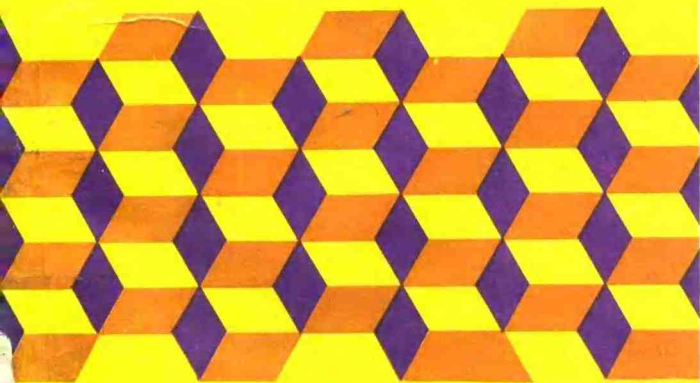

固体导论

杨宗绵 编

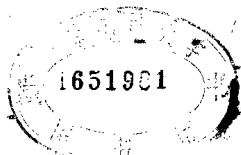


上海交通大学出版社

固 体 导 论

杨 宗 绵 编

到 1/201/123



上海交通大学出版社

内 容 提 要

本书是固体物理学科中固体物理(I)的教材。本书七章相当于七个固体物理学专题,分两部分内容:一是能带结构、晶格动力学、固体中元激发,以提高读者的理论基础;二是非晶态、晶体表面、固体的介电性质、固体的光学特性等,以扩大读者的知识面。本书征引详实、综合发展动向,便于读者对有关专题作深入研究。本书特别适合技术物理、应用物理、实验物理专业的研究生和本科生,也适合有关科技人员。

(沪)新登字 205 号

固体物理

出版:上海交通大学出版社

(上海市华山路1954号·200930)

字数: 243000

发行: 新华书店上海发行所

版次: 1993年1月 第1版

印刷: 常熟市文化印刷厂

印次: 1993年4月 第1次

开本: 787×1092 (毫米) 1/16

印数: 1—1560

印张: 10

ISBN7-313-01160-1/O·4

定 价: 3.00 元

序 言

从 50 年代起,固体物理学在很多领域有极其出色的成就,举世瞩目。它又是孕育高新技术的沃土。半导体技术、光电子技术、红外遥感技术、光缆技术、超导技术、材料科学技术、纳米系统技术等都是在这块沃土中生长的茂林修竹。固体物理学本身又在不断更新、发展、开拓许多崭新的领域。由于固体物理学既是物理学中的重要分支,又是孕育新技术的沃土,高等院校的物理系、应用物理系、材料物理专业以及相近的某些技术科学的专业都将固体物理学列为必修课程。但由于学时有限,各专业的具体要求又有所差别,在大学本科的固体物理学课程(固体物理(I))中只能讲授最基本的各专业共同需要的内容。而对于有关专业的硕士研究生和本科高年级学生则深感需要增添和补充一些重要内容,对某些课题作更深入的讨论。杨宗绵同志的这本《固体导论》就是为此目的而编写的。他曾在上海科学技术大学,中科院上海原子核研究所、硅酸盐研究所对有关专业的硕士研究生、本科高年级学生开设固体物理(II)或固体理论基础课十余年,使用这本书的原稿作为讲义,效果良好。

全书包括七章分两部分内容:一是能带结构、固体元激发、晶格动力学,用以提高读者的理论基础;二是非晶态、晶体表面、固体的介电性质、固体的光学特性等专题,以扩大知识面。这本书文字流畅、物理图像和概念表述得清晰易懂,曾被上海科技大学评为优秀教材。我认为有关专业的教学科研人员、硕士研究生和本科高年级学生都能从这本书中获得教益。乐于在此书付印之时,写片言为序。

陆 栋

1992 年 11 月

目 录

1 能 带 结 构

1.1 单电子薛定谔方程及其解	1
1.1.1 单电子近似	1
1.1.2 求解的一般步骤	3
1.2 正交化平面波法	4
1.2.1 正交化平面波	4
1.2.2 晶体势的构成与计算步骤	5
1.3 展势法	7
1.3.1 试验波函数	7
1.3.2 展势和展势方程	8
1.3.3 展势法近似计算	9
1.4 原子轨道线性组合法	10
1.4.1 布洛赫和	10
1.4.2 晶体势和久期方程的导出	11
1.5 原胞法	11
1.5.1 原胞法的基本假设和试解	12
1.5.2 原胞法应用	12
1.6 加级平面波法	14
1.6.1 晶体势	14
1.6.2 试验波函数——加级平面波的组合	14
1.6.3 计算与结果	15
1.7 格林函数法	17
1.7.1 格林函数与 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 的积分式	17
1.7.2 计算与结果	19
1.8 态密度	19
资料索引	20

2 晶 格 动 力 学

2.1 晶格振动谱	21
2.1.1 晶格振动方程及其解	21
2.1.2 声学模与光学模	23
2.1.3 例	26
2.2 晶格振动的量子化 声子	28

2.2.1 简正坐标的哈密顿函数	28
2.2.2 声子	29
2.3 长光学波与光波的电磁耦合场	33
2.3.1 介电函数	33
2.3.2 横波和纵波振动方程	35
2.3.3 长光学横波与光波的耦合场	36
2.4 晶格振动的色散关系 $\omega_j(\mathbf{q})$ 以及态密度(频谱) $g(\omega)$	37
2.4.1 $\omega_j(\mathbf{q})$ 的计算模型	37
2.4.2 态密度的推导	40
2.5 晶格热传导	42
2.5.1 声子散射 N 过程和 U 过程	42
2.5.2 声子系统的输运方程	44
2.5.3 热导率	46
资料索引	49

3 固体中的元激发

3.1 声子	50
3.2 电子系统的激发态	51
3.2.1 无相互作用电子系统的激发态	51
3.2.2 准电子	52
3.2.3 等离激元	55
3.3 激子	57
3.3.1 Fränkel 激子	58
3.3.2 Wannier-Mott 激子	59
3.4 自旋波量子	61
3.4.1 铁磁体中的自旋波	61
3.4.2 自旋波的量子化	63
3.5 极化子	64
3.5.1 极化子模型与基本性质	64
3.5.2 大极化子的能量	64
资料索引	67

4 非晶态

4.1 非晶态结构测定	68
4.1.1 衍射分析法	68
4.1.2 EXAFS 法	71
4.2 非晶态结构的模型化	73
4.3 非晶态固体的电子结构	74
4.3.1 基本模型	75

4.3.2 定域态的测量和计算	76
4.4 非晶态导电机制	78
4.4.1 费密玻璃与 Anderson 转变	78
4.4.2 非晶态主要导电机制	78
4.5 非晶态半导体的电学性质	80
4.5.1 直流电导	80
4.5.2 漂移迁移率	81
4.6 非晶态半导体的光学性质	83
4.6.1 光吸收	83
4.6.2 光电导	85
4.6.3 光致发光	86
资料索引	87

5 晶体的表面

5.1 表面的几何结构	88
5.1.1 表面结构模型	88
5.1.2 二维晶格	89
5.1.3 表面结构的测定——LEED 方法	90
5.2 表面电子态理论	94
5.2.1 波函数匹配理论	94
5.2.2 三维晶格的表面态	97
5.3 表面电子态计算	97
5.3.1 LCAO 法计算表面能带——薄片模型	97
5.3.2 表面电荷分布与表面态密度	99
5.3.3 半导体表面空间电荷区	100
5.4 表面电子势能	101
5.4.1 表面势的构成	101
5.4.2 计算和验证	102
5.5 表面振动	103
5.5.1 表面振动的连续介质理论	103
5.5.2 表面振动的晶格动力学理论	106
资料索引	109

6 固体的介电性质

6.1 局部场(有效场)	110
6.1.1 基本参量与关系式	110
6.1.2 局部场理论	111
6.2 极化机制	112
6.2.1 电子位移极化	112
6.2.2 离子位移极化	114

6.2.3 固有电矩取向极化	115
6.3 交变电场中的介质极化	118
6.3.1 介电损耗与复介电常数	118
6.3.2 极化弛豫	118
6.4 光频范围的极化与损耗	121
6.4.1 光频电场中的电子极化	121
6.4.2 光频电场中的离子极化	122
6.5 铁电性	123
6.5.1 铁电体的一般性质	123
6.5.2 铁电畴	124
6.5.3 铁电晶体分类	124
6.6 铁电相变理论	125
6.6.1 铁电相变的热力学理论	125
6.6.2 铁电相变的晶格动力学理论——光学波软模理论	128
资料索引	128

7 固体的光学性质(线性光学)

7.1 基本参量和关系式	130
7.1.1 光吸收	130
7.1.2 光反射	131
7.1.3 $n(\omega)$ 、 $\chi(\omega)$ 色散关系	132
7.2 固体的吸收光谱	132
7.3 带间吸收理论	134
7.3.1 直接跃迁	134
7.3.2 间接跃迁	138
7.4 自由载流子的带内跃迁	140
7.5 半导体的光电导和光生伏特	141
7.5.1 半导体的光电导	141
7.5.2 光生伏特	142
7.6 固体中的光发射过程与固体发光类型	143
7.6.1 跃迁形式	143
7.6.2 发光类型	145
7.7 固体发光机制	145
7.7.1 激发与发射模型	145
7.7.2 衰减模型	146
7.8 受激发射与激光	148
7.8.1 受激发射	148
7.8.2 受激发射光放大	149
资料索引	150

1 能带结构

当原子聚合组成固体时,由于原子轨道交叠与相互作用,固体中电子的能级形成能带结构,固体的许多性质都与此有关。本章主要介绍计算晶体能带的基本原理和方法。

1.1 单电子薛定谔方程及其解

1.1.1 单电子近似⁽¹⁾

单电子近似是能带理论的基础。固体是由大量原子组成的多粒子体系,在量子力学中属于无法准确求解的多体问题。所以要计算晶体中电子的能量状态必须借助于近似方法。首先经过绝热近似(adiabatic approximation)简化为多电子问题。晶体的总哈密顿量一般可以写成电子系统、离子系统以及电子-离子系统相互作用哈密顿之和:

$$H = H_{e1} + H_{ion} + H_{e1-ion} = H_e + H_{ion0}$$

由于电子的质量比离子(或原子核)小得多而运动速度却大得多,离子对电子位形(或组态 configuration)变化的响应很慢,而电子对离子位形变化的响应却很快,可以近似认为两者之间几乎无热量交换,即绝热的。因此在讨论电子问题时可以将离子看作为固定在瞬时位置上,从而分离出多电子系统的薛定谔方程:

$$H_e \bar{\Psi} = E_e \bar{\Psi} \quad (1-1)$$

这就是绝热近似或称为 Born-Oppenheimer 方法。式中

$$\begin{aligned} H_e &= \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] + \sum_i \sum_n \left[\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_n|} \right] \right] \\ &= \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \end{aligned}$$

式(1-1)虽然只与电子有关但仍然是一个多体问题难以求解。

进一步把多电子问题简化为单电子问题常用的典型方法是 Hartree-Fock 近似方法。设系统中有 N 个电子,考虑到泡里不相容原理,将 $\bar{\Psi}$ 近似地表示为单电子波函数 $\psi_i(\mathbf{q}_i)$ 的反对称 Slater 行列式:

$$\bar{\Psi} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{q}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{q}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{q}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (1-2)$$

系统的定态能量预期值为

$$E_e = \langle \bar{\Psi} | H_e | \bar{\Psi} \rangle = \int \bar{\Psi}^* H_e \bar{\Psi} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \cdots d\mathbf{q}_N$$

$$\begin{aligned}
& \left\{ \begin{array}{l} \psi_i \text{ 已正一化以及} \\ \int \psi_i^*(\mathbf{q}_1) H_1 \psi_i(\mathbf{q}_1) d\mathbf{q}_1 = \int \psi_i^*(\mathbf{q}_2) H_2 \psi_i(\mathbf{q}_2) d\mathbf{q}_2 = \dots \end{array} \right. \\
E_s = & \sum_i \psi_i^*(\mathbf{q}_1) H_1 \psi_i(\mathbf{q}_1) d\mathbf{q}_1 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|\psi_i(\mathbf{q}_1)|^2 |\psi_j(\mathbf{q}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \\
& - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{q}_1) \psi_i(\mathbf{q}_2) \psi_j^*(\mathbf{q}_2) \psi_j(\mathbf{q}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2. \quad (1-3)
\end{aligned}$$

根据变分原理采用含约束条件的变分法, 引入拉格朗日不定乘子 λ_{ij} (矩阵元), 由

$$\delta[E_s - \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})] = 0$$

作变换使 λ_{ij} 对角化, 记 $\lambda_{ij} = E_i \delta_{ij}$

$$\begin{aligned}
& H_1 \psi_j(\mathbf{q}_1) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{i \neq j} \frac{|\psi_i(\mathbf{q}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{q}_2 \right] \psi_j(\mathbf{q}_1) \\
& - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{q}_2) \psi_j(\mathbf{q}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{q}_2 \psi_i(\mathbf{q}_1) = E_j \psi_j(\mathbf{q}_1). \quad (1-4)
\end{aligned}$$

如果不考虑自旋与轨道的耦合作用则

$$\psi_j(\mathbf{q}_1) = \psi_j(\mathbf{r}_1) s(\sigma_1).$$

并且由于

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V_1(\mathbf{r}_1) = H_2 = \dots = H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_1(\mathbf{r})$$

可得 Hartree-Fock 方程:

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_1(\mathbf{r}) \right] \psi_j(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \psi_j(\mathbf{r}) \\
& - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(i \neq j \text{ 平行})} \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \psi_i(\mathbf{r}) = E_j \psi_j(\mathbf{r}). \quad (1-5a)
\end{aligned}$$

引入单电子电荷密度 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i -e |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ 以及

$$\begin{aligned}
& \text{交换电荷密度} \quad \rho_j^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -e \sum_{(i \neq j \text{ 平行})} \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r})}{\psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r})}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_1(\mathbf{r}) - \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_j^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_j(\mathbf{r}) \\
& = E_j \psi_j(\mathbf{r}). \quad (1-5b)
\end{aligned}$$

式(1-5b)中左边第三项代表 j 状态电子和其他所有电子的库仑势能(包括自库仑项), 第四项则代表交换作用(包括自交换)——exchange interaction.

根据 Koopmans 定理, 从系统中移去一个 j 状态电子所需能量为 $-E_j$, 或使一个电子由 j 状态转变为 i 状态的能量变化为 $E_i - E_j$. 可见式(1-5b)中 E_j 确具有能量参数的意义。(但注意: $E_s \neq \sum_j E_j$)

进一步利用 Slater 近似, 以下列平均值代替与 j 有关的 $\rho_j^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$\bar{\rho}^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \rho_i^{\text{HF}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r})}.$$

从而得到 Hartree-Fock-Slater 方程,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_i(\mathbf{r}) - \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\bar{\rho}^{\text{ion}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \psi_j(\mathbf{r}) = E_j \psi_j(\mathbf{r}). \quad (1-6)$$

式(1-6)中左边括号内第四项代表与交换作用有关的势能项,它与 j 无关,所以上式适用于系统中任何一个电子状态。第三和第四项包含了电子-电子相互作用,通常把它们和晶格离子(或原子核)的势能合写为晶体势 $V(\mathbf{r})$, $V(\mathbf{r})$ 具有晶格周期性。至此,推导出能带理论中的单电子薛定谔方程为

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}).$$

其中 E 代表晶体中电子的能量本征值,其波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 则已经证明具有布洛赫(Bloch)函数性质。

1.1.2 求解的一般步骤⁽²⁾

对单电子薛定谔方程求解的过程即是计算晶体能带结构的过程。这里仍然有各种近似方法。一般的计算步骤是设立合理的晶体势近似式,选取合适的基函数,把晶体电子态的波函数用此基函数的集合作为试探,然后代入薛定谔方程用变分方法推导出使展开式系数有非平凡解的久期方程,由此可以求得晶体中电子的能量本征值,并确定波函数。以 $\{\chi_i\}$ 为所选基函数集合,在原则上总可以将晶体中电子的波函数展开成:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i a_i \chi_i.$$

按照线性变分法⁽²⁾以上式为线性变分波函数代入能量泛函数公式:

$$E(\psi) = \langle \psi | H | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle \quad \text{或} \quad E \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (1-7)$$

得到

$$\begin{aligned} E \sum_j \sum_i a_j^* a_i \langle \chi_j | \chi_i \rangle &= \sum_j \sum_i a_j^* a_i \langle \chi_j | H | \chi_i \rangle. \\ \downarrow \text{定义 } S_{ij} &= \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \int \chi_i^* \chi_j d\mathbf{r}, \\ H_{ij} &= \langle \chi_i | H | \chi_j \rangle = \int \chi_i^* H \chi_j d\mathbf{r} \\ \sum_j \sum_i a_j^* a_i (H_{ij} - E S_{ij}) &= 0. \end{aligned}$$

以 a_i 为变分参数,将上式对 a_i 变分并要求 $\frac{\partial E}{\partial a_i} = 0$,可以得到待定系数 a_j 的线性齐次方程组

$$\sum_j a_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0.$$

a_j 等有非平凡解的条件是它们的系数行列式为零,即满足久期方程

$$\det |H_{ij} - E S_{ij}| = 0 \quad (1-8)$$

由此可以解出 $E_n(\mathbf{k})$,即得到晶体中电子的能带结构($E \sim \mathbf{k}$ 关系)。将 $E_n(\mathbf{k})$ 代回齐次方程组,则可以确定系数 a_i 等,从而解出 $\psi_n(\mathbf{k})$ 。以平面波方法为例,选平面波

$$\chi_i = (N\Omega)^{-1/2} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_i) \cdot \mathbf{r}]$$

为基函数,其中 $\mathbf{K}_i$ 为倒格子矢量,则

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i a_i \chi_i = \sum_i a_i (\mathbf{K}_i) (N\Omega)^{-\frac{1}{2}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_i) \cdot \mathbf{r}] = \sum_i a_i |\mathbf{k} + \mathbf{K}_i\rangle$$

以哈密顿算符

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

代入并利用平面波的正交归一性可以将式(1-8)化为熟悉的形式

$$\det \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_j)^2 - E \right] \delta_{ij} + V(\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j) \right\} = 0,$$

其中矩阵元

$$V(\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j) = \frac{1}{N\Omega} \int V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{K}_i - \mathbf{K}_j) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}_i | V | \mathbf{k} + \mathbf{K}_j \rangle.$$

此外,在设立晶体势 $V(\mathbf{r})$ 时往往要运用自洽方法 (self-consistent)。例如在 Hartree-Fock 近似 (H-F 近似) 方法中,先采用一个试测性的晶体势 $V(\mathbf{r})$ 代入方程,用解出的波函数再建立一个新的晶体势,以此解出新的波函数……如此迭代计算一直到代入的 $V(\mathbf{r})$ 与再建的晶体势近似为止。所以 H-F 近似又称为自洽场近似。

1.2 正交化平面波法(The Orthogonalized Plane Wave Method —OPW 法)⁽³⁾

1.2.1 正交化平面波

虽然在原则上总可以用平面波展开的方法来计算能带结构,但由于晶体势的空间变化

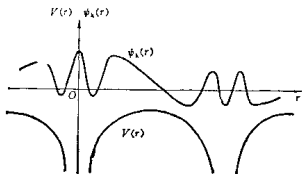


图 1-1

特点,使得电子的 Bloch 波函数只有在二个离子实的中间区域是变化平缓的,近似于自由电子的平面波形式。而在离子实区域的晶体势很强,波函数具有类似于孤立原子中电子波函数的急剧振荡特性(图 1-1),就必须用大量的平面波来展开即久期行列式的阶数是很大的,给计算带来很大的困难。所以平面波法不是一种实用的方法。为了克服用平面

波展开收敛差的困难 O. Herring 在 1940 年提出用正交化平面波(OPW)作为基函数来展开的方法。

OPW 方法主要讨论费密面附近的电子能态。这种电子的波函数在二个离子实的中间区域应该很接近于平面波,而在离子实区域(或称为芯区)它所具有的急剧振荡特性可以用它和内层电子波函数的正交性表现出来,因此,正交化平面波具有如下形式:

$$\chi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = (N\Omega)^{-\frac{1}{2}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - \sum_{\text{core}} B_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1-9)$$

式中右边第一项代表平面波,第二项表示对遍及所有芯态(core)即内壳层的电子状态求和,其中 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 即表示晶体中芯态电子波函数。这种内层电子波函数可以用束缚态近似展开为

$$\psi_k(\mathbf{r}) = (SN)^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mu=1}^{SN} \exp(i\mathbf{k} \cdot \rho_{\mu}) \varphi_c^{\text{atom}}(\mathbf{r} - \rho_{\mu}).$$

其中孤立原子的芯态电子波函数可以用球谐和径向函数表示:

$$\varphi_c^{\text{at}}(\mathbf{r}) = \varphi_{nlm}^{\text{at}}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \varphi) P_{nl}(r)/r,$$

其中 N 表示原胞数, S 则为一个原胞中原子数。由于 $\chi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ 必须同芯态电子的波函数正交, 即

$$\int \psi_k^*(\mathbf{r}) \chi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0,$$

利用这个关系可以得到:

$$B_s = B_{\text{atom } \mathbf{k}} = \sqrt{\frac{s}{\Omega}} \int \varphi_{nlm}^{\text{at}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

图 1-2 是平面波, 芯态电子波函数和 OPW 的示意图。现在就利用正交化平面波组成试验波函数——试解:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i a_i \chi_i,$$

此时 χ_i 应写成:

$$\chi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = (N\Omega)^{-\frac{1}{2}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_i) \cdot \mathbf{r}) - \sum_{\mathbf{c}} B_{\mathbf{c}, i} \psi_{\mathbf{k} + \mathbf{K}_i}^{\text{c}}, \quad (1-10)$$

则

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_i a_i \left[(N\Omega)^{-\frac{1}{2}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_i) \cdot \mathbf{r}) - \sum_{\mathbf{c}} B_{\mathbf{c}, i} \psi_{\mathbf{k} + \mathbf{K}_i}^{\text{c}} \right]. \quad (1-11)$$

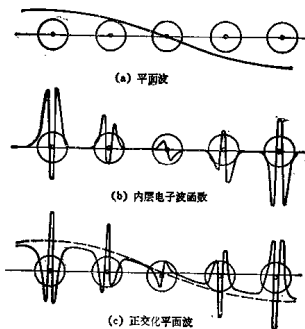


图 1-2

1.2.2 晶体势的构成和计算步骤

通常可以各个孤立原子势的叠加作为近似的晶体势, 即

$$V(\mathbf{r}) \approx \sum_{\mu} V_{\text{atom}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}), \quad (1-12)$$

式中 $\mathbf{R}_\mu$ 表示第 μ 原子的位置矢量。所谓孤立原子势指的是原子内某一个电子所受到的原子核和其他电子对它的作用，因为一个孤立原子（或称自由原子）也是一个多电子体系，用 Hartree-Fock 方法也可以得到式(1-4)的哈密顿量形式，其中势能部分(用原子单位)

$$V_{\text{at}}(\mathbf{r}) = -\frac{2Z}{r} + 2 \sum_{j=1}^Z \int \frac{\rho_{\text{at}}^{(j)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \text{交换作用势} \\ = V_{\text{core}} + V_{\text{ex}} \quad (Z \text{ 为原子序数})$$

进一步采用 Slater 的自由电子模型可以推导出交换作用项（补充包括了相关作用——correlation)为

$$V_{\text{ex}} = V_{\text{xc}} = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho_{\text{at}}(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}}.$$

则

$$V_{\text{at}}(\mathbf{r}) = -\frac{2Z}{r} + 2 \int \frac{\rho_{\text{at}}^{(j)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - 6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho_{\text{at}}(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}}$$

式中 α 称为交换参数，它可以在 $\frac{2}{9}$ (Kohn-Sham 值) 和 1 (Slater 值) 之间调节。原子电荷密度可以从原子波函数算出。上述构成晶体势的方法称为 OAP (overlap of atomic potentials)。还可以有更好的构成晶体势的方法如 OAO (overlap of atomic charge densities)。令晶体的电荷密度为

$$\rho(\mathbf{r}) \approx \sum_{\mu} \rho_{\text{at}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}).$$

式中 ρ_{at} 为原子的电荷密度， $\mathbf{R}_{\mu}$ 是第 μ 原子的位矢。由泊松方程求出晶体的 V_{core} (相当于式(1-6)中第二、三项)

$$\nabla^2 V_{\text{core}}(\mathbf{r}) = -4\pi\rho(\mathbf{r});$$

则晶体势为

$$V_{\text{cryst}}(\mathbf{r}) = V_{\text{core}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}).$$

其中晶体的交换势能

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{\frac{1}{3}}$$

也是用 Slater 方法求得的。

以式(1-11)为试验波函数按照 1.1.2 中的步骤可以得到形式如式(1-8)的久期方程

$$\det |H_{ij} - E A_{ij}| = 0,$$

其中

$$H_{ij} = \int x_i^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) H x_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\ A_{ij} = \int x_i^* x_j d\mathbf{r}.$$

式中 x_i 就是正交化平面波 OPW——式 (1-10)。如果取遍所有的倒格矢，则久期方程中行列表应该是无穷阶的，但实际上只要几十个到百来个 OPW (例如对 Si、Ge 的能带计算)。对于金属锂 (Li) 的价带，甚至只取一个 OPW 就能够得到合理的结果⁽¹⁾。这说明 OPW 方法的收敛性好，由于这一特点，OPW 方法在计算简单金属 (Be、Li、Cu) 和半导体 (Si、Ge) 的价带和导带时可以得到较理想的结果。图 1-3 就是用 OPW 法计算的 Si 能带图⁽⁶⁾。

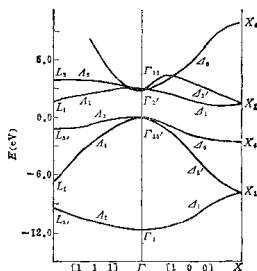


图 1-3

1.3 赝势法(The Pseudopotential Methods)

在 OPW 法基础上 Phillips 和 Kleinman 于 1959 年发展为赝势法。

1.3.1 试验波函数

由 OPW 法的基函数出发(采用狄拉克符号)

$$\chi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = |\mathbf{k}\rangle - \sum_{\alpha} B_{\alpha} |\psi^{\alpha}\rangle,$$

利用它与芯态的正交性

$$\langle \psi^{\alpha} | \chi \rangle = 0,$$

可以求得

$$B_{\alpha} = \langle \psi^{\alpha} | \mathbf{k} \rangle.$$

则

$$\chi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = |\mathbf{k}\rangle - \sum_{\alpha} |\psi^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha} | \mathbf{k} \rangle.$$

$$\downarrow \text{引入投影算符 } \hat{P} = \sum_{\alpha} |\psi^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha}| \quad (1-13)$$

$$\chi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = (1 - \hat{P}) |\mathbf{k}\rangle.$$



$$\chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = |\mathbf{k} + \mathbf{K}_j\rangle - \sum_{\alpha} |\psi^{\alpha}\rangle \langle \psi^{\alpha} | \mathbf{k} + \mathbf{K}_j \rangle = (1 - \hat{P}) |\mathbf{k} + \mathbf{K}_j\rangle.$$

由此组成试验波函数

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j C_j \chi_j = \sum_j C_j (1 - \hat{P}) |\mathbf{k} + \mathbf{K}_j\rangle = (1 - \hat{P}) \sum_j C_j |\mathbf{k} + \mathbf{K}_j\rangle, \quad (1-14)$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (1 - \hat{P}) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}).$$

其中

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j C_j |\mathbf{k} + \mathbf{K}_j\rangle$$

为平面波组合。

1.5.2 赝势和赝势方程

已知单电子近似中,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{cryst}(\mathbf{r}),$$

导(价)带电子和芯态电子的薛定谔方程分别为

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \text{和} \quad \hat{H}\psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}) = E_c\psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}).$$

以试解代入后得

$$\begin{aligned} \hat{H}\varphi_{\mathbf{k}} &= \hat{H}(1 - \hat{P})\varphi_{\mathbf{k}} = E(1 - \hat{P})\varphi_{\mathbf{k}}, \\ [\hat{H} + (E - \hat{H})\hat{P}]\varphi_{\mathbf{k}} &= E\varphi_{\mathbf{k}}, \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{cryst} + (E - \hat{H})\hat{P} \right] \varphi_{\mathbf{k}} &= E\varphi_{\mathbf{k}}. \end{aligned}$$

定义其中

$$V_P = V_{cryst}(\mathbf{r}) + (E - \hat{H})\hat{P} = V(\mathbf{r}) + \sum_c (E - \hat{H})|\psi_{\mathbf{k}}^c\rangle\langle\psi_{\mathbf{k}}^c| \quad (1-15)$$

$$\downarrow \hat{H}\psi_{\mathbf{k}}^c = E_c\psi_{\mathbf{k}}^c$$

$$V_P = V(\mathbf{r}) + \sum_c (E - E_c)|\psi_{\mathbf{k}}^c\rangle\langle\psi_{\mathbf{k}}^c| = V(\mathbf{r}) + V_R$$

为赝势,代入上式得赝势方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_P \right] \varphi_{\mathbf{k}} = E\varphi_{\mathbf{k}}. \quad (1-16)$$

其中 $\varphi_{\mathbf{k}}$ 称为赝波函数。赝势方程与布洛赫波函数 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 有相同的能量本征值 E 。

在赝势 $V_P = V(\mathbf{r}) + V_R$ 中真正晶格势为 $V(\mathbf{r})$, 由于它的量子力学平均值 $\langle\varphi|V|\varphi\rangle < 0$,

因此是一种吸引势。而

$$\begin{aligned} \langle\varphi|V_R|\varphi\rangle &= \int d\mathbf{r} \varphi^* \left[\sum_c (E - E_c) |\psi_{\mathbf{k}}^c\rangle\langle\psi_{\mathbf{k}}^c| \right] \varphi \\ &= \sum_c (E - E_c) \left[\int \varphi^* \psi_{\mathbf{k}}^c \psi_{\mathbf{k}}^c \varphi d\mathbf{r}' \right] \\ &= \sum_c (E - E_c) \left(\int \varphi \psi_{\mathbf{k}}^{c*} d\mathbf{r} \right)^* \left(\int \varphi \psi_{\mathbf{k}}^c d\mathbf{r} \right) \\ &= \sum_c (E - E_c) \left| \int \varphi \psi_{\mathbf{k}}^c d\mathbf{r} \right|^2 > 0 \end{aligned}$$

(其中显然 $E > E_c$) 是一种排斥势。吸引势和排斥势几乎相消, 使 V_P 成为很弱的吸引势(起伏幅度不大)⁽⁶⁾。因此可以将赝势作为微扰, 用自由电子近似法求解赝势方程计算能

带, 也可以用平面波方法, 只要取少数平面波就可以得到较好结果。图 1-4 是晶格势、赝势、布洛赫函数和赝波函数的示意图。

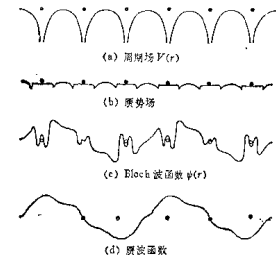


图 1-4

应该指出的是,赝势和赝波函数都不是唯一的, 不仅可以用 OPW 法, 用其他如 APW 方法等也可以引入。因此在计算具体能带时可以选取最佳赝势使赝波函数尽可能地光滑,

只用少数平面波展开就能得到较佳结果。

1.3.3 赝势法近似计算

用平面波方法对赝势方程求解时可以得到类似于平面波方法中的久期方程

$$\det \left[\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 - E \right) \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} + \langle \mathbf{k} + \mathbf{K}' | V_P | \mathbf{k} + \mathbf{K} \rangle \right] = 0. \quad (1-17)$$

式中

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{K}' | V_P | \mathbf{k} + \mathbf{K} \rangle = V_P(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) = V_P(\mathbf{G})$$

是赝势 V_P 的矩阵元。 $\mathbf{G}$ 也是倒格矢。但是, 在赝势的解析式(1-15)中含积分算子, 它依赖于能量和芯态, 是非定域 (nonlocal) 势, 计算很困难。通常首先近似地用一个定域赝势 $V_P(\mathbf{r})$ 来代替, 然后把它展开为原子(离子)赝势 $v_P^s(\mathbf{r})$ 的叠加

$$V_P(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_s v_P^s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_i).$$

式中 $i=1, 2, \dots, N$ 是原胞的序号, $s=1, 2, \dots, S$ 是一个原胞中原子的序号, v_P^s 中也包含吸引势和排斥势。则 $V_P(\mathbf{r})$ 的傅里叶分量即赝势矩阵元

$$\begin{aligned} V_P(\mathbf{G}) &= \frac{1}{N\Omega} \int V_P(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{N\Omega} \sum_i \int v_P^s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_i) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{N\Omega} \sum_i e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_i} \sum_s e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{d}_i} \int v_P^s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_i) e^{-i\mathbf{G}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_i)} d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{d}_i) \\ &= \sum_s e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{d}_s} \cdot \frac{1}{\Omega} \int v_P^s(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_s e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{d}_s} v_P^s(\mathbf{G}), \end{aligned}$$

其中

$$v_P^s(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int v_P^s(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (1-18)$$

称为赝势形状因子 (pseudopotential form factor)。如果原胞内所有原子是相同的, 则 $v_P^s(\mathbf{G})$ 与 s 无关。

$$\begin{aligned} V_P(\mathbf{G}) &= v_P^s(\mathbf{G}) S(\mathbf{G}), \\ S(\mathbf{G}) &= \sum_i e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{d}_i}. \end{aligned} \quad (1-19)$$

$S(\mathbf{G})$ 称为结构因子 (structure factor)。用赝势法计算能带就是要定出形状因子或原子赝势以求得 $V_P(\mathbf{G})$ 再代入式(1-17)求解。

1. 经验赝势法 (EPM)

用实验数据来调整代入的参数。

例如 D. Brust⁽⁷⁾ 在计算 Ge 和 Si 的能带时, 设

$$|G|^2 > 11 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2$$

的 $V_P(\mathbf{G})$ 都为零, 即只取

$$|G|^2 = 3 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2, 8 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2, 11 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2$$

的大约几十个平面波, 根据能隙的实验值(光电子跃迁谱)定出参数: $v_P^s(3)$ 、 $v_P^s(8)$ 和 $v_P^s(11)$ 的数值。结果

和用其他方法符合较好。又例如 A. J. Hughes⁽⁸⁾ 等对 Na 晶体的计算中提出如下的原子赝势(解析式)(球对称),

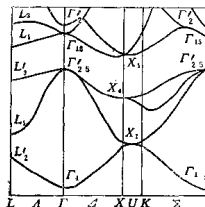


图 1-5