

统计物理与凝聚态理论的 新 进 展

(论 文 集)

华中工学院出版社

统计物理与凝聚态理论的新进展

(论文集)

华中工学院出版社

前 言

1981年12月8日至14日在武汉举行的全国统计物理与凝聚态理论学术会议，邀请了一批综述报告。现将这些报告汇集成册，仍按原会议日程的顺序排列，由华中工学院出版社印行，以利学术交流。我们没有对稿件再行审查，也未讲究文字和体例的一致。对于各篇文章的内容和观点，由各位作者自负文责。

借此机会，再次对华中工学院为筹办这次会议和出版本文集所给予的支持表示感谢。

中国科学院数学学部

统计物理和凝聚态理论学术小组

1981年12月

统计物理与凝聚态理论的新进展

中国科学院数学学部

统计物理和凝聚态理论学术小组编

华中工学院出版社出版

(武昌喻家山)

湖北省新华书店发行 各地新华书店经售

湖北省武昌县印刷厂印刷

开本：787×1092 1/16 印张：18.75 字数：47万

1982年12月第一版 1982年12月第一次印刷

印数：1—4,000

统一书号：13255—013 定价：2.50元

目 录

半导体表面和界面电子态的理论研究方法·····	谢希德 (1)
表面及其他凝聚态材料的电子结构的Ab initio	
理论研究·····	王鼎盛 (10)
非均匀固体的电子结构·····	蔡建华 (17)
表面和界面对超导性的影响·····	龚昌德 (33)
化学反应过程的统计理论·····	霍裕平 (47)
层状材料的电子结构·····	叶 令 (58)
凝聚态中的孤子·····	林 磊 (71)
聚乙炔的孤子模型与分数电荷·····	于 涿 (87)
铁磁链中的孤子 ——反散射方法的新例·····	蒲富恪 (97)
晶格弛豫和多声子跃迁·····	黄 昆 (106)
半导体中光的相干传播·····	甘子钊 (113)
Boltzmann 方程解法的进展·····	黄祖洽 (131)
晶体的电子结构和非线性光学效应	
——兼论新型非线性光学材料的探索·····	陈创天 (141)
激子理论·····	顾世洵 (156)
关于序参量 —— 准粒子动态耦合的一个可能的建议·····	苏肇冰 (167)

α -磷酸锂基础研究中有待阐明的理论问题(摘要).....	李荫远(176)
第二类相变的对称理论.....	陶瑞宝(178)
蒙特卡罗方法在统计物理中的应用概况.....	张孝泽 萨本豪(193)
缺陷的拓扑理论.....	黄念宁(204)
位错及其塞积性质.....	龙期威(211)
应用集团-Bethe 格点方法研究无序固体的元激发谱.....	林宗涵(224)
Anderson 局域化理论的介绍.....	张昭庆(238)
非均匀多电子系统的量子理论.....	李铁城(248)
对流不稳定性、结构和紊乱性.....	陈式刚(260)
简单动力系统中的倍周期分岔和“混乱”行为.....	郝柏林(272)
非平衡相变及含时间的涨落特性.....	方福康(287)

半导体表面和界面电子态的理论研究方法

谢希德

(复旦大学)

半导体表面、界面和半导体中的杂质都属于是周期性受到破坏的体系,和无限周期性的晶格相比,前者是半无限的,后者则属于在晶体的某个局部,由于杂质或缺陷的存在,周期性受到破坏,显然在这些情况中,晶体的电子结构将有新的状态,与这些状态相连系的波函数具有很强的定域性,能量可能位于原来的能隙中,也可能与原有能带中的状态重迭。近年来,半导体表面和界面的电子态,表面的原子结构,吸附原子的位置,由于表面吸附后的芯态能量移动,以及与实际应用密切相关的肖特基势垒高度、界面态密度等都成为众所关注的问题。本文主要介绍研究表面和界面的一些理论方法,重点放在半导体中常用的一些方法上。

(一) 模型的选择

在此将通过最简单的、经验的紧束缚方法来说明对于表面问题,各模型遇到的复杂性。

薄片 (slab) 模型¹ 这是沿袭固体理论中传统的能带计算法而建立的一个模型,基本思想是用具有若干原子层的薄片依一定的周期性在空间堆积来模拟半无限大的晶体。在每个薄片的上部和下部有少数几层真空,以减少薄片之间的相互作用。如薄片的厚度是 l , 与薄片垂直方向的单位矢量是 u , 平面原子层的原胞基矢为 a_1 和 a_2 , 则整个空间可看成为一个超大原胞 (supercell) 的周期性堆积,因而可用和能带论中所用的类似方法来处理表面问题。薄片的上下表面即模拟晶体的表面;为此必须选择足够厚的薄片,以减少上下表面态波函数的相互作用,并使薄片中心原子层的定域态密度 $\rho(E, r)$ 与体能带计算所得的结果相同。

$$\rho(E, r) = \sum_i |\Psi_i(r, E_i)|^2 \delta(E - E_i)$$

一般可将薄片中的原子层数取为 8, 10, 12, $\dots$ 16, $\dots$ 20 或更多。片间的真空层约为 4 ~ 6 个原子层。徐永年曾尝试用一些“赝原子”的轨道饱和薄片下表面的悬挂键,这样可以用较少的原子层数来得到预期的一些结果。

这里以经验紧束缚法 (ETBM) 来说明由于周期性中断在计算中带来的困难。以 GaAs (110) 为例,平面上的二维原胞中各有一个砷原子和一个镓原子,如果每个原子只取最外层的电子的四个杂化轨道 (sp^3), 用共价结合模型,每个原子取 4 个杂化轨道,把波函数组成这些原子轨道的线性组合,每个原胞有 8 个轨道,早期就用这种方法计算了金刚石的能带,

得出价带与导带的基本特征。将波函数代入薛定谔方程后,如果原子轨道是正交化的,则可由求解 8×8 的久期方程而求出能量。但是久期方程中的哈密顿量的矩阵元 $\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$,却是难以计算的,因电子运动所在的势场是与其他电子的分布密切相关的,后面将指出目前多采用经验参数来定出 H_{ij} 。当用薄片模型考虑表面问题时,如采用10个原子层,所涉及的大原胞中有20个原子,必须解80阶的久期方程才能得到能量,当然在ETBM方法中, H_{ij} 是用经验参数来定的。由这个例子可以看出由于表面的存在,使用同一个方法,计算工作量却大大增加。

低能电子衍射 (LEED) 证明在晶体表面的原子的平衡位置由于弛豫而与体内不同,形成再构。由于表面原子的周期性与体内不同,原胞往往增大,这种现象称为再构。例如 Si (111) 面有 2×1 和 7×7 再构,如以 2×1 再构为例,表面原胞比原有的要大一倍,原胞内有 2 个原子,即在某一个方向,基矢增长了,这相当于布里渊区沿同一方向的缩短,有如把布里渊区在某个方向折迭起来,因此原有的表面态分成两个峰,这就是熟知的由于悬挂键的存在以及再构而引起的表面占有态与空态。能隙约为 0.4 eV, 计入再构后,所要解的久期方程将更复杂。

集团模型 (cluster)⁽²⁾ 由于表面态的定域性质以及许多表面现象例如吸附等和局部成键的情况有关,因此常采用量子化学中惯用的分子集团模型来计算表面态,即用有限的原子集团来模拟半无限大的晶体,利用这种方法加上某些近似可以比较容易计算集团的总能量(见后面),由能量最小值定出表面的几何构型,例如吸附位置、键长、芯态电子能量移动等,也可计算吸附分子的振动频谱,以与低能电子能量损失谱、红外反射谱或非弹性散射谱等实验结果比较。但这个模型也存在着一些内在的缺点。一个缺点是集团本身的有限性,因此得到的电子能态是分立的能级而非能带,比较难于分出表面态与体内态,另一个缺点是集团边界的悬挂键,往往引起一些定域态,难以分出真的表面引起的定域态。以图 1 所示的四原子的硅集团为例,悬挂键 1 为模拟表面的悬挂键,而 2, 3, 4 ..., 10 则为由于集团有限性而产生的悬挂键,必须用 H 原子或其他“赝原子”的轨道将这些悬挂键饱和。以与 ETBM 相似的推广休克方法 (EHT) 为例,也是把原子轨道的线性组合作为波函数,在计算熟知的重迭积分 $S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$ 后,可把哈密顿量的矩阵元表示为:

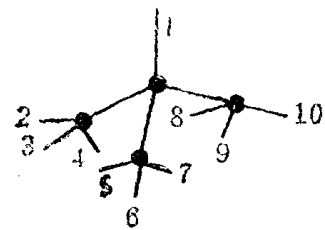


图 1 四原子的硅集团

$$H_{\mu\mu} = -I_\mu$$

$$H_{\mu\nu} = K \left(\frac{H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}}{2} \right) \cdot S_{\mu\nu} \quad (\mu \neq \nu)$$

I_μ 为相应原子轨道的电离势, K 为可调节的参数。当不考虑相构时,对 Si (111), 图 1 所示的集团是最小的。如果把键 2 → 10 用氢原子饱和则这个集团包括了 15 个原子 (Si_4H_{10}) 共有 25 个轨道 (硅只取 $3s$ 、 $3p^3$), 对于 GaAs (110) 1×1 , 为了比较好地模拟半无限大的 GaAs (110) 面, 至少要在三层的原子中选取集团原子, 如图 2 所示, 这个图中有 13 个悬挂键, 对于 Ga、As 如只取 $4s$ 、 $4p^3$ 轨道, 悬挂键用氢原子或“赝原子”的轨道饱和, 这个集团就已有 49 个轨道, 如果要考虑再构, 轨道数将大为增加, 例如对于 Si (111) 2×1 再构, 如果只考虑到第二层原子, 原子数为 $\text{Si}_{10}\text{H}_{10}$, 轨道数将增至 59 个。这个方法的优点在于如果集团不太大, 计算的工作量比薄片模型小, 特别对于覆盖度小于一个原子层的吸附问题, 集

图模型特别适宜，可以比较不同构型的总能量，从而定出吸附位置，以及键长等³。

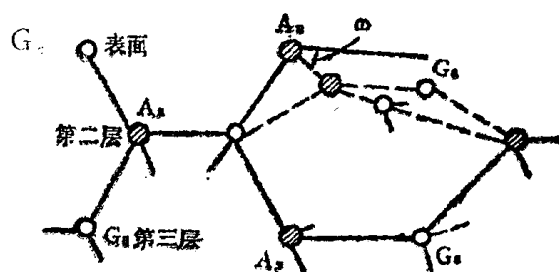


图 2

微扰方法^[4] 这是把表面做为理想晶体的微扰为出发点而发展起来的方法。Soven 等将一个假想的解理平面通过理想晶体的某个晶向，由此而产生的两个半无限的晶体和解理面形成了“解理”晶体。与解理面相邻的任一个表面都可看成是晶体的表面。这个方法的特点是容易求出状态密度。令 $\hat{H}_0$ 和 $\hat{H}$ 分别代表理想晶体和解理晶体的哈密顿量。 $\hat{G}_0$ 和 $\hat{G}$ 是相应的格林函数，这些算符满足下面关系式：

$$(E - i\delta - \hat{H}) \hat{G} = 1$$

E 是能量， δ 是正的增量。如果微扰势 $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$ ，则 $\hat{G}$ 和 $\hat{G}_0$ 满足 Dyson 方程：

$$\hat{G} = \hat{G}_0 + \hat{G}_0 \hat{V} \hat{G}$$

利用紧束缚近似，只考虑相邻原子的相互作用，特别是只考虑 s 轨道，引入传递函数，很容易进行模型计算，得到布里渊区不同点的能量以及定域态密度，例如 Falicov 等曾用此方法对 Si (111) 1×1 的表面态进行模型计算^[5]。但是如果计入 sp^3 杂化，格林算符将成为 4×4 的矩阵，计算量就要大为增加。

(二) 计算方法

在选择适当模型后，下一个重要的问题是计算方法的选择，例如在 LCAO 的方法中，存在着基函数的选取问题，是利用原子的波函数？还是要从头算起 (ab initio)？由于在处理问题的起始，总要采取一些近似，在得到初步结果后，是否要进行势的自洽或电荷的自洽？目前计算总能量是最吸引人的课题。用比较准确的赝势，已能计算许多固体的总能量，从总能量的最小值可定出晶体的晶格常数、结合能、体弹性模量、声子频率和稳定的结构等。只要输入原子参数和晶体结构的参数，就可得到和实验结果符合的上述信息。因此希望类似的研究也可用来弄清表面再构的机理，在界面处晶体的对称性和离子性可以保持不变，也可改变。例如 Ga-GaAs, GaAs-ZnSe 界面两方的对称性不变，但离子性有差别，GaAs-AlAs 界面两方的对称性和离子性都十分相近。实验指出，对于这个体系无定域的界面态。对于闪锌矿、纤维锌矿界面的情况，例如 (ZnS)_闪 · (ZnS)_纤 界面两方离子性不变，然而在涉及三个最近邻的范围内，对称性有了变化，界面态也定域在上述范围。因此应根据上述的种种问题，来选择最适宜的方法。

(1) **紧束缚方法**^[6]：上面已曾提及此法的要点是把波函数展成原子轨道的线性组合

(LCAO)。在薄片模型中

$$\psi_i(k, r) = \sum_{p, m} C_{j, p, m}(k) \phi_{p, k, m}(r)$$

$\phi_{p, k, m}(r)$ 是原子轨道的 Bloch 和

$$\phi_{p, k, m}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \phi_p(r - R_l - \vec{j}_m)$$

$\phi_p(r - R_l - \vec{j}_m)$ 是位于第 m 个原子层、格点为 R_l 处的原子轨道， $C_{j, p, m}$ 为展开系数， p 和 l 都是态的指标，将 ϕ_p 等正交化，把 ψ 代入薛定谔方程，得到的久期方程为：

$$[\langle p' m' | \hat{H} | p m \rangle - E_i(\vec{k}) \delta_{p' p} \delta_{m' m}] = 0$$

定域态密度为

$$\rho(E, \vec{R}, m) = \sum_{p, k, i} |C_{j, p, m}(k)|^2 \delta(E - E_j(\vec{k}))$$

常用Koster-Slater介绍的方法，把 $\langle p' m' | \hat{H} | p m \rangle$ 中所涉及的一些积分做为参数计算能带，与实验结果拟合而定出参数。对于元素半导体及 III-V 族化合物半导体，如只选取 s 与 p 轨道，得到的价带与实验结果比较符合，而导带的符合性并不令人满意。王以铭等曾指出如将 $5s$ 态计入，可以得到与实验符合比较好的导带，由于参数的选择对导带结果不好，存在着一定的任意性。例如对于 GaAs (110)，LEED 及光电子发射谱都指出表面存在着弛豫，砷原子向外移动，镓原子向内移，新的键与 (110) 面成的角度 ω 为 27° 。在能隙中不存在由于悬挂键而引起的表面态。如果用同一构型，选择两组不同的参数，则一组的计算结果给出能隙中无表面态，而另一组参数可能给出能隙中存在表面态的结果，又如为了使能隙中没有表面态，两组不同的参数可以给出不同的弛豫角度 ω 。在决定 ω 时是采用能量最小的方法。

在这个方法中最容易计算的能量是“能带结构”能量：

$$E_{bs} = \sum_{\vec{k}} E_s(\vec{k})$$

而对于包含离子与电子的体系，总能量应为

$$E_{\text{总}} = E_{ee} + E_{ii} + E_{ei}$$

E_{ee} , E_{ii} , E_{ei} 分别为电子-电子、电子-离子以及离子-离子相互作用能量。

$$E_{ts} = E_{ei} + 2E_{ee}$$

因此 $E_{\text{总}} = E_{ts} + U$

$$U = E_{ii} - E_{ee}$$

当离子间距比 Thomas-Fermi 电子屏蔽长度大得多时，整个由电子屏蔽的离子-电子系统是近于中性的，可把 U 看作一个较小的值，因此可以用短程的宏观力学量来描述 U 随键长及键

角的变化 $\Delta U = \frac{1}{2} C_0 \sum \left(\frac{\delta d}{d} \right)^2 + \frac{1}{2} C_1 \sum (\delta \theta)^2$

δd 是键长的变化, $\delta\theta$ 是键角的变化, 利用声子频率和体弹性模量可定出 C_{11} 、 C_{12} , 从而研究 $E_{\text{总}}$ 随表面构型的变化, Chadi用这个方法研究了GaAs (110), Si (100) 等的再构。显然这些方法还有待于进一步的发展^[7], 但它的主要优点是比较直观。

(2) 赝势方法^[8]: 这是在正交化平面波的基础上发展起来的一种研究能带的方法。首先利用价电子波函数在远离离子实时应与平面波比较接近的事实, 以及价电子波函数必须与芯态电子波函数正交的性质, 先把基函数表示为平面波的组合, 然后使基函数与芯态波函数正交, 可把正交化波函数写为:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \Phi_{n\vec{k}}(\vec{r}) - \sum_i |C_i\rangle \langle C_i| \Phi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

$|C_i\rangle$ 代表芯态波函数, $\Phi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ 是平面波的组合, 将上式代入薛定谔方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_p(\vec{r}) \right] \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n\vec{k}} \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

可得到 $\Phi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ 满足的方程式

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_p(\vec{r}) \right] \Phi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n\vec{k}} \Phi_{n\vec{k}}(\vec{r})$$

式中 $V_p(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \sum_i (E_{n\vec{k}} - E_c^i) |c_i\rangle \langle c_i|$ 常称之为赝势, E_c^i 是相应于芯态 $|c_i\rangle$ 的能量, 由于 $E_{n\vec{k}} > E_c^i$, 因此 $V_p(\vec{r})$ 中的第二项大于零, 代表相斥势。它的作用是在 $|c_i\rangle$ 数值较大的区域内抵消吸引势 $V(\vec{r})$, 因而可使 $V_p(\vec{r})$ 的形式比较“平坦”, 而且比较弱, 因此在求解薛定谔方程时, 可以不必用太多的平面波, 即可取得收敛的解。在早期的能带计算中采用经验的赝势, 即把 $V_p(\vec{r})$ 用Fourier级数展开, 并在展式中只保留有限的项, 并把Fourier系数作为参数。选择这些参数的值, 使计算的能带与实验结果符合, 但一般结果证明这样得到的导带都偏高。

近年来为了进行势的自洽, 常把赝势分成三部分:

$$V_p = V_{\text{离子}} + V_{\text{cs}} + V_{\text{xc}}$$

$V_{\text{离子}}$ 、 V_{cs} 、 V_{xc} 分别代表离子实, 屏蔽电子和电子的交换关联对于赝势的贡献, 选择 $V_{\text{离子}}$ 使所得的波函数峰值以及本征值与 Herman Skillman 计算的结果相符。

将 $\Phi_{n\vec{k}}(\vec{r})$ 用平面波展开

$$\Phi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} a_{\frac{n}{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}$$

$\vec{G}$ 是倒格矢, 代入 $\Phi_{n\vec{k}}$ 满足的方程, 可求出久期方程组:

$$\sum_{\vec{G}'} \{ H_{\vec{G}\vec{G}'} - E_{n\vec{k}} \delta_{\vec{G}\vec{G}'} \} a_{\frac{n}{k}}(\vec{G}') = 0$$

$$H_{\vec{G}\vec{G}'} = \frac{\hbar^2}{2m} \left| \vec{k} + \vec{G} \right|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_p(\vec{G}, \vec{G}')$$

$V_p(\vec{G}, \vec{G}')$ 是赝势的矩阵元, 由赝势的定义可看出由于 s 、 p 、 d 电子波函数形式的不同, 相

斥势与吸引势的抵消程度随角动量而异, 这种势是非定域的 (non-local)。但对于大多数半导体, 定域的势可得出令人满意的结果, 因此在进行自洽计算的起始, 可设

$$V_p(\vec{G}) = S(\vec{G}) V_p^{\text{经验}}(|\vec{G}|)$$

$$S(\vec{G}) = \frac{1}{M} \sum_i e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}_i}$$

$\vec{r}_i$ 是原子在原胞中的位置, M 是原胞中的原子数, $V_p^{\text{经验}}(|\vec{G}|)$ 是由体能带计算得到的经验 Fourier 系数, 常表示为一随倒格子中的任意矢量 $|\vec{q}|$ 连续变化的函数, 对于 Si, GaAs, Cohen 等将 $V_p^{\text{经验}}(q)$ 写成

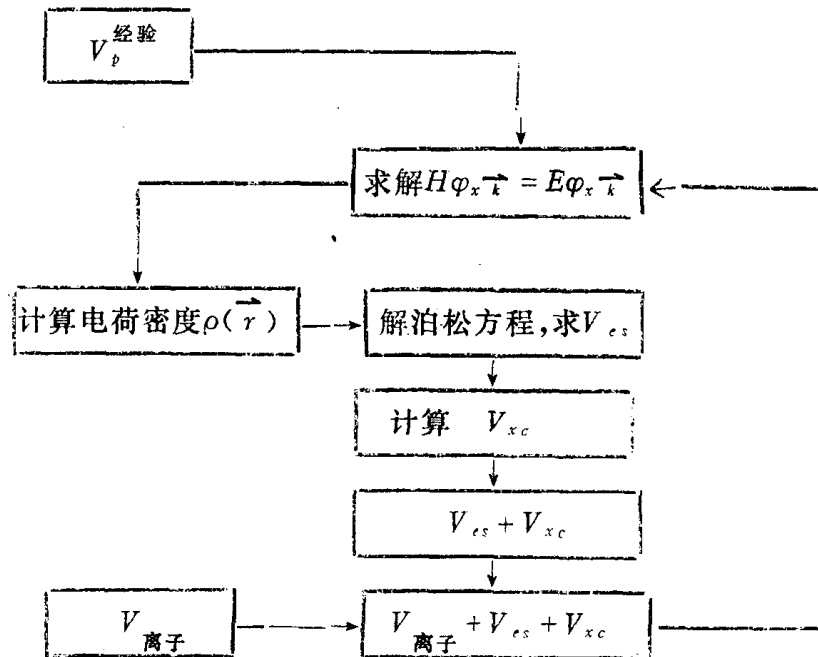
$$V_p^{\text{经验}}(q) = \frac{b_1(q^2 - b_2)}{\exp[b_3(q^2 - b_4)] + 1}$$

b_1, b_2, b_3, b_4 是随材料而异的参数, 可根据下表进行多次的迭代计算, 直至输入与输出势相差在 0.1eV 之内。表中的 V_{es} 和 V_{xc} 分别满足泊松方程与 Slater 的近似关系 $\nabla^2 V_{es}(\vec{r}) = -4\pi e^2 \cdot \rho(\vec{r})$

$$V_{xc}(\vec{r}) = -3ae^2 \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3}(\vec{r})$$

a 是常数 (~ 0.7)

表 I 迭代步骤示意图



式中 $\rho(\vec{r})$ 是电荷密度, 对于 $V_{离子}$ 常用 Abarenkov 和 Heine 发展的离子模型势 (与 l 无关的)

$$V_{离子}^{\text{模型}}(q) = \frac{e_2}{q^2} \left[\cos(a_2 q) + a_3 \right] \exp(a_4 q^4)$$

J.R.Chelikowsky, M.L.Cohen 在研究 CaAs (110) 表面, 雷干成在研究 Si (111) 表面时都是采用相同形式的势。

赝势法不仅可用于自治计算,也可用于计算总能量,Ihm和Cohen计算了Si的总能量,並研究了表面原子的弛豫。近年来 Alex Zunger和Cohen 等还发展了第一性原理的赝势(First Principles Pseudopotential)^[9]。D.R.Hamann, M. Schlüter 和 C. Chiang 等由“从头算起”(ab initio)的原子芯态波函数求得另一种赝势(Norm-Conserving)^[10], 可用来进行各种自治计算。虽然赝势法比 LCAO 可以得到较准确的结果及更多的信息,但工作量也要大得多,必须使用大型的计算机。

(3) 用高斯型轨道的紧束缚法^[10]: 与前面介绍的紧束缚法相似,只是采用高斯型轨道(GTO)做为基矢。由于两个高斯函数的乘积是另一个以其他坐标为心的高斯函数,易于解析地计算多中心积分。另一个优点是高斯函数衰减比较快,特别适于研究定域态,先把波函数展成 Bloch 和:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\mu} a_{\mu n}(\vec{k}) \cdot \chi_{\mu}(\vec{k}, \vec{r})$$

$$\chi_{\mu}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\nu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\nu}} \phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_{\nu})$$

$\phi_{\nu}(\vec{r} - \vec{R}_{\nu})$ 是形式为 $r^n e^{-\alpha r^2}$ 的高斯函数。Batra 用此方法,並用12层的硅原子,在薄片的上部与下部加一层氯原子,研究了氯在 Si (111) 的吸附问题,这个方法的缺点是指数上常数的选择並非唯一的。

(4) 其他方法:

(i) 计算机重整群^[11] Mallick 和 S. T. Chui 用此方法,采用 LCAO 及薄片模型研究了 Si (111) 表面。方法的要点是先求解一层原子的薛定谔方程,然后再把两层组合、四层组合、八层组合……,在每次组合时可去掉某些对相互作用贡献较少的态,从而减少计算的工作量,叶令等最近也将此法用于研究GAC的电子态。

(ii) 改进的Green 函数方法: Lee和Joannopoulos^[12]最近发展了比较简单地计算Green函数矩阵元的方法。通过对定义的传递矩阵的本征分析,可以研究有关表面的性质,在此限于篇幅,就不详细介绍了。

以上几个方法都是结合薄片模型的,在集团模型方面,除去上面介绍的EHT方法以外,还有散射波 X_s 、分立变分 X_s 方法等, EHT方法虽然是半经验的,但适合于用来做适应构型变化的计算, M.Nishida 对于 GaSb、GaAs、InP选择适当尺寸的集团与参数K,使之得到与体能带比较接近的能隙1.0, 1.5、1.5eV, 然后利用得到的参数计算由于缺陷而产生的表面态。采用14个正离子(Ga)与14个负离子(As),分布在四个原子层的28个离子的集团研究由于逆位缺陷在Ⅲ-V族化合物的能隙中引入的电子态,和 Spicer 等的实验结果比较。

为了比较好地进行势的自治, Johnson^[13]发展了自治散射波的 X_s 法。这个近似是把空间分成许多原子球,每个球以原子核为中心,球内的势(区域Ⅰ)取球面对称,然后用一大球将所有的小球包围起来,球外的区域称为Ⅱ,设在大球内与小球外的区域Ⅱ的势是平坦的,可以对这种类 Muffin-Tin 势分别求解薛定谔方程,通过波函数及其微商在球面边界的连续可以得到求解能量的本征方程。由于矩阵元中含有能量,因此求解比较困难,后来发展的LMTO就是为了弥补这个缺点^[14],对于每一个 l 值,对于一定的势求出波函数 $\phi_{vl}(\vec{r}) \equiv \phi_l(E_v, \vec{r})$, 以及它对能量的微商 $\dot{\phi}_{vl} \equiv \frac{\partial \phi_l(E, \vec{r})}{\partial E} \Big|_{E_v}$, E_v 是适当选择的能量参数。如 S 是 Muffin-Tin

球的半径, 归一化的条件是:

$$\langle \phi^2(E) \rangle = \int_0^s \phi^2(E, r) \cdot r^2 dr \equiv 1$$

$\phi_v(r)$, $\dot{\phi}_v(r)$ 是互相正交的; 而且分别与芯态正交。定义在球面的对数微商为:

$$D_v \equiv S \phi_v'(s) / \phi_v(s)$$

$$D_v' \equiv S \dot{\phi}_v'(s) / \dot{\phi}_v(s)$$

取下述的线性组合:

$$\phi(D, r) = \phi_v(r) + \omega(D) \dot{\phi}_v(r)$$

$$\omega(D) = -\frac{\phi_v}{\dot{\phi}_v} \cdot \frac{D - D_v}{D - D_v'}$$

在 $\phi(D, r)$ 的基础上可以建立所要的基矢

$$\phi_{lm}(D, r) \equiv i^l Y_{lm}(\hat{r}) \phi_l(D, r)$$

以 $\phi_{lm}(D, r)$ 为基础, 再加上球外区域 II 中的尾部, 可以得到与能量无关的基矢, 使久期方程的矩阵元简化。

散射波 X_α 方法的优点是包含了所有的电子, 因此在处理有关芯态的问题特别适合。由于波函数不是解析表达式, 而是数值的, 比 LCAO 方法用的基矢准确和灵活, 但是对于电荷密度有较大部分在区域 II 的分子轨道, 用 $M-T$ 势的近似就不够好。此外, 在使用这个方法时, 球半径的选择有一定的任意性。由于对 $M-T$ 球内势是球面对称的, 用这种方法来研究金属表面比研究半导体表面更合适一些。例如曾用 25 个 Al 原子的集团代表 (100) 面研究 O 在四度位吸附及铝 2p 能量吸附后的移动。除去 X_α 法外, McGill 等也用从头算的方法来计算集团能量, 但只限于比较小的集团。

(三) 从基础研究到应用的过渡

结 束 语

任何半导体器件都具有界面 (金属-半导体、绝缘体-半导体、金属-绝缘体……) 和一定的表面/体积比, 据初步统计, 如以 1978 年 1μ 线条的大规模集成电路而言, S/V 为 5000, 予期到 1988 年线条为 0.25μ , 超大规模的集成电路的 S/V 要增至 40000, 界面数也很多, 因此从原子尺度来研究表面、界面特别重要 [16, 17]。

近年来对金-半接触的表面界面研究, 已从微观角度对肖特基结的形成有了一些新的认识 [18], 对发展 GaAs MESFET 及 InP 的 MISFET 已起了初步的指导作用。结合分子束外延等新技术的发展可以预计目前的基础研究对于新器件的发展会起更大的促进作用。

参 考 文 献

- [1] J. A. Appelbaum and D. R. Hamann *Rev. Mod. Phys.* **48**, 479 (1976)
- [2] John. J. Barton, William A. Goddard III and T. C. McGill *J. Vac. Sci. Technol.* **16** 1178 (1979)
- [3] 张开明 叶令 *物理学报* **29** 686 (1980)

- [4] D. Kalkstein and P. Soven, *Surface Science* **26**, 85 (1971)
- [5] L. M. Falicov and F. Yndarin *J. Phys. C.* **8** 147 (1975)
- [6] S. T. Pantelides and J. Pollmann *J. Vac. Sci Technol.* **16**, 1349 (1979)
- [7] D. J. Chadi *Phys. Rev Lett.* **41**, 1062 (1978)
- [8] M. Schlüter *J. Vac. Sci Technol.* **16**, 1331 (1979)
- [9] J. Ihm, A. Zunger, and M. L. Cohen, *J. Phys. C* **12**, 4409 (1979) , **13**, 3095 (1980) J. Ihm and M. L. Cohen *Phys. Rev. B* **21** 1527 (1980)
- [10] I. P. Batra, *J. Vac. Sci. Technol* **16**, 1359 (1979)
- [11] C. Weigel S. T. Chui and J. W. Corbett, *Phys. Rev. B* **18**, 2877 (1978) M. K. Mallick, S. T. Chui *Phys. Rev. B* **21**, 3471 (1980)
- [12] D. H. Lee and J. D. Joannopoulos *Phys. Rev. B* **23**, 4988 (1981) and *Phys. Rev. B* **23**, 4997 (1981)
- [13] K. H. Johnson, *Adv. Quantum Chem.* **1**, 143 (1973)
- [14] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975)
- [15] Richard. P. Messmer *J. Vac. Sci Technol Vol.* **16**, 1323 (1979)
- [16] J. R. Chelikowsky D. J. Chadi and M. L. Cohen *Phys. Rev. B* **23**, 4013 (1981)
- [17] J. Ihm and J. D. Joannopoulos *Phys. Rev. Lett* **47**, 679 (1981)
- [18] W. E. Spicer, I. Lindau, P. Skeath and C. Y. Su *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 1619 (1980)

表面及其他凝聚态材料的电子结构的

Ab initio 理论研究^[1]

王 鼎 盛

(中国科学院物理研究所)

电子结构指电子态在能量空间和动量空间的分布, 和电子态的波函数——电子在坐标空间中的分布。原则上讲, 研究电子结构是确定其他物理性质的必要步骤。由于理论方法和计算技术的进展, 准确地计算一个相当复杂的晶体(例如每个元胞含10个原子)的电子能带已经並不困难了。教科书中对于晶体能带结构的性质与计算方法已有系统的介绍^[2]。这里只简单介绍一下三维晶体电子结构研究中的两个最近的例子, 说明这方面的情况。重点讨论低对称性系统的电子结构, 尤其是表面的 Ab initio 理论研究中新近发展的 FLAPW (完整位势的薄膜的线性化接合平面波) 方法, 最后谈谈在国内开展这类研究的问题与展望。

自洽地计算凝聚态系统的电子结构的过程示意地表示在图 1 中, 按照密度泛函理论^[3], 多电子问题被简化为 Hartree 形式的单粒子方程

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum \frac{Z_\mu}{|\vec{r} - \vec{R}_\mu|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

等号左端的最末一项

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{xc}(\vec{r})$$

是准粒子在系统中受到的交换和关联作用的等效表示。实际的计算往往是从给定的系统的结构(包括原子位置 $\vec{R}_\mu$ 和原子序数 Z_μ)和某一个相当任意的起始势函数 $V(\vec{r})$ 出发, 求解 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r})$$

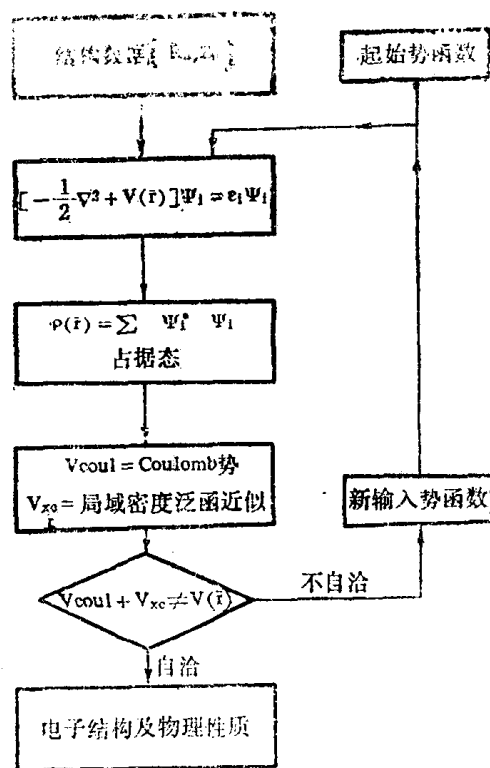


图 1 凝聚态电子结构 Ab initio 理论研究的计算过程示意图

然后从最低的能级开始填充这些状态，並求出总电子密度

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\text{占据态}} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})$$

于是可以利用静电 Poisson 方程求解出势函数中的 Coulomb 项

$$V_{\text{coul}} = - \sum_{\mu} \frac{Z_{\mu}}{|\vec{r} - \vec{R}_{\mu}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'。$$

对于交换和关联项，实际上我们並不知道 $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ 的准确泛函表示（这相当于准确求解多体问题），往往采用均匀电子气的结果近似处理，即所谓局域密度泛函近似： $V_{xc} = V_x + V_c$ ，其中交换项^[4]

$$V_x = - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3}，$$

关联项常用 Hedin-Lundqvist 表达式^[5]

$$V_c = -0.0225 \ln(1 + 33.85 \rho^{1/3})，$$

或者 Wigner 公式^[6]

$$V_c = - \frac{0.944 + 8.9 \rho^{1/3}}{(1 + 12.57 \rho^{1/3})^2} \rho^{1/3}，$$

或者在讨论自旋极化（磁性）时，采用局域自旋密度泛函近似的交换—关联表示^[7]，自洽计算的最后一步是比较得到的势函数

$$V_{\text{coul}} + V_{xc}$$

与开始计算时输入的势函数 $V(\vec{r})$ 的差别。如果相差颇大，则用适当的方法构造一个新的势函数，代替 $V(\vec{r})$ 作为下一个循环的输入，並重新计算。直到输入的势函数与产生的势达到满意的自洽为止。

可以看到在整个计算过程中，我们把物理学中确立的第一原理（Schrödinger 方程和 Poisson 方程）直接应用到选定的物理模型（由 $\{\vec{R}_{\mu}, Z_{\mu}\}$ 给定）上，研究其电子结构。唯一的近似之处仅仅是采用了局域密度泛函近似，避免了通常的理论计算中不得不采用的许多其他近似，例如忽略某些因素，采用微扰论方法或者假设一定的势函数等等。因此这样的 Ab initio 理论研究可能给出准确的物理性质和规律，通过与实验结果的对比检验我们所用的物理模型的适用性。自然通过这样的对比，或者与其他理论结果的对比也可以检验所用的近似方法（局域密度泛函）的正确性。

在晶体电子能带结构计算中有各种不同的方法，例如常见的赝势法，紧束缚法，Green 函数法和接合平面波（APW）法等等。同一方法在不同著者手里也还稍稍有些变化，不同方法之间的主要差别在于求解 Schrödinger 方程时用的方法和用以表示电子状态的基函数不同，因而对势函数描写的方式也相应地不同。此外各种方法对势函数或多或少采用了一点近似。例如：赝势法在原子中心附近用一个赝势代替真正的势函数；Green 函数法在靠近原子中心位置采用一个球形对称的势。由于这些原因每个方法适用的物理系统也略有不同，但在一定的范围里均能给出很好的结果。

IBM 组利用 Green 函数法对晶体电子结构进行了系统的研究，结果收于《计算的金属

电子性质》一书^[8]。包括了原子序数不超过49 (In) 的全部纯金属晶体的电子结构, 以及由此获得的一些物理性质的计算结果, 包括固体总能量, 结合能, 晶格常数和体弹性模量等。由于他们的计算没有包含相对论效应, 因此不能用到更重的元素。此外他们还使用局域自旋密度泛函近似计算了磁化率, 结果表明在所研究的这些纯金属晶体中只有 Fe、Co 和 Ni 会出现铁磁性, 与熟知的实验事实相符。计算的磁矩数值与实验测定结果相差也不超过 5%。最近这一组人的研究方向着重在过渡金属之间和过渡金属与简单金属的合金的结合及其他性质的研究^[9]。

Berkeley 组 (Univ. of California, M. L. Cohen 等) 利用赝势法对固体电子结构作过长期的、广泛的研究。新近关于 Si 和 Ge 的结构优化的工作可以代表这个组在这方面达到的水平^[10]。他们计算了 Si 和 Ge (唯一不变的输入数据只是 $Z_{Si} = 14$ 和 $Z_{Ge} = 32$) 在多种晶体结构和不同晶格常数时的总能量。由能量极小准确地得到了相应于实验观察的金刚石结构, 并且计算的晶格常数与实验测定值相差仅 0.4%。其他结果, 如结合能, 体弹性模量和一些特殊 k 点的声子频率等都与实验相符。这个结果表明电子结构的 Ab initio 理论研究现在已经可以作为研究固体结构, 相变等问题的有效方法。

在研究三维晶体电子结构取得广泛成就的同时, 类似的方法被用到其他低对称性系统的研究上, 例如表面或界面, 杂质或缺陷, 无序以及非晶态系统等^[11]。以表面电子结构的研究为例, 其重要性是早已熟知的, 因为固体的许多物理化学性质, 如电子发射, 化学吸附, 催化性质等是由表面电子性质决定的。在现代技术中广泛采用的微型固体电子器件中, 更是直接利用表面或界面的特殊性质。从七十年代前后开始, 由于高真空技术和各种光电子谱技术, 如紫外或 X 光光电子谱技术 (UPS 或 XPS), 尤其是能量连续可调的角分辨的 XPS, 和其他分析技术, 例如低能电子衍射 (LEED) 和 Auger 谱仪 (AES) 等的发展, 积累了关于表面电子性质的可靠的数据, 表面物理的理论研究有了相应的发展^[12, 13]。

在研究表面或界面问题时, 在垂直于这个面的方向 (z) 上, 晶体原有的平移对称性受到破坏。即使在 xy 平面上仍然保留晶体的原来的结构, 具有同样的二维平移周期性, 计算其电子能带结构也要比原来的三维晶体困难。如果在表面还有再构现象, 降低或破坏了原有二维平移周期性, 则问题会更加困难一些。自从 1972 年 Appelbaum 和 Hamann^[14] 第一个自治的表面电子结构 (Na) 计算完成以来, Ab initio 理论计算在研究表面物理中的应用日益普遍, 並有了很大的发展。前期研究的总结见于文献^[15]。这些研究中通常采用“间隙薄膜”结构以人为地恢复 z 方向的对称性, 即用足够厚的薄膜沿 z 方向放置, 薄膜的厚度使它的两个表面不致互相影响, 而薄膜之间的间隙 (真空) 应该宽到由两个薄膜的表面扩展出来的电子波函数没有显著的重叠。这种结构的电子能带可以使用计算三维晶体的程序得到, 唯一的差别只是元胞沿 z 方向加大, 每个元胞里的原子数目增加 (都取决于选取的膜的厚度和间隙区距离), 需要作较大规模的机器计算。电子态的描写多采用平面波形式的基函数, 因此处理的材料多属于简单金属 (Na, Li, Al) 和半导体 (Si)。对于过渡金属的表面性质在这段时期还没有自治的计算。

Northwestern 组 (Northwestern Univ. A. J. Freeman 等) 自 1978 年以来发展了有完整势的处理薄膜问题的线性化接合平面波法^[16] (FLAPW, 其中 F 既代表 full potential, 又代表 film), 把表面问题的 Ab initio 理论研究大大地推广和精确化了。这种方法处理一个由许多原子层沿 z 方向堆积而成的薄膜。每个原子层在膜面上都具有相同的二维平移周期