

# 键环作用对四面体配位半导体的 电子态密度的影响

徐家进 莫党

(中山大学物理系)

1981年11月24日收到

## 提 要

本文用“原子集团-仙人掌格子”模型对 ST-12 结构计算其电子态密度,并与用“原子集团-Bethe 格子”模型而得的结果加以比较。计算结果表明,长程的键环作用对电子态密度影响甚小,以致在计算电子态密度时我们往往可以不必详细考虑这种作用。

## 一、前 言

近十年来,有关非晶态半导体的理论与实验工作发展是比较快的。对于非晶半导体来讲,由于失去了长程有序性, Bloch 定律不再适用,波矢  $k$  也就不再是一个好的量子数,但电子态密度  $N(E)$  与介电常数虚部  $\epsilon_2(E)$  还是意义明确的量。

为计算非晶态的  $N(E)$ ,人们提出了不少方法,其中之一便是 J. D. Joannopoulos 等在 1974 年提出的“原子集团-Bethe 格子”模型(简称为 CBLM)法<sup>[2,3]</sup>。此法的特点是既考虑了原子的局部性质,又考虑了长程无序的影响,而且数学上又易于处理,只需解一组复系数的线性方程组。正是由于 CBLM 有这些优点,近几年发展是比较快的。国内孙永明等还提出一个改进模型<sup>[4]</sup>,他们建议用仙人掌格子<sup>[5]</sup>代替 Bethe 格子<sup>[6]</sup>,形成“原子集团-仙人掌格子”模型(简称为 CCLM),并对 FC-2(即金刚石结构)与 BC-8<sup>[7]</sup>结构作了计算。

本文首次将 CCLM 用于 ST-12<sup>[8]</sup>结构(其近程无序性比 BC-8 结构还高),对其态密度作了计算,并与 CBLM 的结果加以比较,发现两者差别甚小。由此我们得出结论,认为长程的键环作用对电子态密度影响甚小。

## 二、计算方法

### 1. 基本原理

四面体配位非晶态半导体中每个原子有 4 个共价键,但并不要求每一个原子与其最近邻的 4 个原子组成正四面体。模型构造的方法很多,其中之一是借助于锗与硅的多晶型(polymorph)<sup>[1]</sup>的结构来构造。多晶型结构大多是受高压之后恢复常压后得到的,至

今已发现多种. 这些多晶型原胞里的原子个数都在二个以上, 因此有一定程度的近程无序性. 一般来讲, 原胞里含的原子个数越多, 近程无序性也就越高. 比如 Si III 与 Ge IV 就具有 BC-8 结构, 即每个原胞有 8 个原子, 原胞本身排成体心立方. 而 Ge III 具有 ST-12 结构, 即每个原胞中有 12 个原子, 原胞本身排成简单四方格子. 这类模型比较简单, 本文采用这类模型. 这类模型原子集团的取法一般由经过参考原子的键环数来决定.

为简单起见, 我们先限制所讨论的四面体配位半导体是同种元素组成, 则在紧束缚近似下(即只有一个类  $s$  轨道函数)的哈密顿矩阵元为:

$$H_{ik} = \begin{cases} V, & \text{当 } i, k \text{ 为最近邻时} \\ V', & \text{当 } i = k \text{ 时} \begin{cases} \text{一个悬挂键} \\ \text{二个悬挂键} \end{cases} \\ V'', & \\ 0, & \text{其它情形} \end{cases} \quad (2.1)$$

其中  $V$  表示最近邻的原子间相互作用,  $V'$ 、 $V''$  分别表示悬挂键为一、二时的边界有效势. 又因 Dyson 方程为:

$$G = 1/(E - H) = \frac{1}{E} + \frac{1}{E} HG \quad (2.2)$$

其中  $G$  为格林函数,  $E$  表示能量. 上式的矩阵形式可表为

$$E \langle i | G | j \rangle = \delta_{ij} + \sum_k \langle i | H | k \rangle \langle k | G | j \rangle \quad (2.3)$$

为方便, 可将  $\langle i | G | j \rangle$  记为  $G_{ij}$ . 这样第  $i$  个原子态密度为:

$$N_i(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{ii} \quad (2.4)$$

其中  $\text{Im}$  表示虚部.

至于双带(即有类  $sp^3$  杂化轨道函数)的态密度可通过 Weaire 变换<sup>[9]</sup>得到:

$$e = 2V_1 \pm \left( V_2^2 + 4V_1^2 + V_1V_2 \frac{E}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

其中  $e$  为双带能量,  $V_1$  为同原子相邻的轨道函数的相互作用,  $V_2$  为最近邻原子间沿同一键方向的轨道的相互作用. 又因为

$$N(E)dE = n(e)de \quad (2.6)$$

其中  $n(e)$  为双带态密度. 此时利用 (2.5) 可得:

$$n(e) = \frac{2V}{V_1V_2} (e - 2V_1)N(E) \quad (2.7)$$

## 2. 边界条件 (Bethe 格子情形)

为了真正列出 (2.3) 尚需知道原子集团的边界条件. 此时人们想利用 Bethe 格子, 即一种无限的树形格子, 将它接在原子集团的悬挂键上, 也就是用 Bethe 格子来代替非晶态的长程无序性(如图 1 所示).

人们之所以用 Bethe 格子是因为从数学上易于求出它的有效势  $\phi_b$ , 从物理上看, 它保持了系统的连通性和键数为 4 的特点. 在单带哈密顿的条件下, Bethe 格子的有效势为<sup>[9]</sup>:

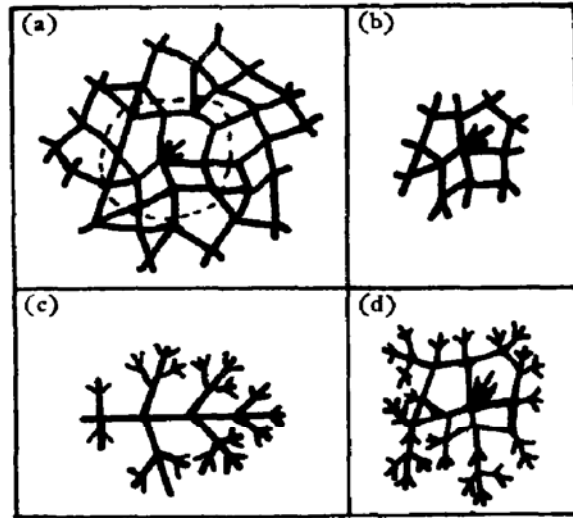


图 1 CBLM 构成示意图  
 (a) 四面体配位非晶态网络 (b) 以参考原子为中心的原子集团  
 (c) 键数等于 4 的 Bethe 格子 (d) CBLM 的构成

$$\phi_b = \frac{E}{6} - i \frac{(12V^2 - E^2)^{\frac{1}{2}}}{6} \quad (2.8)$$

从而(2.1)可变为:

$$H_{ik} = \begin{cases} V, & \text{当 } i, k \text{ 为最近邻时} \\ \phi_b, & \text{当 } i = k \text{ 时} \begin{cases} \text{一个悬挂键} \\ \text{二个悬挂键} \end{cases} \\ 2\phi_b, & \\ 0, & \text{其它情形} \end{cases} \quad (2.9)$$

这样借助于电子计算机可以求出参考原子的格林函数,进而求得相应的态密度.

### 三、ST-12 结构

在 Ge 或 Si 的多晶型中,人们最感兴趣的是 BC-8 结构与 ST-12 结构,因它们有一

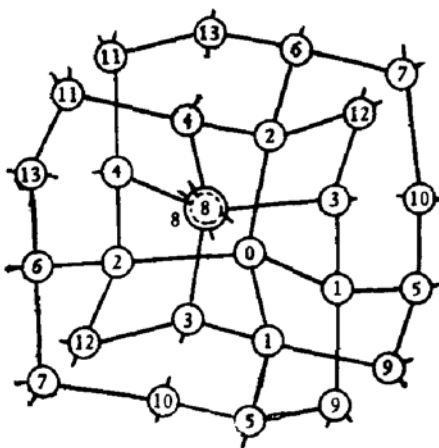


图 2 ST-12 结构 I 型原子集团在 (001) 方向投影简图  
 (0 号为参考原子,虚线圈表示在下面的原子)

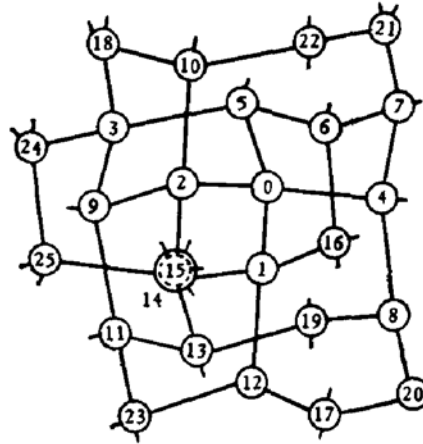


图 3 ST-12 结构 II 型原子集团在(001) 方向投影简图  
 (0 号为参考原子,虚线圈表示在下面的原子)

定的近程无序性, 但又不致于太复杂. 对于 BC-8 结构的原子集团的取法以及具体模型可见文献[4], 而 ST-12 结构的原子集团模型只有文字上的简单介绍<sup>[2]</sup>, 但未见简图. 为此, 我们利用文献[7]提供的原胞模型来构造出经过参考原子的键环数小于和等于 7 的原子集团模型(如图 2、3 所示), 结果与文献[2]介绍的基本相同, 但稍有差异. 还应指出, ST-12 结构的原胞中的 12 个原子按其拓扑性质可分成 I 型和 II 型两种(I 型原子有 4 个, 而 II 型原子有 8 个), 这一点与 BC-8 结构是不同的, 因后者中的每一个原子按其拓扑性质来说是等价的. 当然 ST-12 结构还有一个很大特点是它具有奇数环.

#### 四、仙人掌格子及有关计算结果

从物理上看, Bethe 格子在一定程度上反映了长程无序性, 且又保持了每个原子具有 4 个键的特性, 但人们总觉得这种近似未免太粗糙, 因它并没有考虑长程的键环作用. 特别是当边界原子有二条悬挂键时, 人们设想这二条悬挂键能组成某种键环. 事实上, 非晶态尽管是长程无序的, 但一般都以各种各样的键环形式出现, 此时想利用仙人掌格子在双悬挂键处代替两个 Bethe 格子(图 4 就是键数为 4 的 6 环的仙人掌格子的示意图), 由此来体现长程键环的影响. 应该承认, 这种想法是更合理些的, 但这毕竟也是一种近似. 一方面非晶态(即使晶态也是如此)的键环作用是各种各样的, 而一种类型的仙人掌格子只能考虑一种类型的键环作用; 另一方面即使是同一原子集团的具有双悬挂键的边界原子彼此也不尽相同, 即可以接不同环数的仙人掌格子. 这样在具体计算时就应分几种不同的情形来考虑. 尽管如此, 这种仙人掌格子毕竟考虑了长程的键环影响. 国内最近也有人做了这方面的工作<sup>[4]</sup>, 对 FC-2 与 BC-8 结构进行了计算, 并与 CBLM 的结果加以比较, 发现略有改进, 并猜想“近程无序度越大, 长程性质对电子态密度的影响应该越大.”

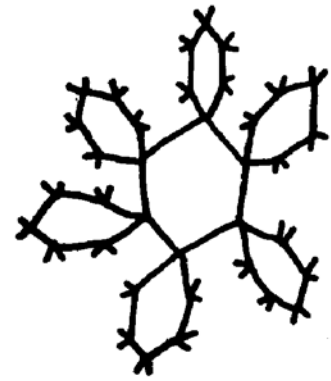


图 4 6 环的仙人掌格子示意图

为此我们将 CCLM 用于 ST-12 结构. 因为 CCLM 法是用仙人掌格子的有效势  $\phi_c$  代替了  $2\phi_b$ , 这样式(2.8)可变为:

$$H_{ik} = \begin{cases} V, & \text{当 } i, k \text{ 为最近邻时} \\ \phi_b, & \text{当 } i = k \text{ 时} \begin{cases} \text{一个悬挂键} \\ \text{二个悬挂键} \end{cases} \\ \phi_c, & \\ 0, & \text{其它情形} \end{cases} \quad (4.1)$$

其中  $\phi_c$  可由下列各式决定<sup>[4]</sup>:

$$\begin{cases} 5 \text{ 环: } \phi_c^2 + (V - 2E)\phi_c^2 + (E^2 - EV + V^2)\phi_c + 2V^3 - 2EV^2 = 0 \\ 6 \text{ 环: } \phi_c^4 - 3E\phi_c^3 + (V^2 - 3E^2)\phi_c^2 - (E^3 + EV^2)\phi_c - 4V^4 + 2E^2V^2 = 0 \\ 7 \text{ 环: } \phi_c^4 - (V - 3E)\phi_c^3 + (3E^2 - 2EV)\phi_c^2 + (V^3 + VE^2 - E^3 - 2V^2E) \\ \quad \times \phi_c + 2(E^2 - V^2 - EV)V^2 = 0 \end{cases} \quad (4.2)$$

对于 ST-12 结构的 I 型原子集团来说, 利用图 2 以及 (4.1) 可得相应的 Dyson 方程

(2.3), 由于对称性, 应该是一个 14 阶的复系数的线性方程组, 经整理后可得:

$$\begin{cases}
 EG_{00} - 2VG_{10} - 2VG_{20} = 1 \\
 VG_{00} - EG_{10} + VG_{30} + VG_{50} + VG_{90} = 0 \\
 VG_{00} - EG_{20} + VG_{40} + VG_{60} + VG_{120} = 0 \\
 VG_{10} + (\phi_b - E)G_{30} + VG_{80} + VG_{120} = 0 \\
 VG_{20} + (\phi_b - E)G_{40} + VG_{80} + VG_{110} = 0 \\
 VG_{10} + (\phi_b - E)G_{50} + VG_{90} + VG_{100} = 0 \\
 VG_{20} + (\phi_b - E)G_{60} + VG_{70} + VG_{130} = 0 \\
 VG_{60} + (\phi_c - E)G_{70} + VG_{100} = 0 \\
 VG_{30} + (\phi_c - E)G_{80} + VG_{40} = 0 \\
 VG_{10} + (\phi_c - E)G_{90} + VG_{50} = 0 \\
 VG_{50} + (\phi_c - E)G_{100} + VG_{70} = 0 \\
 VG_{40} + (\phi_c - E)G_{110} + VG_{130} = 0 \\
 VG_{20} + (\phi_c - E)G_{120} + VG_{30} = 0 \\
 VG_{60} + (\phi_c - E)G_{130} + VG_{110} = 0
 \end{cases} \quad (4.3)$$

同样对于 ST-12 结构的 II 型原子集团可参看图 3 及式 (4.1) 可得相应的 Dyson 方程, 不过此时为一个 26 阶的复系数线性方程组, 经整理后可得:

$$\begin{cases}
 EG_{00} - VG_{10} + VG_{20} - VG_{40} - VG_{50} = 1 \\
 VG_{00} - EG_{10} + VG_{120} + VG_{140} - VG_{160} = 0 \\
 VG_{00} - EG_{20} + VG_{90} + VG_{100} + VG_{150} = 0 \\
 VG_{50} - EG_{30} + VG_{90} + VG_{130} + VG_{240} = 0 \\
 VG_{00} + (\phi_b - E)G_{40} + VG_{70} + VG_{80} = 0 \\
 VG_{00} + (\phi_b - E)G_{50} + VG_{30} + VG_{60} = 0 \\
 VG_{50} + (\phi_b - E)G_{60} + VG_{70} + VG_{160} = 0 \\
 VG_{40} + (\phi_b - E)G_{70} + VG_{60} + VG_{210} = 0 \\
 VG_{40} + (\phi_b - E)G_{80} + VG_{190} + VG_{200} = 0 \\
 VG_{20} + (\phi_b - E)G_{90} + VG_{30} + VG_{110} = 0 \\
 VG_{20} + (\phi_b - E)G_{100} + VG_{180} + VG_{220} = 0 \\
 VG_{90} + (\phi_b - E)G_{110} + VG_{130} + VG_{230} = 0 \\
 VG_{10} + (\phi_b - E)G_{120} + VG_{170} + VG_{230} = 0 \\
 VG_{110} + (\phi_b - E)G_{130} + VG_{150} + VG_{190} = 0 \\
 VG_{10} + (\phi_c - E)G_{140} + VG_{250} = 0 \\
 VG_{20} + (\phi_c - E)G_{150} + VG_{130} = 0 \\
 VG_{10} + (\phi_c - E)G_{160} + VG_{60} = 0 \\
 VG_{120} + (\phi_c - E)G_{170} + VG_{200} = 0 \\
 VG_{30} + (\phi_c - E)G_{180} + VG_{100} = 0 \\
 VG_{80} + (\phi_c - E)G_{190} + VG_{130} = 0
 \end{cases} \quad (4.4)$$

$$\begin{cases} VG_{80} + (\phi_c - E)G_{200} + VG_{170} = 0 \\ VG_{70} + (\phi_c - E)G_{210} + VG_{220} = 0 \\ VG_{100} + (\phi_c - E)G_{220} + VG_{210} = 0 \\ VG_{110} + (\phi_c - E)G_{230} + VG_{120} = 0 \\ VG_{30} + (\phi_c - E)G_{240} + VG_{250} = 0 \\ VG_{140} + (\phi_c - E)G_{250} + VG_{240} = 0 \end{cases}$$

这儿我们在单悬挂键上仍接 Bethe 格子, 而在双悬挂键上改接仙人掌格子. 现在的问题是如何选择仙人掌格子的有效势  $\phi_c$ . 因为 ST-12 与 BC-8 不同, 能够使同一原子的两条悬挂键闭合的最小键环数并不是一致的 (BC-8 结构一般都是 6 环, 因此仙人掌格子取环数等于 6 这应该说是合理的<sup>[4]</sup>), 比如对于 I 型原子集团来讲 7—11 号原子应为 5 环, 而 12、13 号原子为 7 环; 对于 II 型原子集团来讲, 14—18 号原子为 7 环, 19—25 号原子为 5 环. 我们以此来选择仙人掌格子, 为方便称为“混合”取法. 但为了强调长程中某种键环作用,  $\phi_c$  自然也可以一律接上某环的仙人掌格子. 上述的计算结果如图 5 所示. 当然, 如果考虑到真正的长程无序性, 还可以将不同的仙人掌格子随机地接在不同的具有双悬挂键的原子上, 但由于前二种计算的结果已表明, 边界势的改变对电子态密度的影响不大, 因此就没有必要再进行类似计算了.

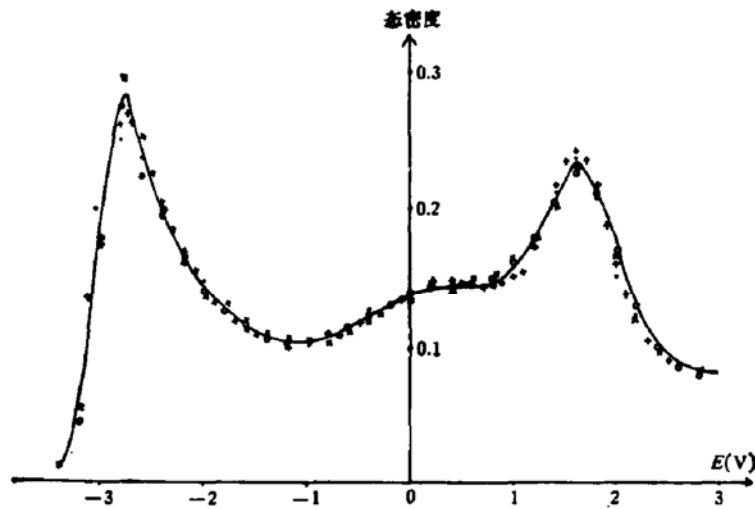


图 5 CBLM 法与 CCLM 法用于 ST-12 结构所得的单带态密度  
实线为 CBLM 法“+”、“●”、“×”、“○”表示  $\phi_c$  分别是“混合”  
的、“5 环”、“6 环”、“7 环”有效势的 CCLM 法

再进一步, 我们可用比较抽象一点的观点或者说用数学观点来看待 Bethe 格子与仙人掌格子的话, 那么我们就可以用仙人掌格子的有效之一半来代替 Bethe 格子的有效势, 即用  $1/2\phi_c$  来代替  $\phi_c$ , 这正象我们前面用  $\phi_c$  来代替  $2\phi_b$  一样. 当然, 真正的一半仙人掌格子是没有物理意义的, 但将它归结为有效势的观点来看还是可行的. 从这个观点出发, 我们便可作一个真正“纯”的 CCLM, 此时式(4.1)可变成:

$$H_{ik} = \begin{cases} V, & \text{当 } i, k \text{ 为最近邻时} \\ \frac{1}{2} \phi_c, & \text{当 } i = k \text{ 时} \\ \phi_c, & \\ 0, & \text{其它情形} \end{cases} \begin{cases} \text{一个悬挂键} \\ \text{二个悬挂键} \end{cases} \quad (4.5)$$

为便于比较,我们将“纯”的 CCLM 用于 BC-8 结构,借助于文献[4]中的方程(23)(只需将式中的  $\phi_b$  换成  $\frac{1}{2}\phi_c$ ),  $\phi_c$  分别一律取 5、6、7 环的仙人掌格子有效势,结果如图 6 所示。

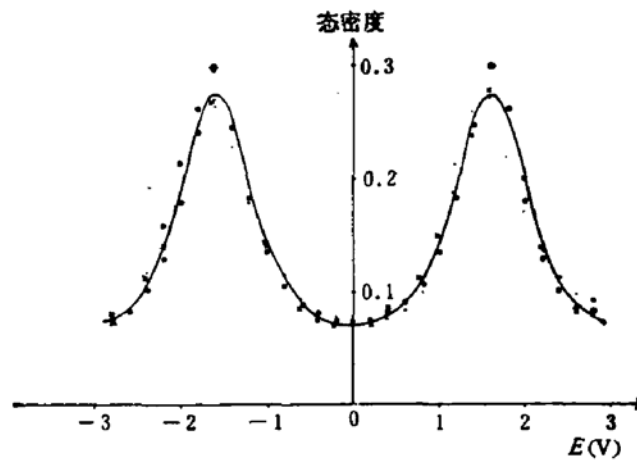


图 6 CBLM 法与 CCLM 法用于 BC-8 结构所得的单带态密度  
实线为 CBLM 法“●”、“○”、“×”分别表示“纯”5、6、7 环的 CCLM 法

这样不论是图 5 还是图 6 都说明这两个方法所得的电子态密度对于峰的位置基本上都无明显变动,只是大小略有变化而已。这就表明文献[4]中的“猜想”不成立。我们认为其根本原因是电子态密度主要取决于近邻的拓扑性质(即近程的键环作用);其二是所谓仙人掌格子与 Bethe 格子从几何形式上来看差别比较大,但从它们的有效势来看差别并不那么大(如图 7 所示),特别是 6、7、8 环的仙人掌格子有效势  $\phi_c$  之一半与 Bethe 格子有效势  $\phi_b$  无论是实部还是虚部相差较小。之所以要拿  $\phi_c$  与  $\frac{1}{2}\phi_b$  比较,是因为 CCLM 中我们用  $\phi_c$  代替了  $2\phi_b$ 。

到此为止,我们在计算单带态密度时,并没有涉及构成原子集团的具体元素。自然会得出这样的结论:不管什么元素,只要由它组成的原子集团具有某种结构,那么其单带态密度就确定了。至于双带态密度的情况就不同了,从(2.7)可见,它不仅与  $V$  有关,而且与  $V_1$  和  $V_2$  有关。此时就不能不再理会具体元素了,因不同的元素  $V$  与  $V_1$ 、 $V_2$  之间的比例是不同的。我们试用“混合”取法的 CCLM 用于 ST-12 结果与 CBLM 法加以比较,这儿我们用了 Ge 的数据:  $V_1 = -2.5\text{eV}$ ,  $V_2 = -6.75\text{eV}$ <sup>[10]</sup>, 结果如图 8 所示。当然由于单带态彼此相差不多,双带态密度彼此相差不多,双带态密度相差不多是意料之中的事。

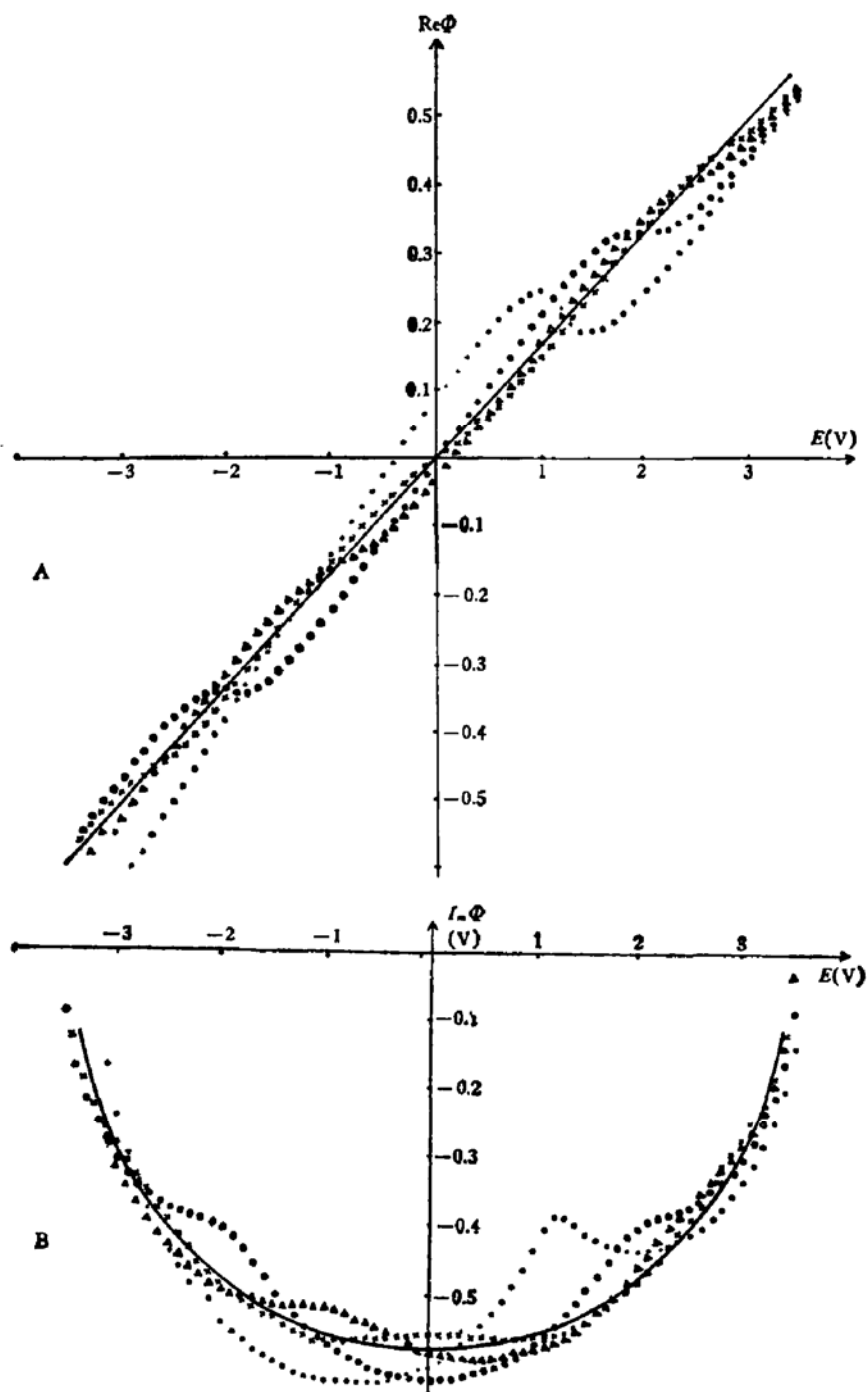


图7 Bethe 格子与1/2 仙人掌格子的有效势“●”、“○”、“△”、“×”分别表示4、5、6、7、8 环仙人掌格子有效势的一半,实线为 Bethe 格子有效势。  
(A) 实部 (B) 虚部

## 五、关于长程与近程的键环作用的讨论

前面的结果表明,长程的键环作用,即以仙人掌格子作为边界条件时,键环数的变化对电子态密度的影响是不大的,即使近程无序增加时也如此。这实质是,不论长程作用以什么样的形式出现: Bethe 格子或各种各样的仙人掌格子,其本质是某种有效势,边界格



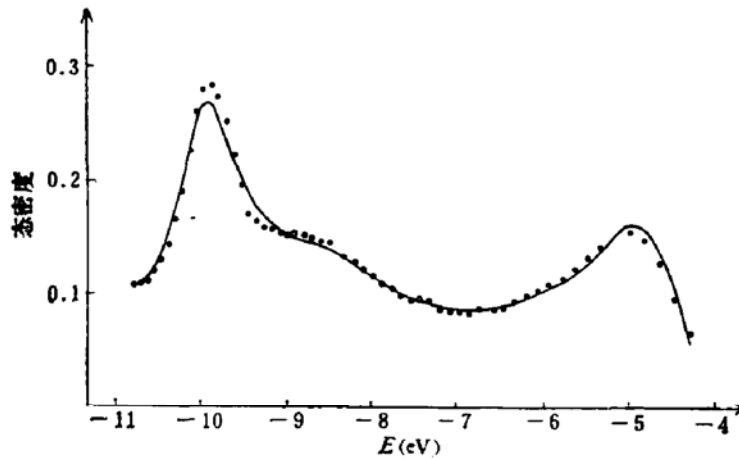


图 8 双带态密度之比较 (ST-12 结构)  
实线为 CBLM 法“○”表示  $A_c$  为“混合”的仙人掌格子有效势的 CCLM 法

子的变化导致有效势的变化,而这种变化对电子态密度的影响是不大的.在这个意义上,我们就可以不考虑比较复杂的仙人掌格子的有效势  $\phi_c$ ,而使用 Bethe 格子的有效势  $\phi_b$  就可以了.这样可使计算大大简化,因  $\phi_b$  是一个简单的代数表达式,而  $\phi_c$  则是变系数的高次方程的复根.

这也从反面论证了“近程键环作用是影响电子态密度的主要因素”这一结论.当近程的键环作用(拓扑性质)发生了变化,那么态密度就会起明显变化.不同的结构的原子集团,比如 BC-8 与 ST-12 两结构的拓扑性质相差甚多,两者的态密度也就相差甚多(可比较图 5 与图 6).但如果拓扑性质相差不多时,或者说近程的键环作用大致差不多时,那么态密度也就相差不多.我们在计算 ST-12 结构时发现,尽管 I、II 型原子的 Dyson 方程的阶数相差比较多,但由于两者的拓扑性质(即经过参考原子的各种键环数)相差不多,因此计算所得的态密度形状大致相同,峰的位置差别不到 0.2 个单位,比起 BC-8 结

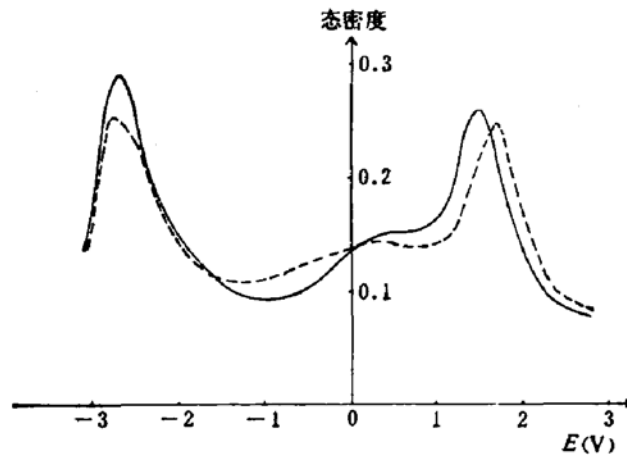


图 9 ST-12 的 I、II 型电子态密度之比较( $\phi_c$  用“混合”取法)  
实线为 I 型电子态密度 虚线则为 II 型电子态密度

构与 ST-12 结构之间的差别要小得多.图 9 就表示“混合”取法的 CCLM 用于 ST-12 结构的 I、II 型原子集团所得的态密度.从图 9 也可见,两者的差别虽不很大,但比起由于

边界势改变而引起的态密度变化却要大得多。从这也可说明近程的键环作用确是决定态密度的主要因素。

## 六、结 论

从上面我们可得到如下结论:

1. 键环对电子态密度的影响主要表现在近程作用上,而在长程作用上影响甚小。
2. 在电子态密度的计算中,由键环组成的仙人掌格子的边界条件可由比较简单的 Bethe 格子来代替,即 CBLM 是一个很好的近似方法。

清华大学孙永明等同志给我们真诚的帮助,并进行了有益的讨论。北京大学韩汝琦同志和华南师院孙雄曾同志曾审阅过本工作的初稿。黄炳忠、彭少麒同志提出过有用的意见。美国麻省理工学院的 Joannopoulos 教授就本问题与作者进行通信讨论。在此我们均表示深切的谢意。

## 参 考 文 献

- [1] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, *Solid State Physics*, **31**, 71 (1976).
- [2] J. D. Joannopoulos and F. Yndurian, *Phys. Rev.*, **B10**, 5164 (1974).
- [3] F. Yndurian and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev.*, **B11**, 2957 (1975).
- [4] 孙永明、王喜坤、朱加林、熊家炯,清华大学科学报告, QH80020 (No. 69) (1980).
- [5] K. Husumi, *J. Chem. Phys.*, **18**, 682 (1950).
- [6] C. Domb, *Advan. Phys.*, **9**, 145 (1960).
- [7] J. S. Kasper and S. M. Richards, *Acta. Cryst.*, **17**, 752 (1964).
- [8] F. P. Bundy and J. S. Kasper, *Science*, **139**, 340 (1963).
- [9] M. Thorpe and D. Weaire, *Phys. Rev.*, **B4**, 3518 (1971).
- [10] D. Weaire and M. F. Thorpe, *J. Non-Cryst.*, **8-10**, 128 (1972).

## Influence of Bond Rings on Electronic Densities of State in Tetrahedral Bonded Semiconductors

Xu Jiajin and Mo Dang

(Department of Physics, Zhongshan University)

### Abstract

The electronic densities of state (DOS) of ST-12 structure polymorphs are calculated using "Cluster-Cactus Lattice" model (CCLM) and compared with the result of "Cluster-Bethe Lattice" model (CBLM). The results calculated show that the influence of long-range bond rings on DOS is so weak that on calculation of DOS, reasonable results can be obtained by simpler CBLM without detailed consideration of the long-range rings.