

四面体键半导体合金 LMTO 能带的相干势近似计算*

王 仁 智 黄 美 纯

(厦门大学物理系)

1987 年 12 月 7 日收到

本文提出一种无须引入可调参数的基于 LMTO 能带的相干势近似 (CPA) 计算方法. 在 LMTO 及其虚晶近似计算中, 哈密顿矩阵的矩阵元计及原子球的 d 态, 哈密顿矩阵对角化时忽略 d 带对 s, p 能带的影响, 所得能带本征态便于构成适用于 CPA 计算的 sp 杂化正交轨道且能带结构较为合理. 以 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 为例, 论证这一方法在四面体键半导体合金中的应用. 计算结果表明, 其重要能带及相应带隙的弯曲参数的 CPA 修正值是合理的.

一、引 言

三元合金 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 已成为异质结和超晶格器件研制中的重要材料, 处理这类合金能带结构的较好的方法是 CPA 计算方法^[1,2]. 用这一方法研究合金能带结构时, 必须先计算虚晶近似 (VCA) 下的能带, 为了使虚晶近似所得的能带结构与实验结果符合, 计算中通常都引用可调参数^[2,3], 由于不同作者所采用的虚晶近似的能带计算方法不同, 其 CPA 的具体计算方法也有所差异. 本文基于不必引入调整参数的 LMTO-ASA-VCA^[4] 方法, 研究其相应的 CPA 修正的计算方法, 得到了较合理的计算结果.

二、计 算 方 法

Chen 和 Sher^[3] 利用 Gaussian 型原子轨道和赝势作虚晶近似能带计算, 再以能量本征态构成正交的成键和反键轨道进行 CPA 计算 (下面简称 SVCA-CPA 方法). 本文采用 LMTO-ASA-VCA 虚晶近似, 因不同原子球之间的 MT 轨道不正交, 与 SVCA-CPA 方法一样, 需要正交化才能进行 CPA 计算. 在 SVCA-CPA 方法中, 能带计算时仅取 8 个基函数, 由 S, P 态 Gaussian 型原子轨道构成, 所得能带只有 8 个, 将 4 个价带构成 sp 杂化成键态, 4 个导带构成 sp 杂化的反键态, 方法简单, 概念明确. 在我们最近提出的 LMTO-ASA-VCA 方法中, 由于原子球计入 d 态且添加空球 (只计及 s, p 态), 久期方程 26×26 阶, 所得能带 26 个, 能带与杂化轨道的关系复杂. 为了认识杂化轨道与能带结构之间的关系, 我们对 GaAs 和 AlAs 材料, 采用 LMTO 方法, 研究并比较了

* 国家自然科学基金资助的课题.

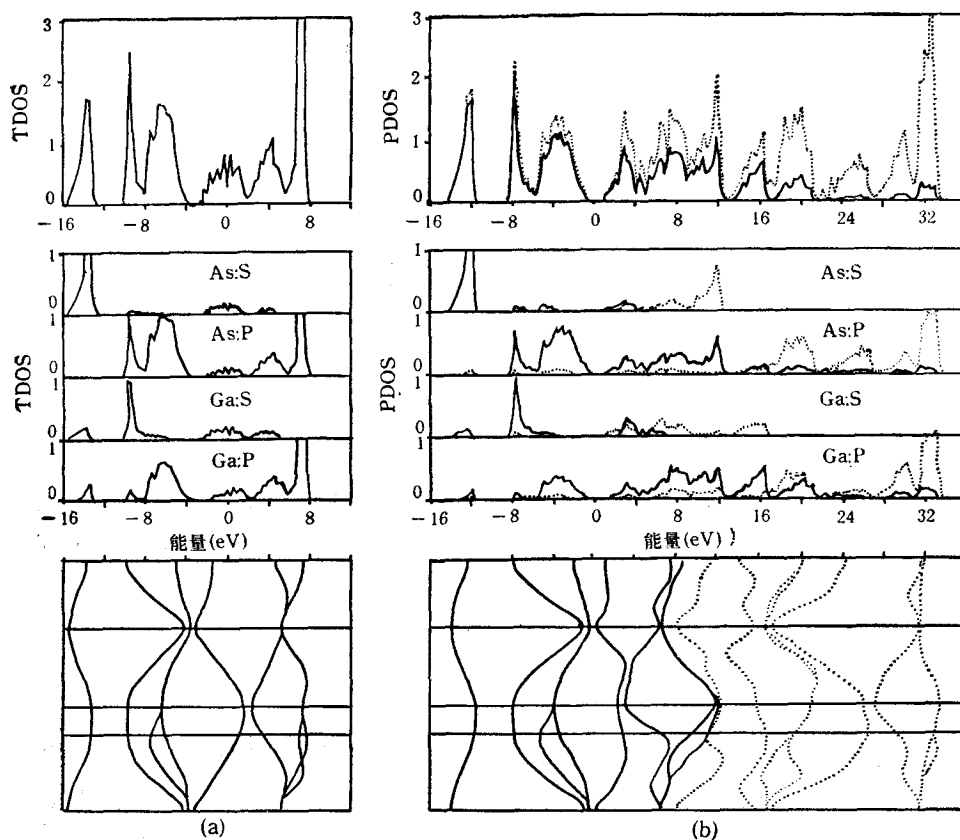
(a) 原子球取 s, p 态, 不加空球 (8×8 阶) 的结果(b) sp 方案 (16×16 阶) 的结果

图 1 GaAs 的 LMTO 能带、分波态密度 (PDOS) 和总态密度 (TDOS) 能带图中实线为 8 个最低能带; PDOS 中虚线和实线分别表示空球和原子球的分波态密度; TDOS 中虚线和实线分别表示总态密度和原子球态密度的总和

8×8 阶(不加空球, 原子球只取 s, p 态)、 16×16 阶(加空球, 原子球和空球均取 s, p 态, 简称 sp 方案)和 26×26 阶(加空球, 原子球计及 d 态, 简称 spd 方案)的能带结构和态密度。

图 1(a) 表示 8×8 阶的 LMTO 能带和态密度。所得 8 个能带中, 4 个价带本征态可构成成键态, 4 个导带可构成反键态。但由于这一结果与实际情况差别太大, 不能直接用于 CPA 计算。图 1(b) 给出 sp 方案 (16×16 阶) 的 LMTO 能带和态密度。对比图 1(a) 和 (b) 的能带可以看到, 添加空球对 4 个价带, 尤其是对 4 个最低的导带的结构影响显著。图 1(b) 的 TDOS 中, 实线表示原子球的态密度总和, 虚线表示总态密度; PDOS 中, 实线和虚线分别表示原子球和相应空球的分波态密度。如果将图 1(b) 的 16 个能带分成 1—4, 5—8, 9—12 及 13—16 四个组, 从分波态密度和能带结构的对照中可以看到, 第一组基本上是原子球之间的 sp 杂化态; 第四组基本上是空球之间的 sp 杂化态; 第二组以原子球之间的 sp 杂化为主, 但受到空球态的影响较显著; 第三组以空球之间的 sp 杂化为主, 也受到原子球相应态的较明显的影响。根据这一认识, 考虑到原胞中的 (000) 和

$\frac{a}{4}$ (111) 位置上是原子球, $\frac{a}{2}$ (111) 和 $\frac{3a}{4}$ (111) 处为空球, 因此空球与空球之间和原子球与原子球之间一样, 具有四面体的配位结构, 所以我们可能将上述 16 个能带的本征态 $|\phi_{nk}\rangle$ 先构成 Wannier 函数

$$W_n(\mathbf{l}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}} |\phi_{nk}\rangle. \quad (1)$$

然后经么正变换构成四组的 sp 杂化正交轨道, 即

$$\begin{aligned} |b_{1i}(\mathbf{l})\rangle &= \sum_{n=1}^4 c_{ni}^{(1)} |W_n(\mathbf{l})\rangle, \\ |b_{2i}(\mathbf{l})\rangle &= \sum_{n=5}^8 c_{ni}^{(2)} |W_n(\mathbf{l})\rangle, \\ |b_{3i}(\mathbf{l})\rangle &= \sum_{n=9}^{12} c_{ni}^{(3)} |W_n(\mathbf{l})\rangle, \\ |b_{4i}(\mathbf{l})\rangle &= \sum_{n=13}^{16} c_{ni}^{(4)} |W_n(\mathbf{l})\rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $\mathbf{l}$ 为原胞位矢, n 为能带指标, 这些 sp 杂化轨道与四面体键轨道^[3]类似, 简称为类键轨道, 记为 $\{|b_{\alpha i}(\mathbf{l})\rangle\}$, $\alpha (= 1, 2, 3, 4)$ 表示轨道的分组 (与能带分组对应), $i (= 1, 2, 3, 4)$ 表示每一组当中有 4 个键轨道 (四面体键). 类键轨道的能量 ε_{α} 采用文献[3]的计算方法, 即

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\alpha} &= \langle b_{\alpha i}(\mathbf{l}) | \hat{H} | b_{\alpha i}(\mathbf{l}) \rangle = \frac{1}{4N} \sum_{n \in \alpha} \sum_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) \\ &= \int E \rho(E) dE. \end{aligned} \quad (3)$$

其中 N 为原胞个数, $E_n(\mathbf{k})$ 为能带本征值, $\rho_{\alpha}(E)$ 为第 α 组的 4 个能带的总态密度.

以正交的类键轨道 $\{|b_{\alpha i}(\mathbf{l})\rangle\}$ 为基函数, 按 CPA 一般原理^[3], 有效哈密顿量写成

$$\hat{H} = \langle \hat{H} \rangle + \sum_{i\alpha} \hat{\sigma}_{i\alpha}. \quad (4)$$

其中 $\langle \hat{H} \rangle$ 为零级近似哈密顿量, 其本征值和本征矢一般取自虚晶近似的结果. 自能算符为

$$\hat{\sigma}_{i\alpha} = \sum_{i=1}^4 |b_{\alpha i}(\mathbf{l})\rangle \sigma_{\alpha} \langle b_{\alpha i}(\mathbf{l})|. \quad (5)$$

对于 A_xB_{1-x} 类型的合金, 求解 σ_{α} 的迭代方程组为

$$\sigma_{\alpha}(z) = -(\varepsilon_{\alpha}^A - \bar{\varepsilon} - \sigma_{\alpha}) f_{\alpha}(z) (\varepsilon_{\alpha}^B - \bar{\varepsilon} - \sigma_{\alpha}), \quad (6)$$

$$f_{\alpha}(z) = \frac{1}{4} \int \frac{\bar{\rho}_{\alpha}(E)}{z - \sigma_{\alpha} - E} dE. \quad (7)$$

其中 z 为能量参数; $\bar{\rho}_{\alpha}(E)$ 为第 α 组的 4 个虚晶近似能带的态密度总和; ε_{α}^A 和 ε_{α}^B 分别为 A 和 B 材料的第 α 组类键轨道的能量; $\bar{\varepsilon} = \varepsilon_{\alpha}^A \cdot x + \varepsilon_{\alpha}^B \cdot (1 - x)$, x 为合金的组分.

由能带计算得到 ε_{α}^A , ε_{α}^B 及虚晶近似态密度 $\bar{\rho}_{\alpha}(E)$ 之后, 一般说来, 对于任意给定的能量参数 (如令 $z = E_n(\mathbf{k})$), 由 (6), (7) 式自洽迭代可得到 σ_{α} 值, $\alpha = 1, 2, 3, 4$. 实

际上,我们关心的是与最高价带 ($n=4$) 及最低导带 ($n=5$) 相应的自能 σ_α 值。由于在最高价带的能量区域,除 $\bar{\rho}_1(E)$ 不为零外,其它的 $\bar{\rho}_\alpha(E)$ ($\alpha=2,3,4$) 均为零,由(6),(7)式迭代结果,只有 σ_1 不为零,其它的 σ_α ($\alpha=2,3,4$) 均可忽略;同理,对于最低导带的能量区,也只有 σ_2 不为零,其它的 σ_α ($\alpha=1,3,4$) 可忽略。这就是说,虽然引进了四组的类键轨道、轨道能量以及相应的自能的迭代方程组,但实际计算中,对于价带,只需处理涉及 σ_1 有关的 4 个价带的计算,对于导带则只要处理与 σ_2 有关的 4 个最低导带的计算。这样,除了用 4 个最低导带替代文献[3]的 4 个导带之外,CPA 的具体计算过程与 SVCA-CPA 方法类同。 σ_α 是复数,表示为 $\sigma(E) = \eta(E) - i\gamma(E)$, $\alpha=1,2$ 。在 σ_α 值不太大(对带隙附近能量区的实际计算结果表明 σ_α 值较小)的情况下,CPA 能量由下式计算:

$$E - E_\alpha(\mathbf{k}) - \gamma(E) = 0. \quad (8)$$

其中 $E_\alpha(\mathbf{k})$ 为虚晶近似的能带本征值, $\sigma_\alpha(E)$ 的实部 $\eta(E)$ 就是对 $E_\alpha(\mathbf{k})$ 的 CPA 能量修正值,它表示将 $E_\alpha(\mathbf{k})$ 移动到由 CPA 确定的 E 值上,移动值为 $\eta(E)$ 。所以 CPA 能量修正值的计算就是求出实部满足于(8)式的由(6),(7)式迭代求解的 σ_α 。

为了使 A 和 B 材料的能带计算结果与实验结果符合较好,SVCA-CPA 方法中增加了 $H(\mathbf{k})$ 和 $\Delta\epsilon S(\mathbf{k})$ 调节矩阵,对每一种材料引入 9 个调整参数。LMTO 方法中,无须引用调整参数,研究表明,如果计入 d 态(即采用 26×26 阶的 spd 方案)便可得到较合理的能带结构。图 2(a) 和 (c) 分别给出 GaAs 和 AlAs 的 sp 方案(虚线)和 spd 方案(实线)的计算结果。可以看到,sp 方案与 spd 方案的计算结果差别甚大,故 sp 方案仍不适用于 CPA 计算;图 2(a)~(d) 中的实线均为 spd 方案所得结果中的 8 个最低能带,其中 GaAs 的第 7, 8 能带在 X 点附近(图 2(b) 中的两个箭号之间)有个“平坦区”,与 AlAs 相应部分的能带形状不同。从相应的分波态密度的分析中得知其原因是:在 AlAs 中, d 带高于最低的 8 个能带,第 7, 8 能带属 sp 杂化态;而在 GaAs 中, d 带较低, d 带与第 7, 8 sp 杂化能带在箭号处相交,“平坦区”是低于该 sp 杂化能带的 d 带,因此,第 7, 8 能带不是完整的 sp 杂化态。这样一来,如果将 spd 方案所得到的 4 个最低导带按前面介绍的方法构成类键轨道,从概念上考虑是不严格的,在此基础上进行 CPA 计算存在欠妥之处。为了寻求适合于 CPA 计算的能带结构,我们在 spd 方案的 26×26 阶矩阵中,扣除与 d 态相应的 10×10 阶小方阵,将留下的 16×16 阶矩阵对角化,所得能带结构以图 2(b) 和 (d) 中的虚线表示。这是一种在矩阵元计算中计入 d 态对 s, p 态的 16×16 阶矩阵的影响,而忽略在 26×26 阶矩阵对角化时 d 带对其余 16 个能带的杂化作用。从图 2(b) 和 (d) 看到,只需在矩阵元的计算中计入 d 态(简称 sp-adj 方案)就可以显著地改善 16×16 阶的能带结构。这时,对于 4 个价带, sp-adj 方案与 spd 方案的计算结果基本符合;对于 4 个最低导带,相对于 spd 的结果,除“平坦区”之外, sp-adj 的本征略微向上平移,但在能带结构(能带的形状)上,则与 spd 结果一致;同时,随着在 sp-adj 计算中不计入与 d 态相应的 10×10 阶小方阵,第 7, 8 能带中来自 d 带的“平坦区”消失了,使最低 4 个导带成为完整的 sp 杂化态,适合于构成类键轨道。因此, sp-adj 方案是一种计算效率高(矩阵元阶数小),既得到较合理的能带结构,又满足于构成正交的 sp 杂化轨道,适用于 CPA 计算的 LMTO 能带计算方案。合金的能带计算必须对各种组分进行,

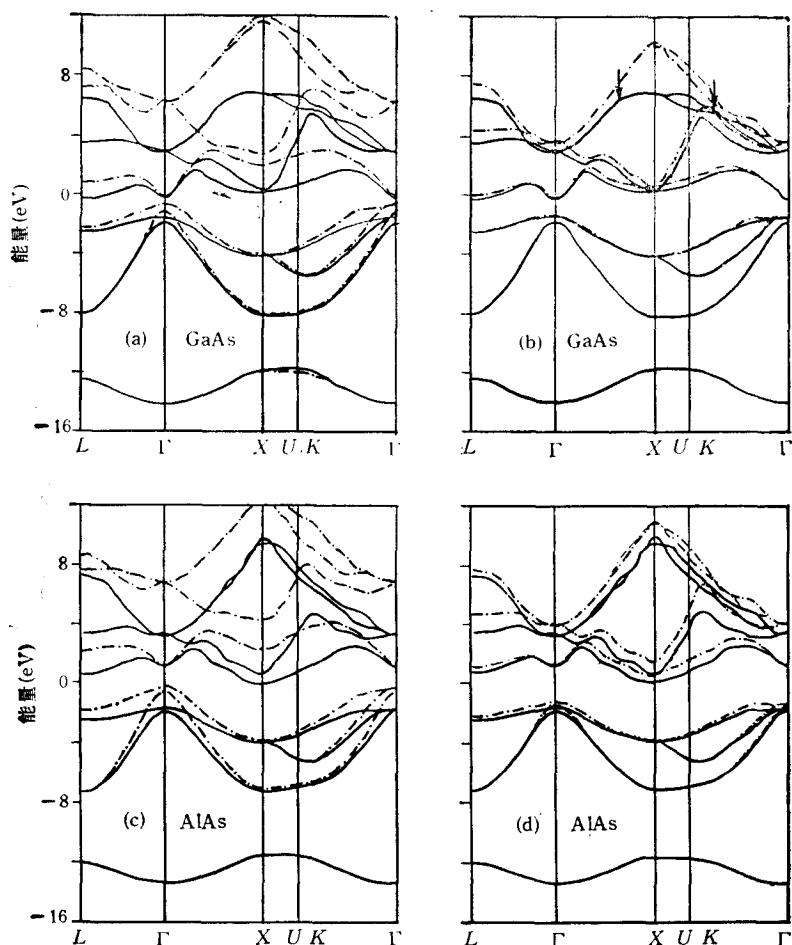


图2 GaAs 和 AlAs 的 8 个最低的 LMTO 能带 实线均表示 spd 方案(26×26 阶)的结果; (a) 和 (c) 中虚线表示 sp 方案的结果; (b) 和 (d) 中虚线表示 sp-adj 方案的结果

对每一种组分,为了得到较准确的适用于 CPA 计算的态密度,需要对简约布里渊区的许多 k 点(我们取 89 个特殊点^[5]),逐个 k 点地求解能带本征值和本征矢,计算量大,计算效率是一个突出的问题,因此, sp-adj 方案中,减少了久期方程阶数,提高了计算效率,将有利于计算方法在合金研究中的实际应用。

三、计算结果与讨论

采用 LMTO-ASA 能带计算方法,分别计算 GaAs (简记为 A) 和 AlAs (简记为 B) 的能带结构,从而得到 4 个价带及 4 个最低导带的态密度 $\rho_a^A(E)$, $\rho_a^B(E)$, $\alpha = 1, 2$. 由(3)式积分得到类键轨道能量 ϵ_a^A , ϵ_a^B , $\alpha = 1, 2$. 计算中采用了 sp-adj 和 spd 两种方案,表 1 列出轨道能量 ϵ_a 及相应散射强度 $\delta_a = \epsilon_a^A - \epsilon_a^B$ 的计算结果,同时列出 SVCA-CPA^[5] 方法中相应的成键和反键轨道能量的计算结果。在 spd 计算中,暂不考虑由 4 个

最低导带构成 sp 杂化轨道的不严密性。从表 1 可以看到, 由于 LMTO-ASA 方法与 SVCA-CPA 的能带计算中能量原点的差别, 其 $\varepsilon_a^A, \varepsilon_a^B$ 的计算结果差别较大(差值为若干 eV), 但相应的散射强度 δ_a 值的差别较小(差值小于 0.5 eV)。其中, sp-adj 方案所得 $\delta_2 = 0.52$ eV, 几乎与 SVCA-CPA 的 $\delta_2 = 0.51$ eV 相同。

表 1 类键轨道能量 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ 及散射强度 δ_1, δ_2 的计算结果 (单位: eV)

方 法	ε_1^A	ε_1^B	δ_1	ε_2^A	ε_2^B	δ_2
(1)	-6.26	-6.69	0.43	5.26	4.74	0.52
(2)	-6.35	-6.72	0.37	4.20	3.89	0.31
(3)	-10.70	-10.76	0.06	1.32	0.81	0.51

(1) 为本文 sp-adj 方案; (2) 为本文 spd 方案; (3) 为 SVCA-CPA^[3] 结果。

由 LMTU-ASA-VCA 方法计算 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 的虚晶近似能带和 4 个价带及 4 个最低导带的态密度 $\rho_\alpha(E)$, $\alpha = 1, 2$ 。根据表 1 结果, 对指定的能带本征值, 由(6), (7)式迭代得到实部能满足(8)式的 σ_α 值, σ_α 的实部就是该本征值的 CPA 修正值。按照弯曲参数 b 的定义^[3], 可将弯曲参数的 CPA 修正值定义为

表 2 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 能带及带隙弯曲参数的 CPA 修正值 (Δb) (单位: eV)

组分 x	方法*	能 带						带 隙		
		Γ_{1c}	L_{1c}	X_{1c}	Γ_{15v}	L_{15v}	X_{15v}	$\Gamma_{1c} - \Gamma_{15v}$	$L_{1c} - L_{15v}$	$X_{1c} - X_{15v}$
0.1	(1)	0.09	0.11	0.14	-0.06	-0.09	-0.01	0.15	0.17	0.20
	(2)	0.04	0.04	0.05	-0.05	-0.07	0.00	0.09	0.09	0.10
	(3)	0.09	0.11	0.11	0.00	0.00	0.00	0.09	0.11	0.11
0.3	(1)	0.09	0.11	0.13	-0.07	-0.10	0.00	0.16	0.18	0.20
	(2)	0.04	0.04	0.04	-0.06	-0.08	0.00	0.10	0.10	0.10
	(3)	0.10	0.11	0.11	0.00	0.00	0.00	0.10	0.11	0.11
0.5	(1)	0.09	0.10	0.11	-0.08	-0.10	0.01	0.17	0.18	0.19
	(2)	0.04	0.04	0.04	-0.06	-0.08	0.01	0.11	0.10	0.10
	(3)	0.13	0.12	0.12	0.00	0.00	0.00	0.13	0.12	0.12
0.7	(1)	0.10	0.10	0.09	-0.09	-0.10	0.02	0.19	0.19	0.18
	(2)	0.04	0.04	0.03	-0.07	-0.08	0.01	0.11	0.11	0.10
	(3)	0.15	0.14	0.12	0.00	0.00	0.00	0.15	0.14	0.12
0.9	(1)	0.09	0.10	0.08	-0.10	-0.10	0.03	0.19	0.20	0.18
	(2)	0.05	0.04	0.03	-0.08	-0.09	0.02	0.13	0.12	0.11
	(3)	0.22	0.18	0.15	-0.01	0.00	0.00	0.23	0.19	0.16
(1)		0.09	0.10	0.11	-0.08	-0.10	0.01	0.17	0.18	0.19
(2)		0.04	0.04	0.04	-0.06	-0.08	0.01	0.11	0.10	0.10
(3)		0.14	0.13	0.12	0.00	0.00	0.00	0.14	0.13	0.12

* 说明同表 1

$$\Delta b = - \frac{\eta(E)}{x(1-x)}. \quad (9)$$

其中 x 为合金的组分。表 2 给出基于 sp-adj 和 spd 方案的主要能带及相应带隙的弯曲参数的 CPA 修正值的计算结果。从表 2 中看到, sp-adj 和 spd 两种方案所得弯曲参数修正值与 SVCA-CPA 的计算结果具有相同的数量级, 作为不必引入调整参数的 LMTO 能带从头算法来说, 已达到预期的结果; 比较这些结果可以看到, 对于导带, sp-adj 方案与 SVCA-CPA 的结果很接近, 这是由于 sp-adj 方案中 δ_2 值与 SVCA-CPA 的 δ_2 值几乎相等所致; 对于价带, spd 方法比 sp-adj 方法稍接近于 SVCA-CPA 的结果, 也是由 δ_1 值的大小所决定。由此看来, 在 CPA 计算中, 散射强度的确定方法和计算的准确性是一个关键性的问题。关于带隙的弯曲参数的修正值, 从平均结果看, spd 方案比 SVCA-CPA 方法偏小 0.02—0.03eV, sp-adj 方案比 SVCA-CPA 方法偏大 0.03—0.07 eV。偏大的主要原因是, SVCA-CPA 方法的 δ_1 ($= 0.06\text{eV}$) 接近于零, 使价带顶 (Γ_{15v}) 弯曲参数的 CPA 修正值为零, 而 sp-adj 的 $\delta_1 = 0.43\text{eV}$, 使 Γ_{15v} 弯曲参数的 CPA 修正值为负值, 引起带隙弯曲参数的增大。许多研究表明, 基于密度泛函理论的 LMTO-ASA 方法对价带结构的计算结果是足够准确的^[6], 密度泛函理论适用于固体中的基态性质的研究; 与此同时, 对于 sp-adj 和 spd 两种方案的 4 个价带均属 sp 杂化态, 构成类键轨道的处理方法都适用, 两种方案所得价带顶的弯曲参数的 CPA 修正值均为负值且很接近。因此, 我们认为, 价带顶弯曲参数的 CPA 修正值不为零的计算结果是比较合理的。而且由于本方法无须可调参数, 预期有更好的通用性。

本工作中有关自能迭代的部分计算程序曾得到复旦大学陆奋的帮助, 谨此致以深切的谢意。

- [1] A. B. Chen and A. Sher, *Phys. Rev. Lett.*, **40**(1978), 900.
- [2] 陆奋, 半导体学报, **7**(1986), 380.
- [3] A. B. Chen and A. Sher, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 5360.
- [4] 王仁智、黄美纯, 厦门大学学报(自然科学版), **26**(1987), 166.
- [5] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B8**(1973), 5747.
- [6] 黄美纯、王仁智、朱梓忠, 厦门大学学报(自然科学版), **25**(1986), 270; Huang Meichun *et al.*, Empty Atomic Sphere Parameters and LMTO-ASA Band Structure for Crystals with Open Structure. in *«Statistical Physics and Condensed Matter Theory»* ed. Xie Xide, (World Scientific Publishing Co. 1986), p. 56.

A CPA CALCULATION OF THE LMTO BAND STRUCTURE FOR TETRAHEDRAL BOND SEMICONDUCTOR ALLOYS

WANG REN-ZHI HUANG MEI-CHUN

(Department of Physics, Xiamen University)

ABSTRACT

A new approach for the CPA treatment of band structure of semiconductor alloys based on the LMTO-ASA-VCA method is suggested, in which no adjustable parameter is needed. In order to construct a set of orthonormal sp-like hybrid orbitals from calculated eigenstates and apply for CPA calculation, it is found that the following procedure is suitable: in the process of LMTO calculation and its VCA treatment, d states of atoms should be included in the matrix elements, and d-band hybridization effect may be regarded as negligible for the secular equation calculation. This method is illustrated with GaAlAs alloys. The results indicate that the CPA's calculation values of bowing parameters of bands and band-edges are quite reasonable.