

文章编号: 1007- 2985(2004) 01- 0071- 04

热膨胀对固体能带结构的影响

李德俊^{1,2}, 唐 翌¹, 叶伏秋², 赵鹤平², 周秀文²

(1. 湘潭大学物理系, 湖南 湘潭 411105; 2. 吉首大学物理与电子工程系, 湖南 吉首 416000)

摘 要:以体心立方结构为例, 利用紧束缚理论, 讨论了热膨胀对固体能带结构的影响, 具体计算了体心立方晶格的 1S 能带和 2S 能带. 结果表明: 随着温度的上升, 热膨胀将使固体的晶格常数发生变化, 使得 1S 和 2S 的能带中心和能带边缘产生移动, 从而对各能带的宽度和两带之间的禁带宽度都产生影响. 所得结论能较好地说明锂金属的部分实验结果.

关键词:热膨胀; 能带宽度; 禁带宽度

中图分类号: O482. 2⁺ 2

文献标识码: A

人们很早就从实验上观察到温度对固体能带结构的影响. 对半导体光吸收边的实验测量结果表明: 大多数半导体导带与价带之间的禁带宽度随温度的升高而变小, 但也有不少半导体, 其禁带宽度随温度的升高而变大. 例如, 半导体 Ge 的禁带宽度随温度的上升而变小^[1], 而半导体 pbTe 的禁带宽度随温度的升高而增大^[1]. 从物理本质上分析, 温度对固体能带的影响主要来自 2 个方面: 一方面是热膨胀导致晶格常数的变化, 从而引起能带结构的变化; 另一方面是电子与热声子的相互作用, 导致固体的能带边缘发生移动, 从而对固体的能带结构产生影响. 有不少学者^[2-5]应用量子力学微扰理论, 讨论了温度对固体能带结构的影响, 从理论上进行了分析和计算. 尽管这些理论取得了一定的成功, 但由于理论上具有一定的近似性, 导致其结果的普适程度令人怀疑. 特别是对 II- VI 族化合物半导体能带结构反常的温度依赖关系, 曾吸引了不少学者的注意, 但迄今仍未得到合理的解释^[6-8]. 因此, 要弄清楚温度对固体能带结构的影响, 还需作出不懈的努力.

笔者将采用与以往的理论不同的方法, 利用紧束缚理论来讨论热膨胀对固体能带结构的影响. 这种讨论适合于那些电子- 声子相互作用强度弱, 热膨胀起主要作用的固体系统. 希望通过笔者的讨论, 使研究者们更清楚地理解热膨胀对固体能带结构影响的物理本质, 并从中获得一定的启发.

1 bcc 结构 1S 和 2S 能带的计算

为计算简单起见, 笔者以体心立方晶格为例, 采用紧束缚理论对 1S 和 2S 能带进行计算. 紧束缚理论的能带公式为

$$E_n(k) = E_n^a - A_n - J_n e^{ik} \quad (1)$$

其中: n 为能带指标; E_n^a 为孤立原子的能级; A_n 代表晶格中 l 格点以外所有其它原子势所引起孤立原子 E_n^a 的能级移动; J_n 代表转移积分(也称交迭积分), 它使格 l 点上的束缚电子向近邻格点转移, 使电子在团体中形成能带. A_n 与 J_n 由以下 2 公式计算:

收稿日期: 2004- 04- 22

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(03JJY6008); 湖南省教育厅自然科学基金资助项目(00C189)

作者简介: 李德俊(1956-), 男, 湖南省澧县人, 吉首大学物理与电子工程系副教授, 主要从事凝聚态物理研究.

$$A_n = - \int_l^* (r-l) \int_l^* V_a(r-l) n(r-l) dr, \quad (2)$$

$$J_n = - \int_l^* (r) \int_0^* V_{ar-l} n(r) dr. \quad (3)$$

由于 A_n 涉及到二中心积分, J_n 涉及到二中心和三中心积分, 对三中心积分, 目前还不能严格地解析求解; 因此要精确地计算出 $E_n(k)$ 是不可能的. 从物理上分析, 一般三中心积分比二中心积分小, 至多也只能与二中心积分同量级, 因此在计算中, 只考虑二中心积分. 忽略三中心积分带来的偏差将在引进的参数中给与一定的补偿. 这种近似不会带来太大的误差, 也不会影响所讨论的问题的物理本质. 另外, 在计算中笔者只考虑最邻原子对 A_n 和 J_n 的贡献. 由于一般的原子都是多电子原子, 其严格的原子轨道波函数也无法求得; 所以在这种情况下, 笔者采用类氢原子轨道波函数, 而把波函数中的有效核电荷数 Z 作为一个由实验确定的参数. 对于二中心积分, 采用椭圆坐标来进行计算^[9].

用上述近似方案计算体心立方结构的 1S 能带和 2S 能带, 其结果为:

$$J_{1S} = M_{1S} Z_{1S} Z_{1S} (e^2/a_0) (Z_{1S}R/a_0 + 1) \exp(-Z_{1S}R/a_0), \quad (4)$$

$$A_{1S} = 8Z_{1S} Z_{1S} (e^2/a_0) (1 - (Z_{1S}R/a_0 + 1) \exp(-2Z_{1S}R/a_0)) / (Z_{1S}R/a_0), \quad (5)$$

$$J_{2S} = M_{2S} Z_{2S} Z_{2S} (e^2/a_0) ((1/4) + (1/8)(Z_{2S}R/a_0) - (1/24)(Z_{2S}R/a_0)^2 + (1/96)(Z_{2S}R/a_0)^3) \exp(-Z_{2S}R/2a_0), \quad (6)$$

$$A_{2S} = 4Z_{2S} Z_{2S} (e^2/a_0) (((1 - (Z_{2S}R/2a_0 + 1) \exp(-Z_{2S}R/a_0)) / (Z_{2S}R/a_0)) - (3 - (2(Z_{2S}R/2a_0))^2 + 4(Z_{2S}R/2a_0) + 3) \exp(-Z_{2S}R/a_0)) / (Z_{2S}R/2a_0) + 3(1 - ((1/3)(Z_{2S}R/2a_0)^3 + (Z_{2S}R/2a_0)^2) 1.5(Z_{2S}R/2a_0 + 1) \exp(-Z_{2S}R/a_0)) / (Z_{2S}R/2a_0)), \quad (7)$$

其中: M_{1S} , M_{2S} 分别为弥补忽略三中心积分而引进的一个参数; Z_{1S} , Z_{2S} 分别为 1S 轨道和 2S 轨道的近邻原子势能的有效核电荷数; Z_{1S} , Z_{2S} 分别为孤立原子 1S 轨道和 2S 轨道波函数的有效核电荷数; a_0 为玻尔半径; R 为近邻原子之间的距离. 从表达式(4)至(7)式可以看出, J_n 和 A_n 都可表达为 R 的明晰的函数形势, 因而晶格常数的变化对固体能带结构的影响清晰可见. 因此, 用紧束缚理论讨论这类问题具有明显的优点.

2 热膨胀对能带结构的影响

2.1 热膨胀对 1S 和 2S 能带宽度的影响

体心立方结构的晶格最近邻原子数为 8, 根据紧束缚理论, 其 1S 能带和 2S 能带的宽度分别为

$$D_{1S} = 16J_{1S}, D_{2S} = 16J_{2S}. \quad (8)$$

由于 R 为温度 T 的函数, J_{1S} 和 J_{2S} 又是 R 的函数, 因而当温度 T 发生变化时, D_{1S} 和 D_{2S} 都将发生变化. 为了看清温度 T 对 D_{1S} 和 D_{2S} 的影响, 将 $D_{1S}(T)$, $D_{2S}(T)$ 在某一温度 T_0 附近展开, 准确到一级有:

$$D_{1S}(T) = D_{1S}(T_0) + \left. \frac{dD_{1S}(T)}{dT} \right|_{T=T_0} (T - T_0), \quad (9)$$

$$D_{2S} = D_{2S}(T_0) + \left. \frac{dD_{2S}(T)}{dT} \right|_{T=T_0} (T - T_0), \quad (10)$$

其中 $D_{1S}(T_0)$ 和 $D_{2S}(T_0)$ 为温度 T_0 时的能带宽度, 且有:

$$\left. \frac{dD_{1S}(T)}{dT} \right|_{T=T_0} = -16M_{1S} Z_{1S} Z_{1S}^3 (e^2/a_0) (R_0/a_0)^2 \exp(-Z_{1S}R_0/a_0), \quad (11)$$

$$\left. \frac{dD_{2S}(T)}{dT} \right|_{T=T_0} = -16M_{2S} Z_{2S} Z_{2S} (e^2/a_0) ((7/48)(Z_{2S}R_0/a_0) - (5/96)(Z_{2S}R_0/a_0)^3 + (1/192)(Z_{2S}R_0/a_0)^4) \exp(-Z_{2S}R_0/2a_0). \quad (12)$$

其中: R_0 为温度 T_0 时 2 近邻原子之间的距离; α 为体心立方结构对角线方向的线膨胀系数. 为了对热膨胀的影响有一个数量级的概念, 笔者对锂金属作一近似估算. 锂金属为体心立方结构, 晶格常数为 $a = 0.35$ nm. 根据锂原子光谱实验数据^[10,11], 可确定 $Z_{1s} = 2.1$, $Z_{2s} = 1.3$. 由 skiner 测量的锂的软 x 射线发射谱结果^[12] 可知, $2S$ 能带的宽度为 4.1 ± 0.3 电子伏特. 由于 M_{2s} 至少是 1, 故只要取 $M_{2s} = 1$, $Z_{2s} = 0.1$ 就能很好的与锂金属的实验结果相符合. 由于 $1S$ 带无实验数据, 只好作如下估计: 从物理上分析, Z_{1s} 不会小于 Z_{2s} , 因此取 $Z_{1s} = Z_{2s}$, $M_{1s} = M_{2s}$. 根据各种固体线膨胀系数的测量结果, 较大的线膨胀系数约为 $\alpha = 3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. 确定了这些常数后就可以得到:

$$\left. \frac{dD_{1s}(T)}{dT} \right|_{T=T_0} = 0.24 \times 10^{-5} \text{ eV K}, \quad (13)$$

$$\left. \frac{dD_{2s}(T)}{dT} \right|_{T=T_0} = 0.11 \times 10^{-3} \text{ eV K}. \quad (14)$$

从 (13), (14) 式可看出: 热膨胀将使 $1S$ 和 $2S$ 能带的宽度变窄, 而且对 $2S$ 带的影响比对 $1S$ 带的影响大得多. 这是因为热膨胀使原子之间的距离变大, 使转移积分 J_{1s} 和 J_{2s} 变小, 因而使能带变窄; $1S$ 轨道是内层轨道, 波函数之间的交迭小, $2S$ 是外层轨道, 波函数之间的交迭大, 因而热膨胀对 $2S$ 带的影响要大.

2.2 热膨胀对 $1S$ 和 $2S$ 能带之间禁带宽度的影响

体心立方结构的最近邻原子数是 8, 由紧束缚理论, $2S$ 带的最低能量

$$E_{2s}^{\min}(k) = E_{2s}^a - A_{2s} - 8J_{2s}. \quad (15)$$

$1S$ 带的最高能量

$$E_{1s}^{\max}(k) = E_{1s}^a - A_{1s} + 8J_{1s}. \quad (16)$$

2 带之间的禁带宽度为

$$E = E_{2s}^{\min}(k) - E_{1s}^{\max}(k) = (E_{2s}^a - E_{1s}^a) + (A_{1s} - A_{2s}) - 8(J_{1s} + J_{2s}). \quad (17)$$

由于 E 是温度 T 的函数, 把 $E(T)$ 在某一温度 T_0 附近展开, 准确到一级有

$$E(T) = E(T_0) + \left. \frac{dE(T)}{dT} \right|_{T=T_0} (T - T_0). \quad (18)$$

其中

$$\left. \frac{dE(T)}{dT} \right|_{T=T_0} = \left. \frac{dA_{1s}}{dT} \right|_{T=T_0} - \left. \frac{dA_{2s}}{dT} \right|_{T=T_0} - 8 \left(\left. \frac{dJ_{1s}}{dT} \right|_{T=T_0} + \left. \frac{dJ_{2s}}{dT} \right|_{T=T_0} \right). \quad (19)$$

其中:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dA_{1s}}{dT} \right|_{T=T_0} = & -8Z_{1s} (e^2/a_0) \left(1 - (2(Z_{1s}R_0/a_0)^2 - 2(Z_{1s}R_0/a_0) + 1) \right. \\ & \left. \exp(-2Z_{1s}R_0/a_0) \right) / (R_0/a_0), \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{dA_{2s}}{dT} \right|_{T=T_0} = & -8Z_{2s} (e^2/a_0) \left(1 - ((1/8)(Z_{2s}R_0/a_0)^4 + (1/2)(Z_{2s}R_0/a_0)^2 + \right. \\ & \left. (Z_{2s}R_0/a_0) + 1) \exp(-Z_{2s}R_0/a_0) \right) / (R_0/a_0), \end{aligned} \quad (21)$$

$$8 \left. \frac{dJ_{1s}}{dT} \right|_{T=T_0} = -8M_{1s}Z_{1s} Z_{1s}^3 (e^2/a_0) \exp(-Z_{1s}R_0/a_0), \quad (22)$$

$$\begin{aligned} 8 \left. \frac{dJ_{2s}}{dT} \right|_{T=T_0} = & -8M_{2s}Z_{2s} Z_{2s} (e^2/a_0) \left((7/48)(Z_{2s}R_0/a_0)^2 - \right. \\ & \left. (5/96)(Z_{2s}R_0/a_0)^3 + (1/192)(Z_{2s}R_0/a_0)^4 \right) \\ & \exp(-Z_{2s}R_0/2a_0). \end{aligned} \quad (23)$$

由 (20), (21), (22), (23) 式, 并根据前文所确定的锂金属数据, 可得:

$$\left. \frac{dA_{1s}}{dT} \right|_{T=T_0} = 0.140 \times 10^{-3} \text{ eV K},$$

$$\left. \frac{dA_{2s}}{dT} \right|_{T=T_0} = 0.086 \times 10^{-3} \text{ eV K},$$

$$\left. \frac{dJ_{1S}}{dT} \right|_{T=T_0} = 0.001 \cdot 10^{-3} \text{ eV K},$$

$$\left. \frac{dJ_{2S}}{dT} \right|_{T=T_0} = 0.055 \cdot 10^{-3} \text{ eV K}.$$

将以上结果代入(19)式,最终求得

$$\left. \frac{dE(T)}{dT} \right|_{T=T_0} = 0.03 \cdot 10^{-3} \text{ eV K}. \quad (24)$$

由(24)式可看出,热膨胀将使锂金属 1S 和 2S 能带之间禁带宽度增大.这是因为 1S 和 2S 能带宽度变窄和 2S 能带中心上移都使禁带宽度变大,只有 1S 能带中心的上移才使禁带宽度变小的缘故.(24)式是上述几种因素相互竞争的结果.根据实验结果,温度对锗的导带与价带之间的禁带宽度的影响的数值大约为 $-0.4 \cdot 10^{-3} \text{ eV K}$,对 PbTe 大约为 $0.2 \cdot 10^{-3} \text{ eV K}$.(24)式的数值大约比这些实验数据小一个数量级,产生这一差别的原因可能是因为热膨胀对量子数较大的外层轨道比量子数小的内层轨道的影响要大.从(13),(14)式的数值不难看出这一点.锗、PbTe 的导带与价带都是量子数较大的外层轨道,锂的 1S, 2S 轨道都是量子数较小的内层轨道,因此热膨胀的影响可能就要小一些.

参考文献:

- [1] 沈学础.半导体的光学性质[M].北京:科学出版社,1992.131-140.
- [2] FAN H Y. Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors[J]. Phys. Rev., 1951, 82:900.
- [3] COHEN M L, TSANG Y W. Calculation of the Temperature Dependence of the Energy Gaps in PbTe and SnTe[J]. Phys. Rev., 1971, B3: 1254.
- [4] SCHLUTER M, MARTINZE G, COHEN M L. Pressure and Temperature Dependence of Electronic Energy Levels in PbSe and PbTe [J]. Phys. Rev., 1975, B12: 650.
- [5] ALLEN P B, HEINE V. Theory of the Temperature Dependence of Electronic Band Structures[J]. J. Phys., 1976, C9: 2305.
- [6] CHADIAND D J, COHEN M L. Electronic Structure of Hg_{1-x}Cd_xTe Alloys and Charge-Density Calculations Using Representative *k* Points[J]. Phys. Rev., 1973, B7: 692.
- [7] GUENZER C S, BIENENSTOCK A. Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors[J]. Phys. Rev., 1973, B8: 4655.
- [8] HEINE V, VAN VECHTEN J A. Effect of Electron-Hole Pairs on Phonon Frequencies in Si Related to Temperature Dependence of Band Gaps[J]. Phys. Rev., 1976, B3: 1622.
- [9] 徐光宪,黎乐民,王德民.量子化学[M].北京:科学出版社,1999.543-552.
- [10] 方俊鑫,陆栋.固体物理学[M].上海:上海科学技术出版社,1980.250-252.
- [11] 褚圣麟.原子物理学[M].北京:人民教育出版社,1979.115-120.

The Influences of the Thermal Expansion on the Energy Band Structure of a Solid

LI De-Jun^{1,2}, TANG Yi¹, YE Fu-qiu², ZHAO He-ping², ZHOU Xi-wen²

(1. Department of Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, Hunan China; 2. Department of Physics and Electronic Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan China)

Abstract: Using the tight-binding theory, the influences of the thermal expansion on the energy band structure of the solid with a body-centered cubic lattice was discussed, the 1S and 2S energy bands of body-centered cubic lattice were calculated. The results show that with the increase of temperature, the thermal expansion makes lattice constant change, which will result in the shifts of the center of the 1S and 2S energy bands and the energy band edge; therefore, the width of every energy band and the forbidden band-width between two bands will change. These results can explain fairly the partial experimental results of the Li metal.

Key words: thermal expansion; energy band-width; forbidden band-width