

第五章 色散性质的理论研究

当前，折射率的色散性质普遍用第一性原理光学性质计算^[19, 23, 71-75]的方法来研究。如下图 5.1 所示，用此方法得到的 AgGaS_2 和 ZnGeP_2 的色散曲线和双折射率曲线。可以看到，这种方法能够给出相对可靠的双折射率结果^[22, 26]，而且在能带附近计算的色散曲线的趋势也能和实验值较好吻合。但是，到了红外截止边附近，计算结果和实验值有较大的差异：所有的计算曲线几乎变平直，然而实验的色散曲线都往下弯曲。

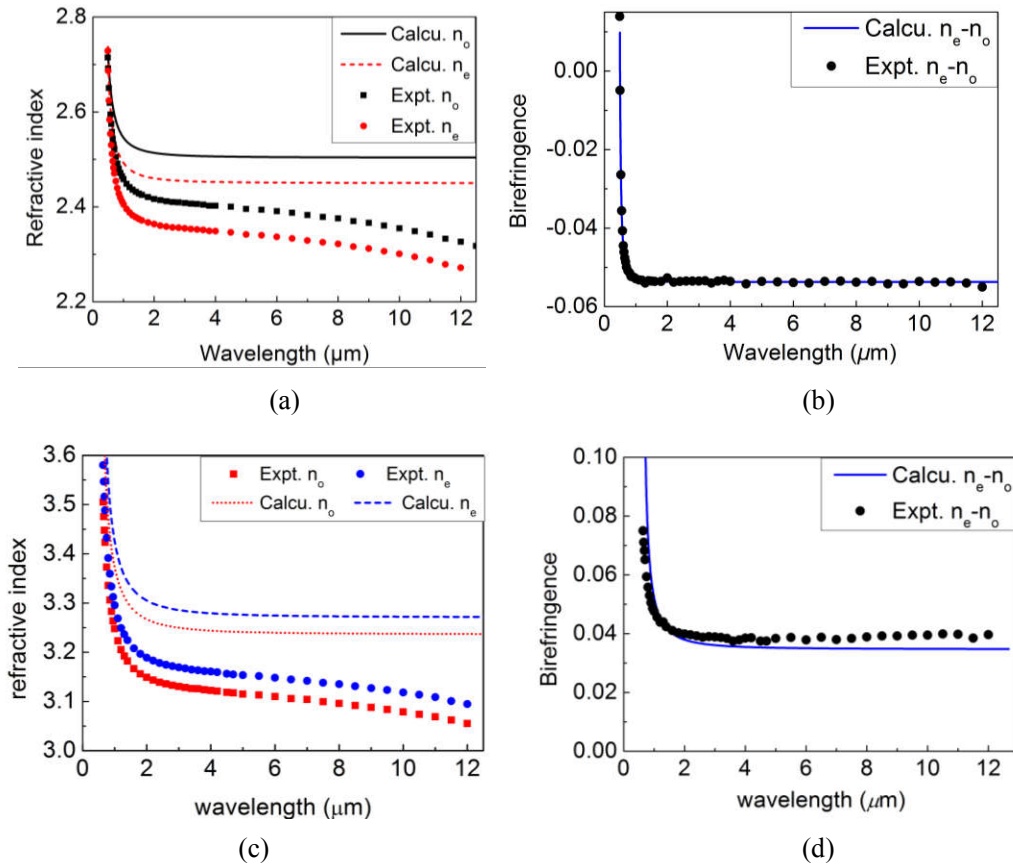


图 5.1 用光学性质计算方法得到的(a)(b) AgGaS_2 和(c)(d) ZnGeP_2 的色散曲线和双折射率曲线，实验值来自于文献[76]和[7]。

从 2.1 节固体中的光吸收过程，我们知道在透明范围内，半导体的光学性质起源于两个基本的物理过程：电子跃迁和声子效应（对于理想晶体，自由载流子吸收和杂质与缺陷吸收可以忽略）。这些效应可以用振子模型(oscillator model (OM))准确地描述^[41]。振子模型是属于经典力学和电磁学的范畴的简单模型，描述折射率色散特性广泛使用的 Sellmeier 方程^[77]就可以用这种模型描述。根据这

种模型，是声子效应使色散曲线在靠近红外截止边附近往下弯曲^[78-80]。但是，光学性质计算只把电子跃迁因素考虑进去，而忽略了声子效应的影响，这导致了以上和实验不符的计算结果。

振子模型不仅能给出计算结果和实验不符的原因，同时也提供了如何改进的方法。有非耦合振子公式(2-13)可以看出，每一种效应在介电函数表达式中为一个振子项。因此只要计算的色散方程中加入一个声子振子项，就可以弥补计算的不足。W. R. Lambrecht 和 Jiang X.S.^[22] 在 CdSiP₂ 和 CdSiAs₂ 的色散性质研究中，应用了以上的方法，其中他们声子项的系数使用的是实验值和经验值，得到了和实验吻合很好的 CdSiP₂ 色散曲线^[5]。图 5.2 为本工作使用他们的方法和提供的参数模拟的 AgGaS₂ 和 ZnGeP₂ 的色散曲线。

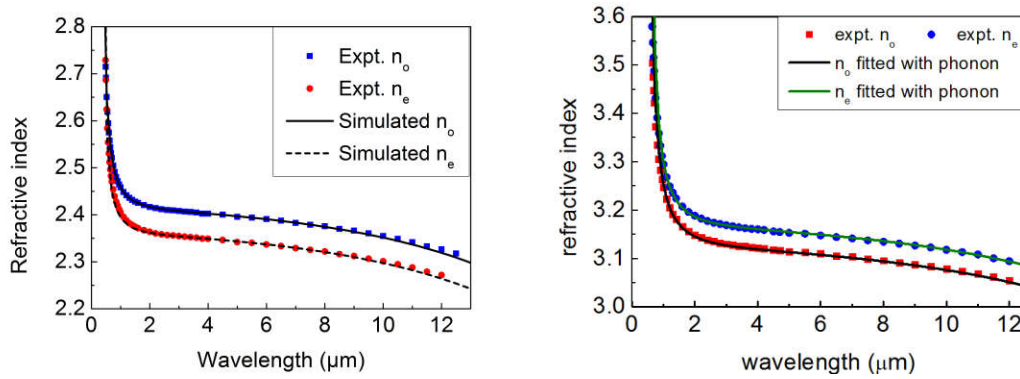


图 5.2 用 Lambrecht 等人的方法改进 AgGaS₂ 和 ZnGeP₂ 的计算的色散曲线

可以看到模拟的结果和实验吻合较好。但是，他们的声子项的系数来源于实验值和经验值，这给理论研究色散性质带来极大不便。为了方便地研究色散性质，声子振子项最好也能从第一性原理计算中得到。基于以上原因，我们提出了一种第一性原理计算和振子模型相结合模拟色散曲线的方法，用这种改进的方法解决了以上问题。下面就这种方法的原理和过程进行介绍。

5.1 模型与方法

晶体的光学性质由电磁场中各种类型的振子共同作用决定（2.2 节），介电函数可以表达为各种振子之和(公式(2-13))的形式：

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j)}, \quad (2-13)$$

在晶体的透明范围内，电磁场的频率 ω 远离振子的本征频率 ω_j 时，阻尼项对介电函数的影响可以忽略（这里与 4.3 节需要考虑阻尼不同），因此介电函数的虚部近似为 0。由折射率公式(2-28)，可以知道

$$n \approx \sqrt{\varepsilon} \quad (5-1)$$

在透明范围内是一个很好的近似，因此

$$n^2(\omega) = \varepsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)}. \quad (5-2)$$

这就是广泛使用的 Sellmeier 方程。把折射率换成波长 λ 的函数($\lambda = 2\pi c / \omega$)，Sellmeier 方程的表达式为

$$n^2(\lambda) = \varepsilon(\lambda) = 1 + \sum_i \frac{B_i}{1 - C_i / \lambda^2}, \quad (5-3)$$

这里

$$\begin{cases} B_i = f_i / \omega_i^2, \\ C_i = (2\pi c / \omega_i)^2, \end{cases} \quad (5-4)$$

基于振子模型，Sellmeier 方程能够很好的描述色散性质，其他的色散方程可以由它推导和简化^[41] (Sellmeier 方程一般形式与其它色散方程的关系见 5.5 节讨论)。我们知道，红外非线性晶体的透明波段由能隙和双声子吸收决定，一般情况下，包含两项振子的 Sellmeier 方程^[78, 81]

$$n^2 = A + \frac{B_1}{1 - C_1 / \lambda^2} + \frac{B_2}{1 - C_2 / \lambda^2} \quad (5-5)$$

就足以描述大部分红外非线性晶体的色散性质^[7, 80]。其中，第一项 A 表示高于电子能隙的电子跃迁对折射率的贡献，第二、三项对分别表示能带附近的电子跃迁和声子效应对色散性质的贡献^[78-80]。由振子模型的可以知道：

1. 由于在透光范围内 $\lambda < \sqrt{C_2}$ ，因此声子效应使折射率减小，而且随着波长的增加，声子的影响越来越明显。
2. 如果上述表达式中只有电子跃迁项没有声子项，在远离电子跃迁的本征频率时，介电函数几乎变成了一个常数。因此光学性质计算由于没有考虑到声子的影响，计算的色散曲线在长波波段平的。
3. 一般情况下声子的本征频率远远小于电子跃迁的本征频率，因此在能带附近，声子对折射率的影响非常小。因此在没有考虑声子影响的情况下，计算的近红外波段的色散曲线依然能和实验较好吻合。

光学性质计算的介电函数的虚部通常由随机相位近似下 (random phase approximation (RPA)) 没有考虑局域场(local field effects)下的能带间的跃迁得到，而介电函数的实部由虚部通过 Kramers-Kronig 关系转换而来。由于只考虑了电子跃迁的影响，因此在透明波段内，计算的介电函数方程可以用单振子来描述^[19, 22]，即

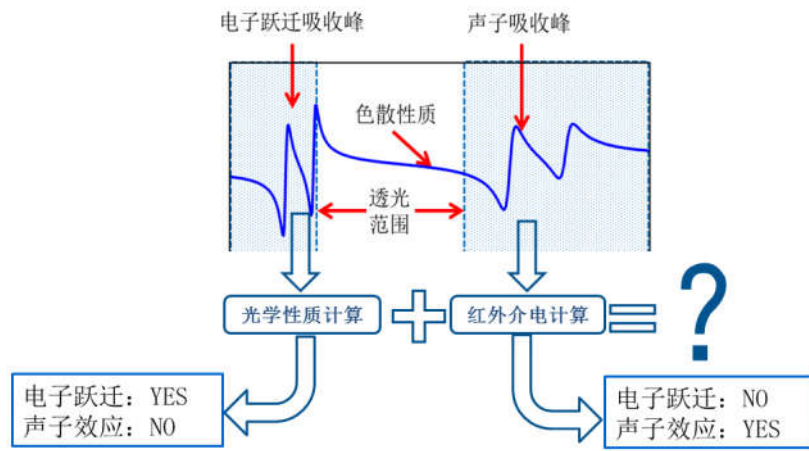
$$\varepsilon(\lambda) = A + \frac{B_1}{1 - C_1 / \lambda^2} \quad (5-6)$$

根据振子模型，只要在计算的介电函数公式(5-6)后加入声子振子项就可以弥补光学性质计算的不足。巧合的是，红外介电计算^[62]研究的是声子对介电函数的影响，然而电子跃迁的因素没有考虑进去。类似也可以用一个单声子振子来描述

$$\varepsilon(\lambda) = A' + \frac{B_2}{1 - C_2/\lambda^2} \quad (5-7)$$

因此声子振子的系数可以由红外介电计算得到。

把公式(5-7)中的声子振子项加入到上式(5-6)中，就可以得到比较符合实际情况的色散性质。本方法的设计思路和计算模拟过程如图 5.3 所示。



猜想：声子项的系数是不是可以通过**红外介电计算**得到呢？

图 5.3 设计思路和计算模拟过程

高频介电常数(ion-clamped) ε_∞ ，分别对应光学性质计算公式(5-6)中的 $A+B_1$ 和红外介电计算公式(5-7)中的系数 A' ，在计算中经常被高估。而且两种计算的介电函数也都系统地高于实验的介电函数。对于光学性质计算，可能是因为计算中缺少局域场效应^[82]造成的；对于红外介电计算，可能是因为在交换关联能中缺少极化依赖关系^[64]造成的。据我们目前最大努力所知，高估的问题并不容易在密度泛函理论框架下解决^[64, 82, 83]。但是从晶格振动的红外光谱和光学性质计算的结果来看，两种计算的介电函数有实验上的趋势。因此我们假设，计算只高估系数 A 和 A' ，但振子的系数是合理的正确的。与用剪刀修正(scissor correction) LDA、GGA 低估带隙问题的方法类似，我们可以调整 A 和 A' 来解决高估问题。当声子振子的系数加入到公式(5-6)后，系数 A 调整到和实验的色散曲线能够吻合。最后，调整的系数 A 应该满足以下关系：

$$A(\text{adjusted}) + B_1 = \varepsilon_\infty(\text{experimental}). \quad (5-8)$$

5.2 计算过程

(1) 光学性质计算

光学性质计算过程分为六步。第一步进行自洽的基态计算；第二步利用前一步产生的波函数和态密度文件进行非自洽的计算，第三步和第二步类似，但 $kptopt3=3$ 。第 4~6 步分别沿着轴 1、2、3 方向进行 ddk 微扰的计算。例如 $ZnGeP_2$ 的输入文件为：

```
ndtset 6
#First dataset : SC run with kpoints in the IBZ
iscf1 3
nband1 26
nstep1 300
kptopt1 1
nbdbuf1 0
prtden1 1 getden1 0 getwfk1 0 ! Usual file handling data
#Second dataset : NSC run with large number of bands, and points in the IBZ
iscf2 -2
nband2 64
nstep2 300
kptopt2 1
getwfk2 1 getden2 1 ! Usual file handling data
#Third dataset : NSC run with large number of bands, and points in the the full BZ
iscf3 -2
nband3 64
nstep3 300
kptopt3 3
getwfk3 2 getden3 1 ! Usual file handling data
#Fourth dataset : ddk response function along axis 1
iscf4 -3
nband4 64
nstep4 1 nline4 0 prtwf4 3
kptopt4 3
nqpt4 1 qpt4 0.0d0 0.0d0 0.0d0
rfdir4 1 0 0
rfelfd4 2
```

```

getwfk4 3
#Fifth dataset : ddk response function along axis 2
iscf5 -3
nband5 64
nstep5 1 nline5 0 prtWF5 3
kptopt5 3
nqpt5 1 qpt5 0.0d0 0.0d0 0.0d0
rfdir5 0 1 0
rfelFd5 2
getwfk5 3
#Sixth dataset : ddk response function along axis 3
iscf6 -3
nband6 64
nstep6 1 nline6 0 prtWF6 3
kptopt6 3
nqpt6 1 qpt6 0.0d0 0.0d0 0.0d0
rfdir6 0 0 1
rfelFd6 2
getwfk6 3
#Data common to all datasets
nshiftk 1
shiftk 0 0 0
ngkpt 8 8 8
nbdbuf 2
optforces 1
ecut 50
ixc 7
tolwfr 1.e-20
#define the paralel computing
paral_kgb 0
#define the crystal
.....

```

计算结束后要利用 optic 后处理软件对第 3~6 步得到的波函数文件进行计算才能得到介电函数。由于 LDA 低估了带隙，所以在光学性质计算中经常使用剪

刀算符 (scissors operators) ^[84] 将所有的导带平移至和实验观测到的带隙相同的位置。剪刀差值为实验的带隙与计算的带隙值 (见第三章表 3.1) 之差。ZnGeP₂ 进行 optic 计算的输入文件为:

```
../zgp_o_DS4_1WF25      ! Name of the first d/dk response wavefunction file
../zgp_o_DS5_1WF26      ! Name of the first d/dk response wavefunction file
../zgp_o_DS6_1WF27      ! Name of the first d/dk response wavefunction file
../zgp_o_DS3_WFK        ! Name of the ground-state wavefunction file
0.002                   ! Value of the smearing factor, in Hartree
0.0003  0.2            ! Difference between frequency values (in Hartree), and maximum
frequency ( 1 Ha is about 27.211 eV)
0.038587               ! Scissor shift if needed, in Hartree 1.05eV
0.002                   ! Tolerance on closeness of singularities (in Hartree)
3                       ! Number of components of linear optic tensor to be computed
11 22 33               ! Linear coefficients to be computed (x=1, y=2, z=3)
3                       ! Number of components of nonlinear optic tensor to be computed
123  213  321         ! Non-linear coefficients to be computed
```

其中前四行用来引导 optic 计算寻找 ddk 微扰波函数文件和基态波函数文件, 第七行设定剪刀算符的差值, 后面两行为计算非线性系数的参数, 用于第七章的二阶非线性系数计算。

(2) 红外介电计算

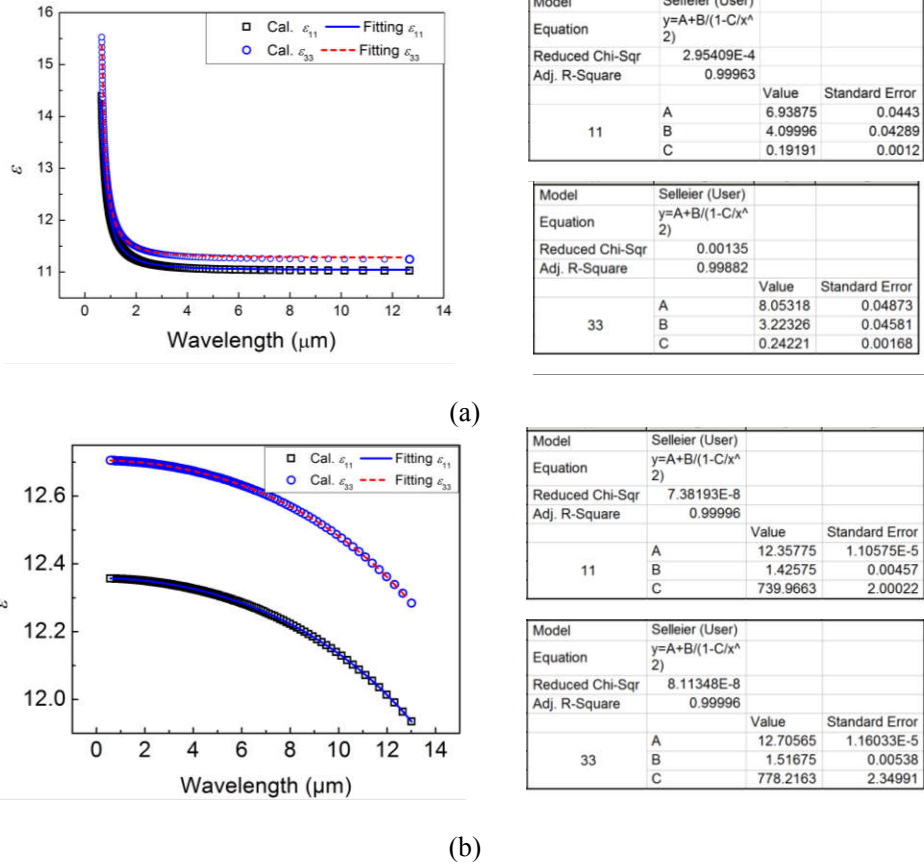
红外介电计算在第四章已经计算过, 参数输入文件见 4.1 节。

5.3 数据拟合

由于计算的介电函数为分立的数值, 需要通过数学拟合的方法才能得到方程 (5-6) 和方程 (5-7) 的形式。本文使用 Origin 软件进行拟合, 拟合方法和过程可以参考相关 Origin 书籍。由于公式 (5-6) 和 (5-7) 的形式是一样的, 因此可以使用同一种函数进行拟合。首先自定义一个非线性拟合公式:

$$y = A + \frac{B}{1 - Cx^2} \quad (5-9)$$

并将自定义的函数进行编译 (Compile) 验证。然后将需要拟合的数据绘图, 并设定自定义的参数 A 、 B 、 C 的初始值, 设定的依据为: $A+B_1$ 和 A' 对应高频介电常数 ε_∞ ; B_1 和 B_2 代表振子强度值, 两个值的大概范围是为 1~10; C_1 和 C_2 对应振子共振波长的平方。设定完初始值后点击拟合按钮就可以得到拟合参数。图 5.4 展示了 ZnGeP₂ 的数值拟合结果。


 图 5.4 ZnGeP₂ 的光学性质(a)和红外介电(b)计算的介电张量在透光范围内的拟合

5.4 计算模拟结果

黄铜矿结构晶体属于 $\bar{4}2m$ 点群, 根据 2.4 节的表 2.1 可知, 介电函数张量为

$$[\epsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix}, \quad (5-10)$$

即有两个独立的张量元 ϵ_{11} 和 ϵ_{33} , 为单光轴晶体。介电张量的分量和折射率有以下对应关系:

$$\epsilon_{11} = n_o^2, \epsilon_{33} = n_e^2 \quad (5-11)$$

最终模拟的 AgGaS₂、ZnGeP₂ 和 CdSiP₂ 的 Sellmeier 系数 (即 A 、 B_1 、 C_1 、 B_2 和 C_2) 列于表 5.1 中, 图 5.5 为对应的模拟色散曲线。同时, 我们对拟合的曲线和实验的相对误差也经行分析, 利用相对误差公式:

$$E_R = \frac{n_{Simu.} - n_{Expt.}}{n_{Expt.}} \times 100\% \quad (5-12)$$

模拟色散曲线和实验之间的相对误差列于图 5.6 中。可以看到模拟的色散曲线和实验曲线吻合较好, 尤其是在 $2 \mu\text{m}$ 以后, 模拟和实验的偏差小于 0.5%。这说明了我们的假设是合理的。

加入声子效应后模拟的色散曲线往下弯曲, 而且和实验的色散曲线有相同的弯曲程度。但在能带吸收边附近, 色散曲线的变化非常小, 这是因为在能带吸收边附近, 电子跃迁对折射率的影响占主导作用, 声子对折射率的影响很小。另外色散曲线在能带吸收边附近急剧下降, 根据振子模型公式(5-5)可知, 能带吸收边附近色散的急剧下降是光频靠近电子的共振频率导致的, 而电子的共振频率对应能带带隙, 因此这是带隙附近的电子跃迁导致的。

表 5.1 AgGaS₂、ZnGeP₂、CdSiP₂ 和 GaAs 模拟 Sellmeir 方程系数, 波长以 μm 为单位

	Polarization	A	A	B_1	$C_1 (\mu\text{m}^2)$	B_2	$C_2 (\mu\text{m}^2)$
		(simulated)	(adjusted)				
AgGaS ₂	n_o	3.774	3.304	2.498	0.0765	2.061	902.6
	n_e	4.659	4.189	1.355	0.1230	2.026	882.8
ZnGeP ₂	n_o	6.939	5.609	4.100	0.1919	1.426	734.0
	n_e	8.053	6.723	3.223	0.2422	1.517	778.2
CdSiP ₂	n_o	3.000	2.940	6.444	0.0771	1.497	495.5
	n_e	3.255	3.105	5.981	0.0835	1.556	511.6
GaAs		10.017	8.587	2.277	0.639	1.805	1322

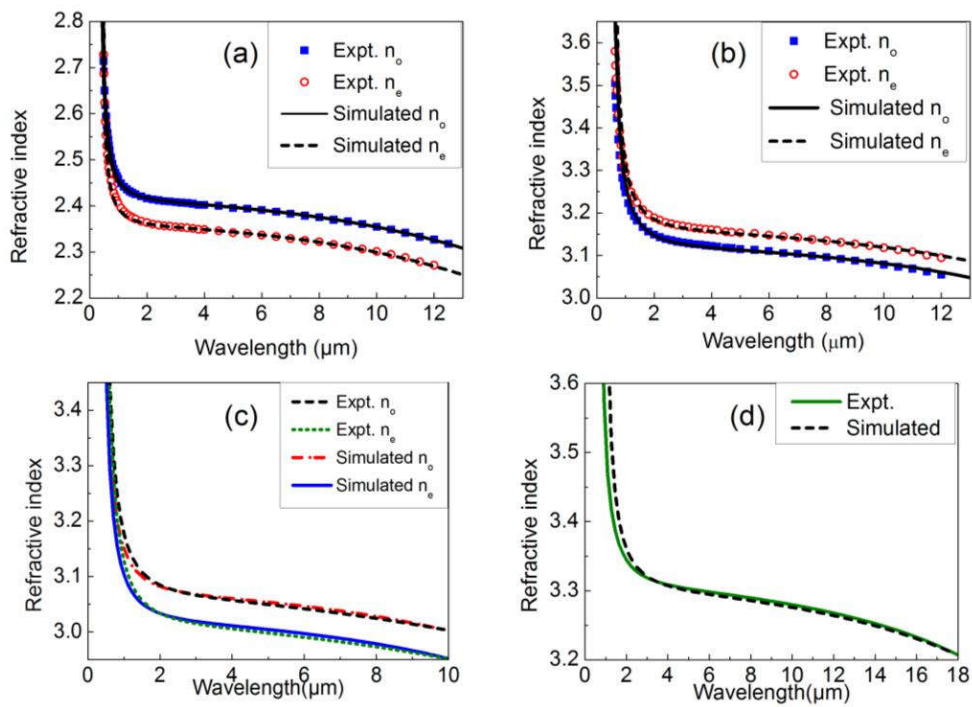


图 5.5 (a) AgGaS₂、(b) ZnGeP₂、(c) CdSiP₂ 和(d) GaAs 的计算模拟结果, AgGaS₂ 和 ZnGeP₂ 的实验折射率来自于文献[76]和[7], CdSiP₂ 和 GaAs 的实验色散方程来自于文献[9]和[85]。

用这种方法模拟常见的半导体 GaAs 也得到了和实验较吻合的色散曲线，见表 5.1、图 5.5 和图 5.6，因此这种方法具有普适性。据此，本工作总结出了一种改进模拟红外非线性晶体色散曲线的方法（请参见附录）。

AgGaS₂、ZnGeP₂、CdSiP₂ 和 GaAs 的 $A(\text{adjusted}) + B_1$ 和 ε_∞ 的实验值列于表 5.2 中。我们发现， $A(\text{adjusted})$ 和 ε_∞ 较好地满足公式(5-8)。因此，关系式(5-8)也提供了一个调整系数 A 的标准，这使我们的方法更加有利于预测色散性质。

表 5.2 AgGaS₂、ZnGeP₂、CdSiP₂ 和 CaAs 的 $A(\text{adjusted}) + B_1$ 同实验值 ε_∞ 的比较

Polarization		$A(\text{adjusted}) + B_1$	ε_∞ (Expt.)
AgGaS ₂	n_o	5.802	5.798 ^a , 5.9 ^d , 5.832 ^b
	n_e	5.544	5.546 ^a , 5.7 ^d , 5.593 ^b
ZnGeP ₂	n_o	9.709	9.741 ^a , 9.73 ^b , 10.02 ^c
	n_e	9.946	9.973 ^a , 9.96 ^b , 10.12 ^c
CdSiP ₂	n_o	9.384	
	n_e	9.086	
GaAs		10.864	11.022 ^a , 10.90 ^{b,c}

Note: ^aReference [41]; ^bReference [86]; ^cReference [87]; ^dReference [65]; ^eReference [66]

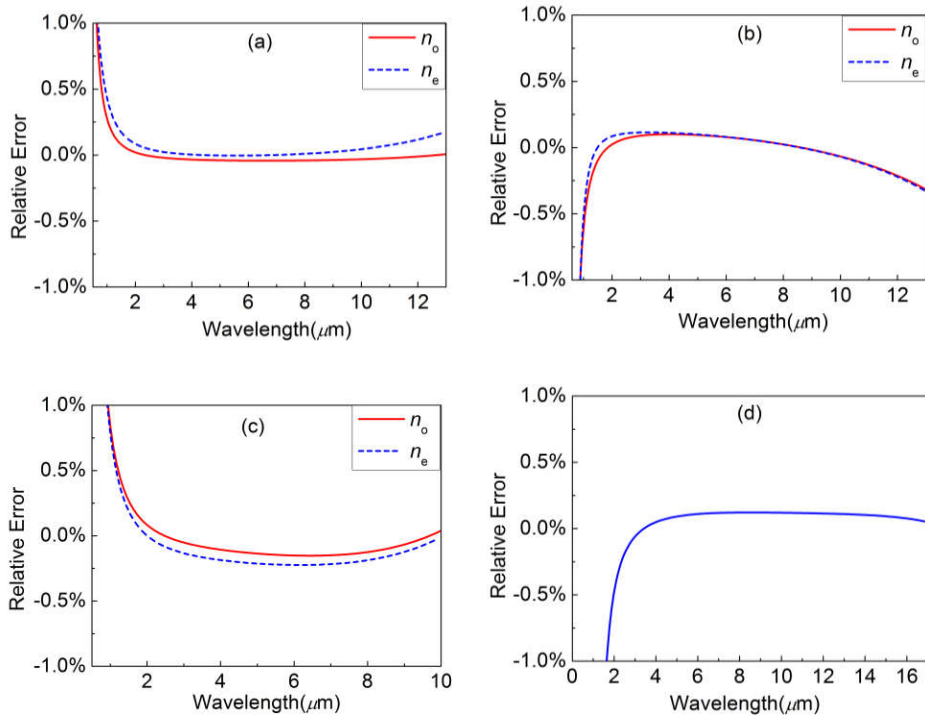


图 5.6 (a) AgGaS₂、(b) ZnGeP₂、(c) CdSiP₂ 和(d) GaAs 的模拟曲线与实验之间的相对误差。

5.5 几点讨论

(1) 多声子对色散性质的影响

由第二章和第四章的论述, 我们知道双声子的吸收边决定了晶体的红外截止波长。然而在本章却没有考虑双声子和多声子吸收对色散性质的影响。这是为什么呢?

我们知道, 单声子的吸收系数远远大于多声子的吸收系数。从吸收系数和介电函数虚部的关系式(2-30)

$$\alpha = \frac{2\omega k(\omega)}{c} = \frac{\varepsilon_i(\omega)\omega}{n(\omega)c} \quad (2-30)$$

可知, 多声子吸收对介电函数虚部 $\varepsilon_i(\omega)$ 的影响远远小于单声子过程。再由 2.3 节的 K-K 关系:

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{s\varepsilon_i(s)}{s^2 - \omega^2} ds \quad (2-31)$$

可知, 多声子对介电函数的实部 $\varepsilon_r(\omega)$ 影响也远小于单声子过程。多声子吸收只对折射率系数小数点后两位才有影响^[41], 多声子对晶体色散性质的影响要小于单声子过程。因此, 本章在研究色散性质时没考虑多声子过程。

(2) Sellmeier 方程的第三项代表声子影响, 那么公式(5-5)中的 C_2 是否对应最高的声子频率?

如果晶体中只有一个红外活性模, 例如 GaAs, 很明显 C_2 对应这个 TO 模式的声子频率, B_2 与振子强度 S_j 对应。但黄铜矿结构晶体的红外活性模不止一个, 如 4.3 节的表 4.3~5.5 所示, 最高频率的声子模式也不一定具有最大的振子强度。在两振子的 Sellmeier 方程(5-5)中, 所有声子的影响只用一个振子来描述。因此, 第三项可以认为是所有红外活性的声子对色散影响之和, 而系数 C_2 可以认为是平均声子频率, B_2 是平均振子强度。因此本章并没有利用第四章的声子频率和振子强度值, 而是在透明范围内对介电函数进行拟合。

(3) 几种 Sellmeier 方程之间的推演关系

由 5.1 节我们知道, Sellmeier 方程的一般表达式为(5-5)的形式:

$$n^2 = A + \frac{B_1}{1 - C_1/\lambda^2} + \frac{B_2}{1 - C_2/\lambda^2} \quad (5-5)$$

但有些文献给出的 Sellmeier 方程为以下形式:

$$n^2 = A' + \frac{B_1'}{\lambda^2 - C_1'} + \frac{B_2'}{\lambda^2 - C_2'} \quad (5-13)$$

其实这两个表达式是等价的, 这是因为:

$$\frac{B_1'}{\lambda^2 - C_1'} = \frac{B_1'(\lambda^2/C_1')}{\lambda^2 - C_1'} - \frac{B_1'}{C_1'} = \frac{B_1'/C_1'}{1 - C_1'/\lambda^2} - \frac{B_1'}{C_1'} \quad (5-14)$$

所以(5-13)这种色散方程仍有 $\frac{B_1}{1 - C_1/\lambda^2}$ 的形式, 所以这种表达式和(5-5)等价。

另外，有些文献把 Sellmeier 方程的第二项写成 λ^2 的形式：

$$n^2 = A + \frac{B_1}{1 - C_1 / \lambda^2} - D' \lambda^2 \quad (5-15)$$

这种方程其实可以通过(5-5)近似而来，这是因为在透光范围内 $\lambda^2 \ll C_2$ ，所以可以将第二项按级数展开：

$$\frac{B_2}{1 - C_2 / \lambda^2} = -B_2 \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{\lambda^2}{C_2} \right)^i = -B_2 \frac{\lambda^2}{C_2} - B_2 \frac{\lambda^4}{C_2^2} - \dots \quad (5-16)$$

只取级数的第一项就可以得到(5-15)的形式。

5.6 本章小结

本章利用振子模型把声子的影响合理地考虑到色散性质研究中，改进了常规光学性质计算只考虑电子影响而忽略声子影响的不足。在光学性质计算结果后加入声子振子项就可以将声子影响考虑进去，而声子项的系数可以直接用介电性质计算得到。模拟的 AgGaS_2 、 ZnGeP_2 和 CdSiP_2 晶体色散特性和实验吻合较好，同时演绎出的一种改进模拟红外非线性光学晶体色散曲线的方法（见附件详细介绍）。