

# 过渡族金属 Mo 的光学参数计算\*

李永平 张海峰 方容川

(中国科技大学物理系, 结构分析开放实验室, 合肥 230026)

**摘 要** 用第一性原理方法得到了金属 Mo 的微观电子结构信息, 并用电子结构信息精确计算了介质极化矩阵元, 从而给出了 Mo 的介电常数虚部和光电导谱. 理论结果与实验符合甚佳.

**关键词** 电子结构, 光学性质, 过渡金属.

## 1 引 言

从材料的微观结构特别是电子结构出发, 在理论上预言、验证材料的光学性质一直是人们关心的重要课题. 过渡金属硅化物因其良好的低阻抗、耐高温等特点, 特别是近红外波段性质, 被优选为光电子材料和光源材料<sup>[1,2]</sup>. 对于该类材料的电子结构研究, 以前大多集中在结构的稳定性和能带工程方面, 光学性质研究得不多. 其原因可能是计算光学性质需要激发态电子结构的精确数据, 这在一般的电子结构计算中比较困难. 另外, 化合物结构的复杂性也会给理论计算带来一定困难.

作者曾作过从微观电子结构到宏观光学性质的一般性理论研究<sup>[3]</sup>, 给出了稀土金属 Gd 的联合态密度. 当时对跃迁矩阵元的大规模计算条件尚不具备, 仅从联合态密度粗略判断光吸收性质. 近来, 在电子结构计算方法上有了长足进步, 如本文作者用线性 Muffin-tin 轨道组合法(LMTO), 不仅对晶体, 而且对晶体表面的电子结构进行了计算并取得满意的成果. 该类计算分为金属和半导体两大部分, 并由单质向化合物逐步深入<sup>[4,5]</sup>.

本文作者已经有了 Si 和 MoSi<sub>2</sub> 的电子结构研究结果, 尚缺 Mo 的电子结构. 由 Mo 的微观结构出发研究其光学性质, 再加上以前对 Si 的光学性质研究, 期待最终给出 MoSi<sub>2</sub> 光电材料的总体光学性质.

## 2 LMTO 方法简介及计算参数的选取

LMTO 方法是一种自洽的, 参数输入的准第一性原理方法. 其详细描述可在不少文献中见到<sup>[6]</sup>. 该方法是以所谓的 Muffin-tin 轨道的组合作为布洛赫基函数. 这种轨道的特点是由原子球内的  $s, p, d$  分波加上维格纳-维格纳-赛茨赛茨球交迭区的尾巴构成. 维格纳-赛茨球的

\* 国家自然科学基金资助课题, NO 19234010.

收稿日期: 1993 年月日; 收到修改稿日期: 1993 年月日

定义是以各格点为心的原子球密堆积等于晶胞体积. 晶格的对称性由不同对称下在不同的原子位置所决定的结构因子反映. 晶体的势结构由反映各分能带的能量, 带中心位置, 带宽等参数输入并由依电荷密度分布为判据的自洽过程来调整. 哈密顿矩阵元和交迭矩阵元由势参数和结构参数组成. 经过若干次自洽, 最后给出晶体在  $K$  空间点上的能量状态和对应的波函数.

Mo 的单质晶体是体心立方结构, 晶格常数为  $a = 0.312 \text{ nm}$ , 每单胞内有两个 Mo 原子. 取  $l = 2$ , 即  $5s, 5p, 4d$  作为分波轨道, 它们是价电子轨道. 蕊态轨道采用“冻结芯近似”, 它们只对势能有影响. 势能由库仑势、交换势等构成. 本文采用 Barth-Hedin 型交换势, 该交换势比较适于计算金属, 是基于局域密度函数近似理论的发展. Antonov 的研究表明,  $d$  带金属及其化合物的激发态性质, 在一定误差范围内仍可用局域密度泛函理论. 本文即采用这样的经验. 维格纳-赛茨球半径选为  $r = 0.273 \text{ nm}$ . 在电荷密度自洽过程中采用了相对论狄拉克方程.

### 3 光学性质的理论考虑

体系在较小波矢下对光场的线性响应由复介电常数  $\bar{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  的虚部  $\epsilon_2(\omega)$  决定.  $\omega$  为光场圆频率. 在计算光跃迁时一般用电子伏(eV)能量值对应频率或波长. 例如  $10 \text{ eV}$  能量大约对应  $124.3 \text{ nm}$  的波长值. 由于计算电子结构中无论是带间还是带内跃迁频率都远超过声子频率, 而且使用的方法是单电子近似法. 故仅考虑电子激发.

从直接跃迁几率的定义可推导出晶体介电常数的虚部为

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{\substack{\text{occ} \\ \mathbf{k}}} \sum_{\substack{\text{occ} \\ \mathbf{k}'}} \int_{\text{BZ}} |P_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{K})|^2 \cdot \delta(E_{\mathbf{k}\mathbf{K}} - E_{\mathbf{k}'\mathbf{K}} - \hbar\omega) \frac{d^3 K}{(2\pi)^3} \quad (1)$$

上式中  $\omega$  为圆频率. 两个求和号前一个对空带, 后一个对价带, 因而该式表示的是带间跃迁. 积分对整个布里渊区进行.  $E_{\mathbf{k}\mathbf{K}}$  和  $E_{\mathbf{k}'\mathbf{K}}$  是对应的空带和价带上的本征能级.  $P_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{K})$  是为动量矩阵元, 即:

$$P_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\mathbf{K}) = \langle \Psi_{\mathbf{k}\mathbf{K}} | \nabla | \Psi_{\mathbf{k}'\mathbf{K}} \rangle \quad (2)$$

上式中  $\Psi_{\mathbf{k}\mathbf{K}}$  和  $\Psi_{\mathbf{k}'\mathbf{K}}$  是空带和价带的晶体波函数. 动量矩阵元和偶极矩对应, 表示了晶体的极化. 这一个重要物理量在许多计算中往往被当作常数而得出所谓联合态密度来和光跃迁性质作粗略对比. 在本文计算电子结构中不仅保留了全部  $K$  空间中的各  $K$  点上全部本征能量对应的晶体波函数, 而且还对  $K$  网格进行了加密,  $K$  点数由正常的 230 左右加密至 2000 左右, 因此大大提高了(1)式的积分精度.

(1)式给出的  $\epsilon_2$  为常函数也即不是张量. 这对本文用的 Mo 立方单晶是适用的, 因为它是立方对称故各向同性. 对于张量  $\epsilon_2$ , (2)式的矩阵元会有  $x, y, z$  三个分量, 然后由主轴的选取给出主对角线上三个  $\epsilon_2$  分量值.

由于是完整晶体近似, 带内跃迁  $\epsilon_2$  的贡献是不重要的, 可以忽略. 另外由声子引起的间接跃迁在金属晶体中也可以不考虑. 局域场效应和有限寿命在此理论和晶体环境考虑中都可以忽略<sup>[7]</sup>.

由色散关系可由  $\epsilon_2(\omega)$  推出  $\epsilon_1(\omega)$ , 因而其折射率  $n(\omega)$ , 吸收系数  $\alpha(\omega)$ , 反射  $R(\omega)$  及光电导谱即  $\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \epsilon_2(\omega)$  均可得到.

## 4 计算结果与讨论

对前文给出的具体晶格常数 bcc 结构的 Mo 单晶首先完成能带计算。图 1 给出了用 LMTO 方法得出的能带图。该图表示了布氏区  $\Gamma$ , P, N, H 四个特殊  $K$  点和它们之间的特殊轴上各  $K$  点的能级情况。表 1 是这些点上的电子态能量的具体数值。从图 1 和表 1 可看出本文的结果和其它高精度电子结构方法的结果符合<sup>[8]</sup>。

Table 1 Energy values of Mo crystal at some high symmetry K-points

symmetry point	band energy in Rydbergs (relative to Fermi level)					
	$\Gamma$	-0.552	-0.065	-0.065	-0.065	0.071
	-0.478	-0.104	-0.104	-0.104	0.099	0.099
H	-0.475	-0.475	0.266	0.266	0.266	
	-0.436	-0.436				
N	-0.405	-0.212	0.110	0.147	0.145	0.320
	-0.399	-0.260	0.116			
P	-0.174	-0.174	-0.174	0.156	0.156	
	-0.191	-0.191	-0.191			

表 1 的数据每行上方为本文方法计算结果, 下方为 LAPW(缀加平面波)方法结果<sup>[8]</sup>。从数据的对比可发现, 方法上的不同引起小于 1 eV 的差值。从下文中可看出, 本文的结果更加合理。图 2 给出了 Mo 的总体电子态密度(DOS), 图 3 是其  $s, p, d$  三个分波轨道的态密度, 分别用点线, 虚线和实线代表。从图 2 和图 3 中可看出, 导带(空带)电子主要由 Mo 的  $4d$  轨道贡献, 在价带底部有少量的  $s$  电子杂化。图中  $E = 0$  eV 处为电子费密能级。

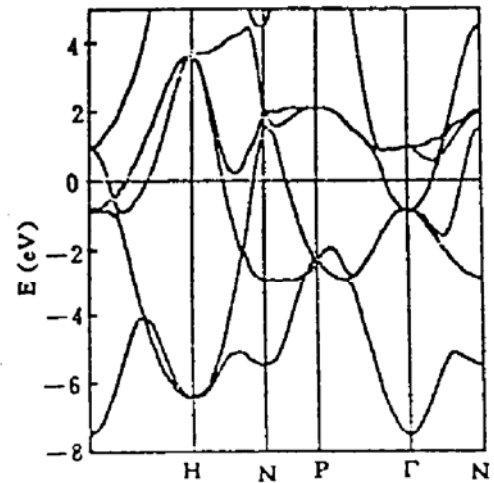


Fig. 1 The Band structure of crystal Mo calculated from LMTO method

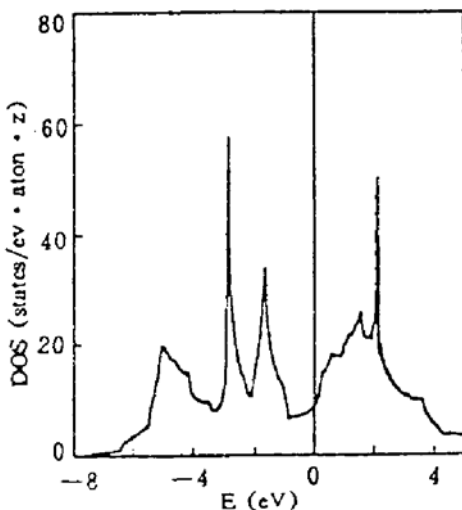


Fig. 2 The Total DOS of Mo

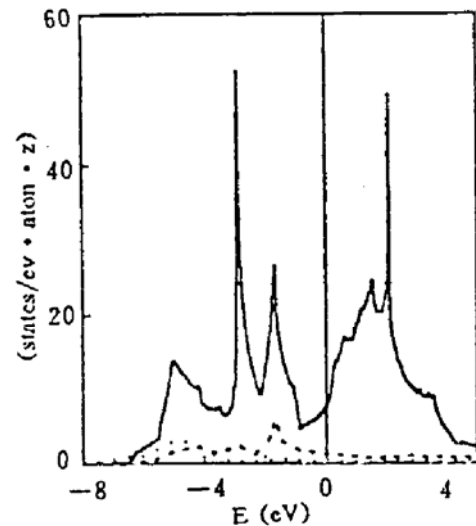


Fig. 3 The Partial DOS of Mo

由(1)式利用以上计算的 2000 多 K 点处各能级及对应的波函数求其不同的动量矩阵所得到的  $\epsilon_r(\omega)$  谱线示于图 4. 计算是在 486(DX-66)机上进行, CPU 时间约为 72 小时. 图 5 是对应的 Mo 的光电导率  $\sigma(\omega)$  的谱线. 图 4 中显示了 4 个实型的峰位即 1.6 eV, 2.8 eV, 4.9 eV 和 5.6 eV. 对应波长约为 776.8 nm, 443.9 nm, 253.7 nm 和 221.9 nm.  $\sigma(\omega)$  的峰位在 1.8 eV, 2.9 eV, 5.0 eV 和 5.6 eV 左右, 与  $\epsilon_2(\omega)$  大致相同, 这是因为它们之间的正比关系. 由实验测得的  $\epsilon_2(\omega)$  谱线也具有 4 个峰位<sup>[9]</sup>. 该实验是用 Kramers-Kronig 关系分析 Mo 的反射谱而得出. 其 4 个峰位是 2.1 eV, 3.2 eV, 3.9 eV 和 5.2 eV. 图 4 中的虚线是为相对座标下实验曲线. 理论与实验对比, 可以认为第 2 和第 4 峰位符合较好. 第 1 峰位比实测值偏低, 这是由于理论计算中采用局域密度泛函理论近似(LDF), 该近似使费密面上下带隙变窄. 表 1 表明本文的方法已经比其它方法改善了这种情况. 如用其它方法, 近红外峰将更加偏低. 以后的具体计算中将会参照赝势法将此区域作一基底修正. 由于近红外光学性质的重要性, 本文对这一峰位的讨论表明能够有把握地预言近红外峰值.

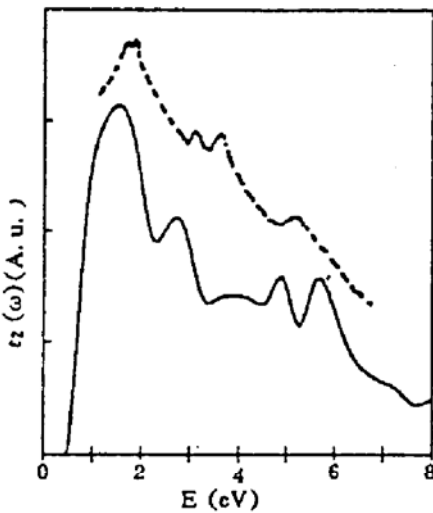


Fig. 4 Imaginary Part of

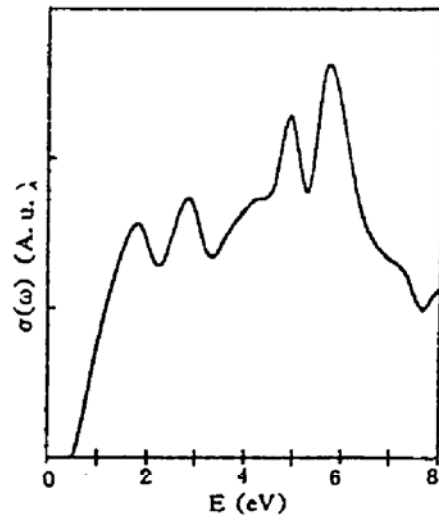


Fig. 5 Optical Conductivity  $\sigma(\omega)$  of Mo

第三峰位(4.9 eV)比较难解释. 它可能是实验中观察到的 5.2 eV 处的峰位内的一个精细结构. 前文已述, 实验得出的  $\epsilon_2(\omega)$  是一种间接测量方法, 而且该实验完成较早, 在实验和数据处理方法上(例如 K-K 关系的积分范围)相信不可避免会有较大误差. 所以有可能本文的精确理论计算区分开了 4.9 eV 和 5.6 eV 两个峰位. 由于此波段属于低激发态对价带底部跃迁, 理论计算是很精确的. 另外一种可能是, 虽然在计算中使用了巨大的加密 K 点数, 但 K 点仍不够, 因而造成了虚假的峰形劈裂. 但这种可能性极小. 能带

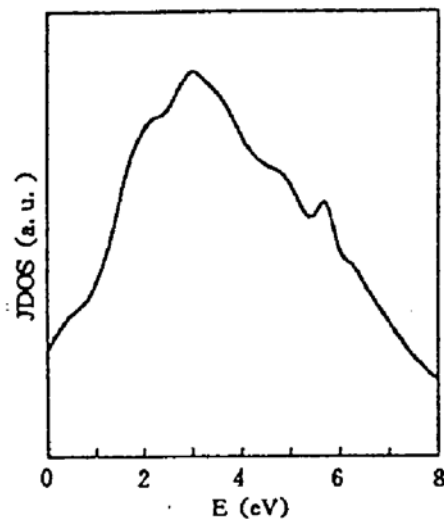


Fig. 6 JDOS of Mo

结构计算(图 1)和态密度计算(图 2,3)仅用数百 K 点已能得出相当满意的结果, 相信在 K 网格上数十倍的加密已能反映全空间情况, 包括由跃迁矩阵元所自动决定的选择定则. 另外从  $\epsilon_2(\omega)$  的走势看也相当合理并与实验符合(图 4 实、虚线). 比如向红外和极长波靠近时 ( $E \rightarrow 0$ ) 急剧衰减, 表明了金属在极长波时的反射性质. 紫外方向的逐步衰减都与实验极好吻合.

从以上峰形对比中可认为理论是成功的. 对于软 X 波段性质即能量超过 70 eV 以上的范围, 因缺少甚高激发态精确数据, 未能给出.

最后给出 Mo 的联合态密度(JDOS). 这在数学上是不考虑动量矩元, 物理上也就是不考虑极化, 仅仅从能级的跃迁粗略估算光谱. JDOS 谱示于图 6. 从图 6 中可看出仅在 5.8 eV 和 3.0 eV 附近显示了二峰, 且谱线走势与实验相差甚大.

总之, 本文选用 LMTO 计算电子结构的方法, 得到了比其它方法较为精确的微观电子态信息数据. 并完成了金属 Mo 的光学性质理论计算. 该计算由于考虑到介质的极化, 比通常的理论计算仅给出联合态密度的方法能大大提高精度并能与实验精确对比.

### 参 考 文 献

- [1] M. A. Nicolet, *Microstructure Science*, New York, Academic Press, 1993, 1~50
- [2] M. C. Bost, J. E. Mahan, *Semiconducting Silicides as Potential Materials for Electro-optic very Large Scale Integerated Circuit Interconnects. J. Vac. Sci. & Tech. B*, 1986, 4(4): 1336~1338
- [3] 李永平, 胡兹甫, 夏上达, 固体光学常数的计算物理. *光学学报*, 1990, 10(6): 490~494
- [4] 李永平, 潘必才, 张海峰, Nb(001)表面电子结构. *物理学报*, 1994, 43(5)803~808
- [5] 张海峰, 黄新堂, 李永平, MoSi<sub>2</sub> 表面电子结构. *物理学报*, 1994, 43(4)622~626
- [6] H. L. Skriver, *The LMTO Method*, New York, Springer-Verlag, 1984
- [7] R. W. Godby, M. Schluler, Accurate Exchange - Correlation Potential for Silicon and Its Discontinuity on Addition of an Electron. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56(22): 2415~2417
- [8] V. L. Moruzzi, *Calculated Electronic Properties of Metals*, New York, Pergamon, 1978, 128
- [9] J. H. Wearer, D. W. Lynch, C. G. Olson, Optical Properties of V, Ta and Mo from 0.1 to 35 eV. *Phys. Rev. B*, 1974, 10(2): 501~515

## Calcuulated Optical Parameters of Transition Metal Mo

Y. P. Li    H. F. Zhang    R. C. Fang

(Department of Physics, Structural Research Laboratory  
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 30 December 1993; revised 29 March 1994)

**Abstract** The micro electronic structure information of metal Mo was obtained by the first-principle method, and with these information, we have calculated polarization matrix elements of the medium precisely. The imaginary part of dielectric function and optical conductivity of Mo have been given. Theoretical results are in good agreement with experiment.

**Key words** electronic structure, optical properties, transition metal.