

GaAs 和 AlAs 光学声子形变势的第一性原理研究*

王 仁 智 黄 美 纯¹⁾

厦门大学物理系, 厦门, 361005

1989 年 3 月 20 日收到

本文以冻结声子近似模型, 采用空球随原子球位移的冻结势近似的 LMTO-ASA 计算方案, 研究了 GaAs 和 AlAs 布里渊区 Λ 轴的光学声子形变势的计算, 得到 Γ 点和 Λ 轴光学声子形变势 d_0 , d_{30} , $d_{1c}(\text{val})$ 和 $d_{1c}(\text{cond})$ 的第一性原理的计算结果. 研究中着重从 GaAs 和 AlAs 的 Λ 轴光学声子形变势随 k 点的变化趋势, 从光学声子形变势在 Γ 点附近满足的关系, 以及从不同计算方法对 d_0 的计算结果与实验结果的比较中, 多方面地验证了本方法及其结果的合理性.

PACC: 7125T; 7125C; 6320K

一、引 言

长波光学声子形变势 d_0 , d_{30} 和 d_{1c} 是立方半导体中 $E_0 = E_0 + \Delta_0$ 和 $E_1 = E_2 + \Delta_1$ 能隙附近共振喇曼散射的电子-声子耦合参数. 在 Ge, Si 和 GaAs 等材料的共振喇曼散射研究中^[1-3]均引用赝势法对这些参数的计算结果. Pötz 和 Vogl^[4]用非局域赝势能带计算方法(简称 NEPM 方法)和 LCAO 方法计算了布里渊区 Γ 点和 L 点的光学声子形变势, 对多种元素半导体和化合物半导体得到较好的理论计算结果. 最近, 我们曾经采用冻结声子近似模型, 对光学声子形变势进行了第一性原理的计算与研究^[5]. 对 GaAs 和 GaP 两种材料, 试验了几种不同的 LMTO-ASA 能带计算方案, 结果表明, 对布里渊区 Γ 点和 L 点的光学声子形变势, 采用空球随相应原子球位移的冻结势近似进行计算与 NEPM^[4]方法的计算结果最为接近, 与实验结果符合较好. 考虑到共振喇曼散射研究中用到的光学声子形变势的有关数据一般并不限于 Γ 点和 L 点, 往往是 Λ 轴某个范围或整个 Λ 轴的平均效果^[6], 所以有必要对 Λ 轴的光学声子形变势的第一性原理计算方法及其所得结果的合理性作进一步的研究. 为此, 本文仍采用空球随原子球位移的冻结势 LMTO-ASA 计算方案, 继续研究 GaAs 和 AlAs 两种材料的布里渊区 Λ 轴的光学声子形变势.

* 国家自然科学基金资助的课题.

1) 中国高等科学技术中心(世界实验室)理论物理分中心.

二、关于计算方法的说明

晶格作光学声子位移时,能带将发生移动或分裂,通常引用光学声子形变势 d_0 , d_{10} , d_{30} 对 Γ , L 点和 Λ 轴的主要能带随晶格位移情况加以定量描述. 对于自旋轨道耦合 (简称 SO 项) 作用较明显的价带,相应形变势的定义和计算,严格讲应该考虑 SO 项的作用. 但是在共振喇曼散射的实际研究中,往往采用不包含 SO 项的经验赝势能带计算方法计算光学声子形变势^[1,2,7]. Christensen 在 Si 和 GaAs 的形变势的 LMTO-ASA 方法研究中^[8,9],比较了包含 SO 项和不计入 SO 项的 d_0 的两种计算结果,发现两者之间差别很小 (Si: 计入 SO 项的 $d_0 = 22.7$ eV, 不计 SO 项的 $d_0 = 22.0$ eV; GaAs: 计入 SO 项与否 d_0 值基本相同). Pötz 在非局域赝势法的光学声子形变势的研究中指出^[4],由形变引起的 SO 项改变对光学声子形变势的计算结果影响很小 (对于 SO 项最显著的 α -Sn,略去形变对 SO 项影响所得结果偏差仅为 2%,属于可忽略的量级). Richter^[10] 就是在略去形变对 SO 项影响的条件下,由 Λ 轴不考虑 SO 分裂的能带 $E(L_1)$ 和 $E(L_2)$ 定义并导出 d_{10} 和 d_{30} 计算公式的. 与此类似, Pötz^[4] 对 L 点的 Γ_{15} 声子的 $L_1 + L_2$ 成分,分别给出由 L_1 声子部分引起的能带本征值移动为

$$\delta E(L) = \frac{\mathbf{e}_v \cdot \mathbf{u}_r}{2a} d_{10} \quad (1)$$

和由 L_2 声子部分引起的不计 SO 项的能带本征值 $E(L_2)$ 的分裂为

$$\Delta E(L) = \frac{|\mathbf{e}_v \times \mathbf{u}_r|}{a} d_{30}, \quad (2)$$

式中 a 为晶格常数; $\mathbf{e}_v$ 为能谷位矢的单位矢量; $\mathbf{u}_r$ 为原胞中 A 原子和 B 原子间相对位移,即 $\mathbf{u}_r = \mathbf{u}_B - \mathbf{u}_A = \frac{a}{4}(\delta, \delta, \delta)$. 因 Λ 轴和 L 点的对称性相同 (均属 C_{3v} 群对称性),

光学声子形变势的定义和计算公式一样. 我们在 Λ 轴的光学声子形变势的研究中,直接引用(1)和(2)式计算 Λ 轴的光学声子形变势 $d_{10}(\text{val})$, $d_{10}(\text{cond})$ 和 d_{30} . 考虑到 d_{10} 和 d_{30} 计算公式是在忽略形变 (即原子位移对 SO 项影响条件下得到的,我们相应地采用半相对论性的 LMTO-ASA 能带计算方法 (在全电子势的能带自洽计算过程中,心电子态计入全部的相对论效应,价电子态也计入除 SO 项外的相对论效应项). 采用 LMTO-ASA 能带计算方法研究四面体结构的半导体的光学声子形变势,与采用其他的能带计算方法存在一定的差别,需要处理一些特殊的问题,下面就这些问题进行必要的说明.

基于密度泛函理论的 LMTO-ASA 方法是一种最适合于紧密结构材料的能带从头计算的高效率的计算方法. 将它用于开结构的 III-V 族化合物半导体的能带计算,需要在原胞中相应于 III 价原子的四面体中心和 V 价原子的四面体中心的位置上添加空原子球 (简称为空球)^[11],也就是原胞中包含四个原子球 (两个原子球和两个空原子球). 如果原胞中 III 价原子的原子球 A_1 位于 (000), V 价原子的原子球 A_2 位于 $\frac{a}{4}(111)$, 则 A_1 原子球四面体中心的空球 E_1 和 A_2 原子球四面体中心的空球 E_2 分别处于

$$\frac{3}{4} a(111) \text{ 和 } \frac{a}{2} (111).$$

能带结构(能带本征值)与原胞中原子的位置有关,原胞中原子位置随晶格振动而改变,价带本征值和导带本征值将随之改变.因此价带顶和导带底的载流子所处的势能(带边)将随晶格振动而变动.长波光学声子(模式 Γ_{15})造成电子所处势能的这种变化,通常引用光学声子形变势加以定量描述.我们在光学声子形变势的 LMTO-ASA 计算方法中^[3],与 NEPM 计算方法^[4]类似,采用沿[111]方向移动原子位置(净相对位移)

$$\mathbf{u}_i = \frac{a}{4}(\delta, \delta, \delta)$$

模拟长光学声子 Γ_{15} 所引起的原子位移(即所谓冻结声子近似模型),然后由计算原子之间相对位移(δ)引起的价带 $E(\Gamma_{15v})$, $E(L_{3v})$ 和导带 $E(L_{1c})$ 的分裂 $\Delta E(\Gamma_{15v})$, $\Delta E(L_{3v})$ 和移动 $\delta E(L_{3v})$, $\delta E(L_{1c})$ 得到相应的形变势 d_0 , d_{30} 和 $d_{10}(\text{val})$, $d_{10}(\text{cond})$.

采用冻结声子模型计算光学声子形变势的 LMTO-ASA 方法^[3]和 NEPM 方法^[4]存在两个主要差别:其一是,在 LMTO-ASA 方法中处理两个原子球之间的相对位移的同时,还需要考虑两个空球的位移方式,而在 NEPM 方法中只需要考虑原胞中两个原子的位移问题;其二是,LMTO-ASA 方法是自洽能带从头计算方法,在原子存在相对位移($\delta \neq 0$)的能带计算中还要考虑是否再次进行自洽计算,而 NEPM 方法是经验势参数法,不能进行自洽计算.根据上述这两种主要区别,我们在立方半导体光学声子形变势的计算中^[3],设计了几种不同的 LMTO-ASA 的计算方案,由计算结果的比较和研究中,得到一种较为合理的计算方案,这就是所谓“空球随原子球位移的冻结势近似的 LMTO-ASA 计算方案”.这种计算方案中,空球随原子球位移的含意是:当原子按冻结声子模型的方式位移时,根据绝热近似(Born-Oppenheimer 近似)的基本概念,认为构成四面体的原子球带着位于其四面体中心的空球一道位移,因此原胞中空球 E_1 对空球 E_2 的相对位移 δ_{emp} 与原子球 A_1 对原子球 A_2 的相对位移 δ_{atom} 相同,即 $\delta_{\text{emp}} = \delta_{\text{atom}} = \delta$; 计算方案中,冻结势近似的含意是:在处理 ASA 势时,将平衡位置($\delta = 0$)的自洽能带所得到 ASA 势直接用于计算存在位移情况下($\delta \neq 0$)的能带,不考虑位移引起 ASA 势的改变,即在计算有相对位移($\delta \neq 0$)的能带时,不再进行自洽计算.但 $\delta \approx 0$ 时,结构常数皆重新计算.

三、 Λ 轴光学声子形变势的计算

采用空球随原子球位移的冻结势的 LMTO-ASA 计算方案,根据相对位移 δ 在 $|\delta| \leq 0.002$ 范围内,本征值的分裂 ΔE 和移动 δE 随 δ 值线性变化的研究结果^[5], Λ 轴光学声子形变势的具体计算过程如下:

在冻结势近似下,以平衡时的自洽能带的 ASA 势作为输入数据,分别在平衡 $\delta_{\text{emp}} = \delta_{\text{atom}} = 0$ 和存在相对位移 $\delta_{\text{emp}} = \delta_{\text{atom}} = 0.001$ 两种情况下,对布里渊区 Λ 轴上的各个 k 点建立并求解其相应的 LMTO-ASA 久期方程,比较其能带本征值的计算结果,就可以得到各个 k 点的本征值分裂 $\Delta E(\Lambda_v)$ 和本征值移动 $\delta E(\Lambda_v)$, $\delta E(\Lambda_{1c})$, 再

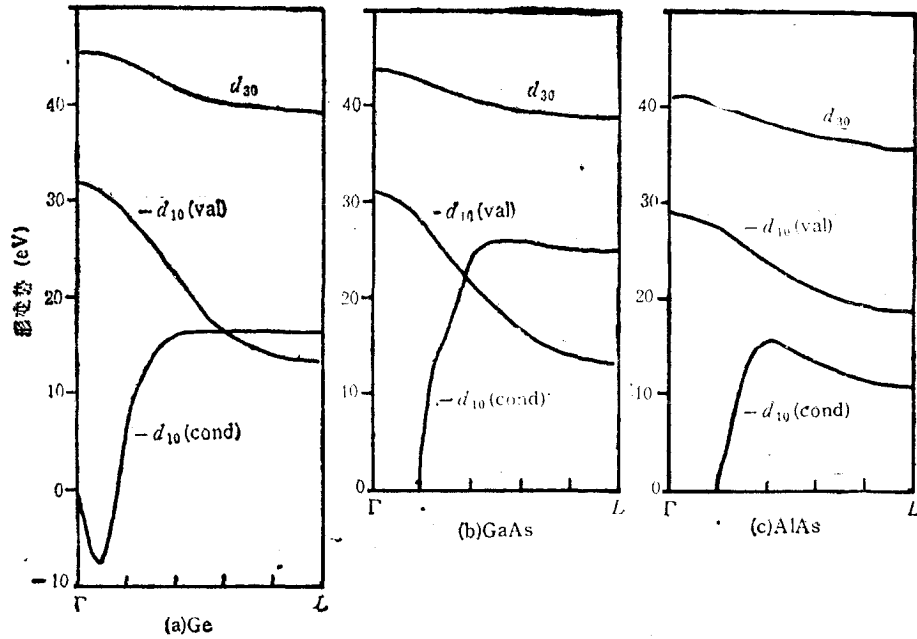


图 1 沿 A 轴光学声子形变势 d_{30} , $d_{10}(\text{val})$ 和 $d_{10}(\text{cond})$ 的计算结果 (a) 引自文献 [2] 经验赝势法对 Ge 的计算结果; (b) 和 (c) 为本文对 GaAs 和 AlAs 的计算结果

利用(1), (2)式, 便可得到相应的光学声子形变势 d_{30} , $d_{10}(\text{val})$ 和 $d_{10}(\text{cond})$. 兼顾计算量和准确性, 在实际计算中, 在 Γ - L 的整个 A 轴上, 取均匀分布的 11 个 k 点, 按上述计算过程, 逐个 k 点的计算光学声子形变势, 并对所得结果进行曲线拟合, 图 1(b)和图 1(c) 为对 GaAs 和 AlAs 的 A 轴光学声子形变势的计算结果. 作为对比, 图 1(a) 给出文献 [2] 用经验赝势法对 Ge 的相应计算结果. 考虑到 LMTO-ASA 计算中 s 态的结构常数在 Γ 点发散, 同时在 Γ 点附近导带本征值 $E(A_{1c})$ 和它的移动 $\delta E(A_{1c})$ 误差较大, 因此在图 1(b)和图 1(c)中没有给出 Γ 点附近与 $\delta E(A_{1c})$ 相应的 $d_{10}(\text{cond})$ 随 k 变化的计算结果.

四、讨论与结论

1. 关于 A 轴光学声子形变势随 k 点的变化趋势

对于 GaAs 和 AlAs 两种材料, 尚未见到关于整个 A 轴的光学声子形变势的计算结果或有关实验结果的报道, 因此不能从直接的数据比较中了解我们计算结果的合理性和准确性. Pötz 和 Vogl 曾指出^[4], 光学声子形变势主要涉及长波光声子在晶体中建立的短程势, 可以不考虑极性光学声子极化作用引起的长程势的影响. 本文的计算方法与赝势法类似, 在光学声子形变势的计算中不考虑极性光学声子极化引起的长程势(即略去 polar-optical Fröhlich interaction). 因此, 周期表中属于同一周期的 GaAs 与 Ge 的光学声子形变势的计算结果应该存在较好的相似性. 据此, 将文献 [2] 对于 Ge 的 A 轴的光学声子形变势的赝势法的计算结果, 按原文勘误的说明加以改正后绘于图 1(a). 从图

1(b) 与图 1(a) 的比较可以看到, GaAs 与 Ge 在 Λ 轴的 d_{30} , $d_{10}(\text{val})$ 和 $d_{10}(\text{cond})$ 除了在绝对值上有些差别外, 它们之间的相对大小以及随 k 点的变化趋势是相当一致的, 从而间接地说明了关于 Λ 轴光学声子形变势的第一性原理计算结果是合理的.

2. Γ 点附近光学声子形变势之间的关系

由单值群既约表示相应能带结构定义的 Γ 点和 Λ 轴的光学声子形变势之间, 在 Γ 点附近 ($k \rightarrow 0$ 时), 应满足以下两种关系^[2]:

$$d_0 = \frac{d_{30}}{\sqrt{2}}, \quad (3)$$

$$d_0 = -d_{10}(\text{val}). \quad (4)$$

亦即 Λ 轴的光学声子形变势 d_{30} 和 $d_{10}(\text{val})$ 之间, 当它们处于 Γ 点附近时, 应该满足关系式: $-d_{10}(\text{val}) = d_{30}/\sqrt{2}$. 取 $k = \frac{\pi}{a}(\Lambda, \Lambda, \Lambda)$, $\Lambda = 0.00001$ 作为 Γ 点附近的 k

值, 采用空球随原子球位移的 LMTO-ASA 能带计算方案, 对该 k 点的 $\delta = 0$ 和 $\delta = 0.001$ 两种情况进行能带计算, 将所得本征值分裂 $\Delta E(\Lambda_{3v})$ 和移动 $\delta E(\Lambda_{3v})$ 分别代入 (1) 和 (2) 式, 计算得到 d_{30} 和 $d_{10}(\text{val})$ 之后将 $d_{30}/\sqrt{2}$ 和 $-d_{10}(\text{val})$ 的计算结果列于表 1. 从表 1 可以看到, 对于 GaAs 和 AlAs 这两种材料, $d_{30}/\sqrt{2}$ 和 $-d_{10}(\text{val})$ 之间的差别小于 0.1 eV, 基本上满足 $-d_{10}(\text{val}) \approx d_{30}/\sqrt{2}$ 的关系. d_{30} 和 $d_{10}(\text{val})$ 是从本征值 $E(\Lambda_{3v})$ 的分裂和移动两个不同角度计算并得到的, 从 d_{30} 和 $d_{10}(\text{val})$ 的具体计算过程看, 这样的结果只有在计算 $\Delta E(\Lambda_{3v})$ 和 $\delta E(\Lambda_{3v})$ 数值以及关系式 (1) 和 (2) 都正确的情况下才可能得出. 这就较为全面地检验了本文的能带计算方案和有关的光学声子形变势的关系式的正确性.

表 1 GaAs 和 AlAs 在 Γ 点附近光学声子形变势 $d_{30}/\sqrt{2}$ 和 $-d_{10}(\text{val})$ 的计算结果(单位为 eV)

	GaAs	AlAs
$d_0 = \frac{d_{30}}{\sqrt{2}}$	30.95	29.07
$d_0 = -d_{10}(\text{val})$	31.08	29.17

顺便指出, 曾利用 (3) 式和 (1) 式由 $k \rightarrow 0$ 的本征值分裂 $\Delta E(\Lambda_{3v})$ 计算 $d_0^{[5]}$, 但也可以采用 (4) 和 (2) 式由 $k \rightarrow 0$ 的本征值移动 $\delta E(\Lambda_{3v})$ 计算 d_0 , 其结果是一致的.

3. 计算模型的比较

Christensen 基于稜状形变模型 (rhombohedral strain), 采用 LMTO-ASA 能带计算方法, 以沿 [111] 方向形变 (trigonal strain) 计算相应形变势, 计算中采用包含内应变参数 ζ 的关系式 $d = d' - \frac{1}{4}\zeta d_0$, 由计算所得 $d-\zeta$ 关系曲线的斜率得出 Γ 点光学声子形变势 d_0 . 就光学声子形变势的计算而言, 稜状形变模型只能得到 d_0 , 与此不同, 采用沿 [111] 方向直接移动原胞中原子相对位置的冻结声子近似模型, 可以同时得到 Γ 点, L 点

和 Λ 轴的多种光学声子形变势 d_0 , d_{z0} , $d_{10}(\text{val})$ 和 $d_{10}(\text{cond})$, 对于研究光学声子形变势随 k 点的变化规律尤为方便。

在 LMTO-ASA 方法中, 以原子球平均的球对称势 (ASA 近似势) 代替实际晶体势, ASA 势与晶体势之间存在一定程度的偏差。Brey 等人^[12] 基于棱状形变模型, 在通常的 LMTO-ASA 方法计算 d_0 的基础上, 进一步估计了形变前和形变后, ASA 势与晶体势之间的偏差程度发生改变对 d_0 引入的修正 Δd_0 。表 2 列出他们对 GaAs, AlAs 和 GaP 的 d_0 的 LMTO-ASA 计算结果 (d_0^{ASA})、修正项 (Δd_0) 以及他们作为比较的实验结果 (d_0^{exp})。表 2 中同时列出基于棱状形变模型的 LMTO-ASA 方法的另一个计算结果^[13] (d_0^{AN}) 和基于冻结声子模型的非局域赝势能带计算方法所得结果^[4] (d_0^{NEPM})。本文和文献[5]用空球随原子球位移的冻结势近似的计算结果列于表 2 d_0^{LMTO} 一栏中。从表 2 可以看到, 基于棱状形变的计算结果 d_0^{ASA} , d_0^{AN} 相近, 即使在这些计算结果引入修正项 Δd_0 , $d_0 = d_0^{\text{ASA}} + \Delta d_0$ 值也比实验值小得多; 基于冻结声子模型的计算结果 d_0^{NEPM} 和 d_0^{LMTO} 与实验结果偏差较小, 其中本文所得 d_0^{LMTO} 更靠近实验值。因而就 d_0 的计算而言, 也显示出本计算方案的合理性。

表 2 不同方法对 d_0 的计算结果比较

材 料	稜 状 形 变 模 型			冻结声子模型		d^{exp}
	LMTO-ASA				赝势法	
	d_i^{ASA}	Δd_0	$d_0^{\Delta N}$	d_0^{LMTO}	d^{NEPM}	
GaAs	16.8	8.2	17.5	31.0	29.1	41、48
AlAs	14.9	7.1	15.7	29.1		
GaP	16.2	8.1		30.0	26.5	44、47

d_0^{ASA} , Δd_0 引自文献 [12] d_0^{AN} 引自文献 [13]; d_0^{LMTO} 为本文计算结果; d_0^{NEPM} 引自文献 [4]; d_0^{exp} 引自文献 [12] 转引的实验值。

Cardona 等人^[14]最近指出, 由于 LMTO-ASA 方法中的 ASA 势的近似过于简化, 在一些引用单轴形变的形变势计算^[12]或光学声子频率的计算^[15]中, 需要对势场作更复杂的近似处理。然而, 我们基于冻结声子模型, 采用空球随原子球位移的冻结势近似, 只在原胞中移动原子球或空球的相对位置, 位移前后不改变晶体的面心立方结构, 原子间相对位移量也很小 ($\delta \leq 0.001$), 因而可能在简单的 ASA 势近似下得到合理的计算结果。这些结果说明, 本文和文献[5]建议的 LMTO-ASA 光学声子形变势的计算方案, 是一种同时适用于 Γ 点, L 点和 Λ 轴的光学声子形变势研究的高效率的第一性原理计算方法。

- [1] J. B. Renucci, R. N. Tyte and M. Cardona, *Phys. Rev.*, **B11**(1975), 3885.
- [2] M. A. Renucci, J. B. Renucci, R. Zeyher and M. Cardona, *Phys. Rev.*, **B10**(1974), 4309.
- [3] R. Trommer and M. Cardona, *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 1865.
- [4] W. Pötz and P. Vogl, *Phys. Rev.*, **B24**(1981), 2025.
- [5] 王仁智、黄美纯, 半导体学报, **9**(1988), 352.
- [6] M. Cardona, in *Light Scattering in Solids II*, edited by M. Cardona and Guntherodt, Springer-Verlag, Berlin, (1982), p. 125.
- [7] R. Zeyher, *Phys. Rev.*, **B9**(1974), 4439.
- [8] N. E. Christensen, *Solid State Commun.*, **50**(1984), 177.

- [9] N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 5753.
- [10] W. Richter, in *Solid State Physics*, Vol. 78 of Springer Tracts in Modern Physics, edited by G. Hohlner, Springer-Verlag, Berlin, (1976), p. 121.
- [11] 黄美纯、王仁智、朱梓忠, 厦门大学学报(自然科学版), (26)(1987)166.
- [12] L. Brey, N. E. Christensen and M. Cardona, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 2638.
- [13] N. E. Christensen, S. Satpathy and Z. Pawlowska, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 1032.
- [14] M. Cardona, N. E. Christensen and G. Fasol, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 1806.
- [15] K. H. Weyrich, L. Brey and N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 1392.

FIRST PRINCIPLE STUDY OF OPTICAL-PHONON DEFORMATION POTENTIALS ON Λ -AXIS FOR GaAs AND AlAs

WANG REN-ZHI HUANG MEI-CHUN

Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, 361005

(Received 20 March 1989)

ABSTRACT

Ab initio calculations of optical-phonon deformation potentials (ODP) d_{30} , d_{10} (val) and d_{10} (cond) on Λ -axis in Brillouin zone for the compounds GaAs and AlAs are reported. The study is based on a frozenphonon model and using the LMTO-ASA method with a frozen-potential approximation, in which the displacement of the empty sphere was considered to match its atomic sphere partners. The validity of our method and results have been verified with the aid of calculations for wave-vector dependence of the ODPs on Λ -axis, the numerical test to the expressions about d_0 VS d_{30} and d_{10} VS d_{10} (val) near Γ point and an extensive comparison with various calculations as well as the experiment.

PACC: 7125T; 7125C; 6320K