

立方半导体光学声子形变势的 LMTO 计算方法*

王仁智 黄美纯

(厦门大学物理系, 厦门)

1987年5月12日收到

本文采用 LMTO-ASA 能带计算方法,以冻结声子的近似模型,计算了 GaP 和 GaAs 的长波声子光学模单声子形变势。讨论了几种不同的计算方案并同非局域赝势法 (NEPM) 的计算结果进行了比较。研究表明, LMTO-ASA 的各计算方案中与 NEPM 方法的结果最为接近的是空球跟随相应原子球位移的冻结势计算方案,其结果与实验结果的符合程度不亚于 NEPM 方法。从而为闪锌矿结构半导体长光学声子形变势的计算提供了一种可行的从头计算方法。

主题词: 立方半导体, 光学声子形变势, LMTO 计算

一、引 言

电子-声子相互作用是半导体的电子输运和喇曼散射过程中重要的散射机构,声子形变势是与电子-声子相互作用有关的物理量。闪锌矿结构半导体的长波声子光学模 Γ_{15} 为原胞中 III 价原子相对于 V 价原子沿 (111) 方向的振动模式。原胞中原子之间的距离随振动的位移改变,使价带、导带的能量本征值发生变动,因此价带顶、导带底附近的载流子所处的势能(带边)也随着原子的位移而改变。长波声子光学模 Γ_{15} 通过能带本征值的移动而作用于电子上,对应于价带 Γ_{15v} 、 L_{3v} 和导带 L_{1c} 分别引入单声子光学模形变势 d_{15} 、 d_{3v} 、 $d_{1c}(\text{val})$ 和 $d_{1c}(\text{cond})$ 来描述长光学声子 (Γ_{15}) 与能带中电子之间的相互作用。引文 [1] 介绍了半导体中光学模形变势的基本理论,总结了有关的实验数据并采用非局域赝势的能带计算方法计算了 11 种半导体材料的 d_{15} 、 d_{3v} 和 d_{1c} 。赝势具有任意性,允许用经验调整赝势的有关参数使非局域赝势法的能带计算值与实验值符合得很好,因此所得 d_{15} 、 d_{3v} 和 d_{1c} 的计算结果较为准确,常被引用。本文着眼于能带结构的从头计算方法,采用密度泛函理论和半相对论性全电子自洽的 LMTO-ASA 方法^[2] (scalar-relativistic LMTO), 对 GaP 和 GaAs 的光学模形变势 d_{15} 、 d_{3v} 、 $d_{1c}(\text{val})$ 和 $d_{1c}(\text{cond})$ 进行计算并与引文 [1] 非局域赝势的计算方法(以下简称为 NEPM) 进行比较。

* 中国科学院基金资助课题。

二、不同计算方案的比较

计算光学模形变势的 NEPM^[1] 方法中, 对于忽略 S-O 分裂的情况, 采用下列关系式:

$$\Delta E(\Gamma_{15v}) = \frac{3}{2} \frac{|\alpha_r|}{a} d_0 \quad (1)$$

$$\Delta E(L_{3v}) = \frac{|\mathbf{e}_v \cdot \alpha_r|}{a} d_{30} \quad (2)$$

$$\delta E(L_{3v}) = \frac{\mathbf{e}_v \cdot \alpha_r}{2a} d_{10}(\text{val}) \quad (3)$$

$$\delta E(L_{1c}) = \frac{\mathbf{e}_v \cdot \alpha_r}{2a} d_{10}(\text{cond}) \quad (4)$$

其中, a 为晶格常数; α_r 是原胞中第一个原子(位移为 α_1) 和第二个原子(位移为 α_2) 之间的净位移, 即 $\alpha_r = \alpha_2 - \alpha_1 = \frac{a}{4}(\delta, \delta, \delta)$, 相对位移 δ 在 $0 < \delta \leq 0.001$ 中取值; ΔE 和 δE 分别表示由净位移 α_r 引起的能带本征值的分裂和移动; d_0 、 d_{30} 和 $d_{10}(\text{val})$ 、 $d_{10}(\text{cond})$ 表示与 Γ_{15v} 、 L_{3v} 能带本征值分裂和 L_{3v} 、 L_{1c} 能带本征值的移动所对应的长波声子光学模单声子形变势。

采用 LMTO-ASA 方法与 NEPM 方法不同之处在于:

1. LMTO 方法中, 相应于 S 态的结构常数在 Γ 点发散, 不能直接计算 $\Delta E(\Gamma_{15v})$ 值, 所以在计算 d_0 时不能引用式 (1)。考虑到 Γ_{15v} 、 A_{1g} 、 L_{3v} 的相容关系, 可以采用^[1] $k \rightarrow 0$ 时 $d_{30} \rightarrow d_{30} = \sqrt{2} d_0$ 的关系, 将 (2) 式用于 λ 轴, 由 λ 轴逼近 Γ 点计算 d_0 值。为此, 需要研究 $k \rightarrow 0$ 时 LMTO 方法的数值计算情况。

2. NEPM 方法中假设原子位移过程中, 离子赝势不改变(固定离子赝势), 均取自平衡位置所确定的赝势参数。LMTO 是能带自洽计算方法, 由平衡位置自洽所得到的 ASA 势或 ASA 电荷密度用于原子之间发生相对位移情况的能带计算中, 如果位移之后再次进行自洽计算, ASA 势或 ASA 电荷密度将有所改变。为此, 需要研究原子球位移之后是否再一次地进行自洽计算对所得结果的影响。

3. NEPM 方法中, 对于闪锌矿结构, 原胞中只考虑二个原子, 而 LMTO 方法用于闪锌矿(开结构)的半导体能带计算时, 需要添加空原子球。也就是除了二个原子球外, 还加入二个空球。设位于 (000) 的是原子球 1, 位于 $\frac{a}{4}(111)$ 的是原子球 2, 则 $\frac{a}{2}(111)$ 和 $\frac{3a}{4}(111)$ 处就是空原子球。其中 $\frac{a}{2}(111)$ 的空球正好塞在以原子球 2 的同类原子为顶点的四面体中心, 它与原子球 2 是相应的, 称空球 2, 类似地, 把位于 $\frac{3a}{4}(111)$ 的空球(与原子球 1 相应)称为空球 1。因此, 和只需考虑原子的位移的 NEPM 方法不同, 在 LMTO 方法中, 考虑原子球位移的同时, 还需要研究空球的位移方式。为此, 在下面的计算中, 我们采用了原子球 1 连同空球 1 相对于原子球 2 连同空球 2 同时相对位移(即 $\delta_{\text{cm},1} = \delta_{\text{cm},2} = \delta$) 和只考虑原子球 1 相对于原子球 2 的位移而空球保持不动(即 $\delta_{\text{cm},1} =$

0, $\delta_{\text{atom}} = \delta$) 的两种计算方案, 进行分析比较。

根据上述分析, 我们进行如下试验性的计算, 以便选取合理的计算方案。计算中, GaP 和 GaAs 的晶格常数分别取为 5.447 Å 和 5.654 Å, 空球体积填充比 (ESVF)^[4] 均取 0.45。

1. Γ 点附近久期方程的解及其准确性问题

采用下一节介绍的冻结势近似, 以通常计入 s 、 p 、 d 态的 LMTO-ASA 久期方程 (简称 s - p - d) 和通过令 s 态相应的结构常数为零使久期方程中只计入 p 、 d 态 (简称 p - d), 在相对位移 $\delta_{\text{cmp}} = \delta_{\text{atom}} = \delta$, δ 分别取 0.001 和 -0.001 情况下, 对 GaP, $k = \frac{\pi}{a}(-\lambda, \lambda, \lambda)$ 的价带 E_{As} 的分裂的征值 (E_1, E_2) 进行计算, 结果列于表 1。从对称性考虑, s 态不参与 A_{1g} 能带的杂化, 因此, 计入 s 态 (s - p - d) 和不计 s 态 (p - d) 的能量本征值应该相同。对于 $\lambda \geq 0.2$, 离 Γ 点足够远, s 态结构常数正常, 所以表 1 中, 对于相同的 δ 值, s - p - d 和 p - d 所得本征值的计算结果相同; λ 在 0.04~0.1 范围, 靠近了 Γ 点, s 态结构常数接近发散, 因而影响久期方程的准确求解, 使表 1 中 s - p - d 的本征值偏离了 p - d 的本征值; 当 $\lambda < 0.03$ 时, s 态结构常数更接近了发散处, 引起计入 s 态的久期方程出现非正定而无法数值求解。但是对于不计入 s 态的 p - d 情况, 因不受 s 态结构常数发散的影响, 即使相当靠近 Γ 点, 仍能解得准确的结果。因此, 我们采用不包含 s 态的 p - d 情况, 取 $\lambda = 0.00001$ 作为 $k \rightarrow 0$ 的近似来计算 d 值。

表 1 计入 s 态 (s - p - d) 和忽略 s 态 (p - d) 两种情况, 对 λ 轴 ($k = \frac{\pi}{a}(-\lambda, \lambda, \lambda)$) 由 E_{As} 分裂的本征值 (E_1, E_2) 的计算结果(单位 eV)

λ	$\delta = 0.001$				$\delta = -0.001$			
	s - p - d		p - d		s - p - d		p - d	
	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2	E_1	E_2
10^{-5}	异常, 无解		-1.8336	-1.8164	异常, 无解		-1.8380	-1.8206
10^{-3}	异常, 无解		-1.8336	-1.8164	异常, 无解		-1.8380	-1.8206
10^{-2}	异常, 无解		-1.8340	-1.8167	异常, 无解		-1.8384	-1.8210
0.03	异常, 无解		-1.8371	-1.8198	异常, 无解		-1.8415	-1.8241
0.04	-1.8386	-1.8204	-1.8397	-1.8225	-1.8411	-1.8258	-1.8441	-1.8267
0.05	-1.8429	-1.8251	-1.8432	-1.8259	-1.8463	-1.8298	-1.8475	-1.8301
0.07	-1.8521	-1.8346	-1.8522	-1.8350	-1.8561	-1.8391	-1.8565	-1.8392
0.1	-1.8709	-1.8536	-1.8710	-1.8539	-1.8750	-1.8579	-1.8753	-1.8580
0.2	-1.9732	-1.9562	-1.9732	-1.9563	-1.9770	-1.9601	-1.9771	-1.9601
0.3	-2.1168	-2.1002	-2.1168	-2.1002	-2.1203	-2.1036	-2.1203	-2.1036
0.5	-2.4344	-2.4183	-2.4344	-2.4183	-2.4371	-2.4209	-2.4371	-2.4209
1.0	-2.8464	-2.8306	-2.8464	-2.8306	-2.8483	-2.8325	-2.8483	-2.8325

取不同的相对位移 δ 值, 计算其相应的本征值分裂和移动, 结果列于表 2。其中, $\Delta E(\Gamma_{15})$ 是用 p - d 情况, 取 $\lambda = 0.00001$ 时的计算值; 对于 $\Delta E(L_{3g})$ 和 $\delta E(L_{3g})$, 用 s - p - d 和用 p - d 情况都得到相同的结果; $\delta E(L_{1c})$ 是用 s - p - d 情况的计算结果, 而不能采用 p - d 情况计算, 因为 L_{1c} 能带中, s 态的贡献是主要的。

从表 2 可以看到, 在 $|\delta| \leq 0.002$ 范围, 能量本征值的分裂 ΔE 和移动 δE 随 δ 的变

表2 LMTO-ASA (冻结势近似, $\delta_{\text{emp}} = \delta_{\text{atom}} = \delta$) 方法对不同相对位移 δ 值的本征值裂距和移动(单位 eV) 的计算结果

δ	-0.0020	-0.0015	-0.0010	-0.0005	0.0005	0.0010	0.0015	0.0020
$ \Delta^{\nu}(\Gamma_{15v}) $	0.0350	0.0262	0.0174	0.0087	0.0087	0.0172	0.0259	0.0344
$ \Delta^{\nu}(L_{3v}) $	0.0317	0.0238	0.0159	0.0079	0.0079	0.0158	0.0237	0.0316
$\delta E(L_{3v})$	0.0057	0.0043	0.0028	0.0014	-0.0015	-0.0029	-0.0044	-0.0058
$\delta E(L_{1c})$	0.0082	0.0062	0.0041	0.0020	-0.0021	-0.0041	-0.0062	-0.0083

化很接近线性变化关系,可作为线性近似处理,使光学声形变势的计算过程简化。

2. 冻结势或冻结电荷密度与再自洽计算方案的比较

将平衡位置 ($\delta = 0$) 自洽能带所得到的 ASA 势或 ASA 电荷密度直接用于计算有位移 ($\delta \neq 0$) 情况下的能带,不考虑位移引起 ASA 势或 ASA 电荷密度的变化,简称为冻结势或冻结电荷密度近似。考虑空球随相应原子球位移 ($\delta_{\text{emp}} = \delta_{\text{atom}} = \delta$), 在 $\delta = 0.001$ 情况下用冻结势和用冻结电荷密度近似所得能带本征值的差别甚微 ($< 0.0001 \text{ eV}$), 所以在光学模形变势的实际计算中,可以不必区分冻结势与冻结电荷密度这两种近似,表 3 列出的冻结势近似计算结果也可以作为冻结电荷密度的近似计算结果。ASA 势由库仑势、交换-关联势及马德隆势三部分组成,冻结电荷密度与冻结势的差别仅在于冻结电荷密度近似的计算中计入了马德隆势随相对位移 δ 值的变化,冻结势与冻结电荷密度近似所得能量本征值差别极少正好表明,马德隆势随 δ 值的改变对能量本征值的计算结果的影响可以略去不计。因此, $\delta \neq 0$ 引起能量本征值的分裂 (ΔE) 或移动 (δE) 主要来自结构常数随 δ 值的改变。如果考虑到 ASA 势或 ASA 电荷密度与 δ 值有关,则相对位移之后必须再进行自洽计算。表 3 列出采用冻结势近似和再自洽两种方案对 GaP、GaAs 的光学模形变势的计算结果,表中同时列出 NEPM 方法的计算结果。可以看到:再次进行自洽计算与否, d_0 、 d_{30} 基本上保持不变, $d_{10}(\text{cond})$ 的改变量也比较小, $d_{10}(\text{val})$ 的改变量稍大一些;其中冻结势近似比再自洽的计算结果更接近 NEPM 方法,这是因为,NEPM 计算中,用的是由平衡位置确定的赝势参数,不考虑这些赝势参数随 δ 值的改变,也属于冻结势近似模型。

表3 LMTO-ASA 冻结势和再自洽计算方案对 GaP 和 GaAs 光学模形变势(单位 eV) 的计算值及 NEPM 的计算结果

光学模形变势	GaP			GaAs		
	LMTO-ASA		NEPM ^[1]	LMTO-ASA		NEPM ^[1]
	冻结势	再自洽		冻结势	再自洽	
d_0	30.0	30.0	26.5	31.0	31.0	29.1
d_{30}	38.7	38.7	38.5	39.0	39.0	40.3
$d_{10}(\text{val})$	-13.4	-14.8	-11.4	-13.4	-14.3	-11.1
$d_{10}(\text{cond})$	-18.9	-19.4	-17.4	-24.9	-24.5	-21.7

3. 空球随相应原子球位移与否对计算结果的影响

采用冻结势计算方案,取 $\delta_{\text{emp}} = \delta_{\text{atom}} = \delta$ 和 $\delta_{\text{emp}} = 0$, $\delta_{\text{atom}} = \delta$ 两种不同的位移

表4 采用 LMTO-ASA 冻结势近似,空球随原子球位移 ($\delta_{emp} = \delta_{atom}$) 和空球保持不动 ($\delta_{emp} = 0$) 两种计算方案对 GaP 和 GaAs 光学模形变势(单位 eV)的计算结果及 NEPM 的计算值和有关实验数据 (Expt.), $d_{10} = d_{10}(cond) - d_{10}(val)$

光学模形变势	GaP				GaAs			
	LMTO-ASA		NEPM ^[1]	Expt. ^[1]	LMTO-ASA		NEPM ^[1]	Expt. ^[1]
	$\delta_{emp} = 0$	$\delta_{emp} = \delta_{atom}$			$\delta_{emp} = 0$	$\delta_{emp} = \delta_{atom}$		
d_0	28.9	30.0	26.5	47.0	30.0	31.0	29.1	41.0, 48.0
d_{30}	37.0	38.7	38.5		37.2	39.0	40.3	
$d_{10}(val)$	-12.9	-13.4	-11.4		-12.9	-13.4	-11.1	
$d_{10}(cond)$	-29.1	-18.9	-17.7		-33.7	-24.9	-21.7	
$ d_{30}/d_{10} $	2.3	7.0	6.1		1.8	3.4	3.8	3.0

方式,对 GaP 和 GaAs 的光学模形变势进行计算,结果列于表 4。可以看到,涉及价带本征值的分裂或移动的 d_0 、 d_{30} 和 $d_{10}(val)$, 两种方案计算结果之间的差别较小,而与导带本征值 L_{1c} 移动有关的 $d_{10}(cond)$ 、则两种方案的计算结果之间的差别显著。因此,那一种方案与 NEPM 方法较为接近,主要是看 $d_{10}(cond)$ 的计算值。比较 $d_{10}(cond)$ 的计算结果(表 4) 可以看到,与 NEPM 较接近的是空球随相应原子球位移 ($\delta_{emp} = \delta_{atom}$) 的计算方案。空球是否位移对导带本征值的移动的影响显著,这说明了空球更多地反映导带的特性,这一点与引文 [5] 所指出的空球的分波态密度在导带较为集中的计算结果是一致的。根据绝热近似的基本概念,塞在原子球所构成的四面体中心的空球应跟随原子球一起振动,换句话说, $\delta_{emp} = \delta_{atom}$ 的计算方案比较合理。

三、结 论

1. 将光学模形变势的 LMTO 各种计算方案与 NEPM 方法的计算结果进行比较(表 3, 4) 可以看到, LMTO 冻结势的 $\delta_{emp} = \delta_{atom}$ 计算方案(以下 LMTO 方法就是指这个计算方案)与 NEPM 方法最为接近。虽然 LMTO 方法与 NEPM 方法的计算结果尚存在一些差别,但 LMTO 方法显示了更为接近实验值的趋势(见表 4 的 d_0 和 $|d_{30}/d_{10}|$ 值),这说明了 LMTO 方法对计算光学模形变势的准确性和实用性不会比 NEPM 方法来差。更主要的是,在 LMTO 计算方案中,不必引用任何的经验待定参数,是一种从头计算方法,且具有久期方程阶数小,计算量较小的优点。

2. 基于密度泛函理论的 LMTO-ASA 方法,在不计及自旋轨道耦合的能带计算中,所得主要能隙 E_g 比实验值约偏小 30%,而在计算由原子位移所引起的本征值移动和分裂时,所得结果却与吻合有关能带结构实验结果的非局域赝势法的计算结果相当。这个结论与局域密度泛函理论适用于能隙随压力变化 (dE_g/dp) 计算^[6]的结论一致。

3. 采用 LMTO 方法,沿 (111) 方向形变 (trigonal strain), 根据关系式 $d = d' - \frac{1}{4} \zeta d_0$, 也可以计算半导体的光学模形变势 $d_0^{[7]}$, 其中 ζ 是内应变参数 (internal strain parameter)。本文采用改变原胞中的原子球之间的相对位置的方法(冻结声子近似模型)

计算光学模形变势 d_{α} , 不必涉及内应变参数 ζ 值, 方法更为直接, 且可以同时得到 d_{α} 、 $d_{\alpha}(\text{val})$ 和 $d_{\alpha}(\text{cond})$ 等多个光学声子形变势。

参 考 文 献

- [1] W. Pötz and P. Vogl, *Phys. Rev.*, **B24**, 3025(1981) and the references therein.
- [2] T. Jarlborg and A. J. Freeman, *Physics Letter*, **74A**, 349(1979).
- [3] M. Cardona, in *Light Scattering in Solids II*; M. Cardona and G. Güntherodt, eds., Springer-Verlag **123** (1982).
- [4] 黄美纯、王仁智、朱梓忠, 厦门大学学报(自然科学版), **25**, 270(1986).
- [5] 黄美纯、王仁智、朱梓忠, 厦门大学学报(自然科学版) **26**, 46(1987).
- [6] C. O. Rodriguez *et al.*, *Solid State Commun.*, **56**, 575(1985).
- [7] N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B30**, 5753(1984).

LMTO Calculation of the Optical-Phonon Deformation Potentials of Cubic Semiconductors

Wang Renzhi and Huang Meichun

(Departments of Physics, Xiamen University)

Abstract

The optical-phonon deformation potentials of cubic semiconductor GaP and GaAs have been investigated by LMTO-ASA approach within the frozen-phonon approximation. Some of the different treatments in frame of LMTO method are examined and compared with the nonlocal empirical pseudopotential method (NEPM). The investigation indicates that the results of frozen-potential-model, in which the displacement of empty spheres is synchronized with the vibration of atomic spheres, are closest to that of the NEPM in a variety of LMTO treatments. The agreement between this approach and experiment is not inferior to one of the NEPM, thus providing the optical deformation potentials of the zinc-blende semiconductors with a feasible *ab initio* calculation.

KEY WORDS: Cubic semiconductor, Optical-phonon deformation potential, LMTO calculation.