

交换关联势对 FP-LMTO 计算 SnTe 晶格常数及能带结构的影响*

郭旭光 陈效双 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 用基于第一性原理的全势能线性 Muffin-Tin 轨道组合 (FP-LMTO) 方法计算了 SnTe 的总能, 给出了体系平衡时的晶格常数及其能带结构, 并讨论了取不同的交换关联势对计算结果的影响。

关键词 FP-LMTO, 交换关联势, 能带结构, SnTe.

EFFECT OF EXCHANGE-CORRELATION POTENTIAL ON LATTICE PARAMETER AND BAND STRUCTURE CALCULATION OF SnTe WITH FP-LMTO METHOD*

GUO Xu-Guang CHEN Xiao-Shuang LU Wei

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

Abstract The total energy and the electronic band structure of SnTe were calculated with the FP-LMTO method based on first principles. The lattice constant and band structure were deduced from the lowest energy point of total energy. The effects of different exchange-correlation potentials on both total energy and electronic band structure are discussed.

Key words FP-LMTO method, exchange-correlation potential, band structure, SnTe.

引言

随着计算机计算速度的提高及存储容量的扩大, 基于第一性原理的数值计算方法在计算凝聚态物理领域变得愈发重要, 无论在基础研究层面还是在应用开发层面都有其广阔的应用前景^[1].

1975 年 Anderson 建立起来的 LMTO 方法^[2], 较早实现了基于第一性原理的电子能带结构及相关特性的自洽计算. 在此基础上出现了原子球近似 LMTO (LMTO-ASA)、紧束缚 LMTO (TB-LMTO)、全电子势 LMTO (FP-LMTO) 等方法, 其中 FP-LMTO 计算精度较高, 与近几年出现的基于密度泛函微扰理论的线性响应 LMTO (LR-LMTO) 相配合, 可用于计算晶格振动、电声子相互作用等^[3].

SnTe 是具有铁电相变的结构最简单的半导体材料, 其相变温度强烈依赖于载流子浓度^[4], 了解

其电子结构是理解这些材料特性的基础. 我们用 FP-LMTO 方法计算了 SnTe 的总能, 并讨论了交换并势对体系平衡的晶格常数和电子结构的影响.

1 基本理论

在绝热近似下, 无论原子、分子、团簇还是固体都可作为多电子体系来进行处理. 然而密度泛函理论认为, 多电子体系的基态物理性质可以用电子密度函数来描述^[5]. 在此基础上 Kohn 和 Sham 在处理多电子动能对密度的泛函时, 将相互作用项归入到交换关联势中^[6]. 此时多电子体系可用单电子 K-S 方程来描述. 交换关联作用可以利用量子蒙特卡罗法 (QMC) 对其进行准确地描述^[8], 考虑到问题的复杂程度, 目前基于第一性原理总能计算的各种方法中均采用局域密度近似 (LDA) 来处理交换关联势 V_{xc} , 即

* 中国科学院“百人计划”基金 (批准号 200102) 和国家重点基础研究 (批准号 G1998061404) 资助项目
稿件收到日期 2002 - 02 - 02, 修改稿收到日期 2002 - 08 - 03

* The project supported by one-hundred-person project of Chinese Academy of Sciences (No. 200102) and Grant for State Key Program for Basic Research of China (No. G1998061404)
Received 2002 - 02 - 02, revised 2002 - 08 - 03

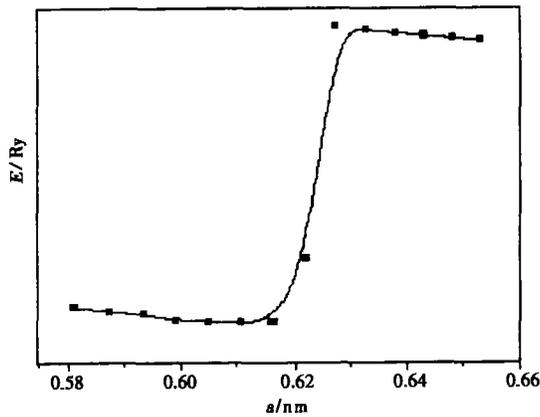


图 1 无交换关联势时 SnTe 总能与晶格常数关系
Fig. 1 Dependence of the total energy on the lattice parameter of SnTe without V_{xc}

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

其中 E_{xc} 为交换并关联能, $n(r)$ 为电子密度.

在 LDA 下有

$$E_{xc}[n(r)] = \int \varepsilon_{xc}(r)n(r)d^3r, \quad (2)$$

$\varepsilon_{xc}(r)$ 是密度为 $n(r)$ 的均匀电子气中每个电子具有的交换关联能.

此时有

$$\frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} = \frac{\partial [n(r)\varepsilon_{xc}(r)]}{\partial n(r)}. \quad (3)$$

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, 考虑电子密度不均匀的影响, 对 V_{xc} 中交换势部分进行广义梯度近似(GGA), 有

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)} = \frac{\partial [n(r)\varepsilon_{xc}(r)]}{\partial n(r)} - \nabla \frac{\partial [n(r)\varepsilon_{xc}(r)]}{\partial \nabla n(r)}. \quad (4)$$

FP-LMTO 是基于密度泛函理论的计算固体能带结构的一种理论计算方法. 其基本思想简述如下: 将空间划分为两个区域, 以各原子为中心做互不交叠的球, 球内为 MT 球区, 其余为间隙区. 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

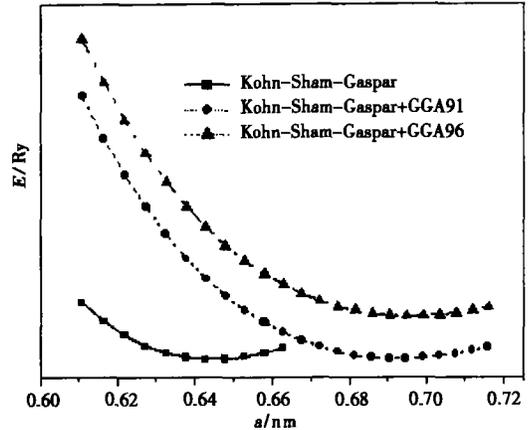


图 2 取 KSG 交换关联势及 GGA 校正时 SnTe 总能和晶格常数关系

Fig. 2 Dependence of the total energy on the lattice parameter of SnTe for KSG V_{xc} and KSG + GGA V_{xc}

过程进行叠代, 可求得问题的自恰解, 关于 FP-LMTO 的详细阐述, 见文献[9]~[12].

2 计算结果及讨论

SnTe 高温相属 NaCl 结构, 其结晶学原胞为 Sn 原子与 Te 原子分别占据一套面心立方格子, 嵌套而成. SnTe 为直接带隙窄禁带半导体, 最小能隙位于布里渊区 L 点, 值约为 0.26 eV^[13]. 其固体物理学原胞取法如下: 按 Sn 原子面心立方格子取固体物理学原胞, 并保留体心位置的 Te 原子.

Sn 原子价电子取 $4d^{10}5s^25p^2$, 其余电子为芯态, 不与价电子产生杂化^[14]; Te 原子价电子取 $5s^25p^4$, 4d 电子取为半芯态, 与价电子产生轻度杂化, 其余电子为芯态.

在计算中, 由于交换关联势需近似处理, 探讨不

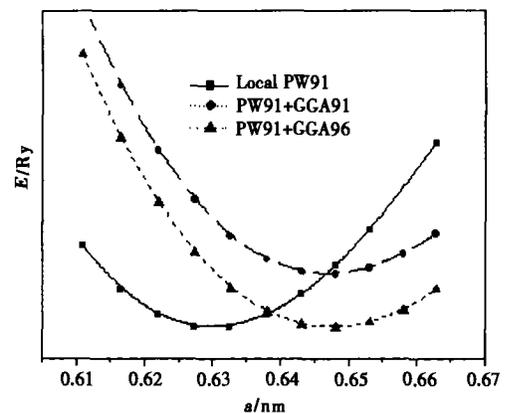


图 3 取 PW91 和 GGA 校正时 SnTe 总能和晶格常数关系
Fig. 3 Dependence of the total energy on the lattice parameter of SnTe for PW91 V_{xc} and PW91 + GGA V_{xc}

同交换关联近似对计算结果的影响是必要的. 我们选取了 2 种交换关联近似: 一种是较早出现的 Kohn-Sham-Gaspar 交换近似 (KSG), 不包括关联作用; 另一种是 Perdew 和 Wang1991 年提出的拟合均匀电子气的 Monte-Carlo 数值计算结果得到的解析型交换关联势 (PW91). 同时我们还考察了 Perdew 和 Wang 于 1991 年和 1996 年提出的广义梯度近似 (GGA91、GGA96) 对计算结果的影响.

2.1 交换关联势对晶格常数计算的影响

SnTe 的晶格常数实验值为 $0.633 \text{ nm}^{[15]}$, 为了得到其计算值, 在实验值附近均匀选取若干点作为体系的晶格常数, 分别计算体系的总能, 总能取得极小值时对应的晶格常数作为体系平衡时的晶格常数. 结果见图 1~3. 不同交换关联势下晶格常数及交换关联能见表 1.

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, 因此这一变化应较平缓, 由此可得图 1 与实际情况有较大差别, 而图 2 和 3 定性符合这一趋势. 可以认为作为小量而存在的交换关联作用对电子密度分布有较大影响, 进而对体系总能与晶格常数关系产生影响.

表 1 表明, 同样在 LDA 框架下, 不同近似处理对晶格常数的计算精度的影响非常大, 同时考虑交换关联作用使晶格常数不同程度上趋向实验值. GGA 校正使晶格常数的计算精度降低, 结合交换关联能的计算值考虑, 可能是因为交换关联作用使电子在空间上趋向彼此分离, 忽略此作用, 使晶格常数计算值偏小; 而在固体中电子密度变化较缓^[16], GGA 校正可能高估了密度梯度的影响, 进而高估了交换并关联作用, 导致晶格常数计算值偏大.

还需要指出的是, 相对于图 1 与图 2 和 3 的巨大差别, 忽略交换关联作用并没有给晶格常数的计算带来大的误差, 这似乎也表明交换关联作用从能

表 1 不同交换关联势对晶格常数的影响

Table 1 The effect of different V_{xc} on lattice parameter

V_{xc}	E_{xc} (Ry)	Lattice parameter (nm)	Error (%)
No V_{xc}	0.0	0.614	-3.00
KSG	-641.8	0.643	1.58
KSG + GGA91	-674.7	0.695	9.79
KSG + GGA96	-671.8	0.695	9.79
PW91	-660.9	0.631	-0.32
PW91 + GGA91	-686.9	0.648	2.37
PW91 + GGA96	-683.1	0.647	2.21

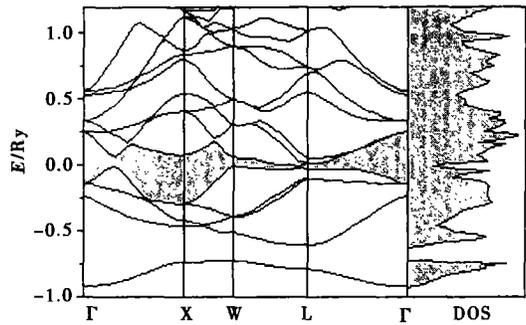


图 4 无交换关联势时 SnTe 能带结构和态密度
Fig. 4 Energy band and state density of SnTe without V_{xc}

量的角度考虑是小量, 但其对电子密度分布有很大的影响.

2.2 交换关联势对能带结构计算的影响

在其它参数不变的情况下, 我们考察了上述两种交换关联势和相应的 GGA91、GGA96 校正共 6 种情况对计算能带结构的影响, 相应的晶格常数取表 1 所示的计算值, 对 SnTe 的能带结构计算结果见图 4~6, 费米能级位于 0Ry 处. SnTe 带隙实验值约为 0.26 eV, 从能带结构中获得的带隙值及误差见表 2.

从得到的能带结构看, 图 4 与图 5 和 6 差别较大, 最明显的是其带隙消失, 价带底端第 2 条色散曲线对应的 Sn(5s) 电子态参与成键, 与文献 [17] 不符. 图 5(a) 和图 6(a)~(c) 所示能带结构的价带部分除了能量有所差别外, 其形状一致性较好, 底端第 1 条色散曲线对应未成键的 Te(5s) 电子态, 第 2 条色散曲线对应 Sn(5s) 电子态, 与 Te(5p) 电子态发生轻度杂化, 图 5(b) 和 (c) 中 Sn(5s) 电子态没有与其它态杂化, 价带其余部分为 Sn(5p)、Te(5p) 成键电子态. 导带部分图 5(a) 和 6(a)~(c) 结构相似, 与图 5(b) 和 (c) 差别较大. 图 5(a) 和 (6) 所示能带

表 2 GGA 校正 (V_{xc} :PW91) 对带隙的影响

Table 2 Effect of GGA correction on energy bandgap (V_{xc} :PW91)

V_{xc}	E_g (eV)	Error (%)
No V_{xc}	0.00	有定性上的差异
KSG	0.076	-70.77
KSG + GGA91	0.614	136.1
KSG + GGA96	0.619	138.1
PW91	0.200	-23.08
PW91 + GGA91	0.116	-55.38
PW91 + GGA96	0.101	-61.15

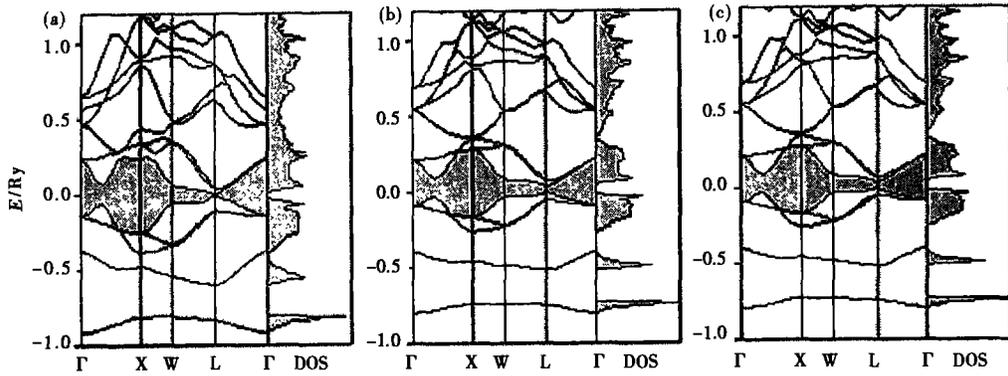


图 5 取 KSG 和 KSG + GGA 交换关联势时 SnTe 能带结构和态密度 (a) KSG V_{xc} (b) KSG + GGA91 V_{xc} (c) KSG + GGA96 V_{xc}

Fig. 5 Energy band and state density of SnTe with V_{xc} to be KSG and KSG + GGA (a) KSG V_{xc} (b) KSG + GGA91 V_{xc} (c) KSG + GGA96 V_{xc}

结构与文献[17]一致。

从带隙值来看,各种交换关联近似带来的误差都很大,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.计算结果表明 KSG + GGA 给出的带隙值偏大,结合 KSG + GGA 计算所得的晶格常数、能带结构的较大偏差,表明在本文情况下 GGA 与 KSG 交换势不能很好的匹配工作。

PW91 近似给出了很好的晶格常数和能带结构及带隙值,但是用 PW91 + GGA 并没有给出比 PW91 更好的理论结果,这与 KSG + GGA 的情况不同,对此可以认为本文情况下 GGA 近似的作用不大.文献[18]认为,在半导体及过渡金属体材料性质计算中,进行 GGA 校正的理由并不明确,而在有限尺度系统中,GGA 校正使离解能、分子键能等计算精度提高,这与本文的结果一致。

3 结语

我们用 FP-LMTO 对 SnTe 的总能及能带结构进行计算,利用 PW91 交换关联势得到了很好的晶格常数及能带结构.对两种交换关联势及 GGA 进行了讨论,结果表明不同交换关联势对计算结果有较大影响,LDA 近似下的较精确的交换关联势能够给出准确的晶格常数及能带结构,但是带隙偏小,而 GGA 校正对能带结构的分布无太大影响,不能克服带隙偏小的问题.GGA 在多大程度上恢复了交换关联势的非局域性仍然是人们探索的问题。

致谢:作者之一陈效双感谢德国马克斯普朗克研究所的 S. Y. Savrasov 博士的帮助和讨论。

REFERENCES

[1] HUANG Mei-Chun. Recent developments in density functional theory. *Progress in physics* (黄美纯. 密度泛函理论

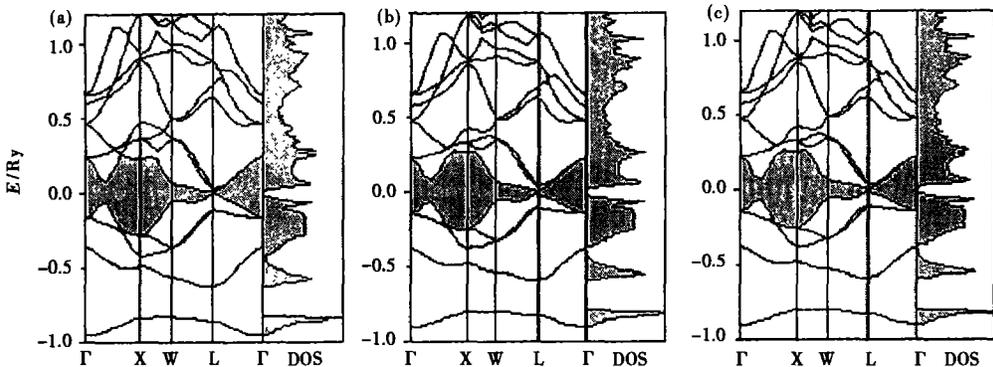


图 6 取 PW91 和 PW91 + GGA 交换关联势时 SnTe 能带结构和态密度 (a) PW91 V_{xc} (b) PW91 + GGA91 V_{xc} (c) PW91 + GGA96 V_{xc}

Fig. 6 Energy band and state density of SnTe with V_{xc} to be PW91 and PW91 + GGA (a) PW91 V_{xc} (b) PW91 + GGA91 V_{xc} (c) PW91 + GGA96 V_{xc}

- 的若干进展. 物理学进展), 2000, **20**(3): 199
- [2] Krogh Andersen O. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 1975, **12**: 3060
- [3] Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso, *et al.* Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 2001, **73**: 515
- [4] LIU Ping, XU Wen-Lan, LU Wei. The lattice dynamics of the ferroelectric semiconductors SnTe. *J. Infrared Millim. Waves* (刘平, 徐文兰, 陆卫. 铁电半导体 SnTe 的晶格动力学. 红外与毫米波学报), 2000, **19**: 74
- [5] Hohenberg P, Kohnn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 1964, **136**: B864
- [6] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 1965, **140**: A1133
- [7] Jones R O, Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 1989, **61**: 689
- [8] Fouldes W M C, Mitas L, Needs R J, *et al.* Quantum monte carlo simulations of solids. *Rev. Mod. Phys.*, 2001, **73**: 33
- [9] Savrasov S Yu, Savrasov D Yu. Full-potential linear-muffin-tin-orbital method for calculating total energies and forces. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**: 12181
- [10] Weyrich K H. Full-potential linear muffin-tin-orbital method. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**: 10269
- [11] Savrasov S Y. Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**: 16470
- [12] SONG Bin, CAO Pei-Lin. Full-potential linear-muffin-tin-orbital molecular-dynamics method and its application. *Progress in physics* (宋斌, 曹培林. 全势能线性 Muffin-Tin 轨道组合分子动力学方法及其在半导体团簇结构计算中的应用. 物理学进展), 2000, **20**(3): 276
- [13] Bilz H, Bussmann-Holder A, Jantsch W, *et al.* Dynamical Properties of IV-VI compounds. *Berlin: Springer tracts in modern physics*. Springer, 1983, **99**: 58
- [14] Lefebvre I, Szymanski M A, Olivier-Fourcade J, *et al.* Electronic structure of tin monochalcogenides from SnO to SnTe. *Phys. Rev. B*, 1998, **58**: 1896
- [15] Hellwege K H, Madelund O. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. Landolt-Börnstein, New Series, Subvol f. Berlin: Springer, 1983, **17**: 128
- [16] Perdew John P, Chevary J A, Vosko S H, *et al.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**: 6671
- [17] See ref. [15], 388
- [18] Payne M C, Teter M P, Allan D C, *et al.* Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 1992, **64**: 1045