $\Sigma$  都是在  $k$  空间下进行计算的,因此我们采用的网格分割  $5 \times 5 \times 5$  是在  $k$  空间进行的.本文选择对 NaCl (B1) 结构的 BaSe 进行能带结构的系统计算,其中,选取的截断动能为  $30R_y$ ,晶格常数为

$6.600\text{\AA}^{[5]}$  Ba 和 Se 的价电子组态分别为  $5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4s^2 4p^4$ . 在此基础上计算出 B1 结构的 BaSe 在 LDA 和 GGA 下的能带结构如图 2. 可以看出 LDA 和 GGA 的价带顶与导带底都出现在  $\Gamma$  点上, 是一种直接带隙型半导体, 但带隙严重偏小. 为此我们在 LDA 的基础上作带隙的 GW 修正, 其能带结构如

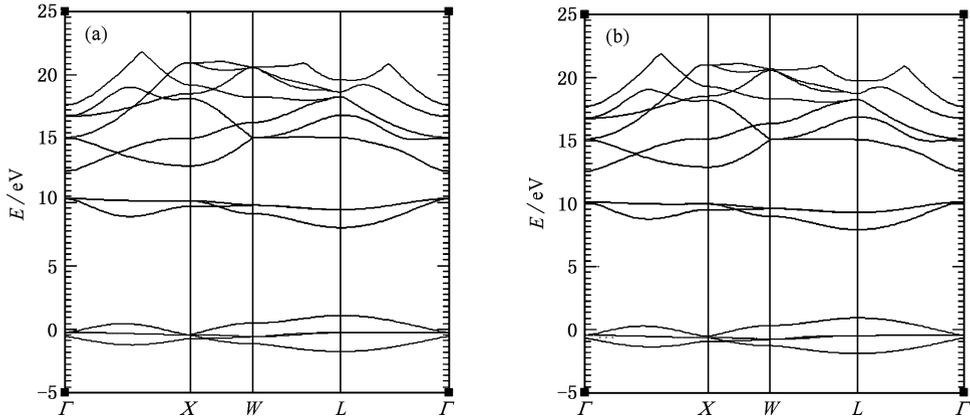


图 2 BaSe 的能带结构 (a) LDA (b) GGA

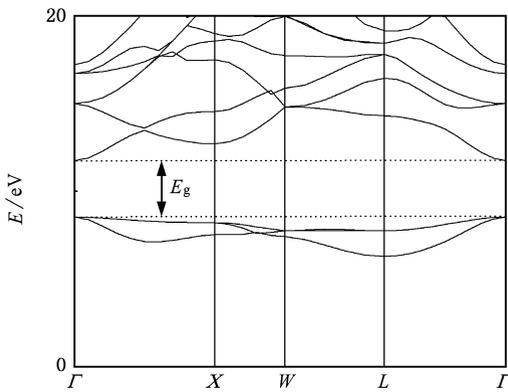


图 3 BaSe 的 GWA 能带结构

电子组态的情形下进行过计算, 发现 BaSe 确实有在  $X$  点是导带底, 因此属于间接带隙半导体. 考虑到像 Ba 这样的重金属原子的 4d 电子组态能量与 5p 及价电子 6s 轨道的能量相近, 与 Se 组成晶体时, 其 4d 电子的占有态能量将在 BaSe 的价带范围, 其空态能量将位于较低的导带能区. 在 Ba 的价电子组态中, 考虑或不考虑 Ba 的 4d 电子将对能带结构的色散关系及其细节产生影响. 尝试在 Ba 的价电子中计入 4d 电子后, 发现价电子之间的相互排斥作用加强, 从而价带顶向上移. 在布里渊区中大部分高对称点所对应的带隙有所减小. 但在  $X$  点, 由于 p-d 电子的耦合作用比较强烈,  $X$  点的导带底显著地向上移

图 3. 从图中可以看出, 在 GW 近似下, BaSe 的价带能量下降, 同时导带上升, 整个能带结构的色散关系并没有被破坏, 价带的最大值和导带的最小值仍然出现在  $\Gamma$  点, 但是带隙值被大幅修正, 从而得到预期的与实验值相符的结果.

关于带隙特性, 我们曾经在不考虑 Ba 的 4d 价

动, 这样计算结果显示它为  $\Gamma$  点上的直接带隙型半导体.

在表 1 中, 我们给出了 BaSe 在高对称点上的具体能量值, 从中可以计算出 LDA, GGA 和 GW 带隙分别为 2.150eV, 2.413eV 和 3.667eV.

表 1 BaSe 在  $\Gamma, X, L$  点上的能量值

$E/eV$	LDA	GGA	GWA
$\Gamma_{13v}$	10.280	10.138	9.2230
$\Gamma_{14c}$	12.431	12.550	12.890
$X_{13v}$	10.118	9.9740	8.9290
$X_{14c}$	12.855	12.896	13.370
$L_{13v}$	9.4100	9.2930	8.3080
$L_{14c}$	15.086	15.091	15.338

## 4. 结 论

我们已经分别应用 LDA, GGA 和 GW 方法计算了 BaSe 的能带结构. 其中由于 Ba 为重金属原子, 其 4d 电子对能带结构有着重要的影响. 因此在计算中考虑 4d 电子层对于获得准确的能带结构至关重要. 计算得到的 BaSe 为  $\Gamma$  点上的直接带隙型半导体材料, 也佐证了文献 5 的结果. 但文献 5 给出的能带是扩大了简立方原胞结构. 本文的结果还表明, 作

为新型的宽带隙紫外波段光电子材料,将会在很多领域有着广泛的应用前景.将计算出的 LDA 和 GGA 带隙与实验的带隙值<sup>[10]</sup>3.580eV 比较可知,其误差

分别达到 39.9%和 32.6%.而 GW 准粒子能带的结果则对其带隙作出了大幅度的修正,其误差只有 2.4%,得到了与实验测量相当符合的理论结果.

- [ 1 ] Kravtsova A N , Stekhin I E , Soldatov A V , X Liu , Fleet M E 2004 *Phys. Rev. B* **69** 134109
- [ 2 ] Dean Sciacca M , Mayur J , Shin N , Miotkowski I , Ramdas A K , Rodriguez S 1995 *Phys. Rev. B* **51** 6971
- [ 3 ] Fleszar A , Hanke W 2005 *Phys. Rev. B* **71** 045207
- [ 4 ] Kalpana G , Palanivel B , Rajagopalan M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 12318
- [ 5 ] Lin G Q , Gong H , Wu P 2005 *Phys. Rev. B* **71** 085203
- [ 6 ] Hohenberg P , Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [ 7 ] Hedin L 1965 *Phys. Rev. A* **139** 796
- [ 8 ] Godby R W , Schlüter M , Sham L J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 10159
- [ 9 ] Hybertsen M S , Louie S G 1986 *Phys. Rev. B* **34** 5390
- [ 10 ] Zollweg R J 1958 *Phys. Rev.* **111** 113

## GW quasiparticle band structure of BaSe<sup>\*</sup>

Chen De-Yan   Li Tie-Yu   Huang Mei-Chun<sup>†</sup>

( Department of Physics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China )

( Received 24 November 2005 ; revised manuscript received 20 February 2006 )

### Abstract

The electron structure of barium's VIB compound is not clearly known yet. The main problem is that not only the band gap calculated by using DFT ( density functional theory ) has a large discrepancy compared with experimental results ,but also the theoretical values of band gap are inconsistent for different research groups. In order to resolve these problems , this paper makes the Green function-screened coulomb interaction quasiparticle theory( GW ) calculation to get the quasiparticle band structure of BaSe. For the convenience of comparison , it deals with the systematic calculation of the energy band of BaSe by using the methods of local density approximation ( LDA ) and the generalized gradient approximation( GGA ). The result shows that the methods LDA and GGA can not describe the band gap of the material accurately , because the calculation errors are as high as 39.9% and 32.6% , respectively. However , the result of quasiparticle band gap by GW improves the band gap value greatly and give the theoretical result which agrees with the experimental measurement. At variance with the known result , BaSe of quasiparticle band gap in the B1 structure is shown to have a direct gap at the  $\Gamma$ -point in the present paper ,which indicates that it is important to take into account the 4d electronic effect in the valence electron configuration of barium.

**Keywords** : BaSe ; GW ; band structure ; band gap

**PACC** : 7125R , 7115T

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 60336010 and 10274064 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : mchuang@xmu.edu.cn