

使用等价轨道法计算 AB 型晶体的 倍频系数

陈 创 天 沈 荷 生

(中国科学院福建物质结构研究所) (中国科学技术大学)

1981 年 1 月 27 日收到

提 要

在忽略电子-声子相互作用的基础上,本文探讨了从能带波函数出发计算 AB 型晶体倍频系数的可能性.采用计算 AB 型晶体能带的近似方法——等价轨道法,计算了 $k=0$ 点的倍频系数,然后通过带宽的修正,使 $k=0$ 点的倍频系数近似地表示为不同 k 点倍频系数的平均,这一平均值乘以第一布里渊区内 k 点的总数就是晶体的宏观倍频系数.计算了十七种闪锌矿型和纤维锌矿型晶体的倍频系数,计算值和实验值的吻合相当满意.从中得出几点有用的结论:

(1) 倍频系数的双能级跃迁模型对闪锌矿型结构是适用的;但对纤维锌矿型结构并不适用.

(2) 纤维锌矿型晶体的 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 系数可表示成两项之和: 单重态 (Γ_1, Γ_3) 的贡献和双重态 (Γ_2, Γ_4) 的贡献.其中单重态对倍频系数贡献正值,双重态贡献负值.

(3) 使用 Pauling 的离子性标度 f_i 来表征 A—B 键的离子性是适宜的.

一、引 言

在非线性光学领域内,曾发现了一大批具有倍频效应的 AB 型晶体,它们分属为两大类: 闪锌矿结构和纤维锌矿结构.在这两类晶体中,人们发现有些晶体具有特别的性质,例如 ZnO, AlN, BeO 这三种晶体虽同属纤维锌矿结构,但具有相当不同的倍频效应: ZnO 晶体的两个倍频系数 $\chi_{333}^{(2\omega)}$, $\chi_{311}^{(2\omega)}$ 的符号相反,绝对值相差三倍^[1]; AlN 晶体的两个倍频系数 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 和 $\chi_{311}^{(2\omega)}$ 相差达 20 倍^[2];而 BeO 晶体的这两个倍频系数的符号相同,但它们的绝对值比 ZnO 的倍频系数小一个数量级以上^[3,4]. 如何解释同一结构类型的晶体具有如此不同的特性,已经引起了许多科学工作者的广泛兴趣. Kleinman^[5] 首先使用简单的双能级模型计算闪锌矿晶体的倍频系数,但这一模型并不能解释纤维锌矿型晶体的各向异性问题. Levine^[6] 引入局域化键电荷的概念,认为 BeO 之所以具有反常小的 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 值,主要是由于 $\Delta_{33}^{(c)}$ 与 $\Delta_{33}^{(s)}$ 两项对倍频系数的贡献是反号的缘故,但他的工作仍无法解释倍频系数各向异性的问题. 近来, Takehiko, Hidaka^[7,8] 等从简单的双能级模型出发,通过引入“键离子性的各向异性”,初步解释了纤维锌矿晶体倍频系数各向异性这一特点.但是他们计算所得到的绝对值比实验值小一个数量级,而且“键的离子性差异”是一个模糊的概念,很难加以判断. 所以总的说来上述工作大都属于经验性的,没有真正地从反映固体

电子运动的能带结构出发来解释晶体倍频效应的各种特征. 本文作者曾提出^[9]: 从固体的电子局域化轨道出发, 按基团理论的方法, 可以计算出晶体的倍频系数. 但是, 对于 AB 型晶体, 不存在孤立的基团, 因此就不能简单地认为他们的宏观倍频系数是基团微观倍频系数的几何叠加, 而必须从他们的能带波函数出发, 通过合理的简化, 推导出倍频系数的计算公式. 我们将可以看到, 使用这一计算方法能够比参数法解释更多的实验现象, 并能对这些现象作出合理的解释.

二、理论计算

按照空间群的表示理论^[10], 根据投影算符的方法, 在布里渊区内, 各对称点的不可约表示的对称基矢可写为

$$|\psi_i(\mathbf{k})\Gamma_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n} \sum_{\mathbf{b}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_n+\mathbf{b})} \sum_{\alpha} D_{ij}^{(\Gamma)}(\alpha) \cdot \{\alpha|\mathbf{R}_n+\mathbf{b}\} \cdot \phi_i(\mathbf{r}-0), \quad (1)$$

式中 $D_{ij}^{(\Gamma)}(\alpha)$ 为点群的不可约表示矩阵元, $\mathbf{R}_n$ 为初始平移矢量, $\mathbf{b}$ 为非初始平移矢量 (当晶体所属空间群是简单空间群时, $\mathbf{b} = 0$), $1/\sqrt{N}$ 为归一化系数, ϕ_i 为某一起始原子的原子轨道 (可以是 $s, p, d \cdots$ 等原子轨道, 也可以是 $sp^2, sp^3, d^2sp^3 \cdots$ 等杂化原子轨道).

由于非线性光学效应基本上只涉及到电子与光波的相互作用, 不考虑电子-声子的相互作用, 因此在整个过程中, 波矢 $\mathbf{k}$ 是守恒的. 所以我们测得的宏观的倍频系数可表示为

$$\chi_{ijk}^{(2\omega)} = \int \chi_{ijk}^{(2\omega)}(\mathbf{k}) d\mathbf{k}. \quad (2)$$

假如我们已经求得了各个 $\mathbf{k}$ 点的能级和波函数, 原则上就可以按照文献 [11] 所给出的倍频系数的计算式逐点地计算 $\chi_{ijk}^{(2\omega)}(\mathbf{k})$, 然后进行累加, 得到宏观的倍频系数. 显然, 进行这样的计算是非常繁冗的. 为使计算工作得到简化, 但仍保持计算式 (2) 中的主要特点, 我们引入如下两个假定:

(1) 按晶格对称性的要求, 晶体的倍频系数在晶格对称操作下应保持不变. 在 $\mathbf{k}$ 空间中, 一般说来只有在 $\mathbf{k} = 0$ 点具有晶格的完整的点群对称性. 其余各点的对称性都低于整个晶格的点群对称. 因此我们提出, 虽然能带波函数随 $\mathbf{k}$ 值的不同具有不同的函数形式和不同的能级, 但是由于宏观倍频系数是一种平均效应, 作为一种初步的近似, 可只计算 $\mathbf{k} = 0$ 点的倍频系数, 然后乘以布里渊区内 $\mathbf{k}$ 点的数目. 即

$$\chi_{ijk}^{(2\omega)} = \int \chi_{ijk}^{(2\omega)}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = N \cdot \chi_{ijk}^{(2\omega)}(\mathbf{k} = 0), \quad (3)$$

式中 N 是布里渊区域内 $\mathbf{k}$ 点的数目, 也就是单位体积内对称无胞的数目.

(2) 为了表征出宏观倍频系数是各个 $\mathbf{k}$ 点倍频系数的平均结果, 在计算 $\chi_{ijk}^{(2\omega)}(\mathbf{k} = 0)$ 时, 我们对 $\mathbf{k} = 0$ 点的能级作了带宽修正, 也就是取相应各个能带的中点的值代替 $\mathbf{k} = 0$ 点各个能级的值.

1. $\mathbf{k} = 0$ 点的波函数及其能级的计算

对于四配位的闪锌矿型和纤维锌矿型结构的 AB 型晶体, 可以采用 Levin^[12] 提出的等价轨道法来计算能带的波函数及其能级. 按照等价轨道法, 这类晶体的每个原子均取

sp^3 杂化轨道,也就是讲 A 原子和 B 原子的轨函可分别表示为

$$\begin{aligned}\phi_i(A) &= \alpha_i |ns(A)\rangle + \beta_i [l_i |nP_x(A)\rangle + m_i |nP_y(A)\rangle + n_i |nP_z(A)\rangle], \\ \phi_i(B) &= \alpha'_i |n's(B)\rangle + \beta'_i [l'_i |n'P_x(B)\rangle + m'_i |n'P_y(B)\rangle + n'_i |n'P_z(B)\rangle].\end{aligned}\quad (4)$$

这类晶体的导带是由 A—B 键的反键轨道所构成;而价带由 A—B 键的成键轨道而构成. 按通常的方法, A—B 原子间的成键和反键轨道可分别表示为

$$\phi_i = a_i \phi_i(A) + b_i \phi_i(B); \quad \phi_i^* = b_i \phi_i(A) - a_i \phi_i(B) \quad (i = 1-4). \quad (5)$$

因而,相对于某个原子位矢 (R_n), 点群的不可约表示的对称基矢可分别写为

$$\begin{aligned}|\phi(r - R_n)_{a_1}\rangle &= \frac{1}{2} [\phi_1(r - R_n) + \phi_2(r - R_n) + \phi_3(r - R_n) + \phi_4(r - R_n)], \\ |\phi(r - R_n)_{t_1^1}\rangle &= \frac{1}{2} [\phi_1(r - R_n) - \phi_2(r - R_n) + \phi_3(r - R_n) - \phi_4(r - R_n)], \\ |\phi(r - R_n)_{t_2^2}\rangle &= \frac{1}{2} [\phi_1(r - R_n) - \phi_2(r - R_n) - \phi_3(r - R_n) + \phi_4(r - R_n)], \\ |\phi(r - R_n)_{t_3^3}\rangle &= \frac{1}{2} [\phi_1(r - R_n) + \phi_2(r - R_n) - \phi_3(r - R_n) - \phi_4(r - R_n)]\end{aligned}\quad (6)$$

和

$$\begin{aligned}|\phi^*(r - R_n)_{a_1}\rangle &= \frac{1}{2} [\phi_1^*(r - R_n) + \phi_2^*(r - R_n) + \phi_3^*(r - R_n) \\ &\quad + \phi_4^*(r - R_n)], \\ |\phi^*(r - R_n)_{t_1^1}\rangle &= \frac{1}{2} [\phi_1^*(r - R_n) - \phi_2^*(r - R_n) + \phi_3^*(r - R_n) \\ &\quad - \phi_4^*(r - R_n)], \\ |\phi^*(r - R_n)_{t_2^2}\rangle &= \frac{1}{2} [\phi_1^*(r - R_n) - \phi_2^*(r - R_n) - \phi_3^*(r - R_n) \\ &\quad + \phi_4^*(r - R_n)], \\ |\phi^*(r - R_n)_{t_3^3}\rangle &= \frac{1}{2} [\phi_1^*(r - R_n) + \phi_2^*(r - R_n) - \phi_3^*(r - R_n) \\ &\quad - \phi_4^*(r - R_n)].\end{aligned}\quad (7)$$

这样,由(1)式可以写出 $k=0$ 点的不可约表示的对称基矢:

1) 价带的对称基矢

$$\begin{aligned}|\Gamma_1^v\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_n} |\phi(r - R_n)_{a_1}\rangle, \\ |\Gamma_{15j}^v\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_n} |\phi(r - R_n)_{t_j^j}\rangle \quad (j = 1, 2, 3);\end{aligned}\quad (8)$$

2) 导带的对称基矢

$$\begin{aligned}|\Gamma_1^c\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_n} |\phi^*(r - R_n)_{a_1}\rangle, \\ |\Gamma_{15j}^c\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_n} |\phi^*(r - R_n)_{t_j^j}\rangle \quad (j = 1, 2, 3)\end{aligned}\quad (9)$$

(8), (9) 两式就是我们计算闪锌矿型晶体倍频系数所需的能带波函数.

使用类似方法, 同样可得到在 $k=0$ 处的纤维锌矿结构的不可约表示的对称基矢. 采用 EHMO 近似分别计算 AlN, BeO, ZnO 等纤维锌矿晶体的波函数及能级. 图 1 示出了 AlN 的计算结果. 计算的吸收边为 6.25V, 其实验值为 6.2V^[2], 这说明所使用的共振积分 β 参量是合理的.

2. 倍频系数的计算

使用上述 $k=0$ 点的波函数及其能级, 我们可以按照文献 [11] 中给出的计算倍频系数的通式计算出 $\chi_{ijk}^{(2\omega)}(k=0)$, 然后按 (3) 式计算 AB 型晶体的倍频系数.

1) 闪锌矿型晶体的倍频系数

闪锌矿型晶体只有一个独立的不为零的倍频系数 $\chi_{123}^{(2\omega)}$. 在 $k=0$ 点, 点群对称为 T_d , 所以 x, y, z 三个方向是完全等价的. 按对称性的要求, 跃迁矩阵元之间有如下的关系:

$$\begin{aligned} \langle \Gamma_{15}2 | x | \Gamma_{15}3 \rangle &= \langle \Gamma_{15}1 | y | \Gamma_{15}3 \rangle = \langle \Gamma_{15}1 | z | \Gamma_{15}2 \rangle, \\ \langle \Gamma_1 | x | \Gamma_{15}1 \rangle &= \langle \Gamma_1 | y | \Gamma_{15}2 \rangle = \langle \Gamma_1 | z | \Gamma_{15}3 \rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

因此, 闪锌矿型晶体的倍频系数 $\chi_{123}^{(2\omega)}$ 可以分为

$$\begin{aligned} \chi_{123}^{(2\omega)} &= A \cdot N \cdot f^{(2\omega)} \cdot \{ 3(\langle \Gamma_{15}1 | x | \Gamma_1^c \rangle)^2 [\langle \Gamma_{15}2 | x | \Gamma_{15}3 \rangle \\ &\quad - \langle \Gamma_{15}2 | x | \Gamma_{15}3 \rangle] L^{(123)}(\Gamma_{15}^v \rightarrow \Gamma_1^c) + (\langle \Gamma_{15}2 | x | \Gamma_{15}3 \rangle)^2 [\langle \Gamma_{15}2 | x | \Gamma_{15}3 \rangle \\ &\quad - \langle \Gamma_{15}2 | x | \Gamma_{15}3 \rangle] L^{(123)}(\Gamma_{15}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c) \}. \end{aligned} \quad (11)$$

在只考虑最近邻原子的相互作用的情况下, 上述跃迁矩阵元都可以加以简化, (11) 式最后可具体写为

$$\begin{aligned} \chi_{123}^{(2\omega)} &= A \cdot N \cdot f^{(2\omega)} \cdot (ab)^2 (a^2 - b^2) \\ &\quad \times \{ R_{AB}^3 + 3[\sqrt{3}(\lambda_A + \lambda_B) - R_{AB}]^2 R_{AB} \} L^{(123)}(\omega(E_g)). \end{aligned} \quad (12)$$

同样, 我们可以写出具有 D_{2d} 点群对称的 AB 型晶体的倍频系数的公式

$$\begin{aligned} \chi_{123}^{(2\omega)}(D_{2d}) &= A' \cdot N \cdot f^{(2\omega)} \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} \cdot \cos \frac{\theta}{2} \cdot (ab)^2 (a^2 - b^2) \\ &\quad \times \{ R_{AB}^3 + 3[\sqrt{3}(\lambda_A + \lambda_B) - R_{AB}]^2 R_{AB} \} L^{(123)}(\omega(E_g)). \end{aligned} \quad (13)$$

在 (12) 式和 (13) 式的推导过程中, 忽略了 $L^{(123)}(\Gamma_{15}^v \rightarrow \Gamma_{15}^c)$ 和 $L^{(123)}(\Gamma_{15}^v \rightarrow \Gamma_1^c)$ 之间的差别, 并且用 Phillips 所定义的有效带隙 E_g 来代替 Γ_{15}^v 和 Γ_{15}^c 之间的能量差. 式中的 R_{AB} 是 A—B 原子间的键长; N 是单位体积内 A 原子的数目; θ 角由图 2 定义; $f^{(2\omega)}$ 是有效场转换系数^[9]. 对于其它的参数说明如下:

(1) λ_A, λ_B 代表 A, B 原子的单中心跃迁矩阵元: $\lambda_A = \langle ns(A) | x | np_x(A) \rangle$. 若我们使用 Slater 型的原子轨道函数形式, 并有 Slater 轨道指数 $\xi_{ns} = \xi_{np}$, 则 λ_A 可以简单地

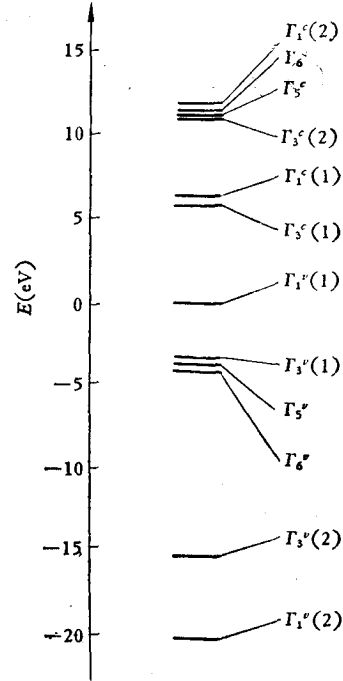


图 1 AlN 晶体的计算能级 ($k=0$)

表示为 (λ_B 具有相同的形式)

$$\lambda_A = \frac{2n+1}{2\sqrt{3}\xi_{ns}(A)}. \quad (14)$$

(2) a_i, b_i 是由 (5) 式所定义的键轨道参数. 在闪锌矿结构中, $a_i = a, b_i = b$. 显然, 若定义 $f = a^2 - b^2$ (由归一化条件: $a^2 + b^2 = 1$), 则 f 就标志了 A-B 键的离子性. 原则上说, a_i, b_i 应由解本征方程求得. 在这里为了计算简便, 我们引用了 Pauling^[13] 定义的离子性标度 f_i , 由以下两式求出 a, b :

$$a = \sqrt{\frac{1+f_i}{2}}, \quad b = \sqrt{1-a^2}. \quad (15)$$

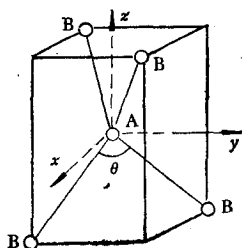


图 2 闪锌矿晶体的配位结构

计算的结果表明(见表 1), 应用 Pauling 的离子性标度 f_i 来表征本文中 A-B 键的离子性是适宜的. 这一点和 Takehiko Hidaka^[14] 的结论是一致的.

(3) $L^{(123)}(\omega(E_g))$ 代表能量因子, 其表达式为

$$L^{(123)}(\omega(E_g)) = \frac{2}{(\omega(E_g) - 2\omega)(\omega(E_g) - \omega)} + \frac{2}{(\omega(E_g) + 2\omega)(\omega(E_g) + \omega)} + \frac{2}{(\omega(E_g) + \omega)(\omega(E_g) - \omega)}. \quad (16)$$

(12), (13), (16) 式中 E_g 表示闪锌矿晶体的有效带隙, $\omega(E_g)$ 是相应的跃迁频率. 按 Phillips 所给出的 A-B 型晶体中有效带隙的计算公式^[15], 我们有

$$E_g = \sqrt{E_h^2 + C^2} = \frac{E_h}{\sqrt{1-f_p}}, \quad (17)$$

式中 $f_p = C^2/E_h$ 是由 Phillips 定义的另一种离子性标度. E_h 是纯共价键的 A-A 型晶体的带隙. ω 是基波的频率.

2) 纤维锌矿型晶体的倍频系数

按照同样的方法, 可以得到纤维锌矿型晶体的两个不为零的倍频系数 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 和 $\chi_{311}^{(2\omega)}$.

$$\begin{aligned} \chi_{333}^{(2\omega)} = & A \cdot N \cdot f^{(2\omega)} \cdot \{ \langle \Gamma_1^v(1) | z | \Gamma_1^c(1) \rangle \}^2 [\langle \Gamma_1^v(1) | z | \Gamma_1^v(1) \rangle - \langle \Gamma_1^c(1) | z | \Gamma_1^c(1) \rangle] \\ & \times L^{(333)}(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1)) \\ & + \langle \Gamma_1^v(1) | z | \Gamma_1^c(2) \rangle \}^2 [\langle \Gamma_1^v(1) | z | \Gamma_1^v(1) \rangle \\ & - \langle \Gamma_1^c(2) | z | \Gamma_1^c(2) \rangle] L^{(333)}(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(2)) \\ & + \langle \Gamma_3^v(1) | z | \Gamma_3^c(1) \rangle \}^2 [\langle \Gamma_3^v(1) | z | \Gamma_3^v(1) \rangle - \langle \Gamma_3^c(1) | z | \Gamma_3^c(1) \rangle] \\ & \times L^{(333)}(\Gamma_3^v(1) \rightarrow \Gamma_3^c(1)) \\ & + \langle \Gamma_3^v(1) | z | \Gamma_3^c(2) \rangle \}^2 [\langle \Gamma_3^v(1) | z | \Gamma_3^v(1) \rangle - \langle \Gamma_3^c(2) | z | \Gamma_3^c(2) \rangle] \\ & \times L^{(333)}(\Gamma_3^v(1) \rightarrow \Gamma_3^c(2)) \\ & + 2 \langle \Gamma_5^v(1) | z | \Gamma_5^c(1) \rangle \}^2 [\langle \Gamma_5^v(1) | z | \Gamma_5^v(1) \rangle - \langle \Gamma_5^c(1) | z | \Gamma_5^c(1) \rangle] L^{(333)}(\Gamma_5^v \rightarrow \Gamma_5^c) \\ & + 2 \langle \Gamma_6^v(1) | z | \Gamma_6^c(1) \rangle \}^2 [\langle \Gamma_6^v(1) | z | \Gamma_6^v(1) \rangle - \langle \Gamma_6^c(1) | z | \Gamma_6^c(1) \rangle] L^{(333)}(\Gamma_6^v \rightarrow \Gamma_6^c) \\ & + 2 \langle \Gamma_1^v(1) | z | \Gamma_1^c(1) \rangle \langle \Gamma_1^v(1) | z | \Gamma_1^c(2) \rangle \langle \Gamma_1^c(1) | z | \Gamma_1^c(2) \rangle \\ & \times L^{(333)}(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1), \Gamma_1^c(2)) \end{aligned}$$

$$+ 2\langle \Gamma_3^v(1) | z | \Gamma_3^c(1) \rangle \langle \Gamma_3^v(1) | z | \Gamma_3^c(2) \rangle \langle \Gamma_3^c(1) | z | \Gamma_3^c(2) \rangle \\ \times L^{(333)}(\Gamma_3^v(1) \rightarrow \Gamma_3^c(1), \Gamma_3^c(2)). \quad (18)$$

因为价带的 $|\Gamma_1^v(2)\rangle$ 和 $|\Gamma_3^v(2)\rangle$ 两个能级离导带很远, 它们对倍频系数的贡献很小, 所以在 (18) 式中没有给予考虑. 可以清楚地看出, 在 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 的表达式中, 前面的六项是双能级跃迁的贡献, 最后的二项是三能级跃迁的贡献. 还可以看出, 由于对称性的限制, 在只考虑到电偶极跃迁的情况下, 单重态 (Γ_1, Γ_3) 之间的跃迁和双重态 (Γ_5, Γ_6) 之间的跃迁是绝然分开的. 单重态跃迁中既有双能级跃迁的贡献, 又有三能级跃迁的贡献; 而双重态跃迁中只有双能级跃迁的贡献. 这一点和闪锌矿型晶体不一样. 在闪锌矿型晶体中, 单重态 (Γ_1) 和三重态 (Γ_{15}) 之间可以相互跃迁. 在这种混合型的跃迁中, 不但具有双能级跃迁的贡献, 也包含有三能级跃迁的贡献. 这一点在后面还要加以讨论.

(18) 式中, $L^{(333)}(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1))$, $L^{(333)}(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1), \Gamma_1^c(2))$ 等是频率因子, 它们的具体表达式为

$$L^{(333)}(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1)) \\ = \frac{2}{(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1)) - 2\omega)(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1)) - \omega)} \\ + \frac{2}{(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1)) + 2\omega)(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1)) + \omega)} \\ + \frac{2}{(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1)) - \omega)(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1)) + \omega)}, \quad (19)$$

$$L^{(333)}(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1), \Gamma_1^c(2)) \\ = \frac{1}{(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1)) - 2\omega)(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(2)) - \omega)} \\ + \frac{1}{(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(2)) - 2\omega)(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1)) - \omega)} \\ + \frac{1}{(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1)) + 2\omega)(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(2)) + \omega)} \\ + \frac{1}{(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(2)) + 2\omega)(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1)) + \omega)} \\ + \frac{1}{(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1)) - \omega)(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(2)) + \omega)} \\ + \frac{1}{(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(2)) - \omega)(\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1)) + \omega)}. \quad (20)$$

(19) 式是双能级跃迁的频率因子, (20) 式是三能级跃迁的频率因子. 式中的 $\omega(\Gamma_1^v(1) \rightarrow \Gamma_1^c(1)) = [E(\Gamma_1^c(1)) - E(\Gamma_1^v(1))]/\hbar$, 根据假定 2), $E(\Gamma_1^c(1))$, $E(\Gamma_1^v(1)) \dots$ 等值用能带的平均值代入. 其它的参量和闪锌矿的相同. 纤维锌矿型晶体的另一个倍频系数 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 也有和 (18) 式相类似的形式. 但它的表达式更为复杂, 这里就不具体写出.

用 (18) 式计算纤维锌矿型晶体的倍频系数比较繁冗. 为了能进一步简化, 和闪锌矿型晶体的情况一样, 我们只考虑最近原子间的相互作用, 并且忽略价带(导带)中不同对

称性能级的能量差,用有效带隙 E_g 来代替价带和导带之间的带隙. 这样,纤维锌矿晶体的 Γ_1 型能带波函数 $|\Gamma_1(1)\rangle$ 和 $|\Gamma_1(2)\rangle$ 就成为

$$|\Gamma_1(1)\rangle = |\Psi_0(\mathbf{R}_n)\Gamma_1\rangle, \quad |\Gamma_1(2)\rangle = |\Psi_i(\mathbf{R}_n)\Gamma_1\rangle.$$

Γ_3 型的能带波函数也有相应的改变. (18) 式就可以简化为

$$\begin{aligned} \chi_{333}^{(2\omega)} = & A \cdot N \cdot f^{(2\omega)} \cdot (ab)^2(b^2 - a^2)\{2[-R_{AB} + 2\alpha\beta(\lambda_A + \lambda_B)]^3 \\ & + 2[-R_{AB} + 6\alpha\beta(\lambda_A + \lambda_B)]^3 \cos^3 \theta + 12\alpha^2\beta^2(1 + \cos \theta)^3(-R_{AB})(\lambda_A^2 + \lambda_B^2) \\ & + 4(-R_{AB})^3 \cos^3 \theta\} L^{(333)}(\omega(E_g)). \end{aligned} \quad (21)$$

$\chi_{311}^{(2\omega)}$ 的表达式也可以简单地写成

$$\begin{aligned} \chi_{311}^{(2\omega)} = & A \cdot N \cdot f^{(2\omega)} \cdot (ab)^2(b^2 - a^2)\{2[-R_{AB} + 3\alpha\beta(\lambda_A + \lambda_B)] \\ & \times [-R_{AB} + 4\alpha\beta(\lambda_A + \lambda_B)]^2 - 6[3(-R_{AB}) + 11\alpha\beta(\lambda_A + \lambda_B)] \\ & \times (\alpha\beta)^2(\lambda_A^2 + \lambda_B^2)\} \sin^2 \theta \cos \theta \cdot L^{(333)}(\omega(E_g)), \end{aligned} \quad (22)$$

(21), (22) 两式中 α, β 是杂化轨道系数, θ 是键角. 其它的参数如前所述.

三、结果与讨论

1. 闪锌矿型晶体的计算结果

我们用(12)式计算了 11 种闪锌矿型晶体的倍频系数. 表 1 列出了它们的计算结果并和实验值加以比较. 考虑到倍频系数的测试误差较大(一般都有百分之几十), 我们的理论计算值是相当满意的. 这 11 种晶体的实验测试的基波波长除了 CdTe 是 $10.6\mu\text{m}$ 外, 其余的都是 $1.06\mu\text{m}$.

表 1 闪锌矿型晶体的倍频系数 (单位: 10^{-9} esu)

	Gap	GaAs	β -ZnS	ZnSe	ZnTe	CuCl	CuBr	CuI	AlSb	InP	CdTe
$\chi_{111}^{(2\omega)}$ 计算值	214	386	71.6	71.5	256	30.0	40.6	83.7	156	395	74.9
$\chi_{111}^{(2\omega)}$ 实验值	204 ± 34	334 ± 23	73.0	75.7	226 ± 23	21.7 ± 0.8	36.5 ± 16.5	72.1 ± 32.5	117 ± 86	399	39.9 ± 16.5

计算结果表明,在一般情况下, $\sqrt{3}(\lambda_A + \lambda_B) - R_{AB}$ 要比 R_{AB} 小很多,因而在(12)式中起主要贡献的是第一项,这第一项是(11)式中 $\Gamma_{15}^s \rightarrow \Gamma_{15}^s$ 的双能级跃迁的贡献,而(11)式的三能级跃迁的贡献包含在(11)式第二项中. 由于(12)式的第二项比第一项小很多,所以忽略三能级贡献对最后的计算结果不会有很大的影响,这也正是 Kleinman 等人用简单的双能级模型处理闪锌矿型晶体能获得成功的原因.

2. 纤维锌矿型晶体的计算结果

我们用简化公式(21)和(22)计算了 6 种纤维锌矿晶体的倍频系数 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 和 $\chi_{311}^{(2\omega)}$. 这六种晶体中 ZnS, CdS, CdSe 属于正规结构的纤维锌矿型晶体,它们的配位结构和闪锌矿型晶体一样,是正四面体配位. 对这种正规结构的纤维锌矿晶体,已有的理论和实验测定表明了 $\chi_{333}^{(2\omega)}/\chi_{311}^{(2\omega)}$ 这一比值应是 -2. AlN, BeO, ZnO 这三种晶体属于非正规结构的纤维锌矿型晶体,它们在 o 方向和 i 方向的键长和键角不相同,发生了偏离正四面体的几何畸

变. 实验测定表明, 这种畸变越大, 则 $\chi_{333}^{(2\omega)}/\chi_{311}^{(2\omega)}$ 偏离 -2 也越大. 这六种晶体的倍频系数的计算值和实验值列在表 2 中.

表 2 纤维锌矿晶体的倍频系数(一) (单位: 10^{-9} esu)

	ZnS		CdS		CdSe		BeO		ZnO		AlN	
	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值
$\chi_{333}^{(2\omega)}$	-61	-89 ± 30	-118.2	-105 ± 30	-173	-130 ± 30	-3.9	$-0.6 \pm 10\%$	-19.6	$-16.7 \pm 20\%$	-25.8	$-18.5 \pm 85\%$
$\chi_{311}^{(2\omega)}$	17.9	45 ± 15	52	63 ± 15	79.2	68 ± 15	0.44	$-0.4 \pm 10\%$	6.1	$5.0 \pm 20\%$	3.52	$0.74 \pm 55\%$

从表 2 中可以看出, 对正规结构的 CdS 等晶体, 其 $\chi_{333}^{(2\omega)}/\chi_{311}^{(2\omega)}$ 接近 -2 . 对非正规结构的 AlN 等晶体, 正四面体沿 z 轴的畸变越大, $\chi_{333}^{(2\omega)}/\chi_{311}^{(2\omega)}$ 的比值也随着增大, 这和实验事实是吻合的. 只是, 用 (21), (22) 两式计算的 BeO 晶体的倍频系数和实验值相差较大, 而且 $\chi_{311}^{(2\omega)}$ 系数的符号也不对. 我们认为这可能是由于 BeO 晶体的倍频系数具有某些特殊性质的缘故, 所以对于 BeO, 不能使用 (21), (22) 这两个简单的计算式. 为了探讨 BeO 晶体倍频系数的特殊性, 同时也为了验证 (21), (22) 两式所得的结果的可靠性, 我们使用 (18) 式, 按平均能带近似, 直接计算 AlN, ZnO, BeO 三种非正规结构的纤维锌矿型晶体的倍频系数. 其结果列于表 3.

表 3 纤维锌矿型晶体的倍频系数(二) (单位: 10^{-9} esu)

	$\chi_{333}^{(2\omega)}$		$\chi_{311}^{(2\omega)}$	
	计 算 值	实 验 值	计 算 值	实 验 值
AlN	-20.23	$-18.5 \pm 85\%$	2.87	$0.74 \pm 55\%$
BeO	-1.55	$-0.6 \pm 10\%$	-0.58	$-0.4 \pm 10\%$
ZnO	-17.7	$-16.7 \pm 20\%$	1.25	$5.0 \pm 20\%$

显然使用 (18) 式的结果, 使得 BeO 的计算值得到了很大的改进, 无论是绝对值还是符号和实验均相接近. 为什么对 BeO 的计算结果有如此大的改进呢? 我们从 (18) 式的计算过程中发现这是由 BeO 晶体本身的特点所决定的, 因此有必要作某些深入的讨论.

Levin^[6] 从经典的非简谐振子模型出发, 指出 BeO 具有反常小的 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 值主要是由于 $\Delta_{333}^{(c)}$ 与 $\Delta_{333}^{(E_A)}$ 两项对倍频系数具有相反的贡献所引起的. 但是 $\Delta_{333}^{(c)}$ 和 $\Delta_{333}^{(E_A)}$ 两项的物理意义并不太明确. 我们从能带波函数的对称性出发, 发现 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 确实可以写为两项之差, 并且可以给出很明确的物理意义. 在纤维锌矿结构中, z 轴是极轴, z 方向的电偶极跃迁算符 $\hat{z}$ 具有 a_1 对称性. 按照对称性的要求, 在 $\hat{z}$ 的作用下, 偶极跃迁只能发生在相同对称性的能级之间, 不同对称性的能级之间不能发生偶极跃迁. 由于我们只考虑到偶极跃迁, 所以倍频系数 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 是各个相同对称性能级之间偶极跃迁贡献的总和, 所以可把 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 表为

$$\chi_{333}^{(2\omega)} = A_{333} \{ \alpha_{333}(\Gamma_1) + \alpha_{333}(\Gamma_3) + \beta_{333}(\Gamma_5) + \beta_{333}(\Gamma_6) \}. \quad (23)$$

表 4 单重态能级和双重态能级对 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 的贡献

	单重态的贡献		双重态的贡献	
	$\alpha_{333}(\Gamma_1)$	$\alpha_{333}(\Gamma_3)$	$\beta_{333}(\Gamma_5)$	$\beta_{333}(\Gamma_6)$
AlN	-50.89	-11.54	10.29	11.78
BeO	-23.18	-1.44	6.24	13.20
ZnO	-77.44	-0.28	11.18	6.33

式中 $\alpha_{333}(\Gamma_1)$ 和 $\alpha_{333}(\Gamma_3)$ 分别代表对称性为 Γ_1 和 Γ_3 的单重态对倍频系数的贡献, $\beta_{333}(\Gamma_5)$ 和 $\beta_{333}(\Gamma_6)$ 分别代表对称性为 Γ_5 和 Γ_6 的双重态对倍频系数的贡献. 计算结果表明 (表 4), 单重态的贡献 ($\alpha_{333}(\Gamma_1)$ 和 $\alpha_{333}(\Gamma_3)$) 是负号, 双重态的贡献是正号. $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 的大小和符号就决定于这两类能级对倍频系数贡献的差值. 从表 4 可以清楚地看出, 对 BeO 而言, 由于这二类贡献的大小很接近, 而符号相反, 所以导致这一晶体具有反常小的 $\chi_{333}^{(2\omega)}$.

在 $\chi_{311}^{(2\omega)}$ 的计算式中, 因为在 x 方向上, 不同对称性的能级之间允许相互跃迁, 使得情况更加复杂些. 但仍可以把 $\chi_{311}^{(2\omega)}$ 近似地写为

$$\chi_{311}^{(2\omega)} = A_{311} \{ \alpha_{311}(\Gamma_1, \Gamma_6) + \alpha_{311}(\Gamma_3, \Gamma_5) + \beta_{311}(\Gamma_6, \Gamma_1) + \beta_{311}(\Gamma_5, \Gamma_3) \}. \quad (24)$$

上式中, α_{311} 是负值, β_{311} 是正值. 对 AlN 和 ZnO 两种晶体, β_{311} 的贡献超过 α_{311} 的贡献. 但对 BeO 晶体, 情况正好相反, α_{311} 的贡献稍大于 β_{311} 的贡献, 结果使 $\chi_{311}^{(2\omega)}$ 变为负值, 和 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 同号. 这和实验结果是完全一致的.

3. 我们在讨论闪锌矿型晶体的计算结果时指出, 因为三能级跃迁对闪锌矿晶体倍频系数 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 的贡献很小, 因而忽略三能级跃迁的贡献, 采用双能级模型来处理闪锌矿型晶体的倍频系数是合适的. 但是, 简单的双能级模型对纤维锌矿型晶体却不合适. Takehiko Hidaka^[7] 从双能级模型出发, 通过键离子性的差异能够解释 AlN 等晶体倍频系数的各向异性问题, 但他们的计算值比实验值小一个数量级以上. 其根本的问题就在于忽略了三能级跃迁对倍频系数的影响. 如果我们把 (18) 式中的跃迁矩阵元具体计算出来, 就可以清楚地看出这一点. AlN 的 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 可具体地表示为 (ZnO, BeO 也有类似的形式)

$$\begin{aligned} \chi_{333}^{(2\omega)}(\text{AlN}) = & A \cdot N \cdot f^{(2\omega)} \cdot (ab)^2 (b^2 - a^2) \{ -0.284 L^{(333)}(\Gamma_1''(1) \rightarrow \Gamma_1'(1)) \\ & - 1.613 L^{(333)}(\Gamma_1''(1) \rightarrow \Gamma_1'(2)) + 0.336 L^{(333)}(\Gamma_3''(1) \rightarrow \Gamma_3'(1)) \\ & - 2.187 L^{(333)}(\Gamma_3''(1) \rightarrow \Gamma_1'(2)) + 2.540 L^{(333)}(\Gamma_5'' \rightarrow \Gamma_5') \\ & + 2.540 L^{(333)}(\Gamma_6'' \rightarrow \Gamma_6') - 6.233 L^{(333)}(\Gamma_1''(1) \rightarrow \Gamma_1'(1), \Gamma_1'(2)) \\ & - 1.977 L^{(333)}(\Gamma_3''(1) \rightarrow \Gamma_3'(1), \Gamma_3'(2)) \}. \end{aligned} \quad (25)$$

(25) 式的括号中, 前面六项是双能级的贡献, 后面二项是三能级的贡献. 可以看出, 三能级的贡献在整个倍频系数 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 中占相当大的比重. 假如忽略了三能级的贡献, 那么计算结果的绝对值就会大大偏小. 这正是 Takehiko Hidaka 利用双能级模型的计算结果比实验值小一个数量级的原因. 从能带波函数来看, 在纤维锌矿晶体中, Γ_1 对称性的能级共有四个, 其中两个在价带, 两个在导带, 因而在相同对称性的四个 Γ_1 能级之间可以产生三能级跃迁并具有较高的值 (对 Γ_3 型的能级也是如此). 在闪锌矿型晶体中, Γ_1 型能级只有两个 (Γ_1' , Γ_1''), 因此三能级跃迁只能产生在不同对称性的能级之间 ($\Gamma_1'' \rightarrow \Gamma_1'$,

Γ_{15}°), 这样的三能级跃迁的贡献就很小了.

4. 倍频系数的绝对符号

Miller^[4] 从实验上确定了 BeO, ZnO 等晶体的倍频系数的绝对符号, 在测定倍频系数的绝对符号时, 必须首先确定晶格的取向. Miller 规定 P_z 的正方向为 z 轴的方向, 因此在计算 BeO, ZnO, AlN 等晶体的倍频系数时, 负离子到正离子的方向为 z 轴, 如图 3 所示. 计算的结果表明, 倍频系数计算值的符号和实验测得的符号完全一致. 特别值得指出, 实验上得到 BeO 晶体的 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 和 $\chi_{311}^{(2\omega)}$ 同号, 这一点从我们的理论计算中也得到了证实.

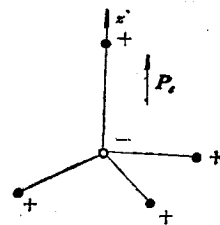


图3 纤锌矿结构的 P_z 方法

5. 由表 3 可知, $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 系数的计算值与实验值的吻合是相 当好的, 这说明用本文所给出的方法计算 AB 型晶体的倍频系数是可行的. 但是也应该指出, 本文的 $\chi_{311}^{(2\omega)}$ 系数的计算值与实验值相差比较大. 这可能是由于: 在 $\chi_{333}^{(2\omega)}$ 系数的计算式中, 由于对称性的限制, 不同对称性的能级之间不产生跃迁, 因而利用能带平均值代替 $k=0$ 点能级的数值, 并由此计算出的倍频系数能比较正确地反映出各个 k 点对倍频系数贡献的平均结果. 但是对于 $\chi_{311}^{(2\omega)}$ 系数的计算式, 由于涉及不同对称类型能级间的相互跃迁, 用平均能带修正的方法很难反映出各个 k 点对倍频系数贡献的平均效果. 所以计算值与实验值之间有较大的偏差. 为了克服这一缺点, 显然只有逐点计算出各个 k 点的倍频系数, 从而直接从 (2) 式计算出晶体的倍频系数, 目前这一工作正在进行之中.

参 考 文 献

- [1] R. C. Miller, *Appl. Phys. Lett.*, **5**(1964), 17.
- [2] Y. Fujii, S. Yeshida, *Appl. Phys. Lett.*, **31**(1977), 815.
- [3] J. Jerphagnon and H. W. Newkirk, *Appl. Phys. Lett.*, **13**(1971), 245.
- [4] R. C. Miller and W. A. Nordland, *Phys. Rev. B*, **2**(1970), 4896.
- [5] D. A. Kleinman, *Phys. Rev. B*, **2**(1970), 3139.
- [6] B. F. Levin, *Phys. Rev. B*, **7**(1973), 2600.
- [7] T. Hidaka, *J. Phys. Soc. Japan*, **43**(1977), 1884.
- [8] T. Hidaka, *J. Phys. Soc. Japan*, **46**(1979), 154.
- [9] *ibid.*, **25**(1976), 146.
- [10] G. F. Koster, *Solid State Physics* **5**(1957), 173.
- [11] *ibid.*, **30**(1981), 715.
- [12] A. A. Levin, *Solid State Quantum chemistry*, McGraw-Hill International Book Company, (1977).
- [13] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bonds* (Cornell Univ. Press. Ithaca 1960). Chap. III.
- [14] T. Hidaka, *J. Phys. Soc. Japan*, **44**(1978), 1204.
- [15] J. C. Phillips. *Rev. Mod. Phys.* **42** (1973). 317.

THE CALCULATION OF SHG COEFFICIENTS FOR CRYSTALS WITH ZINC BLENDE AND WURTZITE STRUCTURES BY USING THE EQUIVALENT ORBITAL METHOD

CHEN CHUANG-TIAN

(Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica)

SHEN HE-SHENG

(University of Science and Technology of China)

ABSTRACT

The calculation of SHG coefficients for crystals with zinc blende and wurtzite structures (AB-type crystals) has been carried out by using the equivalent orbital method. Upon neglect of the electron-phonon interactions, the possibility of adopting the energy bands functions for calculation of these coefficients has been considered. The equivalent orbital method, originally an approximate one in the calculation of the band structures of AB-type crystals, is then used to calculate SHG coefficients for those crystals at $K=0$. With some modifications of the band width, the SHG coefficients at $K=0$ can be represented approximately as the average of the SHG coefficients for various K vectors. Multiplied by the total number of K vectors in the first Brillouin zone, this gives the macroscopic SHG coefficients for these crystals.

Attempts have been made to calculate SHG coefficients for 17 species of crystals with zinc blende and wurtzite structures systematically. It is interesting to note that the values thus obtained agree satisfactorily with the experimental data. Hence the following conclusions can be drawn:

1. The one-gap model has been found to be appropriate to zinc blende structures, but it is not the case for wurtzite.

2. It is shown that the coefficients $\chi_{333}^{(2\omega)}$ for the wurtzite structure are the sum of two terms, i.e., contributions from the single state (Γ_1, Γ_3) as well as from the doublet state (Γ_3, Γ_6). The former is found to be negative, whereas the latter is positive.

3. It is appropriate to use Pauling ionicity as a measure of the ionicity of the A—B bond.