

# 半导体电子态理论简介(I)

夏 建 白

(中国科学院半导体研究所)

随着半导体技术和实验手段的发展,半导体理论也相应地得到了发展.早在六十年代,回旋共振和磁光吸收以及半导体浅杂质研究的同时,产生了半导体有效质量理论<sup>[1,2]</sup>.它不仅弄清了半导体能带结构的细节(如导带极小的位置,价带形状的各向异性,有效质量等等),而且能定量地解释了半导体中浅施主、受主能级位置和性质,磁能级等实验结果.七十年代,表面实验技术,包括各种分析测试手段(如低能电子衍射,光电子谱仪等)使人们对半导体表面结构(弛豫、重构),原子吸附,表面、界面电子态等进行了研究.与此同时,半导体中深杂质态性质的研究(包括深能级瞬态谱、电子顺磁共振等)也逐渐深入.这两类研究向半导体理论提出了这样的问题:当晶体的周期性被一强的微扰(例如表面、深杂质)破坏后,过去行之有效的那一套研究能带的方法(如布洛赫原理、元胞法、紧束缚方法等)将不再适用.这时将采取什么办法?最简单、直观的方法是原子集团方法,将微扰原子和周围的晶格原子取为一大原子集团,这原子集团可以作为孤立的大分子研究(取适当的边界条件),也可再将这集团周期排列,组成具有大周期的“晶体”.另一种方法就是格林函数方法.目前虽然这两种理论方法有很大的进展,但还是不很令人满意,关键是微扰势的确定.由于这种微扰是很强的,在微扰周围产生很强的局域态和共振态,电子分布的改变反过来又影响着微扰势,因此这是一个自洽的过程.而自洽计算对以上两种方法都是很麻烦的,费时间的.随着非晶态半导体以及其它非晶、多晶、固溶体材料的发展,又提出另一类问题:无序体系. Anderson<sup>[3]</sup>和 Mott<sup>[4]</sup>关于无序

系统提出了一系列新的概念:无序系统的能带,带尾态、局域态和扩展态,金属绝缘体的转变等.为此,他们获得了1977年的诺贝尔奖金物理学奖.

1969年, Esaki 和 Tsu 首先提出了超晶格的概念<sup>[5]</sup>.随着分子束外延技术的发展,一种新型的结构材料——超晶格诞生了,它展示了广阔的应用前景.随之超晶格的实验和理论研究与日俱增.原则上讲,超晶格也是一种周期性排列的材料,但它的周期很长,一般为几十到上百个原子层.这样用通常的研究固体能带的方法很难研究超晶格,只能对很短周期的超晶格(例如周期为几个原子层)应用这种方法.目前应用最多的是 Kronig-Penny 模型和有效质量理论.这个模型假定了在两种材料的界面,能带边有一突变(offset).在取一定突变值以后,理论与实验(包括光谱、电场、磁场效应等)取得相当好的一致.值得一提的是,1979年 Von Klitzing 在测量磁场下超晶格的霍耳效应时,发现了量子霍耳效应<sup>[6]</sup>.这是第一次在固体测量中获得精确的普适常数的实验,它不仅具有重大的理论意义,而且具有重大的实用意义(可作为标准电阻).量子霍耳效应连同随后发现的分数量子霍耳效应,给理论工作者提出了一个广阔的研究领域.1986年, Von Klitzing 获得了诺贝尔奖金物理学奖.在短短的十年内,诺贝尔奖金物理学奖两次授予了与半导体物理研究有关的课目,说明半导体物理研究的生命力和广阔前景.本文试图介绍一下半导体理论的基础和发展,主要介绍电子态理论,包括能带理论,半导体中的杂质和缺陷态,半导体表面态,非晶态半导体以及半导体超晶格和量子

阱。

## 一、能带理论

半导体(例如 GaAs)的能带形状如图 1 所示。

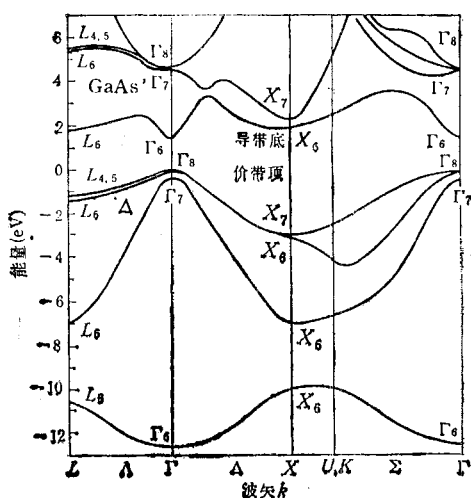


图 1 GaAs 的能带

目前我们关于半导体能带的知识已经很全面和细致了,它包括下列几个方面:

(1) 主要的半导体晶体具有面心立方点阵、金刚石或闪锌矿结构,每个原子周围有四个最近邻原子,每个元胞有两个原子,它的布里渊区如图 2 所示。图 1 上的各点对应于布里渊区的各特殊点。

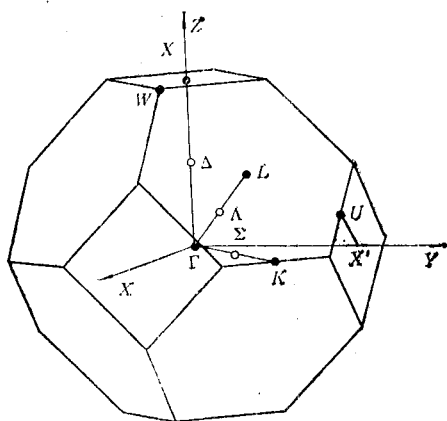


图 2 面心立方点阵的布里渊区 (14 面体,  $\Gamma$  原点, X, Y, Z 沿 [100] 方向,  $\Gamma L$  沿 [111] 方向,  $\Gamma K$  沿 [110] 方向,  $X'U$  沿 [101] 方向)

(2) 价带是由原子之间的共价键产生的,宽度约为  $10\text{eV}$  左右。价带顶一般在  $\Gamma$  点,是三重简并的,考虑了自旋轨道耦合后,分裂成一个四重简并的价带顶和一个二重简并的自旋分裂带,在价带顶以下  $\Delta$  处(见图 1)。四重简并的价带顶在偏离  $\Gamma$  点时又分裂成一个重空穴带和一个轻空穴带(二重简并)。这些带都是各向异性的。

(3) 导带与价带间有  $1\text{eV}$  左右的空隙,称为能隙 (energy gap)。有的半导体导带底在  $\Gamma$  点(例如 GaAs, 见图 1)的称为直接能隙半导体,有的不在  $\Gamma$  点(例如 Si, 在 X 附近的  $\Delta$  轴上)的称为间接能隙半导体。在  $\Gamma$  点的导带是各向同性的,不在  $\Gamma$  点的导带是各向异性的,在不同方向上的有效质量是不同的。

研究能带的理论方法有下列几种:

(1) 有效质量理论: 它研究在价带顶或导带底附近能带的行为。配合回旋共振实验,它可以确定半导体能带的有效质量参数。

(2) 经验紧束缚方法或原子轨道线性组合方法: 它取原子外层价电子的 s 轨道和 p 轨道作为基函数,计算相邻原子轨道之间的相互作用或者取一定的假设值,计算晶体的能带。这种方法比较直观,但不够精确。

(3) 经验赝势和自洽赝势方法: 对半导体来说,大部分物理现象只与原子的价电子有关,原子的内层电子在组成晶体时变化较小,因此赝势方法假定: (a) 原子的内层电子和原子核组成的原子实的势是固定的。 (b) 原子的价电子主要分布在原子的外层,受原子实势的影响较小。因此,将在原子实区域发散的原子势 ( $\sim -\frac{Ze^2}{r}$ ) 用一个平滑的赝势代替。赝势方法

使计算量大大减小,只需要计算价电子。自洽赝势方法在七十年代取得了很大的成功,它能计算从金属半导体到绝缘体的许多元素和化合物的能带,精度很高,与实验也符合得很好。进一步它又能计算晶体的总能量,从而得到晶体的弹性系数等基本物理量,解释了许多物理现象,如结构相变等。经验赝势方法是一种简化的了

赝势方法。它将原子赝势的傅里叶分量用一些经验参量拟合,也能得到精度较高的能带结构。

(4) 第一原理计算方法: 它将组成晶体的原子的所有电子都一起考虑在内, 又称为全电子的计算。由于是自洽计算, 所以计算量很大。大部分用作“定标”计算, 将它作为一种标准计算, 然后将其它方法与它作比较, 以确定其它方法的计算精度。这种方法基本都采用 muffin-tin 近似, 也就是在晶体中假设有许多原子球, 球内势是球对称的, 主要是原子势; 球外势是平缓的, 主要是晶体势。整个势具有平移对称性。势和波函数都在球面上平滑地衔接。这种方法包括了线性增强平面波法 (linear augmented plane wave—LAPW) 等。

下面将紧束缚方法和赝势方法作一简单介绍。

### 1. 紧束缚方法

考虑一线性原子链(一维晶体)。如果原子波函数包括两个态,  $s$  和  $p$  态, 可以把  $s$  和  $p$  态组合成杂化态:

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_s + \phi_p),$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_s - \phi_p).$$

$\phi_1$  电子密度主要分布在原子的右边,  $\phi_2$  主要分布在原子的左边, 因此杂化态在空间具有方向性, 又称杂化键[如图 3(a) 所示]。

假设杂化键之间的相互作用能量为

$$\langle \phi_1(Z - Z_i) | H | \phi_1(Z - Z_i) \rangle = \langle \phi_2(Z - Z_i) | H | \phi_2(Z - Z_i) \rangle = E_0,$$

$$\langle \phi_1(Z - Z_i) | H | \phi_2(Z - Z_i) \rangle = -V_1,$$

$$\langle \phi_1(Z - Z_i) | H | \phi_2(Z - Z_{i+1}) \rangle = -V_2,$$

则可以求得决定能量的久期方程为

$$\begin{vmatrix} E_0 - E & -V_1 - V_2 e^{ika} \\ -V_1 - V_2 e^{-ika} & E_0 - E \end{vmatrix} = 0.$$

由此得到

$$E = E_0 \pm \sqrt{V_1^2 + V_2^2 + 2V_1V_2 \cos ka}.$$

一般  $V_2 > V_1$ , 因此得到的能带如图 3(b) 所示。

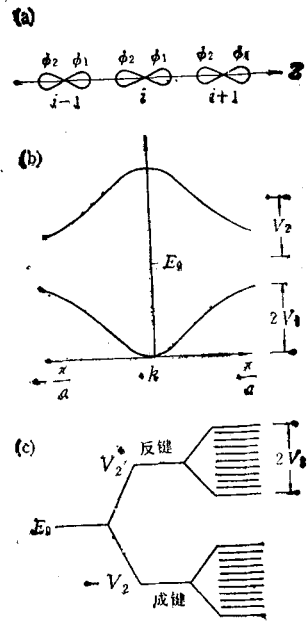


图 3 一维线性链 ( $s, p$  态) 模型  
(a) 杂化键分布; (b) 能带; (c) 半导体价带、导带形成过程

从这个计算, 可以看到半导体价带和导带的形成过程[见图 3(c)].  $E_0$  是单个杂化键的能量, 由于相对的两个杂化键有很强的相互作用  $-V_2$ , 形成成键态和反键态, 成键态的能量比  $E_0$  低  $V_2$ , 反键态能量比  $E_0$  高  $V_2$ . 再由于成键之间和反键之间的相互作用, 成键态和反键态分别分裂成价带和导带。

实际的晶体当然要比这一维模型复杂得多: 晶体是三维的面心立方结构, 每个元胞有两个原子。这时紧束缚波函数可写成

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i\alpha} C_{i\alpha} \sum_i e^{ik \cdot R_i} \Phi_{i\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{r}_i),$$

其中  $i$  标志一个元胞中的原子类,  $\alpha$  标志每个原子的波函数类。  $\Phi$  通常有两种取法, 一种取原子的 1 个  $s$  轨道和 3 个  $p$  轨道, 另一种是取杂化键,

$$|1\rangle = \frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z),$$

$$|2\rangle = \frac{1}{2} (s - p_x - p_y + p_z),$$

$$|3\rangle = \frac{1}{2} (s - p_x + p_y - p_z),$$

$$|4\rangle = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z).$$

在计算之前,同样要确定这些原子波函数之间的相互作用.文献[7]和[8]分别给出了以上两种基函数的相互作用参数.文献[8]还给出了两组相互作用参数之间的关系.

知道了轨道之间的相互作用参数,并将紧束缚波函数代入薛定谔方程,即可得到  $8 \times 8$  维的能量久期方程.对不同的  $k$  点解这久期方程,就可得到整个能带结构.其中四个解是价带,四个解是导带(见图1),分别对应于成键态和反键态.通常紧束缚方法只考虑最近邻原子之间的相互作用,这样得到的能带一般来说,其价带与实验符合较好,导带与实验符合得不好.为此,有的文献再引入一个新的  $s^*$  态,有的文献则考虑次近邻原子之间的相互作用,目的都是为了改善计算的能带结构.

相互作用参数在经验紧束缚方法中是由经验拟合实验或其它理论计算得到的能带而求得的.在拟合过程中,一般先拟合对称点  $\Gamma, X, L$  等点上的能量值.在这些对称点上,利用群论知识,可以将  $8 \times 8$  维久期方程化简成较低维的久期方程,得到解析表达式.这样使拟合过程大为简化.另一种方法是如果已经知道原子波函数  $s, p_x, p_y, p_z$  和晶体势能  $V(r)$ ,那么就可以直接计算这些相互作用矩阵元.这种方法就称为原子轨道线性组合法.

## 2. 赝势方法<sup>[9]</sup>

赝势方法是从另一种观点研究晶体能带.什么是赝势?先考虑原子波函数和原子势的关系.例如 Si 原子,它有 14 个电子,电子组态是  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ,其中  $1s 2s 2p$  是内层电子(10个), $3s 3p$  是价电子(4个).原子核带 14 个正电荷  $Z = 14$ .原子势  $V(r)$  是原子核正电荷势加上电子的静电势,是球对称的,即

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + e^2 \sum_i \int \frac{|\phi_i(r')|^2}{|r-r'|} dr',$$

形状如图4所示.靠近核处,原子势按  $-\frac{Ze^2}{r}$  发散.

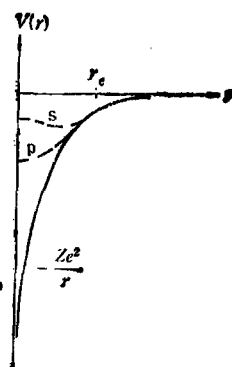


图4 原子势(实线)和原子赝势(虚线)

在这原子势场中,原子波函数可以写成径向部分和角度部分的乘积,

$$\psi_{nlm}(r) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\Omega),$$

其中  $Y_{lm}(\Omega)$  是球谐函数,  $R_{nl}(r)$  是径向波函数,  $n$  是主量子数,  $l, m$  是角动量量子数.  $s$  态的径向波函数如图5所示.由于波函数正交性的要求,  $1s, 2s, 3s$  的径向波函数分别有 0, 1, 2 个节点,  $2p, 3p$  分别有 0, 1 个节点.一般地,它们有  $(n-l-1)$  个节点.

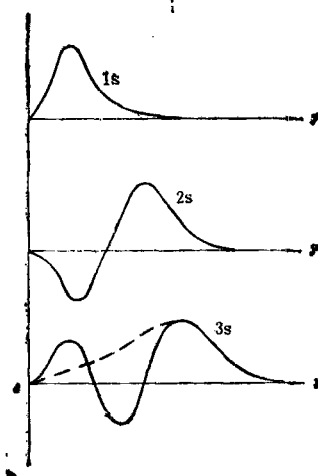


图5 原子  $1s, 2s$  和  $3s$  态的径向波函数  
(虚线为构造的赝原子波函数)

在晶体中影响晶体性质的主要是原子的价电子,对于 Si,就是  $3s$  和  $3p$  电子.价电子径向波函数振荡部分一般局限在原子范围(玻尔半径),对晶体的性质影响很小.为了简化计算,用一个赝波函数代替真实的原子波函数(见图5的虚线),它满足下列条件:(1)在最外面的

一个节点以外,与真实波函数相同,并且与真实一波函数平滑衔接。(2) 规一化守恒。要求赝波函数的规一化值与真实波函数相同。(3) 没有节点。

构造了赝波函数以后,可以通过反演薛定谔方程的方法求得赝势。径向波函数满足的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = ER.$$

如果  $R_{nl}$  是对应于能量  $E_{nl}$  的赝波函数,则赝势

$$V_l(r) = \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR_{nl}}{dr} \right)}{R_{nl}} + \left[ E_{nl} + \frac{l(l+1)}{r^2} \right].$$

结果发现  $V_l(r)$  在核心附近不是发散的,而是一个平缓的函数。一般来说,  $V_l(r)$  对  $s$  和  $p$  态是不同的,因此与  $l$  有关,称为非局域赝势(见图 4)。也可以近似地取它们的平均作为局域赝势(与  $l$  无关)。

因此电子在赝势中运动,它的本征能量与价电子的本征能量相等,它的本征波函数是赝波函数,没有节点。赝势和赝波函数在空间的缓变性,使得它们在固体的计算中具有很大的方便。晶体赝势是原子赝势的叠加,它具有晶格周期性,可以展开成平面波的叠加,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}},$$

其中  $\mathbf{G}$  是倒格矢。由于  $V(\mathbf{r})$  是缓变的,因此只包含很少的几个  $V(\mathbf{G})$  分量。同样晶体的波函数,也可以用个数不多的平面波叠加而成,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}.$$

而另一方面,在晶体中除了原子内部的小区域,赝势和赝波函数都保持着和真空势真实波函数相同的特点。这就是为什么赝势取得很大成功的原因。

物理

赝势计算包括两类:一是自洽赝势计算,一是经验赝势。自洽赝势计算是先计算裸离子(除去了价电子)的赝势(各种裸离子的赝势文献上都已列表给出<sup>[10]</sup>),然后叠加组成晶体的离子赝势,再求解薛定谔方程,得到价电子波函数。再将价电子产生的静电势和交换相关势加上晶体的离子赝势,重新组成晶体赝势。重复以上计算,直到获得自洽的结果。

另一类经验赝势方法更为简单。它不是自洽的,而是直接给出晶体赝势的几个傅里叶分量值  $V(\mathbf{G})$ ,然后计算能带值。通过调整  $V(\mathbf{G})$  值,一般也能得到与实验符合很好的能带。对于一般半导体的经验  $V(\mathbf{G})$  值,文献上也都已给出<sup>[9]</sup>。

## 二、半导体中的杂质和缺陷态<sup>[11]</sup>

半导体中的杂质和缺陷破坏了晶格的周期性,在禁带中产生了一系列的杂质和缺陷能级。杂质和缺陷能级分为浅能级和深能级两种。区分这两种能级,不能简单地按照能级位置离带边的远近,而是根据杂质、缺陷产生的微扰势和杂质(缺陷)态波函数的性质来决定。

### 1. 浅杂质能级和有效质量方法<sup>[1,2]</sup>

假定  $V(\mathbf{r})$  是完整晶体的晶体势,  $\Delta V(\mathbf{r})$  是杂质原子产生的微扰势,则薛定谔方程为

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \Delta V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}).$$

波函数  $\psi(\mathbf{r})$  可以展开成晶体波函数的叠加,代入薛定谔方程,得到一个关于展开系数  $A_{\mathbf{k}}$  的无穷维线性方程组。这个方程组实际上不能求解。为了能解这个问题,必须对  $\Delta V$  作一定假设,即

$$\Delta V_{n\mathbf{k},n'\mathbf{k}'} \begin{cases} = 0 & n \neq n' \\ \neq 0 & n = n', |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| \text{ 很小,} \end{cases}$$

也就是  $\Delta V$  在不同能带间没有耦合,这时可以就每一个能带单独考虑。考虑能带极小在  $\mathbf{k}=0$  点的导带,这时,

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}.$$

$m^*$  是有效质量. 引入有效质量波函数  $F(\mathbf{r})$  后, 得到

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + \Delta V(\mathbf{r})\right) F(\mathbf{r}) = EF(\mathbf{r}).$$

与原来的杂质态方程比较, 就可发现晶体势  $V(\mathbf{r})$  的效应被归并到有效质量  $m^*$  中, 杂质态波函数  $\phi(\mathbf{r})$  被有效质量波函数  $F(\mathbf{r})$  代替, 即

$$\phi(\mathbf{r}) = F(\mathbf{r})u_0(\mathbf{r}),$$

其中  $u_0(\mathbf{r})$  是带边波函数. 所以, 杂质态波函数等于有效质量波函数乘以带边波函数.

在导出有效质量方程时, 对微扰势作了一个重要限制: 要求它的大小比较小, 在空间是平缓变化的. 这样有些微扰势是满足这一要求的, 例如施主或受主的微扰势  $\pm \frac{e^2}{\epsilon r}$  ( $\epsilon \approx 10$ ),

但有些微扰势就不满足这一要求, 最典型的就是空位势. 一个空位将在四个近邻原子上产生悬键, 既破坏了成键, 又破坏了反键, 所以对价带和导带都有影响. 同时它又是很局域的, 不是缓变的. 根据这一原则, 将前一类杂质称为浅杂质, 后一类称为深杂质.

现在考虑施主能级. 它的微扰势是  $-\frac{e^2}{\epsilon r}$ ,

这时有效质量方程是一典型的类氢问题, 它的解为

$$E_n = \frac{m^* e^4}{2n^2 \hbar^2 \epsilon^2} = \frac{(m^*/m_0)}{\epsilon^2} \left(\frac{R_y}{n^2}\right),$$

$$1R_y = \frac{m_0 e^4}{2\hbar^2} = 13.6\text{eV (里德伯)}$$

波函数半径为

$$r = \frac{n\hbar\epsilon}{m^* e^2} = \frac{n\epsilon}{(m^*/m_0)} a_0,$$

$$1a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} = 0.529 \text{ \AA (玻尔半径)}.$$

所以, 施主基态 ( $n=1$ ) 的能量约为  $10\text{meV}$ , 它的轨道半径  $\approx 50 \text{ \AA}$ , 是晶格常数的 10 倍. 束缚能量低和波函数在晶体中的扩展性, 这也是浅杂质态的一个特性.

价带的情况比较复杂. 价带顶是三重简并的类 P 态. 考虑自旋轨道耦合后, 它分裂成一四

重简并态和一二重简并的自旋分裂态. 它的能带不是简单的抛物线形式. 有效质量方程中的  $-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2$  项被一矩阵代替,

$$H = \frac{1}{2m_0} \begin{vmatrix} P_1 & Q & R & 0 \\ Q^* & P_2 & 0 & R \\ R^* & 0 & P_2 & -Q \\ 0 & R^* & -Q^* & P_1 \end{vmatrix},$$

$$P_1 = (\gamma_1 + \gamma_2)p_x^2 + (\gamma_1 - 2\gamma_2)p_y^2,$$

$$P_2 = (\gamma_1 - \gamma_2)p_x^2 + (\gamma_1 + 2\gamma_2)p_y^2,$$

$$Q = -i2\sqrt{3}\gamma_3 p_z(p_x - ip_y),$$

$$R = \sqrt{3}[\gamma_2(p_x^2 - p_y^2) - i2\gamma_1 p_x p_y],$$

其中  $\mathbf{p}$  是动量算符  $\left(\frac{\hbar}{i} \nabla\right)$ . 有效质量波函数

$F(\mathbf{r})$  则被一个四分量的列阵代替. 因此受主问题的计算比施主主要复杂得多, 一般是用变分法或二级微扰方法, 没有简单的解析解.

## 2. 深能级和集团方法

深能级的微扰势  $\Delta V(\mathbf{r})$  很强, 可将导带、价带和其它带都耦合起来, 因此不能用有效质量方程求解. 但另一方面, 由于它是短程的——局限在中心附近的一个很小区域内, 因此可以采用集团模型处理. 将杂质、缺陷中心与周围一定数量的晶体原子组成一个大的原子集团, 计算这一集团中的电子能级, 往往就能得到杂质势以及它的能级, 波函数等. 这只是一个近似处理, 要求能做到: (1) 集团边界不产生新的表面态, 所以对边界上的一些悬键要作饱和处理. (2) 结果与集团的大小无关.

由于集团是从晶体中分出来的, 围绕着杂质中心集团具有晶体原有的点群对称性. 对一般金刚石或闪锌矿结构的半导体, 集团具有立方点群 ( $T_d$ ) 对称性. 利用群论方法, 可以将集团中的原子波函数按照  $T_d$  群的不可约表示分类.

假设一个杂质原子四个杂化键为  $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle$ , 它的四个最近邻原子与之相对的四个杂化键分别为  $|1'\rangle, |2'\rangle, |3'\rangle, |4'\rangle$ . 这八个波函数可以组成  $A_1$  和  $T_2$  表示的基,

$$\begin{aligned}
 A_1 \text{ 表示: } |A_1, 1\rangle &= \frac{1}{2} (|1\rangle + |2\rangle \\
 &\quad + |3\rangle + |4\rangle), \\
 (\text{s 对称性}) |A_1, 2\rangle &= \frac{1}{2} (|1'\rangle + |2'\rangle \\
 &\quad + |3'\rangle + |4'\rangle), \\
 T_2 \text{ 表示: } |T_{2x}, 1\rangle &= \frac{1}{2} (|1\rangle + |2\rangle \\
 &\quad - |3\rangle - |4\rangle), \\
 (\text{p 对称性}) |T_{2x}, 2\rangle &= \frac{1}{2} (|1'\rangle \\
 &\quad + |2'\rangle - |3'\rangle - |4'\rangle).
 \end{aligned}$$

根据群论, 不同表示的基之间没有相互作用, 同一表示的不同分量之间也没有相互作用. 所以, 只需要分别考虑每个表示的对应基之间的相互作用, 求得相应于该表示的能量. 集团中往往包含许多原子和基函数, 经过群论表示的分类, 可以使问题大为简化, 这是集团方法的一个重要技巧.

考虑  $A_1$  表示的两个基函数, 求得能量久期方程为

$$\begin{vmatrix} E_0 - 3V_1 - E & -V_2 \\ -V_2 & E_0 - E \end{vmatrix} = 0,$$

其中

$$\begin{aligned}
 E_0 &= \langle 1|H|1\rangle = \langle 2|H|2\rangle = \dots, \\
 -V_1 &= \langle 1|H|2\rangle = \langle 1|H|3\rangle = \dots, \\
 -V_2 &= \langle 1|H|1'\rangle = \langle 2|H|2'\rangle = \dots.
 \end{aligned}$$

$A_1$  能级的能量为

$$E_{A_1} = E_0 + \frac{1}{2} [-3V_1 \pm \sqrt{9V_1^2 + 4V_2^2}].$$

同理,  $T_2$  能级的能量为

$$E_{T_2} = E_0 + \frac{1}{2} [V_1 \pm \sqrt{V_1^2 + 4V_2^2}].$$

集团计算得到的是一系列能级, 分为两组, 下面一组对应于价带, 上面一组对应于导带(见图 6). 当集团趋于无穷大时, 两组能级分别密集成价带与导带. 两组能级之间的空隙对应于能隙, 一般它大于真正的能隙.

现在用这个简单的集团模型来研究空位.

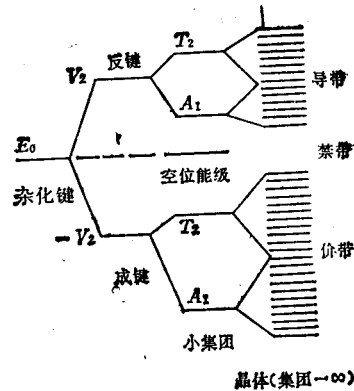


图 6 用集团模型计算的晶体能级和空位能级  
这时中心原子连同它的杂化键去掉, 只剩下周围原子的四个杂化键(悬键). 它们的能量为

$$E_{A_1} = E_{T_2} = E_0,$$

如图 6 所示. 空位能级位于禁带中央, 它是由空位周围的悬键产生的. 如果用大一些的集团进行计算, 就会发现, 空位的  $A_1$  和  $T_2$  能级分开,  $A_1$  能级降到价带中,  $T_2$  能级仍留在禁带中.

真正的集团模型计算比这个要复杂一些, 这表现在:

(1) 集团取得尽可能地大, 尽量把微扰势和波函数的范围包括在内, 以使结果不受集团大小影响.

(2) 键之间相互作用参量  $E_0, V_1, V_2, \dots$  可以由经验给出, 为了精确起见, 可取实际的原子波函数、晶体势和微扰势进行计算求得.

(3) 深能级的微扰势  $V(\mathbf{r})$  不易求得. 因为深中心影响了周围的电子分布, 反过来又改变了微扰势. 所以, 需要用自洽计算求得微扰势.

### 3. 格林函数方法<sup>[12]</sup>

集团方法的一个缺点就是不能把集团取作无限大. 有限大小的集团必然给计算结果带来一定的误差. 格林函数方法就能避免这个缺点. 杂质问题的薛定谔方程为

$$(H_0 + \Delta V)\psi = E\psi,$$

又可写成

$$(E - H_0 - \Delta V)\psi = 0.$$

上式乘以  $\frac{1}{E - H_0} = G_0$ , 得到

$$(1 - G_0 \Delta V) \phi = 0,$$

$G_0$  称为格林函数算符。格林函数的方程只是薛定谔方程的改写形式，两者是等价的。以下还是以集团模型说明之。方程有解的条件是

$$1 - G_0 \Delta V = 0,$$

$\Delta V$  是杂质或缺陷产生的微扰势。假定它是短程的，只对中心原子起作用。对  $A_1$  表示

$$\langle A_1, 1 | \Delta V | A_1, 1 \rangle \approx 0.$$

所以格林函数方程变为

$$1 - \langle A_1, 1 | G_0 | A_1, 1 \rangle \langle A_1, 1 | \Delta V | A_1, 1 \rangle = 0,$$

其中  $\langle A_1, 1 | G_0 | A_1, 1 \rangle$  是  $G_0$  算符在波函数  $|A_1, 1\rangle$  上的矩阵元

$$\langle A_1, 1 | G_0 | A_1, 1 \rangle = \left\langle A_1, 1 \left| \frac{1}{E - H_0} \right| A_1, 1 \right\rangle$$

$$= \sum_{n=1}^i \frac{\langle A_1, 1 | \phi_n \rangle \langle \phi_n | A_1, 1 \rangle}{E - E_n},$$

$E_n$  是集团的本征能量， $\phi_n$  是相应的本征函数，

$$\phi_1 = c_1 |A_1, 1\rangle + c_2 |A_1, 2\rangle,$$

$$\phi_2 = c_2 |A_1, 1\rangle - c_1 |A_1, 2\rangle.$$

将  $\phi_1, \phi_2$  代入上式，就得到

$$\langle A_1, 1 | G_0 | A_1, 1 \rangle = \frac{c_1^2}{E - E_1} + \frac{c_2^2}{E - E_2},$$

它是  $E$  的函数。空位是把中心原子取去，因此它的微扰势  $\langle A_1, 1 | \Delta V | A_1, 1 \rangle \rightarrow \infty$ 。

格林函数方程有解的条件是

$$\langle A_1, 1 | G_0 | A_1, 1 \rangle = 0.$$

由上式得到  $E = E_0$ 。

与上面集团模型得到的结果完全一样。对  $T_2$  表示，可以同样地求得  $E = E_0$ 。

这样似乎格林函数方法没有什么优越性，但实际不是这样。以上我们只取了小集团的两个本征态的能量和本征函数，实际上我们可以取整个晶体的本征能量  $E_{nk}$  和函数  $\phi_{nk}$  来计算即

$$\langle A_1, 1 | G_0 | A_1, 1 \rangle = \sum_{nk} \frac{\langle A_1, 1 | \phi_{nk} \rangle \langle \phi_{nk} | A_1, 1 \rangle}{E - E_{nk}}.$$

这样做的结果就相当于将集团扩展到无穷大，也就是格林函数能够把整个晶体的信息都包含在内。只要知道了微扰势，就能精确地求得杂质，缺陷态的能量和波函数。文献[12]就用这种方法计算了  $S_1$  的空位能级。

- [1] C. Kittel and A. H. Mitchell, *Phys. Rev.*, 96(1954), 1488.
- [2] J. M. Luttinger and W. Kohn, *Phys. Rev.*, 97(1955), 869.
- [3] P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 109(1958), 1492.
- [4] N. F. Mott, *Adv. Phys.*, 16(1967), 49.
- [5] L. Esaki and R. Tsu, *IBM Res Note*, RC-2418, (1969).
- [6] K. Von Klitzing et al., *Phys. Rev. Lett.*, 45(1980), 494.
- [7] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.*, 94(1954), 1498.
- [8] K. Hirabayashi, *J. Phys. Soc. Jap.*, 27(1969), 1475.
- [9] M. L. Cohen and H. Heine, *Solid State Physics*, 24(1970), 38.
- [10] G. B. Bachelet et al., *Phys. Rev.*, 26(1982), 4199.
- [11] 秦国刚, *物理*, 13(1984), 624.
- [12] J. Bernholc and S. T. Pantelides, *Phys. Rev.*, 18(1978), 1780.

## 新高温超导体 $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+x}$ 的结构

瑞士的 J. Karpinski 等人在研究  $YBaCuO$  系的压力-温度-组分相图时发现了一个新的超导相  $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+x}$ 。此后不久，法国的 P. Bordet 等人和上述科学家合作，用熔剂法在 100 bar 氧压下 1060°C 保温 60h，并以 6°C/h 缓冷至 900°C，再以 60°C/h 冷却至室温，获得尺寸达 1mm 的完整单晶。使用的熔剂是共晶成分的  $BaCuO_2 + CuO$ ，放入的原料是  $YBa_2Cu_3O_{6.940}$ 。交流磁化率测量显示此单晶的起始超导温度约 40K。单晶的晶格常数  $a \approx 0.385nm$ ， $b \approx 0.387nm$ ， $c \approx 5.03nm$ ，属正交晶系，空间群为

$Ammm$  或它的一个子群。在单晶衍射仪上测定了 6140 个衍射峰强度。结构分析结果指出：这个新相是由  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  类型结构块和  $YBa_2Cu_4O_8$  类型结构块交叠组成，前者含有单个角相互连接的由  $CuO_4$  正方单元组成的平面链，后者则含有双边相互连接的  $CuO_4$  正方单元组成的平面链。作者认为，还可能存在由单角连接和双边连接正方链堆垛而成的其他有序结构。

(吴自勤根据 *Nature* 1988 年第 334 卷第 596 页编译)