

基于多体摄动理论的 CaO 电子能带结构及光吸收谱的研究

潘 播, 王能平*

(宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 使用多体摄动理论研究了碱土金属氧化物 CaO 的电子激发态和光吸收谱. 运用 GW 近似方法来改进 DFT 对电子交换关联的处理, 并计算了 CaO 电子能带结构. 考虑到电子与空穴的相互作用, 运用二粒子格林函数理论来求解 Bethe-Salpeter 方程, 计算电子-空穴激发态, 并在此基础上计算光吸收谱. 计算结果 CaO 能隙为 7.0 eV, 与实验结果 7.1 eV 符合很好; 并且 CaO 光吸收谱的理论结果与实验数据也相符合.

关键词: 电子能带结构; GW 修正; 密度泛函理论; 局域密度近似; 电子-空穴相互作用; 光吸收谱; Bethe-Salpeter 方程

中图分类号: O631.4

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2017) 01-0094-05

鉴于碱土金属氧化物在许多技术应用中发挥了重要作用, 因此其电子激发态性质及光学吸收谱在材料的光学性质方面得到深入分析, 给光工程技术(发光技术、光电设备)提供了理论依据. 为能更好地使用这些技术应用, 就需要完全理解电子激发态. 其中, 密度泛函理论(DFT)包括局域密度近似(LDA)^[1-2]或广义梯度近似(GGA)^[3], 是一种研究材料基态性质第一性原理的常用计算方法, 能成功计算许多材料电子基态的属性, 但该理论也低估了半导体和绝缘体的能隙^[4-5].

文献[6]采用正交原子轨道线性叠加(OLCAO)基的 LDA 方法研究了碱土金属氧化物和其他材料的线性光学谱. 文献[7]采用全势能线性缀加平面波 GGA 的方法研究了碱土金属氧化物的光吸收谱. 然而, 文献[6-7]中关于计算碱土金属氧化物的光吸收谱与文献[8]的结果不符, 这表明文献[6-7]在对 CaO 光吸收谱的计算中忽略了一些重要的物理效应. 因此如何精确计算半导体和绝缘体的准粒子能带结构和光吸收谱是材料科学的一个富有挑战性的问题.

多体摄动理论^[9]以密度泛函理论为其零级近似, 运用基于单粒子格林函数以及其 Hedin 运动方

程的 GW 近似方法^[10-11]来精确描述电子之间交换关联, 精确计算准粒子能带. 光吸收涉及电子-空穴激发(二粒子激发)以及电子和空穴之间存在的相互作用^[9], 故不能用准粒子激发来描述光吸收. 而多体摄动理论引入电子-空穴相互作用, 运用二粒子格林函数以及其 Bethe-Salpeter 运动方程(简称为 BS 方程)来描述电子-空穴激发态. 由求解 BS 方程来确定电子-空穴激发态, 在计算电子-空穴激发态的光跃迁矩阵元后, 即可得出光吸收谱^[9]. 本文即运用多体摄动理论研究 CaO 的电子能带结构和光吸收谱, 特别对 CaO 中电子-空穴相互作用的效应以及激子态的电子和空穴波函数在实空间的特征进行了研究.

1 理论计算方法

1.1 电子能带结构的计算方法

本文运用密度泛函理论^[2]的标准局域密度近似来计算体系的基态性质, 并采用了非局域的模守恒赝势^[12-13]. 在构造赝势时, 对于 O 而言, 将其 2s 和 2p 态作为价态; 而对于 Ca 而言, 将其 3s、3p、4s 以及 3d 态作为价态. 用 s、p、d、s* 的 4 个高斯轨道来构建 Kohn-Sham 波函数的基矢^[14]. 在这些

收稿日期: 2015-06-29.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(11074136); 浙江省自然科学基金(6100467).

第一作者: 潘播 (1988-), 男, 浙江绍兴人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 固体电子学. E-mail: panbo1988@126.com

*通信作者: 王能平 (1961-), 男, 江西九江人, 研究员, 主要研究方向: 凝聚态理论及计算物理. E-mail: wangnengping@nbu.edu.cn

高斯轨道中, Ca 的衰减常数是 0.15、0.5、1.2、2.4, O 的衰减常数是 0.25、1.0、3.7. 在涉及 GW 自能运算和电子-空穴相互作用计算时, 同样也采用相同的基矢. 通过对 Kohn-Sham 方程的自洽运算可获得 LDA 的能带结构、波函数和总能量.

LDA 的计算结果往往低估了半导体和绝缘体的能隙, 是因为 LDA 交换关联不能准确描述半导体和绝缘体的电子屏蔽特性. 因此, 在用多体摄动理论来计算电子能带时, 就不能再采用 LDA 的交换关联, 取而代之的是自能算符 $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ 来描述. 因此, 可得如下的准粒子方程^[15]:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ps}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right\} \psi_{nk}^{QP}(\mathbf{r}) + \int \sum(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{nk}^{QP}) \psi_{nk}^{QP}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' = E_{nk}^{QP} \psi_{nk}^{QP}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

式中, E_{nk}^{QP} 和 $\psi_{nk}^{QP}(\mathbf{r})$ 分别表示准粒子能量和准粒子波函数. 自能算符可由 GWA 来计算^[10-11,15]:

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \frac{i}{2\pi} \int e^{-i\omega 0^+} G_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E - \omega) W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) d\omega, \quad (2)$$

式中, G_1 为单粒子格林函数, 而 W 则代表体系的屏蔽库伦作用.

GWA 对 LDA 能带结构的修正由 $[\Sigma(E - V_{xc})]$ 算符来描述. 在实际 GWA 计算中, 单粒子格林函数 G_1 近似地由 DFT-LDA 的单粒子能量和波函数来计算. 文中采用广义等离激元-极点近似来描述屏蔽库伦作用 W 对频率的依赖关系^[14,16], 而 W 的零频项则用无规相近似(RPA)来计算获得.

1.2 光吸收谱计算方法

GWA 代表单粒子激发成功计算了材料的能带结构, 从理论角度很好地再现了实验结果. 但由于光激发(即电子-空穴激发)不能用单粒子激发来描述, 原因是激发的电子和空穴是一对二粒子, 它们间存在相互作用, 因此可使用二粒子格林函数方法来描述这种光激发. 利用 Tamm-Dancoff 近似^[17], 电子-空穴激发态可表示为:

$$\chi_s(\mathbf{r}_h, \mathbf{r}_e) = \sum_k \sum_v \sum_c^{\text{hole}} A_{vc}^s \psi_{vk}^*(\mathbf{r}_h) \psi_{c,k+Q}(\mathbf{r}_e), \quad (3)$$

式中, s 标志电子-空穴激发态; $\mathbf{r}_h$ 和 $\mathbf{r}_e$ 分别表示空穴和电子的坐标; Q 为电子-空穴态的总动量, 相当于吸收光子的动量. 由于光子波长比晶体的晶格常数要大得多, 因此光子总动量 Q 在光吸收中

非常接近于零. 并且, 光子动量 Q 的方向在光吸收谱计算中非常具有重要性.

使用二粒子格林函数的运动方程, 电子空穴对振幅 A_{vc}^s 及相应的激发能 Ω_s 可由如下 Bethe-Salpeter 方程决定^[18-19]:

$$(E_{c,k+Q}^{QP} - E_{vc}^{QP}) A_{vc}^s K^{eh} + \sum_{k'} \sum_{v'} \sum_{c'}^{\text{hole elec}} \langle v'c'k' | K^{eh} | vc k \rangle A_{v'c'k'}^s = \Omega_s A_{vc}^s, \quad (4)$$

式中, K^{eh} 即为电子-空穴相互作用核.

在计算 BSE 后, 可由如下宏观横向介电函数的虚部来计算光吸收谱:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{16\pi^2 e^2}{\omega^2} \sum_s \left| \sum_k \sum_v \sum_c^{\text{hole elec}} A_{vc}^s \langle v'k | \lambda \cdot \mathbf{v} | ck \rangle \right|^2 \delta(\omega - \Omega_s), \quad (5)$$

式中, λ 为入射光的极化方向; $\mathbf{v} = i[H^{\text{sp}}, \mathbf{r}] / \hbar$ 为单粒子速度算符, 其中的 H^{sp} 为单粒子哈密顿量. 如果忽略电子-空穴相互作用, 所得到的激发则是独立空穴带和电子带间的竖直跃迁, 而相应的光吸收谱由下式给出:

$$\varepsilon_2^0(\omega) = \frac{16\pi^2 e^2}{\omega^2} \sum_k \sum_v \sum_c^{\text{hole elec}} \left| \langle v'k | \lambda \cdot \mathbf{v} | ck \rangle \right|^2 \delta(\omega - (E_c - E_v)). \quad (6)$$

$\varepsilon_2(\omega)$ 减去 $\varepsilon_2^0(\omega)$ 的值即表示电子-空穴相互作用对光吸收谱的影响.

2 计算结果

对于具有岩盐结构的 CaO 绝缘体, 实验测得的晶体结构常数是 4.811 Å^[20]. 因此, 为便于将理论结果与实验结果相比较, 文中在计算 CaO 的电子能带结构和光吸收谱时, 都将晶体结构常数取为 4.811 Å.

2.1 能带计算

通过自洽求解 Kohn-Sham 方程, 并沿着布里渊区的高对称点, 可得 CaO 的 LDA 能带结构, 并用相应虚线表示在图 1 中. 采用式(1)计算了 CaO 的准粒子能带, 并用相应实线表示在图 1 中. GWA 的价带共有 8 个能带组成, 包括钙 3s 能带、钙 3p 能带、氧 2s 能带和氧 2p 能带. 钙 3s 能带处于 -40.0~-39.0 eV 之间, 由于此能带对低激发能的光吸收谱无贡献, 为使费米能附近的其他带被显示得更清

楚, 因此该带未在图中显示. $-20.5 \sim -20.0$ eV 之间归属于钙 3p 能带, $-18.0 \sim -16.0$ eV 属于氧 2s 能带, 3 条氧 2p 能带在 $-3.3 \sim 0$ eV 之间(最大值在 Γ 点). 最低的导能带在 $6.9 \sim 10.9$ eV 之间(最小值在 Γ 点), 其主要包括了钙 4s 轨道, 但也包含了小部分的氧 3s 轨道和钙 3d 轨道的贡献; 以下为便于标示, 文中将此能带标为钙 4s 能带. 氧 2p 能带和钙 4s 能带的 LDA 带宽分别为 2.7 eV 和 3.5 eV; 通过准粒子修正, 分别得到 GWA 带宽 3.1 eV 和 3.7 eV; 能隙也从 LDA 的 3.6 eV 增加到 GWA 的 7.0 eV. 最终能隙的实验结果是 7.1 eV^[21], 而文中所得的 GWA 能隙结果与实验能隙吻合得很好.

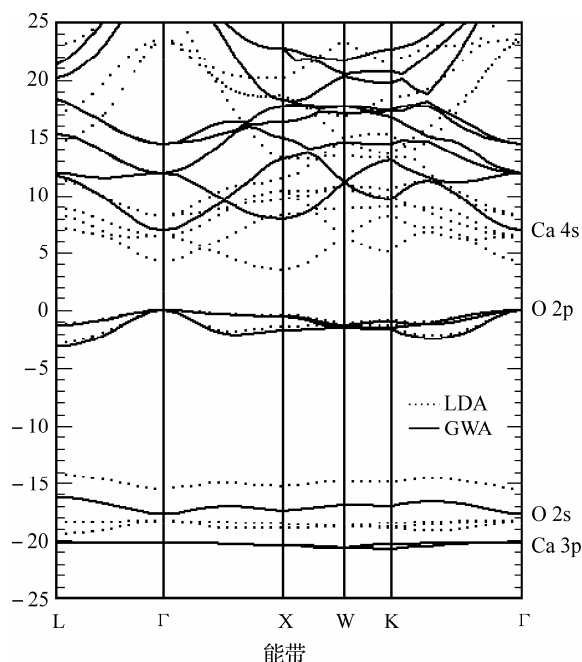


图1 CaO 的能带结构

2.2 光吸收谱的计算

利用上述光吸收谱方法来计算 CaO 的光吸收谱. 计算过程中, 采用较高的 7 条价带和最低的 6 条导带, 在布里渊区取 500 个 k 点; 这样, 电子-空穴相互作用矩阵大小为 $7 \times 6 \times 500 = 21\,000$. 求解式(4)后, 介电函数的虚部可由式(5)得到. 求得的光吸收谱用实线展示在图 2 中. 通过增加 k 点和引入更多导带再计算, 所得结果显示在低激发能范围(< 11 eV)内光吸收谱无变化, 表明上述对低激发能的光吸收谱计算已收敛. 即取 500 个 k 点, 引入 7 条价带和 6 条导带已足够描述低激发能(< 11 eV)的 CaO 光吸收谱. 最终理论计算得到的第 1 个吸收峰

在 6.7 eV. 图 1 中 GWA 计算得到的最小直接带隙是 7.0 eV(位于 Γ 点), 此值比第 1 个激发峰的能量大了 0.3 eV. 因此, 图 2 中第 1 个吸收峰对应的激子态具有 0.3 eV 的结合能. 为便于比较, CaO 理论光吸收谱和实验吸收谱如图 2 所示. 由图可知, 光吸收谱中激发能最低峰的激发能与实验值结果符合得很好. 图 2 中的第 2 个光吸收峰位于 8.2 eV, 与实验的第 2 个吸收峰也较接近. 在低于 11 eV 的低激发能区, 笔者计算所得的光吸收谱的形状(图 2 实线)与实验结果(图 2 虚线)基本符合.

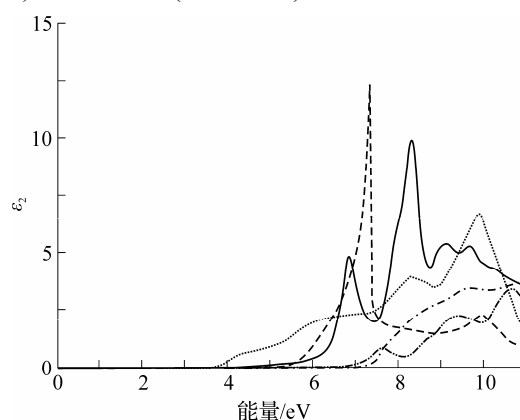


图2 CaO 理论光吸收谱和实验吸收谱

为展示忽略电子-空穴作用的光吸收谱结果, 计算结果(图 2 双点线)也表示在图 2 中. 由图可见, 忽略电子-空穴作用严重影响了吸收谱的结果, 但如果电子-空穴相互作用被忽视, 那么第 1 个吸收峰将上移约 2.5 eV, 且强度小很多. 因此考虑了电子-空穴作用以后, 理论吸收谱与实验吸收谱符合度就大大提高了. 图 2 也展示了文献[6](单点线)和文献[7](虚点线)中 CaO 不考虑电子-空穴相互作用且基于 DFT 理论的计算结果. 与文献[6-7]结果相比, 笔者引入电子-空穴相互作用的计算结果与实验测量结果符合程度明显要好得多.

2.3 最低激子态的波函数

考查激子态波函数的空间特性可使用系数 $A_{vc\mathbf{k}}^S$, 电子-空穴激发态的波函数 $\chi_S(\mathbf{r}_h, \mathbf{r}_e)$ 也可从式(3)求得, 而 $|\chi_S(\mathbf{r}_h, \mathbf{r}_e)|^2$ 是在电子和空穴间给出的实空间关联. 本文计算了最低激子态(激发能为 6.7 eV)的概率密度 $|\chi_S(\mathbf{r}_h, \mathbf{r}_e)|^2$. 图 3 为在(001)平面电子相对空穴的实空间分布, 其中空穴固定在中间 O 原子. 由于电子态主要来自于中间 O 原子的 3s 轨道, 但也包括附近 O 原子的 3s 轨道和很少部分的 Ca 原

子 4s 以及 3d 轨道的贡献. 图 4 则是将电子固定在 (001)面的中间 O 原子上, 展示空穴的实空间密度分布情况. 激子态的空穴态主要包含中间 O 原子 2p 轨道的贡献, 且包括其周围 O 原子的 2p 轨道的贡献.

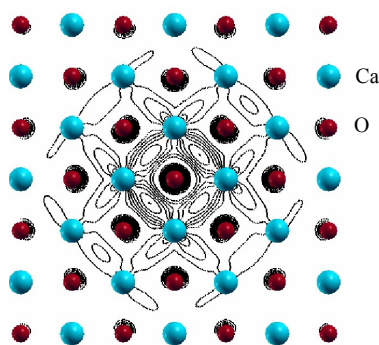


图3 CaO 最低激子态(激发能为 6.7 eV)的电子相对空穴在(001)平面的分布

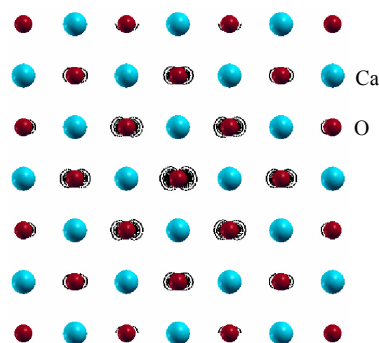


图4 CaO 最低激子态(激发能为 6.7 eV)的空穴相对电子在(001)平面的分布

通过比较图 3 和图 4, 可发现在电子或者空穴的空间分布上一些有意义的特性. 将电子固定在中间 O 原子上时, 中间 O 原子上空穴的概率密度最大, 周围 O 原子上空穴的概率密度较小. 类似地, 将空穴固定在中间 O 原子上时, 电子的概率密度在中间 O 原子上达到最大值, 在周围 O 原子上也有较大的概率密度. 然而, 在 Ca 原子上, 密度就很低. 既然在 Ca 原子上的概率密度很低, 则此时激子态就不是简单的 Frenkel 激子. 此外, 电子在相邻各个 O 原子上的分布也不是各向同性的, 而是偏向中间 O 原子, 这是由于电子-空穴相互作用所致.

3 结论

运用多体摄动理论, 研究了碱土金属氧化物

CaO 块体的电子激发态. 首先, 用局域密度近似下的密度泛函理论来计算体系的基态性质; 然后用 GW 近似计算体系的电子能带结构; 最后, 在考虑电子-空穴相互作用情况下, 求解 BSE 方程, 计算 CaO 的光吸收谱. 结果表明, GWA 能隙与实验结果符合较好, 光吸收谱中最低激子态所形成第一个吸收峰的激发能也与实验结果符合得很好, 整个光吸收谱的形状与实验结果基本符合. 此外, 还展现了 CaO 最低激子态的电子空间分布图, 最低激子态电子分布图中呈现了很明显的极化特性, 此特性归因于电子-空穴相互作用.

考虑电子-空穴相互作用的情况能极大地改善理论光吸收谱与实验结果的符合程度. 在忽略电子-空穴相互作用和考虑电子-空穴相互作用两种情况下的光吸收谱, 发现在计算碱土金属 CaO 光吸收谱时, 必须考虑电子-空穴相互作用.

参考文献:

- [1] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical Review B, 1964, 136:864-871.
- [2] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical Review A, 1965, 140:1133-1138.
- [3] PEDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77:3865-3868.
- [4] OHNO K, ESFARJANI K, KAWAZOE Y. Computational Materials Science[M]. Berlin: Springer Presses, 1999:66-102.
- [5] ONIDA L, REINING A R. Electronic excitations: Density-functional versus many-body Green's-function approaches [J]. Reviews of Modern Physics, 2002, 74:601-659.
- [6] CHING W Y, GAN F, HUANG M Z. Band theory of linear and nonlinear susceptibilities of some binary ionic insulators[J]. Physical Review B, 1995, 52:1596-1611.
- [7] DADSETANI M, BEIRANVAND R. Optical properties of alkaline-earth metal oxides from first principle[J]. Solid State Sciences, 2009, 11:2099-2105.
- [8] KANEKO Y, MORIMOTO K, KODA T. Optical properties of alkaline-earth chalcogenides. II. Vacuum ultraviolet reflection spectra in the synchrotron radiation region of 4-40 eV[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1988, 52:4385-4396.
- [9] HANKE W, SHAM L J. Many-particle effects in the optical spectrum of a semiconductor[J]. Physical Review

- B, 1980, 21:4656-4673.
- [10] HEDIN L. New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem[J]. *Physical Review A*, 1965, 139:796-823.
- [11] HEDIN L, LUNDQVIST S. Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron states of solids[J]. *Solid State Physics*, 1970, 23:1-181
- [12] BACHELET G B, HAMANN D R, SCHLÜTER M. Pseudopotentials that work: From H to Pu[J]. *Physical Review B*, 1982, 26:4199-4228.
- [13] ROHLFING M, KRÜGER P, POLLMANN J. Efficient scheme for GW quasiparticle band-structure calculations with applications to bulk Si and to the Si(001)-(2×1) surface[J]. *Physical Review B*, 1995, 52:1905-1917.
- [14] ROHLFING M, KRÜGER P, POLLMANN J. Quasiparticle band-structure calculations for C, Si, Ge, GaAs, and SiC using Gaussian-orbital basis sets[J]. *Physical Review B*, 1993, 48:17791-17805.
- [15] HYBERTSEN M S, LOUIE S G. Model dielectric matrices for quasiparticle self-energy calculations[J]. *Physical Review B*, 1988, 37:2733-2736.
- [16] HYBERTSEN M S, LOUIE S G. Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies[J]. *Physical Review B*, 1986, 34:5390-5413.
- [17] FETTER A, WALECKA J D. *Quantum Theory of Many Particle Systems*[M]. New York: McGraw-Hill Presses, 1973:86-112.
- [18] STRINATI G. Dynamical shift and broadening of core excitons in semiconductors[J]. *Physical Review Letters*, 1982, 49:1519-1522.
- [19] ROHLFING M, LOUIE S G. Document electron-hole excitations and optical spectra from first principles[J]. *Physical Review B*, 2000, 62:4927-4944.
- [20] MADELUNG O. *Semiconductors: Data Handbook*[M]. 3rd ed. Berlin: Springer, 2004:62-68.
- [21] WHITED R C, FLATEN C J, WALKER W C. Exciton thermoreflectance of MgO and CaO[J]. *Solid State Commun*, 1973, 13:1903-1905.

Electronic band structure and optical absorption spectrum of CaO from many-body perturbation theory

PAN Bo, WANG Neng-ping^{*}

(Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: This paper reports the electronic band structure and the optical absorption spectrum of alkaline-earth metal oxide CaO, using many-body perturbation theory. The quasiparticle band structure is calculated within the GW approximation. By taking the electron-hole interaction into consideration, electron-hole pair states and optical excitations are obtained by solving the Bethe-Salpeter equation for the electron-hole two-particle Green function. The calculated band gap for CaO is 7.0 eV, which is in good agreement with the experimental result of 7.1 eV. The theoretical results of optical absorption spectrum for CaO are also in agreement with the experimental data.

Key words: electronic band structure; density-functional theory; local density approximation; GW corrections; electron-hole interaction; optical absorption spectra; Bethe-Salpeter equation

(责任编辑 章践立)