

分区变分法及其在能带计算中的应用*

薛 舫 时

(南京固体器件研究所)

提 要

本文提出了一种对复杂势场进行分区变分的计算方法。它通过微分方程的数值解来计算球对称区内的波函数,而在其余区域中用适当的基矢来展开波函数,然后通过变分迭代计算得到总的电子波函数和能量。方法适用于多原子体系,本文主要介绍了在能带计算中的应用。在硅能带的具体计算中,得到了同现有实验及理论计算结果基本上相吻合的结果。最后在同其他能带计算方法的比较中指出,这是一种简便而有效的计算晶体能带的方法。它虽是一种从头算的方法,但计算工作量却很小,而且方法适应性强,便于进行自治计算。

一、引 言

在原子结构的计算中,势场是球对称的,因而薛定谔方程可以分离成一个径向微分方程,由方程的数值解得到了很好的结果。而在晶体中电子所经受的势场就比较复杂,大致可以分成两个区域。在格点位置附近,势场接近于球对称的原子势,而在格点之间由各格点原子势迭加而成的势场却是一种变化比较平缓而对称性又比较复杂的势场。这种复杂的势场结构使晶体能带的计算不能采用原子计算的方法,只好选用适当的基矢来展开波函数,通过变分方法来确定近似的波函数和能量。由于在这种复杂的势场结构下电子波函数很复杂,因此使变分计算变得很复杂,也不容易达到较高的计算精度。

事实上,除了晶体电子以外,像一些包含大的原子、分子基团的量子化学问题以及其他多原子体系中,也都要遇到这种非球对称势问题。一般的变分方法并不是一种理想的方法。如果我们选取比较简单的基矢,则收敛性比较差,必须求解很大的行列式。如果选用比较复杂的基矢,则矩阵元的计算又变得十分复杂。因此人们认为要减少计算中的工作量是不大可能的^[1]。

然而,我们不难看出,无论是在晶体还是其他多原子体系中,正是由于原子核附近集中有较强的势场,引起波函数产生强烈的振荡,从而使变分计算收敛得很慢。而在这些区域内势场往往又总是近似球对称的,因此我们不仿效法原子结构的计算,用微分方程的数值解来描述电子波函数。在其余区域内,势场比较平缓,就可以用比较简单的基矢来展开。实际上就是根据势场特性划分出两种不同的区域,各自用独立的基矢来展开,然后使用适当的变分公式来求出总的电子波函数及其能量。我们把这种计算方法叫做分区变分法。

* 1979年11月3日收到。

在下一节中,我们将简单介绍分区变分法的基本计算模型。第三节把这种方法具体应用到晶体能带的计算中,导出了计算晶体电子能量的久期方程矩阵元。第四节以硅晶体为例,通过具体晶体势的分析来区分两类不同的区域,并由所得久期方程来计算晶体电子的能量。最后从计算结果和同其他方法的比较中来讨论这种计算方法的有效性。

二、分区变分法概要

对于由许多原子构成的体系,在每一原子附近,势场总是近似球对称的。因此我们总可以挖出一个适当大小的球,认为球内的势场是球对称的。我们把这种球称为原子球。我们的问题就归结为求解原子球内势场球对称而球外势场非球对称的问题。按量子力学中的惯用方法,当处理两种不同势场区的问题(如势阱问题)时,是各自在不同的区域内求解,然后由交界面上波函数及其微商的连续性条件来确定电子的能级和波函数的。但是现在原子球外的势场是非球对称的,不能直接由薛定谔方程的积分中来求解,而只能使用变分方法。这样就出现了如何确定这两种区域间的衔接条件的问题。我们暂且不去探索这一条件,而是先提出一种计算方案,然后来看看与这种计算方案所对应的衔接条件是什么?

1. 分区变分法的计算模型

我们应用变分原理,把电子波函数在两种区域内独立地展开得到

$$\psi = \sum_n A_n \varphi_n + \sum_{l,m} B_{l,m} \varphi_{lm}(E). \quad (2.1)$$

其中 A_n 和 $B_{l,m}$ 是展开系数, φ_n 和 $\varphi_{lm}(E)$ 是两种不同的展开基矢, $\varphi_{lm}(E)$ 是原子球内薛定谔方程之解,其定义为

$$\varphi_{lm}(E, \mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & |\mathbf{r}| > r_0 \\ R_l(E, |\mathbf{r}|) Y_{lm}(\theta, \varphi), & |\mathbf{r}| < r_0 \end{cases}. \quad (2.2)$$

这里坐标原点选在原子球的中心, r_0 是原子球的半径, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 是球谐函数, $R_l(E, |\mathbf{r}|)$ 满足下列径向方程

$$d^2 R_l / dr^2 + \frac{2}{r} \frac{dR_l}{dr} + [E - V(r) - l(l+1)/r^2] R_l = 0, \quad (2.3)$$

$V(r)$ 是球内的势场, φ_n 是球外的展开基矢,它的形式可以根据具体的势场特性来选取。同样,我们要把 φ_n 定义在原子球以外,即

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = 0, \quad |\mathbf{r}| < r_0. \quad (2.4)$$

这些基矢在原子球面上是不连续的,因而必须把能量变分公式推广到波函数及其微商有不连续区的情形中去。Schlosser 已完成了这一工作^[2],他的能量变分公式为

$$E_V \int_{\Omega_i + \Omega_0} d\Omega \psi^* \psi = \text{Re} \left\{ \int_{\Omega_i} d\Omega \psi_i^* H \psi_i + \int_{\Omega_0} d\Omega \psi_0^* H \psi_0 + \int_s ds (\psi_0^* \partial_r \psi_i - \psi_i^* \partial_r \psi_0) \right\}. \quad (2.5)$$

式中 Ω_i, ψ_i 分别表示原子球的体积和球内的波函数, Ω_0, ψ_0 表示球外部份的体积和球外的波函数, s 是原子球表面。Re 是取实数算符, $\partial_r \psi_0, \partial_r \psi_i$ 分别表示球外和球内波函数在

球面上的法向导数, H 是电子的哈密顿算符, E_V 是电子的变分能量. Schlosser 证明了在波函数产生一级变化时方程 (2.5) 所表示的能量变分为零, 因而可以用它来计算展开基矢不连续时的变分能量. 应该指出, 径向方程 (2.3) 中是包含能量 E 的, 即球内的展开基矢本身又是能量的函数. 因此实际的计算过程是, 先选取一个尝试能量 E 来解径向方程 (2.3), 然后通过变分方法求得变分后的能量 E_{V_1} , 再把 E_{V_1} 代入 (2.3) 式积分, 由久期方程求出新的能量 E_{V_2} , 一直迭代到两个能量相同为止. 下面我们来讨论与这种计算方案对应的衔接条件.

2. 分区变分法中的衔接条件

我们把尝试波函数 (2.1) 代入到能量表式 (2.5) 中容易得出

$$\begin{aligned} E_V & \left(\sum_{nn'} A_n^* A_{n'} \int_{\Omega_0} \varphi_n^* \varphi_{n'} d\Omega + \sum_{lm, l'm'} B_{lm}^* B_{l'm'} \int_{\Omega_i} \varphi_{lm}^* \varphi_{l'm'} d\Omega \right) \\ & = \text{Re} \left\{ E \sum_{lm, l'm'} B_{lm}^* B_{l'm'} \int_{\Omega_i} \varphi_{lm}^* \varphi_{l'm'} d\Omega + \sum_{nn'} A_n^* A_{n'} \int_{\Omega_0} \varphi_n^* H \varphi_{n'} d\Omega \right. \\ & \quad \left. + \sum_{n, l, m} A_n^* B_{lm} \int_s (\varphi_n^* \partial_r \varphi_{lm} - \varphi_{lm} \partial_r \varphi_n^*) ds \right\}. \end{aligned}$$

为了对上式进行变分, 必须先除去右端的取实数算符. 容易看出, 右端第一项具有厄密性, 求和后一定是实数. 第二、三项则需要加以对称化. 我们利用任何复数的实部必须与其共轭数的实部相同的特点, 可将后二项对称化为

$$\begin{aligned} & \text{Re} \left\{ \sum_{nn'} A_n^* A_{n'} \left(\frac{1}{2} \int_{\Omega_0} \varphi_n^* H \varphi_{n'} d\Omega + \frac{1}{2} \int_{\Omega_0} \varphi_{n'} H \varphi_n^* d\Omega \right) \right. \\ & \quad + \sum_{n, l, m} A_n^* B_{lm} \left(\frac{1}{2} \int_s \varphi_n^* \partial_r \varphi_{lm} ds - \frac{1}{2} \int_s \varphi_{lm} \partial_r \varphi_n^* ds \right) \\ & \quad \left. + A_n B_{lm}^* \left(\frac{1}{2} \int_s (\varphi_n \partial_r \varphi_{lm}^* - \varphi_{lm}^* \partial_r \varphi_n) ds \right) \right\}. \end{aligned}$$

现在所有项都具有厄密性, 可以除去取实数算符, 对 B_{lm}^* 变分以后得到

$$\begin{aligned} E_V \sum_{l'm'} B_{l'm'} \int_{\Omega_i} \varphi_{l'm'}^* \varphi_{l'm'} d\Omega & = E \sum_{l'm'} B_{l'm'} \int_{\Omega_i} \varphi_{l'm'}^* \varphi_{l'm'} d\Omega \\ & + \frac{1}{2} \sum_n A_n \int_s (\varphi_n \partial_r \varphi_{lm}^* - \varphi_{lm}^* \partial_r \varphi_n) ds. \end{aligned}$$

当迭代过程完成以后 $E_V = E$, 立即得到

$$\sum_n A_n \int_s (\varphi_n \partial_r \varphi_{lm}^* - \varphi_{lm}^* \partial_r \varphi_n) ds = 0. \quad (2.6)$$

这就是分区变分法中的衔接条件. 也就是说分区变分法保证了球内微分方程的任何一个解与球外波函数及其微商在交界面上平均连续. 容易看出, 如果球外的势场也满足球对称条件, 那末也可写成径向函数和球谐函数的乘积, 平均连续条件就同一般的连续性条件一致.

3. 分区变分的意义及其与合成波变分法的比较

为了讨论分区变分的意义, 让我们先定义一个分区内的平均能量 $\bar{E}(\Delta V)$

$$\bar{E}(\Delta V) = \int_{\Delta V} \phi^* H \phi d\tau / \int_{\Delta V} \phi^* \phi d\tau. \quad (2.7)$$

其中 ΔV 表示分区的体积。如果 ψ 是真实的电子波函数, 则必定满足薛定谔方程 $H\psi = E\psi$, 代入上式即得

$$\bar{E}(\Delta V) = E. \quad (2.8)$$

把衔接条件 (2.6) 代入能量表式 (2.5) 中, 显然面积分的贡献为零, 球外变分区的平均能量就等于电子能量, 满足条件 (2.8)。这样我们就可以把分区变分法看成在球外区域内进行变分, 同时给它加上边界衔接条件 (2.6)。

在熟知的 APW 方法中也注意到不同的区域应该用不同的函数来描述, 但是没有提出在不同区域内独立变分的概念。因而只能用界面上的连续条件来确定球内波函数, 这样球外的每一展开基矢都有它相应的许多项球内函数, 使计算变得十分复杂。Schlosser^[2] 在仔细分析变分公式的基础上提出了合成波变分方法, 即减少球内函数的展开项而从变分公式中来计入不连续的贡献, 这样计算是简化了, 但精确度估计要比 APW 方法差一些。值得指出的是球外函数及其微商是不可能同球内函数及微商完全连续连接的, 因此这些方法实际上没有明确的衔接条件。正如 Schlosser 指出的, 可以用函数连续条件也可以用微商连续条件或它们的线性组合。此外, 由于没有采用分区变分的概念, 因而得不到平均连续条件 (2.6), (2.5) 式中的面积分也就不为零。即使计算达到收敛 (Schlosser 没有给出具体的计算结果, 因此还不知道它有没有较好的收敛特性。), 球外区域的平均能量也不等于电子能量, 计算精度就不如分区变分法好。

显然, 分区变分的另一突出优点是计算简便, 适应性强。可以根据每一区域内的物理特性选用特定的简单函数来描述电子波函数, 使变分计算大大简化。因此, 在我们引入分区变分的概念以后, 物理图象清楚, 而且能以较小的计算工作量达到较高的计算精度。

三、晶体能带的计算

1. 能带计算中的矩阵元

把分区变分法应用到晶体能带计算时, 我们只要在一个原胞内求解薛定谔方程, 然后由布洛赫定理得到其它原胞内的波函数。因此我们要求球内和球外的展开函数都满足周期性条件, 尝试波函数可以写为

$$\psi_{\mathbf{k}, l} = \sum_n A_n \varphi_{\mathbf{k}, n} + \sum_{lm} B_{lm} \varphi_{\mathbf{k}, lm}. \quad (3.1)$$

这里 \mathbf{k} 是晶体电子的波矢, $\varphi_{\mathbf{k}, n}$ 取作平面波, 其定义为

$$\varphi_{\mathbf{k}, n} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{Q}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}}, & |\mathbf{r}| > r_0 \\ 0, & |\mathbf{r}| < r_0. \end{cases} \quad (3.2)$$

其中 Q 是原胞的体积, \mathbf{K}_n 是倒格矢。 $\varphi_{\mathbf{k}, lm}$ 是球内薛定谔方程之解, 考虑到周期性边界条件的要求, 我们把它写成布洛赫和的形式

$$\varphi_{\mathbf{k}, lm}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0, & |\mathbf{r}| > r_0 \\ \sum_{\mathbf{R}_n} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n}}{\sqrt{Q}} \frac{R_l(E, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|)}{R_l(E, r_0)} Y_{lm}(\theta_n, \varphi_n), & |\mathbf{r}| < r_0. \end{cases} \quad (3.3)$$

这里 \mathbf{R}_n 是格矢, θ_n, φ_n 是以 \mathbf{R}_n 格点为坐标原点的极角. 我们所取的球内波函数在形式上同 LCAO 波函数相似, 所不同的是现在这些函数被限制在原子球内, 因此能量 E 不必是其特征能量, 而可由迭代过程来确定. 同时也避免了在 LCAO 方法中出现的那些麻烦的交叉积分.

现在我们把尝试波函数 (3.1) 代入到能量变分公式 (2.5) 中去积分, 容易得到

$$\begin{aligned} \text{Re} \left\{ \sum_{n,n'} A_n^* A_{n'} [|\mathbf{k} + \mathbf{K}_{n'}|^2 O_{n,n'} + V_{n,n'} - E_V O_{n,n'}] \right. \\ + \sum_{n,l,m} A_n B_{lm}^* \frac{r_0^{2l}}{Q} \left[4\pi(2l+1) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_{l|m|}(\cos \theta_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}) e^{-im\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}} \\ \times \left[j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n| r_0) \frac{R'_l(E, r_0)}{R_l(E, r_0)} - |\mathbf{k} + \mathbf{K}_n| j'_l(|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n| r_0) \right] \\ \left. + \sum_{lm} B_{lm}^* B_{lm} \frac{r_0^2}{Q} I_{l,E,0}(E - E_V) \right\} = 0. \end{aligned} \quad (3.4)$$

其中 $\theta_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}$ 和 $\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}$ 为波矢 $\mathbf{k} + \mathbf{K}_n$ 的极角, $P_{l|m|}$ 是勒让德多项式, j_l 为第 l 阶球贝塞尔函数, $R'_l(E, r_0)$ 及 $j'_l(|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n| r_0)$ 分别表示 R_l 及 j_l 在 r_0 处的微商,

$$\left. \begin{aligned} I_{l,E,0} &= \left(\int_0^{r_0} r^2 R_l^2(E, r) dr \right) / r_0^2 R_l^2(E, r_0) \\ O_{n,n'} &= \frac{1}{Q} \int_{\Omega_0} e^{i(\mathbf{K}_{n'} - \mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}} d\Omega \\ V_{n,n'} &= \frac{1}{Q} \int_{\Omega_0} e^{i(\mathbf{K}_{n'} - \mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) d\Omega \end{aligned} \right\}. \quad (3.5)$$

使用类似于第二节中的方法来对称化和进行变分, 容易得到矩阵元为

$$\left. \begin{aligned} H_{n,n'} &= \frac{1}{2} [|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n|^2 + |\mathbf{k} + \mathbf{K}_{n'}|^2] O_{n,n'} + V_{n,n'} - E_V O_{n,n'} \\ H_{n,l,m} &= H_{l,m,n}^* = \frac{r_0^{2l}}{Q} \left[\pi(2l+1) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_{l|m|}(\cos \theta_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}) e^{-im\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}} \\ &\times \left[j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n| r_0) \frac{R'_l(E, r_0)}{R_l(E, r_0)} - |\mathbf{k} + \mathbf{K}_n| j'_l(|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n| r_0) \right] \\ H_{lm,l'm'} &= \frac{r_0^2}{Q} I_{l,E,0}(E - E_V) \delta_{ll'} \delta_{mm'} \end{aligned} \right\}. \quad (3.6)$$

这里 $H_{n,n'}$ 是指球外平面波间的矩阵元, $H_{n,l,m}$ 表示平面波与球内函数间的矩阵元, $H_{lm,l'm'}$ 表示球内函数间的矩阵元.

现在我们来讨论这些基矢展开中的项数问题. 首先对于球内函数来说, 其形式是同 LCAO 波函数一致的, 只是现在对 l 和 m 指数的选取并不受原子价电子的限制. 然而考虑到这些函数仅被用来描述格点原子附近的电子行为, 我们认为采用价电子的 l, m 值就足够了. 至于球外的平面波, 原则上选得越多越好, 这一方面能够满足球外势场傅里叶展开的需要, 另一方面能使球面上的波函数平均连续条件更接近于真正的连续条件. 我们认为球外势场一般是比较平缓的, 因而可根据后一条件来决定平面波的展开项数. 大家知道最大波矢为 k_{\max} 的傅里叶级数所能描述的最小距离大约为 π/k_{\max} , 因此, 如果我们选定原子球半径 r_0 以后, 就要求

$$k_{\max} > \pi/r_0. \quad (3.7)$$

由此即可定出应该选取的平面波项数。

2. 在复式格子中的推广

在复式格子中,原胞内有几个原子,因而必须挖去几个原子球,然后在球外用平面波来展开波函数。这样,球外平面波间的矩阵元可以从对原胞的积分中减去对各原子球的积分来计算,从而求得

$$\left. \begin{aligned} O_{n,n'} &= \begin{cases} \frac{1}{Q} (Q - \sum_j Q_j), & \mathbf{K}_n = \mathbf{K}_{n'} \\ -\frac{3}{Q} \left(\sum_j Q_j e^{-i(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_{n'}) \cdot \mathbf{r}_j} \frac{j_1(|\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_{n'}| r_{0j})}{|\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_{n'}| r_{0j}} \right), & \mathbf{K}_n \neq \mathbf{K}_{n'} \end{cases} \\ V_{nn'} &= \frac{1}{Q} \sum_j e^{-i(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_{n'}) \cdot \mathbf{r}_j} \frac{4\pi}{|\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_{n'}|} \left\{ \int_0^\infty V_{\text{晶}}(r) r \sin(|\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_{n'}| r) dr \right. \\ &\quad \left. - \int_0^{r_{j0}} V_{\text{晶}}(r) r \sin(|\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_{n'}| r) dr \right\} \end{aligned} \right\} \quad (3.8)$$

式中 r_{j0} 和 Q_j 表示第 j 个原子球的半径和体积, $V_{\text{晶}}(r)$ 表示球内的球对称晶体势。球内波函数应在不同的球内独立地展开,即把展开基矢写成

$$\varphi_{\mathbf{k}, l, m, j} = \begin{cases} 0, & |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j| > r_{j0} \\ \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n + \mathbf{r}_j)} \frac{R_l(E, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{r}_j|)}{R_l(E, r_{j0})} Y_{lm}(\theta_{nj}, \varphi_{nj}), & |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j| < r_{j0}. \end{cases}$$

这里 θ_{nj} 、 φ_{nj} 是以 \mathbf{R}_n 原胞内第 j 个原子为中心的极角。容易求出平面波与第 j 个球内函数间的矩阵元为

$$\begin{aligned} H_{n,l,m,j} &= \frac{r_{j0}^{2l}}{Q} e^{i\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{r}_j} \left[\pi(2l+1) \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_{l|m|}(\cos \theta_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}) e^{-im\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}} \\ &\quad \times \left[j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n| r_{j0}) \frac{R'_l(E, r_{j0})}{R_l(E, r_{j0})} - |\mathbf{k} + \mathbf{K}_n| j'_l(|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n| r_{j0}) \right] \end{aligned} \quad (3.9)$$

容易看出,平面波与球内函数间的矩阵元比较复杂,而且还是一个复数。但是对于 k 空间中的对称点,例如金刚石结构中的 Γ 、 X 、 L 等点,选取适当的对称群表示以后,可以把对称化基矢间的矩阵元化成简单的实函数,计算很方便。此外,由于球内函数是按原子的价电子状态来选取的,求解的久期行列式阶数也不大。

四、硅晶体的计算

为了检验方法的有效性,我们首先计算最简单的共价半导体硅的能带。从前一节分析中容易看出,使用分区变分法来求晶体能带结构时,首先要从晶体势场分析入手来区分两类不同的势场区域,确定原子球的半径 r_0 ,选定球外平面波的展开项数和尝试能量值,然后由径向方程和久期方程的反复迭代中来求得晶体电子的能量值。下面我们简单地介绍对硅晶体所进行的计算过程。

1. 硅的原子势

在进行自洽晶体能带计算之前,我们假设晶体势是由各格点上的原子势迭加而成的,

因此我们首先必须求得硅的原子势。按照许多 OPW 方法的能带计算经验,对交换势使用 Slater 近似能得到较好的结果,许多计算中都使用了 Herman 和 Skillman 算得的原子波函数和原子势场^[3]。因此我们就采用他们所给出的原子势场来进行计算。但是书中所给的只是一些离散点上的原子势,由此来迭加构成晶体势和计算球内径向函数的对数微商均须插值,很不方便。此外,在离原子较远的地方,他们的势场近似地取作 $2/r$,而在晶体中由于电子的相关屏蔽作用,势场的衰减要比 $2/r$ 快得多,还必须考虑必要的屏蔽修正。

Strand 曾指出过原子的势场可以用解析函数来近似表示^[4],他把势场写成

$$Z_p(r)/Z = \sum_{i=1}^2 a_i \exp(-a_i r) + r \sum_{j=1}^m b_j \alpha_j \exp(-b_j \lambda_j r), \quad (4.1)$$

这里 Z_p 是有效电荷数, Z 是原子序数, r 是径向距离, a_i 、 $a_i \lambda_i$ 、 $b_j \alpha_j$ 和 $b_j \lambda_j$ 是随原子而异的参量。Strand 是用这一势场由泊松方程来解出电荷密度,然后用最小二乘方方法来确定逼近已知电荷密度的参量 α 和 λ ,从而得到所需的 Z_p 的。他所获得的势场在散射问题的应用中较为成功,但是我们发现它与一般的原子势场相比,系统地偏小,结果不很理想。这是因为 Strand 计算所达到的方均根偏差 $\sigma = 0.07861$,比较粗糙。此外,正如 Sander 等指出的^[5],用简单的指数函数作为近似的解析波函数时,对不同的物理量应该选取不同的屏蔽常数,因而从电子密度中来确定解析势时,又引进了较大的偏差。为此,我们从 Strand 的解析势出发,使用他所用的最小二乘方方法来求得逼近 Herman 势的参量 α 和 λ ,从而得到硅的解析势为

$$Z = -Vr = 28.57725e^{-0.71982r} - 0.57725e^{-26.0337r} - 35.19768re^{-1.51064r} - 29.72368re^{-4.96127r}. \quad (4.2)$$

其中 Z 是有效电荷数, V 为原子势。这一解析势与 Herman 势的方均根差为 $\sigma = 0.000846$ 。我们在表 1 中列出了三种原子势,以资比较。表中 Z^H 、 Z^S 和 Z^A 分别表示 Herman 原子

表 1 硅的三种原子势的比较

| r | Z^H/Z | Z^S/Z | Z^A/Z |
|---------|---------|---------|---------|
| 0.00367 | 0.99144 | 0.98705 | 0.99077 |
| 0.02204 | 0.94641 | 0.92450 | 0.94517 |
| 0.04408 | 0.89294 | 0.85760 | 0.89275 |
| 0.07347 | 0.82778 | 0.78319 | 0.82818 |
| 0.10286 | 0.76982 | 0.72210 | 0.77012 |
| 0.15428 | 0.68267 | 0.63467 | 0.68317 |
| 0.21306 | 0.60274 | 0.55124 | 0.60271 |
| 0.28653 | 0.52452 | 0.46312 | 0.52335 |
| 0.40407 | 0.42947 | 0.35562 | 0.42938 |
| 0.52162 | 0.36066 | 0.28311 | 0.36131 |
| 0.72733 | 0.27955 | 0.20864 | 0.27898 |
| 0.96243 | 0.21905 | 0.16106 | 0.21919 |
| 1.25630 | 0.17369 | 0.11956 | 0.17278 |
| 1.72650 | 0.13516 | 0.07308 | 0.13429 |
| 2.31424 | 0.10311 | 0.03548 | 0.10470 |
| 3.25463 | 0.07143 | 0.00979 | 0.06808 |

势、Strand 近似势及我们所求得的解析势。容易看出, Strand 势系统地偏小, 而我们的解析势与 Herman 势之差仅产生在第四位上。这一偏差已同 Herman 势的本身误差相当, 因而相信是可以应用的。这一解析势的另一优点是在远处呈指数衰减, 因此由它来迭加构成晶体势时不会因过大的衰减尾巴而导致发散。

2. 硅的晶体势和原子球半径的选取

现在我们把各格点上的原子势迭加起来构成晶体势。在原子球内, 我们已假设势场是球对称的, 因此必须求出迭加晶体势中的球对称部份。这可用 Löwdin 所介绍的方法来计算^[6]。鉴于晶体电子有很大的相关屏蔽, 因而我们认为只要计算最近邻原子的迭加势就可以, 计算结果为

$$\begin{aligned} Z^{\text{迭加}} = & 27.84724e^{-0.71982r} + 0.73001e^{0.71982r} \\ & - 0.57725e^{-26.0337r} \\ & - (35.18491r - 0.0651652)e^{-1.51064r} \\ & - (0.0651652 - 0.0127658r)e^{1.51064r} \\ & - 29.72368re^{-4.96127r}. \end{aligned} \quad (4.3)$$

我们在表 2 中给出了这一势场和自洽晶体势的比较, 表中的 Z^{H} 和 $Z^{\text{迭加}}$ 分别是 (4.2) 和 (4.3) 式的计算值, $Z_{\text{k.p.}}^{(s)}$ 和 $Z_{\text{k.p.}}^{(p)}$ 是 Kleiman 和 Phillips 用 OPW 方法算得的 s 态和 p 态的自洽晶体势^[7]。容易看出, 迭加势和自洽晶体势是比较接近的, 特别是在离原子比较远的地方, 原子势 Z^{H} 和晶体势的差别比较大, 而迭加势 $Z^{\text{迭加}}$ 就同晶体势比较接近。

现在我们来选取原子球的半径 r_0 。在 APW 和 KKR 方法中都假设球外势场是一常数, 因此必须选取尽可能大的球来满足这一近似的要求, 即由相邻格点的原子球相切条件来确定原子球的半径。在硅中由原子球相切条件定出的球半径为 2.222。但是从表 2 中

表 2 硅晶体势的比较

| r | Z^{H} | $Z^{\text{迭加}}$ | $Z_{\text{k.p.}}^{(s)}$ | $Z_{\text{k.p.}}^{(p)}$ |
|--------|----------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|
| 0.005 | 27.6481 | 27.6525 | 27.572 | 27.566 |
| 0.0247 | 26.2832 | 26.3049 | 26.026 | 25.978 |
| 0.0451 | 24.9313 | 24.9710 | 24.590 | 24.458 |
| 0.0672 | 23.5594 | 23.6185 | 23.234 | 22.992 |
| 0.0907 | 22.2140 | 22.2938 | 22.018 | 21.642 |
| 0.1165 | 20.8692 | 20.9717 | 20.962 | 20.362 |
| 0.1572 | 19.0046 | 19.1430 | 18.756 | 18.656 |
| 0.2019 | 17.2664 | 17.4444 | 16.950 | 17.094 |
| 0.2725 | 15.0363 | 15.2769 | 15.104 | 15.076 |
| 0.3679 | 12.7379 | 13.0637 | 13.004 | 12.982 |
| 0.4966 | 10.4769 | 10.9192 | 11.054 | 11.098 |
| 0.6703 | 8.3519 | 8.9549 | 10.194 | 10.096 |
| 0.9048 | 6.4790 | 7.3078 | 6.716 | 6.472 |
| 1.221 | 4.9867 | 6.1408 | 6.828 | 6.772 |
| 1.649 | 3.8992 | 5.5433 | 6.424 | 6.408 |
| 2.014 | 3.3198 | 5.4373 | 5.984 | 5.976 |
| 2.460 | 2.7572 | 5.5365 | 5.434 | 5.430 |
| 3.004 | 2.1571 | 5.9117 | 4.796 | 4.796 |

容易看出,这时的迭加势接近为原子势的二倍,因而球面附近的势场同球对称的假设偏离很大,这就使得 APW 和 KKR 方法都不能成功地应用到共价半导体中来。在我们的分区变分法中,放弃了球外势场为常数的假设,因而就可以适当减小球半径来克服这一困难。我们应当在势场和球对称势的偏离较小的条件下选取尽可能大的球半径。从表 2 中容易看出,迭加势是在 r 大于 1 以后才显著增大起来的,为此我们选取 $r_0 = 1.1$, 它接近最大球半径 2.222 的一半,此时迭加势约为原子势的 20%, 因而势场的非球对称分量是不大的。这样选定的原子球的体积不到最大球体积的 1/8, 但是由于原子势场大部集中于原子核附近,因而挖去这样大小的球以后,球外势场还是不大的,使球外平面波的展开仍保持较好的收敛性。

正如 Koelling 所指出的,当球半径附近出现波函数的零点时会使径向函数对数微商的计算产生很大的误差^[8]。但是,当能量变化时, R 在心区域内的振荡行为基本不变,即零点位置是几乎不变的。计算中发现,对硅来说 R 的零点都在 0.7 以内,因而在所取的 $r_0 = 1.1$ 的球半径附近 R 没有零点,变化比较平缓,不会引入过大的计算误差。

球外势场的傅里哀分量可按 (3.8) 式来计算,当 $k = 0$ 时得

$$V(0) = \frac{8\pi}{Q} \left\{ \int_0^{\infty} V_{\text{原子}}(r)r^2 dr - \int_0^{r_0} V_{\text{晶核}}(r)r^2 dr \right\}.$$

按此式算得的 $V(0)$ 为 -2.66453 , 这一数值显然偏大,我们认为这是由于势场衰减尾巴还太大的缘故。为此我们也像球内势场一样,只考虑最近邻原子势的迭加。于是我们作一个体积等于 5 个原子球体积的球(即中心原子与最近邻四个原子),取其半径为 r_s , 则 $V(0)$ 可取为

$$V(0) = \frac{8\pi}{Q} \left\{ \int_0^{r_s} V_{\text{原子}}(r)r^2 dr - \int_0^{r_0} V_{\text{晶核}}(r)r^2 dr \right\} = -2.1851. \quad (4.4)$$

表 3 中列出了所得的几个 $V(k_n)$ 值。为了便于比较,还同时列出了 Kleiman 等在 OPW 计算中得到的有效势 $V_{\text{有效}}$ 和 Cohen 等^[9]在赝势计算中所选用的赝势。容易看出, $V(k_n)$ 同有效势和赝势是很相近的。

表 3 球外势与有效势、赝势的比较

| $\left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 k_n^2$ | $V(k_n)$ | $V_{\text{有效}}^{T_1}(k_n)$ | $V_{\text{有效}}^{T_{15}}(k_n)$ | $V_{\text{晶}}(k_n)$ |
|---------------------------------------|----------|----------------------------|-------------------------------|---------------------|
| 0 | -2.1851 | -2.18 | -2.377 | |
| 3 | -0.2512 | -0.157 | -0.324 | -0.21 |
| 8 | 0.0380 | 0.014 | -0.111 | 0.04 |
| 11 | 0.0675 | 0.030 | -0.076 | 0.08 |
| 16 | 0.0764 | 0.024 | -0.057 | |
| 27 | 0.0532 | 0.003 | -0.048 | |
| 40 | 0.0198 | -0.008 | -0.045 | |
| 64 | -0.0134 | -0.009 | -0.038 | |

3. 平面波展开个数和尝试能量的选取

按前一节的讨论,在球内函数的展开中, l 只保留到价电子的 l 值。因此对硅来说,只要计算 $s(l=0)$ 和 $p(l=1)$ 函数就可以了。平面波的展开个数按 (3.7) 式来计算。

对硅,我们选 $r_0 = 1.1$, 因此 $\pi/r_0 = 2.85599$. 在 Γ 、 X 、 L 点上所选用的平面波个数及 k_{\max} 值列于表 4 中. 基本上都满足 (3.7) 式的要求. 当然,如 X 、 L 点能再多取些平面波就更好些.

表 4 平面波展开个数表

| | 平 面 波 个 数 | k_{\max} |
|----------|-----------|------------|
| Γ | 157 | 3.463156 |
| X | 126 | 3.061027 |
| L | 138 | 3.045683 |

最后我们来讨论尝试能量的选取. 考虑到球外势分量 $V(3)$ 、 $V(8)$ 和 $V(11)$ 同赝势分量十分接近,因此我们就把这些球外势作为赝势,从最低的平面波展开中用二阶行列式来求尝试能量的估计值,所得结果列于表 5 中. 实践证明从这些尝试能量出发,是能很快求得收敛结果的.

表 5 硅晶体的能量值(单位: 里德伯)

| | E | E_{V_1} | E_{V_2} | E_{OPW} |
|----------------|-------|-----------|-----------|------------------|
| Γ_1 | -2.10 | -2.309 | -2.309 | -2.316 |
| Γ_2 | -1.20 | -1.066 | -1.064 | -0.931 |
| Γ'_{25} | -1.40 | -1.420 | -1.423 | -1.560 |
| Γ_{15} | -1.20 | -1.207 | -1.208 | -1.348 |
| $X_1(1)$ | -1.93 | -1.963 | -1.964 | -2.011 |
| $X_1(2)$ | -1.22 | -1.301 | -1.304 | -1.383 |
| X_3 | -0.55 | -0.565 | -0.569 | |
| X_4 | -1.60 | -1.610 | -1.611 | -1.768 |
| $L_1(1)$ | -1.90 | -1.908 | -1.909 | -1.964 |
| $L_1(2)$ | -1.20 | -1.226 | -1.226 | -1.184 |
| $L'_2(1)$ | -2.15 | -2.126 | -2.126 | -2.113 |
| $L'_2(2)$ | -0.70 | -0.763 | -0.767 | |
| L_3 | -1.05 | -1.142 | -1.146 | -1.283 |
| L'_3 | -1.45 | -1.513 | -1.519 | -1.701 |

五、计算结果和分析

使用所得的尝试能量 E 求出的第一次,第二次迭代能量值 E_{V_1} 、 E_{V_2} 均给出在表 5 中. 第三次迭代值 E_{V_3} 在 10^{-3} 精度下与 E_{V_2} 完全相同,因而不再列出. 由表中容易看出,我们所选的尝试能量值是比较靠近迭代收敛值的,而且迭代过程是收敛得很快的.

表 5 中最后一列列出了 Phillips 等用自洽 OPW 方法计算的结果^[7]. 容易看出这两种方法算得的结果是基本上相同的. 在实验中测得的是能级间的相对间距. 我们在表 6 中列出了几个重要的能级间距的计算值和实验值, (实验值引自文献 [7] 和 [9].) 以资比较. 容易看出,我们的计算结果比 K. P. 的自洽 OPW 结果要好. 例如导带与价带间的直接能隙 $\Gamma'_{25}-\Gamma_{15}$ 两者基本相同, 而间接能隙 $\Gamma'_{25}-X_1$ (实际上硅的导带底在 Δ_1 点而不是

X_1 点, Δ_1 的能量比 X_1 略低一些, 所给实验值是指 $\Gamma'_{25} - \Delta_1$ 。) 我们的结果就比 K. P. 结果更接近实验值。其他几个能量间距也都是我们的结果比较好。当然更细致的比较, 还有待于进一步的自洽计算。

表 6 能级间距与实验值的比较(单位: 电子伏)

| | K. P. 结果 | 我们的结果 | 实验值 |
|--------------------------------|----------|-------|------|
| $\Gamma'_{25} - \Gamma_{15}$ | 2.9 | 2.92 | 3.4 |
| $\Gamma'_{25} - X_1(\Delta_1)$ | 2.4 | 1.62 | 1.1 |
| $L'_3 - L_1$ | 7.0 | 3.98 | 3.2 |
| $L'_3 - L_3$ | 5.7 | 5.07 | 5.3 |
| $X_4 - X_1$ | 5.2 | 4.18 | 4.1 |
| $\Gamma_1 - \Gamma'_{25}$ | 10.3 | 12.05 | 16.7 |

分区变分法计算简单, 工作量少。我们使用国产 709 计算机进行计算, 从求势场的傅里叶分量和解径向方程开始到求矩阵元全部算完上述 14 个能量值为止总共只需不到半小时。由于径向方程和矩阵元都比较简单, 所以计算量和平面波方法差不了多少。因此这被认为是一种最简单的从头算的方法。

迄今为止对于共价半导体来说, 最成功的从头算的计算方法是 OPW 方法。但是正如 Euwema 等指出的^[10], OPW 方法的收敛性依赖于离子心的大小、价电子波函数的局域性和离子心中所包含的电子状态。当离子心比较小、价电子波函数局域性强时收敛性就较差。拿硅来说, 离子心的大小约为 0.5 左右, 由此估算出在 OPW 方法中平面波应展开到 1000 个方能保证较好的收敛。而当离子心中不含有相应的电子状态时, 收敛性更差。如金刚石的离子心只包含 $1s$ 状态, 因此 Γ_{25} 等能级估计要用 5000 个平面波来展开方能收敛。过渡金属的价电子中 d 态是很重要的, 但离子心中又没有 d 态, 因而常常要另外加入类离子心状态来修正^[11]。在分区变分法中, 原子球内已用恰当的函数来描述电子波函数, 因而只要原子球不是太小, 球外平面波的展开总能达到较好的收敛性能的。

APW 和 KKR 方法虽然都已考虑到晶体势场的特点, 但是由于采用了过分简化的 muffin-tin 势场的假设, 限制了其应用范围。APW 方法要求每一平面波都和球内函数连续连接, 实际上是一个不合理的过于苛求的条件。因为一些低波矢的平面波, 它本身不能很好地描述原子球面附近的电子行为, 要它与球内函数连续, 就使球内函数的展开项要高到 $l = 10$ 以上, 不但计算十分烦复, 而且也未必同真实的电子波函数相符。而分区变分法保证了球外傅里叶级数之和在球面上平均与球内函数连续, 因此我们可以根据物理特性的考虑来选取球内函数, 大大减少了计算工作量。KKR 方法不但要作十分复杂的结构常数的计算, 而且其波函数也是很复杂的。例如 Segall 就球外非均匀势进行修正时, 只能用一些平面波来逼近球外波函数, 然后用微扰法来计算球外势场对能量的贡献^[12]。分区变分法使用了最适合于描写各自区域内的电子行为的函数来描写波函数, 因而是最简单实用的。

近年来 LCAO 方法和赝势法也有较快的发展, 作为一种半经验的计算方法, 获得了一些成功的应用。但还不能成为一种高精度的、从头算的计算方法。从物理模型上来仔细分析时, 这些方法总有过于简化的缺点。正如 Connolly 所指出的^[13], 从凑合实验数据中

得到的赝势参数要比由其他计算方法中推算出的赝势参数小得多。因此赝势法算出的波函数过于平滑,虽然它给出了较好的能量值,很难相信它能在所有物理量的计算中都给出较好的结果。

在发展能带计算方法的过程中,许多作者提出过采用混合基矢的方法^[11,13]。他们是在原来的展开基矢上加入另外一些函数,来描写晶体电子的特点。例如在 OPW 方法中加入一些 d 电子轨道来计算过渡金属的能带等。由于他们没有很好地区分两类不同的势场区域,因而这些额外加入的基矢只能是一些指数轨道或原子轨道,仍然不能很好地描写晶体电子的特性。此外,两种不同基矢间的交迭,也常常使计算变得很复杂。

我们的计算方法使用了 Schlosser 的变分公式,有些矩阵元也和他的相似。但正如第 2 节已指出的,他的出发点是用合成波来变分,而我们着眼于分区进行变分,因此我们能简单的计算来达到较高的精度。事实上 Schlosser 方法的实用意义不大。譬如以我们计算的硅为例,势场与 muffin-tin 假设偏离很大。虽然 Schlosser 也计入了球外势的傅里叶分量,但是他却没有指出如何选取球半径。考虑到球对称的要求,势必也要选取像我那样小的球,于是一些低波矢的平面波就更不能恰当地描述球面附近的行为,应保留的球内函数便要多得惊人。如果再像他那样球内函数只取几项,则势必有很大的不连续性,会在计算中带来很大的误差。因此我们认为 Schlosser 的主要贡献在于发展了一个有严格变分特性的变分公式,而其计算方法并无很大实用价值,因此后来也未见过把他的计算方法付诸实用的报道。

总的说来,用分区变分法计算能带时,计算工作量小,结果良好。由于将势场划分不同区域来处理,只要适当选取球半径和展开基矢,就能计算各种心电子、价电子的能量和波函数,对于势场也没有特殊的要求,因而有很强的适应性。在自洽计算中,只需要对价电子势进行自洽计算,而不用像 OPW 方法那样对所有心电子波函数作自洽计算^[10]。所以它是一种简便而有效的能带计算方法。

近年来人们对于探索新材料的工作产生了浓厚的兴趣。例如 Ni、Pd 和 Pt 等过渡金属表面具有独特的催化特性, Nb_3Ge 、 V_3Si 等化合物有很高的超导转变温度,在 Si 工艺中经常出现 Pd_2Si 、 WSi_2 等过渡金属硅化物。在这些复杂材料的计算中,已有的能带计算方法就不很理想。一般来说,OPW 方法不用 muffin-tin 势场假设,在共价半导体中应用得比较成功。APW 方法善于反映 d 电子特性,适用于过渡金属。对共价元素和过渡元素的化合物来说,就很难选择适用的方法了。分区变分法既无特殊的势场假设,又善于反映各类价电子特性,当能对这些材料的研究作出新的贡献。

目前量子理论不仅已成熟地应用于原子、分子和晶体理论中,而且正在向化学、生物学领域发展。在研究由大量原子构成的复杂体系时,分区变分法简单而有效,更能发挥出其独特的作用来。

本文是在谢希德教授指导下完成的,作者表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] John W. D. Connolly, Computational Method in Band Theory, p. 3 (1971).
- [2] Schlosser H. and Marcus P. M., *Phys. Rev.* **131**, 2529 (1963).
- [3] Herman F. and Skillman S., Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New

- Jersey, (1963).
- [4] Strand T. G. et al. *J. C. P.* **39**, 1307 (1963).
Strand T. G., *J. C. P.* **40**, 1686 (1964).
- [5] Sanders W. A., *J. C. P.* **42**, 2904 (1965).
- [6] Löwdin P., *Advanc. Phys.* **5**, 1 (1956).
- [7] Phillips J. C. et al. *Phys. Rev.* **118**, 1153 (1960).
- [8] Koelling D. D., *Computational Method in Band Theory*, p. 25 (1971).
- [9] Cohen M. L. and Bergstresser T. K., *Phys. Rev.* **141**, 789 (1966).
- [10] Euwema R. N., Stukel D. J. and Collins T. C., *Computational Method in Band Theory*, p. 82 (1971).
- [11] Deegan R. A. and Twose W. D., *Phys. Rev.* **164**, 953 (1967).
Bulter F. A., Bloom F. K. and Brown E., *Phys. Rev.* **180**, 744 (1969).
- [12] Benjamin Segall, *Computational Method in Band Theory*, p. 200 (1971).
- [13] Hodges L., Ehrenreich H. and Lang N. D. *Phys. Rev.* **152**, 505 (1966).
Kunz A. B. *Phys. Rev.* **180**, 934 (1969).
Euwema R. N. *Phys. Rev.* **B4**, 4332 (1971).
Friedli C. and Ashcroft N. W. *Phys. Rev.* **B16**, 662 (1977).
Louie S. G., Kai-Ming Ho and Cohen M. L. *Phys. Rev.* **B19**, 1774 (1979).

ZONE-VARIATIONAL METHOD AND ITS APPLICATION IN THE COMPUTATION OF ENERGY BAND

Xue Fang-shi

(Nanjing Solid State Device Institute)

Abstract

A zone-variational calculation method for the complex potential field is presented in this paper. The numerical solution of differential equation is used to calculate the wave function in the spherical symmetric zones, while the wave function is expanded in remainder zones with appropriate basis set, then, the total wave function and energy are obtained through variational and iterative calculation. This method is applicable to the many atom system, but this paper mainly introduces the application of the computation in band theory. The result of our calculation for Si energy band generally agrees with those of the existed experiments and theoretical calculation. Finally, it is shown that compared to other computational methods in band theory, this method is an effective and convenient one for computing the energy band in solids. Although it is an ab initio computational method, yet its computation effort is much lower. In addition to that, it is a versatile method and is convenient for self-consistent calculation.