

# LCAO 法计算金刚石和锗的能带

邵建华

(上海中医药大学 中药学院, 上海 200032)

**摘要:** 利用 LCAO 法计算并列出了绝缘体金刚石和半导体锗的哈密尔顿行列式, 然后利用 Fortran 程序作了进一步计算, 画出了它们的能带结构.

**关键词:** LCAO method; 能带; 原子轨道

**中图分类号:** O481 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5137(2001)04-0067-06

## 0 引言

研究晶体内电子的分布, 了解各物质的特性, 从而开发新材料, 这是物性研究的重要课题之一. 近年来, 关于多重量子势阱, 量子线等量子理论和实验促进了对半导体开发的研究. 在这方面有多种固体能带的计算方法, 但是只有随着计算机时代的到来, 这些复杂的计算才成为可能.

本研究利用 LCAO 法(原子轨道线性组合近似法), 主要计算了单纯四面体型固体金刚石和锗中包含 S 轨道和 P 轨道的原子轨道的一次结合的能带.

## 1 共价晶体的电子构造

共价晶体即各原子的相邻原子是正四面体排列的晶体构造, 各结合中包含 2 个自旋相反的电子, 很多半导体如 Ge、Si 就是单纯四面体的共价晶体.

### 1.1 晶体构造

以金刚石为例, 其构造是面心立方格子. 就各面心立方格子点而言, 在(0, 0, 0)点和(1/4, 1/4, 1/4)点处有两个炭原子, 这样立方体的单位格子中有 8 个原子而成为正四面体结合. 各原子有 4 个最相邻和 12 个次相邻原子.

### 1.2 结合轨道

四面体构造中, 有 4 个 SP 轨道的波动函数且相互正交. 电子的电密度选取相邻原子方向即最大电子的电荷密度方向, 形成 SP<sup>3</sup>混合轨道.

讨论电子固有状态  $|k\rangle$ , 各固有状态原子轨道  $|\alpha\rangle$  的 1 次结合

$$|k\rangle = \sum_{\alpha} u_{k\alpha} |\alpha\rangle, \quad (1)$$

由变分法可知, 与双原子分子类似波动函数的状态函数和固有值为

收稿日期: 2001-01-12

作者简介: 邵建华(1960-), 男, 上海中医药大学数理教研室讲师.

$$\sum_{\alpha} \langle \beta | H | \alpha \rangle u_{k\alpha} - E_k u_{k\beta} = 0. \quad (2)$$

求解方程(2)时,用酉变换  $U^{-1}HU$  使哈密顿行列  $\langle \beta | H | \alpha \rangle$  对角化,酉变换的行列要素是  $u_{k\alpha}$ . 新哈密顿行列约有  $10^{23}$  个行列组成,考虑第2,3个原子间隔以上分离而结合行列要素非常小,非对角要素几乎为零.

## 2 LCAO 能带构造

### 2.1 结合轨道的布洛赫函数

正四面体构造各有4种结合轨道和反结合轨道. 作为基础的全部8种轨道的1次结合时,指定状态的波数  $\vec{k}$ ,若2个轨道位置  $\vec{r}_i$  和  $\vec{r}_j$ ,同一种的任意2个轨道有系数  $e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$  相连接. 虽然8种对应的系数相对值难以确定,然而从并进对称性得到哈密顿行列的大小可以从  $10^{23} \times 10^{23}$  减少到  $8 \times 8$ . 各个波数  $\vec{k}$ ,建立8种不同的布洛赫函数,其中4个结合轨道

$$|X_{\alpha}(\vec{k})\rangle = \frac{\sum e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} |b_{\alpha}(\vec{r}_i - \vec{r}_i)\rangle}{\sqrt{N_p}}, \quad (3)$$

同样也有4个反结合轨道.  $N_p$  是原子对数,同各种的结合数相等,  $|b_{\alpha}(\vec{r}_i - \vec{r}_i)\rangle$  是结合中心位置  $\vec{r}_i$  处原子状态. 这样8个布洛赫函数的1次结合

$$|\psi_k\rangle = \sum_{\alpha} u_{\alpha} |X_{\alpha}(\vec{k})\rangle. \quad (4)$$

布里渊区内的任意波数  $\vec{k}$ ,能量期待值取最小,可得出能量方程,即

$$\sum_{\beta} H_{\alpha\beta}(\vec{k}) u_{\beta} = E_k u_{\alpha}. \quad (5)$$

行列要素和固有值与  $\vec{k}$  有关,即

$$H_{\alpha\beta} = \langle X_{\alpha}(\vec{k}) | H | X_{\beta}(\vec{k}) \rangle. \quad (6)$$

方程(6)的8个解就是被称为行列  $H_{\alpha\beta}(\vec{k})$  的固有状态,各固有状态就是方程(5)近似下的电子状态.

### 2.2 行列要素

求解方程(5)中的原子固有状态和能量,利用方程(3)和方程(6)来计算哈密顿行列  $H_{\alpha\beta}(\vec{k})$ . 定义  $c$  为阳离子,  $a$  为阴离子. 阳离子的最邻近原子的距离是

$$\begin{cases} d_1 = [111]a/4, \\ d_2 = [1\bar{1}\bar{1}]a/4, \\ d_3 = [\bar{1}1\bar{1}]a/4, \\ d_4 = [\bar{1}\bar{1}1]a/4. \end{cases} \quad (7)$$

相位因子的和为

$$\begin{cases} g_0(\vec{k}) = e^{ikd_1} + e^{ikd_2} + e^{ikd_3} + e^{ikd_4}, \\ g_1(\vec{k}) = e^{ikd_1} + e^{ikd_2} - e^{ikd_3} - e^{ikd_4}, \\ g_2(\vec{k}) = e^{ikd_1} - e^{ikd_2} + e^{ikd_3} - e^{ikd_4}, \\ g_3(\vec{k}) = e^{ikd_1} - e^{ikd_2} - e^{ikd_3} + e^{ikd_4}. \end{cases} \quad (8)$$

定义复数行列要素

$$\begin{cases} E_{ss} = V_{ss\sigma}, \\ E_{st} = -V_{sp\sigma}/\sqrt{3}, \\ E_{xx} = V_{pp\sigma}/3 + 2V_{pp\pi}/3, \\ E_{xy} = V_{pp\pi}/3 - V_{pp\pi}/3. \end{cases} \quad (9)$$

利用方程(3), 方程(6)以及上述定义, 计算几例哈密顿行列  $H_{\alpha\beta}(\vec{k})$ .

首先计算阳离子 s 轨道的行列要素.

$$\begin{aligned} H_{SS} &= \frac{1}{N_p} \sum_i \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \langle b_s(\vec{r} - \vec{r}_i) | H | b_s(\vec{r} - \vec{r}_j) \rangle = \\ &= \frac{1}{N_p} \left( \sum_{i=j} \langle S_i | H | S_i \rangle + \sum_{i \neq j} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \langle S_i | H | S_j \rangle \right) = \\ &= \frac{1}{N_p} (N_p \epsilon_s + \sum_{i \neq j} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \epsilon_s \langle S_i | S_j \rangle) = \epsilon_s. \end{aligned}$$

其次

$$\begin{aligned} H_{p_x^i p_x^j} &= \frac{1}{N_p} \sum_i \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \langle p_{x_i} | H | p_{x_j} \rangle = \\ &= \frac{1}{N_p} \sum_i \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \epsilon_p \langle p_{x_i} | p_{x_j} \rangle = \\ &= \frac{1}{N_p} \sum_i \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \epsilon_p \delta_{ij} = \\ &= \frac{1}{N_p} \sum_{i=j} \epsilon_p = \epsilon_p. \end{aligned}$$

再其次

$$\begin{aligned} H_{s^i p_x^j} &= \frac{1}{N_p} \sum_i \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \langle S_i | H | p_{x_j} \rangle = \\ &= \frac{1}{N_p} \sum_i \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \epsilon_p \langle S_i | p_{x_j} \rangle = 0. \end{aligned}$$

最后得出  $8 \times 8$  的哈密顿行列, 如表1所示.

表 1 面心立方构造的 LCAO 哈密顿行列

项	S	s'	p <sub>x</sub>	p <sub>y</sub>	p <sub>z</sub>	p <sub>x</sub> '	p <sub>y</sub> '	p <sub>z</sub> '
s	ε <sub>s</sub>	E <sub>ss</sub> g <sub>0</sub>	0	0	0	E <sub>sp</sub> g <sub>1</sub>	E <sub>sp</sub> g <sub>2</sub>	E <sub>sp</sub> g <sub>3</sub>
s'	E <sub>ss</sub> g <sub>0</sub> '	ε <sub>s</sub>	-E <sub>sp</sub> g <sub>1</sub> '	-E <sub>sp</sub> g <sub>2</sub> '	-E <sub>sp</sub> g <sub>3</sub> '	0	0	0
p <sub>x</sub>	0	-E <sub>sp</sub> g <sub>1</sub>	ε <sub>p</sub>	0	0	E <sub>xx</sub> g <sub>0</sub>	E <sub>xy</sub> g <sub>3</sub>	E <sub>xz</sub> g <sub>2</sub>
p <sub>y</sub>	0	-E <sub>sp</sub> g <sub>2</sub>	0	ε <sub>p</sub>	0	E <sub>xy</sub> g <sub>3</sub>	E <sub>xx</sub> g <sub>0</sub>	E <sub>xz</sub> g <sub>1</sub>
p <sub>z</sub>	0	-E <sub>sp</sub> g <sub>3</sub>	0	0	ε <sub>p</sub>	E <sub>xz</sub> g <sub>2</sub>	E <sub>xy</sub> g <sub>1</sub>	E <sub>xx</sub> g <sub>0</sub>
p <sub>x</sub> '	E <sub>sp</sub> g <sub>1</sub> '	0	E <sub>xx</sub> g <sub>0</sub> '	E <sub>xy</sub> g <sub>3</sub> '	E <sub>xz</sub> g <sub>2</sub> '	ε <sub>p</sub>	0	0
p <sub>y</sub> '	E <sub>sp</sub> g <sub>2</sub> '	0	E <sub>xy</sub> g <sub>3</sub> '	E <sub>xx</sub> g <sub>0</sub> '	E <sub>xz</sub> g <sub>1</sub> '	0	ε <sub>p</sub>	0
p <sub>z</sub> '	E <sub>sp</sub> g <sub>3</sub> '	0	E <sub>xz</sub> g <sub>2</sub> '	E <sub>xy</sub> g <sub>1</sub> '	E <sub>xx</sub> g <sub>0</sub> '	0	0	ε <sub>p</sub>

### 2.3 能带

对任意波数  $\vec{k}$ , 能带可以从表1行列要素的正交化后算出. 图1中从第一布里渊区的较高对称性方向的波数  $\vec{k}$  来考虑, 将式(8)中的位相因子  $g$  的实数与虚数分离.

$$\begin{cases} g_0 = g_{0r} + g_{0i}, \\ g_1 = g_{1r} + g_{1i}, \\ g_2 = g_{2r} + g_{2i}, \\ g_3 = g_{3r} + g_{3i}. \end{cases}$$

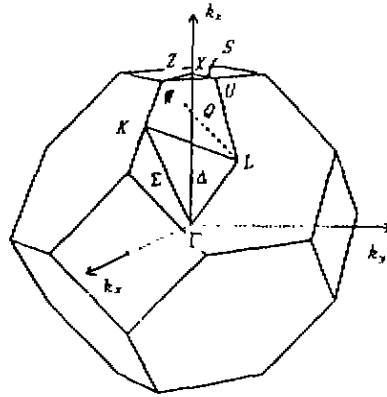


图1 面心立方构造的第一布里渊区及对称点和对称轴

同时在表1中,假设  $A$  为实部,  $B$  为虚部,行列要素可写成  $(A+iB)$ , 即

$$\begin{pmatrix} A & -B \\ B & A \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix},$$

这里  $u$  是实数,  $v$  是虚数, 同时

$$\begin{pmatrix} A & -B \\ B & A \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{1,1} & \dots & A_{1,8} \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{8,1} & \dots & A_{8,8} \\ B_{9,1} & \dots & B_{9,8} \\ \dots & \dots & \dots \\ B_{16,1} & \dots & B_{16,8} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -B_{1,9} & \dots & -B_{1,16} \\ \dots & \dots & \dots \\ -B_{8,9} & \dots & -B_{8,16} \\ A_{9,9} & \dots & A_{9,16} \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{16,9} & \dots & A_{16,16} \end{pmatrix}.$$

确定相应的行列要素, 利用 Fortran-Program 编程得到锗和金刚石的 LCAO 能带构造, 如图2所示.

在布里渊区中点  $\Gamma$  点,  $\vec{k}=0, g_1=g_2=g_3=0, g_0=4$ . 这样表1中除  $s^c, s^r, p_x^c, p_x^r$  等存在外, 其他非对角行列要素均为零.  $s$  对称:

$$(H - E)^r = 0, \tag{10}$$

从表1有

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_s^c & 4E_{ss} \\ 4E_{ss} & \epsilon_s^r \end{pmatrix},$$

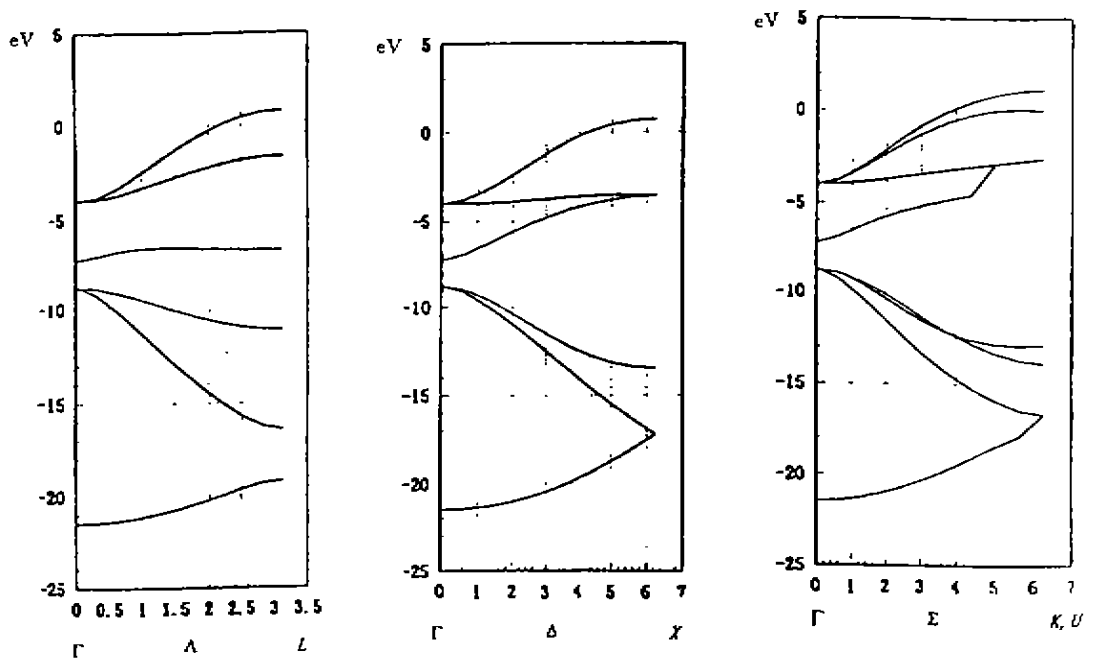
$$E = \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & E \end{pmatrix},$$

即

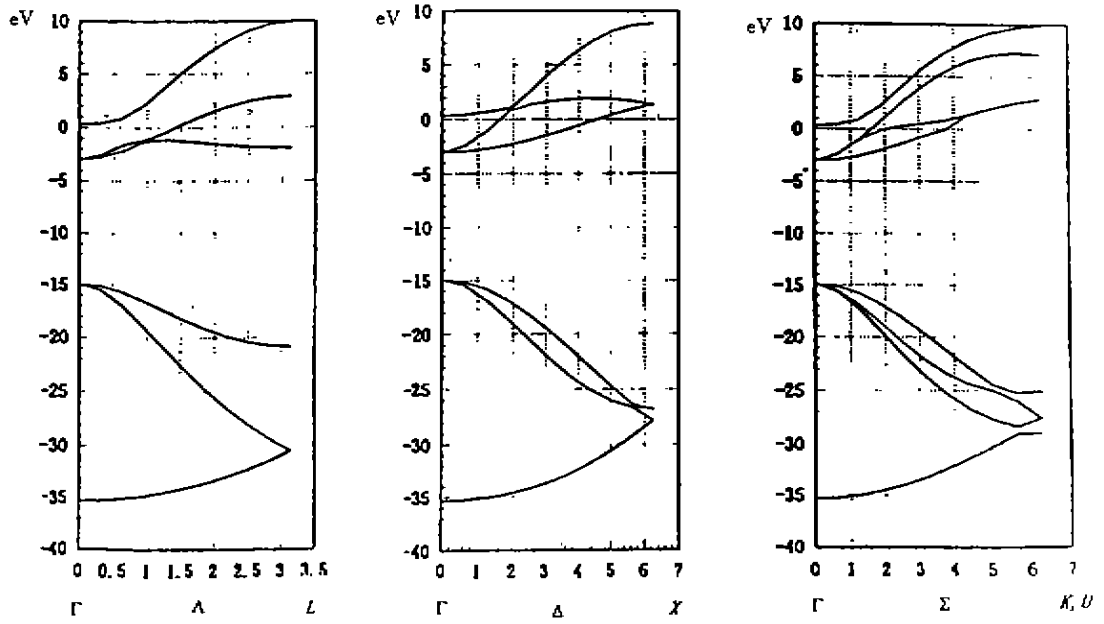
$$\begin{pmatrix} \epsilon_s^c - E & 4E_{ss} \\ 4E_{ss} & \epsilon_s^r - E \end{pmatrix} = 0,$$

解得

$$E = \frac{\epsilon_s^c + \epsilon_s^r}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_s^c - \epsilon_s^r}{2}\right)^2 + (4E_{ss})^2}. \tag{11}$$



(a)



(b)

(a) 锗 LCAO 能带 (b) 金刚石 LCAO 能带

图 2 锗和金刚石 LCAO 能带

同样  $p$  对称:

$$E = \frac{\epsilon_s^c + \epsilon_p^c}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_s^c - \epsilon_p^c}{2}\right)^2 + (4E_{sx})^2}, \quad (12)$$

$p_x, p_y, p_z$  各轨道对应于各个状态,式(12)表示  $p$  轨道能量有3重简并.将锗的 LCAO 能带与从光学实验研究得到能带相比较,在较低价电子能带处两者非常相似,在导带也大致符合,在更高的能带处有较大误差.这是因为较低能带的1个  $s$  和3个  $p$  的4个能带处有电子存在,形成了价电子能带;导带的最低  $\Gamma$  点能量比价电子能带的最高能量要高,它们之间存在一个能量差;LCAO 理论中仅以基础的8种能带轨道进行了讨论,次相邻以及更远的原子轨道之间的行列要素没有考虑.

## 参考文献:

- [1] 小島忠宣,小島和子,山田榮三郎译.固体的电子构造と物性—化学結合の物理(上下卷)[M].日本:现代工学社,1983.
- [2] 上村洸,中尾宥司.电子物性论—物性物理.物质科学のための[M].日本:培风馆,1995.
- [3] 宇野良清,津屋昇,森田章译,CHARLES KITTEL.固体物理入门(上,下)[M].日本:丸善株式会社,1988.
- [4] 柳子崇宣夫.半导体的物理[M].日本:培风馆,1982.
- [5] 福山秀敏,山田耕作,安藤恒也.大学院物性物理1,量子物性[M].日本:讲谈社サイエティフィク,1996.
- [6] 原康夫.量子力学[M].日本:岩波书店,1994.

## LCAO Method for Energy Band Structure of Solid

SHAO Jian-hua

(College of Chinese Materia Medica, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 200032, China)

**Abstract:** The one of all the basic theories that investigate solid state physics is band theory. First, we start with introduce LCAO (Line Combination of Atomic Orbit) method. Then, we focus with LCAO method by using germanium crystal, that is, calculate germanium Hamiltonian matrix element, at the same time the unitary transformation. We have pictured energy band curve by Fortran program.

**Key words:** LCAO method; energy band; atomic orbit