

文章编号:1001-9014(2004)04-0271-05

# CdTe 和 HgTe 能带结构的第一性原理计算

孙立忠, 陈效双, 郭旭光, 孙沿林, 周孝好, 陆卫

(中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

**摘要:**利用基于第一性原理的 FLAPW 方法计算了 CdTe 和 HgTe 的能带结构和态密度. 引进并利用快速搜索法计算了体系平衡时的晶格常数, 相对于传统方法, 更快速地得到了准确的平衡态的晶格常数. 本文在计算得到与实验结果符合很好的能带结构和态密度的同时, 对比分析了基于 LSDA 和 GGA 计算所得的结果.

**关键词:**FLAPW; 能带结构; 态密度; 快速搜索法

**中图分类号:**0471.5; 0481.1 **文献标识码:**A

## FIRST PRINCIPLES CALCULATION OF THE BAND STRUCTURE OF CdTe AND HgTe

SUN Li-Zhong, CHEN Xiao-Shuang, GUO Xu-Guang, SUN Yan-Lin  
ZHOU Xiao-Hao, LU Wei

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** The electronic band structures of CdTe and HgTe were calculated with FLAPW method based on first Principles density functional theory. The Brent method was introduced to optimize the lattice constant. In comparison with conventional methods the Brent method can give more accurate and faster result. The result of band structure and density of state presented here well agree with experiment, moreover the results based on LSDA and GGA are compared and discussed.

**Key words:** FLAPW; band structure; DOS; brent method

### 引言

自从 20 世纪 60 年代密度泛函理论(DFT)建立并在局域密度近似(LDA)下导出著名的 Kohn-Sham (KS)方程以来<sup>[1,2]</sup>, DFT 一直是凝聚态物理领域计算电子结构及其特性最有力的工具. 在基于 DFT 的第一性原理的计算方法中全电子势线性缀加平面波(FLAPW)方法正在逐渐成为第一性原理基态电子结构自洽计算的标准方法之一<sup>[3]</sup>. 这些方法正在对一些重要的光电子材料特性认识起着越来越明显的作用.

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (MCT) 是一种重要的窄禁带半导体材料广泛用于红外探测器材料<sup>[4]</sup>. 赝二元系化合物  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  ( $0 < x < 1$ ) 可以看作是 HgTe 和 CdTe 的

混晶. CdTe 是一种宽禁带半导体材料, 而 HgTe 则是一种具有半金属特性的材料, 对两种材料物理性质的深入研究是对 MCT 深入研究的基础. 然而, 就我们所知, 利用第一性原理探索窄禁带半导体及相关材料的物理性质的研究还比较少, 毋庸置疑, 第一性原理是对窄禁带半导体材料进行研究的重要手段, 同时, 不同的关联函数的选取对这类材料的计算会产生很大的影响. 本文利用基于第一性原理的 FLAPW 方法对 CdTe 和 HgTe 体系的能带结构、态密度等进行了计算, 并且对比了分别基于局域自旋密度近似(LSDA)和广义梯度近似(GGA)的结果. 在对体系晶格常数的优化过程中, 为了提高晶格常数的优化效率, 在计算中引进了快速搜索法(Brent), 并对 Brent 方法和传统晶格常数优化方法

收稿日期:2003-01-24, 修回日期:2003-10-28

Received date: 2003-01-24, revised date: 2003-10-28

基金项目:中国科学院“百人计划”基金(200112); 国家自然科学基金重点基金(10234040); 上海市科学技术委员会重点基金(02DJ14066); 上海市信息化专项资金项目(2003010)和国家重点基础研究资助项目(60221502)

作者简介:孙立忠(1971-), 男, 黑龙江龙江人, 博士研究生, 主要从事红外光电子材料的第一性原理研究.

进行了对比. 本文选用的计算软件为基于 FP-LAPW 方法的 WIEN2K<sup>[5]</sup>.

## 1 基本理论

单电子近似的近代理论是在密度泛函理论的基础上发展起来的<sup>[1,2]</sup>. 建立于 Hohenberg-Kohn 定理基础上的密度泛函理论不但给出了将多电子问题简化为单电子问题的理论基础, 同时也成为分子和固体的电子结构和总能计算的有利工具<sup>[6]</sup>. 固体能带的计算实际上包括两方面的内容: 一是要建立一个合理的单电子哈密顿量, 也就是寻求一个合理的周期性势场, 在 DFT 中将相互作用项归入到交换关联势中. 考虑到问题的复杂程度, 目前基于第一性原理的总能计算的各种方法中均采用局域密度近似 (LDA) 或广义梯度近似 (GGA) 来处理交换关联势  $V_{xc}$ <sup>[7-9]</sup>. 对于 LDA 是用一均匀电子气的交换关联能密度代替非均匀电子气的交换关联能密度, 这样 K-S 方程中的交换关联势可以近似为

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}. \quad (1)$$

其中,  $E_{xc}$  为交换关联能,  $\rho(r)$  为电子密度. LDA 近似忽略了在  $r$  点附近电子气不均匀对单电子交换关联能的影响, 在 GGA 下则考虑到了电子密度不均匀的影响,  $V_{xc}$  可以表述为

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{\partial [\rho(r) \varepsilon_{xc}(r)]}{\partial \rho(r)} - \nabla \frac{\partial [\rho(r) \varepsilon_{xc}(r)]}{\partial \nabla \rho(r)}. \quad (2)$$

实际计算中交换关联势有很多种近似表达式, 在本文中基于 LSDA 的计算采用了 Ceperley-Alder 交换关联近似<sup>[10,11]</sup>, 基于 GGA 的计算采用了文献<sup>[12]</sup>中的交换关联势.

固体能带计算的另一个主要内容就是求解薛定谔方程或 KS 方程, 其中包括将晶体波函数按合理的基函数展开. 1937 年 J. C. Slater 为了克服固体电子结构计算的原胞法的缺点, 提出了缀加平面波法 (APW)<sup>[13]</sup>, 为了克服 APW 方法在计算上和概念上的困难, Andersen 1975 年在 APW 基函数的基础上引进了线性化的概念, 从而形成了线性缀加平面波法 (LAPW)<sup>[14]</sup>, 迄今为止 FLAPW 方法已经逐渐发展成为基于 DFT 基础上的计算最为准确的一种第一性原理计算方法<sup>[15]</sup>. FLAPW 方法的基本思想是将组成固体中的原胞分为两个区域, 以原子中心的球形区 (即所谓的 Muffin-tin 球, 或 MT 球) 和球间

区, 在 MT 球内认为波函数, 势场及电荷密度都具有球对称性, 这样在 MT 球内的波函数可以按照具有球对称的径向波函数与球谐函数的乘积展开, 而在球间区认为势场的变化比较平缓 (通常取为常数势), 可以按照平面波的方法展开, 并要求 MT 球内和间隙区的波函数和波函数的一阶导数在 MT 球面上连续, 这样可以得到 LAPW 的基函数如下:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_C C_C e^{i(G+k) \cdot r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (3)$$

其中,  $\Omega$  为原胞的体积  $C_C$ ,  $A_{lm}$ ,  $B_{lm}$  为展开常数, 它们的数值可以根据波函数的连续和归一化条件确定,  $u_l(r)$  是径向 K-S 方程的解,  $\dot{u}_l(r)$  是对能量的一阶导数,  $Y_{lm}(r)$  为球谐函数.  $I$ ,  $S$  分别表示球间区和 MT 球内的区域.

有了这样的势场划分方式、交换关联能的近似和式 (3) 的波函数展开形式就可以通过自洽的方式求解 K-S 方程. 首先给定初始电子密度分布  $\rho_0(r)$ , 解泊松方程, 得到势函数; 在 MT 球区, 取势函数的球对称部分, 解径向薛定谔方程, 其解作为球内基函数. 在间隙区, 由于势函数变化较平缓, 仅需解亥姆霍兹方程即可, 其解为贝塞尔函数及汉克尔函数的线性组合, 将其作为间隙区的基函数, 同时保证相应的基函数在 MT 球面上连续可微. 利用 Rayleigh-Ritz 变分原理解 K-S 方程, 求出电子波函数, 得到新的电子密度分布  $\rho_1(r)$ . 对以上过程进行叠代, 可求得问题的自洽解, 关于 FLAPW 的详细阐述, 见文献 [15].

## 2 计算结果及讨论

CdTe 和 HgTe 的晶格结构同是闪锌矿结构. CdTe 为宽禁带直接带隙半导体材料, 最小带隙在  $\Gamma$  点, 禁带宽度为 1.605 eV, 而 HgTe 为半金属, 带隙一般认为 0 ~ 0.3 eV<sup>[16]</sup>. 其固体物理学原胞取法为: 两种材料的 Te 原子均位于晶胞的顶点, 而 Cd、和 Hg 位于晶胞的 1/4 对角线上.

Te 原子的价电子取  $5s^2 5p^4$ ,  $4d^{10}$  为半芯态, 其余电子为芯态. Cd 原子的价电子取  $5s^2$ ,  $4d^{10}$  为半芯态, 其余电子为芯态. Hg 原子的价电子取  $6s^2$ ,  $5d^{10}$  态为半芯态, 其余电子为芯态.

### 2.1 体系的总能及晶格常数的优化

在第一性原理计算中得到晶格常数的计算值是

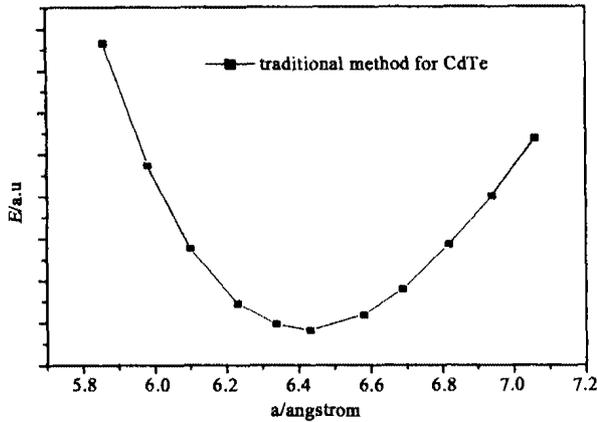


图1 传统方法优化晶格常数的取点分布和总能随晶格常数的变化

Fig. 1 The distribution of the lattice constant in the traditional optimized method and the total energy as a function of the constant

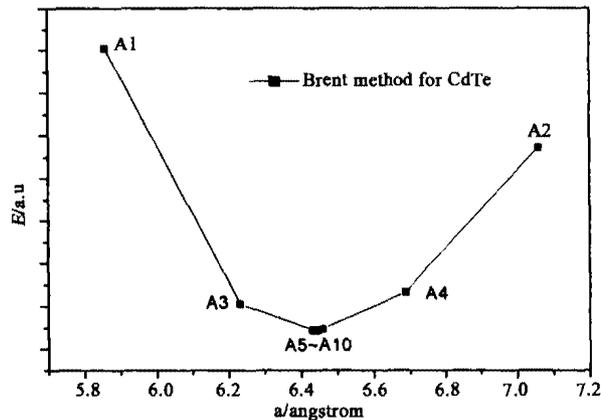


图2 Brent方法进行晶格常数优化过程中的取点分布及总能变化

Fig. 2 The distribution of the lattice constant and the total energy as a function of the constant in Brent method

一个很重要的前提工作. 通常的做法是, 在晶格常数实验值附近均匀选取若干点, 分别计算体系的总能, 然后对所计算的结果进行拟合并求得极小值, 将这个极小值对应的晶格常数作为体系平衡时的晶格常数. 该种做法的一个缺点是所取的计算点不能太少, 否则将影响拟合时的精度, 导致计算机用时增加. 本文计算采用了一维快速搜索法 (Brent 方法)<sup>[17]</sup>. 首先根据晶格常数的实验值选定一个合理的晶格常数变化的区间, 然后根据上一次计算的晶格常数和总能利用 Brent 方法判断下一个晶格常数的取值, 这样可使晶格常数计算所选取的点很快的集中在极小值附近, 并在一定的计算精度范围内迅速的找到体系平衡时的晶格常数, 此种方法对于利用自洽方式计算总能来优化晶格常数的计算非常适用. CdTe 和

HgTe 的晶格常数的实验值<sup>[18]</sup> 分别为: 6.477Å、6.460Å. 在 Brent 方法中所选择的计算区间分别为 [5.859, 7.059]、[5.775, 6.975], 对所选区间的一般的要求是极小值应该在这个区间的, 同时区间应该是越小越好, 这样会加快搜索的速度, 减小计算机时. 图 1 和图 2 是对于 CdTe 基于 LSDA 进行的晶格常数优化的结果所作出的二条曲线, 图 1 是利用传统方法的结果, 图中的曲线变化比较平滑, 曲线变化的趋势与体系总能相对于晶格常数变化的定性分析的结果符合的很好. 图 2 就是利用 Brent 方法的结果, 在图中明显看到晶格常数所取的点从第三次计算开始就已经很密集的集中在极小值附近了, 同时对于晶格常数优化的精度可以通过改变计算的次数得到提高, 该种方法的另一个优点是避免了传统方法计算后再拟合过程中所带来的误差. 图 2 中计算了 8 个点 (计算区间的 2 个极值点的总能在 Brent 方法中是不用计算的, 这里主要是为了对比才加入了 2 个点的值) 晶格常数的优化值精确到了小数点后 3 位.

表 1 列出了基于 LSDA 和 GGA 计算所得的 2 种材料晶格常数的优化值以及晶格常数的优化误差, 由表 1 可以看到基于 GGA 方法利用体系总能优化所得的晶格常数的计算值相对于实验值分别偏高 2.15% 和 1.89%. 导致该种结果的原因, 与文献 [19] 中所讨论的情况相似. 可能是由于 GGA 的交换关联势中引入的密度梯度, 因为在体系平衡位置附近晶格常数的改变所导致总能的改变主要来自长程库仑相互作用的变化, 但是这一变化一般都比较平缓, 另一个对总能可以产生影响的就是交换关联作用, 因为交换关联作用对电子密度分布有较大的影响, 进而影响体系的总能的计算结果. 而在固体中电子密度变化较缓<sup>[12]</sup> (这也是 LSDA 框架得以形成的基础), GGA 引入了电子密度梯度对交换关联作用的影响, 该密度梯度可能会高估了固体中的电荷密度的变化, 进而高估了交换关联作用, 而交换关联作用使电子在空间上趋向彼此分离, 这样, 必然会导致晶格常数计算值的偏大.

表 1 基于 LSDA 和 GGA 优化计算的晶格常数及误差  
Table 1 The optimized lattice parameters and the errors based on LSDA and GGA separately

	a (Å)		error (%)	
	LSDA	GGA	LSDA	GGA
HgTe	6.4845	6.5991	0.37	2.15
CdTe	6.4308	6.5953	-0.71	1.89

### 2.2 能带结构及态密度

根据优化后的晶格常数,针对 CdTe 和 HgTe 这 2 个体系分别计算了基于 LSDA 和 GGA 的能带结构和态密度.图 3 和图 4 是分别基于 GGA 和 LSDA 计算所得的 CdTe 的能带结构和态密度,图 5 和图 6 是 HgTe 分别基于 GGA 和 LSDA 计算所得的能带结构和态密度.

由图 3 和图 4 可以看到基于 GGA 和 LSDA 计算所得的能带基本结构没有什么变化,但是基于 GGA 计算得到的 CdTe 的带隙为 0.8365eV,而基于 LSDA 计算所得的带隙为 0.4933eV,这说明广义梯度近似在计算能态分布精度上相对于局域密度近似确定有所提高.在图 5 和图 6 中我们可以看到 2 个能带结构的 HgTe 的能带出现反转,导带的  $\Gamma_6$  态处于价带  $\Gamma_8$  态下,带隙分别为 -1.05、-1.13eV,相对试验值偏大,偏大的主要原因是没有考虑自旋轨道耦合的影响.

在本文计算过程中,MT 半径的取值会对 CdTe 的带隙宽度产生一定的影响,当 MT 半径按照最近邻的 Cd 和 Te 原子之间的最小距离及 2 种元素的成键比例分割并紧密接触时,计算所得的带隙为 0.8078eV.当 Cd、Te 的 MT 半径同时按相同比例缩小的话,带隙有一个变大的趋势,但是如果 MT 半径过小会导致自洽无法收敛.本文所得的可以收敛的带隙的最好结果是 0.8365eV.但是无论是应用那种交换关联近似所计算得到的带隙相对实验值都会偏小,这就是 DFT 结合 LDA 框架下计算电子结构带隙值偏小问题,一般认为与 LDA 忽略了交换关联作用的非局域性有关.从本文的计算中可以看出 GGA 对此有了一定程度的改善,但是还没有从根本上解决问题.

### 3 结语

本文利用 FLAPW 方法对 CdTe 和 HgTe 的能带

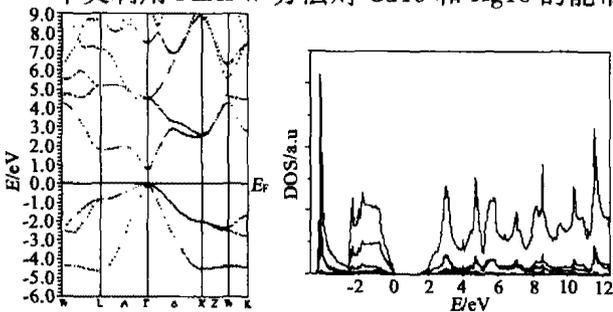


图 3 基于 GGA 计算所得 CdTe 的色散关系及态密度  
Fig. 3 Energy band and density of state of CdTe based on the GGA calculation

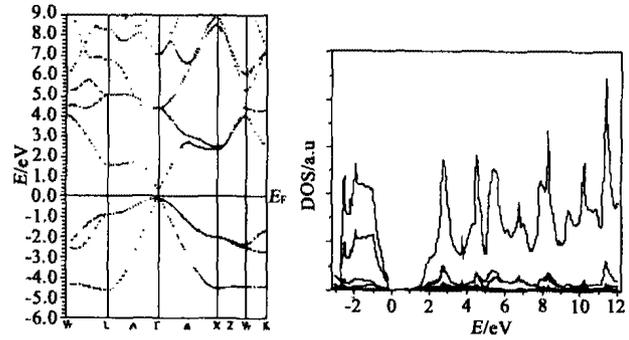


图 4 基于 LSDA 计算所得的 CdTe 能带结构和态密度  
Fig. 4 Energy band and density of state of CdTe based on the LSDA calculation

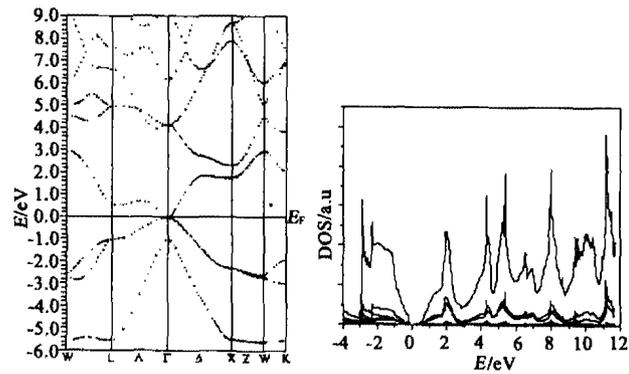


图 5 基于 GGA 计算所得的 HgTe 的能带结构和态密度  
Fig. 5 Energy band and density of state of HgTe based on the GGA calculation

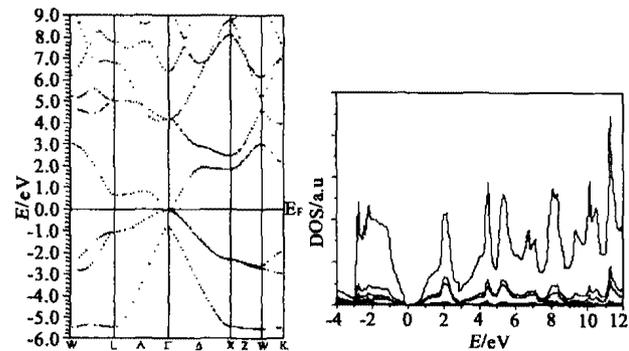


图 6 基于 LSDA 计算所得的 HgTe 的能带结构和态密度  
Fig. 6 Energy band and density of state of HgTe based on the LSDA calculation

结构进行了计算,并对比了基于 2 种交换关联近似的计算结果,通过比较可以看到 GGA 在计算电子态分布精度上较 LSDA 有所提高,可以认为与 GGA 考虑到了交换关联的非局域性有关,但是 GGA 对于交换关联的非局域性的恢复程度仍然是一个有待于进一步探索的问题.在晶格常数的优化过程中引进快速搜索法,可以很方便的与各种基于自洽计算获得体系总能来优化晶格常数的方法相结合,在很大程

度上提高了优化计算的效率。

**致谢** 本文作者感谢上海超级计算中心在计算过程中给予的大力支持。

### REFERENCES

- [1] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. *Phys. Rev.*, 1964, **136**: B864—871.
- [2] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. *Phys. Rev.*, 1965, **140**: A1133—1138.
- [3] Singh D J, Planwaves. *Pseudopotentials and the LAPW Method* [M]. Massachusetts: Kluwer, 1994.
- [4] TANG Din-Yuan. *Papers Collectanea of Tang Ding-yuan* [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press (汤定元. 汤定元文选. 上海科学技术出版社), 2002: 262.
- [5] Blaha P, Schwarz K, Madsen G, et al. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties [CP]. (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [6] XIE Xi-De, LU Dong. *Energy Band Theory of Solid* [M]. Shanghai: Fudan University Press (谢希德, 陆栋. 固体能带理论. 复旦大学出版社), 1998: 87.
- [7] Stefano Baroni Stefano de Gironcoli. Andrea Dal Corso. et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2001, **73**: 515—562.
- [8] Jones Ro, Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1989, **61**: 689—746.
- [9] Fouldes W M C, Mitas L, Needs R J, et al. Quantum monte-carlo simulations of solids [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 2001, **73**: 33—83.
- [10] Ceperley D M, Alder B L, Ground state of the electron gas by a stochastic method [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **45**: 566—569.
- [11] Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems [J]. *Phys. Rev.*, 1981, **B23**: 5048—5079.
- [12] Perdew J P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**: 6671—6683.
- [13] Slater J C. Wave functions in a periodic potential [J]. *Phys. Rev.*, 1937, **51**: 846—851.
- [14] Andersen O K. Linear methods in band theory [J]. *Phys. Rev.*, 1975, **B12**: 3060—3083.
- [15] Singh D J, Planwaves. *Pseudopotentials and the LAPW Method* [M]. Massachusetts: Kluwer, 1994.
- [16] Donald Long. *Energy Bands in Semiconductors* [M]. New York: A Division of John Wiley and Sons, 1968.
- [17] William H Press, Brian P Flannery, Saul A, et al. *Numerical Recipes—the art of scientific computing* [M]. London: Cambridge University Press, 1992.
- [18] Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* [M]. New Series, Springer, Berlin, 1983, **17**.
- [19] GUO Xu-Guang, CHEN Xiao-Shuang, LU Wei. Effect of exchange-correlation potential on lattice parameter and band structure calculation of SnTe with FPLMTO method [J]. *Infrared Millim. Waves* (郭旭光, 陈效双, 陆卫. 交换关联势对 FP-LMTO 计算 SnTe 晶格常数及能带结构的影响. 红外与毫米波学报), 2000, **22**(3): 208—212.