

# 考虑非局域势的 Si 能带的紧束缚计算

王永良 顾宗权

(中国科学院半导体研究所)

1983年1月10日收到

## 提 要

在本文的 Si 能带的紧束缚计算中采用了  $s, p, d, f$  对称的类原子高斯轨道, 并考虑了晶体势的非局域性。以每原子十个高斯轨道为基的紧束缚计算能精确地重复相应的平面波计算的结果。

## 一、引 言

固体能带的计算是研究固体一切性质的基础和出发点, 只有在能带计算所得的能级及带波函数的基础上、固体的各种性质如光学性质、表面性质、界面性质、结构性质等的研究才有可能。

在计算固体能带的方法中以平面波为基的局域势方法<sup>[1]</sup>是最简便最成功的一种方法, 这种方法能在不到一百个平面波的基础上对固体能带给以精确的描述。近年来由于对固体中的杂质和缺陷等局域电子态的研究的发展、以局域轨道为基的紧束缚计算重新引起人们的注意<sup>[2-4]</sup>。这种紧束缚方法的特点是在晶体格点上放上若干类原子轨道 (Gauss 或 Slater 轨道), 然后由这些类原子轨道构成满足周期性边界条件的布洛赫和来进行能带计算。由于晶格格点上类原子轨道的局域性, 在一些固体性质的计算中会带来很大的方便, 使计算大大简化, 而且也可能使固体的性质同各种不同对称性的类原子轨道联系起来、从而得到比较直观的认识。这就是这一方法迄今仍有生命力的原因。

在通常使用的势方法中一般都作了所谓的“费米球近似”, 将本质上是非局域的势简化为局域势, 从而大大简化了计算、其结果也能满足一般计算的要求。但是随着固体结构性质研究的发展, 发现用局域势计算得到的波函数来计算固体的结构性质不能得到满意的结果, 例如对固体弹性模量的计算与实验就有很大差别。所以对某些固体性质的研究, 考虑非局域势就是势在必行的了<sup>[5,6]</sup>。

本文选用十个高斯轨道对 Si 能带进行了紧束缚的非局域势计算, 通过对高斯轨道参数的调整, 可以很好地再现相应平面波计算的结果。

## 二、计算方法

### A. 高斯轨道与布洛赫和

在对 Si 能带的紧束缚计算中, 在元胞中每个 Si 原子上取十个高斯轨道, 即一个  $s$  轨

道,三个  $p$  轨道,五个  $d$  轨道和一个  $f$  轨道,总共构成二十个布洛赫和,这样不但可对价带而且对导带都能很好地描述。

高斯轨道的一般形式为:

$$f_i(\mathbf{r}) = N_i r^{l_i} e^{-\alpha_i r^2} Y_{l_i, m_i}(\mathbf{r})$$

归一化系数  $N_i$  为:

$$N_i = \left[ 2(2\alpha_i)^{l_i + \frac{1}{2}} / \Gamma\left(l_i + \frac{3}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

其中

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2^n}\right) (2n-1)!!$$

对  $s, p, d$  及  $f$  轨道  $l_i$  分别取值  $0, 1, 2, 3, 0$   $Y_{l_i, m_i}(\mathbf{r})$  为立方谐函数,它们可用球谐函数表示为:

$$\begin{aligned} Y_s &= Y_{00} & Y_{d_{xx}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,1} + Y_{2,-1}) \\ Y_{p_x} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} + Y_{1,-1}) & Y_{d_{xy}} &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{2,2} - Y_{2,-2}) \\ Y_{p_y} &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{1,1} - Y_{1,-1}) & Y_{d_{[x^2 - \frac{1}{2}(x^2 - y^2)]}} &= Y_{2,0} \\ Y_{p_z} &= Y_{1,0} & Y_{d_{(x^2 - y^2)}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,2} + Y_{2,-2}) \\ Y_{d_{yz}} &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{2,1} - Y_{2,-1}) & Y_{f_{xyz}} &= -\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{3,2} - Y_{3,-2}) \end{aligned}$$

其中三个  $p$  轨道及前三个  $d$  轨道构成  $T_d$  群的  $\Gamma_2$  表示,后两个  $d$  轨道构成  $E$  表示,  $s$  轨道及  $f$  轨道都构成  $A_1$  表示。

二十个布洛赫和为

$$\begin{aligned} \phi_{m,j}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\mu,j}} f_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu,j}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} \alpha_{m,j}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \end{aligned} \quad (1)$$

( $m = 1-10, j = 1, 2$ )

其中  $\mathbf{R}_{\mu,j} = \mathbf{R}_{\mu} + \boldsymbol{\tau}_j$ ,  $\boldsymbol{\tau}_1 = (0, 0, 0)$ ,  $\boldsymbol{\tau}_2 = a\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ .  $a$  为晶格常数,  $N$  为元胞数,  $V$  为晶体体积. 布洛赫和的富氏展开系数为:

$$\alpha_{m,j}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_c}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}_j} \int e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} f_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2)$$

式中  $\Omega_c = a^3/4$  为元胞体积,  $\mathbf{G}$  为倒格矢. (2)式中的积分可归结为下面两种类型:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} x^l \cos kx dx &= \begin{cases} \frac{(-1)^{l/2}}{2^l} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \frac{1}{\alpha^{l/2}} e^{-K^2/4\alpha} H_l\left(\frac{K}{2\sqrt{\alpha}}\right) & (l \text{ 为偶数}) \\ 0 & (l \text{ 为奇数}) \end{cases} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} x^l \sin kx dx &= \begin{cases} \frac{(-1)^{(l+1)/2}}{2^l} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} \frac{1}{\alpha^{l/2}} e^{-K^2/4\alpha} H_l\left(\frac{K}{2\sqrt{\alpha}}\right) & (l \text{ 为奇数}) \\ 0 & (l \text{ 为偶数}) \end{cases} \end{aligned}$$

式中  $H_l$  为厄密多项式.

### B. 非局域势

势本来是非局域的,它与能量本征值和原子实态中的角动量  $l$  有关,根据 Heine 及 Abarenkov 的模型势<sup>[7]</sup>,晶体中正离子势可以写为:

$$V_{NL}^a(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} V_l^a(\mathbf{r}) \mathcal{P}_l \quad (3)$$

$$V_l^a(\mathbf{r}) = \begin{cases} -A_l(E) & r \leq R_m \\ -ze^2/r & r \geq R_m \end{cases}$$

式中  $\mathcal{P}_l$  为投影出波函数角动量分量为  $l$  的投影算符,  $R_m$  为势阱的半径. 对选定的  $R_m$  值,势阱的深度  $A_l$  由离子光谱定出的能级来确定. 根据 Animalu 确定的 Si 头三个  $A_l(E)$  与能量  $E$  的关系,在费米能级  $E_F$  附近  $A_1$  及  $A_2$  的值几乎相同,而与  $A_0$  的差别较大(显然,如果  $A_0 \approx A_1 \approx A_2$ , 局域势就是比较好的近似),所以我们采用 Chelikowsky 和 Cohen<sup>[8]</sup>的方法,在 Si 的经验势基础上对势的  $s$  分量进行非局域修正,于是(3)式可写为

$$V_{NL}^a(\mathbf{r}) = V_L^a(|\mathbf{r}|) + a_0(E)\theta(R_m - r)\mathcal{P}_0 \quad (4)$$

$\theta$  为阶跃函数

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases}$$

$V_L^a$  为局域离子势.  $a_0(E)$  为费米能级附近的非局域  $s$  势的数值可由下式得到

$$a_0(E) \approx a_0(E_F) + \frac{\partial a_0}{\partial E} \{ [E^0(K)E^0(K')]^{1/2} - E^0(K_F) \}$$

式中  $E^0(K) = \hbar^2 K^2 / 2m$   
 $K_F = (6\pi^2 z / \Omega_c)^{1/3}$

$z$  为价电子数,  $a_0(E_F)$  和  $\partial a_0(E) / \partial E$  为非局域势的经验参量,根据 Cohen<sup>[8]</sup> 它们分别为 0.55 Ry 和 0.32,  $R_m = 1.06 \text{ \AA}$ .

晶体的非局域势  $V_{NL}$  则为各离子非局域势之和:

$$V_{NL}(\mathbf{r}) = \sum_n V_{NL}^a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (5)$$

### C. 哈密顿矩阵元

晶体哈密顿量  $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{NL}$  在上述布洛赫和之间的矩阵元  $H_{m_i, n_j} = \langle \phi_{m_i}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | H | \phi_{n_j}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle$ , 根据(1)、(4)和(5)式可写为

$$H_{m_i, n_j} = \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} \frac{1}{V} \alpha_{m_i}^*(\mathbf{K}) \alpha_{n_j}(\mathbf{K}') \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{K}^2 \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} + V_L(|\mathbf{K} - \mathbf{K}'|) \cos [(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \cdot \boldsymbol{\tau}] + \frac{8\pi}{\Omega_c} a_0(E) I(\mathbf{K}, \mathbf{K}') \cos [(\mathbf{K} - \mathbf{K}') \cdot \boldsymbol{\tau}] \right\} \quad (6)$$

其中

$$V_L(|\mathbf{G}|) = \frac{2}{\Omega_c} \int V_L^a(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

为经验赝势的形状因子，根据 Cohen<sup>[9]</sup> 其取值为  $V_L(\sqrt{3}) = -0.257 \text{ Ry}$ ,  $V(\sqrt{8}) = -0.040 \text{ Ry}$ ,  $V(\sqrt{11}) = 0.033 \text{ Ry}$ .

$$I(K, K') = \begin{cases} \frac{R_m}{K'^2 - K^2} \left( \frac{\sin K'R_m}{K'R_m} \cos KR_m - \frac{\sin KR_m}{KR_m} \cos K'R_m \right) & K \neq K' \\ (KR_m - \sin KR_m \cos KR_m) / 2K^3 & K' = K \end{cases}$$

$$K = |\mathbf{k} + \mathbf{G}|, \quad K' = |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|, \quad \tau = \left( \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \right)^a$$

#### D. 久期方程

我们将晶体波函数按各布洛赫和展开来求解晶体薛定谔方程

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{m,i} \lambda_{m,i} \phi_{m,i}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (7)$$

由于各布洛赫和的非正交性所得久期方程的形式为

$$(H - ES)\Lambda = 0 \quad (8)$$

其中  $H$  为上述的哈密顿量在布洛赫表象中的矩阵  $H_{m_i, n_j}$ ,  $S$  为布洛赫和间的重迭积分:

$$S_{m_i, n_j} = \langle \phi_{m_i}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \phi_{n_j}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\ = \sum_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} \alpha_{m_i}^*(\mathbf{K}') \alpha_{n_j}(\mathbf{K}) \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{K}'} \quad (9)$$

$\Lambda$  为展开系数  $\lambda_{m,i}$  构成的列矩阵。对此类久期方程我们首先作正交变换使之成为:

$$(H' - E)\Lambda' = 0 \quad (10)$$

的形式。若我们找到了么正变换  $U$  使  $S$  矩阵对角化:

$$U^+ S U = S_0$$

其中  $S_0$  为对角矩阵, 那么用  $U^+$  左乘方程(8), 并利用  $U^+ U = I$  的性质, 得到

$$(U^+ H U - E U^+ S U)(U^+ \Lambda) = 0$$

将上式再左乘  $S_0^{-1/2}$ , 得到

$$(S_0^{-1/2} U^+ H U S_0^{-1/2} - E) (S_0^{1/2} U^+ \Lambda) = 0$$

这就是(10)式所示的形式。这样我们找到了将(8)式变换为(10)式的变换矩阵  $T$ :

$$T = U S_0^{-1/2}$$

变换后的哈密顿量  $H'$  为:

$$H' = T^+ H T$$

波函数展开系数的列矩阵为:

$$\Lambda' = T^+ \Lambda$$

可以证明如果展开式系数  $\Lambda'$  是归一化的:

$$\langle \Lambda' | \Lambda' \rangle = |\lambda'_1|^2 + \dots + |\lambda'_n|^2 = 1,$$

那么展开式系数  $\Lambda$ , 即(8)式的波函数也是归一化的:

$$\langle \Lambda | \Lambda \rangle = |\lambda_1|^2 + \dots + |\lambda_n|^2 = 1$$

### 三、计算结果

我们用十个高斯轨道构成的布洛赫和求解了如(8)式所示的 Si 的非局域赝势哈密顿量的久期方程, 通过选取适当的高斯轨道参量  $\alpha_i$  使之尽可能地准备重现相应的平面波基能带计算的结果, 计算表明用非局域赝势紧束缚方法能很好的得到 Si 的能带结构, 而且

可以消除通常紧束缚计算中出现的能量向上平移现象。整个计算是对布里渊区的三个高对称点  $\Gamma$ ,  $X$  及  $L$  点进行的, 表 1 给出了计算结果, 作为比较, 在括号中同时给出了相应的平面波计算结果。平面波计算中用到的平面波数为 59 个。表 2 列出了调整得到的各高斯轨道的参数值。

表 1 考虑非局域赝势的十轨道紧束缚法算出的 Si 能带主要对称点的能级及其与相应平面波计算结果的比较  
能量单位 eV. 括号内为平面波计算结果

带 号	1	2	3	4	5	6	7	8
$\Gamma$ 点	-1.06 (-1.20)	11.29 (11.17)	11.29 (11.17)	11.29 (11.17)	14.67 (14.61)	14.67 (14.61)	14.67 (14.61)	15.28 (15.25)
$X$ 点	1.38 (1.95)	4.65 (5.18)	8.88 (8.49)	8.88 (8.49)	12.24 (12.23)	13.14 (13.00)	21.42 (21.03)	21.42 (21.03)
$L$ 点	1.59 (1.60)	4.17 (4.19)	10.06 (9.97)	10.06 (9.97)	14.06 (13.46)	15.60 (15.55)	15.60 (15.55)	19.33 (18.52)

表 2 高斯轨道参数单位: (原子长度单位)<sup>-2</sup>

$\alpha_s$	$\alpha_p$	$\alpha_{dT_2}$	$\alpha_{dE}$	$\alpha_{f_z}$
0.035	0.26	0.18	0.19	0.22

作者感谢黄昆先生的建议及指导并感谢物理室理论组同志的帮助。

### 参 考 文 献

- [1] M. L. Cohen and T. K. Bergstresser, *Phys. Rev.*, **141**, 789 (1966).
- [2] D. J. Chadi, *Phys. Rev.*, **B16**, 3572 (1977).
- [3] E. O. Kane, *Phys. Rev.*, **B13**, 3478 (1976).
- [4] R. C. Chaney, C. C. Lin and E. E. Lafon, *Phys. Rev.*, **B3**, 459 (1971).
- [5] A. Zunger and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B20**, 4082 (1979).
- [6] A. Zunger and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B18**, 5449 (1978).
- [7] I. V. Abarenkov and V. Heine, *Philos. Mag.*, **12**, 529 (1965).
- [8] J. R. Chelikowky and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B10**, 5095 (1974).

## Tight-Binding Calculation for Bands of Silicon Using Nonlocal Pseudopotential

Wang Yongliang and Gu Zongquan

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

### Abstract

In our tight-binding calculation for bands of Si, Bloch sums constructed of  $s$ ,  $p$ ,  $d$  and  $f$ -symmetry atomic-like Gaussian orbitals are used and the nonlocality of the crystal pseudopotential is taken into account. On the ten-state-per-atom basis, our tight-binding calculation accurately reproduces the results obtained by plane-wave-based method.