

金属-半导体多层超薄共格结构 (LUCS) 的电子结构

刘 楣 蔡建华

(南京大学固体物理研究所)

1981 年 10 月 4 日收到

提 要

Allender, Bray 和 Bardeen 建议的激子超导体是由金属和半导体构成的一种多层超薄共格结构 (LUCS)。我们曾经在紧束缚近似下, 用格林函数技术, 研究了金属-金属 LUCS 的电子结构。本文是按相似的方法对于金属-半导体 LUCS 进行的计算和结果。所获得的电子结构可有助于详细地研究 ABB 模型的超导体。

一、引 言

Allender, Bray 和 Bardeen^[1] 曾经建议可能成为高临界温度超导材料的激子超导体模型。他们设想的是由金属和半导体的超薄层交替叠合而成的人工材料, 也就是一种金属-半导体的多层超薄共格结构 (LUCS^[2])。假如各层都很薄 ($\sim 10 \text{ \AA}$), 而且层间紧密结合, 金属中费密面附近的电子间可能存在通过半导体带隙中虚激子的媒介而发生的吸引。由于激子的频谱高于声子, 按 BCS^[3] 公式

$$T_c \sim \langle \omega \rangle \exp \left(-\frac{1}{\lambda} \right),$$

预期能得到高的临界温度。Allender 等^[1]曾经对这种激子超导体的 T_c , 作了乐观的估计。对 ABB 超导模型进行细致的研究, 需要关于它的电子结构的知识。我们已经在紧束缚近似下, 用格林函数技术, 计算了金属-金属 LUCS 的电子能谱和局域态密度^[4]。这也可以推广于金属-半导体 LUCS。本文所报道的就是这种计算及其结果。

二、模型和表述

将大块的理想金属或半导体沿两个平行的解理面切开, 形成金属或半导体的薄膜, 再将两种薄膜交替地叠合许多层, 并引入界面两侧的耦合, 就得到一个金属-半导体 LUCS。

实际半导体的结晶结构一般比较复杂。为了简单起见, 这里我们设它具有比较简单的 CsCl 复式格子。Lowy 等^[5]研究过简立方结构的金属和 CsCl 复式结构的半导体形成的界面问题。他们的结果可供我们利用。我们将讨论有相同晶格参数的 bcc 金属和 CsCl

型半导体构成的 LUCS.

1. 按照文献 [4], 第一步是计算一片薄膜的单电子格林函数. 为此, 我们首先需要在混合的 Wannier-Bloch 表象中的大块固体的单电子格林函数. 这个表象的基由在平行于某个晶面的两个方向 (x, y) 上为 Bloch 波函数, 而在相垂直的第三个 (z) 方向上为 Wannier 函数的电子态组成. 对于 CsCl 结构的双能带半导体, Ho 等^[6]已经给出了紧束缚近似下的大块固体的单电子格林函数. 设复式结构的两种自由原子上的电子能量本征值为 E_1, E_2 , 而由原子 1(2) 向最近邻的原子 2(1) 跃迁的矩阵元为 γ , 则电子的能谱为

$$E_{kj} = \frac{1}{2} (E_1 + E_2) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (E_1 - E_2)^2 + 64\gamma^2 \left(\cos \frac{\kappa_x}{2} \cos \frac{\kappa_y}{2} \cos \frac{\kappa_z}{2} \right)^2}, \quad (1)$$

式中 $\kappa = a_0 \mathbf{k}$, a_0 为晶格常数, $\mathbf{k}$ 为电子波矢, 而 $j = 1, 2$ 为能带指标. 设 (x, y) 平面平行于 (0, 0, 1) 面, 则所需要的大块固体的单电子格林函数为^[6]

$$\begin{aligned} G_B(l1, l'1, \kappa_{||}, E) &= 2aPt^{l-l'+1} \\ G_B(l2, l'2, \kappa_{||}, E) &= 2dPt^{l-l'+1}, \\ G_B(l1, l'2, \kappa_{||}, E) &= 2fPt[t^{l-l'} + t^{l-l'+1}]e^{-i(\kappa_x + \kappa_y)/2}, \\ G_B(l2, l'1, \kappa_{||}, E) &= 2fPt[t^{l-l'} + t^{l-l'+1}]e^{i(\kappa_x + \kappa_y)/2}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中

$$\begin{aligned} a &= E - E_2, \quad d = E - E_1, \quad P = [2f^2(1 - t^2)]^{-1}, \\ f &= 4\gamma \cos(\kappa_x/2) \cos(\kappa_y/2) \\ t &= \begin{cases} \xi - \operatorname{sgn}(\xi) \sqrt{\xi^2 - 1} & |\xi| > 1, \\ \xi - i \operatorname{sgn}(2E - E_1 - E_2) \sqrt{1 - \xi^2} & |\xi| < 1, \end{cases} \\ \xi &= (ad/2f^2) - 1. \end{aligned} \quad (3)$$

在 (1) 式的左方, $\kappa_{||} = (\kappa_x, \kappa_y)$, 而 l 为沿 z 方向的原子层编号.

如图 1, 在第 0 层的第 2 类原子与第 1 层的第 1 类原子间及第 L 层的第 2 类原子与第 $L+1$ 层的第 1 类原子间, 引入下列去耦合势:

$$\begin{aligned} V(l\beta, l'\beta') &= -f(x\delta_{l0}\delta_{\beta2}\delta_{l'1}\delta_{\beta'1} + x^*\delta_{l1}\delta_{\beta1}\delta_{l'0}\delta_{\beta'2}) \\ &\quad - f(x\delta_{lL}\delta_{\beta2}\delta_{l',L+1}\delta_{\beta'1} + x^*\delta_{l,L+1}\delta_{\beta1}\delta_{l'L}\delta_{\beta'2}), \\ x &= \exp \left[\frac{i}{2} (\kappa_x + \kappa_y) \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

就把第 1 到第 L 原子层从大块固体中切割出来得到一片薄膜. 后者的单电子格林函数, 可以通过 Dyson 方程

$$\begin{aligned} G_F(l\beta, l'\beta') &= G_B(l\beta, l'\beta') \\ &\quad + \sum_{l''\beta''} \sum_{l'''\beta'''} G_B(l\beta, l''\beta'') V(l''\beta'', l'''\beta''') G_F(l'''\beta''', l'\beta') \end{aligned} \quad (5)$$

解出. 为了后面的应用, 仅需列出下列 G_F 的矩阵元

$$\begin{aligned} G_F(l1, l1) &= G_F(l1, l1) \\ &= \frac{a}{f^2 T} (t^{L-l+1} - t^{l-L-1}), \end{aligned}$$

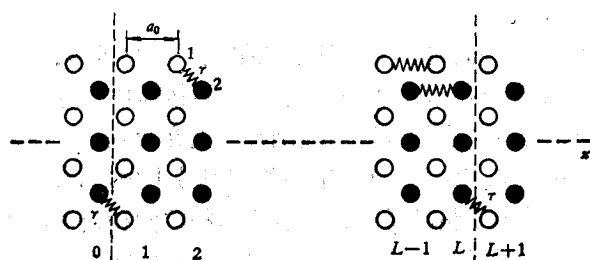


图1 从大块晶体切出一片薄膜

$$\begin{aligned}
 G_F(L2, l1) &= G_F^*(l1, L2) \\
 &= \frac{1}{fT} (t^l - t^{-l} + t^{l-1} - t^{1-l}) \exp \left[\frac{i}{2} (\kappa_x + \kappa_y) \right], \\
 G_F(l1, l2) &= G_F^*(l2, l1) \\
 &= \frac{1}{fT} (t^{L-l+1} - t^{l-L-1} + t^{l-L} - t^{L-l}) \exp \left[-\frac{i}{2} (\kappa_x + \kappa_y) \right], \\
 G_F(l2, L2) &= G_F(L2, l2) \\
 &= \frac{d}{f^2 T} (t^l - t^{-l}).
 \end{aligned} \quad (6)$$

以上

$$T = t^{L+1} - t^{-L-1} + t^L - t^{-L}. \quad (7)$$

在(2), (3)和(6)式中,如令 $E_1 = E_2$, 即能带重叠, 就得到 bcc 的大块金属或薄膜的格林函数.

2. 将许多片金属薄膜和半导体薄膜交替地叠合起来, 并引入膜与膜间的耦合, 就得到一个金属-半导体 LUCS. 设每片金属薄膜由 L_a 层原子组成, 而每片半导体膜由 L_b 层原子组成 (图 2). 叠合之后在 z 方向出现了新的周期性, 一个超格子周期为 $D = (L_a + L_b)a_0$. 电子波矢量的 z 分量又成为好量子数, 因此可以取表象的基矢为新的 Bloch 态^[4],

$$|k_{||}, k_z, j, \beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \exp(ik_z z_{nj}) |k_{||}, n, j, \beta\rangle, \quad (8)$$

式中 n 为超格子的编号, N 为超格子数, 而 j 为一个超格子中原子层的编号 $j = 1_a, \dots, L_a, 1_b, \dots, L_b$. 在以(8)式为基的表象中, 无耦合的金属和半导体交替叠合体的格林

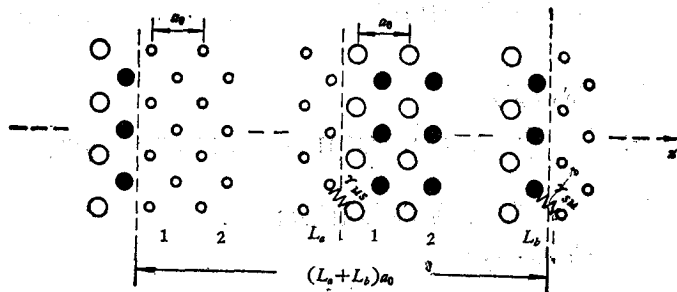


图2 bcc 金属-CsCl 型半导体 LUCS

函数为^[4]

$$G^0(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z, i\alpha, j\beta) = e^{-ik_z(i-j)a_0} \begin{cases} G_F^M(\mathbf{k}_{\parallel}, i\alpha, j\beta) & 1_a \leq i, j \leq L_a, \\ G_F^S(\mathbf{k}_{\parallel}, i\alpha, j\beta) & 1_b \leq i, j \leq L_b, \end{cases} \quad (9)$$

其中上标 M 或 S 分别指金属膜或半导体膜。

耦合势存在于原子平面 $(L_a, 2)$ 与 $(1_b, 1)$ 及 $(L_b, 2)$ 与 $(1_a, 1)$ 间。另外, 在金属和半导体膜的四个表面上, 还有因耦合时电子分布的调整而出现的自洽势的改变 (从大块固体切割出金属或半导体膜, 形成表面时, 也存在这种自洽势的改变。上面我们省略了这一修正, 因为自洽势的两种改变, 可以合并在一起计算)。在以 (8) 式为基的表象中, 耦合势和自洽势的修正可以合并表示成

$$V^c = (V_{\alpha\beta}(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z, i, j)) = \begin{pmatrix} V(1_a1, 1_a1) & V(1_a1, L_b2) & 0 & 0 \\ V(L_b2, 1_a1) & V(L_b2, L_b2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & V(1_b1, 1_b1) & V(1_b1, L_a2) \\ 0 & 0 & V(L_a2, 1_b1) & V(L_a2, L_a2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_M & Fx e^{-i\kappa_z/2} & 0 & 0 \\ Fx^* e^{i\kappa_z/2} & U_S & 0 & 0 \\ 0 & 0 & U_S & F'x^* e^{-i\kappa_z/2} \\ 0 & 0 & F'x e^{i\kappa_z/2} & U_M \end{pmatrix}, \quad (10)$$

其中

$$F = 4\gamma_{SM} \cos \frac{\kappa_x}{2} \cos \frac{\kappa_y}{2},$$

$$F' = 4\gamma_{MS} \cos \frac{\kappa_x}{2} \cos \frac{\kappa_y}{2},$$

$$\kappa_z = k_z a_0. \quad (11)$$

而 x 已在 (4) 式中定义。在 (10) 式中, 对角元素是自洽势的修正, 而非对角元素是耦合势。于是 LUCS 的单电子格林函数, 可以从下列 Dyson 方程解出:

$$G = G^0 + G^0 V^c G. \quad (12)$$

在将 G^0 代入 Dyson 方程 (12) 时, 还必须考虑到金属和半导体接触后, 费密能位置的调整。它们接触后的共同的费密能高度, 由金属原来的费密能 $(E_F)_M$, 半导体表面态费

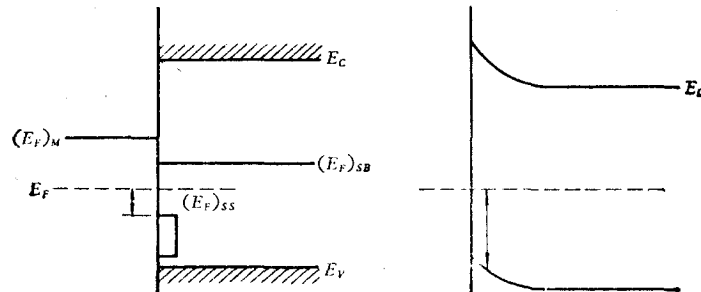


图3 金属和半导体接触后的费密能级

密能 $(E_F)_{ss}$ 和半导体内部费密能 $(E_F)_{sb}$, 经电子重新分布达到稳定而确定(图 3). 对于大多数重要的半导体, 与金属相接触后, 费密能的最终高度大致上都在半导体的价带以上, 三分之一禁带宽度处^[7,8]. 因此, 我们设

$$E_F = \frac{1}{3}(E_C - E_V) + \delta.$$

这里 E_C 和 E_V 分别为半导体的导带底与价带顶的能量值. 按(1)式, 上式即

$$E_F = \frac{1}{3}(E_1 - E_2) + \delta. \quad (13)$$

这里我们仍将调整参量记作 δ . 我们选择费密能为计算能量的零点.

自(10)和(11)式代入(12)式, Dyson 方程成为(省略变数 $\mathbf{k}_{\parallel}, k_z$)

$$\begin{aligned} G(i\alpha, j\beta) = & G^0(i\alpha, j\beta) \\ & + [G^0(i\alpha, L_a2)F'xe^{i\kappa_z/2} + G^0(i\alpha, 1_b1)U_s]G(1_b1, j\beta) \\ & + [G^0(i\alpha, 1_b1)F'x^*e^{-i\kappa_z/2} + G^0(i\alpha, L_a2)U_M]G(L_a2, j\beta) \\ & + [G^0(i\alpha, L_b2)F'xe^{i\kappa_z/2} + G^0(i\alpha, 1_a1)U_M]G(1_a1, j\beta) \\ & + [G^0(i\alpha, 1_a1)F'xe^{-i\kappa_z/2} + G^0(i\alpha, L_b2)U_s]G(L_b2, j\beta). \end{aligned} \quad (14)$$

令 $(i\alpha)$ 依次等于 $(1_b1), (L_a2), (1_a1), (L_b2)$, (14) 式给出四个联立方程. 由这些方程可以解得 $G(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z, 1_b1, j\beta)$, $G(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z, L_a2, j\beta)$, $G(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z, 1_a1, j\beta)$ 和 $G(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z, L_b2, j\beta)$. 再重新代入(14)式就得到 $G(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z, i\alpha, j\beta)$. 为了后面计算所需, 我们只要写出对角元素 $G(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z, i\alpha, i\alpha)$. 它是

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z, i\alpha, i\alpha) = & G^0(\mathbf{k}_{\parallel}, k_z, i\alpha, i\alpha) \\ & + A(\kappa_{\parallel}, \kappa_z)(M + N)^{-1}, \end{aligned} \quad (15)$$

其中 在 $U_M = U_s = 0, \gamma_{MS} = \gamma_{SM}$ 的条件下,

$$\begin{aligned} M = & 1 - F^2[G_F^M(1_a1, 1_a1)G_F^S(L_b2, L_b2) + G_F^S(1_b1, 1_b1)G_F^M(L_a2, L_a2)] \\ & + F^4[G_F^M(1_a1, L_a2)G_F^M(L_a2, 1_a1) - G_F^M(1_a1, 1_a1)G_F^M(L_a2, L_a2)] \\ & \times [G_F^S(1_b1, L_b2)G_F^S(L_b2, 1_b1) - G_F^S(1_b1, 1_b1)G_F^S(L_b2, L_b2)], \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} N = & -F^2[G_F^M(L_a2, 1_a1)G_F^S(L_b2, 1_b1)e^{-i\kappa_z} \\ & + G_F^M(1_a1, L_a2)G_F^S(1_b1, L_b2)e^{i\kappa_z}]. \end{aligned} \quad (17)$$

而 $(i\alpha)$ 是指金属层中的原子平面时,

$$\begin{aligned} A(\kappa_{\parallel}, \kappa_z) = & F^2[G_F^M(1_a1, i\alpha)G_F^M(i\alpha, L_a2)G_F^S(1_b1, L_b2)e^{i\kappa_z(L_a+L_b)} \\ & + G_F^M(L_a2, i\alpha)G_F^M(i\alpha, 1_a1)G_F^S(L_b2, 1_b1)e^{-i\kappa_z(L_a+L_b)} \\ & + G_F^M(L_a2, i\alpha)G_F^M(i\alpha, L_a2)G_F^S(1_b1, 1_b1) \\ & + G_F^M(1_a1, i\alpha)G_F^M(i\alpha, 1_a1)G_F^S(L_b2, L_b2)] \\ & + F^4[G_F^S(1_b1, 1_b1)G_F^S(L_b2, L_b2) - G_F^S(1_b1, L_b2)G_F^S(L_b2, 1_b1)] \\ & \cdot [G_F^M(1_a1, i\alpha)G_F^M(i\alpha, L_a2)G_F^M(L_a2, 1_a1) \\ & + G_F^M(1_a1, L_a2)G_F^M(L_a2, i\alpha)G_F^M(i\alpha, 1_a1) \\ & - G_F^M(1_a1, 1_a1)G_F^M(L_a2, i\alpha)G_F^M(i\alpha, L_a2) \\ & - G_F^M(L_a2, L_a2)G_F^M(1_a1, i\alpha)G_F^M(i\alpha, 1_a1)]. \end{aligned} \quad (18)$$

当 (ia) 是指半导体层中的原子平面时, 仅需在 (18) 式中, 对调下标 a 和 b , 上角 M 和 S .

三、计算和结果

格林函数 (15) 式之分母的零点, 给出 LUCS 的单电子能谱. 取典型的参数值如下:

$$\begin{aligned} U_M = U_S = 0, \quad L_a = L_b = 2, \\ \gamma_M = \gamma_{MS} = \gamma_{SM} = 0.5\gamma_S, \quad \gamma_S = 1, \\ E_1^S = 0.7, \quad E_2^S = -0.3, \\ E_0^M \equiv \frac{1}{2}(E_1^M + E_2^M) = 0, \end{aligned}$$

其中 γ_M 或 γ_S 即 (1) 式和 (3) 式中出现的 γ , 下标 M 或 S 分别指金属或半导体, E_1^S 和 E_2^S 的上标指半导体, E_1^M 和 E_2^M 的上标 M 指金属. 注意, 如 (7) 式下面所说, 对于金属膜, $E_1^M = E_2^M$. 这时, 令 (15) 式的分母为零, 导致

$$\begin{aligned} & (t_M^2 + t_M^{-2} + t_M + t_M^{-1} + 1)(t_S^2 + t_S^{-2} + t_S + t_S^{-1} + 1) \\ & - \frac{E}{16 \cos \frac{\kappa_x}{2} \cos \frac{\kappa_y}{2}} (2E - 0.4)(t_M + t_M^{-1})(t_S + t_S^{-1}) \\ & + (0.5)^2(t_M + t_M^{-1} + 1)(t_S + t_S^{-1} + 1) - \cos(\kappa_z - \kappa_x - \kappa_y) = 0, \end{aligned} \quad (19)$$

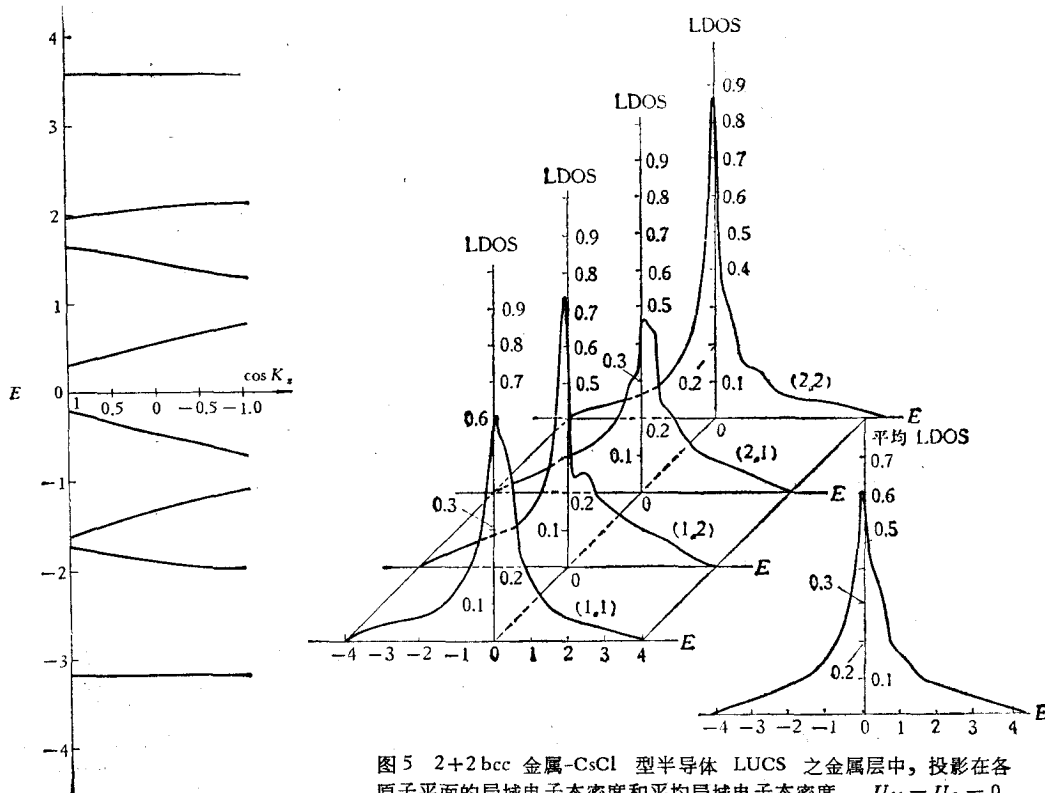


图 4

图 5 2+2 bcc 金属-CsCl 型半导体 LUCS 之金属层中, 投影在各原子平面的局域电子态密度和平均局域电子态密度, $U_M = U_S = 0$, $\gamma_M = \gamma_{MS} = \gamma_{SM} = 0.5\gamma_S$, $\gamma_S = 1$, $E_1 = 0.7$, $E_2 = -0.3$, $E_0 = 0$

式中

$$\kappa_z = \kappa_z(L_a + L_b),$$

其中 t_M 和 t_S 分别对于金属层和半导体层, 如 (3) 式所定义. 由 (19) 式, 经过数值解, 可以在二维 Brillouin 区中, 对于给定的 κ_x, κ_y , 作出电子能谱的 $E-\kappa_z$ 关系. 图 4 为 $\kappa_y = \pi/2$ 时的这种色散曲线, 显示出亚带结构.

在原子平面 (i, α) 上的局域电子态密度 (LDOS), 由下式给出

$$\rho(i, \alpha) = \frac{1}{\pi N_{||} N} \text{Im} \sum_{\mathbf{k}_{||} k_z} G(\mathbf{k}_{||}, k_z, i\alpha, i\alpha) |_{E \rightarrow E - i0^+} \quad (20)$$

金属或半导体层中的平均电子态密度为

$$\bar{\rho}_{M(S)} = L_{a(b)}^{-1} \sum_{i\alpha} \rho(i\alpha). \quad (21)$$

图 5 和图 6 分别给出了在选取上述参数的情况下, 金属和半导体层中 $\rho(i, \alpha)$ 和 $\bar{\rho}$ 的数值积分结果.

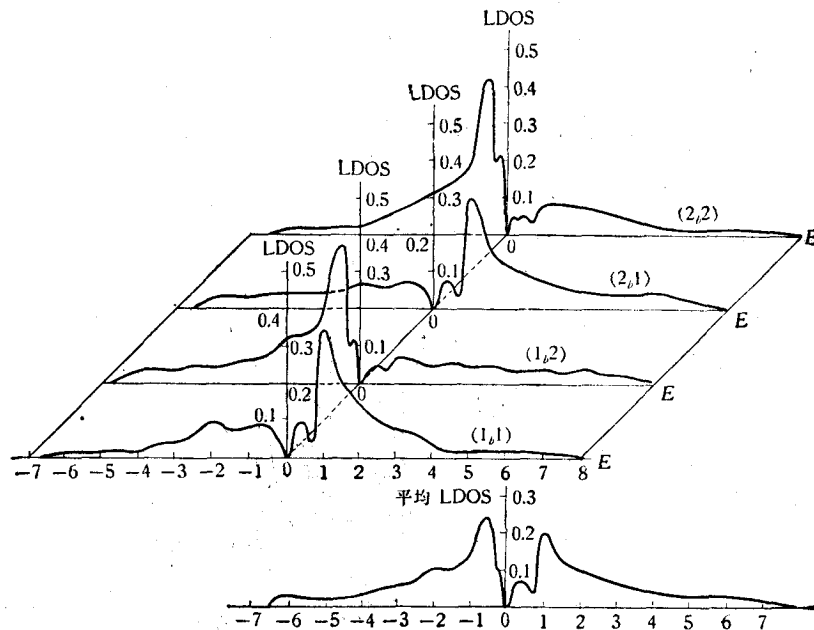


图 6 2+2 bcc 金属-CsCl 型半导体 LUCS 之半导体层中, 投影在各原子平面的局域电子态密度和平均局域电子态密度 参数同图 5

对于由简立方 (sc) 金属和 CsCl 型半导体组成的 LUCS, 我们也进行了相似的计算. 结果的大致行为类似图 4 至图 6. 详情从略.

以上结果对于研究金属-半导体 LUCS 材料的超导行为, 还有一段距离. 但图 5 和图 6 中的曲线, 有一些值得注意之点. 其一是在半导体层的带隙中, 出现了电子态, 在那一部分能量范围, $\rho(i\alpha)$ 或 $\bar{\rho}$ 不为零. 因此金属层的电子被允许渗入到半导体的带隙中去, 激发起激子. 其二是在金属层中, 费密能附近存在态密度的峰值. 其三是半导体的带隙变窄. 这些都是有利于获得高临界温度的激子超导体^[9].

参 考 文 献

- [1] D. Allender, J. Bray, J. Bardeen, *Phys. Rev. B.*, 7(1973), 1020.
- [2] I. Schuller, *Phys. Rev. Lett.*, 44(1980), 1597.
- [3] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, 108 (1957), 1175.
- [4] S. Xiong and C. Tsai, *Physica*, 107(1981), 949, (Proc. of LT-16. part II).
- [5] D. N. Lowy and A. Madhukar, *Phys. Rev. B*, 17(1978), 3832.
- [6] W. Ho, S. L. Cunningham and W. H. Weinberg, *Phys. Rev. B*, 12(1975), 3027.
- [7] 黄昆、韩汝琦, 半导体物理基础, 科学出版社, (1979).
- [8] C. A. Mead and W. G. Spitzer, *Phys. Rev. A*, 134(1964), 713.
- [9] J. Bardeen, in "Superconductivity in d-and f-band metals", ed. by D. H. Douglass, Proc. of 2nd Rochester Conference, (1976), p. 1.

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF METAL-SEMICONDUCTOR LUCS

LIU MEI CAI JIAN-HUA

(Institute of Solid State Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

The excitonic superconductor proposed by Allender, Bray and Bardeen is a kind of Layered Ultrathin Coherent Structure (LUCS) composed of metal and semiconductor layers. In a previous work, we have studied the electronic structure of a metal-metal LUCS in the tight binding approximation. We present here the result of a similar study of a metal-semiconductor LUCS, with the hope that it may be helpful to more detailed further investigations of the ABB model of superconductivity.