

金属间化合物 Ca_3Si_4 光学性质的第一性原理计算高冉^{1,2} 谢泉^{1,2}

(¹ 贵州大学理学院, 贵州 贵阳 550025
² 贵州大学新型光电子材料与技术研究所, 贵州 贵阳 550025)

摘要 使用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法,对 Ca_3Si_4 块体进行了详细的计算研究,得到了金属间化合物 Ca_3Si_4 是一种间接带隙半导体,禁带宽度为 0.372 eV;价带主要由 Si 的 3s 和 3p 态电子构成,导带主要由 Ca 的 3d 态电子构成。其光学性质结果为:静态介电常数为 19,折射率为 4.35,吸收系数最大峰值为 $1.56 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,能量损失峰的最大值约在 8.549 eV 处。

关键词 材料;半导体材料;金属间化合物; Ca_3Si_4 ;光学性质;第一性原理

中图分类号 O474; O481.1; O472+.3 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP48.071601

First-Principles Calculation on Optical Properties of Ca_3Si_4 Intermetallic CompoundGao Ran^{1,2} Xie Quan^{1,2}

(¹ College of Science, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China
² Institute of Advanced Optoelectronic Materials and Technology, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China)

Abstract The bulk of Ca_3Si_4 is investigated by using first principles pseudo-potential calculations based on the density function theory. The results show that Ca_3Si_4 is a semiconducting material with an indirect band gap and the band gap is 0.372 eV. The valence bands of Ca_3Si_4 are mainly composed of Si 3p as well as 3s, the conduction bands are mainly composed of Ca 3d. The optical properties of Ca_3Si_4 are that the static dielectric constant is 19, the refractive index is 4.35, the absorption coefficient maximum is $1.56 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, and the value of the loss function becomes maximum at 8.549 eV.

Key words materials; semiconducting material; intermetallic compound; Ca_3Si_4 ; optical properties; first-principle

OCIS codes 160.4760; 310.5448; 310.6860

1 引言

金属间化合物 Ca_3Si_4 是最近新发现的一种半导体材料^[1]。 Ca_3Si_4 由 Ca 和 Si 元素组成,它们的原料资源丰富,地层蕴藏量大,并且无毒无污染,因而对 Ca_3Si_4 的研究无疑是环境友好半导体材料研究领域的一个新亮点。目前,硅化物半导体材料(如 $\beta\text{-FeSi}_2$, Mg_2Si , Ca_2Si 等^[2])是国际上认可最有前途的环境半导体材料,它们在光电子器件和在热电器件上都有潜在用途^[3]。Manfrinetti 等^[4]通过相图计算发现了 Ca_3Si_4 相的存在,随后 Migas 等^[1]使用赝势和平面波基组,运用从头算分子动力学计算的 VASP 软件包计算了 Ca_3Si_4 的能带结构、态密度、复介电函数,得到间接带隙为 0.35 eV,并且说明 Ca_3Si_4 有很高的振子强度。杨志文

收稿日期: 2010-12-22; 收到修改稿日期: 2011-03-03; 网络出版日期: 2011-05-07

基金项目: 国家自然科学基金(60566001,60766002)、科技部国际合作重点项目(2008DFA52210)、贵州省优秀科技教育人才省长专项基金[黔省专合字(2005)365号]、贵州省委组织部高层次人才科研助项目和贵州省信息产业厅项目(0831)资助课题。

作者简介: 高冉(1964—),女,硕士研究生,主要从事光电子材料方面的设计与计算等方面的研究。

E-mail: gaoranoo@163.com

导师简介: 谢泉(1964—),男,教授,博士生导师,主要从事光电子功能材料方面的研究。E-mail: qxie@gzu.edu.cn (通信联系人)

等^[5,6]运用基于密度泛函理论的第一性原理方法对 Ca_3Si_4 的能带结构和态密度进行了理论研究,计算得到 Ca_3Si_4 的能带间隙为 0.598 eV。

本文采用目前计算机模拟实验中较为先进的基于密度泛函理论(DFT)的赝势平面波方法对 Ca_3Si_4 的电子结构和复介电响应函数、反射率、折射率及吸收系数等光学性质进行了全面的计算。然后将计算结果中的电子结构与国内外研究结果相比对,并对计算出来的光学性质中的各光学常数与带间电子跃迁之间的关系进行了分析。

2 晶体结构

Ca_3Si_4 具有六角型结构,它的空间群是 $P63/m$,晶格常数为 $a=b=0.8541\text{ nm}$, $c=1.4906\text{ nm}$ ^[4];晶面角 $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$;每个晶胞中包含 42 个原子,18 个 Ca 原子和 24 个 Si 原子。根据 Ca_3Si_4 实验坐标数据建立的晶格模型如图 1 所示。

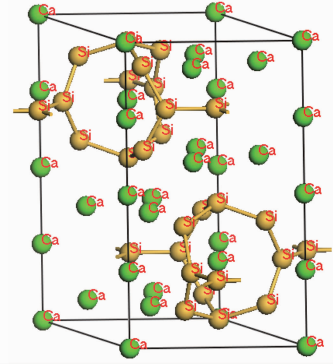


图 1 Ca_3Si_4 的晶胞结构示意图

Fig. 1 Ca_3Si_4 unit cell

3 计算方法

使用基于密度泛函理论的第一性原理方法,利用 CASTEP^[7] 软件,首先采用 BFGS 算法^[8~11](由 Broyden, Fletcher, Goldfarb 和 Shannon 提出的一种能对固定外应力的晶胞进行优化的算法)对晶体模型进行结构优化,将原胞中的价电子波函数用平面波基矢进行展开,并设置平面波截断能量 $E_{\text{cut}}=310\text{ eV}$,迭代过程中的收敛精度为 $1\times 10^{-6}\text{ eV}$,离子势采用超软赝势^[12],布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 形式^[13]的高对称特殊 k 点法, k 网格点设置为 $3\times 3\times 2$,能量计算都在倒易空间中进行。

4 结果与分析

4.1 几何优化

为了使晶胞中各元素处于平衡状态,在进行能量计算前应该对结构进行几何优化处理。通过优化计算, Ca_3Si_4 晶胞体系获得最低能量为 -20693.2898 eV ,几何优化后理论晶胞参数分别改变为 $a=b=0.8471\text{ nm}$, $c=1.4855\text{ nm}$ 。此时其晶胞处于最稳态,与最稳态对应的晶胞体积为 0.923105 nm^3 。表 1 为 Ca_3Si_4 结构优化结果。由表 1 可以看出,优化后的理论值与实验值比较接近,误差不超过 1%,其中,晶面角在优化前后并没有发生变化。

表 1 Ca_3Si_4 结构优化结果

Table 1 Optimized results of Ca_3Si_4

	Lattice constants			Wafer angle			Cell volume / (V/nm^3)
	a/nm	c/nm	a/c	$A/(\text{^\circ})$	$B/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	
Experimental value	0.8541	1.4906	0.573	90	90	120	1.00174
Optimized value	0.8471	1.4855	0.570	90	90	120	0.923105
Error / %	0.8	0.3	0.5	0	0	0	0.8

4.2 电子结构

4.2.1 能带结构

采用优化后的晶格常数,计算 Ca_3Si_4 沿布里渊区高对称点方向的能带结构,图 2 为选取的 Ca_3Si_4 晶胞第一布里渊区的高对称点。图 3 为 Ca_3Si_4 在费米面附近的能带结构,图中虚线为费米能级。在费米面以下 -12 eV 以上共有 66 条能带构成 Ca_3Si_4 的价带;在费米面以上 3 eV 以下共有 20 条能带构成 Ca_3Si_4 的导带。其第一布里渊区中高对称 k 点在价带顶 E_V 和导带底 E_C 的特征能量值如表 2 所示。结合表 2,由图 3 可以看出 Ca_3Si_4 的能带在价带的 K 点和 Γ 点之间得到最大值,在导带的 M 点和 K 点之间得到最小值,因

此 Ca_3Si_4 表现出间接带隙半导体性质,带隙宽度 $E_g=0.372\text{ eV}$,该结果与 D. B. Migas 等^[3] 设置 k 点网格 $7\times 7\times 3$ 的计算结果是一致的。

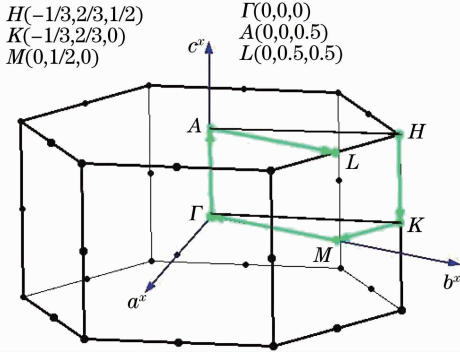


图 2 选取的 Ca_3Si_4 晶胞第一布里渊区的高对称点

Fig. 2 High-symmetry points of the hexagonal Brillouin zone of Ca_3Si_4

表 2 第一布里渊区中高对称 k 点在价带顶 E_V 和导带底 E_C 的特征能量值

Table 2 Eigenvalues of the top of the valences E_V and bottom of the conduction E_C bands of Ca_3Si_4 at high-symmetry points of the Brillouin zone

	M	L	A	Γ	M	K	Γ	A	H	K
E_V/eV	-0.434	-0.159	-0.228	-0.258	-0.434	-0.192	-0.258	-0.228	-0.084	-0.192
E_C/eV	0.427	0.443	1.100	0.739	0.427	0.397	0.739	1.100	0.401	0.397

4.2.2 态密度(DOS)

图 4 为与能带结构相应的总态密度和部分态密度。对于总态密度,单位是 $\text{electron}/(\text{cell}\cdot\text{eV})$,对于各亚层电子的态密度,单位是 $\text{electron}/(\text{atom}\cdot\text{eV})$ 。由图可知,在下价带区(对应于能带结构中位于 $-12\sim -5\text{ eV}$ 范围内), Ca_3Si_4 的态密度曲线主要来自 Si 原子的 $3s$ 态电子处于支配地位, Si 的 $3p$ 态电子对此有微弱的贡献;在上价带区(对应于能带结构中位于 $-5\sim 0\text{ eV}$ 范围内)的态密度曲线则主要由 Si 原子的 $3p$ 态电子和 Ca 原子的 $3d$ 态电子共同贡献;而在导带区(对应于能带结构图中位于 $0\sim 3\text{ eV}$ 范围内)的态密度曲线则主要是 Ca 的 $3d$ 态电子贡献较大,而 Ca 的 $4s$ 态和 Si 的 $3s$ 态、 $3p$ 态电子也对此有少量贡献。综合起来看,在费米面附近, Ca_3Si_4 的态密度曲线主要由 Ca 的 $3d$ 态电子及 Si 的 $3p$ 态电子的态密度确定。由此可以看出, Ca_3Si_4 的电传输性质及载流子类型主要由 Ca 的 $3d$ 态电子及 Si 的 $3p$ 态电子决定,这与 D. B. Migas 等^[3] 的计算结果是一致的。

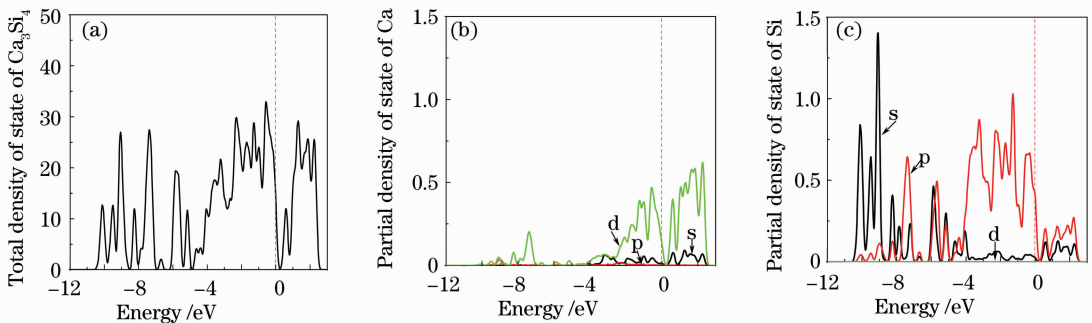


图 4 Ca_3Si_4 的总态密度(a)和 Ca(b)及 Si(c)的部分态密度

Fig. 4 Calculated total density of state of Ca_3Si_4 (a) and partial density of states of Ca (b) and Si (c)

4.3 光学性质

4.3.1 Ca_3Si_4 的复介电函数

光学复介电函数能表征材料的物理特性,易于和物理过程的微观模型及固体的微电子结构联系起来。

图 5 为非极化的 Ca_3Si_4 光学介电函数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 随光子能量变化的曲线。基于第一性原理的 DFT 赝势平面波方法,我们计算出了 Ca_3Si_4 的介电函数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 。已知介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 主要表征了电子的占有态和非占有态之间的跃迁。实部 $\epsilon_1(\omega)$ 可以通过 Kramers-Kronig 色散关系得到^[14]。理论计算结果表明:

1) 静态介电常数 $\epsilon_1(0) = 19$, 该结果与折射率的结果是相对应的[由 $n_0^2 = \epsilon_1(0)$, 得到 $n_0 = 4.359$]; 2) 由图 5 可知实部在能量处于 $2.259 \sim 8.636$ eV 的范围内 $\epsilon_1(0) < 0$, 由微分 Kramers-Kronig 关系知道, $\epsilon_1(\omega)$ 可以从 $\epsilon_2(\omega)$ 的微分并在一个相当宽的频率区间内积分得到, 因此, $\epsilon_1(\omega)$ 在 $\epsilon_2(\omega)$ 上升和下降的斜率最大处分别出现极大和极小, 并与实轴两次相交, 该频率为 2.259 eV 和 8.636 eV, 其中 2.259 eV 与共振效应频率(记为 ω_0) 很接近, 8.636 eV 与等离子体频率(记为 ω_p) 很接近; 3) $\epsilon_2(\omega)$ 的基本吸收边位于 0.636 eV, 在入射光能量为 $0 \sim 3$ eV 的范围内, $\epsilon_2(\omega)$ 有 6 个明显的介电峰, 各峰位对应的光子能量分别是 $0.665, 1.036, 1.495, 1.844, 2.281, 2.674$, 它们都是由能级间的电子跃迁所产生的, 分别对应图 3 中 H 点的第 20 条能级(从图 2 中能量最低的价带依次往上数)到 Γ 点的第 21 条能级的带间跃迁; K 点的第 20 条能级到 Γ 点的第 30 条能级的带间跃迁; L 点的第 19 条能级到 M 点的第 33 条能级的带间跃迁; K 点的第 19 条能级到 Γ 点的第 38 条能级的带间跃迁; H 点的第 20 条能级到 K 点的第 43 条能级的带间跃迁; A 点的第 18 条能级到 M 点的第 41 条能级的带间跃迁。这说明带间电子跃迁对介电虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 是有贡献的。结合态密度图 4, 上述各能级间的跃迁均主要来源于 Si 的 3p 轨道到 Ca 的 3d 轨道的电荷转移。

图 6 是 Ca_3Si_4 在 $x(100), y(010), z(001)$ 方向极化情况下的介电函数。计算结果 x, y 极化方向的介电函数曲线相比于相同极化光作用下的介电函数, 它们比较接近, 而 z 极化方向的介电函数曲线和它们相比之下差异较大, 虚部 ϵ_2 有波峰的缺失, 这显示了 Ca_3Si_4 的光学特性具有各向异性, 这也与 D. B. Migas 等^[1] 的实验结果相符合。由图可以看出, Ca_3Si_4 在 $z(001)$ 方向极化情况下, 静态介电常数 $\epsilon_1(0)$ 变为了 20.2 。介电函数的实部 ϵ_1 都随着能量的增加而增大, 当能量分别为 $0.687, 0.927$ 和 1.757 eV 时达到最大值; 然后 ϵ_1 随着光子能量的增大而逐渐减小, 当能量分别达到 2.609 eV 时达到最小值。介电函数的虚部 ϵ_2 基本吸收边位于 0.774 eV, 该能量对应于 ϵ_2 曲线的值约在 0.5 eV 处突然变大, 这表明在 Si 点的第一跃迁的振子强度值很大, 且介电函数的虚部 ϵ_2 都随着光子能量的增大而急剧增大, 沿 z 轴极化时 ϵ_2 在 1.451 eV 处取得最大值, 这主要来自 Ca-Si d-p 态电子从价带到导带的跃迁, 但随着光子能量的继续增大, ϵ_2 最终趋近于 0。另外, 沿着 x 轴、 y 轴、 z 轴极化的介电函数虚部 ϵ_2 达到最高峰值前, 都对应有次介电峰的出现, 而沿着 x 轴和 y 轴极化的 Ca_3Si_4 出现的次介电峰要比 z 轴极化时多, 说明在这段能量范围内, 沿着 x 轴和 y 轴极化时, Ca_3Si_4 的能带结构中价带到导带的跃迁概率比 z 轴极化时的跃迁概率大。

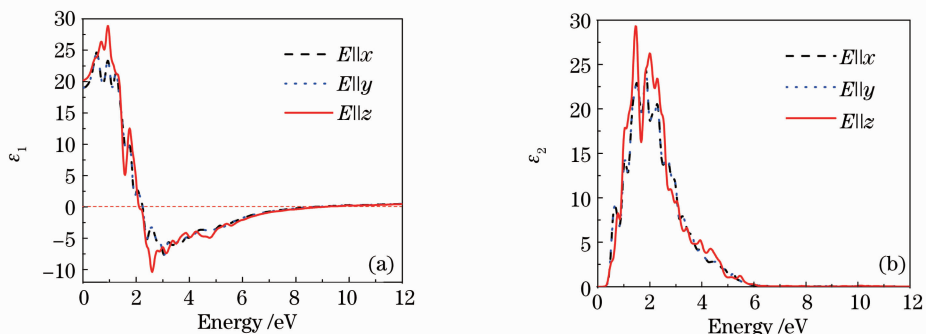


图 6 Ca_3Si_4 在不同极化光作用下的介电函数实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2

Fig. 6 Real part ϵ_1 and imaginary part ϵ_2 of the dielectric function of Ca_3Si_4 for different light polarizations

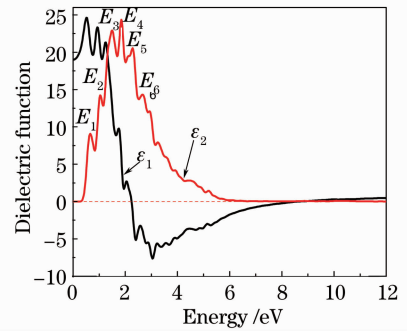


图 5 Ca_3Si_4 在相同极化光作用下的介电函数实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2

Fig. 5 Real part ϵ_1 and imaginary part ϵ_2 of the dielectric function of Ca_3Si_4 for the same light polarization

4.3.2 Ca_3Si_4 的复折射率

在线性响应范围内,固体宏观光学响应函数除了可以由光的复介电函数描述外,还可以用复折射率来描述。图7为 Ca_3Si_4 的复折射率。由图可知, Ca_3Si_4 的静态折射率为 $n_0 = 4.35$,该结果与图5中静态介电常数 $\epsilon_1(0) = 19$ 的计算结果是相对应的(由 $n_0^2 = \epsilon_1(0)$,得到 $n_0 = 4.35$)。 n 的3个主要峰值出现在能量0.534~1.277 eV范围内,在光子能量为0.534 eV处, n 取得最大值4.990,当到达最大值后,折射率开始随光子能量的增加而逐渐减小,在能量处于6.583~7.282 eV的范围内, n 趋于0。而消光系数 k 在能量小于0.163 eV以及能量大于12.807 eV的范围为零, k 的主要峰值出现在能量为0.665~5.269 eV范围内,在能量为2.347 eV处, k 取得最大值3.445,能量大于2.347 eV后消光系数 k 随能量的增加而减小,在光子能量达到12.807 eV时,消光系数 k 减小到零,直到23.77 eV时才出现一个较小的峰。

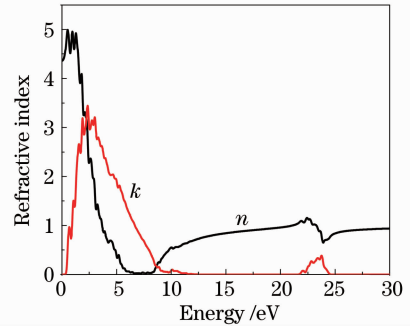


图7 Ca_3Si_4 的复折射率

Fig. 7 Refractive index of Ca_3Si_4

4.3.3 Ca_3Si_4 的光吸收系数

吸收系数表示光波在介质中单位传播距离光强度衰减的百分比。图8为 Ca_3Si_4 的吸收系数。从图可以看出在低能量区,吸收峰主要集中在能量为0.665~5.269 eV范围内,光子能量小于0.163 eV时,光吸收为零,晶体处于透明状态。当光子能量大于0.163 eV后吸收系数开始剧烈增大,在能量为3.024 eV处达到最大峰值 $1.56 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,然后随着光子能量的增加逐渐减小,直至趋于零。能量在12.807~21.390 eV的范围, Ca_3Si_4 对光的吸收也为零,晶体仍处于透明状态。在高能量区,光子能量为21.39~24.79 eV范围内,吸收系数又出现了一个比较高的波峰,峰值达到 $1.482 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$,在能量大于24.79 eV后, Ca_3Si_4 对光的吸收再次为零,晶体又处于透明状态。很明显, Ca_3Si_4 在低能区和高能区都可以有很高的吸收系数,这一重要特性有可能导致它在不同能量范围内的广泛应用。对于 Ca_3Si_4 ,具有数量级为 10^5 cm^{-1} 的吸收系数,其光的吸收实际上集中在晶体很薄的表面层内。这是由于半导体材料内部有自由电子存在,光波在传播过程中在导电媒质内激起传导电流,光波的部分能量转换为电流的焦耳热。

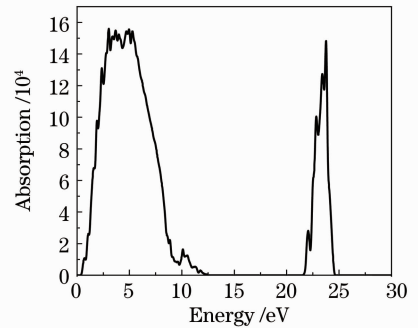


图8 Ca_3Si_4 的吸收系数

Fig. 8 Absorption of Ca_3Si_4

吸收系数 α 和消光系数 k 都表示物质对光的吸收,当光子能量在12.807~21.390 eV范围时,入射光频段不小于固有振荡频率,此时,表征固体吸收的光学量都趋近于零,折射率 n 随频率 ω 的变化为正常色散, Ca_3Si_4 再次转变为透明的^[15],即 Ca_3Si_4 能量在12.807~21.390 eV的范围内,光的吸收系数 α 为零,消光系数 k 也为零,说明消光系数在带边表现出强烈的吸收特征。

4.3.4 Ca_3Si_4 的反射谱

光由空气直接垂直入射到具有复折射率的介质中,可通过复折射率值得到反射系数。图9为 Ca_3Si_4 的反射谱。从图可以看出在低能量0.556~4.202 eV内发生部分反射,反射谱带间跃迁主要发生在5.622~8.002 eV的能量区域,反射率平均可达90%以上。对应折射率,由式 $\epsilon_1 = n^2 - K^2$ 看出,在 $\epsilon_1(\omega) < 0$ 的频域内, $k(\omega) > n(\omega)$,实际上折射率 n 很小,折射率 n 在

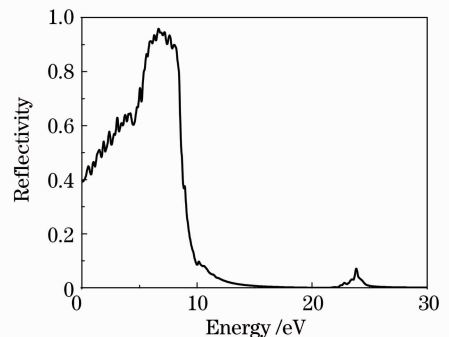


图9 Ca_3Si_4 的反射谱

Fig. 9 Reflectivity of Ca_3Si_4

5.622~8.002 eV 范围内时趋于 0, 而反射率在这一范围内比较大, 趋近于 1, 这说明在能量 5.622~8.002 eV 范围内 Ca_3Si_4 呈现出金属反射特性, 由于入射的光大部分被反射了, 对应折射率 n 的值很小。

4.3.5 Ca_3Si_4 的光电导率

半导体的光电导是指光照引起半导体电导率改变的现象, 这种改变可以是电导率的增加, 也可以是电导率的下降。图 10 为 Ca_3Si_4 的光电导率。从图可以看出光电导率实部与介电函数的虚部是对应的, 在光电导的实部在光电子能量低于 0.163 eV 和高于 12.785 eV 的范围内为零, 当能量在 2.303 eV 时出现了最大峰值, 这主要是带间激发跃迁引起的。根据能带和态密度的结果可以判断这些带间跃迁主要来源于 Si 价带顶的 3p 态电子向 Ca 导带底的 3d 态电子的带间跃迁。而 σ 的主要峰值出现在 0.665~5.269 eV 范围内, 与前面的吸收系数和消光系数的峰值出现的位置完全对应, 这验证了光电导率实部与吸收系数的关系。

4.3.6 Ca_3Si_4 的能量损失函数

从介电常数可以进一步得到材料电子的能量损失函数, 它描述了电子通过均匀的电介质时能量的损失情况。图 11 为 Ca_3Si_4 的电子能量损失函数。从图可以看出, 在能量小于 0.162 eV 时, Ca_3Si_4 的电子能量损失为零。 Ca_3Si_4 大约在 8.549 eV 处取得最大的能量损失峰, 除此之外, 在 23.88 eV 还出现有一个比较小的峰, 这两个损失函数的峰值对应于反射率两个峰值的减小, 并与等离子体振荡相关联, 相应的振荡频率称为等离子体频率。其中, 能量在 8.549 eV 处的峰值对应于 Ca_3Si_4 体相等离子体边缘能量。

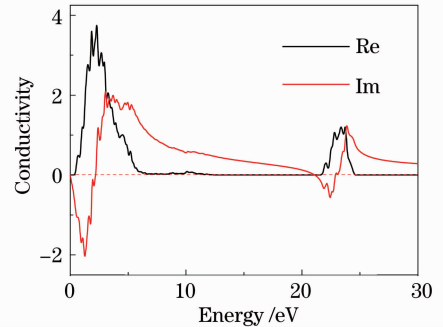


图 10 Ca_3Si_4 的光电导率

Fig. 10 Conductivity of Ca_3Si_4

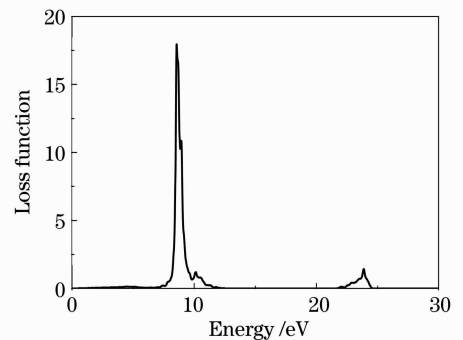


图 11 Ca_3Si_4 的电子能量损失函数

Fig. 11 Loss function of Ca_3Si_4

5 结 论

利用基于密度泛函理论的赝势平面波方法对块体 Ca_3Si_4 的电子结构和光学性质进行了全面的计算和分析。研究表明 Ca_3Si_4 是间接带隙半导体, 带隙为 0.372 eV; 其态密度表现出强烈的局域化特征, 价带主要是由 Si 的 3s 和 3p 及 Ca 的 3d 态电子构成, 导带主要是由 Ca 的 3d 态电子构成; 而在费米面附近, 其能态密度主要是由 Si 的 3s 层电子以及 Ca 的 3d 层电子的能态密度决定。由复介电函数显示 Ca_3Si_4 的光学性质具有各向异性; 静态介电常数 $\epsilon_1(\omega)=19$, 折射率 $n_0=4.35$; 吸收系数在能量为 3.024 eV 处达到最大峰值 $1.56 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$; 消光系数随光子能量的变化与吸收谱完全对应, 并表现出强烈的带边吸收特征; 体相等离子体边缘能量为 8.549 eV。

参 考 文 献

- 1 D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, A. B. Filonov *et al.*. New semiconducting silicide Ca_3Si_4 [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, **19**(34): 3460277
- 2 Jiang Tao, Xiao Chen. Research trends on environmental semiconductor [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2000, **37**(11): 21~26
江涛, 晓晨. 环境半导体的研究动向[J]. *激光与光电子学进展*, 2000, **37**(11): 21~26
- 3 V. E. Borisenko. *Semiconducting Silicides*[M]. Berlin: Springer Verlag, 2000. 1~88
- 4 P. Manfrinetti, M. L. Fornasini, A. Palenzona *et al.*. The phase diagram of the Ca-Si system[J]. *Intermetallics*, 2000, **8**(3): 223~228
- 5 Yang Zhiwen, Shi Dongmin, Wen Bin *et al.*. First-principle studies of Ca-X (X=Si, Ge, Sn, Pb) intermetallic compounds

- [J]. *J. Solid State Chemistry*, 2000, **183**(1): 136~143
- 6 Shi Dongmin. First-Principles Studies of Ni-Al and Ca-X (X = Si, Ge, Sn, Pb, Zn) Intermetallic Compounds[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009. 34~70
史冬敏. Ni-Al, Ca-X (X = Si, Ge, Sn, Pb, Zn) 金属间化合物的第一性原理计算[D]. 大连: 大连理工大学, 2009. 34~70
- 7 M. D. Segall, J. D. Philip, M. J. Proberl *et al.*. First principles simulation; ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. *J. Physics: Condense. Matter*, 2002, **14**(11): 2717
- 8 C. G. Broyden. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms, 2 the new algorithm[J]. *J. Institute for Mathematics and Applications*, 1970, **6**(3): 222~231
- 9 R. Fletcher. A new approach to variable metric algorithms[J]. *Computer Journal*, 1970, **13**(3): 317~322
- 10 D. Goldfarb. A family of variable-metric methods derived by variational means[J]. *Mathematics of Computation*, 1970, **24**(109): 23~26
- 11 D. F. Shanno. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization[J]. *Mathematics of Computation*, 1970, **24**(111): 647~656
- 12 D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism[J]. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(11): 7892~7895
- 13 H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys. Rev. B*, 1976, **13**(12): 5188~5192
- 14 Shen Xuechu. The Spectrum and Optical Property of Semiconductor[M]. 2nd Ed. . Beijing: Science Press, 2002. 76~94
沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 2002. 76~94
- 15 Fang Rongchuan. Solid Spectroscopy[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 2001. 72~75
方容川. 固体光谱学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001. 71~75