

УДК 621.315/58+519.4+537.311

Л.К.Панченко, И.М.Резник

НЕЛОКАЛЬНОСТЬ ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПРОБЛЕМА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЩЕЛИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Донецкий физико-технический институт им.А.А.Галкина НАН Украины,
340114, г.Донецк, ул.Р.Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 28 мая 1996 года

Показано, что способ представления функционала обменно-корреляционной энергии существенно влияет на спектр уравнений Кона – Шэма. При этом использование не зависящих от энергии, но нелокальных в Γ -пространстве форм взаимодействия позволяет существенно приблизить расчетные значения щелей к экспериментальным. Таким образом, основной дефект спектра полупроводника в теории функционала плотности (систематическое занижение запрещенной зоны примерно вдвое) должен быть отнесен на счет приближения локальной плотности, но не самой теории.

Расчеты зонной структуры элементарных полупроводников выполнены с использованием модели кристаллического псевдопотенциала, воспроизводящей спектр, получаемый в первопринципном подходе. Найдено, что, используя достаточно простые нелокальные формы обменно-корреляционного взаимодействия, можно заметно улучшить согласие с экспериментом не только для спектра, но и для распределения электронного заряда.

1. Введение

На фоне значительных успехов в теории свойств основного состояния кристаллов (равновесных параметров решетки, энергии связи, упругих констант, плотности электронного заряда $\rho(\mathbf{r})$ и т.д.) четко обозначилась проблема описания щелей в спектре одночастичных возбуждений полупроводника. Неэмпирические методы, в рамках которых удастся достаточно строго провести расчет зон, основаны либо на теории Хартри – Фока, либо на теории функционала плотности (ТФП), причем в последнем случае, как правило, используют приближение локальной плотности (ПЛП) для обменно-корреляционной энергии

$$E_{xc}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r})) d^3 r. \quad (1)$$

Теория Хартри – Фока во всех случаях, идет ли речь о металле, полупроводнике или диэлектрике, дает совершенно неприемлемую картину зон с энергетическими разностями, значительно превышающими экспериментальные [1]; в ПЛП структура валентной полосы описывается довольно правильно, но запрещенные

зоны полупроводников оказываются в 1,5–2 раза ниже экспериментальных [2]. В этом и состоит так называемая проблема энергетической щели. Удалось найти довольно простую и весьма точную интерполяцию между двумя методами, для которой требуется наряду с хартри-фоковскими и ПЛП-результатами лишь знание статической диэлектрической проницаемости [3]. Однако теория, практически пригодная для самосогласованного описания свойств основного состояния полупроводника наряду с его спектром элементарных возбуждений, отсутствует.

Интенсивное исследование проблемы щели велось в последние годы в нескольких направлениях:

1) выхода за рамки ТФП в сторону сближения с методом функций Грина, где место обменно-корреляционного потенциала $V_{xc}(\mathbf{r})$ занимает нелокальный, комплексный и зависящий от энергии оператор собственно-энергетической части $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ [4];

2) выхода за рамки ТФП за счет построения потенциалов $V_{xc}(\mathbf{r})$, свободных, как и в методе Хартри – Фока, от самодействия [5];

3) усовершенствования в духе ТФП представлений $E_{xc}[\rho]$ [6]. При этом был обнаружен ряд нетривиальных свойств обменно-корреляционного потенциала и, в частности, возможный скачок его на константу Δ при переходе от валентных состояний к свободным [7].

Первый путь, безусловно, наиболее строгий. Однако уже в ПЛП неэмпирические расчеты свойств полупроводников часто находятся на границах возможностей вычислительной техники. В то же время безупречное использование $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ многократно усложняет задачу. Поэтому выход за рамки ТФП в одних пунктах неизбежно сопровождается потерей строгости в других.

Второй путь дает обнадеживающие результаты для атомов и простых молекул, но в случае кристалла нет однозначного рецепта построения поправок на самодействие. На делокализованных состояниях зонного типа они исчезают.

Значительная часть работ третьего направления использует приближение взвешенной (или средней) плотности (ПВП) [8], в котором в отличие от ПЛП

$$E_{xc}[\rho] = -\frac{1}{2} \iint d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} G(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; [\tilde{\rho}(\mathbf{r})]). \quad (2)$$

В терминах парной корреляционной функции G приближение состоит в замене точной, но неизвестной $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; [\rho(\mathbf{r})])$ на входящую в правую часть (2), причем используют G однородной системы или какие-либо модельные формы. Среднюю плотность $\rho(\mathbf{r})$ определяют в каждой точке $\mathbf{r}$ из точного правила сумм для обменно-корреляционной дырки

$$\int d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; [\tilde{\rho}(\mathbf{r})]) = 1. \quad (3)$$

Приближенная парная корреляционная функция (2), таким образом, теряет симметрию по $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$. В большинстве приближений ПВП улучшило согласие спектра с экспериментом (см. ссылки в статье [9]). Но, как показано в работе [9], эти успехи не могут быть целиком отнесены на счет ПВП, а скорее вытекают из не вполне оправданных упрощений при описании обменно-корреляционного потенциала

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc}[\rho]/\delta\rho. \quad (4)$$

Настоящая работа также может быть отнесена к третьему направлению. Мы будем интересоваться приближениями $E_{xc}[\rho]$ близкого к выражению (2) вида, но с более простыми

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; [\rho]) \cong G(K_f |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (5)$$

где K_f – фермиевский импульс однородной системы. В отличие от ПВП правило сумм (3) выполняется лишь "в среднем", но не в произвольной точке. Однако такая парная корреляционная функция обладает нужной симметрией, потерянной в ПВП. Несмотря на то, что нет определенного правила выбора $G(x)$, в [10] было показано, что полная энергия очень мало чувствительна к деталям $G(x)$, если только для однородного газа получается верное значение E_{xc} и выполняется несколько ограничений на G общего характера (ПВП с различными функциональными формами $G(x)$ дает практически одинаковые результаты для свойств основного состояния, что согласуется с этим выводом). Влияние $G(x)$ на спектр должно быть более сильным, и есть основания считать, что, используя такие $G(K_f |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ в функционале (2), можно добиться существенного прогресса в описании щелей и распределения электронного заряда [11]. Что касается упоминавшегося разрыва Δ в вариационной производной (4), то, естественно, мы получаем $\Delta = 0$. Точные значения Δ в настоящее время не известны. Нам удастся в ТФП получить щели, очень близкие к экспериментальным. Это означает, что Δ значительно меньше ошибок ППП, вопреки иногда делаемому предположению.

2. Модель зонной структуры

Псевдопотенциалы полупроводников слишком велики, поэтому применение теории возмущений для исследования спектра не оправдано. Некоторые щели, как, например, $E(x_{1c}) - E(x_{4c})$ ковалентных полупроводников, удовлетворительно могут быть оценены в модели Пенна во втором порядке по главной, (111)-компоненте потенциала, и в первом – по остальным [12]. Но представляющая основной интерес запрещенная зона в три-четыре раза меньше, и ошибка становится сравнимой с E_G . Поэтому от аналитического подхода и исследования влияния $V_{xc}(\mathbf{r})$ на спектр приходится отказаться. Наиболее последовательным было бы, исходя из обоснованных ионных псевдопотенциалов, провести самосогласованные расчеты, различными способами описывая обменно-корреляционное взаимодействие. Технически такой подход сопряжен с очень большими трудностями, а полученные результаты не будут ясными и легко воспроизводимыми. Поэтому мы предпочли построить достаточно простую модель зонной структуры полупроводника, в то же время обладающую спектром, близким к полученному в первопринципном расчете. Меняя в такой модели $E_{xc}[\rho]$, можно легко выявить соответствующие изменения в зонных энергиях.

Примем за исходные результаты какой-либо расчет энергетических зон кристалла в рамках ППП. Опыт метода эмпирического псевдопотенциала показывает, что адекватного описания спектра обычно можно добиться, должным образом

выбрав несколько фурье-компонент $V(\mathbf{G})$ псевдопотенциала ($\mathbf{G}$ – вектор обратной решетки), несмотря на то, что фурье-компоненты ионных псевдопотенциалов убывают довольно медленно. Выберем их из условия согласия с исходным первопринципным теоретическим расчетом. Найдем отвечающие модельной задаче фурье-компоненты $\rho(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{G}) = \frac{2}{\Omega} \sum_{n\mathbf{k}\mathbf{G}'} C_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}') C_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}' + \mathbf{G}), \quad (6)$$

где Ω – объем элементарной ячейки, n – индекс заполненных зон, $C_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ – коэффициенты разложения по плоским волнам $n\mathbf{k}$ -го собственного состояния ($\mathbf{k}$ пробегает набор специальных точек в приведенной части зоны Бриллюэна). Примененный в исходном расчете функционал (1) известен, а с ним и $V_{xc}(\mathbf{r})$. Сразу же заметим, что широко используемые приближения обменно-корреляционной энергии [2] или [16] отличаются от простого приближения обмена по Кону – Шэму при реальных плотностях всего примерно на 10%. Поэтому более важен сам факт применения ПЛП, чем конструкция $f(\rho)$ в (1). Интегрируя по ячейке прямой решетки, находим

$$V_{xc}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}. \quad (7)$$

Практически, как и в равенстве (6), интегрирование заменяется суммированием по набору специальных точек приведенной части ячейки, и мы будем выполнять его, пользуясь квадратурными формулами для периодических функций [13], учитывающих симметрию кристаллической решетки. Частными случаями таких формул получаются хорошо известные схемы интегрирования Чади, Козна [14] и других авторов.

Определим теперь компоненты "затравочного" псевдопотенциала

$$V_0(\mathbf{G}) = V(\mathbf{G}) - V_{xc}(\mathbf{G}) - \frac{4\pi}{G^2} \rho(\mathbf{G}). \quad (8)$$

Тогда по построению очевидно, что исходная зонная структура будет воспроизведена в результате самосогласованного решения уравнений Кона – Шэма с исходными $E_{xc}[\rho]$ и $V_{xc}(\mathbf{r})$ во внешнем поле $V_0(\mathbf{r})$:

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta + V_0(\mathbf{r}) + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \right) \varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} \varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (9)$$

Далее, оставляя неизменным $V_0(\mathbf{r})$ и меняя $E_{xc}[\rho]$ и, соответственно, $V_{xc}(\mathbf{r})$ (4), проводим новые самосогласованные расчеты. Наличие всего нескольких и сравнительно малых фурье-компонент $V_0(\mathbf{r})$ позволяет осуществить их без особых вычислительных проблем. Если использовать приближение для парной корреляционной функции вида (5), то

$$V_{xc}(r) = -\int \rho(r') \frac{G(K_f |r-r'|)}{|r-r'|} d^3 r' \equiv -\int \rho(r') K_f Q(K_f |r-r'|) d^3 r' \quad (10)$$

и

$$V_{xc}(G) = -\frac{Q(G/K_f)}{K_f^2} \rho(G), \quad (11)$$

где $Q(G/K_f)$ – фурье-образ функции $Q(x)$.

Для дальнейшего удобно определить связанную с обменно-корреляционным взаимодействием поправку на локальное поле

$$F(G/K_f) = \frac{1}{4\pi} \frac{G^2}{K_f^2} Q(G/K_f) = V_{xc}(G)/V_H(G). \quad (12)$$

В теории диэлектрической проницаемости $F(G/K_f)$ определена лишь как параметр линейного отклика [15]. Но линейная связь $V_{xc}(G)$ с $\rho(G)$ (11) позволяет пользоваться вторым равенством (12) – отношением $V_{xc}(G)$ к фурье-образу кулоновского взаимодействия V_H при любых $\rho(G)$.

3. Зоны ковалентных полупроводников

Структура зоны элементарных полупроводников детальнее, чем в других случаях, изучена как теорией ПЛП, так и в эксперименте. Естественно поэтому применить описанную модель прежде всего к ним, причем начать с кремния. Параметры псевдопотенциала находим, исходя из данных ПЛП, используя современные численные методы "сингулярного разложения" [17]. При диагонализации секюлярного уравнения порядок решаемой точно задачи около 30; по теории возмущений учитывается еще около 100 плоских волн [18]. Точность определения представляющих интерес энергетических разностей при этом не хуже 0,05 эВ.

Соответствие модели исходному расчету [21] видно из сравнения двух первых колонок табл. 1. Найденные параметры псевдопотенциала кристалла* содержатся в табл. 2; здесь же даны найденные по формуле (6) (две специальные точки) компоненты плотности валентных электронов. Согласно определению (8) находим параметры "затравочного" потенциала (табл. 2.). Исходя из полученных данных, мы провели расчеты с обменно-корреляционным потенциалом по Слэтеру ($\alpha = 1$ в полуэмпирическом методе $x - \alpha$). Такое значение α считается эталонным для структуры зон кремния [19] (см. третью колонку табл. 1).

* Во избежание недоразумений подчеркнем, что мы имеем в виду именно фурье-образ полного псевдопотенциала кристалла, а не атомного псевдопотенциала, который, как обычно в зонной теории, надо было бы умножить на структурный фактор $S(G)$ для получения нашего $V(G)$.

Таблица 1

Энергии дна зоны проводимости относительно потолка валентной зоны ковалентных полупроводников в различных моделях и в эксперименте [9,25]

Кристалл	Уровень	Энергии в различных моделях*, эВ					Эксперимент
		1	2	3	4	5	
Si	Γ_{15}	2,52	2,52	2,91	2,99	2,91	3,4
	Γ_2^1	3,2	3,19	3,49	2,26	3,49	4,15
	X_1	0,84	0,83	1,43	1,42	1,43	1,3
	L_1	1,54	1,56	1,97	1,77	1,97	2,04
	E_G	0,65	0,69	1,3	1,27	1,3	1,15
Ge	Γ_{15}	2,59	2,59	2,98	3,1	3,02	3,13
	Γ_2^1	1,15	1,14	1,33	0,28	0,86	0,9
	X_1	0,64	0,63	1,27	1,35	1,26	1,2
	E_G	0,59	0,61	1,03	0,65	0,83	0,8
C	Γ_{15}	5,55	5,78	6,45	6,55	6,43	7,3
	Γ_2^1	15,5	11,8	12,31	10,31	12,6	12,9
	X_1	4,41	4,57	5,54	5,44	5,47	—
	L_1	9,37	7,84	7,25	6,44	7,32	—
	E_G	4,0	4,07	5,01	4,93	4,95	5,5

* 1 – исходные данные [21,25,26]; 2 – результат подгонки; 3,4,5 – самосогласованные расчеты с $V_{xc}(r)$ по Слэтеру, с использованием ядра (12) и поправкой на локальное поле, найденной из самосогласованного расчета Si по Слэтеру, соответственно.

Таблица 2

Фурье-компоненты исходного псевдопотенциала кристалла V , затравочного V_0 (а.е.) и электронной плотности ρ (в электронах на ячейку)

Кристалл		Модель	Фурье-компоненты					
			111	220	311	222	400	331
Si	V		0,097	-0,0515	-0,0054	0,0	0,0	0,0
	V_0		0,1368	-0,0485	-0,0066	-0,0023	-0,0008	0,0002
	ρ	2	-1,602	0,353	0,36	0,37	0,104	-0,026
		3	-1,687	0,345	0,399	0,43	0,136	-0,021
		4	-1,774	0,242	0,364	0,43	0,145	-0,016
Ge	V		0,0859	-0,0252	-0,0079	0,0	0,0	0,0
	V_0		0,1282	-0,0221	-0,0087	-0,002	-0,0008	0,0001
	ρ	2	-1,74	0,158	0,317	0,388	0,153	0,004
		3	-1,84	0,139	0,347	0,452	0,184	0,003
		4	-1,938	0,031	0,311	0,455	0,185	0,01
C	V		0,285	-0,177	-0,036	0,043	0,003	0,016
	V_0		0,347	-0,172	-0,039	0,038	0,002	0,017
	ρ	2	-1,668	0,321	0,352	0,335	0,123	-0,021
		3	-1,712	0,492	0,501	0,415	0,154	-0,071
		4	-1,765	0,422	0,478	0,417	0,168	-0,068
		5	-1,698	0,501	0,501	0,415	0,146	-0,069

Полученные результаты можно использовать для проверки точности, с которой примененная модель подменяет полномасштабный расчет из первых принципов. Сравнение с результатами работы [19] показывает среднеквадратичное отклонение менее 0,2 эВ, вполне объяснимое некоторым различием примененных в работах [19] и [21] остовных потенциалов.

Эта точность достаточна для наших целей. Фактически нас интересуют прежде всего сдвиги энергий, связанные с изменениями V_{xc} в рамках одной модели потенциала, и эти сдвиги определяются существенно точнее. В четвертой колонке табл. 1 приведены результаты расчета с $V_{xc}(r)$ (11) для хартри-фоковской парной корреляционной функции [9–11]

$$G(x) = \frac{9 (\sin x - x \cos x)^2}{2 x^6}; \quad (13)$$

другие, имеющиеся в литературе формы $G(x)$ (см. ссылки в работе [9]), приводят к похожим результатам.

Мы видим, что все уровни вблизи дна зоны проводимости, за исключением $E(\Gamma_2^1)$, существенно ближе к экспериментальным в сравнении с результатами ПЛП. Однако понижение $E(\Gamma_2^1)$ нельзя считать приемлемым.

Анализ зависимостей энергетических уровней от фурье-компонент псевдопотенциала, детали которого здесь не приводятся, позволяет сделать вывод о том, что $E(\Gamma_2^1)$ значительно более чувствительно к компонентам $V(220)$ и $V(311)$, чем остальные уровни, успешное описание которых обязано в первую очередь изменениям в главной компоненте $V(111)$. Для близких к $2K_f$ векторов (220) и (311) поведение $G(x)$ (13) и соответствующей поправки на локальное поле (12) недостаточно правильно.

Различные подходы к определению поправки на локальное поле дают и сильно отличающиеся результаты. Некоторые из них приведены на рис.1; подробное обсуждение можно найти в обзоре [15]. Эти отличия не позволяют заранее выбрать ту поправку, которая лучше проявит себя в зонной структуре. Можно попытаться восстановить $G(x)$ по данным расчетам в приближении Слэтера, удовлетворительно согласующимся с экспериментом*. Соответствующие значения $F(G/K_f)$, рассчитанные по второму равенству (12), отмечены на рис. 1. Ближе других к этим значениям оказывается поправка [20].

Может показаться, что использование найденных значений $F(G)$ попросту эквивалентно самосогласованному расчету в приближении Слэтера. Действительно, по способу их построения для рассмотренного случая кремния зонные структуры обязаны совпадать. Но с точки зрения ТФП есть важное отличие. Зоны по Слэтеру не согласованы с теорией основного состояния; соответствующий потенциал V_{xc} используется лишь в расчете зон; для него не справедливо равенство (4), ос-

* Определить $F(G/K_f)$ непосредственно из эксперимента нельзя из-за того, что отклонение $V(G)$, соответствующее флуктуациям опытных данных, в пределах ошибки эксперимента оказывается порядка $V_{xc}(G)$.

нованное на принципе минимума энергии, которое дало бы отличающийся примерно в 1,5 раза результат. Между тем, проводя $F(G)$ через отмеченные точки и обеспечивая верное значение $\lim_{G \rightarrow 0} G^2 F(G)$ (для правильного описания обменно-корреляционной энергии однородной системы [10]), мы не рискуем получить большие ошибки в свойствах основного состояния. Сделаем необходимые оценки.

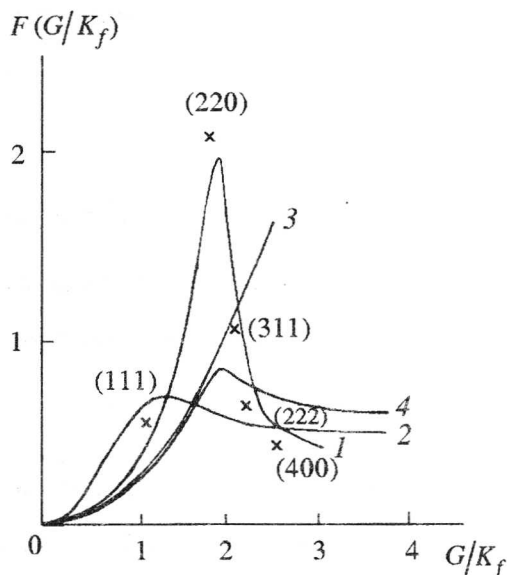


Рис. 1. Поправки на локальное поле: 1 – согласно [20]; 2 – рассчитано исходя из ядра (12); 3 – в линеаризованном приближении Кона – Шэма; 4 – согласно [27]; x – эффективные значения поправки, следующие из второго равенства (11) и самосогласованного расчета Si в приближении Слэтера для $E_{xc}[\rho]$

Обменно-корреляционная энергия Si в нашей модели расчета ПЛП с $f(\rho)$ из работы [2] равна 63,18 эВ на ячейку (по модулю). Используя данные табл. 2, рис. 1, находим

$$E_{xc}[\rho]/N = -\frac{1}{2N} \int \int \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') K_f \mathcal{Q}(K_f|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' = \frac{\Omega_0}{2K_f^2} \sum_G \mathcal{Q}(G/K_f) |\rho(G)|^2$$

С учетом корреляционной энергии $Q(0) = 15,738$ (в соответствии с [1] чисто "обменное" значение $Q(0) = 9\pi^2/2 = 14,137$). Это дает изменение энергии связи около 0,26 а.е. или 11%. Каково изменение равновесного параметра решетки? Будем считать его малым, пренебрежем деформациями распределения электронного заряда и учтем зависимость от расстояния лишь главного, обменного вклада в E_{xc} . Тогда нетрудно получить

$$\frac{\delta\Omega}{\Omega} = \frac{1}{3} \frac{\delta E_{xc}}{\Omega^2 \frac{\partial^2 E}{\partial \Omega^2}} = \frac{1}{3} \frac{\delta E_{xc}}{\Omega \varpi},$$

где $\delta\Omega$ и δE_{xc} – изменения объема ячейки и энергии, $\varpi \sim 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дн}$ – сжимаемость. Отсюда находим $\delta\Omega/\Omega \sim 2\%$, а для относительного изменения пара-

метра решетки – втрое меньшую величину. Таким образом, использование такой поправки на локальное поле не приводит к дефектам в описании параметров основного состояния.

Перейдем к другим ковалентным полупроводникам (см. таблицы). Структура зон германия качественно отличается от структуры зон кремния относительным расположением уровней в точке Γ и смещением дна зоны проводимости из направления Δ в точку L . Тем не менее смещения уровней, вызванные изменениями в $V_{xc}(r)$, в обоих случаях близки. Приближение Слэтера в германии не настолько успешно, как в кремнии, однако применение поправки на локальное поле, взятой из самосогласованного расчета кремния по Слэтеру, и здесь дает хороший результат.

Зонную структуру алмаза (в соответствии с литературными данными) не удастся адекватно воспроизвести небольшим числом компонент $V(G)$. Кроме того, $V(G)$ в этом случае заметно возрастает. Поэтому точность нашей модели алмаза меньше. Как видно из таблиц, результаты для алмаза находятся в качественном соответствии с полученными для кремния и германия.

4. Плотность заряда валентных электронов

Информация о распределении валентного заряда и изменениях в нем, вызванных изменениями в $V_{xc}(r)$, – полезный промежуточный результат наших расчетов. Сравнивая отвечающие различным $V_{xc}(r)$ данные для самосогласованных $\rho(G)$ можно заметить, что переход к нелокальным приближениям сопровождается некоторым увеличением заряда на связи (компоненты $\rho(222)$) и более резкой направленностью связей (компоненты $\rho(111)$). Такие изменения отвечают сближению с экспериментом для Si и Ge, как и отмечалось в работе [11]. Наглядно они показаны на рис. 2, где представлена разность между $\rho(r)$, найденным с поправкой на локальное поле, рассчитанной в приближении Слэтера для Si и $\rho(r)$ в ПЛП. Заметим, что ортогонализация состояний валентных электронов к остовным также несколько увеличит перенос заряда из области остовов к серединам связей.

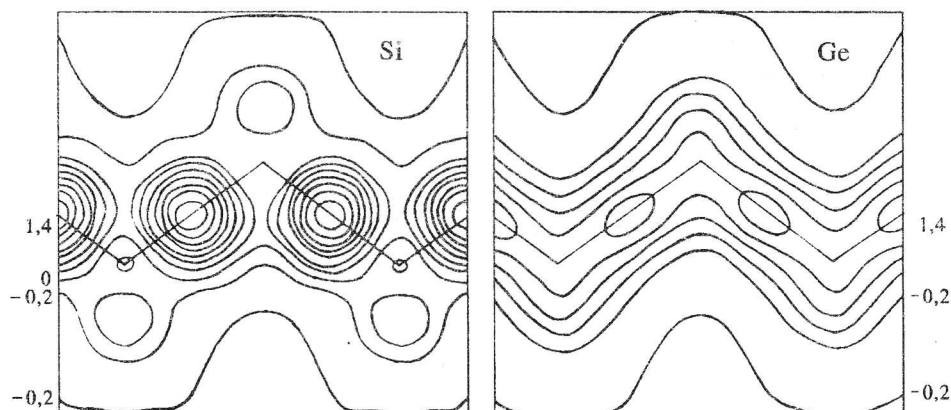


Рис. 2. Изменения в плотности валентных электронов, вызванные заменой $V_{xc}(G)$ ПЛП на $V_{xc}(G)$ (11) с поправкой на локальное поле, отмеченной точками на рис. 1. Шаг линий – 0,2 (Si) и 0,4 (Ge) в электронах на ячейку

В целом распределение валентного заряда Si и Ge хорошо согласуется с экспериментом и результатами метода неэмпирического псевдопотенциала. В случае алмаза однозначный вывод сделать трудно. Различные способы извлечения информации из рентгеновских дифракционных данных дают заметно отличающиеся картины. Есть некоторые экспериментальные [22] и теоретические [23] основания считать, что ковалентная связь в алмазе приводит к раздвоению максимума плотности, и в середине связи находится седловая точка $\rho(r)$. Другие расчеты [24], как и данный, тенденции к раздвоению не обнаруживают.

5. Выводы

Результаты работы показывают, что спектр уравнений ТФП весьма чувствителен к способу описания обменно-корреляционной энергии и к поведению поправки на локальное поле для первых нескольких векторов обратной решетки, в то время как зависящие от полной энергии свойства основного состояния обусловлены главным образом ее длинноволновым поведением. Наиболее интересным кажется продемонстрированное существование таких непрерывных обменно-корреляционных функционалов, которые, сохраняя точность описания коллективных свойств, дают практически верные значения энергетических щелей полупроводников. Отсюда, в частности, следует, что величина скачка точного потенциала ТФП при переходе от валентных к свободным состояниям не настолько велика, чтобы объяснить сильное занижение запрещенной зоны в ПЛП [28].

1. E.Doni, L.Resca, R.Resta, R.Calandra, Solid State Commun. **34**, N6, 461 (1980).
2. J.P.Perdew, A.Zunger, Phys. Rev. **B 23**, N10, 5048 (1981).
3. I.I.Mazin, E.G.Maksimov, S.Yu.Savrasov, Yu.A.Uspenski. The problem of the dielectric gap in the density functional theory. — Moscow: Preprint FIAN N 334, 1986.
4. M.S.Hybertsen, S.G.Louie, Phys. Rev. B: **32**, N10, 7005 (1985).
5. J.P.Perdew, Lecture Notes in Physics **187**, 127 (1983).
6. O.Gunnarsson, R.O.Jones. In "Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics". — New York: Plenum Press, 1984. — P. 229–244.
7. J.P.Perdew, M.Levy, Phys. Rev. Lett. **51**, N20, 1884 (1983); W.Kohn, Phys. Rev. **B 33**, N6, 4331 (1985).
8. J.A.Alonso, L.A.Cirifalco, Phys. Rev. **B 17**, N10, 3735 (1978); O.Gunnarsson, M.Jonson, B.I.Lundqvist, Phys. Rev. **B 20**, N8, 3136 (1979).
9. P.Krüger, G.Wolfgarten, J.Pollman, Solid State Commun. **53**, N10, 885 (1985).
10. V.Yu.Kolmanovich, I.M.Reznik, Solid State Commun. **50**, N2, 121 (1983).
11. Л.К.Разаренова, И.М.Резник, ФТП **20**, N5, 947 (1986); И.М.Резник, ФТТ **30**, N11, 3496 (1988).
12. В.Хейне, М.Козн, Д.Уэйр. Теория псевдопотенциала. — М.: Мир, 1973.
13. В.И.Крылов. Приближенное вычисление интегралов. — М.: Наука, 1967.
14. D.Chadi, M.Cohen, Phys. Rev. **B 8**, N12, 5747 (1973).
15. В.Д.Горбаченко, Е.Г.Максимов, УФН **130**, N1, 65 (1980).
16. L.Hedin, B.I.Lundqvist, J. Phys. **C 4**, N14, 2064 (1971).
17. Дж.Форсайт, М.Малькольм, К.Моулер. Машинные методы математических вычислений. — М.: Мир, 1980.

18. Д.Браст. Метод псевдопотенциала и спектры одночастичного электронного возбуждения кристаллов // Вычислительные методы в теории твердого тела. — М.: Мир, 1975. — С. 45–74.
19. A.Zunger, U.Lindelfelt, Phys. Rev. B **27**, N2, 1191 (1983).
20. F.Brosens, J.T.Devrees, L.F.Lemmens, Phys. Rev. B **21**, N4, 1349 (1980); Phys. Stat. Sol. B **81**, N2, 551 (1977).
21. D.Glotzel, D.Segall, O.K.Andersen, Solid State Commun. **36**, N5, 403 (1980).
22. N.F.W.Holwarth, S.G.Louie, S. Rabii. In "Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics". — New York — London: Plenum Press, 1983. — P. 665–673.
23. И.М.Резник, ФТТ **19**, N7, 1983 (1977); A.Zunger, A.J.Freeman, Phys. Rev. B **15**, N10, 4716 (1977).
24. J.Ihm, S.G.Louie, M.L.Cohen, Phys. Rev. B **17**, N2, 769 (1978).
25. И.М.Цидильковский. Электроны и дырки в полупроводниках. — М.: Наука, 1972.
26. P.Horsh, Solid State Commun. **54**, N8, 741 (1985).
27. F.Toigo, T.O.Woodruff, Phys. Rev. B **2**, N10, 3958 (1970).
28. R.W.Godby, M.Shlüter, L.J.Sham, Phys. Rev. Lett. **56**, N22, 2415 (1986).

L.K.Panchenko, I.M.Reznik

NONLOCALITY OF THE EXCHANGE - CORRELATIONAL INTERACTION AND A PROBLEM OF THE SEMICONDUCTOR ENERGY GAP

It is shown that the method of representing the exchange-correlational energy considerably influences the spectrum of [E-и] equations. Here the use of the energy independent but nonlocal in k -space interaction forms allows one to improve the fit of calculated gap values to the experiment. Therefore the basic error of the semiconductor spectrum in the density functional theory (regular lowering of the forbidden band value approximately by factor of two) should be related to the approximation of local density and not to the theory itself.

The calculations of the band structure for the elementary semiconductors have been carried out using crystal pseudopotential model reproducing the spectrum obtained by the fundamental approach. It is found that using the simple enough nonlocal forms of exchange-correlational interaction one can considerably improve the matching of results with the experiment not only for the spectrum but for the electron charge density.

Fig.1. Local field corrections: 1 - according to [20]; 2 - calculated on the base of a kernel (12); 3 - linearized approximation; 4 - according to [27]; x - effective correction values following from the second equality of (11) and self-consistent calculations for Si in a Slater approximation for $E_{xc}(\rho)$.

Fig.2. Changes in the density of valent electrons due to the substitution of $V_{xc}(G)$ (11) with local field correction marked by dots in fig.1 for $V_{xc}(G)$ LFC. Line increment = 0.2 (Si) and 0.4 (Ge) electrons per cell.