

用赝势微扰法计算某些半导体的能带结构*

(用于 GaAs, GaP 和 $\text{Ga}[\text{As}_{1-x}\text{P}_x]$ 合金)

張幼文 郁啓華
(中国科学院)

提 要

用赝势微扰法^[1]计算了 GaAs, GaP 和 $\text{Ga}[\text{As}_{1-x}\text{P}_x]$ 合金的能带。赝势选择的原则是使计算所得直接能隙和间接能隙与实验值相符合。计算结果表明,不但能带次序准确,而且与室温下的实验值符合得很好。基于由 GaAs 到 GaP 晶格常数和赝势是线性变化的假设,计算了 GaP 含量为 20%, 50% 和 80% 时 $\text{Ga}[\text{As}_{1-x}\text{P}_x]$ 合金的能带。当 GaP 含量为 41% 时,直接能隙和间接能隙相等,这一数值刚好是 Spitzer^[2] 和 Fenner^[3] 的实验值的平均值。此时,由于很好满足光激光器 $p-n$ 结所要求的条件,因此可望在光激光器中得到应用,它们的能带也就有一定的参考价值。

一、引 言

在 OPW 方法的实际计算中发现,晶体势与正交项(特别在核附近)是近似抵消的,因此可以用一个有效势来代替。基于这个事实,Phillips^[4] 最先提出把开头几个较大的有效势富氏系数选作任意参数,并在少数几个平面波就切断的想法。Bassani^[1] 在这个基础上提出了赝势微扰法,把高级平面波的贡献作为二级微扰考虑进去。把赝势法用于 Ge 和 Si 的结果,得到准确的能带图。而 OPW 等方法,由于在实际计算中作了一系列的近似,有时结果并不十分理想,例如 GaAs 的 $\Gamma_{15}^{(1)}$ 和 $X_1^{(2)}$ 都落在 $\Gamma_1^{(2)}$ 的下面^[5]。此外,只要一旦建立起平面波对称化组合,用赝势微扰法于闪锌矿结构至多只要解三阶或四阶行列式便可进行微扰;而 OPW 法由于有正交项,收敛速度又慢,因此工作量十分庞大,需有快速电子计算机才能顺利进行。由此看来,虽然赝势微扰法是半经验的方法,但由于计算方便,而且能在理论与实验之间起桥梁作用,为双方提供系统的参考数据,因此也确实有一定的优点。

本文在建立起闪锌矿结构的平面波对称化组合后,用这种方法计算了 GaAs, GaP 和 $\text{Ga}[\text{As}_{1-x}\text{P}_x]$ 合金的能带。对于 GaAs, 虽然 Bassani^[1] 已作过计算,但由于以下三个原因,我们重新选择赝势作了计算:(1) Bassani 所选择的晶格常数对应于低温下的实验值,而我们所要计算的却是室温下 GaAs 的能带,这时晶格常数变大,其值为 5.65 \AA , 而能隙却变小^[6];(2) 考虑二级以上微扰的贡献,直到收敛为止;(3) 根据 Bassani 所选择的赝势进行计算, $\Gamma_1^{(2)}$ 的一级能量负值太大,几乎落在价带上。对 GaP, 现在已有大量实验数据,甚至

* 1964 年 11 月 2 日收到。

已根据实验值画出了能带图^[7,8],但至今还未见到详细的理论计算.对 Ga[As_{1-x}P_x]合金,由于光激光器上的应用已引起广泛兴趣,因此本文研究究竟在什么成分的 Ga[As_{1-x}P_x]合金中,直接能隙和间接能隙相等,为光激光器工作提供参考.

在第二节我们说明平面波对称化组合的方法和赝势微扰法,给出微扰矩阵元.在第三节列出计算结果,并与室温下的实验值作了比较,画出了 GaAs, GaP 和含 20%, 50%, 80% GaP 时的 Ga[As_{1-x}P_x]合金的能带图,也图示了几个主要能带极值随 GaP 含量变化的情况.在第四节对方法和结果作了讨论.

二、方 法

GaAs 和 GaP 都属于闪锌矿结构,由二种不同原子的面心立方格子套构而成,也就是在面心立方晶格的对角线上 1/4 处尚有一个不同的原子.其布里渊区与面心立方晶格的布里渊区相同.在空间群中属于 T_2^2 群^[9],在 Γ 点与波矢群相联系的点群为完全四面体群 T_d , X 点为 D_{2d} , L 点为 C_{3v} , 平移部分均为基矢初平移.根据波矢群各种不可约表示的品格表和空间群简约理论,可画出空格点能带图^[5].赝势微扰法就是在这种能带图上,对不同物质选择不同赝势进行微扰来计算它们的能带.

晶体中电子的波函数可用平面波来展开.为了简化计算,降低久期方程阶数,根据晶体的对称性质,可以利用群论方法把平面波作对称化组合.这样属于第 β 个不可约表示的价电子波函数 $\psi^\beta(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 可用对称化平面波 $\phi_j^\beta(\mathbf{k} + \mathbf{h}, \mathbf{r})$ 作如下展开:

$$\psi^\beta(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j a_j^\beta \phi_j^\beta(\mathbf{k} + \mathbf{h}, \mathbf{r}), \quad (1)$$

式中 \mathbf{h} 为倒格矢; a_j^β 为展开系数; $\phi_j^\beta(\mathbf{k} + \mathbf{h}, \mathbf{r})$ 为属于第 β 个不可约表示的第 j 个对称化平面波,它由一切具有相同 $|\mathbf{k} + \mathbf{h}|$ 波矢值的平面波对称化组合而成:

$$\phi_j^\beta(\mathbf{k} + \mathbf{h}, \mathbf{r}) = \sum_i b_{ji}^\beta \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{h}_i) \cdot \mathbf{r}], \quad (2)$$

式中 N 为原胞数目; Ω 为原胞体积; b_{ji}^β 为对称化组合系数.

根据群论, $\phi_j^\beta(\mathbf{k} + \mathbf{h}, \mathbf{r})$ 要构成第 β 个不可约表示的第 j 个基矢的充要条件为

$$\sum_R \chi^\beta(R)^* R \phi_j^\beta(\mathbf{k} + \mathbf{h}, \mathbf{r}) = \frac{l}{l_\beta} \phi_j^\beta(\mathbf{k} + \mathbf{h}, \mathbf{r}), \quad (3)$$

此处 R 为波矢群中的操作; $\chi^\beta(R)^*$ 为属于第 β 个不可约表示的操作 R 的品格的复共轭; l 为群阶; l_β 为第 β 个不可约表示的维数.由(3)式令二边平面波前的系数相等,可得 b_{ji}^β 的联立方程,解之即得平面波对称化组合系数.用这种方法或用投影算符^[10],我们得到了闪锌矿结构布里渊区中 Γ , X , L 点的平面波对称化组合^[11].

由空格点分析可知,非微扰态的能量十分接近,因此需用简并或准简并态微扰来处理.此时,若某个 $|\mathbf{k} + \mathbf{h}_0|$ 附近有 n 个简并或准简并态,则非微扰态可取(1)式中相应的 n 项,其余的态作为二级微扰修正:

$$\psi_0^\beta(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n a_i^\beta \phi_i^\beta(\mathbf{k} + \mathbf{h}_0, \mathbf{r}). \quad (4)$$

晶体哈密顿量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(0) + \sum_{\nu}' v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu) = H_0 + H', \quad (5)$$

此处已把有效势对空间的平均 $v(0)$ 归入 H_0 中; \mathbf{R}_ν 为第 ν 个原子的位置矢量.

对于简并态, 零级能量为

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{h}_0|^2 + v(0) = W_0 + v(0), \quad (6)$$

而一级微扰能量由解下列久期方程得到:

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_1 & H'_{12} & \cdots & H'_{1n} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_1 & \cdots & H'_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H'_{n1} & H'_{n2} & \cdots & H'_{nn} - E_1 \end{vmatrix} = 0, \quad (7)$$

其中 H'_{ij} 为微扰势矩阵元, 对于以格点为原点(晶格原点)和以二原子的中点为原点(相对原点)的坐标系有不同的表示式. 利用(2)式作 H' 的矩阵元 $\langle \phi_i^\beta | H' | \phi_j^\beta \rangle$, 可得晶格原点情况下的矩阵元为

$$H'_{ij}^\beta = \sum_{s,t} b_{is}^{\beta*} b_{jt}^\beta \left\{ V_s(|\mathbf{h}_t - \mathbf{h}_s|) \frac{1 + \exp[i(\mathbf{h}_t - \mathbf{h}_s) \cdot \boldsymbol{\tau}]}{2} + V_a(|\mathbf{h}_t - \mathbf{h}_s|) \frac{1 - \exp[i(\mathbf{h}_t - \mathbf{h}_s) \cdot \boldsymbol{\tau}]}{2} \right\}, \quad (8)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} V_s(|\mathbf{h}_t - \mathbf{h}_s|) &= V_1(|\mathbf{h}_t - \mathbf{h}_s|) + V_2(|\mathbf{h}_t - \mathbf{h}_s|), \\ V_a(|\mathbf{h}_t - \mathbf{h}_s|) &= V_1(|\mathbf{h}_t - \mathbf{h}_s|) - V_2(|\mathbf{h}_t - \mathbf{h}_s|), \\ \boldsymbol{\tau} &= \frac{a}{4} [1, 1, 1]. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$\boldsymbol{\tau}$ 为二个原子的相对位移; a 为晶格常数; \mathbf{h}_t 为 ψ_0 中属于第 j 个简并基矢的第 t 个倒格矢; \mathbf{h}_s 为 ψ_0 中属于第 i 个简并基矢的第 s 个倒格矢.

对于相对原点, 其矩阵元为

$$H'_{ij}^\beta = \sum_{s,t} b_{is}^{\beta*} b_{jt}^\beta \{ V_s(|\mathbf{h}_t - \mathbf{h}_s|) \cos[(\mathbf{h}_t - \mathbf{h}_s) \cdot \boldsymbol{\tau}/2] + i V_a(|\mathbf{h}_t - \mathbf{h}_s|) \sin[(\mathbf{h}_t - \mathbf{h}_s) \cdot \boldsymbol{\tau}/2] \}. \quad (10)$$

为便于计算, 我们对 X_1, X_3 取晶格原点, 其余所有不可约表示取相对原点.

做出矩阵元, 由(6)式解出 E_1 , 再解相应的 a_i^β 之联立方程, 利用 ψ_0 的归一化条件, 便可确定 ψ_0 . 设其余不进入一级微扰的态为 ϕ_m^β , 则二级微扰能量为

$$E_2 = \sum_m \frac{|\langle \psi_0^\beta | H' | \phi_m^\beta \rangle|^2}{W_0 - E_m}. \quad (11)$$

对于准简并微扰, 应取 n 个准简并态的能量平均值作为非微扰态的能量, 这相当于在 H' 中引入一个与 H_0 相对易的算符 ΔH , 对原来能量较低的态, 现在的微扰势为 $H' - \Delta H$, 对原来能量较高的态, 则微扰势为 $H' + \Delta H$, 于是

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{h}_0|^2 + \Delta E + v(0) = W_0 + \Delta E + v(0). \quad (12)$$

E_1 由解下面的久期方程得到:

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - \Delta E - E_1 & H'_{12} & H'_{13} & \cdots & H'_{1n} \\ H'_{21} & H'_{22} - \Delta E - E_1 & H'_{23} & \cdots & H'_{2n} \\ H'_{31} & H'_{32} & H'_{33} + \Delta E - E_1 & \cdots & H'_{3n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H'_{n1} & H'_{n2} & H'_{n3} & \cdots & H'_{nn} + \Delta E - E_1 \end{vmatrix} = 0. \quad (13)$$

此处已设 ϕ_1 和 ϕ_2 态能量较低,其余的态的能量较高。此时二级微扰能量为

$$E_2 = \sum_m \frac{|\langle \phi_0^\beta | H' | \phi_m^\beta \rangle|^2}{W_0 + \Delta E - E_m}. \quad (14)$$

三、结 果

利用平面波对称化组合和公式(8), (10)作出矩阵元,由于晶体势场富氏系数除头几个较大外其余均很小,因此假设对 GaAs 和 GaP 都只取 $V_s(3)$, $V_s(8)$, $V_s(11)$, $V_a(3) = V_a(4)$, $V^{(s)}(0) - V^{(p)}(0)$ 等为不等于零的任意参数,其余均为零。为了比较室温下 Ga[As_{1-x}P_x] 合金的实验数据,取 GaAs 的晶格常数为 5.65 Å, GaP 的为 5.47 Å^[11]。对 GaAs 具体选择的赝势参数为: $V_s(3) = -0.218\text{Ry}$, $V_s(8) = 0.015\text{Ry}$, $V_s(11) = 0.055\text{Ry}$, $V_a(3) = V_a(4) = -0.050\text{Ry}$, $V^{(s)}(0) - V^{(p)}(0) = 0.040\text{Ry}$; 对 GaP 所选择的赝势参数为 $V_s(3) = -0.232\text{Ry}$, $V_s(8) = 0.030\text{Ry}$, $V_s(11) = 0.062\text{Ry}$, $V_a(3) = V_a(4) = -0.035\text{Ry}$, $V^{(s)}(0) - V^{(p)}(0) = 0.040\text{Ry}$, 其余均为零。其中 $V^{(s)}(0) - V^{(p)}(0)$ 的引入是由于 OPW 法中与实态正交的结果将使 s 对称性的态比 p 对称性的态能量升高^[1,12]。选择上述赝势的原则是力求适合直接能隙和间接能隙的实验值,然后进而计算其他的能带。

为了求得三阶或四阶久期方程的解,可先化成三次或四次方程,然后用牛顿近似法求解。根据上述赝势参数进行计算所得到的 GaAs, GaP 在 Γ , X, L 点的能量列于表 1、表 2 中,并与室温下的实验值^[2,7,8]作了比较,其中近似估计的实验值是由低温下的实验值外推得到的。

GaAs 和 GaP 的能带图分别示于图 1 和图 2,它们之间的连线是根据不可约表示的一致性关系连起来的,除 Λ 点和 Δ 点根据实验值作了扭曲外,其余的连线是有任意性的。

计算结果表明,不但能带次序准确(例如 GaAs 中 $\Gamma_1^{(2)} < X_1^{(2)} \lesssim L_1^{(2)} < \Gamma_3^{(2)}$, GaP 中 $X_1^{(2)} < L_1^{(3)} < \Gamma_1^{(2)} < \Gamma_{15}^{(2)}$),而且与实验值符合得很好。GaP 的能带除 $L_1^{(3)}$ 稍低、 $X_3^{(2)}$ 稍高外,几乎与 Zallen 和 Paul^[8] 根据实验值画出的能带完全一致。

表 1 GaAs 在 Γ , X, L 点的能量(单位为 Ry)

不可约表示	$\Gamma_1^{(1)}$	$L_1^{(1)}$	$X_1^{(1)}$	$X_8^{(1)}$	$L_1^{(2)}$	$X_6^{(1)}$	$L_5^{(1)}$	$\Gamma_{15}^{(1)}$
计算值	-0.858	-0.745	-0.681	-0.443	-0.414	-0.185	-0.074	0
实验值	—	—	—	—	—	-0.20*	-0.08* ⁽¹⁾	0
不可约表示	$\Gamma_1^{(2)}$	$X_1^{(2)}$	$L_1^{(3)}$	$X_8^{(2)}$	$\Gamma_{15}^{(2)}$	$L_8^{(2)}$	$L_1^{(4)}$	$X_5^{(2)}$
计算值	0.100	0.128	0.129	0.216	0.283	0.361	0.671	0.834
实验值	0.103	0.120	0.124 ⁽²⁾	—	0.28*	—	—	—

1) 带*的值为由低温实验值外推得到的。

2) 文献[12]中认为 $X_1^{(2)}$ 比 $L_1^{(3)}$ 略低。

表2 GaP 在 Γ 、X、L 点的能量(单位为 Ry)

不可约表示	$\Gamma_1^{(1)}$	$L_1^{(1)}$	$X_1^{(1)}$	$X_3^{(1)}$	$L_1^{(2)}$	$X_3^{(1)}$	$L_3^{(1)}$	$\Gamma_{15}^{(1)}$
计 算 值	-0.908	-0.767	-0.670	-0.510	-0.451	-0.217	-0.079	0
实 验 值	—	—	—	—	—	-0.227	-0.074	0
不可约表示	$X_1^{(2)}$	$L_1^{(2)}$	$\Gamma_1^{(2)}$	$X_3^{(2)}$	$\Gamma_{15}^{(2)}$	$L_3^{(2)}$	$L_1^{(4)}$	$X_3^{(2)}$
计 算 值	0.161	0.170	0.200	0.218	0.277	0.360	0.730	0.906
实 验 值	0.162	0.190	0.200	0.185	0.272	—	—	—

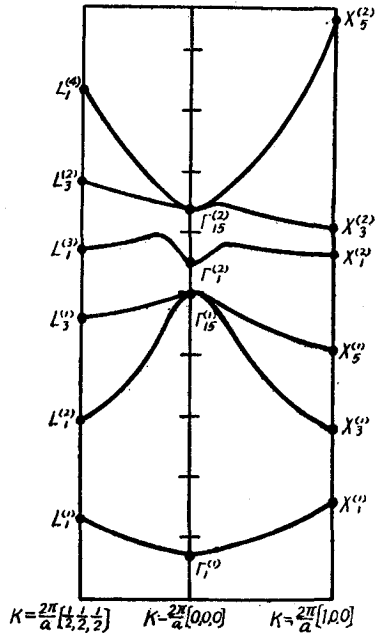


图1 GaAs 能带

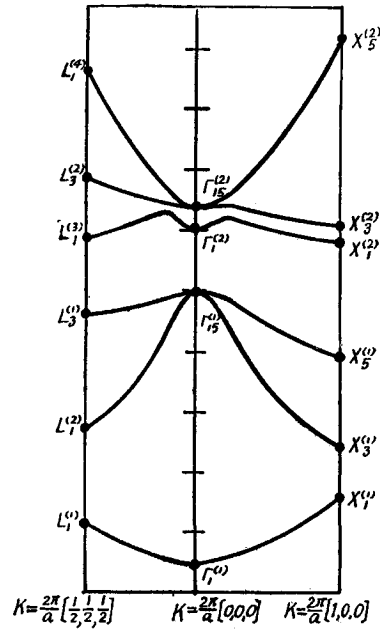


图2 GaP 能带

由于 GaAs 和 GaP 在室温下的晶格常数十分接近,因此可以认为当 P 的含量在 GaAs 中线性增加时, $Ga[As_{1-x}P_x]$ 合金的晶格常数也线性变化,而势能则以相同比例混合,结构仍为闪锌矿结构.基于这种假设,我们计算了 GaP 含量为 20%, 50%, 80% 时的 $Ga[As_{1-x}P_x]$ 合金的能带.在表 3 中列出了 GaAs, GaP 各一半时的 $Ga[As_{1-x}P_x]$ 合金的能量;在图 3、图 4、图 5 中分别给出了 GaP 含量为 20%, 50% 和 80% 时的 $Ga[As_{1-x}P_x]$ 合金的能带.

表3 GaAs, GaP 各 50% 时 $Ga[As_{1-x}P_x]$ 合金的能带(单位为 Ry)

不可约表示	$\Gamma_1^{(1)}$	$L_1^{(1)}$	$X_1^{(1)}$	$X_3^{(1)}$	$L_1^{(2)}$	$X_3^{(1)}$	$L_3^{(1)}$	$\Gamma_{15}^{(1)}$
计 算 值	-0.883	-0.757	-0.675	-0.477	-0.433	-0.201	-0.077	0
不可约表示	$X_1^{(2)}$	$L_1^{(2)}$	$\Gamma_1^{(2)}$	$X_3^{(2)}$	$\Gamma_{15}^{(2)}$	$L_3^{(2)}$	$L_1^{(4)}$	$X_3^{(2)}$
计 算 值	0.144	0.149	0.150	0.217	0.279	0.360	0.700	0.872

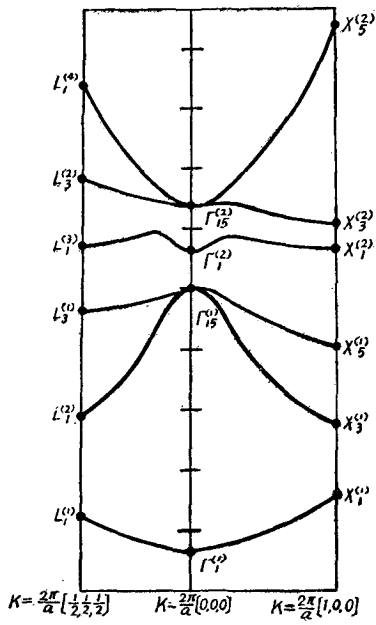


图3 Ga[As_{1-x}P_x] 能带 (20%GaP)

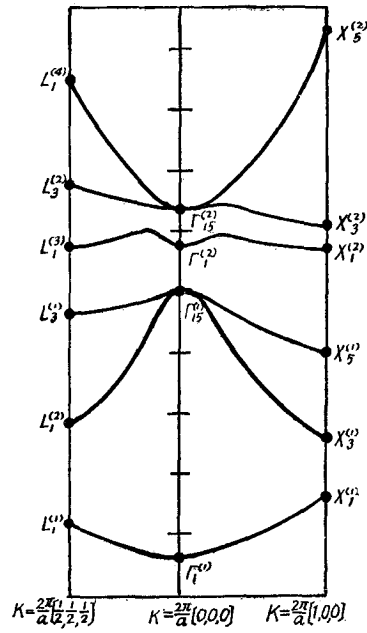


图4 Ga[As_{1-x}P_x] 能带 (50%GaP)

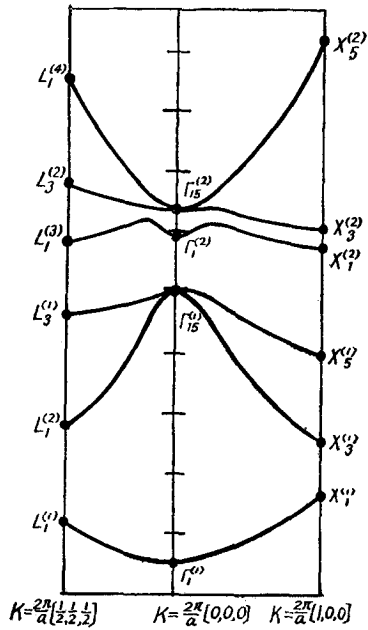


图5 Ga[As_{1-x}P_x] 能带 (80%GaP)

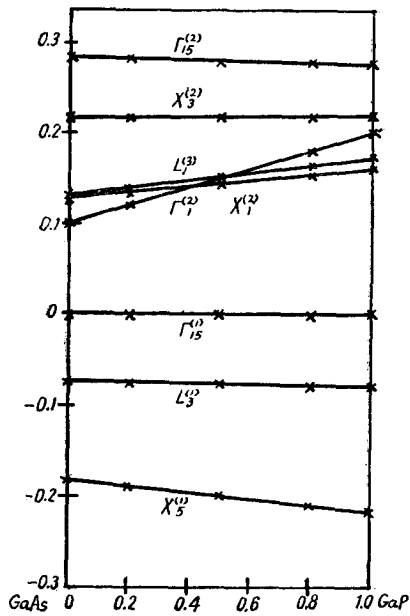


图6 Ga[As_{1-x}P_x] 中几个主要能带极值的变化情况

由于 GaAs 和 GaP 的晶格常数很接近，赝势参数变化不大，因此能带结构随 GaP 含量的变化也不大。但个别特别敏感的能带极值却变化很大，甚至当由 GaAs 过渡到 GaP 时变换次序(例如 $\Gamma_1^{(2)}$ 和 $X_1^{(2)}$ 互换位置)。在图 6 中画出了几个主要能带极值随 GaP 成分变

化的情况。实验证明, GaAs 的导带极小值是在 $[0,0,0]$ 方向的 $\Gamma_1^{(2)}$, GaP 的导带极小值是在 $[1,0,0]$ 方向的 $X_1^{(2)}$, 当 GaP 含量达到某一比例时, 二个导带极小值将相等^[2,3,13]。为了说明这种有趣的情况, 我们特别把二个导带极小值随 GaP 含量变化的情况示于图 7。由图可见, 当 GaP 含量达 41% 时, 二个导带极小值相等, 这刚好介于 Spitzer^[2] 和 Fenner^[3] 的实验值之间(前者为 38%, 后者为 44%)。这时由于满足光激光器 p - n 结所要求的条件, 所以可望在光激光器中得到应用, 本文的能带为这种运用提供了参考。

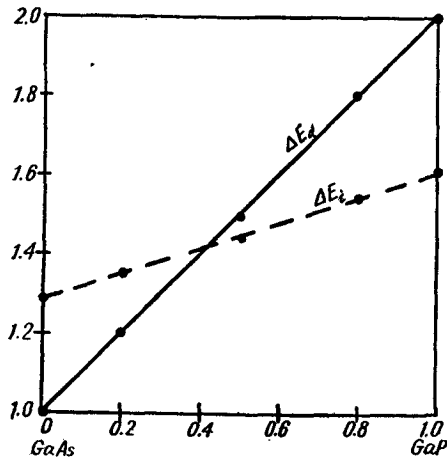


图 7 Ga[As_{1-x}P_x] 中直接能隙 ΔE_d 和间接能隙 ΔE_i 的变化情况。当 GaP 含量为 41% 时, 二者相等

[1,0,0] 方向的压力系数是负的, 这说明合金效应虽然相似于压力效应, 但不完全等价于压力效应。

四、讨 论

由计算结果来看, 赝势微扰法还是比较成功的。只要建立起平面波对称化组合和矩阵元, 计算也比较简单, 利用手摇计算机就能进行。若把赝势微扰法与 Phillips 的赝势法^[4]比较, 赝势微扰法也有一定的优点, 一方面它考虑了二级微扰修正, 另一方面它至多只要解三阶或四阶久期方程就行了; 若用赝势法, 在 X 点和 L 点有时需要解六阶甚至八阶的久期方程, 用手摇计算机就很难进行计算。不过从电子计算机程序设计角度来看, 还是赝势法比较直接。赝势法或赝势微扰法之所以能获得成功, 是因为一方面它们允许 $V(\mathbf{k})$ 可以改变, 从而包含了在 OPW 法中蔓延很广、变化缓慢的较高的晶体势富氏系数对能量的贡献; 另一方面是因为它们在实际计算中引入的近似要比 OPW 法中来得少, 并且取消了麻烦的正交项。但是, 从微观物理图象来说, 它是不清晰的, 只能是一种半经验的方法, 并且赝势的选择亦不是唯一的, 可以有好几套不同的赝势得到几乎相同的能带。尽管如此, 它还可起着在实验和理论之间的桥梁作用。这对原子结构复杂、缺乏原子波函数、计算量庞大的晶体来说, 有着一定的优点, 可以提供有一定参考价值的数据。

关于 GaAs, GaP 和 Ga[As_{1-x}P_x] 合金完整的 OPW 法计算工作, 我们正在进行之中。

在工作中得到谢希德教授的热忱指教, 与陆奋和陆懋宏同志作了有益的讨论, 作者在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Bassani, F. and Celli, V., *J. Phys. and Chem. Solids*, **20** (1961), 64.
- [2] Spitzer, W. G. and Mead, C. A., *Phys. Rev.*, **133** (1964), A872.

- [3] Fenner, G. E., *Phys. Rev.*, **134** (1964), A1113.
- [4] Phillips, J. C., *Phys. Rev.*, **112** (1958), 685.
- [5] Bassani, F. and Yoshimine, M., *Phys. Rev.*, **130** (1963), 20.
- [6] Sturge, M. D., *Phys. Rev.*, **127** (1962), 768.
- [7] Phillips, J. C., *Phys. Rev.*, **133** (1964), A452.
- [8] Zallen, R. and Paul, W., *Phys. Rev.*, **134** (1964), A1628.
- [9] Parmenter, R. H., *Phys. Rev.*, **100** (1955), 573.
- [10] Schlosser, H., *J. Phys. and Chem. Solids*, **23** (1962), 963.
- [11] Paul, W., *J. Appl. Phys.*, **32** (1961), 2082.
- [12] Kleinman, L. and Phillips, J. C., *Phys. Rev.*, **118** (1960), 1153.
- [13] Allen, J. W. and Hodby, J. W., *Proc. Phys. Soc.*, **82** (1963), 315.
- [14] 张幼文、郁启华、陆懋宏,“金刚石结构和闪锌矿结构平面波对称化组合”(尚未发表).
- [15] Ehrenreich, H., *J. Appl. Phys.*, **32** (1961), 2155.

THE CALCULATION OF THE ENERGY-BAND STRUCTURE OF SOME SEMICONDUCTORS WITH THE PSEUDOPOTENTIAL PERTURBATION METHOD

(APPLICATION TO GaAs, GaP AND Ga[As_{1-x}P_x]ALLOY)

CHANG YU-WON YU QI-HUA

ABSTRACT

The energy-band structures of the GaAs, GaP, and Ga [As_{1-x} P_x] alloys have been calculated on the “empty lattice” assumption by taking the pseudopotential as perturbations.

The pseudopotential parameters are chosen so as to make the calculated direct and indirect energy gap agree with that given by the experiments. The results thus obtained are in good agreement with experimental data at room temperature. Assuming that the lattice constant and pseudopotential parameters vary linearly from GaAs to GaP, we have calculated the energy band of the Ga[As_{1-x}P_x] alloys for $x=0.2, 0.5, \text{ and } 0.8$. The direct and indirect energy gap is equal at $x=0.41$ which is in reasonable agreement with the results of Spitzer^[2] and Fenner^[3].