

# LMTO 能带计算中空原子球和 原子空 d 态的作用\*

王仁智 黄美纯\*\*

厦门大学物理系(邮政编码 361005)

**摘 要** 本文研究 LMTO 能带计算中空原子球和空 d 态(未填充价电子的 d 态)的特征和作用。提出一种只在矩阵元计算中计入空 d 态和空原子球的 p、d 态的计算方案,在 GaAs 能带的实际计算中表明,该计算方法把通常求解的  $36 \times 36$  阶久期方程减小为  $10 \times 10$  阶,仍然得出合理的能带结构,然而,计算效率显著地提高。

## 一、引 言

立方半导体属于开结构材料,采用 LMTO 方法计算其能带结构时需要添加空原子球(简称空球)<sup>[1]</sup>。对于闪锌矿结构的 GaAs 晶体,原胞中除了考虑 Ga、As 两个原子球外,还分别在 Ga 的四面体中心和 As 的四面体中心添加空球<sup>[2]</sup>。通常的计算中分别对原胞中两个原子球和两个空球取 s、p、d 态 muffin-tin 轨道(简称 MT 轨道),建立并求解  $36 \times 36$  阶久期方程。本文研究空球和空 d 态(指 Ga、As 原子的价电子壳层中未填充电子的 d 态)在能带计算中所起的作用,提出一种只在矩阵元的计算中计入空 d 态和空球的 p、d 态的计算方案,在 GaAs 的能带结构的计算中表明,其效果与 Lambrecht 等基于 MTO's 轨道变换理论的最小基方法<sup>[3]</sup>类似,将通常的  $36 \times 36$  阶的 LMTO 久期方程减小为  $10 \times 10$  阶,仍然得到合理的能带结构。

## 二、不同计算方案的计算结果

为了进一步了解空球及空 d 态在 LMTO 能带计算中所起的作用,我们分别采用以下几种不同的 LMTO 计算方案,计算了 GaAs 的能带结构。

1、原胞中 Ga、As 原子球取 s、p 态,不加空球,久期方程阶数  $8 \times 8$  (简称 sp-方案);

2、对 Ga、As 原子球及添加的两个空球均取 s、p 态,久期方程阶数为  $16 \times 16$  (简称 sp-sp 方案);

上述两种计算方案所得主要能带(指 4 个价带和二最低导带)由图 1(a)同时给出,以便了解空球的作用。

3、Ga、As 原子球取 s、p、d 态,空球取 s、p 态,久期方程阶数为  $26 \times 26$  (简称 spd-sp 方案);原子球和空球均取 s、p、d 态,久期方程阶数  $36 \times 36$  (简称 spd-spd 方案)。

图 1(b)给出 sp-sp 方案(虚线)和 spd-sp 方案(实线)的计算结果,图 1(c)实线中给出 spd-spd 的计算结果。

4、从 spd-spd 方案的  $36 \times 36$  阶矩阵中,扣掉原子球和空球 d 态 MT 轨道相应的  $20 \times 20$

\* 国家自然科学基金资助的课题

\*\* 中国高等科学技术中心(CCAST),理论物理分中心

1989年4月16日收到来稿。

阶方阵, 将留下的与  $s$ 、 $p$  态 MT 轨道相应的  $16 \times 16$  阶矩阵对角化所得能带称之为  $sp[d]-sp[d]$  方案的计算结果。图 1(c) 除给出  $spd-sp[d]$  (实线) 的计算结果外, 还给出  $sp[d]-sp[d]$  方案的计算结果 (虚线)。

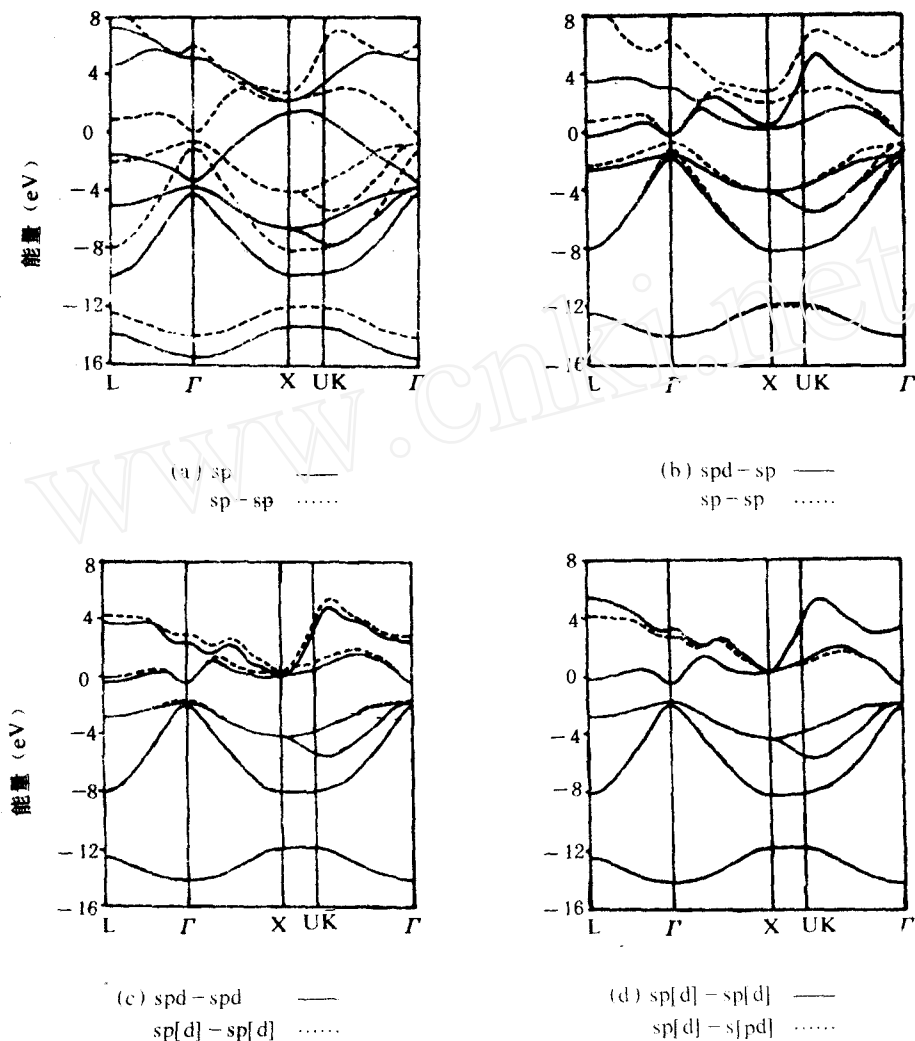


图 1 由不同计算方案得到的 GaAs LMTO 能带的比较

与  $sp[d]-sp[d]$  方案类似的作法, 从  $spd-sp[d]$  的  $36 \times 36$  阶矩阵中取出 Ga、As 原子球  $s$ 、 $p$  态及空球  $s$  态、MT 轨道相应的  $10 \times 10$  阶矩阵, 对角化所得能带结构简称为  $sp[d]-sp[d]$  方案的计算结果。图 1(d) 给出  $sp[d]-sp[d]$  (实线) 和  $sp[d]-s[pd]$  (虚线) 两种方案的计算结果。

### 三、空球及空 $d$ 态在能带计算中的作用

从以上不同计算方案所得结果的比较中, 认识到空球和空  $d$  态的某些特征和所起的作用如下:

### 3.1 空原子球对主要能带的影响

从图 1(a)  $sp$ -方案 and  $sp-sp$  方案比较中看到, 对于 4 个价带, 添加空球主要是引起能带平移, 而能带形状改变不大; 对于二个最低导带, 空球除引起能带平移之外, 能带形状也发生显著改变。图 2 给出  $sp-sp$  方案所得能带结构(实线表示 8 个最低能带)和相应的分波态密度(实线表示原子球分波态密度, 虚线表示空球分波态密度)。从分波态密度与能带结构的对照中可以知道, 4 个价带和 2 个最低导带主要由原子球  $s$ 、 $p$  态构成; 空球的  $s$ 、 $p$  态构成的能带位于主要能带的上方较高的能区(虚线部分), 但原子球  $s$ 、 $p$  态相应能带与空球  $s$ 、 $p$  态相应能带不可能完全区分开来, 因为它们之间存在着相互杂化作用。它们之间在能量比较靠近的区域(例如图 2 的中部能量区), 这种杂化作用最为明显。价带距离空球态组成的能

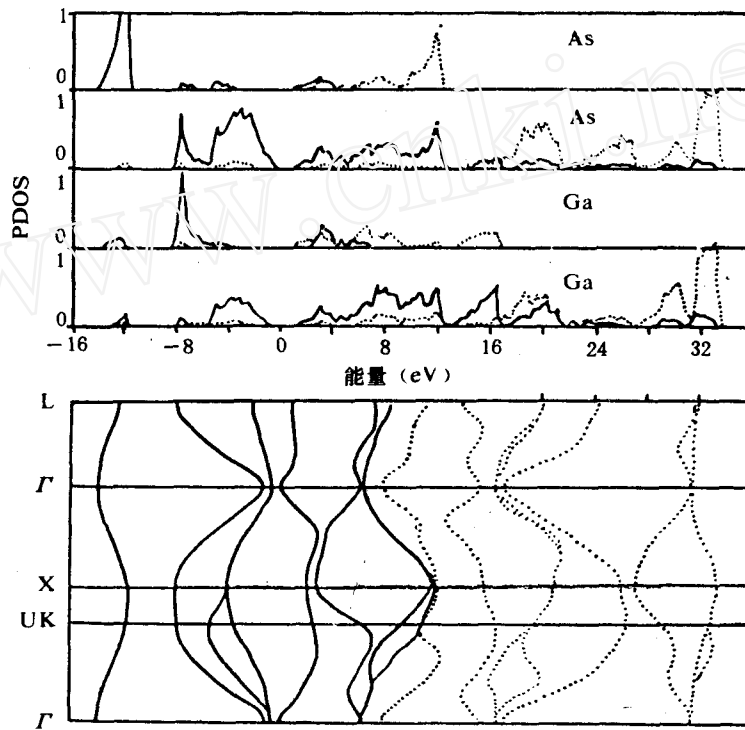


图 2  $sp-sp$  方案所得能带(实线为 8 个最低导带)和分波态密度(实线和虚线分别表示原子球和空球的分波态密度)

带较远, 受杂化作用小, 能带形状改变不显著, 二个最低导带距离空球态相应的能带近一些, 有较强的态混合, 能带形状改变显著(见图 1(a))。

### 3.2 空 $d$ 态对主要能带的影响

从图 1(b)  $sp-sp$  和  $spd-sp$  方案所得结果的比较中看到, 与引入空球类似, 引入空  $d$  态主要影响导带的能带结构。图 3 给出  $spd-sp$  方案所得能带结构(实线代表最低 8 个能带)和分波态密度(实线表示  $Ga$ 、 $As$  的  $s$ 、 $p$  分波态密度, 虚线表示空  $d$  和空球  $s$ 、 $p$  的分波态密度)。从分波态密度与能带结构对照中看到, 空  $d$  态相应能带位于 2 个主要导带的上方, 与二

个主要导带及价带顶部比较靠近,因此空 $d$ 态主要影响导带及价带顶附近的能带结构(图1(b))。

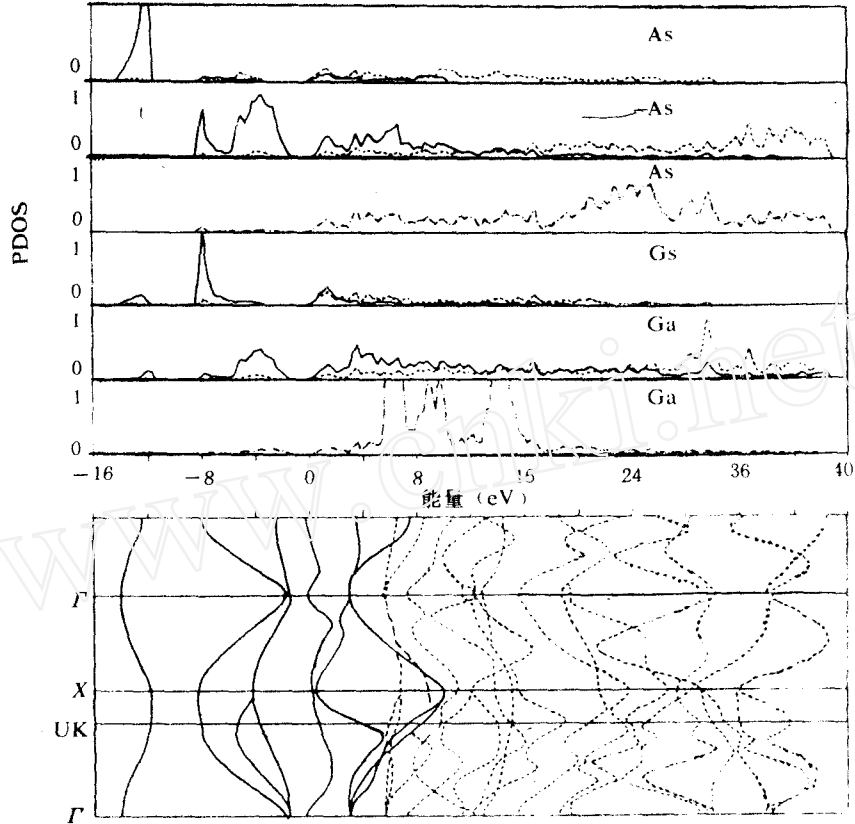


图3 spd-sp方案所得能带(实线为8个最低能带)和分波态密度(实线代表原子球 $s$ 、 $p$ 态分波态密度,虚线表示空 $d$ 态和空球的分波态密度)

### 3.3 空球和空 $d$ 态对主要能带影响的两种途径

引文[4]曾指出空球 $d$ 态对主要能带结构的影响很小,因而spd-spd方案与spd-sp方案的计算结果基本上一致。比较图1(b)(实线)与图1(c)(实线)也可以看到这一点。

sp[d]-sp[d]方案与sp-sp方案均求解 $16 \times 16$ 阶矩阵,但它们的计算结果差别很大,前者与给出准确结果的spd-spd方案相当接近(见图1(c)),后者则与spd-spd类似的spd-sp方案的结果差别甚大(见图1(b))。其原因在于,sp[d]-sp[d]是从spd-spd的 $36 \times 36$ 阶矩阵中取出的 $16 \times 16$ 阶小方阵,它在矩阵元计算过程中已计入原子球和空球 $d$ 态的部分影响,而sp-sp的 $16 \times 16$ 阶矩阵则与 $d$ 态无关。

sp[d]-sp[d]与spd-spd的主要差别在于,spd-spd求解的是 $36 \times 36$ 阶矩阵而不是 $16 \times 16$ 阶,它不仅在相应于sp[d]-sp[d]的 $16 \times 16$ 阶的矩阵元中计入 $d$ 态的作用,而且在 $36 \times 36$ 阶矩阵的对角化过程中再次计入 $d$ 态对主要能带的影响。也就是说, $d$ 态通过矩

阵元计算和对角化过程的两个计算步骤对主要能带发生影响。因此,我们将  $\text{sp}[d] - \text{sp}[d]$  称为只在矩阵元中计入  $d$  态的计算方法。类似地,把  $10 \times 10$  阶的  $\text{sp}[d] - \text{s}[pd]$  方案称为只在矩阵元计算中计入空  $d$  态和空球  $p, d$  态的计算方法。

从图 1(c)  $\text{sp}[d] - \text{sp}[d]$  与  $\text{spd} - \text{spd}$  两种计算方案的比较中看到,两者 4 个价带是吻合的,二个导带虽然略有偏差,但能带的变化趋势(结构)是一致的。这表明,  $d$  态对主要能带结构的作用,基本上由矩阵元计算中计入了。图 1(d)  $\text{sp}[d] - \text{sp}[d]$  方案与  $\text{sp}[d] - \text{s}[pd]$  方案所得结果除与二导带略有差别外,4 个价带和最低导带也是吻合的,这也表明空球  $p$  态对主要能带的影响也是基本上计入  $10 \times 10$  阶的矩阵元中。

图 1(c) 和图 1(d) 表明,对于 4 个价带,  $\text{sp}[d] - \text{sp}[d]$ 、 $\text{sp}[d] - \text{s}[pd]$  和  $\text{spd} - \text{spd}$  三种方案的计算结果是相当一致的。

#### 四、讨论与结论

##### 1. LMTO 方法中的基函数 MT 轨道为:

$$\chi_L^k(\mathbf{r}) = \frac{\Phi_{ilm}(-l-i, \mathbf{r}-\mathbf{q})}{\sqrt{s_i/2} \Phi_{il}(-)} \delta_{a'q} - \sum_{l'm'} \frac{\Phi_{l'q'm'}(l', \mathbf{r}'-\mathbf{q}')}{2(2l'+1)\sqrt{s_i/2} \Phi_{l'q'}(+)} s_{L'L}^k \quad (1)$$

其中  $L=qlm$ ,  $\chi_L^k$  表示原胞中第  $t$  个原子球,球心位于  $\mathbf{q}$  的  $lm$  量子态所对应的 MT 轨道;  $s_{L'L}^k$  为结构常数,其余的是常规的势参数符号<sup>[5]</sup>。式(1)右边第二项表示通过结构常数  $s_{L'L}^k$  计入其它原子球的各原子态对  $L=qlm$  的 MT 轨道  $\chi_L^k$  的贡献。通常称为 MT 轨道的“尾部”。也就是说,对于 Ga、As 的  $s, p$  诸 MT 轨道,其尾部包含着空  $d$  态和空球各个态的影响。因此,  $\text{sp}[d] - \text{s}[pd]$  方案中,就是通过 Ga、As 的  $s, p$  及空球  $s$  态的 MT 轨道的尾部,对其相应的  $10 \times 10$  阶矩阵的矩阵元计入能量较高的空  $d$  和空球  $p, d$  态的作用。这种计算方法实质上是属于赝势法中已采用过的将高能态计入低能态基函数的 Löwdin 微扰法<sup>[6]</sup>。

2. LMTO 方法中假定:原胞中原子球的体积总和等于原胞体积;原子球球内势场是球对称的。因此,对于 Ga As,如果原胞中只取 Ga 和 As 两个原子球,由于原子球体积太大而不能满足球内势场的球对称近似要求。原胞中添加两个空球之后,一个原胞中包含四个球,球体积变小了,可以满足球对称势的近似条件。所以无论采用何种的 LMTO 计算方案,对 GaAs 来说,均需要添加空球。考虑到空球的  $s$  态是空球中最低能态,它最靠近主要能带,有必要在矩阵元计算中及对角化过程中均计及它对主要能带的影响。为此,把空球  $s$  态与原子球 Ga、As 的  $s, p$  态放在一起,而空  $d$  态和空球的  $p, d$  态只从矩阵元计算过程计入它们的作用,从而构成一种比较合理的  $\text{sp}[d] - \text{s}[pd]$  计算方案。

3. 半导体表面和超晶的能带计算中,由于原胞中包含的原子数目很多,久期方程阶数很大,计算难于进行。故常采用计算量较小的 LCAO 能带计算方法。对于 GaAs 晶体, LCAO 方法中通常考虑 Ga、As 的  $s, p$  态,久期方程  $8 \times 8$  阶,而 LMTO 的  $\text{sp}[d] - \text{s}[pd]$  计算方案久期方程为  $10 \times 10$  阶,求解的计算量与 LCAO 相近。但通常的 LCAO 方法是一种经验参数法,不是能带从头计算方法,同时由于没有计及  $d$  态,因而对导带的计算结果较差。LMTO  $\text{sp}[d] - \text{s}[pd]$  方案求解久期方程阶数与 LCAO 方法相近,是一种高效率的能带从头计算方法,它对价带的计算结果准确性很高(与  $\text{spd} - \text{spd}$  一致),适用于材料的

基态性质的研究, 因在矩阵元计算中计及  $d$  态, 所以对导带的计算结果也比 LCAO 方法好, 故可望应用于超晶格和表面电子结构的从头计算的研究中。

### 参 考 文 献

- [1] T. Jarborg and A. J. Freeman. *Phys. Lett.*, **74A** (1979), 349.
- [2] 黄美纯、王仁智、朱梓忠, 厦门大学学报 (自然科学版), **25** (1986), 270.
- [3] Walter R. L. Lambrecht and O. K. Andersen, *Phys. Rev.*, **B34** (1986), 2439.
- [4] 王仁智、黄美纯, 厦门大学学报(自然科学版), **26** (1987), 166.
- [5] O. K. Andersen, *Phys. Rev.*, **B12** (1975), 3060.
- [6] D. Brust. *Phys. Rev.*, **134** (1964), A1337.

## EFFECT OF EMPTY ATOMIC SPHERES AND ATOMIC EMPTY $d$ STATES ON THE BAND STRUCTURE IN $sp^3$ -SEMICONDUCTORS

Wang Renzhi

*Dept. of Physics, Xiamen University, Xiamen*

Huang Meichun

*Centre of Theoretical Physics, CCAST (World Laboratory), Beijing;*

*Dept. of Physics, Xiamen University, Xiamen*

**ABSTRACT** The features and functions of both the empty atom-spheres and atomic empty  $d$ -states in linearized muffin tin orbital (LMTO) band structure calculations for  $sp^3$ -semiconductors are investigated. A new approach, in which the states associated with atomic empty  $d$  states and empty-sphere  $p$  and  $d$  states are only incorporated in the evaluation of matrix elements is suggested. The method is applied to study the band structure of GaAs as a test case. It is shown that the conventional secular determinant with a size of  $36 \times 36$  can be reduced to a much smaller one with a size of  $10 \times 10$  and the results are still quite reasonable.