

基于自洽 GW 方法的碳化硅准粒子能带结构计算*

高尚鹏[†] 祝桐

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

(2012 年 1 月 21 日收到; 2012 年 4 月 5 日收到修改稿)

在多体微扰理论的框架下, 分别采用 G_0W_0 方法和准粒子自洽 GW 方法计算 3C-SiC 和 2H-SiC 的准粒子能级. 由一个平均 Monkhorst-Pack 网格点上的准粒子能级和准粒子波函数出发, 结合最局域 Wannier 函数插值, 得到 3C-SiC 和 2H-SiC 的自洽准粒子能带结构. 3C-SiC 的价带顶在 Γ 点, 导带底在 X 点. DFT-LDA, G_0W_0 和准粒子自洽 GW 给出的 3C-SiC 间接禁带宽度分别为 1.30 eV, 2.23 eV 和 2.88 eV. 2H-SiC 价带顶在 Γ 点, 导带底在 K 点. 采用 DFT-LDA, G_0W_0 和准粒子自洽 GW 方法得到的间接禁带宽度分别为 2.12 eV, 3.12 eV 和 3.75 eV. 计算基于赝势方法, 对于 3C-SiC 和 2H-SiC 的准粒子自洽 GW 计算给出的禁带宽度均比实验值略大.

关键词: GW 方法, 最局域 Wannier 函数, SiC, 能带结构

PACS: 71.15.-m, 71.15.Qe, 71.20.-b, 61.50.-f, 79.60.-i

1 引言

近年来, 对交换关联势采用局域密度近似 (LDA) 或广义梯度近似 (GGA) 的密度泛函理论 (DFT) 计算被广泛运用于材料的能带结构预测, 主要步骤为先得到一个自洽的电子密度, 然后在这个电子密度的基础上计算布里渊区中任意 k 点的非自洽哈密顿量. 基于密度泛函理论的 DFT-LDA 和 DFT-GGA 近似方法所得到的 Kohn-Sham 能级尽管常作为准粒子能量的近似, 但严格上来讲并不能准确描述体系移出或添加一个电子的能量, 所得到的禁带宽度相对于实验值经常有一定的低估. 基于多体微扰理论的 GW 近似, 可以准确的描述单准粒子激发态, 所得到的禁带宽度和实验值基本一致^[1-3]. 其主要步骤为, 首先进行 DFT 计算, 由第一步的 DFT 波函数和能带值计算物体的屏蔽相互作用函数 W , 然后通过 Kohn-Sham 能带和屏蔽相互作用函数 W 计算自能 Σ 的矩阵元, 最后进行准粒子能量修正, 得到 GW 能级 (G_0W_0).

在采用 GW 近似的能带结构计算中, 由于自能算符的非局域性, 设定进行准粒子修正的 k 点

必须属于在 Kohn-Sham 自洽计算中的网格点 (通常是由 Monkhorst-Pack 撒点而得到的均匀网格), 这就使得布里渊区任意 k 点的 GW 准粒子能级的直接计算非常具有挑战性. 很多文献中的 GW 计算通常是对个别 k 点进行 GW 修正. 由于 GW 能级和 DFT-LDA 能级在不同 k 点处的差异也不同, 所以得到一个 GW 能带结构而不仅是对个别 k 点进行修正是极其重要的. 可以通过某种插值方法得到布里渊区中所要的对称线上的能带结构, 如最局域 Wannier 函数 (Maximally-localized Wannier Functions, MLWF) 插值法^[4-7].

在进行基于 MLWF 的 GW 能带结构插值时, 需要用到准粒子能级和准粒子波函数. 传统上认为 LDA 波函数和 GW 准粒子波函数基本上一致, 对于简单立方体系来说, 两者 99.9% 是一致的^[3], 所以可以直接用 LDA 波函数作为 GW 的波函数 (G_0W_0 方法), 并没有必要对其结果做自洽计算, 并且在对 GW 做自洽计算时, 甚至会降低其格林函数中光谱函数的准确性^[8]. 所以一度认为自洽的 GW 计算是没有必要的, 并且对于其运用十分具有争议性^[9-13]. 但是, 在后续的研究中发现 GW 和 LDA 的波函数并没有上述那么高的重合度 (即

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号:2011CB606403) 和国家自然科学基金 (批准号:10804018) 资助的课题.

[†] E-mail: gaoshp@gmail.com

使是对于硅的体材料)^[14]. 两者对于价带波函数和基态电子密度符合的较好, 但是, 对于导带的描述则差别较大^[14]. 而且在对自洽的 GW 近似的自能函数运用静态近似和厄米近似方法后, 可以消除在做自洽时对于其格林函数光谱的过低预估性, 进而可以很好的保持其正确性. 采用静态近似自洽 GW 方法^[13]得到自洽的准粒子能级和准粒子波函数对于基于 MLWF 的准粒子能带结构插值是必要的.

碳化硅是一种重要的结构材料和宽带隙半导体材料, 已经发现的晶型有两百多种. 典型的晶体结构可分为两类, 一是 α -SiC, 包括六方形或菱形结构 (2H-, 4H-, 6H-, 9R-, 15R- 等), 二是 β -SiC, 即闪锌矿结构 SiC, 为了体现其堆垛次序也写作 3C-SiC. 3C-SiC 和 2H-SiC 在 SiC 多型体的很多性质包括能带结构中处于两个极端, 而其他六方或菱形多型体的性质通常介于 3C-SiC 和 2H-SiC 之间. 由于碳化硅的在应用上的重要性以及 3C-SiC 结构简单是测试计算方法的良好模型体系, 已有较多对碳化硅多型体基于 DFT 的能带结构和谱线计算^[15-21]. Wenzien 等采用简化的 GW 方法计算了碳化硅多型体的能带结构^[22], 其简化包括采用模型的介电函数和对所谓局域场效应 (local-field effect) 的近似处理. Backes 等^[23]和 Ummels 等^[24]采用从头计算 GW 方法分别对立方 SiC 和六方 SiC 的倒空间个别 k 点的准粒子能级进行了修正, 但没有计算完整能带结构. 目前也没有采用准粒子自洽 GW 方法对于 SiC 能带结构的计算报道.

本文采用 DFT-LDA 方法和 GW 方法计算了 3C-SiC 和 2H-SiC 的能带结构. 运用自洽 GW 方法和 MLWF 插值得到了 3C-SiC 和 2H-SiC 的准粒子能带结构, 并同 DFT-LDA 和传统的 G_0W_0 的结果进行了比较.

2 计算方法

采用密度泛函理论框架下的平面波赝势方法进行晶体结构几何优化和基态电子结构计算. 用 Troullier-Martins 型模守恒赝势来处理原子核和芯电子的作用, 在 Kohn-Sham 计算中平面波截断能选为 1088 eV (40 Hartree). $10 \times 10 \times 10$ 和 $10 \times 10 \times 6$ 的 Monkhorst-Pack 撒点所得的 k 点网格被用于 3C-SiC 和 2H-SiC 的第一布里渊区积分. 交换关联势采用 LDA 近似. 几何优化遵循 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 方法^[25].

为了进行采用 GW 近似的准粒子能带结构计算, 我们首先得到 DFT-LDA 近似下的第一布里渊区中各 k 点的波函数和能级, 然后通过静态近似自洽 GW 方法^[13,26,27], 得到上述由 Monkhorst-Pack 撒点方式得到的一组 k 点上的被修正过的能带值. 其中对于相互作用屏蔽函数 W 运用随机相位近似 (Random Phase Approximation, RPA). 在屏蔽函数 W 计算中, 用来表示介电矩阵 ϵ 和介电矩阵倒数 ϵ^{-1} 的平面波函数截断能为 408 eV (15 Hartree), 用来表示独立粒子极化率 (independent particle susceptibility) χ_{KS}^0 的平面波截断能取为 435 eV (16 Hartree). 对于自能的近似遵循 Faleev 等提出的调制的自洽自能^[13], 把自能分为哈密顿量 (可对角化) 和非哈密顿量 (非对角化) 两部分, 在自洽的过程中, 哈密顿量的一项越来越接近真实的 GW 中可对角化的项, 只有非对角化的一项被调制. 计算中用来产生自能算符交换部分的平面波截断能取为 490 eV (18 Hartree), 自能计算中表示波函数的平面波截断能取为 544 eV (20 Hartree). 在屏蔽函数和自能的计算中, 处理的能带数目对 3C-SiC 和 2H-SiC 分别为 260 和 344. 在自洽 GW 计算中, 采用的自洽迭代次数为 4 次, 第 4 次自洽计算所得的准粒子能级和第 3 步自洽计算所得的准粒子能级差异小于 0.1 eV.

采用最局域 Wannier 函数插值法来得到沿各布里渊区对称线的能带结构. 利用均匀网格上的 GW 修正能级值和准粒子波函数来构造最局域 Wannier 函数^[5,6]. 通过这些最局域化的 Wannier 函数, 我们可以运用插值法得到在第一布里渊区中任意 k 点的能级. 由于在使用 Wannier 函数插值法得到布里渊区特殊对称线上的 GW 能带结构的过程中, 需要对其原来的波函数进行最局域化处理, 文献中的报导^[14]和我们的测试都表明采用 Wannier 函数插值法得到准粒子能带结构需要采用自洽的准粒子波函数和准粒子能级.

本工作采用 ABINIT 程序 6.8.2 版本^[27-29], 最局域 Wannier 函数插值采用 Wannier90 程序^[7], Wannier90 已作为插件集成到 ABINIT 中.

3 计算结果及讨论

3C-SiC 具有闪锌矿结构 (空间群号 216, $F-43m$), 2H-SiC 具有纤锌矿结构 (空间群号 186, $P6_3mc$). 几何优化后的 3C-SiC 晶格常数 a

为 4.331 Å, 实验报导的 3C-SiC 晶格常数值为 4.35 Å^[30], 差异在 1% 以内. 晶格优化得到的 2H-SiC 的晶格常数 a 为 3.058 Å, c 为 5.020 Å, 内坐标 u 为 0.3757. 原胞和第一布里渊区如图 1 所示. 在能带结构的计算中统一选用我们基于 DFT-LDA 计算所得的结构参数.

计算所得的 3C-SiC 和 2H-SiC 的准粒子自洽 GW 能带结构见图 2(a) 和 (b), 作为比较 DFT-LDA 计算所得的能带结构也在图 2 中给出. 从图 2

可以看到, 3C-SiC 和 2H-SiC 都具有间接带隙. DFT-LDA 和准粒子自洽 GW 方法得到的价带顶和导带底位置相同, 3C-SiC 和 2H-SiC 价带顶均位于布里渊区中的 Γ 点, 3C-SiC 导带底位于 X 点, 2H-SiC 导带底位于 K 点. 采用准粒子自洽 GW 方法计算所得的能带结构在价带范围相对于 DFT-LDA 计算结果有下移趋势, 而在导带范围则有上移趋势. GW 修正的幅度对不同能带和不同 k 点有变化. GW 禁带宽度相对于 DFT-LDA 禁带宽度明显变大.

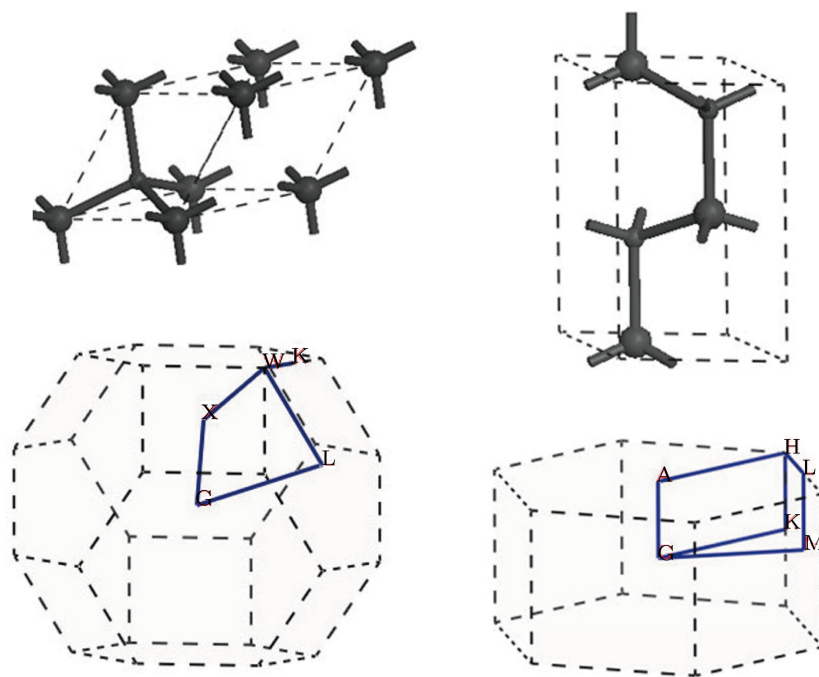


图 1 3C-SiC (a) 和 2H-SiC (b) 的原胞和倒空间第一布里渊区及特殊高对称点. 大球代表 Si 原子, 小球代表 C 原子

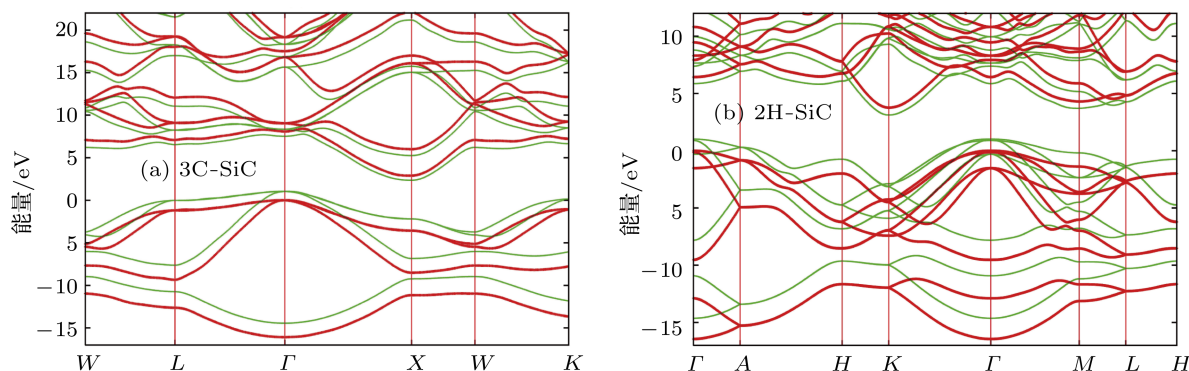


图 2 能带结构 (a) 3C-SiC; (b) 2H-SiC. 粗 (红) 线为 QPscGW 计算结果, 细 (绿) 线为 DFT-LDA 结果. QPscGW 能带的价带顶能量取为 0

作为比较, 采用 DFT-LDA, 常规 G_0W_0 和准粒子自洽 GW 方法计算所得的布里渊区中各特殊点最高占据能级和最低未占据能级值以及禁

带宽度值列在表 1 中. 3C-SiC 的 DFT-LDA 禁带宽度为 1.30 eV, 小于实验值 2.390 eV^[31]. 3C-SiC 的 G_0W_0 和准粒子自洽 GW 禁带宽度分

别为 2.23 eV 和 2.88 eV, 与实验值的符合明显比 DFT-LDA 要好, 其中 G_0W_0 禁带宽度比实验值小 0.16 eV, 而准粒子自洽 GW 的计算结果比实验值大 0.49 eV. 2H-SiC 的 DFT-LDA 禁带宽度为 2.12 eV, 小于实验值 3.330 eV^[32]. 2H-SiC 的 G_0W_0 禁带宽度 3.12 eV 比实验值小 0.21 eV, 而准粒子自洽 GW 禁带宽度 3.75 eV, 则比实验值大 0.42 eV. 准粒子自洽 GW 方法的计算结果和 DFT-LDA 相比与实验符合得更好, 但是相对于传统的 G_0W_0 并没有改进. 在我们计算的 3C-SiC 和 2H-SiC 两种材料中, 准粒子自洽 GW 方法的禁带宽度预测均比实验值偏大. Bruneval 采用赝势近似对 Si 的准粒子自洽 GW 的

计算结果也比实验值偏大^[14]. 准粒子自洽 GW 方法相对于传统 G_0W_0 有理论上的严格性, 和对于迭代开始的初值依赖更小的优点, 而且可以得到最局域 Wannier 插值所需的准粒子波函数. Fallev 等采用 LMTO 方法的准粒子自洽 GW 计算, 给出与 Si 的实验值相比很接近的结果^[13], 似乎指向赝势近似是上述问题的来源, 但是在计算过程中 LMTO 方法也有 Muffin-tin 近似. 采用 LMTO 方法的准粒子自洽 GW 计算对 GaAs 的禁带宽度给出偏大的结果^[26]. 目前准粒子自洽 GW 方法比实验值偏小的原因究竟是在于赝势近似还是对自能采用的静态近似和厄米近似需要进一步的研究.

表 1 用 LDA 近似和 GW 方法计算所得的布里渊区各特殊点的最高价带能级和最低导带能级及禁带宽度, 单位 eV. (a) 立方碳化硅 (3C-SiC); (b) 纤锌矿结构碳化硅 (2H-SiC)

(a) 3C-SiC											
	$E_{4\Gamma}$	E_{4X}	E_{4W}	E_{4L}	E_{4K}	$E_{5\Gamma}$	E_{5X}	E_{5W}	E_{5L}	E_{5K}	E_{gap}
LDA	1.03	-2.21	-3.77	-0.04	0.08	7.49	2.33	6.19	6.52	6.66	1.30
G_0W_0	0.41	-3.04	-4.56	-0.75	-2.38	7.73	2.64	6.74	6.83	4.49	2.23
QPscGW	0	-3.58	-5.14	-1.20	-1.07	8.05	2.88	7.07	7.12	7.21	2.88

(b) 2H-SiC													
	$E_{8\Gamma}$	E_{8A}	E_{8H}	E_{8K}	E_{8M}	E_{8L}	$E_{9\Gamma}$	E_{9A}	E_{9H}	E_{9K}	E_{9M}	E_{9L}	E_{gap}
LDA	1.01	0.29	-0.75	-2.89	-0.20	-1.31	5.86	6.93	6.08	3.13	3.70	4.26	2.12
G_0W_0	0.42	-0.37	-1.49	-3.70	-0.91	-2.11	6.18	7.27	6.47	3.54	4.07	4.59	3.12
QPscGW	0	-0.84	-2.00	-4.27	-1.39	-2.64	6.42	7.54	6.73	3.75	4.29	4.82	3.75

4 结论

在多体微扰理论框架下采用 GW 近似的计算方法可以给出准粒子能带结构的准确预测. 我们在本文中分别采用 DFT-LDA, G_0W_0 和准粒子自洽 GW 方法计算了 3C-SiC 和 2H-SiC 在各布里渊区特殊点的能级, 并基于自洽的准粒子能级和准粒子波函数采用最局域 Wannier 函数插值方法给出了 3C-SiC 和 2H-SiC 沿布里渊区各对称线的 GW

能带结构. 3C-SiC 的价带顶在 Γ 点, 导带底在 X 点, DFT-LDA, G_0W_0 和准粒子自洽 GW 禁带宽度分别为 1.30 eV, 2.23 eV 和 2.88 eV. 2H-SiC 的价带顶在 Γ 点, 导带底在 K 点, DFT-LDA, G_0W_0 和准粒子自洽 GW 禁带宽度分别为 2.12 eV, 3.12 eV 和 3.75 eV. 准粒子自洽 GW 方法理论上更严格, 且可以得到准粒子波函数用于最局域 Wannier 插值. 但是采用 Si 和 C 的模守恒赝势的自洽 GW 计算结果与实验值相比略偏大.

[1] Schilfgarde M V, Kotani T K, Faleev S 2006 *Phys. Rev. Lett* **96** 226402
 [2] Godby R W, Needs R J 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1169
 [3] Hybertsen M S, Louie S G 1986 *Phys. Rev. B* **34** 5390
 [4] Marzari N, Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12847

[5] Souza I, Marzari N, Vanderbilt D 2001 *Phys. Rev. B* **65** 035109
 [6] Hamann D R, Vanderbilt D 2009 *Phys. Rev. B* **79** 045109
 [7] Mostofi A A, Yates J R, Lee Y-S, Souza I, Vanderbilt D, Marzari N 2008 *Comput. Phys. Commun.* **178** 685
 [8] Holm B, Barth U V 1998 *Phys. Rev. B* **57** 2108

- [9] Aryasetiawan F, Gunnarsson O 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 3221
- [10] Schone W D, Eguluz A G 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1662
- [11] Ku W, Eguluz A G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 126401
- [12] Delaney K, Garcia-Conzalez P, Rubio A, Rinke P, Godby R W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 249701
- [13] Faleev S V, Schilfgaarde M V, Kotani T 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 126406
- [14] Bruneval F, Vast N, Reining L 2006 *Phys. Rev. B* **74** 045102
- [15] Persson C, Lindelfelt U 1996 *Phys. Rev. B* **54** 10257
- [16] Park C H, Cheong B H, Lee K H, Chang K J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 4485
- [17] Yeh C Y, Wei S H, Zunger A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 2715
- [18] Jiang Z, Xu X, Wu H S, Zhang F, Jin Z 2002 *Solid State Commun.* **123** 263
- [19] Jia R X, Zhang Y M, Zhang Y M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 107105
- [20] Ching W Y, Xu Y N, Rulis P, Ouyang L 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **422** 147
- [21] Gao S P, Pickard C J, Payne M C, Zhu J, Yuan J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115122
- [22] Wenzien B, Käckell P, Bechstedt F, Cappellini G 1995 *Phys. Rev. B* **52** 10897
- [23] Backes W H, Bobbert P A, van Haeringen W 1995 *Phys. Rev. B* **51** 4950
- [24] Ummels R T M, Bobbert P A, van Haeringen W 1998 *Phys. Rev. B* **58** 6795
- [25] Schlegel H B 1982 *J. Comp. Chem.* **3** 214
- [26] van Schilfgaarde M, Kotani T, Faleev S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 226402
- [27] 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 2009 *Comput. Phys. Commun.* **180** 2582
- [28] Gonze X, Rignanese G M, Verstraete M, Beuken J M, Pouillon Y, Caracas R, Jollet F, Torrent M, Zerah G, Mikami M, Ghosez Ph, Veithen M, Raty J Y, Olevano V, Bruneval F, Reining L, Godby R, Onida G, Hamann D R, Allan D C 2005 *Zeit. Kristallogr.* **220** 558
- [29] Gonze X, Beuken J M, Caracas R, Detraux F, Fuchs M, Rignanese G M, Sindic L, Verstraete M, Zerah G, Jollet F, Torrent M, Roy A, Mikami M, Ghosez Ph, Raty J Y, Allan D C 2002 *Comput. Mater. Sci.* **25** 478
- [30] Ashcroft N W, Mermin N D 1976 *Solid State Physics* (Thomson Learning Inc) p81
- [31] Choyke W J, Hamilton D R, Patrick L 1964 *Phys. Rev.* **133** A1163
- [32] Patrick L, Hamilton D R, Choyke W J 1966 *Phys. Rev.* **143** 526

Quasiparticle band structure calculation for SiC using self-consistent GW method*

Gao Shang-Peng[†] Zhu Tong

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(Received 21 January 2012; revised manuscript received 5 April 2012)

Abstract

Quasiparticle band structures of 3C-SiC and 2H-SiC were calculated using ab initio many body perturbation theory with GW approximation. Quasiparticle energies along high symmetry lines in the first Brillouin zone were evaluated using quasiparticle self-consistent GW (QPscGW) method and the Maximally-localized Wannier Function interpolation. Both 3C-SiC and 2H-SiC have an indirect band gap with valence band maximum locating at Γ point. The conduction band maximum of 3C-SiC is at X point. As a comparison, band gaps of 3C-SiC calculated by DFT-LDA, one-shot G_0W_0 and QPscGW are 1.30 eV, 2.23 eV and 2.88 eV respectively. The conduction band minimum of 2H-SiC locates at K point with a band gap of 2.12 eV, 3.12 eV and 3.75 eV predicted by DFT-LDA, one-shot G_0W_0 and QPscGW respectively. Lattice parameters calculated by DFT-LDA were used in this work. The QPscGW calculations are based on pseudopotential method, predicting slightly larger bandgaps for both 3C-SiC and 2H-SiC comparing with experiments.

Keywords: GW method, Maximally-localized Wannier Function, Silicon carbide, band structure

PACS: 71.15.-m, 71.15.Qe, 71.20.-b, 61.50.-f, 79.60.-i

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CB606403) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10804018).

[†] E-mail: gaoshp@gmail.com