

集团模型方法研究半导体的电子结构

夏 建 白

(中国科学院半导体研究所)

1981年11月5日收到

提 要

本文以金刚石和闪锌矿结构半导体中的杂化键作为基函数，建立了一套将原子键函数按照晶格对称性分类以及组成对称化函数的系统方法。并提出了一种简易的求相互作用矩阵元的方法。在紧束缚方法的基础上，用集团方法计算了 Si 集团。由集团能级和波函数计算的局部格林函数与由能带计算的格林函数符合得很好。证明只要集团不是太小，集团能级是有物理意义的，连同权重因子 $| \langle 0 | n \rangle |^2$ ，它反映了晶体的态密度。还论证了集团方法不能求得价带顶和导带底的精确位置。

一、引言

集团模型方法是研究固体的缺陷、杂质和表面的一种常用的方法。在固体中，由于缺陷、杂质或表面的存在，破坏了平移对称性，因此通常的能带理论方法不再适用。集团模型方法将问题简化为一个有限个原子的体系，不再是整个固体。属于这类方法的有 Hückel 方法、 X_α 散射波方法、键轨道方法以及紧束缚方法等等。集团模型方法的特点是比较简单，最小的集团可以取到一个原子及其近邻的几个原子，另一个特点是在实空间中进行计算，物理上比较直观。但是集团模型方法还存在一些问题，例如：一个集团能不能代表固体，还是仅仅代表一个大分子。集团模型方法计算的结果是一系列能级，这些能级有没有物理意义？它与能带有什么关系？集团计算得到的“带边”是否代表固体的价带顶和导带底？本文先介绍一种组成集团对称化波函数的系统方法，然后以紧束缚方法为基础，通过计算 Si 的集团，讨论上述问题。

二、集团波函数按照晶体对称性的分类

我们讨论金刚石或闪锌矿结构的半导体。每个原子有 4 个价电子（1 个 s 电子，3 个 p 电子）。取 s 与 p 电子组成的 sp_3 杂化轨道作为基函数（见图 1）。每个杂化轨道都有方向性，指向与它相邻的原子。阴离子（A）的 4 个键用 1、2、3、4 表示，阳离子（C）的 4 个键方向相反，用 $\bar{1}、\bar{2}、\bar{3}、\bar{4}$ 表示。

从某一个原子（假定为 A 原子）出发，沿它的 4 个杂化键方向，就可以找到 4 个 C 原子，再从 C 原子出发，沿着它的 4 个杂化键方向（其中至少有一个方向回到原来的 A 原子）又

可找到新的一层 A 原子。这样，一层 A 原子，一层 C 原子向外扩展，就可构成所需要大小的集团。

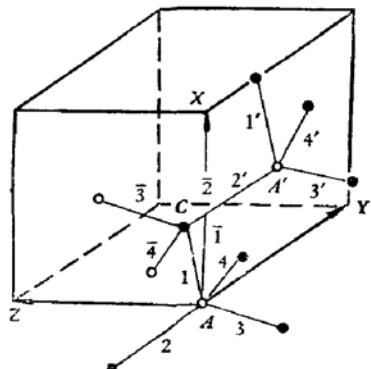


图 1 杂化轨道的定义

定义 4 个空间基矢，

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right) a \\ \alpha_2 &= \left(-\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right) a \\ \alpha_3 &= \left(-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{4} \right) a \\ \alpha_4 &= \left(\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, -\frac{1}{4} \right) a\end{aligned}\quad (2.1)$$

其中 a 是晶格常数。可以证明，任意一个键的位置（两个相对杂化键的中点）可以表示为，

$$\underbrace{\alpha_i + \alpha_j + \cdots + \alpha_k + \alpha_l}_{m \uparrow} - \underbrace{\alpha_m + \alpha_n + \cdots + \alpha_p}_{(m-1) \uparrow} - \frac{1}{2} \alpha_q \quad (2.2)$$

或者 $\underbrace{\alpha_i + \alpha_j + \cdots + \alpha_k + \alpha_l}_{m \uparrow} + \frac{1}{2} \alpha_r - \underbrace{\alpha_m + \alpha_n + \cdots + \alpha_p}_{m \uparrow} - \alpha_q \quad (2.3)$

其中 i, j, \dots, p, q 可以取 1, 2, 3, 4 四个数。由于 $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 0$ ，也就是 4 个基矢是线性相关的，键的位置矢量可以写成各种形式的基矢的线性组合，但是分解成 (2.2) 或 (2.3) 的形式则是唯一的。

根据排列组合原理，可以求第 l 层中键的数目。键的数目等于在下列的空格中

$$(\underbrace{\square \square \cdots \square \square}_{m \uparrow}, \underbrace{\square \square \cdots \square \square}_{(m-1) \uparrow}) \quad l = 2m$$

或 $(\underbrace{\square \square \cdots \square \square}_{m \uparrow}, \underbrace{\square \square \cdots \square \square}_{m \uparrow}) \quad l = 2m + 1$

填充 1、2、3、4 这四个数所有可能的组合。其中逗号前的空格代表正基矢，逗号后的空格代表负基矢，上面有一点“·”的空格代表 $1/2$ 基矢。填充的规则是：①前面空格中的数不能与后面空格中的数相等。如果有两个数相等，则有正负两个基矢相同，因此它就变成 $(l-2)$ 层键，不是 l 层键。②前面空格中的数交换，或者后面空格中的数交换，不代表新的键。但代表 $1/2$ 基矢的空格中的数不能与其它空格中的数交换。结果得到，对偶数层 $l = 2m$, $m \geq 1$,

$$\text{键数} = 4(5m^2 - 3m + 1) \quad (2.4)$$

对奇数层 $l = 2m + 1$, $m \geq 0$,

$$\text{键数} = 4(5m^2 + 3m + 1) \quad (2.5)$$

我们称由 1 至 l 层所有键组成的集团为 L 层集团。L 层集团中原子数

$$\begin{aligned}\text{集团原子数}(L) &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{L-1} (\text{第 } i \text{ 层的键数目}) \\ &+ \frac{1}{4} \times (\text{第 } L \text{ 层的键数目})\end{aligned}\quad (2.6)$$

表 1 列出一至八层集团所包含的键数和原子数, 其中一个键代表了两个相对杂化键.

表 1 集团中的键数和原子数

层数 l.	每层键数	集团键数	集团原子数
1	4	4	1
2	12	16	5
3	36	52	17
4	60	112	41
5	108	220	83
6	148	368	147
7	220	588	239
8	276	864	363

由于采用杂化键作为基函数, 杂化键 $1, 2, 3, 4$ 以及 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$ 在点群对称操作下的变换性质与基矢 a_1, a_2, a_3, a_4 (2.1) 相同, 因此一个键函数的变换性质完全由它的位置矢量 (2.2) 或 (2.3) 决定.

一共有三种基本的键函数类型, 它们可抽象地表示为 $[i]$, $[ij]$, $[ijk]$. i, j, k 可取 1, 2, 3, 4 四个数, 代表 4 个基矢. [] 表示其中的数不可交换.

① $[i]$, 共有 4 个键函数

$[1], [2], [3], [4]$

在四面体点群对称操作下, 它们可分解为 $(A_1 + T_2)$ 表示的基.

② $[ij]$, 共有 12 个键函数, 分解为 $(A_1 + E + 2T_2 + T_1)$ 表示.

③ $[ijk]$, 共有 24 个键函数, 分解为 $(A_1 + A_2 + 2E + 3T_2 + 3T_1)$ 表示.

利用投影算符, 以上三种基本类型各个表示的基函数可以很容易地求得.

任何一个键函数的变换性质都可以归结为三种基本类型中的一类. 表 2 列出了每一层键按照基本类型的分类.

表 2 键按照基本类型分类

层数	键数	基本类型分类	A_1	T_2
1	4	①	1	1
2	12	②	1	2
3	36	②+③	2	5
4	60	3②+③	4	9
5	108	5②+2③	7	16
6	148	①+2②-5③	8	20
7	220	①+2②-8③	11	29
8	276	7②+8③	15	38

已知了基本类型的分类, 则按照不可约表示的分类也已知了. 表 2 的最后两列是每一层键所包含的 A_1 和 T_2 表示的个数. 同时利用三种基本类型的表示基函数, 就可写出对称化波函数.

在用集团方法计算时, 不论是用紧束缚模型, 还是原子轨道模型, 最后归结为求一系列的相互作用矩阵元 $H_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_m, \mathbf{R}_n)$. 它代表原子 \mathbf{R}_m 的第 α 个杂化键与原子 \mathbf{R}_n 的第 β 个

杂化键之间的哈密顿矩阵元。 $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ 可表示为基矢(2.1)的线性组合,

$$\underbrace{\alpha_i + \alpha_j + \cdots + \alpha_k + \alpha_l}_{m \uparrow} - \underbrace{\alpha_m + \alpha_n + \cdots + \alpha_p + \alpha_q}_{m \uparrow} \quad (2.7)$$

或 $\underbrace{\alpha_i + \alpha_j + \cdots + \alpha_k + \alpha_l + \alpha_r}_{(m+1) \uparrow} - \underbrace{\alpha_m + \alpha_n + \cdots + \alpha_p + \alpha_q}_{m \uparrow} \quad (2.8)$

(2.7)、(2.8)可简写为($i, j, \dots, l, m, n, \dots, p, q$)的形式。由于 i, j, \dots, p, q 只可能取1, 2, 3, 4四个数, 因此其中必有相同的数。重新排列 i, j, \dots, l 以及 m, n, \dots, q , 将相同的数字排在一起, 得到

$$\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m = (ii \cdots ij \cdots j, mm \cdots mn \cdots n) \quad (2.9)$$

如果已知

$$\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m = (11 \cdots 12 \cdots 2, 33 \cdots 34 \cdots 4)$$

的相互作用矩阵

$$|H_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_m)| \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3, 4) \quad (2.10)$$

则 $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ 为(2.9)的相互作用矩阵仍为矩阵(2.10), 但基矢的次序变为($\alpha, \beta = i, j, m, n$)。如果要保持基矢的次序不变, 则要将矩阵(2.10)的第1行列换到第*i*行、列, 第2行、列换到第*j*行、列, …。

三、计算结果

我们利用和能带计算相同的紧束缚参数^[1]计算了Si的集团。能带见图2。集团最大计算到第6层, 程序设计得原则上能计算到任意层。由于本文的目的主要是解决引言中所说的问题, 因此先不研究杂质、缺陷, 中心原子仍是本底材料原子。集团是有表面的, 表面悬键会产生表面态。我们用和悬键相对的杂化键来饱和它, 不另用其它的键。下面是计算结果。

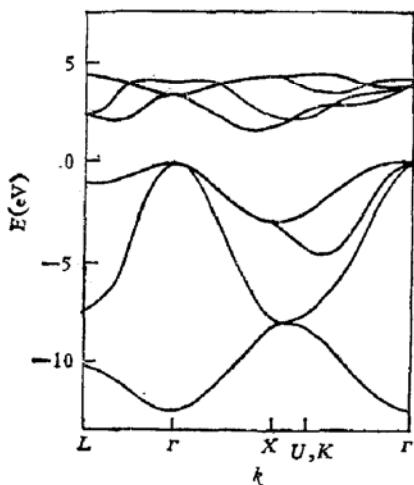


图2 紧束缚方法计算的Si能带(Pandey参数)

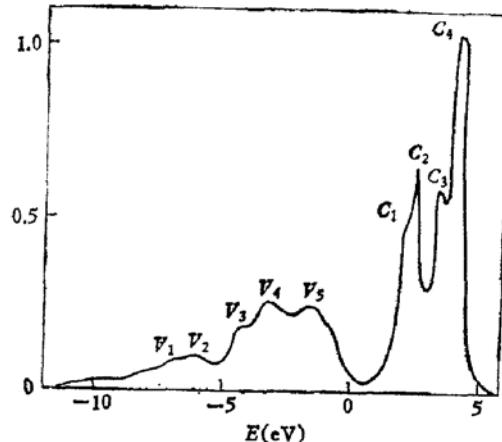


图3 Si- $\text{Im}G_{pp}(E)$, 由147原子集团计算得到

1. Si 的集团能级和态密度

我们取6层键组成的集团(147个原子), 计算了电子能级和相应的波函数。 T_2 对称

性的久期方程为 106 维, A_1 对称性的为 46 维。计算得到的能级有一半落在价带内, 另一半落在导带内。价带态的波函数都是由键态组成 也就是相对两个杂化键的符号相同; 导带态都是由反键态组成, 相对两个杂化键的符号相反。

为了研究这些能级的物理意义, 引入格林函数,

$$G(E) = \sum_n \frac{|\langle n | \rangle|}{E - E_n} \quad (3.1)$$

其中 E_n 是集团的本征态能量, $|n\rangle$ 是相应的本征函数。用 $|0\rangle$ 表示中心原子的对称波函数, 则 $G(E)$ 在中心原子波函数上的矩阵元

$$G_{00}(E) = \sum_n \frac{|\langle 0 | n \rangle|^2}{E - E_n} \quad (3.2)$$

中心原子的局域态密度

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} T_r \text{Im} G_{00}(E) \quad (3.3)$$

由于中心原子波函数只有 $A_1(s)$ 和 $T_2(p)$ 两种对称性, 因此我们只需要求集团的 A_1 和 T_2 对称性的解。

当利用(3.2)、(3.3)计算态密度时, 由于 E_n 是一系列分立的能级, 得到的将是一系列 δ 函数。为此, 我们在(3.2)式分母上加一个小虚部, 使得每一条线有一定的宽度。适当地选取了宽度 δ 后, 我们求得了 $G_{00}(E)$ 的实部和虚部(态密度), 并与在相同的紧束缚参数下, 由计算能带 E_{nk} , 并对布里渊区的 k 求和求得的 $G_{00}(E)^{[2,3]}$

$$G_{00}(E) = \frac{1}{N} \sum_{nk} \frac{1}{E - E_{nk}} \quad (3.4)$$

进行了比较。结果发现, 符合是相当好的。

我们以 $G_{pp}(E)$ 为例说明之。 $-\text{Im}G_{pp}(E)$ 曲线示于图 3。我们分别用 V_1, V_2, \dots 和 C_1, C_2, \dots 来标记价带和导带中的峰。表 3 列出了每个峰的位置以及能带方法的结果

表 3 Si 的 $-\text{Im}G_{pp}(E)$ 曲线上峰的位置

(eV)	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	C_1	C_2	C_3	C_4
集团方法	-7.0	-6.2	-4.2	-3.2	-1.5	2.2	2.6	3.5	4.3
能带方法 ^[3]	-7.0	-	-4.3	-3.2	-1.4	2.3	2.6	3.5	4.3

$\text{Re}G_{pp}(E)$ 曲线示于图 4。表 4 列出了峰值位置。

表 4 Si 的 $\text{Re}G_{pp}(E)$ 曲线上峰的位置

(eV)	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
集团方法	-7.2	-4.5	-3.6	-2.2	-1.0	-0.5	1.8	2.2	2.8	3.2	3.6	4.4
能带方法 ^[2]	-7.0	-4.6	-3.5	-	-1.2	-0.5	2.0	2.7	3.3	3.6	4.4	

图 5 还画出了总态密度。

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} T_r \text{Im} G_{00}(E) \sim -\frac{1}{4} [\text{Im} G_{ss}(E) + 3\text{Im} G_{pp}(E)] \quad (3.5)$$

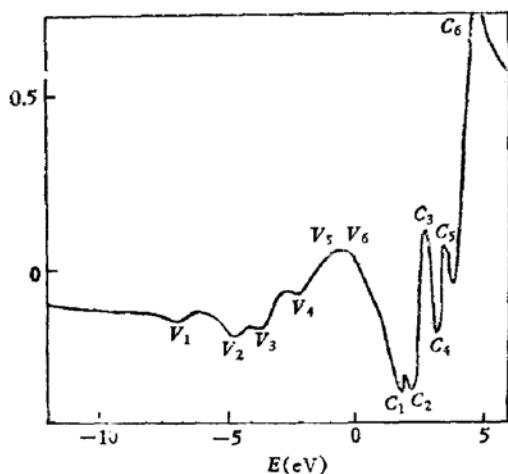
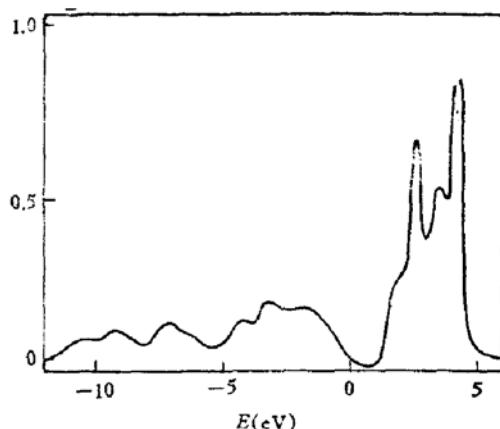
图 4 Si-Re $G_{pp}(E)$ 

图 5 Si 总态密度

表 3、表 4 中能带方法的结果是从 [2]、[3] 图上量下来的。由以上图和表可以看出，由集团方法计算的格林函数实部和虚部与能带方法的结果不仅形状是相同的，而且峰的位置也符合得很好。

2. 态密度与集团大小的关系

对 Si，我们还计算了层数分别为 3, 4, 5 的集团。结果发现集团虽然大小不同，但态密度的形状是相似的。当然，集团越小，一些细节就消失了，符合程度变差。表 5 列出了 $-ImG_{pp}(E)$ 曲线上一些峰的位置随集团大小的变化情形。

表 5 $-ImG_{pp}(E)$ 峰值位置随集团大小的变化

集团层数	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	C_1	C_2	C_3	C_4
3	-6.6	-5.3	—	-3.0	-1.6	2.3	—	—	4.0
4	-6.7	-4.9	-3.9	-2.2	-1.2	2.3	—	—	4.1
5	-7.0	-4.7	-4.0	-3.3	-1.6	2.3	3.0	3.5	4.2
6	-7.0	-6.2	-4.2	-3.2	-1.5	2.2	2.6	3.5	4.3

为什么一个很小的集团，例如 3 层集团，17 个原子就能获得态密度的基本特征？比较 (3.2) 和 (3.4) 就可以看出，能带方法对布洛赫态求和时，每一个态的贡献都是相等的，为 $1/N$ 。而集团方法对态求和时，每一个态的贡献等于 $|\langle 0 | n \rangle|^2$ ，也就是带权重的求和。因此尽管态的数目很少，却能反映态密度的基本特征。另一方面，这也从物理上说明，态密度是物质的一种局域性质，它只与一个原子周围的局域环境有关。

3. 集团的“禁带”与能带的禁带

有些集团模型计算中，往往将位于价带中的最高能级作为价带顶，位于导带中的最低能级作为导带底，这两个能级的中间部分当作禁带。表 6 列出本文计算的集团的“禁带”与真正的禁带位置。

由表 6 可看出，由集团能级定义的“价带顶”和“导带底”与能带的价带顶、导带底是不同的，并且随着集团大小而变化。因此在计算杂质能级时，必须以能带的价带顶、导带底作为标准，计算它在禁带中的位置。

表6 集团的“禁带”位置

Si(eV)	价带顶	导带底	禁带宽度
3层集团	-1.63	2.34	3.97
4层集团	-1.18	2.21	3.39
5层集团	-0.87	2.05	2.92
6层集团	-0.67	1.91	2.58
能带	0.00	1.41	1.41

四、有限体积集团中的电子能级

上一节通过数值计算说明了集团能级与能带的关系和差别，这一节通过一个简单的一维模型从物理上加以说明。设有一个由 $(2N + 1)$ 个原子组成的一维原子链集团，原子编号由 $-N$ 至 N ，第0个原子是中心原子。令 $\phi_{\alpha}(r - R_n)$ 为第 n 个原子的第 α 个原子波函数。假定只有最近邻原子间有相互作用，

$$\begin{cases} \int \phi_{\alpha}(r) H \phi_{\beta}(r) dr = E_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} \\ \int \phi_{\alpha}(r) H \phi_{\beta}(r - R_1) dr = V_{\alpha\beta} \end{cases} \quad (4.1)$$

其它的哈密顿矩阵元为零。

由原子波函数可组成紧束缚布洛赫波函数

$$\psi_{k\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2N+2}} \sum_{n=-N}^N e^{ik \cdot R_n} \phi_{\alpha}(r - R_n) \quad (4.2)$$

由于这是一个集团，周期性边界条件不再成立，(4.2)不是本征波函数。集团的本征波函数可由(4.2)组成，

$$\begin{aligned} \psi_{k\alpha}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{k\alpha} - \phi_{-k\alpha}) \\ \psi_{k\alpha}^- &= \frac{1}{\sqrt{2}i} (\phi_{k\alpha} - \phi_{-k\alpha}) \end{aligned} \quad (4.3)$$

经过计算，可以求得哈密顿矩阵元

$$\begin{aligned} \langle \psi_{k\alpha}^+ | H | \psi_{k'\beta}^+ \rangle &= H_{\alpha\beta}(k) \delta(k - k') \\ \langle \psi_{k\alpha}^- | H | \psi_{k'\beta}^- \rangle &= H_{\alpha\beta}(k) \delta(k - k') \\ \langle \psi_{k\alpha}^+ | H | \psi_{k'\beta}^- \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

k 的本征值为

$$k = \frac{n\pi}{2(N+1)} \quad (4.5)$$

$$n = \begin{cases} 1, 3, 5, \dots, 2N+1 & \text{对 } \psi_{k\alpha}^+ \\ 2, 4, 6, \dots, 2N & \text{对 } \psi_{k\alpha}^- \end{cases}$$

其中

$$H_{\alpha\beta}(k) = E_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} + 2V_{\alpha\beta} \cos ka \quad (4.6)$$

和通常的紧束缚矩阵元一样。因此一维集团能量对 k 的关系 $E(k)$ 与能带相同，但 k 的

本征值不同。紧束缚布洛赫波函数 k 的本征值为

$$k = \frac{2n\pi}{(2N+1)a} \quad n = 0, \pm 1, \dots, \pm N \quad (4.7)$$

比较(4.5)和(4.7), 可以看到集团波函数不包括 $k=0$ 的本征态。假如 $k=0$ 代表价带顶 ($V > 0$), 则由集团计算的最高能级与价带顶能量相差

$$\Delta E = 2V \left[1 - \cos \frac{\pi}{2(N+1)} \right] \approx V \left[\frac{\pi}{2(N+1)} \right]^2 \quad (4.8)$$

ΔE 不等于零, 并且与集团的大小 N 有关。

集团波函数(5.3)又可写为

$$\begin{aligned} \psi_{ka}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{ka} + \psi_{k-a}) = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_n \cos kR_n \phi_a(r - R_n) \\ \psi_{ka}^- &= \frac{1}{\sqrt{2} i} (\psi_{ka} - \psi_{k-a}) = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_n \sin kR_n \phi_a(r - R_n) \end{aligned} \quad (4.9)$$

因此集团波函数好象是集团中的驻波, 而布洛赫波函数可看作是行波。 $k=0$ 对行波是有意义的, 对驻波是没有意义的。

关于态密度。集团波函数本征值 k (4.5) 的变化范围为 $0 < k < \frac{\pi}{a}$ 。而布洛赫波函数本征值 k (4.7) 的变化范围为 $-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$ 。由于对称性, $k > 0$ 的能带与 $k < 0$ 的能带是相同的, 因此集团的态密度和用能带计算的态密度是相同的。

五、小结

本文以金刚石和闪锌矿结构半导体中的杂化键作为基函数, 建立了一套将原子键函数按照晶格对称性分类以及组成对称化函数的系统方法。并提出了一种简易的求相互作用矩阵元的方法。在紧束缚方法的基础上, 用集团方法计算了 Si 集团。由集团能级和波函数计算的局域格林函数与由能带计算的格林函数符合得很好。说明只要集团不是太小, 集团能级是有物理意义的, 连同权重因子 $|\langle 0 | n \rangle|^2$, 它反映了晶体的态密度。还论证了集团方法不能求得价带顶和导带底的精确位置。

作者对黄昆教授的指导以及本组同志有益的讨论表示感谢。

参 考 文 献

- [1] K. C. Pandey and J. C. Phillips, *Phys. Rev.*, B13, 750(1976).
- [2] J. Bernholc and S. T. Pantelides, *Phys. Rev.*, B18, 1780(1978).
- [3] D. A. Papaconstantopoulos and E. N. Economou, *Phys. Rev.*, B22, 2903(1980).

A Study of the Electronic Structure of Semiconductors by the Cluster Model Method

Xia Jianbai

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Taking the hybrid bonds in the semiconductors of diamond and zinc-blende structure as basic functions, a systematic method of classifying the atomic bond functions according to the crystal symmetry and of constructing the symmetric wave functions is developed. A simple method for calculating the interaction matrix elements is also proposed. The Si cluster model is calculated on the basis of the tight binding method. The local Green's function derived from the cluster energy levels and the wave functions is in good agreement with that calculated on the basis of energy band. It is concluded that if the cluster is not too small, the cluster energy levels will have physical meaning, together with the weight factors $|\langle 0|n \rangle|^2$, they represent the density of states of the crystal. It is also remarked that the precise values of the valence band top and the conduction band bottom cannot be obtained by the cluster method.