

ЭКСИТОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ КРИСТАЛЛА α - V_{12} , ВЫЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДОМ *ab initio*

Б. Н. Маврин*

Институт спектроскопии Российской академии наук
108840, Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 7 марта 2017 г.

Исследованы диэлектрические функции и спектр энергетических потерь электронов ромбоэдрического кристалла α - V_{12} как в одночастичном, так и в многочастичном приближении с помощью уравнений Бете–Солпитера. Обсуждена противоположная роль различных вкладов в экситонные эффекты. Показана анизотропия диэлектрических функций, отражающая их высокую чувствительность относительно трехмерной упаковки икосаэдров. Обнаружено влияние когерентного смешивания электронных и экситонных состояний на перераспределение сил осцилляторов. Получено согласие с экспериментом для положения плазмона валентных электронов и значения высокочастотной диэлектрической проницаемости. Обсуждена корреляция между распределением сил осциллятора и особенностями плотности электронных состояний.

DOI: 10.7868/S0044451017090152

1. ВВЕДЕНИЕ

В спектрах электронного поглощения могут наблюдаться как связанные экситонные состояния ниже дна зоны проводимости, так и появление новых особенностей в спектре выше дна зоны проводимости из-за взаимодействия одновременно созданных электрон-дырочных пар в диэлектриках. Вычисления *ab initio*, основанные на теории функционала плотности (DFT) [1], позволяют получить электронную структуру (состояния Кон–Шема (KS)) и спектр поглощения при учете лишь одноэлектронных переходов между KS-состояниями в пренебрежении электрон-дырочным взаимодействием. Многочастичные эффекты в спектрах, обусловленные взаимодействием возбужденных электронов и дырок, могут быть учтены в оптическом поглощении при исследовании двухчастичной функции Грина и решении ее уравнения движения, известного как уравнение Бете–Солпитера [2].

Экситонные эффекты в оптических спектрах материалов редко вычислялись методом *ab initio*. Только недавно развитие эффективных вычислительных методов позволило исследовать оптические спектры реальных материалов в приближении

многочастичной теории возмущения [2–5]. С помощью различных численных методов и приближений были вычислены оптические спектры с учетом электрон-дырочного взаимодействия в трехмерных кристаллах Li_2O [6], Si [7], LiF и MgO [4], Ge и GaAs [8], GaN и CaF_2 [9], InN [10] и GeS [11], в двумерных структурах [12–14], в одномерных нанотрубках [15], в нанокластерах [16] и др. В многочастичном приближении была оценена энергия связи экситона в пренебрежении динамическими эффектами в Li_2O [6], получены спектры поглощения при включении экситонных эффектов в Si [7], вычислена диэлектрическая функция в полном согласии со спектрами отражения в полупроводниках Si, Ge и GaAs [8], опробована новая схема вычислений экситонных эффектов [9], основывающаяся на представлении состояний электрон-дырка в базисе реального пространства [4], оценено влияние кулоновского взаимодействия электрон-дырочных пар на диэлектрическую функцию в InN [10], исследованы температурно-зависимое оптическое поглощение и роль электрон-фононного взаимодействия в GeS [11]. Во всех случаях включение электрон-дырочного взаимодействия в форму уравнения Бете–Солпитера оказалось определяющим для корректной интерпретации экспериментальных данных.

В данной работе исследуется проявление многочастичных эффектов в оптическом спектре крис-

* E-mail: mavrin@isan.troitsk.ru

талла α -V₁₂. Кристалл α -V₁₂ содержит 12-атомные слегка деформированные икосаэдры V₁₂ в вершинах ромбоэдрической ячейки [17], связанные между собой в трехмерный каркас одноцентровыми и двухцентровыми ковалентными связями. Пространственная группа кристалла $R\bar{3}m(D_{3d}^5)$, $Z = 1$. Кристалл α -V₁₂ обладает высокой твердостью (около 40 ГПа [18]), большим объемным модулем (около 220 ГПа [19]) и высокой температурой плавления (около 2400 К [20]). Энергетическая щель оценивается из экспериментов как 2 эВ [21] и 2.4 эВ [22].

Много работ посвящено теоретическому исследованию физических свойств кристалла α -V₁₂. Кроме расчетов в приближении эмпирических потенциалов [23, 24], были использованы *ab initio*-методы исследования структурных [25], механических [26], фононных [24–29] и электронных [29–34] свойств. Электронная структура в работах [30–34] исследовалась только с помощью локальных псевдопотенциалов (LDA или GGA), и вычисленная энергетическая щель была заметно ниже экспериментальной. В работе [29] мы представили результаты вычислений в приближении гибридного функционала HSE06 [35], который позволил получить энергетическую щель, согласующуюся с экспериментом.

До сих пор оптические свойства кристалла α -V₁₂, или, более точно, частотно-зависимая диэлектрическая функция не исследовалась методом *ab initio*. Некоторое представление о ней можно получить из анализа спектров энергетических потерь (EELS) [22]. Однако при этом диэлектрическая функция зависит от правильного учета посторонних вкладов в спектры. Спектр EELS возникал, начиная с энергии 2.4 эВ, что, по мнению авторов [22], свидетельствует о начале прямых межзонных переходов. В спектре наблюдался интенсивный широкий максимум вблизи энергии 24.5 эВ шириной 7.5 эВ из-за возбуждения плазменных колебаний валентных электронов. Кроме того, была обнаружена слабая структура в спектре ниже 10 эВ, которая связана с возможными особенностями в плотности состояний зоны проводимости или валентной зоны. Также в работе [22] была оценена высокочастотная диэлектрическая проницаемость, значение которой ($\epsilon_\infty = 6.5$) коррелирует с вычисленными нами в работе [29] ($\epsilon_\infty^\perp = 6.58$, $\epsilon_\infty^\parallel = 5.2$) методом возмущенного Хартри–Фока (СРHF) [36].

В данной работе мы представляем вычисленные оптические спектры кристалла α -V₁₂ как в приближении независимых частиц [37], так и с учетом экситонных эффектов [2], включая экранированное кулоновское взаимодействие электронов и дырок (при-

тяжение) и обменное взаимодействие электронов и дырок (отталкивание), ответственное за кристаллические эффекты локального поля. Мы приводим систематическое сравнение вычисленных результатов с известными экспериментальными данными.

2. МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Вычисления *ab initio* основывались на методе DFT [1] с функционалом PBE [38]. Мы применяли разложение собственных функций по плоским волнам и псевдопотенциал ONCVSPSP [39, 40], сохраняющий норму, используя *ab initio*-пакет ABINIT [41]. Использование нелокального двухпроекционного псевдопотенциала ONCVSPSP позволяет получить результаты, сопоставимые с полноэлектронными вычислениями со сравнительно невысоким порогом обрезания кинетической энергии электронов [39].

После релаксации атомов и параметров ячейки остаточные силы между атомами не превышали $3 \cdot 10^{-4}$ эВ/Å и параметры ромбоэдрической ячейки ($a = 5.038$ Å и $\alpha = 57.99^\circ$) отличались от экспериментальных значений не более, чем на 0.4 %.

При вычислении линейной оптической восприимчивости $\chi(\omega)$ [37] в одночастичном приближении зона Бриллюэна (ЗБ) была квантована сеткой Монхорста–Пека (МП) [42] $12 \times 12 \times 12$, волновая функция представлялась при помощи 3496 плоских волн *nprw* (порог обрезания $E_{cut} = 680$ эВ), 118 электронных зон *nband* (18 занятых и 100 незанятых) и 1728 волновых векторов *nkpt* в ЗБ.

При вычислении диэлектрических функций $\epsilon(\omega)$ в приближении экситонного двухчастичного гамильтониана [2] интегрирование по ЗБ заменялось суммированием по сетке МП $8 \times 8 \times 8$ при *nprw* = 4611 ($E_{cut} = 816$ эВ), *nband* = 118 и *nkpt* = 512. Энергетический порог обрезания для волновых векторов при вычислении экранирования кулоновского потенциала составил $E_{cut} = 164$ эВ. В пространство учитываемых переходов при решении уравнения BSE [2] включались только электронные зоны от 11 до 26 (из всего 36 зон в кристалле α -V₁₂). Неполный учет всех электронных зон ограничивался компьютерными возможностями (для полного учета требовался объем оперативной памяти и на диске более 100 ГБ). Кроме того, решение BSE производилось в приближении Тамма–Данкофа [43] методом Хайдока [44] (200 итераций).

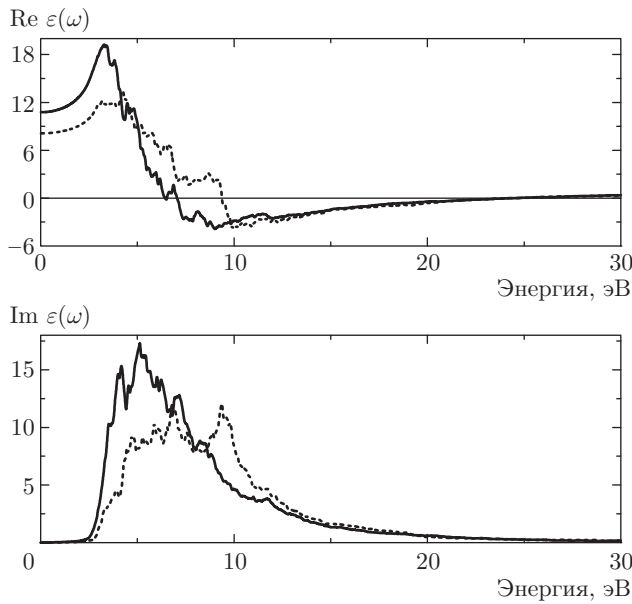


Рис. 1. Действительная и мнимая части диэлектрической функции для поляризаций xx (сплошные линии) и zz (пунктир) в приближении независимых частиц

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Приближение независимых частиц

Приближение независимых частиц [37] является простейшим методом *ab initio* вычисления комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ij}(\omega)$. В этом приближении

$$\epsilon_{ij}(\omega) = \delta_{ij} + 4\pi\chi_{ij}(\omega), \quad (1)$$

где $\chi_{ij}(\omega)$ — линейная оптическая восприимчивость:

$$\chi_{ij}(\omega) = \frac{1}{V} \sum_{n,m,\mathbf{k}} f_{nm} \frac{r_{nm}^i r_{mn}^j}{\omega_{mn} - \omega}. \quad (2)$$

Здесь r_{nm} — позиционный матричный элемент перехода между уровнями n и m . Для его вычисления требуется градиент волновой функции $\psi_{\mathbf{k}}^{KS}$ по волновому вектору во всей зоне Бриллюэна [37].

На рис. 1 представлены мнимые и действительные части диэлектрической функции для двух направлений. Видны анизотропия мнимой части $\epsilon(\omega)$ из сравнения $\text{Im} \epsilon_{xx}(\omega)$ и $\text{Im} \epsilon_{zz}(\omega)$ и некоторая структура в этих функциях при $\omega \leq 10$ эВ. Анизотропия также проявляется в действительной части $\epsilon(\omega)$. Функция $\text{Re} \epsilon(\omega)$ сначала увеличивается с ростом энергии ω до $\omega \approx 3.5$ эВ, потом уменьшается, становится отрицательной и достигает минимума вблизи энергии 10 эВ, а затем снова растет,

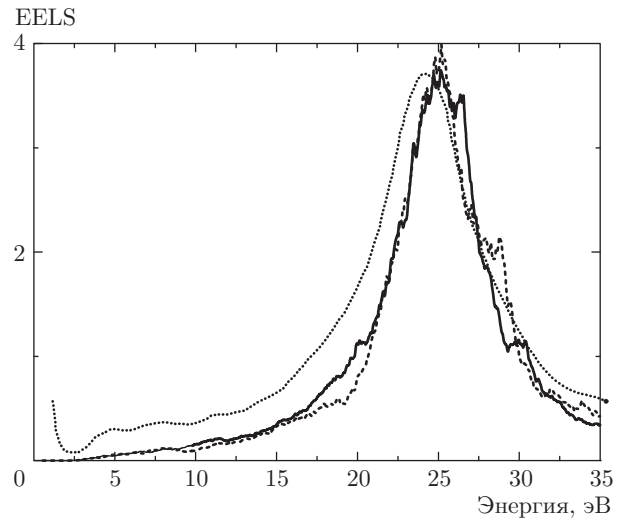


Рис. 2. Экспериментальный (пунктир) и вычисленные для поляризаций xx (сплошная линия) и zz (штриховая линия) спектры энергетических потерь электронов в приближении независимых частиц

становясь положительной при $\omega > 25$ эВ. Значение $\text{Re} \epsilon(0)$, которое должно быть равно высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ , заметно превышает экспериментальное [22] и вычисленное нами [29] значения. Оптический спектр электронного поглощения определяется коэффициентом поглощения, пропорциональным

$$[(\text{Im} \epsilon(\omega))^2 + (\text{Re} \epsilon(\omega))^2]^{1/2} - \text{Re} \epsilon(\omega), \quad (3)$$

и будет содержать особенности поведения диэлектрической проницаемости.

Для сопоставления с экспериментальным спектром EELS мы вычислили интенсивность спектра EELS по формуле

$$I(\omega) = \frac{\text{Im} \epsilon(\omega)}{[\text{Re} \epsilon(\omega)]^2 + [\text{Im} \epsilon(\omega)]^2}. \quad (4)$$

Вычисленный спектр (рис. 2) оказался практически одинаковым для поляризаций xx и zz , несмотря на анизотропию диэлектрических свойств. Из сопоставления вычисленных спектров с экспериментальным можно сделать вывод о близости положения интенсивного максимума вблизи энергии 25 эВ в обоих спектрах. Некоторые различия в области меньших энергий можно отнести как за счет неполного учета упругого рассеяния и многократного неупругого рассеяния в экспериментальных спектрах, так и за счет недостатков используемого приближения вычисления. В приближении DFT–PBE, которое использовалось в вычислениях, энергетическая

щель (1.42 эВ) меньше экспериментального значения (2.4 эВ). Поэтому начало расчетного спектра на рис. 2 не совпадает с экспериментом. Согласно нашим расчетам электронной структуры [29] с применением гибридного функционала HSE06, энергетическая щель в кристалле α -V₁₂ непрямая и составляет 2.16 эВ. В эксперименте непрямая щель, по утверждению авторов, не видна, и в спектре EELS проявляются лишь прямые переходы. В соответствии с расчетом [29] первый прямой переход действительно находится вблизи 2.4 эВ.

3.2. Вычисления в многочастичном приближении

Вычисления диэлектрической функции в многочастичном приближении позволяют учесть эффекты, которые не могли быть рассмотрены в методе независимых частиц. К ним относится учет влияния локальных полей и возможного взаимодействия электронов с экситонами.

В приближении многочастичной теории возмущений система взаимодействующих электронов и экситонов описывается двухчастичной (четырёхточечной) корреляционной функцией $L(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2)$. Функция L определяется из уравнения Дайсона ($L = L_0 + L_0 \Sigma L$), которое связывает функцию L взаимодействующих частиц с аналогом L_0 невзаимодействующих частиц с помощью ядра взаимодействия Σ . Определение L сводится к решению уравнения Бете – Солпитера, т. е. к проблеме собственных значений E^λ и собственных функций A^λ экситонного гамильтониана H^{BSE} [2]:

$$H^{BSE} = (E_{c\mathbf{k}} - E_{v\mathbf{k}})\delta_{nn'} + \langle n | \bar{v} - W | n' \rangle, \quad (5)$$

где $|n\rangle = |\mathbf{k}v\mathbf{c}\rangle = \psi_{v\mathbf{k}}^{KS} \psi_{c\mathbf{k}}^{KS}$, \bar{v} – модифицированное кулоновское взаимодействие, учитывающее локальные эффекты за счет неравномерности распределения электронной плотности в ячейках кристалла, W описывает экранированное взаимодействие электрон-дырка, $E_{c\mathbf{k}}$ и $E_{v\mathbf{k}}$ – квазичастичные энергии соответственно в зоне проводимости (c) и в валентной зоне (v), полученные в приближении метода функции Грина GW [45].

Используя собственные значения E^λ и собственные функции A^λ экситонного гамильтониана H^{BSE} , находим частотную зависимость макроскопической диэлектрической функции [2]

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \\ &= 1 - \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \sum_{\lambda} \frac{\left| \sum_{v\mathbf{k}} A_{v\mathbf{k}}^\lambda \langle \psi_{v\mathbf{k}}^{KS} | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} | \psi_{c,\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{KS} \rangle \right|^2}{E^\lambda - \omega + i\eta}. \quad (6) \end{aligned}$$

Взаимодействия \bar{v} и W в уравнении (5) определяют экситонные эффекты в системе. Если \bar{v} и W равны нулю и в качестве энергий $E_{c\mathbf{k}}$ и $E_{v\mathbf{k}}$ взяты KS-орбитали из DFT-ONCVSP, то решением уравнения BSE является диэлектрическая функция $\varepsilon^{RPA}(\omega)$ в приближении хаотических фаз (RPA) [46]:

$$\varepsilon^{RPA}(\omega) = 1 - v\chi^0(\omega),$$

где v – кулоновское взаимодействие электронов, $\chi^0(\omega)$ – поляризуемость невзаимодействующих электронов в приближении теории возмущения [46].

Вычисления диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$ в многочастичном приближении проводились в следующей последовательности.

После вычисления плотности электронных состояний $\rho(\omega)$ основного состояния кристалла α -V₁₂ в приближении DFT-ONCVSP несамосогласованным методом строилась волновая функция WF1 с увеличенным числом электронных зон ($nband = 123$). Волновая функция WF1 использовалась для вычисления экранированного кулоновского взаимодействия $W(\omega)$ в статическом пределе [47]. Функция $W(\omega)$ будет использована при решении уравнения BSE. Чтобы обеспечить энергетическое разрешение в вычисленных функциях $\varepsilon(\omega)$, близкое к эксперименту (0.15–0.2 эВ), мы построили волновую функцию WF2 несамосогласованным методом с увеличенным числом не только электронных зон, но и волновых векторов, в неприводимой части зоны Бриллюэна ($nkpt = 512$ и $nband = 123$), используя электронную плотность $\rho(\omega)$ основного состояния. На конечном этапе вычислений в многочастичном приближении, используя функцию $W(\omega)$ и волновые функции WF2, решалось уравнение BSE.

При решении уравнения BSE мы использовали часто применяющиеся упрощения. Учитывая, что приближение GW только дает близкую к эксперименту энергетическую щель E_g без существенной модификации дисперсии электронных зон, мы использовали KS-орбитали из DFT-ONCVSP после сдвига зоны проводимости на 0.74 эВ, чтобы получить $E_g = 2.16$ эВ, предсказанную нами для кристалла α -V₁₂ [29]. В расчете применялось приближение Тамма – Данкоффа [43], пренебрегающее константами связи; оставались только резонансные члены в экситонной части гамильтониана.

В результате решения уравнения BSE мы получали три комплексные диэлектрические проницаемости $\varepsilon^{RPA}(\omega)$, $\varepsilon^{GW}(\omega)$, $\varepsilon^{BSE}(\omega)$ для кристалла α -V₁₂ в оптическом пределе (волновой вектор переноса $\mathbf{q} \rightarrow 0$). Функции $\varepsilon^{RPA}(\omega)$ и $\varepsilon^{GW}(\omega)$ вычис-

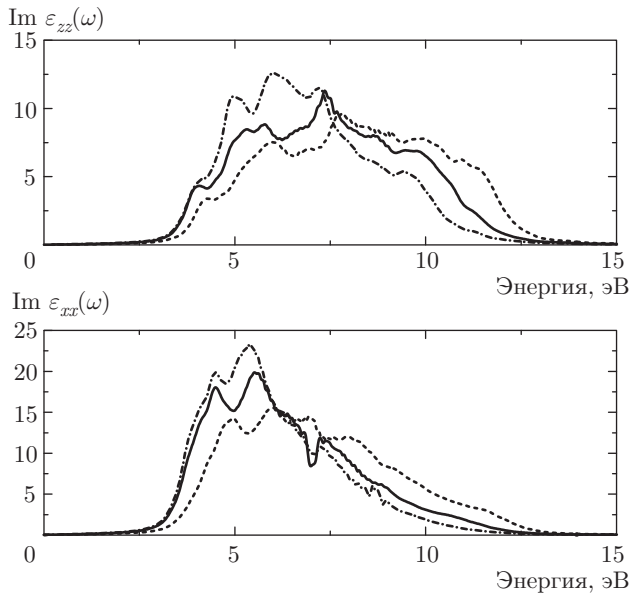


Рис. 3. Мнимая часть диэлектрической функции с учетом локального поля (\bar{v}) и электрон-дырочного взаимодействия (W): сплошные линии — учет обоих вкладов, пунктир — только \bar{v} и штрихпунктир — только W

лялись без учета локальных полей. Диэлектрическая функция $\epsilon^{BSE}(\omega)$ могла быть вычислена как с включением обоих вкладов \bar{v} и W в H^{BSE} , так и с учетом только \bar{v} или только W . Это позволяет показать противоположное влияние вкладов \bar{v} и W в диэлектрическую функцию. При включении только \bar{v} , учитывающего отталкивающее обменное электрон-дырочное взаимодействие [2], центр тяжести $\text{Im } \epsilon(\omega)$ (в xx - и zz -поляризациях) смещается к большим энергиям с понижением интенсивности спектра (рис. 3). Учет только члена W , определяющего прямое электрон-дырочное притяжение [2], смещает центр тяжести $\text{Im } \epsilon(\omega)$ к меньшим энергиям с увеличением амплитуды спектра.

На рис. 4 сравниваются мнимые части $\epsilon^{BSE}(\omega)$ в двух поляризациях (xx и zz) между собой и с плотностью электронных состояний. Все максимумы $\text{Im } \epsilon^{BSE}(\omega)$ в поляризации xx видны и в поляризации zz , кроме максимума вблизи энергии 10 эВ, отсутствующего в спектре zz . Центр тяжести спектра zz смещен по отношению к xx примерно на 2 эВ. Анизотропия спектров свидетельствует о высокой чувствительности диэлектрической функции относительно трехмерной упаковки икосаэдров в кристалле α - B_{12} . Не все максимумы $\rho(\omega)$ отражаются в $\text{Im } \epsilon^{BSE}(\omega)$. В частности, отсутствует первый максимум вблизи энергии 2.7 эВ в $\text{Im } \epsilon^{BSE}(\omega)$ и практически не видны максимумы в области выше 10 эВ. Но

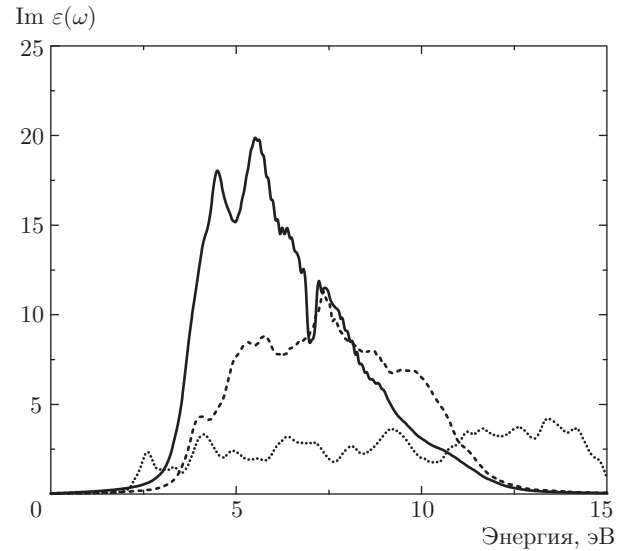


Рис. 4. Мнимая часть диэлектрической функции для поляризаций xx (сплошная линия) и zz (штриховая линия) в многочастичном приближении и плотность электронных состояний $\rho(\omega)$ (пунктир)

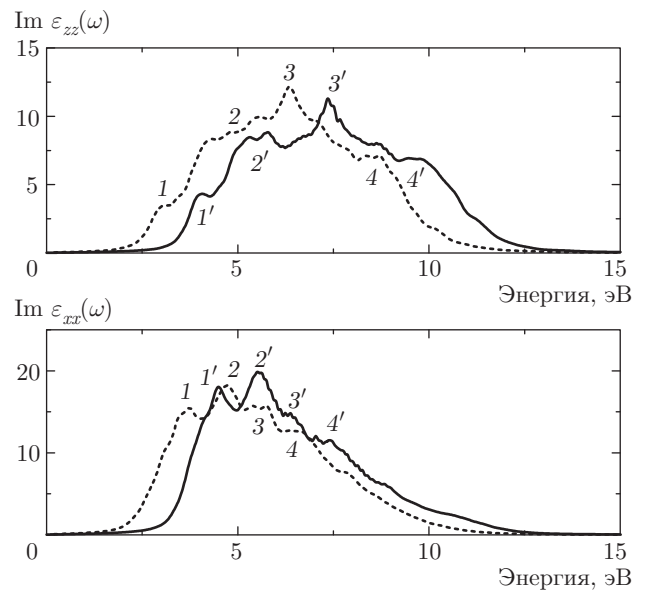


Рис. 5. Мнимая часть диэлектрической функции для поляризаций xx и zz в многочастичном приближении BSE (сплошные линии) и в приближении хаотических фаз RPA (пунктир)

в остальной части спектра наблюдается удовлетворительная близость максимумов $\text{Im } \epsilon^{BSE}(\omega)$ и $\rho(\omega)$.

Обсудим поведение функции $\text{Im } \epsilon_{zz}(\omega)$ (рис. 5) в области ниже 15 эВ. В приближении RPA в мнимой части этой функции видно перераспределение сил осциллятора в этой области с образованием че-

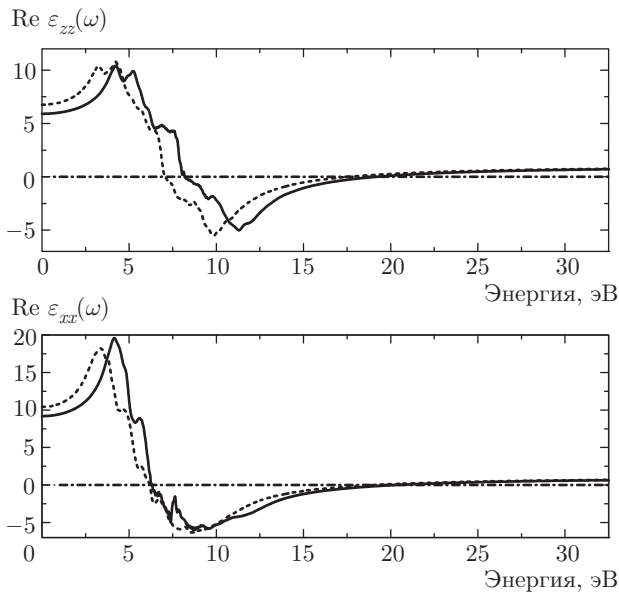


Рис. 6. Действительная часть диэлектрической функции для поляризаций xx и zz в многочастичном приближении BSE (сплошные линии) и в приближении хаотических фаз RPA (пунктир)

тырех максимумов (1, 2, 3, 4). Функция $\text{Im } \varepsilon_{zz}^{BSE}(\omega)$, как и $\text{Im } \varepsilon_{zz}^{RPA}(\omega)$, содержит четыре максимума (1', 2', 3', 4'), причем все эти максимумы несколько усилены по отношению к максимумам 1, 2, 3, 4. Увеличение их интенсивности можно отнести за счет когерентного смешивания электронных и экситонных вкладов в $\text{Im } \varepsilon_{zz}^{BSE}(\omega)$, усиливающего амплитуды максимумов. Увеличение невелико, вероятно, из-за экранирования электрон-экситонного взаимодействия большой диэлектрической проницаемостью. Более интенсивные экситонные эффекты наблюдаются в кристаллах со слабым экранированием электрон-экситонного взаимодействия (например, в LiF [48] с $\varepsilon_\infty = 2$).

Функция $\text{Im } \varepsilon_{xx}^{RPA}(\omega)$ также содержит четыре максимума (рис. 5), но только максимумы 1' и 2' уверенно видны в $\text{Im } \varepsilon_{xx}^{BSE}(\omega)$ с заметным усилением, а максимумы 3' и 4' почти не идентифицируются. Уменьшение интенсивности этих максимумов может быть объяснено деструктивной интерференцией электронных и экситонных вкладов в области выше 6 эВ.

В действительных частях $\text{Re } \varepsilon_{xx}^{BSE}(\omega)$ и $\text{Re } \varepsilon_{zz}^{BSE}(\omega)$ (рис. 6) также отражается структура, наблюдаемая в их мнимых частях (рис. 5) в области малых энергий. Функции $\text{Re } \varepsilon_{xx}^{BSE}(\omega)$ и $\text{Re } \varepsilon_{zz}^{BSE}(\omega)$ отрицательны в области выше 6 эВ и изменяют знак вблизи энергии 21 эВ на частоте

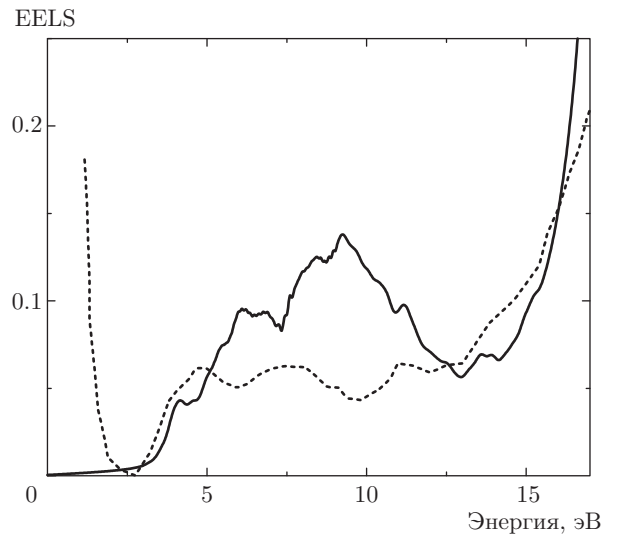


Рис. 7. Вычисленный в многочастичном приближении BSE (сплошные линии, поляризация zz) и экспериментальный (пунктир) спектры энергетических потерь электронов

плазмона валентных электронов, наблюдавшегося в спектре EELS [22]. Неточное совпадение вычисленной частоты плазмона с экспериментальным значением можно отнести за счет ограничения пространства электронных переходов в расчете (разд. 3.2). Лучшее совпадение достигнуто в приближении независимых частиц (рис. 2), где учитывались все электронные переходы. Отметим, что действительные части $\text{Re } \varepsilon_{xx}^{BSE}(0)$ и $\text{Re } \varepsilon_{zz}^{BSE}(0)$ при $\omega = 0$ лучше соответствуют экспериментальному значению высокочастотной диэлектрической проницаемости [22], чем $\text{Re } \varepsilon_{xx}^{RPA}(0)$ и $\text{Re } \varepsilon_{zz}^{RPA}(0)$ (рис. 6) и $\text{Re } \varepsilon(0)$ (рис. 1) в приближении независимых частиц. Также в соответствии с расчетом [29] из рис. 6 следует, что $\text{Re } \varepsilon_{xx}^{BSE}(0)(\varepsilon_\infty^\perp) > \text{Re } \varepsilon_{zz}^{BSE}(0)(\varepsilon_\infty^\parallel)$.

На рис. 7 сравниваются экспериментальный [22] и вычисленный спектры EELS в области малых энергий. Соответствие между ними только качественное. Различия между ними можно объяснить тем, что в эксперименте представлен деполаризованный спектр, а также возможно влияние посторонних вкладов в наблюдаемый спектр.

4. ВЫВОДЫ

Используя как одночастичное, так и многочастичное приближение, мы вычислили диэлектрические функции ромбоэдрического кристалла α -V₁₂ и сопоставили с экспериментальными данными энергетических потерь электронов. В вычислен-

ном спектре энергетических потерь электронов в одночастичном приближении обнаружен интенсивный пик плазменных колебаний валентных электронов вблизи энергии 25 эВ, который ранее наблюдался в эксперименте. Учет экситонных эффектов в многочастичном приближении показал, что включение только локального поля увеличивает энергетическую щель и уменьшает интенсивность диэлектрической функции, а включение только притягивающего электрон-дырочного взаимодействия уменьшает щель и увеличивает амплитуду диэлектрической функции. Исследование структуры диэлектрической функции при учете экситонных эффектов в области ниже 10 эВ показало усиление всех максимумов в поляризации zz благодаря когерентному смешиванию электронных и экситонных состояний, в то время как в поляризации xx возрастание интенсивности обнаружено для двух первых максимумов, а остальные были ослаблены из-за деструктивной интерференции двух вкладов. Максимумы диэлектрической функции при учете экситонных эффектов удовлетворительно коррелируют с особенностями в плотности электронных состояний и в экспериментальных спектрах энергетических потерь электронов. Также при учете экситонных эффектов высокочастотная диэлектрическая проницаемость соответствует измеренному значению в эксперименте.

Вычисления выполнены на суперкомпьютере МСЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
2. S. Albrecht, L. Reining, R. Del Sole, and G. Onida, Phys. Rev. Lett. **80**, 4510 (1998).
3. M. Rohlfing and S. G. Louie, Phys. Rev. B **62**, 4927 (2000).
4. L. X. Benedict, E. L. Shirley, and R. B. Bohn, Phys. Rev. Lett. **80**, 4514 (1998).
5. Y. Gillet, M. Giantomassi, and X. Gonze, Comp. Phys. Commun. **203**, 83 (2016).
6. S. Albrecht, G. Onida, and L. Reining, Phys. Rev. B **16**, 10278 (1997).
7. S. Albrecht, L. Reining, R. D. Sole et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 4510 (1998).
8. L. X. Benedict, E. L. Shirley, and R. B. Bohn, Phys. Rev. B **57**, R9385 (1998).
9. L. X. Benedict and E. L. Shirley, Phys. Rev. B **59**, 5441 (1999).
10. J. Furthmüller, P. H. Hahn, F. Fuchs et al., Phys. Rev. B **72**, 205106 (2005).
11. C. E. P. Villegas, A. R. Rocha, and A. Marini, Phys. Rev. B **94**, 134306 (2016).
12. P. E. Trevisanutto, M. Holzmann, M. Coté et al., Phys. Rev. B **81**, 121405 (2010).
13. P. H. Hahn, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt, Phys. Rev. Lett. **88**, 016402 (2002).
14. N. Alaali, V. Loganathan, N. Medheker et al., J. Physica D: Appl. Phys. **49**, 105306 (2016).
15. C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 247402 (2005).
16. L. E. Ramos, J. Paier, G. Kresse et al., Phys. Rev. B **78**, 195423 (2008).
17. B. F. Decker and J. S. Kasper, Acta Crystallogr. **12**, 503 (1959).
18. S. Veprek, R. F. Zhang, and A. S. Argon, J. Super. Mater. **33**, 409 (2011).
19. R. J. Nelmes, J. S. Loveday, D. R. Allan et al., Phys. Rev. B **47**, 7668 (1993).
20. K. Shirai, H. Dekura, and A. Masago, J. Phys.: Conf. Ser. **176**, 012001 (2009).
21. F. H. Horn, J. Appl. Phys. **30**, 1611 (1959).
22. M. Terrauchi, Y. Kawamata, M. Tanaka et al., Sol. St. Chem. **133**, 156 (1997).
23. C. L. Beckel, M. Yousaf, M. Z. Fuka et al., Phys. Rev. B **44**, 2535 (1991).
24. K. Shirai and S. Gonda, J. Phys. Chem. Sol. **57**, 109 (1996).
25. N. Vast, S. Baroni, G. Zerah et al., Phys. Stat. Sol. b **198**, 115 (1996).
26. N. Vast, S. Baroni, and A. Del Corso, Comput. Mater. Sci. **17**, 127 (2000).
27. N. Vast, S. Baroni, G. Zerah et al., Phys. Rev. Lett. **78**, 693 (1997).
28. M. J. van Setten, M. A. Vrijtewaald, G. A. de Wijs et al., J. Amer. Chem. Soc. **129**, 2458 (2007).
29. Б. Н. Маврин, В. В. Решетняк, Опт. и спектр. **123**, 75 (2017).

30. I. Boustani and A. Quandt, *Comput. Mater. Sci.* **11**, 132 (1998).
31. U. Häussermann, S. I. Simak, R. Ahuya et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 065701 (2003).
32. F. Gao, X. Qin, L. Wang et al., *J. Phys. Chem. B* **109**, 14892 (2005).
33. K. Shirai, H. Dekura, and A. Yanase, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 084714 (2009).
34. S. Aydin and M. Şimşek, *Sol. St. Sci.* **14**, 1636 (2012).
35. J. Heid, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **124**, 219906 (2006).
36. M. Ferrero, M. Rérat, M. Kirtman, and R. Doveci, *J. Chem. Phys.* **129**, 244110 (2008).
37. S. Sharma and C. Ambrosch-Draxl, *Phys. Scripta T* **109**, 128 (2004).
38. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
39. D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **88**, 085117 (2013).
40. M. Schlipf and F. Gygi, *Comp. Phys. Commun.* **196**, 36 (2015).
41. www.abinit.org.
42. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
43. M. Gruning, A. Marini, and X. Gonze, *Nano Lett.* **9**, 2820 (2009).
44. R. Haydock, *Comput. Phys. Commun.* **20**, 11 (1980).
45. F. Aryasetiawan and O. Gunarson, *Rep. Progr. Phys.* **61**, 237 (1998).
46. M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **35**, 5585 (1987).
47. M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **34**, 5390 (1986).
48. N.-P. Wang, M. Rohlfing, P. Kruger et al., *Phys. Rev. B* **67**, 115111 (2003).