

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

特殊材料之第一原理多體計算(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2112-M-032-014-

執行期間：93年08月01日至94年10月31日

執行單位：淡江大學物理學系

計畫主持人：薛宏中

計畫參與人員：李啟正，葉承霖，陳信言，李世綸，黃冠彰，林佶鋒

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 8 月 31 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

特殊材料之第一原理多體計算(1/3)

Ab initio many-body calculations on novel materials (1/3)

計畫編號：NSC 93-2112-M-032 -014

執行期限：93年08月01日至94年10月31日

主持人：薛宏中 淡江大學物理系 副教授

一、中文摘要

在本計畫之第一階段，我們將進行第一原理量子力學計算法，研究III-V族半導體其含雜質系統(缺陷及摻雜)之電子結構。由於密度泛函理論僅限於基態理論，我們將利用密度泛函微擾理論，與準粒子GW近似法，計算以上含雜質系統之多體激發態特性；並進一步通過發展電子-聲子耦合計算法，得到算相關系統之超導相變溫度 T_c 。

關鍵詞：密度泛函理論、GW多體理論近似、密度泛函微擾理論、電子-聲子耦合

Abstract

In the 1st step of this 3-year project, opto-electric semiconductors (III-V compounds), with impurities (point defects, dopants, etc.) will be studied comprehensively by ab-initio quantum mechanical calculations on the microscopic level. Regarding the ground-state limitation of density functional theory (DFT), we will perform the both density functional perturbation theory (DFPT) and quasiparticle GW calculation to elucidate the many-body excitation effects in above defect systems, and probe the transition temperature T_c by implementing the electron-phonon coupling calculation.

Keywords:

DFT、DFPT GW approximation、electron-phonon coupling

I、計畫緣由與目的

DFT 已經很成功的預測許多材料的電子結構基態訊息。因此進一步的研究激發態特性已經是現在的潮流趨向。傳統第一原理的 LDA、GGA 方法往往低估了能系的大小，這是因為並沒有考慮到多體的效應。許多寬能系的半導體在摻雜了雜質 (impurities) 或晶格缺陷 (defects) 後，對於材料的光電特性有一定程度的改變。因為這些缺陷會造成晶格局部的幾何改變而產生了一些新的能階。這樣與能階密切相關的訊息並不是 DFT 所能掌握的。因此我們將利用虛位能 GW 近似方法來獲得較為精準的能隙與能帶結構訊息。

另一方面為了計算金屬材料之電聲子耦合強度進而估算其超導相變溫度 T_c 我們嘗試在第一原理多體理論中利用 DFPT 線性響應之方法計算準確之聲子色散關係以避開傳統力常數方法所遇到的收斂問題。

II、結果與討論

為了直接與實驗質比較 Zinc-Blende 結構的 BN, BP, 以及 wurzite 結構的 AlN 之晶格長度分別採用實驗值 ($a=3.62 \text{ \AA}$, $a=4.54 \text{ \AA}$ 及 $a=3.19 \text{ \AA}$, $c=5.14 \text{ \AA}$)。塊材之 DFT 計算結果、GW 計算結果及實驗值之比較，如表 1。可明顯看出，GW 計算確實可以修正 DFT 計算所低估之能隙大小，而 DFT-RPA 計算之 dielectric constant ϵ_∞ ，也與實驗值相當接著。我們先利用 DFT 方法計算塊材內部晶格點缺陷之晶格結構，為避免點缺陷間之交互作用，我們將使 supercell (包括 64 顆原子) 方法。此類缺陷可分為空

表 1

BN	E_{gap} (eV)	ϵ_{∞}
DFT	4.51	4.33
GW	6.4	
Expt	6.0-6.5	4.46
AlN		
DFT	4.26	4.13
GW	6.1	
Expt	6.0-6.28	4.7
BP		
DFT	3.5	8.5
GW	4.6	
Expt	5.0	9.61

缺(vacancy)及取代(antisite)。以BN為例，我們發現兩種空缺(V_B 及 V_N)，其缺陷中心附近之原子，大致維持原對稱性，但向外(或向內)移動(如圖 1-1)然而取代(B_N 及 N_B)之缺陷中心附近之原子則產生類似 Jahn-Teller效應之不對稱變形(如圖 1-2)

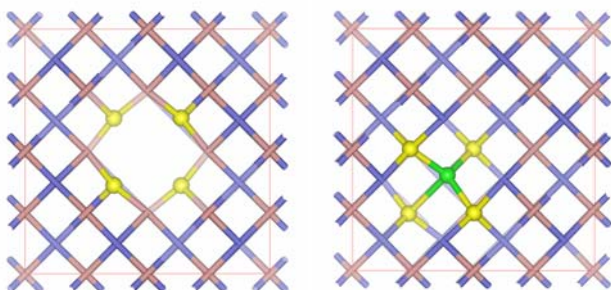


圖 1-1

圖 1-2

此外我們也按定義(如下式，其中D代表缺陷，q代表電核 μ 代表化學能， E_F 代表費米能量)，透過DFT計算各種點缺陷的生成所需之能量(formation energy)；其中BN之結果如圖 2。

$$E^{form}(D^q) = E^{total}(D^q) - N_{III}\mu_{III} - N_V\mu_V + q(E_F + E_V + \Delta V)$$

當進行三五族半導體點缺陷之GW計算時，應考慮spin-polarized效應。因此在空缺形成時，會產生不成對之電子。如圖 3，則比較在 V_B 中，GW修正與DFT之結果：其中可發現，不僅能隙變大，且GW計算對每個能階之修正都不同(有別於粗糙之Scissor

operator修正)。

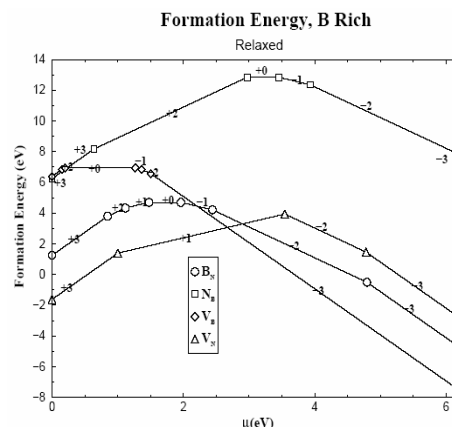


圖 2

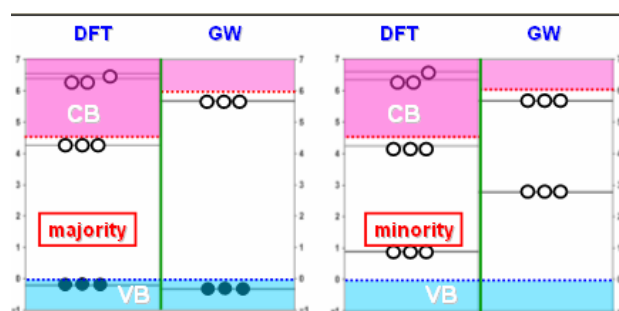


圖 3

圖 4 比較 w-AlN 之點缺陷 GW 計算結果與相關缺陷實驗(包括光譜實驗、EPR 實驗、thermo-conductivity 量測等等)及過去之理論模型計算結果

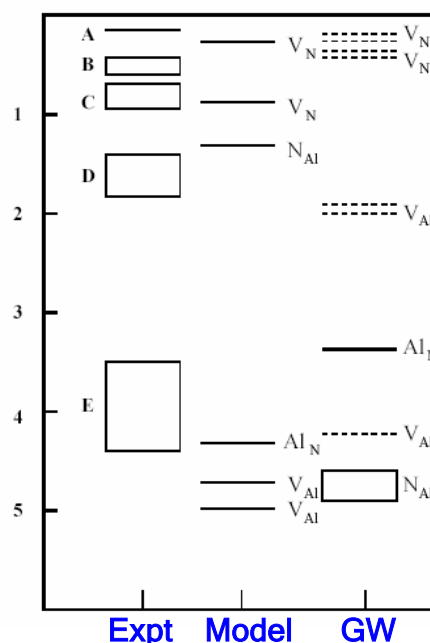


圖 4

在聲子計算部分我們計算了Bcc結構的Zr(如圖5)上的電子和聲子交互作用子-聲子交互作用計算，可透過密度泛函微擾理論(Density Functional Perturbation theory)中的線性響應方法(linear response)計算，得到電子與聲子交互作用矩陣，進一步透過Migdal-Eliashberg theory 求出electron-phonon spectral function $\alpha^2F(\omega)$ ，最後代入McMillan

$$T_c = \frac{w \log}{1.2} \exp\left(\frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right),$$

equation 得到超導的相變溫度^[3]。並且由(圖6)上的聲子頻譜可以得知，隨著壓力的增大，N到G點會有聲子軟化的現象，但這個現象沒有很明顯。由於壓力的增加，電子和聲子交互作用反而減弱，造成超導相變溫度隨著壓力變大而變小。

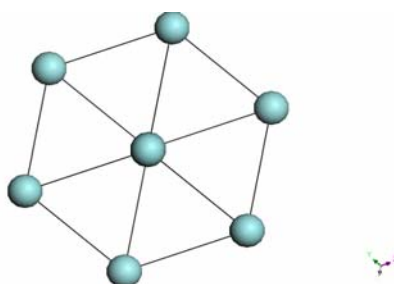


圖5 Bcc 結構的 Zr

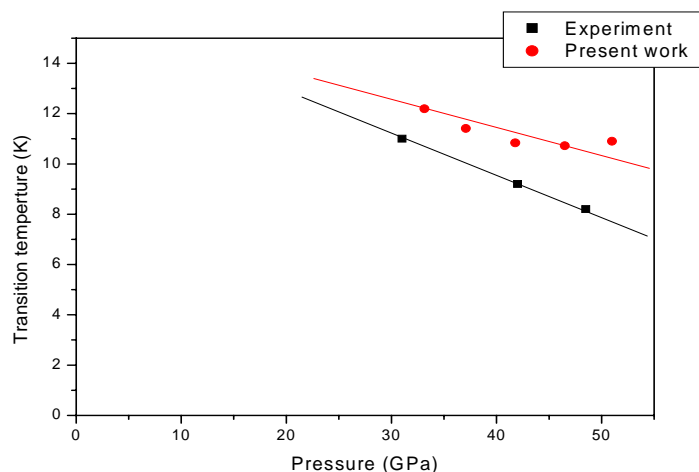
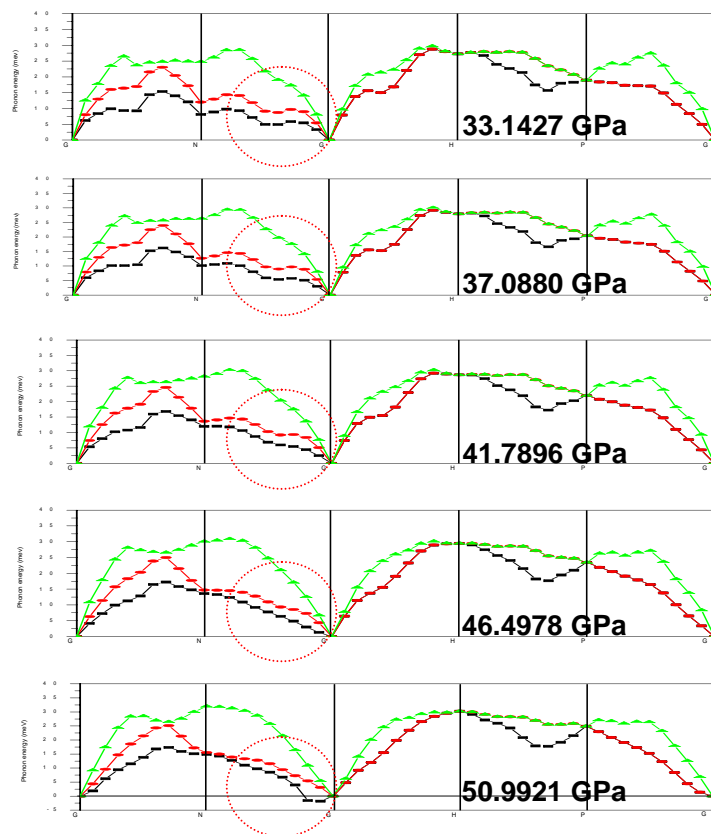


圖6 Zr 隨著壓力變化的聲子圖與壓力和轉變溫度 T_c 的關係

4、參考文獻

1. Li Huang, Xiaolin Wang, and Bingyun Ao, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 7829 (2004)
2. C. C. Wang, M. Cardona, and A.G. Fischer, *RCA Rev.* **25**, 159 (1964)
3. *J.Phys:Condens. Matter*4(1992) 413-418