

平均键能 E_m 的物理内涵探讨*

王仁智 郑永梅 李书平

(厦门大学物理学系, 厦门 361005)

(2000 年 4 月 20 日收到, 2000 年 6 月 22 日收到修改稿)

在面心立方 (fcc) 体心立方 (bcc) 和六角密堆积 (hcp) 3 种不同结构晶体的自由电子能带模型中, 发现 4 个最低能带与 5 个次低能带本征值的平均能量 (称为平均键能 E_m) 与费米能级 (E_F) 相当接近, 并进一步在 hcp 结构的钛 (Ti) 锆 (Zr) 和铪 (Hf) 以及 bcc 结构的铁 (Fe) 等金属中, 采用从头势能带计算方法和平均键能计算方法, 证实在这类金属的实际能带中, 平均键能 (E_m) 值仍然非常接近于费米能级 (E_F) 值. 该发现有助于进一步了解平均键能 (E_m) 的物理内涵.

关键词: 平均键能, 费米能级, 能带结构

PACC: 7110, 7125

1 引 言

在半导体合金结能带和异质结能带排列的研究中^[1,2], 曾对整个布里渊区的能带本征值计算其 4 个价带能量平均值 E_b (称为成键态能量) 和若干 (M_c) 个较低导带的能量平均值 E_a (称为反成键态能量) 并把 E_b 与 E_a 的平均值称为平均键能 (E_m) 即

$$E_b = \frac{1}{N} \sum_{k \in BZ} \frac{1}{4} \sum_{n=1}^4 E_n(k), \quad (1)$$

$$E_a = \frac{1}{N} \sum_{k \in BZ} \frac{1}{M_c} \sum_{n=5}^{4+M_c} E_n(k), \quad (2)$$

$$E_m = (E_b + E_a) / 2, \quad (3)$$

其中 $E_n(k)$ 是能带结构, n 是能带指标, BZ 是布里渊区, $\sum_{k \in BZ}$ 表示对布里渊区所有允许 k 求和, N 是晶体的原胞个数, N 也等于 BZ 中允许 k 的个数, M_c 是求和的导带个数.

我们在超晶格分子层平均键能研究中发现, 异质结两侧的平均键能相互“对齐”. 据此, 建立采用 E_m 作为参考能级的异质结带阶理论计算方法 (简称平均键能方法)^[2,3]. 该方法已在一系列的晶格匹配^[4]、应变层异质结^[5]和合金型异质结^[6]的价带带阶的理论计算中, 获得比较准确的结果. 然而, 平均键能为什么会在异质结中“对齐”? 平均键能的物理实质是什么? 还是个有待进一步了解的问题. 我们

在原先的研究工作中 (2) 式求和的导带数目采用 $M_c=4$, 近期在自由电子能带和金属能带的 E_m 的研究中发现, 当 $M_c=5$ 时, 所得到的平均键能具有特殊的意义. 据此可以进一步了解 E_m 与费米能级 (E_F) 之间的内在联系和 E_m 在异质结中的“对齐”行为, 揭示 E_m 的物理实质. 本文拟报道这方面的研究结果.

2 自由电子能带中的 E_m 与 E_F

(1—3) 式的 E_m , 在实际计算时采用特殊 k 点方法^[7] 取 $M_c=5$ 时, E_m 由下式计算:

$$E_m = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{k \in BZ} \alpha(k) \left[\frac{1}{4} \sum_{n=1}^4 E_n(k) + \frac{1}{5} \sum_{n=5}^9 E_n(k) \right] \right\}, \quad (4)$$

其中, $k \in BZ$ 指在简约布里渊区中选取的特殊 k 点, $\alpha(k)$ 是特殊 k 点的权重.

在赝势能带计算方法中, 用于建立久期方程的基函数 (具有晶体平移对称性的平面波) 的能量本征值就是自由电子能带, 它是晶体势趋于零时的能带结构, 即晶体能带结构的零级近似, 表示为

$$E_n(k) = \frac{\hbar^2}{2m} (k + K)_n^2, \quad (5)$$

其中, k 是布里渊区中的 N 个允许值, K 是倒格矢, 它的取值由晶体结构的平移对称性决定. 对于布里渊区, 每指定一个允许 k 值, 加上倒格点阵的倒格

* 福建省自然科学基金 (批准号: E9910005) 资助的课题.

矢 \mathbf{K} 再按 $k + \mathbf{K}$ 的平方 $(k + \mathbf{K})^2$ 值的大小, 由小到大依次排列, 其排列顺序 n 即(5)式中 $E_n(k)$ 的能带指标. 引入无量纲矢量 ξ 和 \mathbf{g} ,

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a}\xi, \quad (6)$$

其中 $\xi = (\xi_x, \xi_y, \xi_z)$, ξ_x, ξ_y, ξ_z 是小于 1 的分数.

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{a}\mathbf{g}, \quad (7)$$

其中 $\mathbf{g} = (g_x, g_y, g_z)$, g_x, g_y, g_z 为整数, 根据(6, 7)式, 将(5)式改写成

$$E_n(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 C_n(\xi), \quad (8a)$$

$$C_n(\xi) = (\xi + \mathbf{g})_n^2, \quad (8b)$$

(8a, b)式代入(4)式得到

$$E_m = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 C_m, \quad (9a)$$

$$C_m = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\xi \in \Gamma} \alpha(\xi) \left[\frac{1}{4} \sum_{n=1}^4 C_n(\xi) + \frac{1}{5} \sum_{n=5}^9 C_n(\xi) \right] \right\}, \quad (9b)$$

其中 $\alpha(\xi)$ 是位于 ξ 的特殊 k 点的权重, $C_m(\xi)$ 由(8b)式计算. 由(6)(7)(8)和(9)式可以了解, C_m 值与晶格常数无关, 它只决定于晶体的平移对称性(也就是布拉维格子型).

另一方面, 对于自由电子系统, 其 E_F 是根据费米球半径确定的, 众所周知的公式为⁸¹

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_v)^{\frac{2}{3}}, \quad (10)$$

其中 n_v 是电子的密度. 原胞体积为 Ω 、原胞中价电子数为 Z_v 的晶体, 如果把晶体中的价电子近似为自由电子, 电子的密度就是 $n_v = Z_v/\Omega$. 对于晶格常数为 a 的面心立方(fcc)、体心立方(bcc)和六角密堆积(hcp)晶体, 它们的原胞体积 Ω 分别是 $a^3/4$, $a^3/2$ 和 $1.633\sqrt{3}a^3/4$ (设 $c = 1.633a$). 如果它们的原胞中都是 8 个价电子($Z_v = 8$), 它们的费米能级的计算公式(10)可以改写为

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 C_F, \quad (11)$$

其中, 对于 fcc

$$C_F = \left(\frac{12}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (12a)$$

对于 bcc

$$C_F = \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (12b)$$

对于 hcp

$$C_F = \left(\frac{3}{\sqrt{2}\pi} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (12c)$$

对于 fcc, bcc 和 hcp 3 种不同结构的晶体, 假定它们的原胞中都是 8 个价电子, 分别采用(12a), (12b)和(12c)式计算其 C_F 值, 同时根据 fcc, bcc 和 hcp 的不同自由电子能带结构, 采用(9b)式计算他们的 C_m 值, 计算中 fcc, bcc 和 hcp 采用的特殊 k 点的个数分别为 10, 8 和 12, 计算结果列于表 1. 由表可见, 对于 3 种不同结构的晶体, 其 C_m 值与 C_F 值都相当接近.

表 1 自由电子的平均键能常数 C_m 和费米能级常数 C_F 的计算结果

	fcc	bcc	hcp
C_F	2.444	1.539	0.770
C_m	2.442	1.542	0.767

因为(9a)式 C_m 前面的系数与(11)式 C_F 前面的系数完全相同, 所以从表 1 的 C_m 值与 C_F 值极其接近的计算结果可以了解到(1)与平均键能 E_m 对应的动量 $k_m = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_m}$ 相当接近于费米球半径 k_F , 它的大小取决于电子密度 n_v 值(见(10)式). (2) E_m 与 E_F 随电子密度的变化关系相同, 它们都可以表示为(10)式. 因此, 当两个自由电子系统的电子密度 n_v 相同时, 它们的 E_m 值也相同; 当两个不同密度的自由电子系统相互“接触”时, 电子将从 E_m 比较大(n_v 较大)的系统向 E_m 较小(n_v 较小)的系统转移, 使两个系统趋向平衡状态; 在两个系统达到“热平衡”时, 它们的电子密度趋于一致, 因而两者的 E_m 值也趋于一致, 也可以说, 在热平衡系统中, 其 E_m 值处处相同, 这就是平均键能的“对齐”行为, 也就是在自由电子能带中 E_m 和 E_F 具有相同的物理特性.

2 金属能带中的 E_m 与 E_F

计入晶体势作用的能带结构(实际晶体能带结构)与晶体势为零的自由电子能带结构差别很大, E_F 的计算方法也不相同. 在实际晶体的能带计算中, 采用的是“按最高占有态确定 E_F 值”的方法, 也就是在计算能带结构的同时, 计算能态密度并根据能态密度积分(积分态密度)确定价电子的最高占有态, 最高占有态的能量值就是费米能级 E_F . 这种方法对于不存在带隙(禁带)的金属能带结构可以得到准确的 E_F 值, 但是对于出现带隙的半导体或绝缘体则得不到准确的 E_F 值. 下面我们对在能带计算方法中能够获得准确 E_F 值一些金属材料, 研究其

按最高占有态计算的 E_F 与根据(4)式计算的 E_m 的关系. 计算 E_m 的(4)式是对于每个原胞中有 8 个价电子的情况建立的. 在金属元素晶体中, 符合每个原胞中刚好是 8 个价电子的金属为数不多, 六角密堆积(hcp)结构的 Ti, Zr 和 Hf 3 种过渡金属, 它们的原胞中有 2 个原子, 每个原子有 4 个价电子, 每个原胞中有 8 个价电子; 体心立方(bcc)结构的 Fe, 它的原胞中只有 1 个原子, 但每个原子有 8 个价电子, 所以 Ti, Zr, Hf 和 Fe 是 4 种适宜采用(4)式计算 E_m 的金属晶体. 本文采用基于局域密度泛函交换-关联势的从头赝势能带计算方法^[9], 计算它们的能结构 $E_n(k)$ 和 E_F 值, 并根据其 $E_n(k)$ 计算结果, 采用特殊 k 点方法^[7], 由(4)式计算它们的 E_m 值, 考察实际能带结构中 E_m 与 E_F 的关系.

以 Zr 晶体为例介绍具体的计算过程. 在能带计算中, 赝势由 Bachelet 等的 BHS^[10] 表产生, 能带结构计算逐个 k 点进行, 即每选定一个特殊 k 点, 取一组(个数为久期方程维数 Dim 个)本征值为(5)式的平面波基函数, 建立一个维数为 Dim 的久期方程, 久期行列式中的对角元就是(5)式的自由电子能带本征值, 非对角元是赝势的傅里叶分量. 因此, 在采用(4)式计算 Zr 自由电子能带的 E_m 时, 先对所选定的 12 个特殊 k 点, 逐一建立计算赝势能带的久期方程, 在久期行列式对角化(计算晶体能带结构)之前, 将每一个特殊 k 点的久期行列式最前面 9 个对角元, 按特殊 k 点的权重进行的统计平均计算(见(5)式和(4)式)得到 $E_m = 11.232\text{eV}$, 根据(10)式得到的 $E_F = 11.274\text{eV}$, E_m 值与 E_F 值相当接近,

这是不考虑赝势(非对角元)作用的自由电子能带的结果, 计及赝势作用后才得到实际的能带结构, 也就是将上述对于 12 个特殊 k 点建立的各个久期行列式, 逐一对角化并将对角化后的本征值按能量大小依次排列得到实际能带结构 $E_n(k)$, 在能带结构计算过程中, 同时得到最高占有态的能量 E_F 值, 然后根据 $E_n(k)$ 的计算结果, 由(4)式计算实际能带结构的平均键能 E_m . 考虑到能带本征值 $E_n(k)$ 的计算结果与采用的平面波基函数的个数(久期方程维数 Dim)有关, 因而实际能带结构中的 E_m 和 E_F 也应该与 Dim 有关. 我们在 Zr 的从头赝势能带计算过程中, 通过选取不同的平面波基函数能量的截断值来改变 Dim, 研究实际能带中的 E_m 和 E_F 值随 Dim 的变化情况. 图 1(a)是从头赝势能带计算中总能量 E_{tot} 随久期方程平均维数 Dim 的变化关系的计算结果(因为对于一个指定的平面波截断能量, 12 个特殊 k 点的久期行列式的维数略有差别, 我们取其平均值, 称平均维数 Dim); 图 1(b)是 E_m 和 E_F 随久期方程平均维数 Dim 变化关系的计算结果. 从图 1(a)可以看到, 当 Dim 接近于或大于 350 时, 总能量 E_{tot} 随久期方程平均维数 Dim 的变化速度变缓, 且逐渐趋近收敛, 而从图 1(b) E_m 和 E_F 随久期方程平均维数 Dim 变化关系可以看到, 在 Dim 比较少少的情况下, E_m 值和 E_F 值有一定的偏差(最大的差值不超过 0.5eV), 随着 Dim 增加, E_m 值与 E_F 值逐渐靠近, 在 $\text{Dim} \geq 350$ 维时(能带计算比较接近收敛时), E_m 和 E_F 基本上重合在一起.

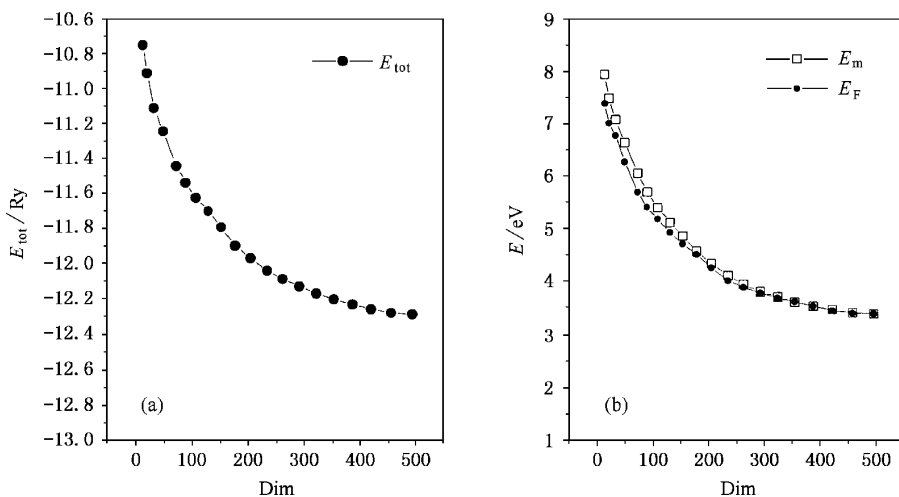


图 1 (a)总能量 E_{tot} 随平面波基函数的平均个数(平均维数 Dim)的变化关系 (b) E_m 和 E_F 随平面波基函数平均个数 Dim 的变化关系

对于 hcp 中的 Ti 和 Hf,采用与上述 Zr 类似的研究过程,结果与 Zr 的情况相同,也是 E_m 值和 E_F 值随 Dim 增加而减小,两者的变化规律一样,在接近 350 以后, E_m 与 E_F 吻合.对于 bcc 结构的 Fe,计算中采用 8 个特殊 k 点^[7],能带计算接近收敛时, E_m 值和 E_F 值非常接近.表 2 列出 Ti, Zr, Hf 和 Fe

果.表 2 的研究结果表明,对于这些每个原胞有 8 个价电子的金属能带结构,根据(4)式计算的 E_m 与 E_F 非常接近,因此与自由电子能带一样,在这些金属能带中的 E_m 值也是相当接近于 E_F 值.

3 结 论

本文借助于零级近似能带结构(自由电子能带模型)和金属能带结构,探讨半导体异质结带阶计算中采用的参考能级 E_m (平均键能)的物理实质.发现在自由电子能带中,由(4)式定义的 E_m 就是 E_F ;对于一些金属采用从头算势能带计算方法计算其能带结构和平均键能的研究结果表明,随着久期方程维数(Dim)的增加, E_m 与 E_F “同步”减小,两者随 Dim 的变化规律相同,在能带计算接近收敛时, E_m 与 E_F 吻合.这些研究结果有助于进一步了解在实际能带结构 $E_n(k)$ 中,由(4)式定义的平均键能的重要物理内涵.

表 2 金属 Ti, Zr, Hf 和 Fe 的成键态能量 E_b 、反成键态能量 E_a 、 E_m 和 E_F 的计算结果(eV)

晶体	结构	晶格常数		E_b	E_a	E_m	E_F
		a	c				
Ti	hcp	2.95	4.68	4.337	10.602	7.470	7.408
Zr	hcp	3.23	5.15	1.540	5.645	3.592	3.596
Hf	hcp	3.19	5.05	2.453	6.987	4.720	4.734
Fe	bcc	2.87		10.935	22.793	16.864	16.860

在能带计算中采用的晶格常数、能带计算接近收敛时(平面波截断能量取 16.5Ry)的成键态能量 E_b 、反成键态能量 E_a 、平均键能 E_m 以及 E_F 的计算结

- [1] R. Z. Wang, M. C. Huang, *Acta Physica Sinica*, **37**(10) (1988), 1583 [in Chinese] 王仁智、黄美纯, *物理学报*, **37**(10) (1988), 1585.]
- [2] R. Z. Wang, M. C. Huang, *Acta Physica Sinica*, **40**(10) (1991), 1683 [in Chinese] 王仁智、黄美纯, *物理学报*, **40**(10) (1991), 1683.]
- [3] R. Z. Wang, M. C. Huang, *Science in China*, Ser. A(10) (1992), 1073 [in Chinese] 王仁智、黄美纯, *中国科学, A 辑*, 10 期(1992), 1073.]
- [4] R. Z. Wang, S. H. Ke, M. C. Huang, *J. Phys.: Cond. Matt.*, **4**(41) (1992), 8083; Y. M. Zheng, R. Z. Wang, G. M. He, *Acta Physica Sinica*, **45**(9) (1996), 1536 [in Chinese] 郑永梅、王仁智、何国敏, *物理学报*, **45**(9) (1996), 1536.]
- [5] S. H. Ke, R. Z. Wang, M. C. Huang, *Acta Physica Sinica*, **43**(1) (1994), 103 [in Chinese] 柯三黄、王仁智、黄美纯, *物理学*

- 报, **43**(1) (1994), 103.] S. H. Ke, R. Z. Wang, M. C. Huang, *Phys. Rev.*, **B49**(15) (1994), 10495; S. P. Li, R. Z. Wang, Y. M. Zheng et al., *Acta Physica Sinica*, **49**(8) (2000), 1446 [in Chinese] 李书平、王仁智、郑永梅等, *物理学报*, **49**(8) (2000), 1446.]
- [6] R. Z. Wang, S. H. Ke, M. C. Huang, *Phys. Rev.*, **B51**(3) (1995), 1935; J. C. Zheng, R. Z. Wang, Y. M. Zheng, *Chin. Phys. Lett.*, **14**(10) (1997), 775.
- [7] D. J. Chadi, M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B8**(12) (1973), 5747.
- [8] C. Kittler, *Introduction to Solid State Physics*, sixth edition (Edited by John Wiley & Sons Inc., New York, 1986) p. 132.
- [9] D. R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **43**(20) (1979), 1494.
- [10] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schluter, *Phys. Rev.*, **B26**(8) (1982), A199.

STUDY ON PHYSICAL CONNOTATION OF AVERAGE BOND ENERGY E_m *

WANG REN-ZHI ZHENG YONG-MEI LI SHU-PING

(*Department of Physics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China*)

(Received 20 April 2000 ; revised manuscript received 22 June 2000)

ABSTRACT

In free electron band model of three different crystal structures ,face-centered cubic(fcc) ,body-centered cubic(bcc) , and hexagonal close-packed(hcp) structures ,we find that the average energy of the four lowest band eigenvalues and the five sub-low band eigenvalues(called as average bond energy E_m) is rather close to Fermi level E_F . Meanwhile ,we also confirm that this conclusion still holds for the practical band in some metals ,such as Ti ,Zr and Hf with hcp structure as well as Fe with bcc structure etc. using ab initio pseudopotential and average bond energy methods. Thereby one can further understand the physical connotation of average bond energy E_m .

Keywords : average bond energy , Fermi level , band structure**PACC** : 7110 , 7125

* Project supported by the Fujian Natural Science Fund(Grant No. E9910005).