

一种计算半导体力常数的简单途径

对 GaAs(111)-2×2 表面声子研究的应用

林子敬 汪克林

(中国科学技术大学基础物理中心)

1988 年 3 月 9 日收到

本文利用成键轨道近似简化电子能带结构能量的计算, 导出了任意杂化下半导体力常数的解析表达式. 通过对一些材料声子色散曲线的计算和实验结果的比较, 表明该方法是简单有效的. 作者将其应用于 GaAs(111)-2×2 表面声子的研究, 得到了该表面的强局域声子模的色散曲线.

一、引 言

声子的性质对结构是非常敏感的, 因此, 声子是获取关于非晶、弛豫及重构表面以及固体中缺陷等的结构信息的强有力的手段. 目前绝大多数的声子研究工作是用经验性的方法完成的^[1]. 不久前, 对于完整的半导体晶体, 从头计算的自洽赝势总能量计算获得了相当的成功^[2]. 但是, 后者的发展并不能取代前者, 这首先是因为对许多研究目的来说, 经验模型常能更清楚地揭示出声子作用的物理机制. 其次, 从头计算法的复杂性使得它的应用受到了很大的限制. 例如, 将其用于表面振动的计算目前还很不成熟^[3], 而对体杂质局域模的计算则需要结合由经验方法描述的非最近邻作用才能加以描述^[4], 甚至用它研究完整晶体中沿非对称方向的体声子都是很困难的^[5].

另一方面, 将经验方法用于某些体系, 如对表面振动的研究又常常遇到一些困难. 在半导体表面, 原子并不处于与体结构相似的理想位置, 而是出现各种各样的弛豫和重构, 形成新的表面键. 一般用经验方法研究表面声子有两种途径: (1) 用力常数拟合体声子色散曲线及弹性常数, 并假定在表面的力常数与体内一样. 这种方法可以预言表面声子谱, 但当处理原子发生较大弛豫的表面时是很不可信的, 因为这时可以预期表面力常数与体内有较大的偏离, 而这种偏离并无简单的方法可以计算. (2) 调节力常数参数以拟合体的和表面的声子色散及材料的弹性常数. 这种方法可以用来研究表面力常数与对应体内值的偏离, 但它有时具有一定的不确定性, 而且不能预言声子谱. 很显然, 一种能够给出力常数的变化但又比较简单的方法是有价值的.

本文利用 Chadi 的紧束缚总能量计算方法, 通过忽略占据键轨道与非占据键轨道之间的耦合对能带总能的影响较大地简化了能带总能的计算, 从而导出了适用于计算任意杂化下的具有周期性平移对称性或者非周期性体系的力常数解析表达式. 为了验证,

我们将此力常数解析表达式用于计算 Si, GaAs 及 SiH₄ 的声子模, 并通过与实验及其他方法的比较, 说明了本方法在振动研究方面的有效性。

作为所得力常数解析表达式的众多用途的例子之一, 将其用于 GaAs(111)-2×2 强局域表面模的研究。选择这个表面的原因之一是因为该表面的几何结构比较清楚, 而用通常方法求解其振动又比较复杂。我们的数值计算结果除了给出一些正常的表面模外, 还表明该表面存在着由于参与振动的表面原子强烈地拉伸它们之间的键而形成的高于体光学模的表面声子。

二、力常数的计算

声子由动力学矩阵或力常数矩阵完全描述。为了求出力常数, 首先需要写出以原子坐标为函数的体系总能量表达式。在目前的计算总能量的方法中, Chadi 的参数化的紧束缚公式是特别有效的^[6]。将这种方法用于表面原子结构的确定及对振动的研究都很成功^[5-8]。在这个模型中, 体系总能量由电子能带结构能量 (E_{bs}) 及一个等效的短程作用势 (U) 两部分组成。短程势是离子间相互作用能减去在能带能量计算中重复计算的电子之间相互作用能的部分, 并能表达成键长相对变化量的一个级数^[6]

$$U = \sum_{(ij)} (U_0 + U_1 \epsilon_{ij} + U_2 \epsilon_{ij}^2 + \dots).$$

短程势对力常数的贡献是很容易求的^[5,8], 因而下面只讨论能带结构能量部分。

在 Chadi 的模型中, 电子能带结构能量是所有占据的单电子态的能量和, 并在紧束缚的电子哈密顿量中假定最近邻原子间电子的交迭积分按键长的平方反比规律变化^[6]。一般情况下, 对低对称性体系, 即考虑振动问题时, 这部分能量并不是很容易求的。如果我们忽略占据态与非占据态之间的耦合对能带能量的影响, 即在成键轨道近似下^[9], 则我们可以比较容易地把它求出。用成键轨道近似求解振动问题的精度在文献 [9-11] 中都有过简单讨论, 是可行的。

1. 力常数的推导

在成键轨道近似下, 电子能带结构能量可以表示成所有占据的键轨道的能量和, 即

$$E_{bs} = 2 \sum_{occ} \epsilon_b.$$

设原子 i 和 j 成键。在平衡构型下各自的杂化轨道方向与两原子间的相对位矢方向相同, 而当原子偏离平衡位置时杂化轨道将与键方向有一夹角^[9]。可以把 i 和 j 对应的任意杂化轨道分别写作

$$|h_i\rangle = a_i |s_i\rangle + \sqrt{1 - a_i^2} (|p_{o_i}\rangle \cos \theta + |p_{\pi_i}\rangle \sin \theta),$$

$$|h_j\rangle = a_j |s_j\rangle + \sqrt{1 - a_j^2} (|p_{o_j}\rangle \cos \theta + |p_{\pi_j}\rangle \sin \theta).$$

这里 a_i 表示 i 原子的杂化轨道 $|h_i\rangle$ 中含 s 态的振幅。在刚性杂化下, 杂化轨道与键的夹角 θ 可表示为 $\theta = \cos^{-1} \mathbf{d} \cdot \mathbf{d}^0 / d d_0$ 。这里 \mathbf{d}^0 是平衡构型下 ij 原子间位矢, 而 \mathbf{d} 是 ij 原子振动时的瞬时相对位矢。这根键的成键轨道能量可以写作: $\epsilon_b = \bar{\epsilon} - \sqrt{V_s^2 + V_z^2}$ 。这

里 $\bar{\epsilon}$ 是两杂化轨道的平均能量, V_1 是该键的两杂化轨道的极性能, 而 V_2 则是键的共价能. 不难求得

$$V_2 = -a_i a_j V_{ss\sigma} + (a_i \sqrt{1-a_i^2} V_{s_i p_{j\sigma}} + a_j \sqrt{1-a_j^2} V_{s_j p_{i\sigma}}) \cos \theta + \sqrt{1-a_i^2} \sqrt{1-a_j^2} (V_{pp\sigma} \cos^2 \theta + V_{pp\pi} \sin^2 \theta). \quad (1)$$

电子能带结构能量对力常数的贡献为

$$\phi_{i\alpha j\beta}^{cb} = \frac{\partial^2 E_{b_s}}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{j\beta}} = -2 \frac{\partial^2 \sqrt{V_2^2 + V_3^2}}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{j\beta}}.$$

这里 $x_{i\alpha}$ 是 i 原子沿 α 方向的位移. 考虑到 $V_{ll'm}(l, l' = s, p; m = \sigma, \pi)$ 的 d^{-2} 依赖关系, 有

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_2}{\partial x_{i\alpha}} &= -\frac{2V_2}{d^2} (x_{i\alpha} - x_{j\alpha}), \\ \frac{\partial^2 \cos \theta}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{j\beta}} &= \left[\delta_{\alpha\beta} - \frac{(x_{i\alpha} - x_{j\alpha})(x_{i\beta} - x_{j\beta})}{d^2} \right] / d^2, \\ \frac{\partial^2 V_2}{\partial x_{i\alpha} \partial x_{j\beta}} &= \frac{2V_2}{d^2} \left[\delta_{\alpha\beta} - \frac{4(x_{i\alpha} - x_{j\alpha})(x_{i\beta} - x_{j\beta})}{d^2} \right] \\ &\quad + \frac{V_a}{d^2} \left[\delta_{\alpha\beta} - \frac{(x_{i\alpha} - x_{j\alpha})(x_{i\beta} - x_{j\beta})}{d^2} \right]. \end{aligned}$$

利用这些关系式, 得到了计算力常数的解析表达式

$$\begin{aligned} \phi_{i\alpha j\beta}^{cb} &= -2\alpha_c (2V_2 + V_a) \delta_{\alpha\beta} / d^2 \\ &\quad + 2\alpha_c (8V_2 + V_a + 4V_2 \alpha_p^2) (x_{i\alpha} - x_{j\alpha})(x_{i\beta} - x_{j\beta}) / d^4. \end{aligned} \quad (2)$$

式中为了方便, 已将平衡键长 d^0 直接写成 d , 而

$$\begin{aligned} V_a &= (\sqrt{1-a_i^2} a_j V_{s_i p_{j\sigma}} + \sqrt{1-a_j^2} a_i V_{s_j p_{i\sigma}}) \\ &\quad + 2\sqrt{1-a_i^2} \sqrt{1-a_j^2} (V_{pp\sigma} - V_{pp\pi}); \\ \alpha_c &= V_2 / \sqrt{V_2^2 + V_3^2}; \quad \alpha_p = V_3 / \sqrt{V_2^2 + V_3^2}. \end{aligned}$$

(2) 式清楚地表示出力常数随原子构型及电子结构变代的依赖关系, 可以自然地给出由于晶体的不完整性而引起的力常数变化, 对于很多体系都是很有用处的. 例如, 一旦给出表面平衡的几何结构和重杂化状态, 用 (2) 式就能讨论表面力常数的变化和预言表面声子的色散关系.

2. 检验性计算

作为 (2) 式能应用于半导体声子研究的验证, 我们将用它计算 Si, GaAs 及 SiH₄ 的声子谱.

当紧束缚参数由体电子结构确定后, 能带结构对力常数的贡献也就确定了. 但短程势仍有 U_1 和 U_2 两个参数需要确定. 一般 U_1 由平衡条件根据晶格常数确定, 但得出的 TA(X) 模也比实验高得多. 原因是这种振动模牵涉到被紧束缚方法所忽略了的长程力的作用^[5,6,12]. 因此, 对于振动问题, 有必要根据紧束缚方法的精神, 即适当改变最近邻作用的大小以便等效地将远邻作用考虑进去, 通过调节 U_1 使得理论与实验有符合得较好的

TA(X). 与通常的方法一样, 我们用 TO(Γ) 来确定 U_2 .

1) Si 的体声子色散曲线

图 1 给出了用上节描述的方法所计算得到的 Si 的体声子色散曲线及与实验结果^[8]的对比, 所需的紧束缚参数直接取自文献 [6], 其中

$$U_1 = -41.9 \text{ eV}, U_2 = 62.0 \text{ eV}.$$

图 1 表明, 理论与实验在整个布里渊区的符合还是比较好的. 最大的差别在于对 LO(X) 的描述, 理论比实验值约高 8%.

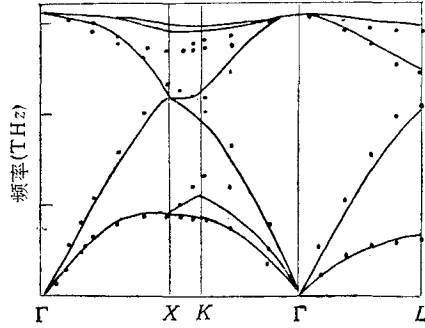


图 1 本文计算所得的 Si 体声子色散曲线与实验结果(实心圆点)的比较

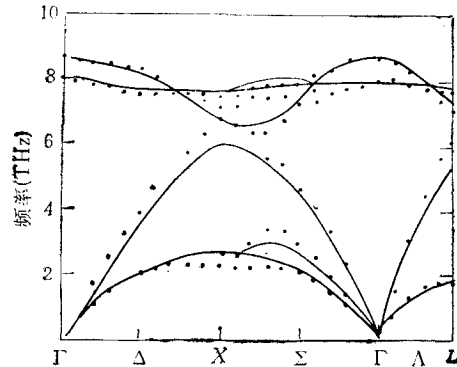


图 2 理论与实验(实心圆点)^[13]的 GaAs 声子色散曲线

2) GaAs 的声子色散曲线

由于 GaAs 是极性晶体, 离子位移引起的极化使得 LO(Γ) 与 TO(Γ) 分裂. 与之有关的长程偶极作用力可以按照文献 [5] 及 [9] 的方法处理. 采用 Chadi 的紧束缚参数及 $U_1 = -29.7 \text{ eV}$, $U_2 = -46.0 \text{ eV}$, 得到的结果如图 2 所示. 理论与实验的比较仍然是比较令人满意的.

3) SiH₄ 的振动能级

由于氢只有 s 电子, 对 SiH₄ 振动能级的计算是对 (2) 式是否可应用于非 sp³ 杂化键的检验. 与 Si 或 GaAs 很不相同的一点是, SiH₄ 分子并无平移对称性. 表 1 给出了利用 (2) 式所得的声子能级与实验值^[14]的比较. 这里需要的一些电子结构参数取自文献 [8], 并与文献 [8] 相似地调节 U_2 使得所得的 a_1 模与实验相符. 对 U_1 则列出了两种处理方法的结果. 一种是由平衡的 Si—H 键长确定. 这种方法比较自洽, 但由于忽略了 H—H 相互作用, 预言的 SiH₄ 键扭曲振动模比实验低. 给出较低的键扭曲力及半导体的弹性常数是这种紧束缚方法的普遍现象^[6,8,15]. 为了使之得到改善, 可以调节 U_1 . 因此在表 1 中也顺便给出了这种处理方法的计算结果. 作为与本文解析方法的比较, 表 1 还给出了 Allan 等人用紧束缚方法根据平衡条件定出 U_1 值而预言的声子能级^[8].

表 1 为 SiH₄ 振动能级的理论与实验结果比较. a 为实验值; b 为 Allan 紧束缚模型的计算结果; c 为本方法的计算结果; U_1 由 Si—H 键的平衡条件决定; d 为本方法计算结果; U_1 考虑了 H—H 的相互作用.

表 1 中 a, b, c 三栏的比较表明, 力常数的解析表达式 (8) 对振动问题的研究是简

表 1

| a (meV) | | b $U_1(\text{Si-H}) = -14.5 \text{ eV}$ $U_2(\text{Si-H}) = 43.7 \text{ eV}$ | c $U_1(\text{Si-H}) = -15.16 \text{ eV}$ $U_2(\text{Si-H}) = -43.2 \text{ eV}$ | d $U_1(\text{Si-H}) = -12.5 \text{ eV}$ $U_2(\text{Si-H}) = 43.2 \text{ eV}$ |
|--------------|-------|--|--|--|
| t_2 | 271.7 | 269.2 | 265.1 | 265.1 |
| a_1 | 271.2 | 271.2(拟合) | 271.2(拟合) | 271.2(拟合) |
| e | 121.0 | 71.7 | 102.7 | 121.0 |
| t_2 | 113.0 | 72.6 | 98.3 | 115.6 |

单又有效的。

三、GaAs(111)- 2×2 表面振动

对 GaAs (111) 表面, Tong 和 Xu 等人根据 LEED 的实验结果提出了空位诱导的 2×2 重构模型^[16]. Chadi 用紧束缚方法进行的总能量计算对该模型给予了强有力的支持. Chadi 的计算所预言的该表面的非金属性结构也与光发射谱实验测量相符合^[17].

因此, 这个模型得到了普遍接受. 对于这个表面, 由于原胞的扩大使得总能量计算量剧增, 想用通常的通过总能量计算而求得常数来研究表面声子谱的方法是极为困难的. 但如果采用成键轨道近似, 利用 (2) 式来讨论, 则问题便大为简化了.

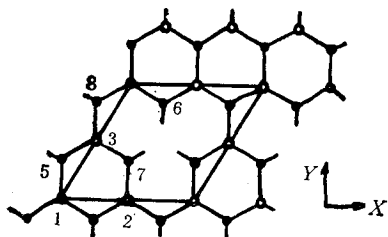


图 3 Ga(111)- 2×2 表面俯视图 ○为 Ga 表面层; ●为 As 次表面层

为了清楚起见, 图 3 给出了该表面的俯视图. 在这个表面, Ga 向体内有很大的弛豫, 其杂化也与 sp^3 有很大的偏离. 要想通过能量优化来确定这种重杂化是很复杂的, 需要简单的处理方法.

1. 表面原子的重杂化

重杂化总是使能量尽量地低. 对某一键, 当杂化轨道的方向与键方向重合时对成键能是最为有利的(见 (1) 式). 因此, 我们采用将这些表面原子的杂化轨道取成与最近邻原子的连线方向一致的办法. 结合同一原子的不同杂化轨道要满足正交性这一条件来定出各个杂化轨道. 采用 Chadi 给出的表面原子几何位置^[17], 由此定出的各表面原子的杂化轨道^[18]从能量上看的确是很有利的, 并很好地表示出了 Chadi^[17] 指出的 Ga 原子由 sp^3 变到平均为 sp^2 的重杂化行为.

值得指出, 根据键方向假设和正交性条件, 确定没有悬挂键的在图 3 中标为“8”的 As 原子的杂化轨道时是有一定困难的, 因为此时出现了所需要满足的条件多于待定参数的情况. 因此选择不同的条件可能会给出不同的结果. 幸运的是, 计算结果表明, 对这个表面, 这种不确定性并不存在, 因为所有条件都能同时得到满足.

2. 表面声子色散曲线

大的表面弛豫与重杂化使得表面力常数与体内有很大的不同。这种力常数的失配使得某些表面振动不容易耦合到体内，即可能出现强烈局域于表面的振动模。对于这种振动模只要采用很少的几个原子层作近似计算便能很好地定出表面模的频率^[11]。

我们利用十层即五个双层的表面原子作近似计算，即通过对角化一个 117×117 维的矩阵，得到的表面声子色散曲线如图 4。图 4 中并不出现 Rayleigh 模，说明 Rayleigh 波的穿透深度较大，不能用五双层近似描写。由于层数取得不够多，所得的体投影带也不很理想。但这些都不影响我们的讨论目的，即对强局域表面声子的确定^[11]。

从图 4 可以看出，这个表面有六个强局域的表面模。除了最高的 OS_1 声子外，其它几个表面模都随着波矢的增大其局域性降低，并当局域性降低到一定程度后便不再在图中表示出来。它们在 Γ 点的振幅向体内的衰减如图 5。有趣的是 OS_2 模与实验测得的能量为 36 meV 的表面模很相近^[19]。有的作者^[19,20]认为该模与长程作用有本质的联系，而在本文中并没有认真考虑长程作用仍然得到了它。因此上述看法是否确立是值得讨论的。特别是，本文的计算表明，它是一个强局域于表面的模。

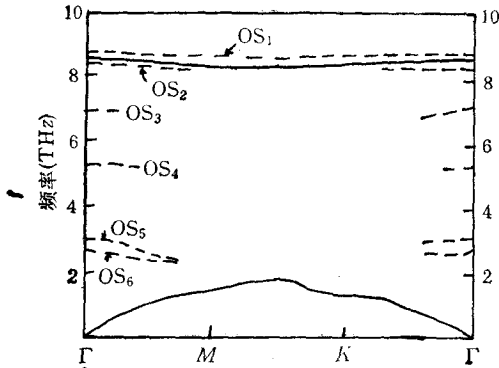


图 4 GaAs(111)- 2×2 表面强局域声子色散曲线 实线表示体投影带的范围；虚线表示强局域声子模

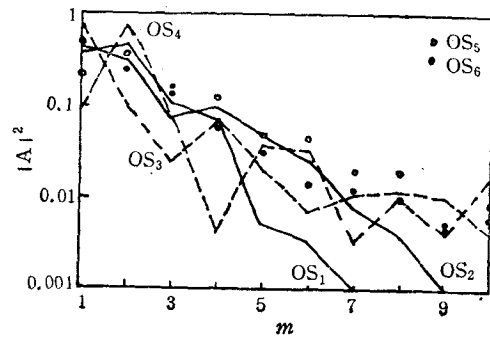


图 5 表面振动向体内的衰减情况 m 是层数标号， $m=1$ 指表面层； $|A|^2$ 是每层原子振幅的平方和

在图 4 中也许最引人注目的是 OS_1 的出现。这个模存在于整个二维布里渊区并高于体模。由于与表面原子相互作用的原子减少，一般预期的表面声子能量应比 ω_{Lo} 低^[3]。因此， OS_1 具有这样高的频率是不寻常的。通过考察其本征矢可以理解出现高频的原因。这样高的振动频率来源于参与这个振动模式的原子“8”和其相邻的原子“1”，“2”和“3”（见图 3）强烈地拉伸它们之间的键，而这些键又由于重杂化而硬化了（Ga 原子的杂化轨道中 s 态的成份只有 14%）。这种由于表面作用增强而导致高频表面声子的现象已经在 NaCl 结构的离子晶体中被观察到，并被理论拟合所证实^[21]。在半导体表面，这种高频模也偶尔被观察到^[22]。这个本质不清楚的在 $\text{Si}(111)-\sqrt{3} \times \sqrt{3}-30^\circ$ 表面观察到的这种高频表面模可能就是因为重杂化使得力常数增大所导致的结果。

这种表面的高频振动模在连续介质近似下，或者在假定表面力常数与体内相同的模型计算中是不可能出现的。或者说，用这些方法研究表面振动将有可能失去一些重要的

信息。同时表明,即使对于长波表面声子,通常认为可以采用的连续介质模型也不总是成立的。这其实并不奇怪,因为这时的所谓长波声子指的仅仅是在平行于表面的方向,而不牵涉垂直方向的内容。

四、讨论与结论

本文的目的是要提供一种研究非完整半导体,特别是半导体表面振动的简单方法。作者按照 Chadi 的紧束缚计算总能量的模型,着重讨论了能带结构部分对力常数的贡献。

(1) 利用成键轨道近似简化能带能量的计算,我们将力常数与电子结构及几何结构直接相联系,得到了可以计算任意杂化情况下的原子间力常数的解析表达式。

(2) 通过对 Si, GaAs 和 SiH₄ 的计算,验证了所得解析表达式对半导体振动研究的可行性。

由于考虑了弛豫和重杂化,将其应用于局域振动的讨论时便既能给出力常数的变化,又能预言声子模。这对于各种的半导体重构表面的局域振动的初步研究可能是很有价值的。作为一个应用的例子,作者将此法用于 Ga(111)-2 × 2 表面声子的讨论。

1) 用杂化取向与键方向相同及杂化轨道的正交性要求,确定了该表面诸原子的重杂化情况。由此所得的结果从能量角度看是完全合理的。

2) 取 10 层原子作近似计算,得到了该表面的强烈局域振动模色散曲线。这里显示了本质上是长程作用引起的表面声子 OS₂, 其实是强局域的。

3) 表面重杂化硬化了某些表面键的强度,导致了高于体模的表面声子的出现。表面重构会带来表面振动的巨大变化。

应该指出,成键轨道近似给力常数计算带来了很大的方便,但也必定带来了相当的误差。细致地讨论它们的近似程度和如何进行修正是非常必要的。此外,由于紧束缚方法难于很好地描述长程作用,成键轨道近似则更是将所有非最近邻的作用全都略去了。因此,这种方法对描述与长程作用有关的声子显然是不理想的。这种缺点一般是难于克服的,但在一定条件下可通过调节某些参数如 U_i 而得到一定程度的改善。

- [1] W. Weber, *Phys. Rev.*, **B15**, (1977), 4789; E. O. Kane, *Phys. Rev.*, **B31**, (1985), 7865.
- [2] K. Kunc and R. M. Martin, *Phys. Rev.*, **B44**, (1981), 2081; *Phys. Rev. Lett.*, **48**, (1982), 406; M. T. Yin and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B26**, (1982), 3259, 5668.
- [3] R. F. Wallis, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**(3) (1985), 1422.
- [4] G. A. Baraff, E. O. Kane, and Schlüter, *Phys. Rev.*, **B21**, (1980), 5662.
- [5] O. H. Lee and J. O. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, **48**, (1982), 1846.
- [6] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, (1978), 1062; *Phys. Rev.*, **B19**, (1979), 2074.
- [7] W. Weber and C. M. Varma, *Phys. Rev.*, **B19**, (1979), 6142.
- [8] D. C. Allan and E. J. Mebe, *Phys. Rev.*, **B31**, (1985), 5565; E. J. Mebe *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3**(4), (1985), 1058.
- [9] W. A. Harrison, *Electronic Structure and Properties of Solids*, Freeman, San Francisco, (1980).
- [10] R. C. Sokel, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **21**, (1976), 1315.
- [11] 林子敬、顾一鸣、汪克林, *科学通报*, **33**(1988), 416.
- [12] H. Wendel and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, (1978), 950; *Phys. Rev.*, **B19**, (1979), 5251.
- [13] G. Nilsson and G. Nelin, *Phys. Rev.*, **B3**, (1972), 364; G. Nelin, G. Nilsson, *Phys. Rev.*, **B5**, (1972), 3151.
- [14] D. J. Chadi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, (1979), 1290.

- [15] D. C. Allan and E. J. Mebe, in Proceedings of the First International Conference on the structure of surfaces, Berkeley, edited by M. A. Van Hove, Springer, New York, (1984).
- [16] S. Y. Tong, G. Xu, and W. N. Mei, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, (1984), 1693.
- [17] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, (1984), 1911.
- [18] 林子敬等, 中国科学技术大学学报, 待发表.
- [19] D. J. Fraukel, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3**(4) (1985), 1093.
- [20] 丁训民、董国胜、杨曙、王迅、徐亚伯等, 半导体学报, **4**(1983), 284.
- [21] C. Oshima *et al.*, *Solid State Commun.*, **57** (1985), 283; *Phys. Rev. Lett.*, **26**, (1986), 227; C. Oshima, *Phys. Rev.*, **B34** (1986), 2949.
- [22] M. K. Kelly *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**(3), (1985), 1481.

A SIMPLE APPROACH FOR THE CALCULATION OF FORCE CONSTANTS OF SEMICONDUCTORS

APPLICATION TO THE STUDY OF PHONONS AT THE
GaAs(111)-2 × 2 SURFACE

LIN ZI-JING WANG KE-LIN

(Center for Fundamental physics, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

An analytical expression for the force constants of semiconductors with arbitrary hybridization is derived by using the bond orbital approximation to simplify the calculation of electronic band structure energy of the system. This method is shown to be simple and effective by the comparison between the theoretical calculation and experimental results of phonon dispersion curves of several materials. Applying this method to the study of phonon at GaAs (111)-2×2 surface, the dispersion curves of phonons that are strongly localized at the surface are obtained.