

固体中的电输运

高观志 黄 维 著

雷清泉 译

钟维烈 校

科学出版社

1991

内 容 简 介

电输运问题是绝缘体和半导体的最基本和最重要的问题之一，因为它决定着这些材料的许多电学和光学的性质。本书是一部论述固体中电输运的专著，系统地阐述了电输运、光电子、发光等有关理论，并引用了大量实验结果来深入地讨论理论的适用性。全书共分七章，主要介绍电输运的基本概念、载流子的接触注入、单和双注入空间电荷电导、特殊条件下的电输运、光电子过程和发光等。

本书可供半导体物理、电介质物理、电子器件及材料方面的科研人员和大专院校教师、研究生、高年级学生参考或当作教学用书。

Kwan C. Kao and Wei Hwang

ELECTRICAL TRANSPORT IN SOLIDS

With Particular Reference to Organic Semiconductors

Pergamon Press, 1981

固体中的电输运

高观志 黄 维 著

雷清泉 译

钟维烈 校

责任编辑 李义发

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1991年4月第一版 开本:850×1168 1/32

1991年4月第一次印刷 印张:23 3/4

印数:001—800 字数:627 000

ISBN 7-03-002004-9/O·381

定价:23.80元

目 录

前言	i
主要符号表	xiii
第一章 有机半导体电输运的一些基本概念	1
§ 1.1 π 电子, σ 电子, 定域与非定域轨道及状态的基本概念	1
§ 1.2 能带模型	7
1.2.1 载流子漂移迁移率	12
1.2.2 霍耳效应	18
§ 1.3 隧道模型	22
§ 1.4 跳跃模型	23
§ 1.5 分子晶体中的极化子	31
§ 1.6 暗电导	37
1.6.1 激活能	38
1.6.2 补偿效应	40
1.6.3 构象子	42
1.6.4 各向异性	44
1.6.5 频率关系	44
§ 1.7 温差电效应	48
§ 1.8 载流子产生	57
1.8.1 载流子从电极注入	57
1.8.2 本征激发	57
1.8.3 非本征激发	59
1.8.4 场助产生	59
§ 1.9 陷阱的形成	60
1.9.1 不包括杂质时的结构缺陷	60
1.9.2 化学杂质产生的缺陷	67

§ 1.10 寿命和弛豫电导	68
1.10.1 寿命状态的概念	68
1.10.2 弛豫状态的概念	70
第二章 载流子的接触注入	74
§ 2.1 电接触,势垒和电导的一些基本概念	74
2.1.1 电接触,功函数和接触电势	75
2.1.2 电接触类型	84
2.1.3 表面态	99
§ 2.2 载流子从接触处穿过势垒的注入	104
2.2.1 势垒降低和肖脱基效应	105
2.2.2 电场增强热电子发射	109
2.2.3 场致发射	117
2.2.4 热电子场致发射	125
§ 2.3 穿过薄绝缘膜的隧道效应	127
2.3.1 一般化势垒	128
2.3.2 矩形势垒	133
2.3.3 弹性与非弹性隧穿	144
2.3.4 金属-绝缘膜-半导体(MIS) 体系	150
2.3.5 空间电荷和陷阱以及杂质电导的影响	159
第三章 空间电荷电导——一种载流子注入	169
§ 3.1 关于空间电荷电导的一些基本概念	169
§ 3.2 固体中一种载流子的(单)平面注入	175
3.2.1 理论	175
3.2.2 标度规则	195
3.2.3 理论与实验的一些对比	197
§ 3.3 从非平面接触电极产生的一种载流子(单)注入	222
3.3.1 在不考虑热生成自由载流子时的球形注入接触	222
3.3.2 在不考虑热生成自由载流子时的圆柱注入接触	226
3.3.3 有热生成自由载流子时的球形注入接触	228
§ 3.4 电解质-绝缘体系统	234
3.4.1 交换电流	236
3.4.2 电解质-绝缘体界面间的平衡性质	238

3.4.3	在绝缘体内部存在着在能量上和空间上不同分布的陷阱时,电解质-绝缘体系统的电流-电压特性	250
第四章	空间电荷电导——两种载流子注入	262
§ 4.1	有关俘获和复合过程的术语的定义和物理概念	262
4.1.1	俘获速率和俘获截面	264
4.1.2	复合速率和复合截面	265
4.1.3	划分能级	267
4.1.4	库仑陷阱	271
4.1.5	自由电子-自由空穴的复合	275
4.1.6	特征时间	277
§ 4.2	复合过程动力学	280
4.2.1	没有复合中心和没有陷阱的情况(带-带复合)	281
4.2.2	有单组复合中心,但没有陷阱的情况	284
4.2.3	有单组复合中心和有陷阱的情况	288
4.2.4	具有双能级的复合中心、但没有陷阱的情况	289
4.2.5	具有多能级的复合中心、但没有陷阱的情况	291
4.2.6	俄歇效应	293
§ 4.3	固体中两种载流子(双)平面注入	297
4.3.1	没有复合中心和没有陷阱的情况	299
4.3.2	没有复合中心、但有陷阱的情况	306
4.3.3	有复合中心、但没有陷阱的情况	313
4.3.4	有复合中心和有陷阱的情况	330
4.3.5	标度规则	332
第五章	特殊条件下的电输运	333
§ 5.1	固体中丝状载流子注入	333
5.1.1	丝状一种载流子(单)注入	333
5.1.2	丝状两种载流子(双)注入	339
§ 5.2	载流子扩散的影响	346
5.2.1	一种载流子(单)注入	346
5.2.2	两种载流子(双)注入	349
§ 5.3	高电场效应,普尔-夫伦克耳以及翁萨格模型	350
5.3.1	从体限制至电极限制电导过程的过渡	351

• • •

5.3.2	从电极限制至体限制电导过程的过渡	357
5.3.3	从单注入至双注入过程的过渡	358
5.3.4	载流子迁移率的场强关系	360
5.3.5	普尔-夫伦克耳去俘获模型	363
5.3.6	翁萨格模型	374
§ 5.4	热激去俘获和非外赋电导	379
5.4.1	热激电流	380
5.4.2	热激去极化电流	387
5.4.3	等温衰减电流	390
5.4.4	非外赋电导	391
§ 5.5	电流瞬变现象	395
5.5.1	一种载流子(单)平面注入瞬变电流	395
5.5.2	两种载流子(双)平面注入瞬变电流	421
§ 5.6	时变场下的空间电荷电导	429
5.6.1	一种载流子(单)平面注入	429
5.6.2	两种载流子(双)平面注入	433
§ 5.7	弛豫半导体内的载流子输运	439
5.7.1	弛豫半导体内的少子注入	439
5.7.2	理论与实验的一些对比	449
第六章	光电子过程	453
§ 6.1	基本概念	453
6.1.1	分子的电子状态	453
6.1.2	激子离解	459
6.1.3	光电导的量子产额和量子效率	466
6.1.4	非平衡稳态统计学	469
§ 6.2	光电导	475
6.2.1	非本征光电导	478
6.2.2	本征光电导	500
§ 6.3	光电发射	512
6.3.1	电接触的光电注入	512
6.3.2	结晶固体的光电发射	521
§ 6.4	光生伏打效应	532

6.4.1	体光生伏打效应	533
6.4.2	表面光生伏打效应	535
6.4.3	$p-n$ 结的光生伏打性质	543
6.4.4	反常光生伏打效应	544
第七章	发光	547
§ 7.1	绪言	547
7.1.1	夫兰克-康登原理	550
7.1.2	辐射和非辐射的跃迁过程	551
§ 7.2	激子的形成与特性	555
7.2.1	激子的动力学性质	560
7.2.2	激子输运过程	572
7.2.3	激子扩散	577
§ 7.3	光致发光	588
7.3.1	荧光	588
7.3.2	磷光	621
§ 7.4	电致发光	627
7.4.1	在不随时间变化电场作用下的电致发光	627
7.4.2	在时变场中的电致发光	644
7.4.3	在磁场作用下的电致发光	656
文献目录		662
参考书		662
论文		664

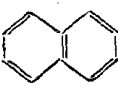
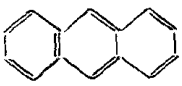
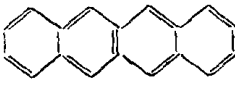
第一章 有机半导体电运输的 一些基本概念

§1.1 π 电子, σ 电子, 定域与非定域轨道 及状态的基本概念

无机半导体的结构特征通常是晶格中原子间存在强共价键或强离子键, 因此通过密堆积结构中原子轨道重叠的强交换相互作用很容易发生电荷输运; 可是, 有机半导体中键主要由分子间范德瓦耳斯力或伦敦力形成, 因此键相当弱, 同时分子轨道重叠和分子间电子交换也弱, 因而这种结构对电荷输运是不利的。为了研究材料中电输运, 自然会问到下面的两个基本问题: 要使固体中分子(或原子)电离而产生自由载流子需要多少能量? 自由载流子是如何穿过固体运动的? 为了回答有机半导体中这两个问题, 我们必须知道它们的电子结构。

结晶有机半导体属于分子晶体类型, 其特点是: 能带隙宽, 迁移率低及熔点低。几种有机半导体的一些物理参数的典型值如表 1.1 所示。由于这些材料的电导率很低, 例如, 蒽的电导率约为 10^{-20} — $10^{-16} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, 大多数有机半导体确实应当定为绝缘体。可是, 由于这些材料的暗电导率随温度呈指数式上升, 且其他若干性质又类似于无机半导体, 因此称它们为半导体。但是分子晶体中分子间距离大, 因而分子能级受到干扰比较弱。在论述分子的电子状态之前, 我们首先扼要地讨论几种典型的有机半导体结构。蒽和蒹的结构属于布喇格 [1922] 首次利用 X 射线衍射法研究的许多晶体之列, 其结构如图 1.1 所示。蒽和蒹的结构是以单斜晶胞为基础, 晶胞有三个不等轴, 其中两轴各自与另一轴垂直。c 轴不垂直 a 与 b 所在平面, 但是, 我们通常使用与 a 和 b 垂直的 c' 轴。表 1.2 列出了几种有机晶体的晶轴 a, b, c 的数值以及 a, c 间

表 1.1 萘、蒽和丁省的化学结构,熔点,电离能,电子亲合势,能带隙,激活性,迁移率及漂移迁移率

有机半 导体	化学结构	熔 点 (°C)	电离能 E_I (eV)	电子亲合势 χ (eV)	能带隙 $E_g = E_I - \chi$ (eV)	电导激活性 ΔE_g (eV)	载流子 类型	晶轴	300K 时的 迁移率 (cm^2/Vs)	温度关系式 $\mu \propto T^m$ 中的 m
萘 C_{10}H_8		80.2	6.75 ^(a)	1.55 ^(b)	5.2 ^(b)	3.6 ^(f)	电子	a b c'	0.51 ^(g)	-0.1 ^(d)
									0.63	0.0
									0.68	-0.9
蒽 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$		216.0	5.65 ^(a)	(0.9-2.0) ^(c)	3.2 ^(b)	2.6 ^(f)	空穴	a	0.88 ^(g)	-0.1 ^(g)
								b	1.41	-0.8
								c'	0.99	-2.1
								a	1.70 ^(h)	-1.5 ^{(h)(i)}
								b	1.00	-1.0
丁省 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$		357.0	5.30 ^(a)	2.45 ^(b)	2.4 ^(b)	1.6 ^(f)	空穴	c'	0.40	>0
								a	1.00 ^(h)	-1.0 ^{(h)(i)}
								b	2.00	-1.5
								c'	0.80	-1.2
								a	0.50 ⁽ⁱ⁾	-
								b	0.01 ⁽ⁱ⁾	-1.0 ⁽ⁱ⁾

(a) Lyons 和 Morris[1960]. (b) Le Blanc[1967]. (c) Gutmann 和 Lyons[1967]. (d) 实验值 [Silver 等人, 1966].
 (e) 可能值 [Pope 等人, 1965]. (f) Kommandeur[1965]. (g) Mey 和 Hermann [1973]. (h) Kepler[1960, 1962, 1964].
 (i) Baessler 等人 [1969], Geacintov 等人 [1966], Szymanski 和 Labes [1969], Kondrasiuk 和 Szymanski [1972].
 (j) Fourny 和 Delacote [1969]. Munn 和 Siebrand [1970].

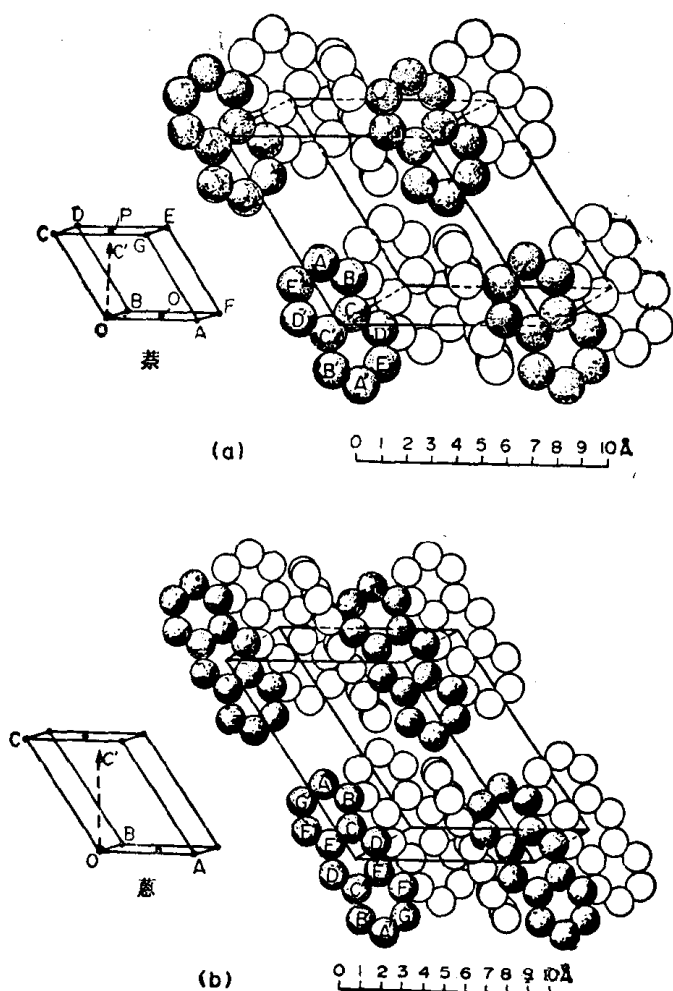


图 1.1 底心单斜晶体结构: (a) 晶胞中萘分子的排布; (b) 晶胞中蒽分子的排布. $OA = a, OB = b, OC = c, \angle AOC = \beta, c' \perp a, b$ 平面.

的夹角, 每个晶胞有两个分子, 结构为密堆积, 每个分子具有十二个最邻近分子. 从化学上来讲, 半导体萘、蒽和丁省是共轭芳香碳氢化合物, 可以把该族化合物认为是苯的衍生物. “共轭”是指分子中单和双化学键规则交替地排列. 可以从最简单的化合物苯来理解上述化合物的结构. 苯分子中碳原子有三个三角形 sp^2 杂化轨道, 在 σ 键构成的同一分子平面上, 其键间角为 120° , 还有一个其轴与分子平面垂直的孤轨道 $2p_z$, 一个杂化轨道与氢原子成键, 另

外两个与相邻的两个碳原子成键，如图 1.2 (a) 所示；孤轨道 $2p_z$ 相互重叠构成一个 π 轨道，电子电荷密度在其中对称分布形成两个流光型(streamer-type)层，它们伸展恰好围成环状，且分别位于原子核平面(分子平面)的上方，如图 1.2 (b) 所示。 σ 轨道绕键轴对称，构成定域的 C—C 和 C—H 键。占据 σ 轨道的电子称为 σ 电子，主要集中在两个核的连线上，是定域的。占据 π 轨道的电子称为 π 电子，不参加任何键，在所有碳原子范围内 π 电子是非定域的，因而它们可在分子内部自由运动，故有时称为移动电子，或因它们由不饱和键提供而称为不饱和电子。设想六个非定域 π 电子都可绕环流动形成电流；一个电子从原子 1 运动至原子 2，但是，另外一个电子从原子 2 运动至原子 1，构成反向等值电流，没有净电荷流动。通过这种移动 π 电子，电作用就容易从一部分传递至另一部分。这些 π 电子也可以使化学和物理作用沿着生物体系内一个大分子的整个长度传播 [Coulson, 1961]。

表 1.2 不同芳香碳氢化合物晶体的晶胞参数

[引自 Singh 和 Mathur, 1974]

晶 体	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	β
萘 ^(a)	8.235	6.003	8.658	122°55'
蒽 ^(b)	8.562	6.038	11.184	124°42'
β -萘 ^(c)	11.27	5.88	9.65	92.1°
联苯 ^(d)	8.12	5.63	9.51	95.1°
p -三联苯 ^(e)	8.106	5.613	13.613	92.1°
p -四联苯 ^(f)	8.05	5.55	17.81	95.8°

(a) Cruickshank [1957].

(b) Mason [1964].

(c) Tanaka [1963].

(d) Hargreaves 和 Rigvi [1962].

(e) Rietveld 等人 [1970].

(f) Pickett [1936].

曾利用多种近似方法(例如价键理论¹⁾，分子轨道理论，自由

1) 原文为价带理论，应改为价键理论。——译者注

电子理论等 [Coulson, 1961; Salem, 1966; Murrell 等人, 1965; Streitwieser, 1961; Kuhn, 1949; Kuhn 等人, 1960]] 来研究非定域 π 轨道。Le Blanc [1961, 1962, 1963] 和 Thaxton 等 [1962] 利用紧束缚近似构成晶体波函数, 研究有机晶体萘-蒽系列中的能带结构和载流子输运。晶体波函数建立在哈特里单电子模型基础之上, 并由在休克尔近似范围内斯雷特 $2p_z$ 原子轨道 [Slater, 1930; Seitz, 1940] 形成的单电子分子波函数 $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$ 的线性组合构成; 它可以表示成为

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_{n=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n) \phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n), \quad (1.1)$$

式中 N 为晶体中分子总数, $\mathbf{r}_n$ 是第 n 个分子的几何中心位矢, $\mathbf{k}$ 为波矢。哈密顿算符 $H = (-\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(\mathbf{r})$ 中的晶体周期势场为每个分子哈里特势 $V_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$ 之和, 即

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N V_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n). \quad (1.2)$$

Thaxton 等 [1962] 利用一组连接最邻近分子的矢量 $\mathbf{a} = (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$, $\mathbf{\beta} = (-\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$, 和 $\mathbf{c}$ 构成一个只含单个分子的所谓“准晶胞”, 再经过适当简化, 导出电子和空穴的能量 ($\psi_{\mathbf{k}}$ 的本征值) 公式, 每个都具有下面的形式:

$$E(\mathbf{k}) = \text{常数} + 2 \sum_i E_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i), \quad (1.3)$$

式中 E_i 为共振积分, 它可写成

$$E_i = \int \phi_{n+i} V_{n+i} \phi_n d\tau, \quad (1.4)$$

式中

$$\phi_n = \sum_i C_{ni} \mu_i, \quad (1.5)$$

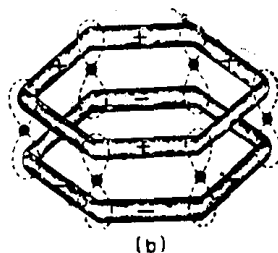
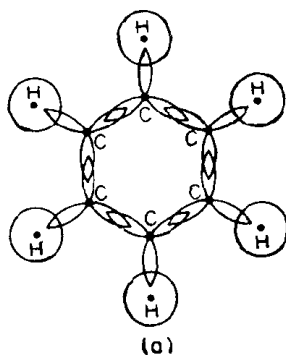


图 1.2 (a) 苯中碳原子的 σ 杂化; (b) 苯中的 π 电子轨道。
[引自 Coulson, 1961]

而

$$\mu_i = (\alpha^5/\pi)^{1/2}(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{r}_i) \exp(-\alpha r_i). \quad (1.6)$$

方程(1.3)中的常数对计算带宽和迁移率并不重要.在式(1.5)和式(1.6)中, μ_i 是斯雷特 $2p_z$ 原子轨道, $\mathbf{n}_i$ 是确定 $2p_z$ 方向的单位矢, α (不应与准晶胞的一侧棱 a 相混淆) 是一个等于斯雷特 [1930] 采用值 $3.08 \times 10^{-8} \text{cm}^{-1}$ 的参量, C_{si} 为休克尔系数. Thaxton 等人 [1962] 利用休克尔近似 [Hückel, 1932; Dandel 等人, 1959] 从久期方程算出四种分子晶体的 C_{si} , 其值示于图 1.3. 系数的数值对电子和空穴是相等的, 如果它们的符号不同, 下面符号与最低能量的反键 π 轨道有关, 上面符号与最高能量的成键 π 轨道有关. 系数平方代表分子中一个过剩电子或空穴的电荷密度分布的相对权重.

π 电子完全是非定域的, 可沿任何单独分子中共轭碳原子运动, 但是, 因为邻近分子波函数重叠小, 一个注入的过剩载流子、电子或空穴就不容易在晶体中分子间运动. 由于波函数重叠小, 过剩载流子在邻近分子间产生共振转移所需的时间就会比较长, 也许可以长到其他转移机理更容易发生的程度 [Le Blanc, 1961].

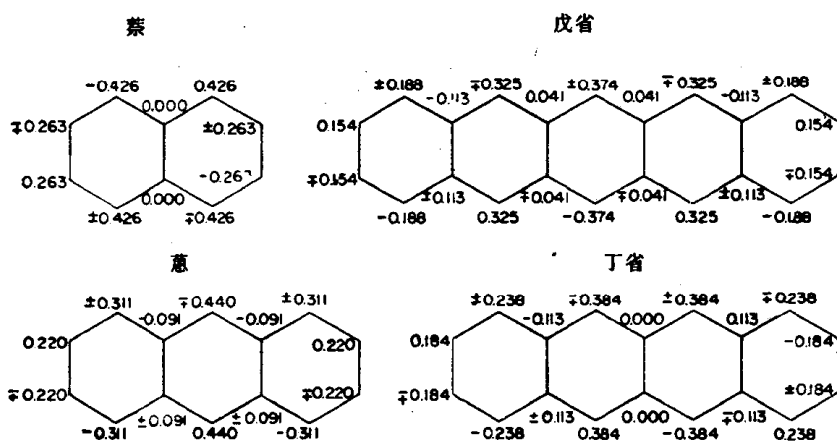


图 1.3 四种有机分子晶体 (萘, 蒽, 丁省和戊省) 的分子波函数的系数 C_{si} . 系数值对电子和空穴是相同的, 如果它们的相位不同, 上面符号对于空穴, 下面符号对于电子. [引自 Thaxton, Jarnagin 和 Silver, 1962].

在 § 1.2—§ 1.10 中,我们将首先回答载流子输运的问题,部分地回答载流子产生的问题。光生 (photogeneration) 载流子问题将在 § 6.1 中进行讨论。

为了避免与下面四个术语:定域轨道和状态以及非定域轨道和状态,有任何混淆,我们将它们的定义概述如下:围绕定域键 C—C 和 C—H 的键轴的轨道称为定域轨道,而不参加任何键、且在单个分子中的所有碳原子范围内是非定域的轨道称为非定域轨道。所谓“定域态”通常是指电子处在被俘获的状态,例如一个过剩电子与一个中性分子相互作用就会被俘获在极化产生的自感应势阱内。非定域态是指电子处于能够在几个晶格位置间进行自由运动的状态,例如处在电子能带或空穴能带内的状态。

§ 1.2 能带模型

载流子漂移迁移率的负温度系数[Le Blanc, 1960, 1963]这个实验事实,促进了有机晶体载流子输运中布洛赫能带理论的发展。在能带理论中[Slater, 1959]通常采用的假设是:(i) 利用周期势中的单电子-单电子近似;(ii) 忽略各原子的多重结构;(iii) 将电子-晶格相互作用当作一个小的微扰来进行处理。对于有机半导体来讲;(iii) 是最重要的假设。Ioffe [1956, 1959]指出,对于载流子迁移率低于 $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以及常态载流子自由程小于热电子波长的材料,电子-晶格相互作用强,违背了假设 (iii),因此不宜用能带理论来描述这些材料。在大多数有机半导体中,通常载流子的迁移率很低,可以预料采用能带理论的困难就在于要满足测不准原理[Ioffe, 1956; Fröhlich 和 Sewell, 1959; Bosman 和 van Daal, 1970]。依据测不准原理,带宽 W 应满足下述不等式:

$$W > \hbar/\tau, \quad (1.7)$$

式中 τ 为散射间载流子的弛豫时间,它为

$$\tau = \frac{\lambda}{v}, \quad (1.8)$$

式中 λ 和 v 分别为载流子的平均自由程和漂移速度。如果 $W < kT$, 载流子漂移迁移率可写成 [Gutmann 和 Lyons, 1967]

$$\mu = (q/kT) \langle \tau v^2 \rangle, \quad (1.9)$$

同时 $(\langle v^2 \rangle)^{1/2}$ 与 v 的极大值 $v_{\max}$ 有相同的数量级, Glarum [1963] 和 Kepler [1960] 给出的 $v_{\max}$ 的表达式为

$$v_{\max} \simeq W a / \hbar, \quad (1.10)$$

式中 a 为晶格常数。在 $W < kT$ 时, 从方程 (1.7) — (1.10), 我们得出

$$\lambda > a, \quad (1.11)$$

$$\mu > \left(\frac{q a^2}{\hbar} \right) (W / kT). \quad (1.12)$$

不等式 (1.11) 与 (1.12) 表明, 若要能带理论有效, 载流子平均自由程必须大于晶格常数, 如果 $a = 5 \text{ \AA}$, 载流子迁移率必须大于 $3 W / kT (\text{cm}^2/\text{Vs})^{1)}$ 。

晶体中电荷输运的基本机理与电子交换相互作用以及电子-声子相互作用的性质有关。无机半导体中电子交换相互作用比电子-声子相互作用强得多, 因而电子的行为像准自由粒子, 只是偶尔受到声子散射, 因此电荷输运是相干的。有机半导体中电子交换相互作用比无机半导体的弱得多, 可是电子-声子相互作用在两种材料中也许大致相同, 因此存在一种可能性, 那就是有机半导体中电子-声子相互作用占优势。尽管几位研究者 [Gutmann 和 Lyons, 1967] 为解释载流子输运现象提出了能带模型, 可是由于有机半导体中载流子平均自由程短 (大约等于晶格常数) 和迁移率低, 只能使相干输运的假设勉强地自治。此外, 若要使能带模型有效, 带宽必须大于晶格振动能 [Glarum, 1963], 即

$$W > \hbar \omega_0 \quad (1.13)$$

或

1) 原文没有注明量纲, 按计算此处应为 cm^2/Vs 。——译者注

$$\mu > (qa^2/\hbar^2)(\hbar\omega_0/kT), \quad (1.14)$$

式中 ω_0 为声学波的德拜频率。

然而,能带模型能够合理地解释一些重要的输运现象,例如电导率和迁移率的各向异性,迁移率的温度关系以及反常霍耳效应。早在 1954 年就依据窄能带的假设计论了有机固体的能带模型 [Meier, 1974], Le Blanc [1961, 1962] 第一次更加系统地计算了芳香碳氢化合物晶体的能带结构,接着由 Thaxton 等 [1962], 后来由一些研究者 [Katz 等, 1963; Silbey 等, 1965; Glaeser 和 Berry, 1966; Chojnacki, 1968, 1969; Tanaka 和 Niira, 1968; Mathur 和 Kumar, 1973; Singh 和 Mathur, 1974] 不断作了改进。

Le Blanc [1961, 1962] 将方程 (1.1) — (1.6) 所描述的单碳原子 $2p_z$ 轨道的线性组合 (LCAO) 用于紧束缚近似中, 计算出萘的带宽 W , 并得出在室温下 $W < kT$ (例如, 萘的电子带宽 $W = 0.56kT$)。后来, Thaxton 等 [1962] 将 Le Blanc 的计算扩展到萘, 丁省和戊省。然而, Katz 等 [1963] 对 Le Blanc 的方法作了三点注释: (i) 晶格中每个晶胞有两个分子, 这意味着会出现因在一个晶胞内分子波函数可作对称和反对称组合而产生的电子双能带和空穴双能带。因此, 用每个晶胞仅含一个分子的“准晶胞”来代替实际的晶格结构是不适宜的; (ii) 将构成分子波函数的碳原子 $2p_z$ 轨道表示成为斯雷特型波函数时, 其轨道指数 α 也取成 $3.08 \text{ \AA}$ 是不恰当的, 因为这个数值严重地过低估计了波函数的尾值; (iii) 忽略所有的三中心积分是不正确的, 因为包含这些积分的项并不小, 若忽略它们, 可能使计算的能量改变 25%。Katz 等 [1963] 考虑到上述三点注释, 将自洽场 (SCF) 原子轨道用在 LCAO 方法中以计算能带结构。他们不用方程 (1.1), 而用

$$\phi = (N^{-1/2}) \sum_{l=0}^{N-1} (\pm 1)^l \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l), \quad (1.15)$$

式中指数 l 标记晶胞中所有分子, 因此在每个晶胞的角上分子有

偶指数,在每个晶胞中心上的分子有奇指数, N 为分子数 (是晶胞数的两倍), $\mathbf{r}_l$ 为每个分子的中心矢量,因此 $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l)$ 代表单电子分子波函数,依据 l 的奇偶性,它在空间有不同的取向。哈密顿算符 $H = (-\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(\mathbf{r})$ 中的晶体势场与方程 (1.2) 给出的相同。从下式

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\int \phi_{\pm}^* H \phi_{\pm} d\tau}{\int \phi_{\pm}^* \phi_{\pm} d\tau} \\ = E_0 + \sum_n E_n + \sum_l (\pm l)^l E_l \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l) \quad (1.16)$$

可算出能量或波函数的本征值,式中 E_0 为孤立的、且与电子或空穴以及中性分子相距无限远的负或正离子的能量, E_n 和 E_l 可以表示成为

$$E_n = \int \phi^*(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \phi(\mathbf{r}) d\tau, \quad (1.17)$$

$$E_l = \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) V_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \phi(\mathbf{r}) d\tau, \quad (1.18)$$

E_l 是确定能带结构的分子间共振 (或交换) 积分。为计算 E_l , 我们必须知道一个正或负离子的分子轨道。这些轨道可由中性碳原子 $2p_z$ 波函数 μ_i 按方程 (1.5) 那样作线性组合逼近。但是, Katz 等不用方程 (1.6) 来表示 μ_i , 而使用最有效的以四个斯雷特波函数的线性组合形式表示的碳原子波函数 [Clementi 等, 1962], 即

$$\mu_i(\mathbf{r}) = (\mathbf{n}_i \mathbf{r}) \sum_{i=1}^4 (\alpha_i^3/\pi)^{1/2} \exp(-\alpha_i r), \quad (1.19)$$

式中 $\mathbf{n}_i$ 为决定 $2p_z$ 轨道方向的单位矢量, 系数 α_i 和轨道指数 α_i 由 Clementi 等 [1962] 给出。

Katz 等算出了萘、蒽和几种多酚的 E_l 以及过剩电子和空穴的能带结构。图 1.4 描绘了蒽的过剩电子能带和空穴能带的形状。在一个其他性质为中性的晶体中含有一个过剩电子的能带称为“过剩电子能带”, 含有一个过剩空穴的能带称为“过剩空穴能带”。