

厦门大学硕士研究生毕业论文

**ZnS、ZnSe 材料及其合金 $ZnS_{1-x}Se_x$ 的电子
结构和态密度的 LMTO-ASA 研究**

系(所、室): 物 理 系

专 业: 半导体物理

研究方向: 发光物理

研究生姓名: 曾 旭

指导教师: 黄美纯教授

一九八七年七月

目 录

摘要.....	1
一、引言.....	2
二、能带计算方法.....	3
1、基本方法.....	3
2、线性 Muffin-Tin 轨道 (LMTO) 方法.....	6
三、立方 ZnS 和 ZnSe 的电子结构和态密度的计算.....	11
1、计算结果.....	11
2、标准势参数的物理意义.....	24
3、能隙问题.....	27
4、有效原量计算.....	38
四、 $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ 合金的电子结构和态密度计算.....	40
1、LMTO-ASA-VCA 方法.....	40
2、计算结果.....	42
3、结果讨论.....	46
五、结论.....	50
致谢.....	52
参考文献.....	53

摘 要

本文用局域密度泛函理论和 L M T O - A S A 方法, 并用 (6) 文所建议的方法确定空、实原子球参数, 对 II - VI 族材料 ZnS , ZnSe 的电子结构及态密度进行研究。计算表明用 (6) 文的方法所得到的结果是令人满意的。本文还研究了 L M T O 方法所特有的标准势参数的物理意义, 计算了导带底和价带顶在 (1 0 0) 和 (1 1 1) 方向的有效质量, 并用两种不同交换关联势对能隙问题进行了研究。最后应用 L M T O - A S A - V C A 方法研究了合金 $ZnS_{1-x}Se_x$ 的电子结构和能隙弯曲参数 b 并初步探讨了 b 的物理来源。

一. 引 言

线性丸盒轨道(LMTO)方法〔1〕是近十几年来发展起来的一种从兴计算固体电子结构的线性方法,由于它具有清晰的物理意义和良好的计算效能,首先在金属,过渡金属及其化合物等具有密堆积结构的固体电子能带研究中得到广泛的应用并获得令人满意的结果〔2-5〕。由于采用了在间隙区添加空球的方法,使得LMTO方法能够推广应用到低配位数的开结构固体电子结构的研究中,但原子球及空球参数对计算结果有较大影响,如何合理地确定这些参数是推广应用的关键。近来由黄美纯〔6〕等研究的一种确定空、实原子球参数的方法已成功地应用于Ⅲ-V族化合物半导体的电子能带研究中。本文在此基础上把该方法应用于含有d带的Ⅱ-V族立方ZnS, ZnSe材料的电子结构和态密度的研究,结果是令人满意的。本文还对LMTO方法特有的空球态密度以及原子球的标准势参数的物理意义进行了分析,并应用能带计算结果计算了导带底和价带顶的有效质量。由于在计算中采用了局域密度近似形式的交换关联势,使得带隙计算值比实验值低了30%~50%,对这个能隙问题本文分别采用了由Hedin-Lundqvist和Levine-Louie提出的两种不同形式的交换关联势对ZnS, ZnSe材料进行计算,结果表明两种交换关联势给出的带隙结果没有实质性区别,但L-L交换关

联势对两种材料的 Zn 3d 带位置给出了显著的修正，使得理论结果与 XPS 实验得到的 d 带位置更加靠近，本文还对能隙问题作了一些讨论。

在 LMTO-ASA 程序的基础上，采用虚晶近似 (VCA)，本文还计算了合金系统 $ZnS_{1-x}Sex$ 的电子结构，态密度以及各种组分下 Γ 带隙弯曲参数，并对计算结果特别是带隙弯曲的物理原因进行了讨论。

二、能带计算方法

1. 基本方法：

· 固体电子结构求解严格说来是一个涉及数目极大 (10^23 以上) 的多体问题。求解的零级近似是 Born-Oppenheimer 近似。这个近似忽略了电子-声子相互作用，把问题变为在固定势场中求解相互作用的电子系统问题；第二，现代的能带计算理论依据 Hohenberg-Kohn-Sham 的局域密度泛函理论。（它替代了 Hartree-Fock 理论），认为每个晶体中运动的价电子受到来自晶体中所有其它电子和核产生的一个平均的又是空间周期势 V_{eff} （有效势）的作用，于是，问题简化为求解在有效势 V_{eff} 作用下的单电子运动问题。其特点是，在 V_{eff} 中包含了全部多粒子效应。能量本征值和相应的波函数由 Kohn-Sham 方程决定：

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right] \psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{r}) \quad (1)$$

$$\text{其中, } V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{\text{xc}}(\vec{r}) \quad (2)$$

$V_{\text{ext}}(\vec{r})$ 为外加势, $V_H(\vec{r})$ 为 Hartree 势, $V_{\text{xc}}(\vec{r})$ 为交换关联势。

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \sum_{\vec{R}} \frac{z(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}|}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\text{占据态}} \psi_j^*(\vec{r}) \cdot \psi_j(\vec{r}) \quad (3)$$

至此, 问题归结为交换关联势的选取和在假定的势下求解单粒子 Kohn-Sham 方程。第一性原理自洽计算电子结构步骤示于下图中。

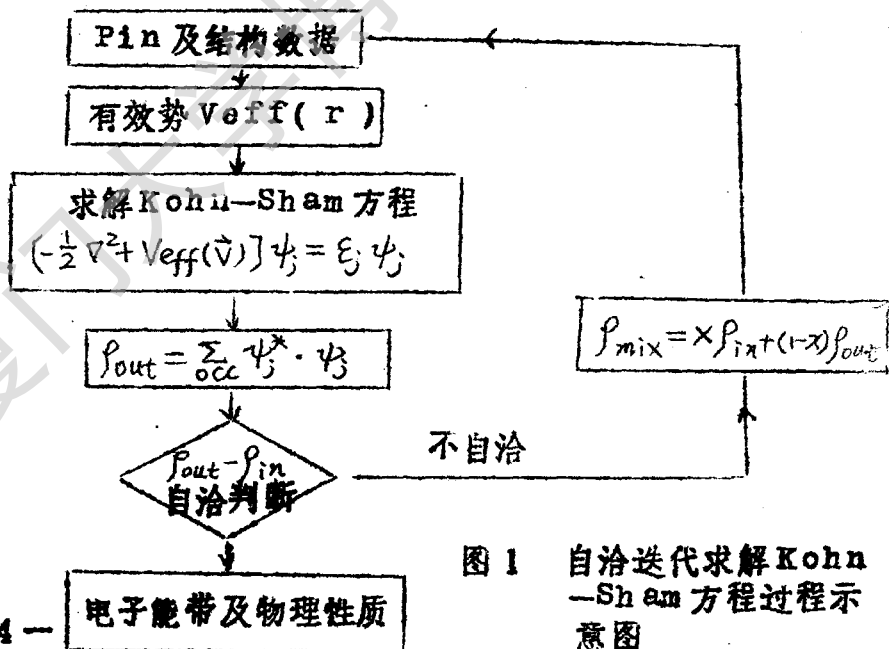


图 1 自洽迭代求解 Kohn-Sham 方程过程示意图

从理论上计算固体电子结构的方法可分为两大类：一是固定基矢法。把晶体波函数展开成某些固定基矢的线性组合，如平面波法，紧束缚法，L C G O方法等。这些固定基矢与电子能量无关，因此导出的决定电子能量本征值和波函数的久期方程是一个简单的代数方程：

$$\left(\underline{\underline{H}} - E \underline{\underline{O}} \right) \vec{a} = 0 \quad (4)$$

式(4)中， $\underline{\underline{H}}$ 和 $\underline{\underline{O}}$ 分别为哈密顿矩阵和交叠矩阵，其矩阵元均与能量无关。因此方程(4)可以通过一次对角化而同时确定能量本征值和相应的晶体波函数。但是，这类方法的缺点是晶体波函数的固定基矢展开式收敛慢，因此须有较多的基矢，导致久期方程维数较大；另外，矩阵元的计算包含了大量的多中心积分，因此计算速度较慢。另一大类方法是分波法。根据晶体结构的周期性，在一个原胞内求解薛定谔方程，然后要求波函数满足适当的边界条件。如元胞法，K K R方法和A P W方法等。这类方法一般原胞内的原子势具有球对称性，从而可以精确地解出具有S，P，d（及f）特征的分波，然后以这些原子球的分波为基础构造基矢展开晶体波函数从而得到求解能量本征值和波函数的久期方程。由于基矢与电子能量E有关，因此久期方程的形式为：

$$\underline{\underline{M}}(E) \cdot \vec{a} = 0 \quad (5)$$

$\underline{\underline{M}}(E)$ 通常是能量E的复杂非线性函数，因此，方程(5)不

能通过对角化一次求解，必须在确定 \vec{k} 时，输入各种 E 值计算矩阵元，并经多次循环才能找到本征值。所以计算十分麻烦。但是，这类方法的晶体波函数分波基矢展开式收敛快，因此方程(5)的维数一般远小于方程(4)的维数；另外，这类方法还有一个优点是势能仅仅通过几个能量函数及原子球面上径向波函数的对数导数 $D_i = \left. \frac{\partial \ln \psi_i(E, r)}{\partial \ln r} \right|_{r=S}$ 进入矩阵元，使计算得到简化。

2 线性Muffin-Tin轨道(LMTO)方法：

七十年代中期，由O.K.Anderson⁽¹⁾综合了上述的两类方法的优点，只以轻微的数值计算不精确度为代价，提出了具有极佳计算效能的LMTO方法。其主要特点可分述如下：

(1) 单原子球势采用Muffin-Tin势的形式：

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = \begin{cases} V_{\text{eff}}(r) & r \leq S \\ \text{常数} (= V_{\text{MTZ}}) & r > S \end{cases} \quad (6)$$

即采用了球形形状近似的势。半径 S 在原子球近似(ASA)中是Wigner-Seitz半径，由原胞的体积决定。如原胞中仅包含一个原子球，则 $4/3\pi S^3 = \Omega$ ， Ω 为原胞体积。哈密顿矩阵元及交迭矩阵元中原胞的积分简化为对原子球的积分。

(2) 从展开基矢上看，LMTO方法类似于紧束缚方法，以单原子球的解为基础，构造出一组基函数 $X_m(r-R)$ ，称

为 Muffin-Tin 轨道 (MTO)。用这组基函数的 Bloch 和展开方程(1)中的待求波函数,

$$\psi_j^{\vec{k}}(\vec{v}) = \sum_{lm} A_{lm}^{\vec{k}}(\vec{v}) = \sum_{lm} A_{lmj}^{\vec{k}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \chi_{lm}(\vec{v}-\vec{R}) \quad (7)$$

采用变分法对能量期望值变分得到以 $A_{lmj}^{\vec{k}}$ 为变量的线性方程组:

$$\delta H = \delta \langle \psi_j^{\vec{k}}(\vec{v}) | \hat{H} | \psi_j^{\vec{k}}(\vec{v}) \rangle = 0$$

$$\sum_{l'm'} (H_{lm, l'm'} - E_j O_{lm, l'm'}) A_{l'm'j}^{\vec{k}} = 0 \quad (8)$$

方程(8)有非零解的条件是系数行列式为零,

$$\left| \underline{H} - E_j \underline{O} \right| = 0 \quad (9)$$

由于方程(9)是采用对能量期望值变分而得到的,哈密顿矩阵元可以很方便地加入微扰项。

(3) L M T O 方法又具有 K K R 方法的特征。在文献〔7〕中根据 Muffin-Tin 轨道的“尾部相消”条件导出的一个与实际计算时采用的 L M T O - A S A 方程完全等价的 K K R - A S A 方程:

$$\sum_{l'm'} (P_l(E) \delta_{ll'} \delta_{mm'} - S_{lm, l'm'}^{\vec{k}}) a_{l'm'}^{\vec{k}} = 0 \quad (10)$$

本征值方程：

$$\det \| P_e(E) \delta_{l'l'} \delta_{m'm'} - S_{lm, l'm'}^{\vec{k}} \| = 0 \quad (11)$$

其中， $P_e(E)$ 称为势函数， $P_e(E) = 2(2l+1) \frac{De(E)+1}{De(E)-1}$ (12)

$S_{lm, l'm'}^{\vec{k}}$ 称为结构常数。

$$S_{lm, l'm'}^{\vec{k}} = (-i)^{l'} g_{l'm', lm} \sum_{\vec{R} \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \cdot \sqrt{4\pi} \cdot \left(\frac{S}{R}\right)^{l+1} Y_{l'm'}(\hat{R}) \quad (13)$$

$$g_{l'm', lm} = (-1)^{m+1} \cdot 2 \cdot \left\{ \frac{(2l'+1)(2l+1)}{(2l''+1)} \frac{(l''+m'')!(l''-m'')!}{(l'+m')!(l'-m')!(l+m)!(l-m)!} \right\}^{1/2}$$

其中， $l'' = l + l'$ ， $m'' = m + m'$ 。

从方程(11)和式(12)，(13)可以明显地看出，矩阵元可以分开成两部分，一部分只与势有关而与结构无关，另一部分只与结构有关而与势无关。式(13)的求和部分采用 Ewald's 技术〔8〕，把求和分解为在正格空间和倒格空间中求和，适当地选取 Ewald 参数可以使两部分的求和均有较快的收敛。对于结构确定的材料和一定的 K 点数目， $S_{lm, l'm'}^{\vec{k}}$ 可以仅计算一次，存贮起来用于自洽迭代的计算中，从而大大减少了自洽迭代的计算量，这是 L M T O 方法具有高计算效能的原因之一。式(12)也清楚地显出了势的信息通过分波在原子球表面的对数导数进入能带计算的这一 K K R 方法的特征。

(4) 基矢的“线性化”，即选取与能量无关的基矢，使得久期方程可以通过一次对角化求解。设 $\phi_e(E, r)$ 为径向波函数解，Ardorson [1] 利用 $\phi_e(E, r)$ 随 E 变化不大，且有 $\phi_e(E, N) \sim 10 \phi_e(E, Y) \sim 100 \dot{\phi}_e(E, Y)$ 等性质，其中， $\dot{\phi}(E, r) \equiv \frac{\partial \phi_e(E, Y)}{\partial E}$ ，在任意的固定能量参数 E_V 处对波函数作泰勒展开，并取至一次项：

$$\begin{aligned} \phi_e(E, N) &= \phi_e(E_V, Y) + (E - E_V) \dot{\phi}_e(E_V, Y) \\ &\equiv \phi_v(Y) + (E - E_V) \dot{\phi}_v(V) \end{aligned} \quad (14)$$

从式(14)我们看到 $\phi_e(E, r)$ 已被“线性化”。当然，以 $\phi_e(E, r)$ 为基础构造的基矢(MTO)也能保证是能量的线性函数。由于 $\dot{\phi}_v$ 的对数微商在原子球表面上之值 D_v 联系着原子球的势和晶体势，因此，用 D_v 而不用 E 作为独立变量是方便的，这时式(14)化为：

$$\phi(D, Y) = \phi_v(V) + \omega(D) \dot{\phi}_v(V) \quad (15)$$

其中，

$$\omega(D) = - \frac{\phi_v(S)}{\dot{\phi}_v(S)} \cdot \frac{D - D_v}{D - D_v} \quad (16)$$

$$D_v = S \phi'_v(S) / \phi_v(S), \quad \mathcal{D}_v = S \dot{\phi}'_v(S) / \dot{\phi}_v(S) \quad (17)$$

球外部分的单原子球解选取了固定 $k=0$ 的解，即采用了原子球近似 (ASA)。 $k^2 = E - V_{MTz}$ ，因此，ASA 认定 k 与 E 彼此相互独立，分波在原子球外的“尾部”动能为零，球外方程成为拉普拉斯方程。

我们在实际计算中采用的基矢 (MTO) 为如下形式 (7)：

$$\chi_{em}(E, k, r) = i^l Y_{em}(\hat{r}) \begin{cases} \phi_e(E, r) + k \cot(\eta_e) J_e(kr) & r < S \\ k N_e(kr) & r > S \end{cases} \quad (18)$$

其中， $J_e(kr)$ 和 $N_e(kr)$ 分别为球 Bessel 函数和 Neumann 函数。从式 (18) 处处连续可微的条件可以得到：

$$\cot(\eta_e) = \frac{n_e(kr) \cdot D_e(E) - kr n_e'(kr) / n_e(kr)}{j_e(kr) \cdot D_e(E) - kr j_e'(kr) / j_e(kr)} \Big|_{r=S} \quad (19)$$

从式 (18)、(19) 可见，MTO 仅仅通过 k 与能量相关。因此，采用了 ASA 后，式 (18) 所表示的基矢就在固定能量参数 E 附近的相当能量范围内与能量无关，并且基矢处处连续、可微，与所有 Muffin-Tin 的芯态正交。由它们的 Bloch 和展开晶体波函数 $\psi_j^k(r)$ ，并对能量作变分计算，可以得到式 (14) 形式的 LMTO 方程。其中，哈密顿矩阵元 $H_{LL'}^k$ 和交迭矩阵元 $O_{LL'}^k$ 由于能量参数化而与 E 无关，具体形式如下：

$$H_{LL'}^k = \left[\frac{\omega\{n\} + E_v (1 + \omega^2 \{n\} \langle \phi^2 \rangle)}{(S/2) \phi^2 \{n\}} \right]_l \delta_{LL'}$$

$$+ \left\{ \left[\frac{\omega\{j\} + E_V(1 + \omega\{j\}) \cdot \omega\{n\} \langle \phi^2 \rangle}{\omega\{j\} - \omega\{n\}} \right] e^j + \dots e^{-1} \right\} S_{LL}^{\vec{k}}(K)$$

$$+ \sum_{L''} S_{LL''}^{\vec{k}}(K) \left[\frac{\omega\{j\} + E_V(1 + \omega^2\{j\}) \langle \phi^2 \rangle}{2(D\{j\} - D\{n\})^2 S \phi^2\{j\}} \right] e^n S_{L''L}^{\vec{k}}(K) \quad (20)$$

$$O_{LL}^{\vec{k}} = \left[\frac{1 + \omega^2\{n\} \langle \phi^2 \rangle}{\left(\frac{S}{2}\right) \phi^2\{n\}} \right] e^j S_{LL}^{\vec{k}} + \left\{ \left[\frac{1 + \omega\{j\} \omega\{n\} \langle \phi^2 \rangle}{\omega\{j\} - \omega\{n\}} \right] e^j + \dots e^j \right\} S_{LL}^{\vec{k}}(K)$$

$$+ \sum_{L''_0} S_{LL''_0}^{\vec{k}}(K) \left[\frac{1 + \omega^2\{j\} \langle \phi^2 \rangle}{2(D\{j\} - D\{n\})^2 S \phi^2\{j\}} \right] e^n S_{L''_0L}^{\vec{k}}(K) \quad (21)$$

以上两式中符号的意义如下：

$$\omega_{\nu}(D) = - \frac{\phi_{\nu}}{\phi_{\nu}} \cdot \frac{D - D_{\nu}}{D - D_{\nu}}, \quad D_{\nu e} = D(\phi_{\nu e}), \quad D_{\nu e} = D(\dot{\phi}_{\nu e}),$$

$$D\{\phi\} = \frac{S}{\phi_e(S)} \frac{\partial \phi_e(r)}{\partial r} \Big|_{r=S}, \quad \langle \phi_{\nu e}^2 \rangle = \int_0^S r^2 \dot{\phi}_{\nu e}^2(r) dr$$

$$\phi_e\{n\} = \phi_e(D\{n\}, S), \quad \phi_e\{j\} = \phi_e(D\{j\}, S)$$

径向波函数定义在原子球内归一化。即如果 $\psi(E, r)$ 为归一化波函数。那么归一化系数为 $\langle \psi(E, r) \rangle^{-1/2} = \left[\int_0^S r^2 \psi(E, r) dr \right]^{-1/2}$ ，
归一化波函数

$$\phi_e(E, r) = \langle \psi_e(E, r) \rangle^{-1/2} \psi_e(E, r).$$

三、立方 ZnS 和 ZnSe 的电子结构和态密度的计算

L M T O 方法具体应用于固体能带计算时，常采用原子球近

似(A S A), 在交叠的原子球和接触的Muffin-Tin球之间是平均的常数势区域, 而Muffin-Tin球内为球对称势区。由于这个特点, L M T O方法最早在金属, 过渡金属化合物等具有密堆积结构材料的电子结构计算中获得成功的应用〔2—5〕。但对于金刚石, 闪锌矿等结构的半导体材料, 属于四面体键, 其原子势场的方向性较强, 接触球体积约占原胞体积的34%, 大部分区域为空隙区, 在这个区域内用常数势不能准确反映实际情况, 因此采用在空隙区的高对称位置上添加空原子球的方法(即在开始迭代时空原子球内电荷密度处处为零), 球内的球对称势场由附近的真实离子, 共有化电子云共同产生, 并用自洽迭代方法确定它。所以, 把L M T O—A S A方法推广应用于研究开结构材料的电子结构的关键在于如何合理地确定空、实原子球的半径, 因为实际计算表明空、实原子球参数对能带形状和本征值的计算结果有不可忽略的影响。黄美纯等〔6〕已建议一种简便的方法, 用以确定空、实球的参数, 并且成功地应用于IV族和III—V族半导体材料的能带计算, 本文应用〔6〕文的方法计算II—VI半导体的电子结构, 该方法的特点之一是只需通过求解孤立原子的Kohn—Sham方程, 就可确定空实球参数, 从而不增加能带的计算量, 保持了L M T O方法的优点及有效性。

我们计算的立方ZnS和ZnSe材料, 一个原胞中包含两个实原子球和两个相应的空原子球, 实球球心位置在 $a(0, 0, 0)$ 和 $a/4(1, 1, 1)$ 处, 相应的空球球心位于 $\frac{3}{4}a$

(1, 1, 1) 和 $\frac{1}{2}a(1, 1, 1)$ 处, 表 1 列出了计算中采用的晶格常数和空实球参数。

表 1 空实球半径和晶格常数 (a · u)

	ZnS	ZnSe
晶 格 常 数	10·22153	10·71097
S—原子球	2·53732	
Se—原子球		2·68274
Zn—原子球	2·53231	2·65211
S—空球	2·49513	
Se—空球		2·58940
Zn—空球	2·50029	2·62150
ESVF*	48·89%	48·24%

* E S V F 空球体积/原胞体积

在能带计算中, 考虑到孤立 Zn 原子的 3d 能级比 S 原子的 3s 及 Se 原子的 4s 价电子能级高, 因此把 Zn 原子的 3d¹⁰ 电子包括在价电子中计算。对每个空实原子球都取三个具有 s, p 和 d 特征的 Muffin-Tin 轨道, 从而决定能量本征值和波函

数的久期矩阵方程为 36×36 阶。在迭代计算过程中保证被价电子占有的 Muffin-Tin 轨道有正确的节点数。我们的能带计算并未采用“冻结芯态近似”〔9〕，每次迭代都重新计算了芯态，价态和势参数，芯态的计算是完全相对论性的，对价电子态则忽略了自旋轨道耦合效应。在实验中观察到 ZnSe 的自旋轨道分裂 $\Delta_0 \sim 0.45\text{eV}$ ， $\Delta_1 \sim 0.3\text{eV}$ 〔10〕，ZnS 材料的自旋轨道分裂比 ZnSe 材料更小。计算中采用的电子交换关联势有两种：

(1) Hedin-Lundqvist 交换关联势 V_{xc}^{H-L} 〔11〕：

$$V_{xc}^{H-L}(\vec{r}) = \epsilon_{xc} - \frac{\gamma_s}{3} \cdot \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \gamma_s}$$

其中， $\frac{4}{3}\pi(\gamma_s \cdot a_B)^3 = \frac{1}{\rho(r)}$ ， a_B 为 Bohr 半径。

$$\epsilon_{xc}(r_s) = -\frac{0.916}{r_s} + 0.0866G\left(\frac{r_s}{11.4}\right)$$

$$G(x) = (1+x^3)\ln\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{1}{2}x - x^2 - \frac{1}{3}$$

(2) Levine-Louie 交换关联势 V_{xc}^{L-L} 〔12〕

$$V_{xc}^{L-L}(\gamma_s, \lambda) = -\frac{3}{\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \cdot \frac{\alpha(\gamma_s, \lambda)}{\gamma_s}$$

其中， r_s 的意义同前。

$$\alpha(\gamma_s, \lambda) = \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^4 a_{ij} \lambda^i \gamma_s^j \quad (\gamma_s < 15, \lambda < 1.4)$$

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库