参 考 文 献

[1] J. H. Mcleod, *J. Opt. Soc. Am.*, **44** (1954), 592.
[2] J. H. Mcleod, *J. Opt. Soc. Am.*, **50** (1960), 166.
[3] R. B. Barber, Laser Optical Apparatus for Cutting Holes, U. S. Patent 3419321, (1968).
[4] P. A. Bélanger and M. Rioux, *Can. J. Phys.*, **54** (1976), 1774.
[5] P. A. Bélanger and M. R'oux, *Appl. Opt.*, **17** (1978), 1080.
[6] A. H. Кокора и др., *Физика и Химия Обработки Материалов*, **4**(1979), 145.

有限一维二元离子晶体的表面电子态

陈国元　　聂承昌

(华南师范学院物理系)

1980年11月14日收到

1960 年 Aerts[1] 用散射矩阵研究了一维二元离子晶体的表面电子态．随后，Amos 和 Davison[2]，Davison 和 Koutecky[3]，Lèvine 和 Davison[4] 等也分别研究过这个问题，他们用的是半无限的一维模型．本文用分子轨道-原子轨道线性组合（MO-LCAO）法，并用 TB（即 Tight-Binding）近似（紧束缚近似）考察同类晶体的有限一维模型的表面态问题，导出表面态的存在条件和表面态的能级，并给出波函数的一般表达式．

一、模型和能带简述

假设晶体是由金属原子（M）和非金属原子（X）组成的一维原子链（图 1），每个元胞包含 M，X 各一个，元胞大小为 a．M(X) 的坐标为 $n = 1, 3, \cdots, N-1$ ($n = 2, 4, \cdots, N$)，它的价电子处 $s(p)$ 态，波函数为 $\varphi_M(\varphi_X)$．原子链共有 N 个原子，其导带和价带分别由两类原子的能级分裂而成．利用 MO-LCAO 法，设晶体的电子波函数为

$$\phi = \sum_{n=1}^{N} C_n \varphi_n,$$

代入晶体的薛定谔方程，得

$$\sum_{n=1}^{N} (H_{mn} - E\delta_{mn}) C_n = 0, \tag{1}$$

其中

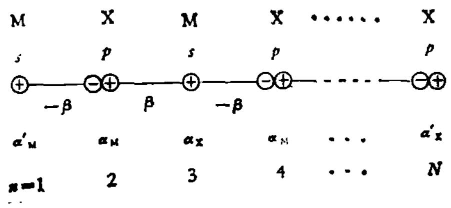

图 1　模型

$$H_{mn} = \langle \varphi_m | H | \varphi_n \rangle,$$
$$\delta_{mn} = \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle.$$

采用 TB 近似的惯用符号，令

$$H_{nn} = \alpha_M \quad n \text{ 为奇数},$$
$$= \alpha_X \quad n \text{ 为偶数};$$
$$H_{n,n\pm1} = \mp\beta \quad n \text{ 为奇数},$$
$$= \pm\beta \quad n \text{ 为偶数};$$

并且有

$$\alpha = (\alpha_M + \alpha_X)/2,$$
$$\chi = (E - \alpha)/\beta,$$
$$Z = (\alpha_M - \alpha_X)/2\beta.$$

α, χ, Z 都是晶体的本征参量，其中 χ 叫做约化能量，根据前面对 M，X 的假定，约定 $Z > 0$，于是从 (1) 式得

$$(\chi - Z) C_n = C_{n-1} - C_{n+1} \quad n \text{ 为奇数}; \tag{2}$$
$$(\chi + Z) C_n = C_{n+1} - C_{n-1} \quad n \text{ 为偶数}, \tag{3}$$

这是差分形式的体内电子能量本征方程．根据布洛赫定理，设

$$C_{n+2} = C_n e^{i\theta},$$

其中 $\theta = ka$，解 (2) 和 (3) 式，得

$$\chi = \pm\sqrt{Z^2 + 4\sin^2\frac{\theta}{2}}, \tag{4}$$

由此得到如图 2 所示的第一布里渊区的约化能带. 考虑到 θ 和 $-\theta$ 对应同一能级, 令一般解为

$$C_n = Ae^{in\theta/2} + Be^{-in\theta/2}$$
$$= R\sin(n\theta/2 + \delta) \quad n \text{ 为奇数}. \tag{5}$$

将 (5) 式代入 (3) 式, 得

$$C_n = \frac{2R\sin(\theta/2)\cos(n\theta/2 + \delta)}{\chi + Z} \quad n \text{ 为偶数}. \tag{6}$$

(5), (6) 两式是体内电子波函数(组合系数)的通式, R 和 δ 可由归一化和边界条件确定.

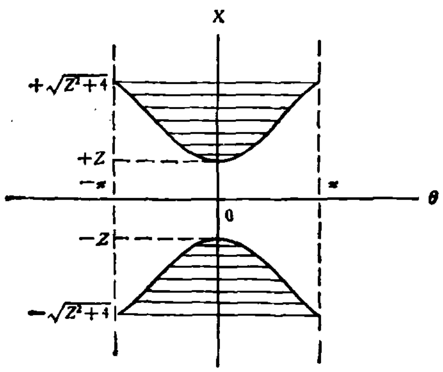

图 2　约化能带

二、边界效应和表面态存在的条件

由于原子链在 $n = 1, N$ 处终断, 表面微扰改变了表面原子的库仑积分, 使

$$H_{11} = \alpha'_M, \quad H_{NN} = \alpha'_X.$$

引入微扰参量

$$Z_M = \frac{\alpha'_M - \alpha}{\beta}, \quad Z_X = \frac{\alpha - \alpha'_M}{\beta},$$

再从 (2), (3) 两式得边界条件

$$\left.\begin{aligned}(\chi - Z_M)C_1 &= -C_2, \\ (\chi + Z_X)C_N &= -C_{N-1}.\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

把 (5), (6) 式代入 (7) 式, 并令

$$p = Z_M - Z, \quad q = Z_X - Z,$$

得

$$\operatorname{ctg}\frac{N\theta}{2} = \Big\{-(\chi + Z)^2 p + 2[(\chi + Z)(1 - pq) + 2q] \cdot \sin^2\frac{\theta}{2}\Big\}\Big/(\chi + Z)(1 + pq) \cdot \sin\theta. \tag{8}$$

这是存在两侧边界效应时关于简约波矢 θ 的本征方程, 若令 $q = 0$, 则对应半无限模型只有一则表面效应的情况. 由于 χ 可取正、负值, (8) 式实际上包括两个方程, 共有 N 个根. 用类似 Goodwin[5] 的方法不难验证其中至少有 $N - 4$ 个实根代表体内电子态, 其能级和波函数分别由 (4), (5), (6) 式确定. 其余 4 个根是否是复数, 取决于表面微扰的状况. 在一定的条件下, 它们可能部分或全部是复根, 代表表面电子态. 分析表明, 出现复根(即表面态)的条件是

(1) $\chi > 0$

当 $\theta \to 0$ 时,

$$\left.\begin{aligned}&pq < -1 \quad p > 0, \\ \text{或者}\quad & \\ &pq > -1 \quad p < 0;\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

当 $\theta \to \pi$ 时,

$$\left.\begin{aligned}&pq < -1 \quad (p - \lambda)(q + \lambda^{-1}) < 0, \\ \text{或者}\quad & \\ &pq > -1 \quad (p - \lambda)(q + \lambda^{-1}) > 0.\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

(2) $\chi < 0$

当 $\theta \to 0$ 时,

$$\left.\begin{aligned}&pq < -1 \quad q > 0, \\ \text{或者}\quad & \\ &pq > -1 \quad q < 0;\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

当 $\theta \to \pi$ 时,

$$\left.\begin{aligned}&pq < -1 \quad (p + \lambda^{-1})(q - \lambda) < 0, \\ \text{或者}\quad & \\ &pq > -1 \quad (p + \lambda^{-1})(q - \lambda) > 0.\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

式中

$$\lambda = \frac{2}{Z + \sqrt{Z^2 + 4}}.$$

(9), (10) 式称为正态 (P) 条件, (11), (12) 式称为负态 (N) 条件.

为了便于观察, 把表面态存在条件(9—12)

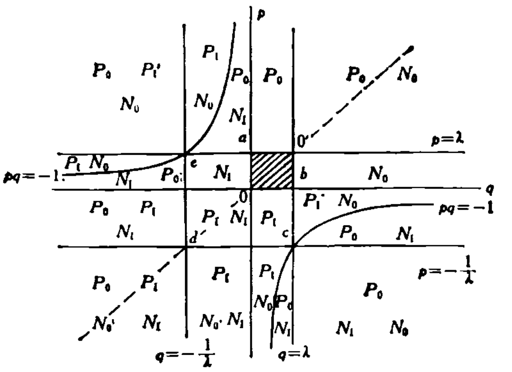

图 3 表面态分布图

式标示在 p-q 平面上(图 3)，由图可见，只要 p，q 满足一定的条件，就可以出现一至四个表面态，而且最多只能有四个．这个结果与下列众所周知的结论相符合：对于一维二元离子晶体，一侧表面效应最多可以存在两个表面电子态[1—4]．

三、表面态的能级和波函数

为了求得表面态的能级，令 $\theta=\mu-i\xi$，其中 $\mu,\xi>0$，代入(4)式，以保证 χ 为实数的条件为 $\mu=\pm n\pi$，其中 $n=0,1,2,\cdots$，故知表面态波矢 θ 是特殊形式的复数：

$$\theta=\pm n\pi-i\xi \quad n=0,1,2,\cdots.$$

因此，在第一布里渊区，表面态的能级为

$$\chi=\pm\sqrt{Z^2-4\operatorname{sh}^2\frac{\xi}{2}} \quad n=0, \tag{13}$$

$$\chi=\pm\sqrt{Z^2+4\operatorname{ch}^2\frac{\xi}{2}} \quad n=\pm 1. \tag{14}$$

(13)式表示能级位于内禁带中，称为内表面态(I)，其波矢 $\theta=-i\xi$．(14)式表示能级位于外禁带中，称为外表面态(0)，其波矢 $\theta=\pm\pi-i\xi$．把内、外态记号标人图 3 后可知，对应于 p-q 平面每一区域，N_I，N_0，P_I，P_0 四种表面态最多只能各出现一次，这说明每一能带最多只能向上、向下各分出一个表面态能级．

把 $\theta=\mu-i\xi$ 代人本征方程(8)，并令 $N\to\infty$，得

$$\begin{aligned}(\chi+Z+q)e^{i2\mu+2\xi}&+[p(\chi+Z)^2\\&-(\chi+Z)(1-pq)-2q]e^{i\mu+\xi}\\&-[pq(\chi+Z)-q]=0.\end{aligned} \tag{15}$$

这是决定表面态复波矢 $\theta=\mu-i\xi$ 的本征方程，分解方程的虚部和实部，可以证明

$$\mu=\pm n\pi,$$

其中 $n=0,1,2,\cdots$，恒使方程的虚部成立，而 ξ 则可以通过方程的实部求得．事实上，对于内表面态，$\mu=0$，联合(13)和(15)两式后可得

$$\begin{aligned}e^{3\xi}&+(2ZQ+Q^2-2)e^{2\xi}\\&+(1-2ZQ-2Q^2)e^{\xi}+Q^2=0.\end{aligned} \tag{16}$$

对于外表面态 $\mu=\pm\pi$，联合(14)和(15)后得

$$\begin{aligned}e^{3\xi}&-(2ZQ+Q^2-2)e^{2\xi}\\&+(1-2ZQ-2Q^2)e^{\xi}-Q^2=0.\end{aligned} \tag{17}$$

上两式中的 Q 代表 p 或 q，所以(16)，(17)两式实质上是四个方程，通过简单的数学分析表明，每个方程中最多只能有一个根满足 $\xi>0$，这再次说明，当系统的微扰确定后，表面态不能多于四个．

最后，我们写出表面态波函数的一般表达式．把(5)，(6)两式写成

$$\left.\begin{aligned}C_n&=R'\left(\sin\frac{n\theta}{2}+\cos\frac{n\theta}{2}\operatorname{tg}\delta\right)\\&\qquad n\ \text{为奇数};\\C_n&=R''\left(\cos\frac{n\theta}{2}-\sin\frac{n\theta}{2}\operatorname{tg}\delta\right)\\&\qquad n\ \text{为偶数},\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

联合(7)式，并令 $\theta=i\xi$，则(18)式可化成如下形式：

$$C_n=Ae^{n\xi/2}+Be^{-n\xi/2} \quad n\ \text{为奇数};$$
$$C_n=Ce^{n\xi/2}+De^{-n\xi/2} \quad n\ \text{为偶数},$$

其中系数 A，B，C，D 由电子的能量和表面微扰状态确定．波面态波函数可表示为

$$\psi=\sum_{n=1}^{N}C_n\varphi_n$$
$$=\left(A\sum_{n=1,3,\cdots}^{N-1}e^{n\xi/2}\varphi_M+C\sum_{n=2,4,\cdots}^{N}e^{n\xi/2}\varphi_X\right)$$

$$+\left(B\sum_{n=1,3,\cdots}^{N-1}e^{-n\xi/2}\varphi_M\right.$$

$$\left.+D\sum_{n=2,4,\cdots}^{N}e^{-n\xi/2}\varphi_X\right)$$

$$=\psi_1+\psi_2.$$

显然，$\psi_1(\psi_2)$ 是表示从晶体右(左)侧向体内衰减的表面波，即表面态电子定域在两侧表面上。由于 θ 和 $-\theta$ 态简并，波函数具有这样的线性组合形式是合理的。

四、讨　论

1. (9)—(12) 式表明，对于有限晶体，表面态的存在是两侧表面效应共同作用的结果，只有当 $N\to\infty$ 时，两侧表面效应才可分离。由于两侧表面原子 M, X 间的差异，一般地 $p\fallingdotseq q$，由 (16), (17) 式得 $\xi(p)\fallingdotseq\xi(q)$，从 (13), (14) 两式可知，它们对应不同能级，即定域在两侧表面的表面态是非简并的，这个结果与文献 [6] 中关于有限一维单原子链非对称微扰时的结论相类似。

2. 图 3 第一象限中的小区域 $a0b0'$ (加阴影线区)内没有表面态存在，该区面积为

$$A=\frac{\sqrt{Z^2+4}-Z}{\sqrt{Z^2+4}+Z},$$

当 $Z=0$ 时，$A_{max}=1$，随着 Z 增大，A 将减小。这说明两主能带间的内禁带 ($2Z$) 越宽，表面态出现的机会越大，其物理意义是显然的。至于 $0'$ 点的坐标

$$\left(\frac{\sqrt{Z^2+4}-Z}{2},\ \frac{\sqrt{Z^2+4}-Z}{2}\right),$$

只要令 $Z=0$，自然就退化到如文献 [6] 中所述的关于单原子链的情况。我们注意到，图中 $a0bcde$ 区域全部被内表面态占有，但文献 [6] 中的相应区域里没有表面态，这说明从单原子链转换到二元离子链时，由于出现了表面态，所以表面态在 p-q 平面的覆盖面积扩大了。

3. 在本文的所有讨论中，只要令 $Z_X=Z$，就对应着无限模型单侧面效应的情况。

参 考 文 献

[1] E. Aerts, *Physica*, **26** (1960), 1057.
[2] A. T. Amos and S. G. Davison, *Physica*, **30** (1964), 905.
[3] S. G. Davison and J. Koutecky, *Proc. Phys. Soc.*, **89** (1966), 237.
[4] J. D. Levine and S. G. Davison, *Phys. Rev.*, **174** (1968), 911.
[5] E. T. Goodwin, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **35** (1939), 211.
[6] S. G. Davison and J. Grindlay, *Surface Sci.*, **11** (1968), 99.

(上接第 312 页)

1951 年 12 月出了第 1 卷 8 期后，停刊 6—7 个月。1952 年 7 月复刊。1952 年共出 1—6 期。这段时间的主任编辑：杨肇燫，副主任编辑：朱光亚、汪世清。

1953 年 1—6 期　主任编辑：杨肇燫。副主任编辑：朱光亚、黄昆、雷树人。

1953 年 7—12 期　主任编辑：杨肇燫。副主任编辑：黄昆、汪世清、雷树人。

1954—1957 年　主任编辑：杨肇燫。副主任编辑：虞福春、黄昆、汪世清、雷树人。

1957—1960 年　副主任编辑：黄昆、虞福春、汪世清、雷树人。

1960 年因停刊整顿，只出了 1 至 8 期。1961 年开始由月刊改为双月刊。1960 年至 1963 年间，主编：张志三。副主编：许少鸿、赵凯华。

1964 年改为月刊。1964 至 1966 年间，主编：张志三。副主编：许少鸿、赵凯华、赵亮坚。

1966 年文化大革命开始后，只出了 9 期。1966 年 9 月 18 日出了第 9 期后停刊。

(本刊编辑部编)