

化学键对閃鋅矿型晶体能带结构的影响*

陈式刚 張綺香 刘德森

提 要

本文在 Slater 与 Koster 的简化原子轨道线性组合方法的基础上, 引入了化学键的参量, 将布里渊区的某些特殊点的能级表示为这些参量的函数, 讨论了禁带宽度与导带最小点之位置随化学组成的变化而变化的情况, 得到的结果与已有事实定性符合。

一、引 言

能带论着重于从晶体的对称性质方面研究固体的电子结构, 它采用对称分析的方法, 得出有关能带结构一般性质的有意义的结果, 而对于材料组元具体性质的处理, 是通过复杂的数值计算反映出来的, 这使得我们很难用它来分析能带结构随化学组元的变化而变化的规律, 现在, 随着对各种具体材料能带结构的深入理解, 使人们可能从影响能带结构的各种因素中找出主要因素, 并进一步在理论上讨论能带结构随化学组成变化的规律, 在实验数据最丰富和理论工作较成熟的 IV 族与 III—V 族半导体中, 进行这一工作的时机业已成熟, Brooks^[1]在第三次国际半导体会议上指出: 在 III—V 族化合物半导体中, 系统地研究其导带极小值的位置随化学组成和压力的变化规律将是一个丰富的领域, 从这些情况看来, 能带论的发展趋势是在对具体材料的能带结构进一步深入理解的基础上, 找出能带结构随化学组成而变化的规律。

另一方面, 很早就有人试图用化学键的观点描述半导体的电磁性质, 和预见半导体新材料, 在参考文献[2]中, Mooser 与 Pearson 简述了这种试图的历史情况, 这方面一些成功的工作有 Mooser 与 Pearson^[3,4]提出的半导体化学键的判据, 和从一系列半导体材料的禁带宽度与迁移率的数据中总结出的一些经验规律, 在理论方面, Seraphin^[5] 和 Welker^[6]提出一些简单模型, 以说明半导体禁带宽度和迁移率随负电性差与键强的变化趋势, Herman^[7]对 Welker 的讨论提出了不同的意见, 他认为半导体的禁带宽度、迁移率、有效质量等特征参量应由细致的能带结构决定, 只有在能带结构相似的材料中, 才能用化学键的参量描述其变化规律, Herman 的意见是有一定实验根据的, 但是我们认为这种看法是由 Welker 等没有用化学键概念对能带结构进行较全面的分析而引起的, 化学键概念的模糊与化学键理论的困难使这样的分析难于进行。

基于以上两方面的理论情况与发展趋势, 我们认为应首先着手于把化学键的概念和能带论结合起来, 找出影响能带变化的主要因素, 并以此作为进一步研究固体电子性质和化学结构之间关系的开端。

* 1961 年 10 月 9 日收到。

遵循此基本思想,我們采取如下方法:在能带理論的基础上,通过化学鍵模型引入化学鍵参量,得出导带底随化学鍵参量变化的关系,从而說明能带結構随化学結構变化的情况。結果表明把化学鍵与能带理論結合起来,可能系統性地研究固体的电子結構。

以下分三部分进行討論:第二节中討論能带結構的对称分析与微扰法;第三节中通过引入化学鍵模型,建立晶体势場,并用化学鍵参量分析矩陣元;第四节討論能带結構随鍵強与負电性的变化情况。在整个过程中采用了許多近似,最后結果只准确到鍵能的一次項与負电性差的平方項。因此它可以定性說明 IV 族与 III—V 族能带結構随这些参数的变化情况,对負电性差較大的半导体則不适合。

二、能带結構的对称分析与微扰方法

IV 族元素半导体具有金鋼石型結構,每一原子与其最近邻四个相同原子成鍵。III—V 族化合物半导体为閃鋅矿型結構,与金鋼石型不同处在于由二种原子組成,每一原子与其最近邻四个不同原子成鍵,失去了对两个最近邻原子連綫中点的反演对称性。

Slater 与 Koster^[8] 曾用簡化的原子軌道綫性組合方法詳細地討論了金鋼石型能带結構,对閃鋅矿型結構也进行了定性的討論。本文的計算將在这个工作的基础上进行。

設在原子軌道綫性組合方法中閃鋅矿型結構之久期方程可以写成如下形式:

$$\begin{vmatrix} H^{AA} - E & H^{AB} \\ H^{BA} & H^{BB} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (2.1)$$

A 与 B 表二种不同的原子。每一个 H^{ij} ($i, j = A, B$) 表示 4×4 矩陣,它是由 i, j 原子間 S, P_x, P_y, P_z 四个原子軌道相应的矩陣元構成的,將它們表示为 $H_{ss}^{ij}, H_{sx}^{ij}, \dots$ 等等。依据文献[8]中表 5,考虑到上述閃鋅矿結構与金鋼石結構之不同处,可以写出这些矩陣元。为了使本文完整起見,在下面列出这些矩陣元:

$$\left. \begin{aligned} H_{ss}^{AA} &= E_{ss}^A(000) + 4E_{ss}^A(110)(\cos \xi \cos \eta + \cos \eta \cos \zeta + \cos \zeta \cos \xi), \\ H_{xx}^{AA} &= E_{xx}^A(000) + 4E_{xx}^A(110)(\cos \xi \cos \eta + \cos \xi \cos \zeta) + \\ &\quad + 4E_{xx}^A(011) \cos \eta \cos \zeta, \\ H_{xx}^{AA} &= -4E_{xx}^A(011) \sin \xi \sin \eta + 4iE_{xx}^A(110)(\sin \xi \cos \eta + \sin \xi \cos \zeta), \\ H_{xy}^{AA} &= -4E_{xy}^A(110) \sin \xi \sin \eta - 4iE_{xy}^A(011)(\sin \xi \cos \zeta - \sin \eta \cos \zeta), \\ H_{ss}^{AB} &= H_{ss}^{BA*} = 4E_{ss} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) \left(\cos \frac{1}{2} \xi \cos \frac{1}{2} \eta \cos \frac{1}{2} \zeta - \right. \\ &\quad \left. - i \sin \frac{1}{2} \xi \sin \frac{1}{2} \eta \sin \frac{1}{2} \zeta \right), \\ H_{xx}^{AB} &= H_{xx}^{BA*} = 4E_{xx} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) \left(\cos \frac{1}{2} \xi \cos \frac{1}{2} \eta \cos \frac{1}{2} \zeta - \right. \\ &\quad \left. - i \sin \frac{1}{2} \xi \sin \frac{1}{2} \eta \sin \frac{1}{2} \zeta \right), \\ H_{xx}^{AB} &= -H_{xx}^{BA*} = 4E_{xx} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) \left(i \sin \frac{1}{2} \xi \cos \frac{1}{2} \eta \cos \frac{1}{2} \zeta - \right. \\ &\quad \left. - \cos \frac{1}{2} \xi \sin \frac{1}{2} \eta \sin \frac{1}{2} \zeta \right), \end{aligned} \right\} (2.2)$$

$$H_{xy}^{AB} = H_{xy}^{BA*} = 4E_{xy} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) \left(i \cos \frac{1}{2} \xi \cos \frac{1}{2} \eta \sin \frac{1}{2} \zeta - \right. \\ \left. - \sin \frac{1}{2} \xi \sin \frac{1}{2} \eta \cos \frac{1}{2} \zeta \right),$$

这里 $E_{xx}^A(\tau) = \langle \phi_i^A(\gamma + \tau) | H | \phi_i^A(\gamma) \rangle$, ϕ_i^A 与 ϕ_x^B 分别表 $\gamma + \tau$ 与 γ 处 A 原子之最外层 s 与 p_x 原子波函数, $\xi\eta\zeta$ 表示:

$$\xi = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{k}, \quad \eta = \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{k}, \quad \zeta = \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{k},$$

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为沿三坐标方向之基矢. 对于表中尚未列出之矩阵元, 可以根据指标的对称性得到. 为了方便起见, 以后将设

$$\tau_1 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \tau_2 = (1, 1, 0), \quad \tau_3 = (0, 1, 1).$$

在一般情况下不能得到(2.1)之解析解, 但在布里渊区中对称性较强的点与线上, 可以将久期方程按波矢群与晶体点群之交的子群之不可约表示加以分解, 从而变为低次的方程. 由已知的能带结构知识知道, 我们感兴趣的材料之导带底与价带顶均位于 Γ 点、 L 点或 Δ 线上(本文中有关对称点与群表示的符号都采用文献[18]的符号). 因此下面只限于讨论 Γ 点、 Δ 线与 L 点的方程(2.1)之解.

Γ 点的波矢群与晶格点群等同, 都属于 T_d 群. 在 T_d 群的不可约表示中, S 态属于 Γ_1 表示, P_x, P_y, P_z 属于 Γ_{25} 表示, 为一三重态. 在 Γ 点, (2.1) 自动地分解为四个二阶方程, 其中三个是相同的. 这些方程的解是(下面将用其与金钢石结构中相应能级所属的不可约表示的符号来表示该能级):

$$\left. \begin{array}{l} \Gamma_2 \\ \Gamma_1 \end{array} \right\} = \frac{1}{2} [E_{ss}^A(0) + E_{ss}^B(0)] + 6[E_{ss}^A(\tau_2) + E_{ss}^B(\tau_2)] \pm \\ \left\{ \left[\frac{1}{2} (E_{ss}^A(0) - E_{ss}^B(0)) + 3(E_{ss}^A(\tau_2) - E_{ss}^B(\tau_2)) \right]^2 + 16E_{ss}^2(\tau_1) \right\}^{1/2},$$

$$\left. \begin{array}{l} \Gamma_{15} \\ \Gamma_{25} \end{array} \right\} = \frac{1}{2} [E_{xx}^A(0) + E_{xx}^B(0)] + 4[E_{xx}^A(\tau_2) + E_{xx}^B(\tau_2)] + 2[E_{xx}^A(\tau_3) + E_{xx}^B(\tau_3)] \pm \\ \pm \left\{ \left[\frac{1}{4} (E_{xx}^A(0) - E_{xx}^B(0)) + 2(E_{xx}^A(\tau_2) - E_{xx}^B(\tau_2)) + E_{xx}^A(\tau_3) - E_{xx}^B(\tau_3) \right]^2 + \right. \\ \left. + 16E_{xx}^2(\tau_1) \right\}^{1/2}, \quad (2.3)$$

Δ 线之波矢群为 C_{2v} 群, 它是 T_d 之子群. 在 C_{2v} 的不可约表示中 S 与 P_x 属于 Δ_1 表示, $\frac{1}{\sqrt{2}} (P_y + P_z)$ 属于 Δ_3 表示, $\frac{1}{\sqrt{2}} (P_y - P_z)$ 属于 Δ_4 表示. 通过将 S, P_x, P_y, P_z 变为 $S, P_x, \frac{1}{\sqrt{2}} (P_y + P_z), \frac{1}{\sqrt{2}} (P_y - P_z)$ 之变换, 可以将(2.1)之八阶方程分解为一个四阶的与二个二阶的方程, 四阶方程属于 Δ_1 表示, 其表达式如下:

$$\begin{vmatrix}
 E_{jj}^A(0) + 4E_{jj}^A(\tau_3) & 8E_{jj}^A(\tau_2)\sin\xi & 4E_{jj}^A(\tau_1)\cos\frac{1}{2}\xi & 4E_{jj}^A(\tau_1)\sin\frac{1}{2}\xi \\
 + 8E_{jj}^A(\tau_2)\cos\xi - E & & & \\
 8E_{xx}^A(\tau_2)\sin\xi & E_{xx}^A(0) + 4E_{xx}^A(\tau_3) & 4E_{xx}^A(\tau_1)\sin\frac{1}{2}\xi & 4E_{xx}^A(\tau_1)\cos\frac{1}{2}\xi \\
 & + 8E_{xx}^A(\tau_2)\cos\xi - E & & \\
 4E_{jj}^B(\tau_1)\cos\frac{1}{2}\xi & 4E_{jj}^B(\tau_1)\sin\frac{1}{2}\xi & E_{jj}^B(0) + 4E_{jj}^B(\tau_3) & 8E_{jj}^B(\tau_2)\sin\xi \\
 & & + 8E_{jj}^B(\tau_2)\cos\xi - E & \\
 4E_{xx}^B(\tau_1)\sin\frac{1}{2}\xi & 4E_{xx}^B(\tau_1)\cos\frac{1}{2}\xi & 8E_{xx}^B(\tau_2)\sin\xi & E_{xx}^B(0) + 4E_{xx}^B(\tau_3) \\
 & & & + 8E_{xx}^B(\tau_2)\cos\xi - E
 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.4)$$

所需的导带极小值属于这方程四个解中的一个,位于导带的二个解中较小的一个。下面将用对金鋼石型结构的哈密頓量偏离为微扰的方法来求这个解。

L 点的波矢羣是 C_{3v} 羣。在 C_{3v} 的不可約表示中 S 与 $(P_x + P_y + P_z)/\sqrt{3}$ 属于 L_1 表示, $(P_x + \omega P_y + \omega^2 P_z)/\sqrt{3}$ 及 $(P_x + \omega^2 P_y + \omega P_z)/\sqrt{3}$ 属于 L_3 表示 (这里 $\omega = e^{i2\pi/3}$)。通过将 S, P_x, P_y, P_z 变为 $S, (P_x + P_y + P_z)/\sqrt{3}, (P_x + \omega P_y + \omega^2 P_z)/\sqrt{3}$ 和 $(P_x + \omega^2 P_y + \omega P_z)/\sqrt{3}$ 之变换可将八阶方程分解为二个四阶方程,其中属于 L_1 表示的四阶方程如下:

$$\begin{vmatrix}
 E_{jj}^A(0) - E & 4E_{jj}^A(\tau_3) & \sqrt{2}E_{jj}^A(\tau_1)(1+i) & -\sqrt{6}E_{jj}^A(\tau_1)(1+i) \\
 4E_{jj}^A(\tau_3) & E_{xx}^A(0) - E & \sqrt{6}E_{xx}^A(\tau_1)(1+i) & -\sqrt{2}E_{xx}^A(\tau_1)(1+i) \\
 & & & + 2\sqrt{2}E_{xy}^A(\tau_1) \\
 \sqrt{2}E_{jj}^B(\tau_1)(1-i) & \sqrt{6}E_{jj}^B(\tau_1)(1-i) & E_{jj}^B(0) - E & 4E_{jj}^B(\tau_3) \\
 -\sqrt{6}E_{xx}^B(\tau_3)(1-i) & -\sqrt{2}E_{xx}^B(\tau_1)(1-i) & 4E_{xx}^B(\tau_3) & E_{xx}^B(0) - E \\
 & + 2\sqrt{2}E_{xy}^B(\tau_1) & &
 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.5)$$

与(2.4)同样,(2.5)包含一个导带极小值之解,我們將用微扰法来求这个解。

在金鋼石型结构中比之閃鋅矿结构中多了一个交换近邻原子而哈密頓量保持不变的性质,它在 Δ 綫与 L 点上之波矢羣包含这个对称元素。因此在金鋼石结构中(2.4)与(2.5)都分解为二个二阶的方程。为了能得到(2.4)与(2.5)的解析解,我們將哈密頓量偏离金鋼石对称部分作为微扰来处理。这是处理 III—V 族化合物半导体时常用的方法^[9],它在負电性差較小的半导体中是适用的。若哈密頓量具有(2.1)的形式,定义反演算符 I :

$$IHI^{-1} = \begin{vmatrix} H^{BB} & H^{BA} \\ H^{AB} & H^{AA} \end{vmatrix}, \quad \text{其中 } H = \begin{vmatrix} H^{AA} & H^{AB} \\ H^{BA} & H^{BB} \end{vmatrix},$$

将哈密頓量分为对称的与反对称的二部分:

$$H = H_s + H_A, \quad (2.6)$$

$$\text{这里 } H_s = \frac{1}{2}(H + IHI^{-1}) \quad H_A = \frac{1}{2}(H - IHI^{-1})$$

H_i 之本征态属于 I 之二个不同的不可约表示, 将其表为 $|\Psi_i\rangle, |\Psi_A\rangle$, 则 $I|\Psi_i\rangle = |\Psi_i\rangle$, $I|\Psi_A\rangle = -|\Psi_A\rangle$. 所以 H_A 之一级微扰是零, 下面将只考虑到二级微扰.

哈密顿算符的 (2.6) 之分法是与不同的化学键参量联系在一起. 当在 H 中引入化学键参量, 考虑到它们的最低次近似时, 可以看到 H_i 只与键强有关, 而 H_A 只与负电性差有关. 因此 H_A 的二级微扰相当于近似到负电性差平方项.

三、以化学键参量表示矩阵元

在 LCAO 方法中, 组成材料之原子结构与化学键参量是通过 E_{ii} 等矩阵元中原子波函数以及晶体势场与能带结构联系起来的. 为了讨论这种联系, 我们首先以化学键参量来表示晶体势场. 考虑晶体是由化学键连接原子周期排列构成的. 在讨论这些键之结构时, 忽略键之间的相互作用, 只分析孤立的化学键. 采用原子轨道线性组合方法, A 与 B 原子之键轨道可以写成

$$\Psi_{AB} = C_A\Phi_A + C_B\Phi_B, \quad (3.1)$$

Φ_A 与 Φ_B 为 A, B 原子正交化了的 Sp^3 杂化轨道. 组合系数 C_A, C_B 在低次近似下可以表示为

$$\left. \begin{aligned} C_A^2 &= \frac{1}{2} (1 + a\Delta\chi/\sqrt{H_{AB}}), \\ C_B^2 &= \frac{1}{2} (1 - a\Delta\chi/\sqrt{H_{AB}}), \end{aligned} \right\} \quad (3.2)$$

$\Delta\chi$ 为 A, B 原子之负电性差, H_{AB} 为所考虑的双原子分子系统哈密顿量在 ϕ_A 与 ϕ_B 之间的矩阵元, a 为一比例常数, 它随所取之 $\Delta\chi$ 的标度而定. C_A^2, C_B^2 反映电子之在 A, B 原子上分布的比率. 如上假设, 忽略交换作用时, 晶体哈密顿量表示为

$$H = \frac{1}{2m} \nabla^2 + \sum_i V_i + \sum_j \int \frac{1}{r} |\Psi_{ABj}|^2 d\tau, \quad (3.3)$$

V_i 为第 i 原子之核心势场, \sum_i 表对所有原子求和, \sum_j 表对所有化学键求和.

将矩阵元分为对角的与非对角的二类, 根据其特点将分别采用化学上常用的参量—负电性和键强(即键能)来描述它们.

首先分析对角矩阵元, 由于在最近邻近近似下, 对角元只与同一的原子状态有关, 我们将用负电性来描述. 根据 Mulliken 的定义^[10], 它是原子的电离势与亲和势之平均. 引用这个定义, 并设自由原子的最外层电子处于 S, P_x, P_y, P_z 之平均组态势场中, 则在对其振积分采用 Mulliken 近似下^[11]容易证明:

$$\left. \begin{aligned} E_{ss}^A(0) &= \chi^A - \frac{1}{2} \langle \phi_x^A \phi_x^A | \phi_x^A \phi_x^A \rangle - (E_p^A - E_s^A) + \left(2C_A^2 - \frac{3}{4} \right) \times \\ &\quad \times [\langle \phi_s^A \phi_s^A | \phi_s^A \phi_s^A \rangle + 3 \langle \phi_s^A \phi_s^A | \phi_x^A \phi_x^A \rangle] + V_i^A + \langle \phi_s^A | V_c | \phi_s^A \rangle, \\ E_{xx}^A(0) &= \chi^A - \frac{1}{2} \langle \phi_x^A \phi_x^A | \phi_x^A \phi_x^A \rangle + \\ &\quad + \left(2C_A^2 - \frac{3}{4} \right) [\langle \phi_x^A \phi_x^A | \phi_s^A \phi_s^A \rangle + 3 \langle \phi_x^A \phi_x^A | \phi_x^A \phi_x^A \rangle] + \\ &\quad + V_i^A + \langle \phi_x^A | V_c | \phi_x^A \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

这里 $(E_p^A - E_s^A)$ 表示 A 原子最外层之 P 轨道与 S 轨道的能量之差, $\langle \phi_x^A \phi_x^A | \phi_x^A \phi_x^A \rangle$ 等表示库伦积分, V_c 为共价晶体的势场 (即有效电荷 $z^* = 0$ 时之晶体势场), V_l^A 为 A 原子之有效电荷在除 A 原子之外所有其他原子的有效电荷之静电场中的势能. 由于负电性的概念对于原子是孤立时或在晶体中, 都可近似地同样使用, 因此可以将 $\langle \phi_x^A | V_c | \phi_x^A \rangle$ 项与 χ^A 加在一起作为负电性来使用, 以后将忽略 $\langle \phi_x^A | V_c | \phi_x^A \rangle$ 等项. V_l^A 按其定义可写成如下形式:

$$V_l^A = z_A^* f(z_A^*, z_B^*),$$

$f(z_A^*, z_B^*)$ 是 A 与 B 原子有效电荷 z_A^* , z_B^* 之一次齐次式. $z_A^* = -z_B^*$, 所以易见

$$V_l^B = z_B^* f(z_B^*, z_A^*) = V_l^A \equiv V_l,$$

V_l 项在哈密顿量中只起常数的作用, 对能带结构没有影响. (3.4) 中其他的量只与一个原子的参量有关了, 若只考虑到负电性的一次项:

$$\langle \phi_x^A \phi_x^A | \phi_x^A \phi_x^A \rangle \sim \chi^A + C, \quad (3.5)$$

并取 $C_A^2 = C_B^2 = \frac{1}{2}$, 则(3.4)可以写为

$$\begin{aligned} E_{ss}^A(0) &= b\chi^A - (E_p^A - E_s^A) + \text{常数}, \\ E_{xx}^A(0) &= b\chi^A + \text{常数}, \end{aligned} \quad (3.6)$$

其中 b 为一比例常数, $b > 0$ 其数值对我们的讨论意义不大. 下节将只在(3.6)近似下讨论能带结构的变化.

其次分析非对角矩阵元. 在最近邻近似下非对角元只包含 $E(\tau_1)$ 等矩阵元, 它反映最接近的两个原子相互作用的强弱, 我们将采用键强来描述. 根据键强的定义:

$$D_{AB} = -\sqrt{4H_{AB}^2 + (H_{AA} - H_{BB})^2} - \langle \Psi_{\text{键}} \Psi_{\text{键}} | \Psi_{\text{键}} \Psi_{\text{键}} \rangle + Z_A Z_B / d, \quad (3.7)$$

这里 $H_{AB} = \langle \phi_A | H | \phi_B \rangle$; Z_A , Z_B 表原子 A , B 核心的有效电荷; d 为 A , B 原子核之距离. 考虑到负电性差的二次项, 并利用(3.1)之键波函数, 由(3.7)可以解出 H_{AB} :

$$\begin{aligned} -H_{AB} &= \frac{1}{2} D_{AB}^C + \frac{1}{8} [\langle \phi_A \phi_A | \phi_A \phi_A \rangle + 2\langle \phi_A \phi_A | \phi_B \phi_B \rangle + \\ &\quad + \langle \phi_B \phi_B | \phi_B \phi_B \rangle] - Z_A Z_B / 2d + \\ &\quad + \frac{\sqrt{2}}{4} [\langle \phi_A \phi_A | \phi_A \phi_A \rangle - \langle \phi_B \phi_B | \phi_B \phi_B \rangle] \frac{a\Delta\chi}{\sqrt{1}D_{AB}^C}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

其中 D_{AB}^C 表共价键键能:

$$D_{AB}^C = D_{AB} - \Delta\chi^2,$$

在(3.8)中, 键能 D_{AB}^C 随键长的变化, 要比其它的项大得多^[12], 在最低次近似下, 我们将设:

$$-H_{AB} = \frac{1}{2} D_{AB}^C + \text{常数}, \quad (3.9)$$

现在, 需要将 $E_{ss}(\tau_1)$ 等矩阵元与 H_{AB} 联系起来.

为了简化计算, 我们根据化学键的图像作如下假设: 所有最近邻的非对角矩阵元都与 H_{AB} 成正比, 其比例系数对于闪锌矿型材料接近于一普遍常数. 这个假设是当各闪锌矿型材料的晶体势场以及原子波函数相对于晶格常数保持相似性时是正确的. 根据此假设, 利用杂化轨道与原子轨道之间的变换关系及 Slater 与 Koster^[8] 关于金钢石型矩阵元的

数据, 我们可以定出这些比例常数:

$$\left. \begin{aligned} E_{ss}(\tau_1) &= -0.23H_{AB}, \\ E_{xx}(\tau_1) &= 0.04H_{AB}, \\ E_{sx}(\tau_1) &= -E_{xs}(\tau_1) = 0.09H_{AB}, \\ E_{xy}(\tau_1) &= 0.19H_{AB}. \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

在讨论能带结构时, 将利用本节的(3.6)、(3.9)、(3.10)式。其中(3.10)式是我们能够得到一些与实际情况可以比较的结果之主要依据, 但是在这里却还不能用化学键的理论加以仔细讨论并给出这些比例常数的估计。这是现在这个工作的主要缺点。从另一方面讲, 现有的理论基础还不能使我们简单地做到这一点, 因此只能在这工作中采用(3.10)式。它是在进一步的工作中有待解决的问题。

四、化学键对能带结构的影响

利用第二节得到的能级之解(2.3)及所描述的微扰方法, 结合第三节对矩阵元的分析, 现在可以来讨论能带随化学键参量的变化情况了。为了能得到一些简单而比较可靠的结果, 对 H_s 部分的解将只取 D_{AB}^c 的一级项, 对 H_A 之微扰将取到 $b^2\Delta\chi^2/D_{AB}^c$ 项。在这种近似下可以将我们的结果与 Herman^[9] 的和 Callaway^[13] 的进行比较。

首先考虑价带顶的情况。根据对闪锌矿型能带结构的已有知识, 知道它们的价带顶都位于 Γ_{25} 。个别的材料, 如 InSb 可能稍有偏离, 但是这种偏离在我们的近似下可以忽略。对(2.1)进行讨论也可以看出 Γ_{25} 始终是一个极大点, 由以下写出的关于能级变化的表示式知道, 在化学键参数的变化范围内, Γ_{25} 不大可能与其他带发生重迭。所以 Γ_{25} 是一个相对稳定的价带顶点, 以下将以它作为能量的零点。在第二, 三节之近似下, Γ_{25} 能级可以表示为

$$\Gamma_{25} = E_p - 0.08D_{AB}^c - 0.77 \frac{b^2\Delta\chi^2}{D_{AB}^c} + C_{\Gamma_{25}}, \quad (4.1)$$

$C_{\Gamma_{25}}$ 为一常数, 当我们不需要知道能级的确定位置, 而只讨论其变化率时它是不重要的。

其次考虑导带底的情况。根据已有的能带结构的知识, 知道 Γ_{15} , Γ'_2 , L_1 或 Δ_1 可能是导带底。根据(2.1)也可知它们都是极值的所在之处。因此我们只限于计算这些点与线的能级。对于 Γ_{15} , Γ'_2 , L_1 能级相对于价带顶(4.1)的能量表示式为

$$\begin{aligned} \Gamma_{15} &= 0.15D_{AB}^c + 1.50 \frac{b^2\Delta\chi^2}{D_{AB}^c} + C_{\Gamma_{15}}, \\ \Gamma'_2 &= 0.55D_{AB}^c + 0.90 \frac{b^2\Delta\chi^2}{D_{AB}^c} - (E_p - E_s) + C_{\Gamma'_2}, \\ L_1 &= \left[0.45 \frac{(E_p - E_s)_c}{E_p - E_s} - 0.25 \right] D_{AB}^c + 1.50 \frac{b^2\Delta\chi^2}{D_{AB}^c} + C_{L_1}, \end{aligned} \quad (4.2)$$

其中 $(E_p - E_s)_c$ 表碳原子的 p 与 s 能级之能量差。 $(E_p - E_s)_c$ 比 Si, Ge, Sn 的 $(E_p - E_s)$ 之值都大, 所以有 $\left[0.45 \frac{(E_p - E_s)_c}{E_p - E_s} - 0.25 \right] \geq 0.20$ 。

在计算 L_1 时, 我们还考虑了次近邻的影响, 但是不考虑次近邻矩阵元的变化。因此对这些矩阵元就直接利用了 Slater 与 Koster 对金钢石所用的数值。计算表明, 若不考虑

次近邻的影响,则得到的 L_1 的变化情况与现有结果矛盾,这说明对 $\mathbf{K} \approx 0$ 的点,次近邻的影响很重要。虽然这些矩阵元的数值较小,但在能量表示式中,它们的系数往往是最近邻的 10—100 倍。

对于 Δ_1 ,可能 LCAO 方法是一种很差的方法,即使考虑到次近邻的影响,并使表示式中所包含的参数取所有可能的数值时,在 Δ_1 线之中部没有出现极小值,这是与实验矛盾的。它是在本文的数学形式中不能解决的问题,所以对 Δ_1 将不进行讨论。

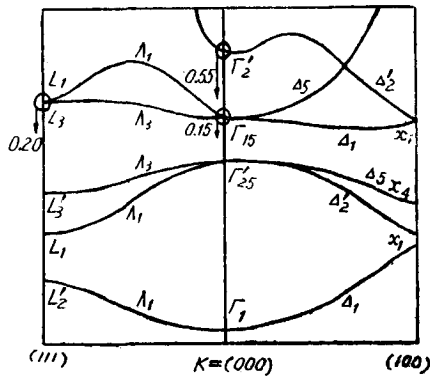


图 1 金钢石的能带与 $\Gamma_{15}\Gamma_2L_1$ 之变化速率示意图

现在讨论 (4.1) 与 (4.2) 给出的能带结构随 D_{AB}^C 与 $\Delta\chi^2$ 变化的情况。假设 $\Delta\chi = 0$, 这相当于第四族的情况,由 (4.2) 可知 $\Gamma_{15}, \Gamma_2, L_1$ 分别以 0.15, 0.55, 0.20 的系数随 D_{AB}^C 成正比地变化。对元素半导体 C, Si, Ge, Sn 系列,随着主量子数增加,键强递减,其能带结构变化如下:

i) 禁带宽度随键强的减小而减小。这个定性的结论是与 Seraphin^[5] 以及 Goodman^[12] 等的结果一致的。但是从本文结果可以看出,在禁带宽度与键强之间不存在一个简单的关系。只有在导带底与价带顶都位于同样位置的半导体中,才能说禁带宽度与键强成正比地变化。因此 Goodman 等的经验规律只叙述了禁带宽度的定性变化,他的解析关系除此之外不再包含更多的物理内容。

ii) 导带底在布里渊区中的位置及相应的波函数之对称性质随键强的变化而变化。以金钢石的能带为始点来进行讨论。在金钢石中,依据 Phillips^[14] 的计算, $\Gamma_{15}, \Gamma_2, L_1$ 中 Γ_{15} 的位置最低, L_1 次之, Γ_2 最高。据 (4.2), 从金钢石能带出发 $\Gamma_{15}, \Gamma_2, L_1$ 将分别以 0.15, 0.55, 0.20 的速率随键强减少而下降。因此定性地讲, L_1 将会超过 Γ_{15} 而位于最低,最后 Γ_2 将超过 L_1 与 Γ_{15} 成为导带底。实际上从已知的能带结构中可以看到,在 Ge 中导带底位于 L_1 , 在 Sn 中位于 Γ_2 。这些结果是熟知的,但是以前没有理论能简单地说明这个问题。

在讨论负电性差对能带结构的影响时,假设 $D_{AB}^C = \text{常数}$, 这相当属于等电子系列的化合物半导体。下面以 Ge 的等电子系列为例来进行讨论,它们是 Ge, InP, GaAs, AlSb。根据 (4.2) 式,随着负电性差的增加,能带变化如下:

i) 禁带宽度随负电性差的增加而增加。这个定性结果是与 Herman^[9] 与 Welker^[6] 等的结果一致的,但是由于导带底的位置要随负电性之差的变化而变化,所以宽带宽度不简单地正比于负电性之差的平方。因为负电性没有准确的意义与数值,任何定量的比较都是没有意义的。例如,按 InP, GaAs, AlSb 的次序,其禁带宽度是增大的, Welker 的相应于负电性差的量 $|\epsilon|$ 的变化趋向与这个次序一致,而在 Dandel^[15] 书上给出的 InP 与 GaAs 的负电性差是一样的。

ii) 导带底在布里渊区中的位置及相应的波函数的对称性随负电性之差的变化而变化。据 (4.2) 式,随 $\Delta\chi^2$ 的增加 Γ_{15}, Γ_2 与 L_1 , 分别以 1.50, 0.90, 1.50 的速率上升。在 Ge

中 L_1 位于最低点, Γ'_2 次之, Γ_{25} 最高, 可见随 $\Delta\chi^2$ 的增加 L_1 可能高于 Γ'_2 而 Γ'_2 成为导带底。实验表明在 InP^[16] 与 GaAs^[16,17] 中导带底确实位于(000)。对于 AlSb 还没有肯定的实验结果, 从本文的理论看来, 它的导带底只可能位于 Γ'_2 与 Δ_1 。Callaway^[13] 曾用 Herman^[9] 建议的方法对 GaAs 作过较详细的计算, 其定性结果是与本文一致的。

根据本文的理论, 除了能得出上述关于能带结构的具体结果外, 计算的过程还表明: 对于第 IV 族与 III-V 族半导体, 只考虑化学键结构而不考虑晶体的长程有序性是不能说明能带结构的仔细变化的。前者只能提供象: “键强愈强则禁带宽度愈大” 这样定性的描述。因此化学键的描述在这样一些经典的半导体中的意义, 只是在于如何将化学结构参数与材料的电磁性质结合起来, 探讨并帮助总结经验的有关电磁性质随材料组成而变化的系统规律。此外在杂质, 表面等局域电子结构上才可能有比较大的意义。

回到开头 Herman 对 Welker 的工作提出的意见, 可以看到对于本文的工作 Herman 的疑难不再存在了。因为它不是简单的化学键描述, 而将它与能带理论结合起来了。

在工作过程中与陈成亨, 李蔭远, 霍裕平, 杨顺华等同志进行过讨论, 谨在此表示谢意。

参 考 文 献

- [1] Brooks, H., *Advances in Semiconductor Science*, Pergamon Press, p. 531.
- [2] Mooser, E. and Pearson, W. B., *Progress in Semiconductor V*, London Heywood & Company LTD.
- [3] Mooser, E. and Pearson, W. B., *Phys Rev.*, **101** (1956), 1608.
- [4] Mooser, E. and Pearson, W. B., *J. Electronics*, **1** (1956), 629.
- [5] Seraphin, B., *Zs. f. Naturforsch* **9a** (1954), 450.
- [6] Welker, H., *Zs. f. Naturf* **7a** (1952), 744.
- [7] Herman, F., *J. Phys. Chem, Solids*, **8** (1959), 20.
- [8] Slater, J. C. and Koster, G. F., *Phys. Rev.*, **94** (1954), 1498.
- [9] Herman, F., *J. Electronics*, **1** (1955), 103.
- [10] Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.*, **2** (1934), 782; **3** (1935), 573.
- [11] Mulliken, R. S., *J. Chim. Phys.*, **46** (1949), 675.
- [12] Goodman, C. H. L., *J. Electronics*, **1** (1955), 115.
- [13] Callaway, J., *J. Electronics*, **2** (1957), 330.
- [14] Phillips, J. C., *Phys Rev.*, **112** (1958), 685.
- [15] Daudel, R., Lefebure, R. and Moser, C., *Quantum Chemistry Interscience Publishers, INC.*, p. 74.
- [16] Glicksman, M., *J. Phys. Chem. Solids*, **8** (1959), 52.
- [17] Sagar, A., *Phys. Rev.*, **112** (1958), 1533.
- [18] Parmenter, R. H., *Phys. Rev.*, **100** (1955), 573.

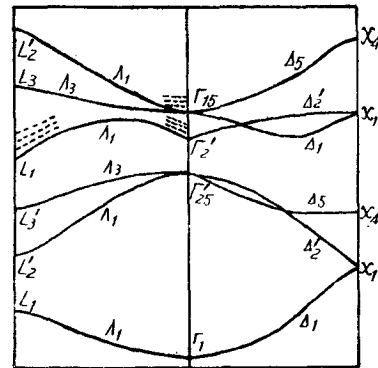


图 2. Ge 之能带图及 $\Gamma'_2, \Gamma_{25}, L_1$ 随 $\Delta\chi^2$ 之变化示意图(虚线由下至上依次表示 InP, GaAs, AlSb 之能级)

INFLUENCE OF THE CHEMICAL BOND ON THE ENERGY BANDS OF THE ZINC BLENDE STRUCTURE

CHEN SHIH-KANG, CHANG YI-SHANG, LIOU DE-SEN
(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

The energy bands of the zinc blende structure are treated by the simplified LCAO method of Slater and Koster. A model of the chemical bond is proposed for the purpose that the matrix elements involved may be expressed in terms of certain parameters of the chemical bonds. The energy levels of a number of points in the Brillouin zone are investigated. With this approach, we discuss the variation of the band gap as well as the position shift of the conduction band edge with the change of chemical compositions.