

具有近程序的 N 元无序材料理论

傅 卓 武

(上海机械学院基础教学部)

1984 年 3 月 12 日收到

提 要

本文发展了具有近程序的 N 元无序材料理论, 以原子间的关联函数描写从偏析到形成 N 元化合物之间的各种无序组态. 以此为基础, 采用以 Bethe 晶格为边界条件的原子集团格林函数理论, 在紧束缚近似下, 提出了计算 N 元无序材料的电子态密度方法. 作为例子, 计算了不同配比和不同无序组态下的三元无序材料 $A_xB_yC_z(x+y+z=1)$ 的电子态密度, 计算结果十分敏感地依赖于原子间关联的程度.

一、引 言

近时, 多元材料以其独特的性质引起人们的兴趣. 一般地, 多元材料在结构上往往存在无序情况. 这可以是有意造成的(例如掺杂), 也可能是无意的(例如缺陷, 空穴等等). 在另一方面, 实验事实表明, 通常在所谓无序的材料中, 往往存在某种形式的近程有序情况, 原子间的关联作用便是其中之一. 所以在无序问题中, 只计及随机分布或在此基础上的涨落效应是不完全的, 有必要考虑这种近程序.

首先我们指出, 本文的“多元”一词可广义地加以理解. 它可以是指任意配比下的固溶液(合金); 可以是指某种特定配比下的无序化合物; 也可以是指在某种材料中, 掺入了一定浓度的杂质(空穴)等等.

仿照二元无序材料的做法^[1-3], 我们引入原子间关联函数, 用以描述多元无序材料中原子间的关联作用. 以此为基础, 求得在材料的任意位置上某种原子可能出现的几率. 不同的关联函数对应着各种不同的无序组态, 从偏析直至形成 N 元有序化合物. 然后采用 Bethe 晶格的原子集团方法^[4,5], 应用格林函数理论, 计算出相应于各种不同配比以及各种不同组态下的电子态密度. 从计算结果中, 可以清楚地看出关联作用的影响. 由此, 我们得出结论, 在多元无序材料中, 光考虑配比是不足以决定此材料的性质的, 有必要仔细区别其具体的无序组态.

二、模 型

设 N 元材料的 N 种原子配比(浓度)分别是 $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n$, 且

$$\sum_i x_i = 1$$

(未加说明的求和均对 1 到 n 进行, 以下同). 若以 $I - J$ 表示在 I 原子近邻出现 J 原子的几率, 仿照文献[1, 3]的做法, 在 N 元情况下, 我们有

$$I - I = x_i \sum_j \sigma_{ij} x_j,$$

$$I - J = x_i x_j (1 - \sigma_{ij}), \quad (1)$$

式中 σ_{ij} 为 J 原子对 I 原子的关联函数, 我们同时约定 $\sigma_{ii} = 1$. 不难看出, 从(1)式直接有

$$\begin{aligned} \sum_i \left(I - I + \sum_{j \neq i} I - J \right) &= \sum_i x_i \sum_j x_j \sigma_{ij} + \sum_i \sum_{j \neq i} x_i x_j (1 - \sigma_{ij}) \\ &= \sum_i x_i \sum_j x_j \sigma_{ij} + \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - \sigma_{ij}) \\ &= \sum_i x_i \sum_j x_j = 1. \end{aligned}$$

即所有可能的原子组合几率为 1, 这说明(1)式是合理的. 由于几率的值是小于 1 的正数, 故 σ_{ij} 可以取值的范围为

$$-1 \leq \sigma_{ij} \leq 1.$$

此外, 由于配比的影响, σ_{ij} 的取值范围将另有限制. 我们在下面只考虑对称的 N 元材料, 即 $I - J = J - I$, 于是 σ_{ij} 将关于 i, j 对称, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, 此时, 独立的关联函数将是 $n(n-1)/2$ 个. 非对称的 N 元问题将另文讨论.

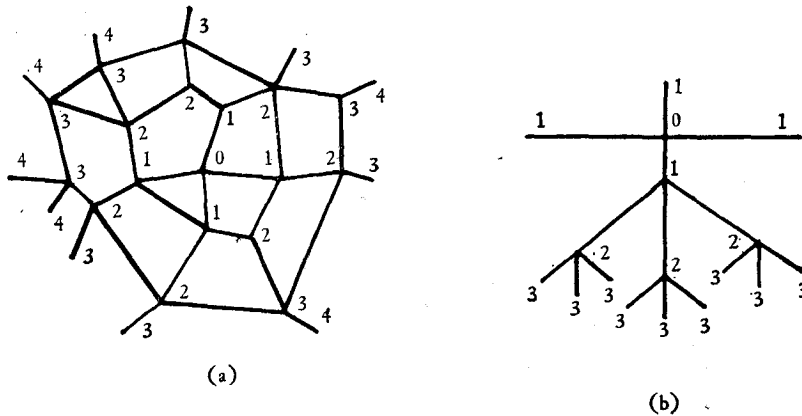


图 1

在材料里, 任取某一原子所在位置为 0 位, 将周围原子, 依其到达 0 位至少所需经过的原子位置多寡, 分别命为 1, 2, \dots, K, \dots 位[图 1(a)]. 在所谓 Bethe 晶格 (Cayley 树) 情况下, 显然, 这种做法将尤为简单[图 1(b)].

记在第 k 位出现 I 原子的几率为 $P_i(k)$, 有

$$P_i(k) = \sum_j P_j(k-1) \cdot (J - I) / x_j, \quad (2)$$

于是有 (注意到 $\sigma_{ii} = 1$)

$$\begin{aligned} \sum_i P_i(k) &= \sum_i P_i(k-1) \sum_j \sigma_{ij} x_j + \sum_i \sum_{j \neq i} P_j(k-1) x_j (1 - \sigma_{ij}) \\ &= \sum_i \sum_j x_j P_j(k-1) + \sum_i \sum_j \sigma_{ij} [P_j(k-1) x_j - P_i(k-1) x_i]. \end{aligned}$$

因为 $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, 上式右边第二项为零, 故

$$\sum_i P_i(k) = \sum_i x_i \sum_j P_j(k-1) = \sum_j P_j(K-1).$$

依次类推有

$$\sum_i P_i(k) = \sum_i P_i(K-1) = \cdots = \sum_i P_i(0).$$

命上式为 1, 使几率定义归一.

以矩阵形式表示(2)式为

$$P(k) = \begin{pmatrix} P_1(k) \\ P_2(k) \\ \vdots \\ P_i(k) \\ \vdots \\ P_n(k) \end{pmatrix} = F \cdot P(k-1), \quad (3)$$

式中 $F(\sigma_{ij})$ 为一 $N \times N$ 方阵, 它包含了 N 元材料的原子排列的所有信息, 由上述,

$$F = \begin{pmatrix} \sum_j \sigma_{1j} x_j & x_1(1 - \sigma_{12}) & \cdots & x_1(1 - \sigma_{1n}) \\ x_2(1 - \sigma_{21}) & \sum_j \sigma_{2j} x_j & \cdots & x_2(1 - \sigma_{2n}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_n(1 - \sigma_{n1}) & x_n(1 - \sigma_{n2}) & \cdots & \sum_j \sigma_{nj} x_j \end{pmatrix},$$

每一列之和均为 1.

连续应用递推关系得

$$P(k) = F^m \cdot P(k-m) \quad m \leq k. \quad (4)$$

一旦给定了 $P(k-m)$, 也即给定了第 $k-m$ 位上的原子分布情况, 由(4)式便可知任意一位上的原子分布情况.

有几种比较重要的组态值得一提:

1) 当各个关联函数 $\sigma_{ij} = 1$ 时, F 将是 N 阶单位矩阵, 各种原子彼此远离, 即所谓偏析情况.

2) 当 $\det F = 0$, F^{-1} 将不存在, 即无法从第 k 位情况回溯到 $k-1$ 位, 我们称之为广义随机混合. 特别地, 当对某一 i, j , 有 $\sigma_{ij} = 0$, 则称 I 原子和 J 原子无关联作用, I 原子和 J 原子随机混合在一起.

3) 在一定的配比下, 对于特定的 σ_{ij} , 此 N 元材料将组成有序的 N 元化合物. 作为例子, 文献[1, 3]详细讨论了二元的情况.

三、计算方法

我们已经建立了 N 元无序体系的结构模型, 在此基础上, 我们计算此体系的电子态密度 (DOS).

如上述,此时我们已不能再采用以布洛赫定理为基石的能带理论,任何长程序(周期性)都不复存在,当然也不存在布里渊区的概念,所以我们需要直接计算 DOS.

以 Bethe 晶格作为边界条件的原子集团方法 (CBL)^[4,5] 在材料的 DOS 计算中获得了广泛的应用. Bethe 晶格保持了原子所具有的键合数,组成了没有环路的晶格,其优点在于它在数学上是可以求解的,而且也部份地模拟了真实的无限边界的情况. 通常 CBL 方法与格林函数联用,在紧束缚近似的框架里,这种方法很适于用来在实空间中(绕过 k 空间)直接计算材料的 DOS,只要取足够大的集团, CBL 方法也能给出相当不错的计算结果^[6].

我们采用的紧束缚哈密顿量为

$$\hat{H} = \sum_{i\mu} u_{i\mu} n_{i\mu} + \sum_{i\mu, j\nu} V_{i\mu, j\nu} a_{i\mu}^+ a_{j\nu}, \quad (5)$$

其中 i, j 为原子序号; μ, ν 为波函数的编号; $a_{i\mu}^+$ ($a_{i\mu}$) $n_{i\mu}$ 分别为粒子产生(湮灭)和粒子数算符; u 和 V 分别为自身和相互作用参数. 在只计入最近邻作用时,

$$V_{i\mu, j\nu} = 0 \quad \text{除非 } i \text{ 和 } j \text{ 互为最近邻.}$$

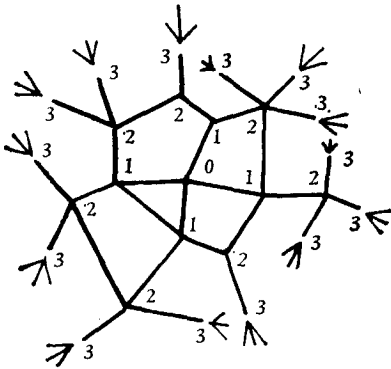


图 2

具有以 Bethe 晶格为边界条件的集团方法模型在第 3 位上挂上了 Bethe 晶格,直至无穷

具体计算过程是:先构造一个由一定数目的原子组成的集团, N 种原子分别置入其间,在此集团的边界上“挂上” Bethe 晶格(见图 2). Bethe 晶格上每一点某种原子出现的几率按上述模型计算. 亦即以此集团边界上的原子分布情况作为(4)式的输入,以求得 Bethe 晶格任意一点上原子分布几率. 显然,具有相同数目的原子集团可以构造许多个,各个具有不同的权重,而这权重将由配比 x_i 和关联函数 σ_{ij} 而定. 分别计算每一集团的 DOS,总的 DOS 便由这些集团的 DOS 按其权重求平均获得.

若一集团包含了直至第 m 位的原子,记 H_{ij} 为 i 和 j 原子的相互作用,依 Dyson 方程,可写出

$$EG^0 = I + \sum_i H_{0i} G^i,$$

$$EG^k = \sum_j H_{kj} G^j \quad k, j = 0, 1, 2, \dots, m. \quad (6)$$

以上是按原子集团写出的,求和遍及所有的最近邻. 从第 $m+1$ 位起,将是 Bethe 晶格,

$$EG^k = \sum_l H_{kl} G^l \quad k = m+1, m+2, \dots, \infty; \\ l = m, m+1, \dots, \infty. \quad (7)$$

在(6)和(7)式中, $G^n \equiv G^{n,0}$, 其矩阵元为

$$(G^n)_{\mu\nu} = \langle n, \mu | \hat{G}(E) | 0, \nu \rangle,$$

而

$$(H_{ij})_{\mu\nu} = \langle i, \mu | \hat{H} | j, \nu \rangle.$$

考虑到前述的内容,引入虚晶近似 (VCA)

$$\begin{aligned}
 (H_{ii})_{\mu\mu} &= \sum_l P_l(i) u_{l\mu}, \\
 (H_{ii})_{\mu\nu} &= \sum_{l,n} P_l(i) P_n(i) V_{l\mu, n\nu}, \\
 (H_{i,i-1})_{\mu\nu} &= \sum_{l,n} P_l(i) P_n(i-1) V_{l\mu, n\nu}.
 \end{aligned} \tag{8}$$

以上只计入最近邻相互作用, l, n 是不同种原子的编号, 从 1 到 N .

由第 0 位原子引起的 DOS 可按标准方法获得

$$D^0(E) = -\pi^{-1} \text{Im } G^0(E).$$

(6), (7) 式是一无限个联立方程组, 我们通过传递函数方法求解. 定义

$$T_l \equiv G^l / G^{l-1} \quad l > m.$$

代入(7)式, 便获得一系列关于 T_l 的方程组. T_l 是 l 和 σ_{ij} 的函数, 在几个特殊的 σ_{ij} 值上, T_l 可严格求解, 其余的可通过内插延拓的办法求得.

在求解过程中不难看出, $G^0(E)$ 的迹中不为 0 的虚部所对应的能量范围, 正是电子可能具有的能量, 即所谓能谱. $G^0(E)$ 的虚部来源有两部分: 其一是传递函数 T_l 的虚部, 由此决定的能谱将不依赖于集团的大小, 并且所对应的态将是广延 (非局域) 态; 另一部分来自 $G^0(E)$ 本身的奇点, 这将对应用于定域态密度, 其能量在上述能谱之外, 相应的 DOS 是 δ 函数形状, 且传递函数将是小于 1 的实数, 只局域于该原子集团周围, 在整个材料中衰减.

四、三元材料问题

作为上述方法的一个具体应用, 我们计算三元无序材料 $A_x B_y C_z$ 的电子态密度.

我们特别指出, 以下的计算只是定性的, 为简单起见, 只限于每个原子具有一个波函数的情况, 此时, G, T_l 和 H 均只是简单的函数. 更进一步的计算问题, 将在下面讨论.

我们先讨论三元系所可能存在的组态, 然后就各种组态计算 0 对于三元无序材料 $A_x B_y C_z$ 而言 (这时, $x + y + z = 1$), 独立的关联函数一共有三个, 记 $\alpha = \sigma_{AB}$, $\beta = \sigma_{AC}$, $\gamma = \sigma_{BC}$. 由上知:

$$F = \begin{pmatrix} x + y\alpha + z\beta & x(1 - \alpha) & x(1 - \beta) \\ y(1 - \alpha) & y + x\alpha + z\gamma & y(1 - \gamma) \\ z(1 - \beta) & z(1 - \gamma) & z + x\beta + y\gamma \end{pmatrix}. \tag{9}$$

可以注意下列组态:

当 $\alpha = \beta = \gamma = 1$ 时, 只有同种原子为邻, 是为偏析情况. 当 $\alpha = \beta = 1$, 则是 A 原子偏析的情况, 材料退化为二元材料和一元材料的简单迭加. 当 $\alpha = \beta = \gamma = 0$ 时, 是三元随机混合, 此时三种原子互不关联, 杂乱相间. 当 $\alpha = \beta = 0$ 时, 则是 A 原子随机混合于二元材料之中的情况. 当且仅当 $\alpha = \beta = -1$, $\gamma = 1$, $x = 0.5$ 时, 只存在 A-B, A-C 组合, 材料变成了三元化合物 $A_{0.5} B_y C_{0.5-y}$, 此即通常的混合半导体材料的表达式, 例如 $\text{Hg}_{1-x} \text{Cd}_x \text{Te}$, $\text{GaP}_x \text{As}_{1-x}$ 等等. 当然, 还可以举出另外一些组态.

为了简单, 以下仅限于 $x = 0.5$, $\alpha = \beta$ 所可能有的三元替代无序材料的各种组态进

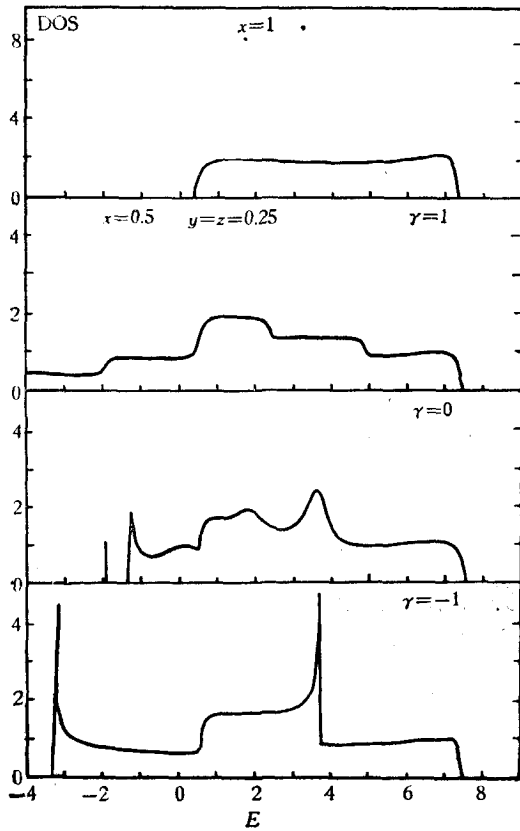


图 3(a) A 原子偏析时的三元材料 DOS 图, 作为比较, 最上面是纯 A 原子的 DOS 图 $\alpha = \beta = 1$; 此处, 纵坐标数值仅有相对意义, 以下同此

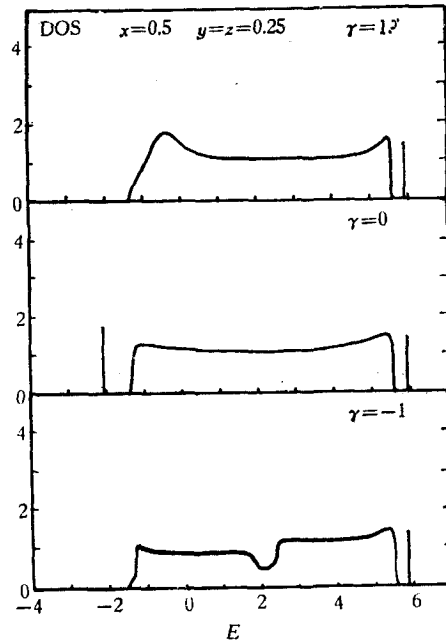


图 3(b) A 原子随机混合时的三元材料 DOS 图 $\alpha = \beta = 0$

行 DOS 计算. 此时, 可变的参量只有 y, α, γ 三个. 我们取相互作用参数为

$$u_A = 4, \quad u_B = 1.5, \quad u_C = -1,$$

$$V_{AA} = V_{BB} = V_{CC} = V_{AB} = V_{AC} = V_{BC} = 1 \quad (\text{不计入拓扑无序})$$

并且最近邻原子数为 4.

同样, 为使计算尽可能地简化, 我们先只取一个原子组成集团, 外面挂上了上述无序的 Bethe 晶格. 分别以 A, B, C 原子占据 0 位, 从而获得了各个 DOS, 依其权重(在此是配比)相加求平均, 从而获得相应于某一配比, 在一定的关联函数下的 DOS.

图 3 为 $y = z = 0.25$ 的计算结果.

图 3(a) 为 A 原子偏析的情况, $\alpha = \beta = 1$. 图中同时给出了相应于“纯”A 原子材料的 DOS, 以资比较. 从上到下, γ 的值分别为 1, 0, -1. $\gamma = 1$ 时, 总的 DOS 等于各自的 DOS 相加, 三种原子都处于偏析情况. 由于彼此有交迭, 故 DOS 有馒头状的凸起, 此时 DOS 的图象是光滑的. 当 $\gamma = 0$ 时, B 和 C 原子随机混合, B-C 组合的增加使 DOS 图象变得复杂起来. 此外, 由于无序程度的增加, 出现了定域态密度 (LDS), 它起因于 C 原子. 当 $\gamma = -1$ 时, B-C 组合数目达到极大, DOS 图象有几处对应于 B 和 C 相互作用的尖峰, LDS “孕育” 其中, 无序程度的减轻, 使得 LDS 不再存在. 在上面三

种情况下, A 原子均处于偏析状态, 故起因于 A 原子的 DOS 保持不变。

图 3(b) 为 $\alpha = \beta = 0$, 即 A 原子随机混合其中的组态, 我们给出了相应于 $\gamma = 1, 0, -1$ 的三种组态的结果。 $\gamma = 1$ 时, B, C 原子互相远离, DOS 便是 A 和 B, A 和 C 原子随机混合的 DOS 之和。 B 原子产生了 $-LDS$ 。 $\gamma = 0$ 是三种原子随机混合的组态, DOS 变得光滑起来, 也有 LDS 出现, 分别起因于三种原子。 $\gamma = -1$ 时, B-B 和 C-C 原子组合消失, B-C 组合增多, 由于 B 原子和 C 原子作用的增强, 使相应于 B, C 原子的 DOS 图上出现了能隙, 但由于 A 原子引起的 DOS 仍然是一连续能谱, 所以迭合

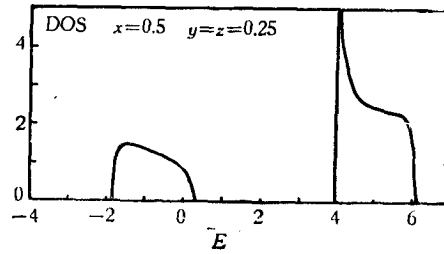


图 3(c) 三元化合物 DOS 图 此时, $y = z = 0.25$, 材料为有序化合物

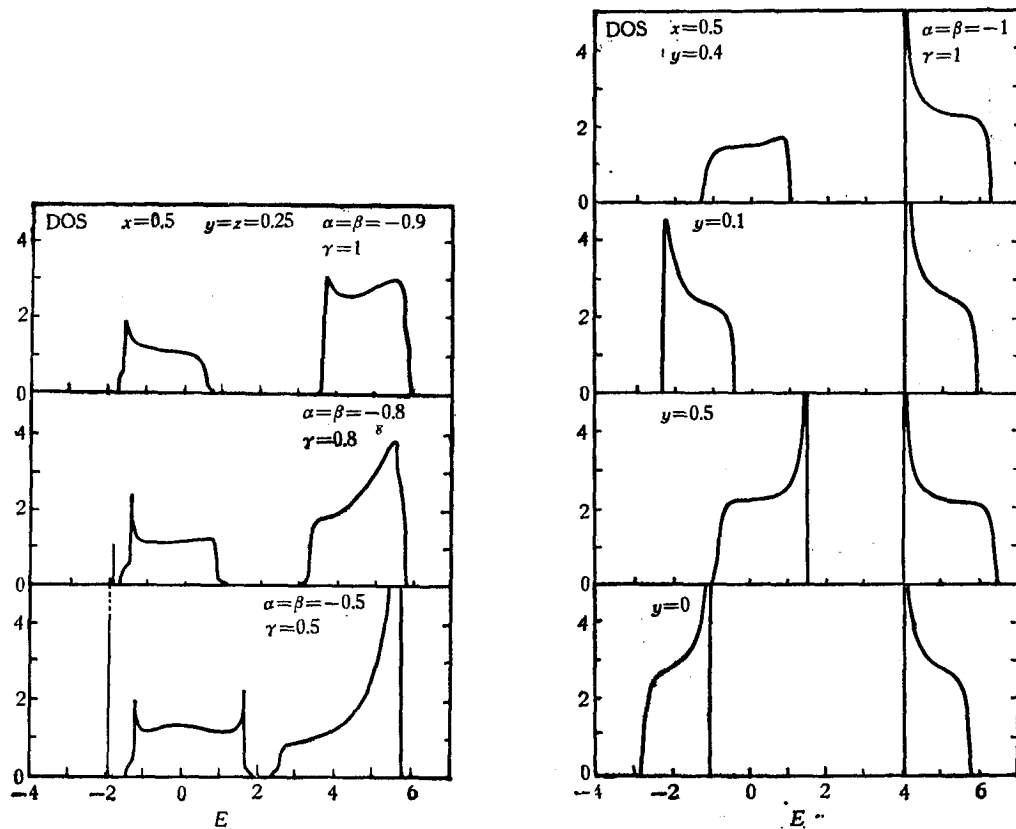


图 4 无序引入对 DOS 的影响
无序程度由上至下依次递增

图 5 配比变化时三元化合物的 DOS 图 y 分别为 0.4 和 0.1; 图中也给出二元化合物 AB 和 AC 的 DOS

表 1 三元材料的 LDS ($x = 0.5, y = 0.25, \alpha = \beta$)

α	r	LDS 位置	权 重	起因于何种原子
1	0	-1.972	0.967	B
0	1	5.768	1.402	A
0	0	5.768	1.402	A
0	0	-2.020	1.757	B, C
0	-1	5.768	1.402	A
-0.1	-0.8	-2.120	2.055	C
-0.5	1	-2.264	4.102	C
-0.5	0.5	-1.976	5.130	B
-0.5	0	-1.932	5.514	B
-0.8	0.8	-1.867	0.981	B

之后,在总 DOS 图上,相应于 B, C 原子的能隙区间上,出现了下凹现象,此外,也存在 LDS.

图 3(c) 为三元化合物的情况,此时 $\alpha = \beta = -1, r = 1$, 只存在 A-B, A-C 组合. 由于 $y = z = 0.25$, 这时,材料具有长程序. DOS 图上出现了能隙,这是由于不同种原子相互作用的结果,其宽度介于二元化合物 AB 和 AC 所造成的能隙宽度之间^[2], 这也可视作(8)式的一个直接结果,下面将再次提到. 此时,材料是有序的,不存在 LDS.

进而,我们研究在接近有序的三元化合物时的情况,借以看出无序的影响. 图 4 为 $\alpha = \beta = -0.9, r = 1$ 和 $\alpha = \beta = -0.8, r = 0.8$ 以及 $\alpha = \beta = -0.5, r = 0.5$ 的结果. 大致而言,无序程度依次加剧. 可以看出,当材料中存在无序时,能隙逐次变窄,而当无序达到一定程度时, LDS 开始出现¹⁾. 能隙的变化和一般的结论相符,可以预期,当材料中的无序增剧到某一程度时,能隙将不复存在. 表 1 列出上述 LDS 的情况,以资对照.

我们进一步研究配比 y 变化时的影响. 仍以组成三元化合物为例,给出了 $x = 0.5$ 时, y 分别为 0.4 和 0.1 的结果(图 5). 作为比较,图 5 也给出二元化合物 AB, AC 的结果. 图 5 中能隙合乎虚晶近似 (VCA) 结果,即

$$E_g(ABC) = yE_g(AB) + zE_g(AC). \quad (10)$$

这可视作(8)式的自然结果. 实验结果表明,一般混合半导体的能隙是在(10)式中再加上一个不大的弓形项. 由上述,我们可以把这归因于此三元化合物的关联函数并不严格满足 $\alpha = \beta = -1, r = 1$ 的缘故,换言之,是由于无序引起的.

五、讨 论

如上述,一个原子组成的集团也己能给出许多有意思的结果. 加大原子集团,将使计算复杂,现只给出主要结论.

加大集团时,首先我们必须构造出相应于此原子数目的所有可能的构形,并依配比和

1) 虽然从一般意义上说,只要存在无序,不论其程度是怎样的小,一定会产生 LDS. 但是这里我们只计算平均意义下的 DOS, 故而只有当无序达到一定程度时,才有不可忽视的 LDS. 作者感谢审稿人提醒作者说明这一点.

关联函数定出每种构形的权重, 再就每种构形进行计算, 最后相加求平均. 计算结果表明, 加大集团对于能谱, 即电子可能具有的能量, 并不带来变化, 这是由于广延态的能量范围只和 Bethe 晶格中的传递函数虚部有关, 当然 DOS 的图形会发生变化. 此外, LDS 的数目将随集团的加大而增加, 而且在集团大到一定程度时, LDS 将会连成一片.

图 6 为用 17 个原子组成的金刚石结构集团的三元系计算结果, 参数同上. 当然, 由 17 个原子组成的集团构形可以有多个, 这里, 我们采用文献 [2] 提出的近似方法, 即先对一定的配比和关联函数求出在该集团中, 各种原子互为近邻的几率, 然后以随机方式用计算机构造若干个集团, 选出那些合乎我们要求的构形, 分别计算出各种构形所对应的 DOS, 然后按其权重求平均. 我们只给出了 $x = 0.5$, $y = z = 0.25$, $\alpha = \beta = -0.8$, $\tau = 0.8$ 的计算结果. 为了清楚起见, 已将 LDS 从 δ 函数形扩展成高斯分布形. 与图 4 比较, 相应于广延态的部份所对应的能量区间没有发生变化, 图 6 的结果与非晶态材料的 DOS 在外形上很相似.

以上的计算都限于定性范围, 只是为了使计算简单, 但本文所述的方法也可以对某种特定材料进行仔细的定量计算. 引入高角动量波函数, 采用适当的相互作用参数, 构造一个足够大的原子集团, 原则上可以精确计算 DOS^[6].

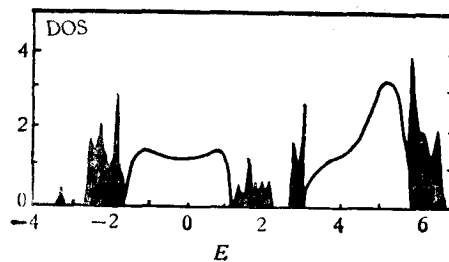


图 6 由 17 个原子组成的集团所获得的三元系的 DOS 图

相应的组态为 $x = 0.5$, $y = z = 0.25$, $\alpha = \beta = -0.8$, $\tau = 0.8$, 集团呈金刚石结构

考虑到最简单的近程序, 我们把关联函数在整个材料中视为常函数, 这时, 这种关联函数是可以测量的^[7]. 若不限于此, 则等同于引入更大程度的无序, 讨论这种情况将是饶有趣味的.

当然, 本文的前半部份内容也可以用于振动谱的问题, 关于这部份内容将另文讨论.

作者感谢中国科学院上海技术物理研究所八室同志们的有益讨论.

参 考 文 献

- [1] M. Robbins and L. M. Falicov, *Phys. Rev.*, B25(1982), 2343.
- [2] L. M. Falicov and F. Yndurain, *Phys. Rev.*, B12 (1975), 5564.
- [3] 傅卓武, 二元合金无规链的原子振动, 第二届全国统计物理和凝聚态理论学术会议, 南宁, (1983).
- [4] M. F. Thorpe and D. Weaire, *Phys. Rev.*, B4 (1971), 3518.
- [5] J. D. Joannopoulos and F. Yndurain, *Phys. Rev.* B10 (1974), 5164.
- [6] L. Rajan and F. Yndurain, *Solid State Commun.* 20(1976), 309.
- [7] J. M. Cowley, *J. Appl. Phys.*, 21(1950), 24.

THEORY OF N -COMPONENT DISORDER MATERIALS WITH SHORT-RANGE ORDER

FU ZHUO-WU

(Shanghai Institute of Mechanical Engineering)

ABSTRACT

A theory for studying the properties of N -component disorder materials is developed. It takes into account the short-range correlation effect of nearest-neighbor atoms and includes various disorder arrangements of atoms from segregation to forming N -component compound within the same framework. The method to calculate the density of electronic states of disorder materials using extended Cluster-Bethe-Lattice Green function with a tight-binding Hamiltonian is present in detail. As an application, we calculated the densities of states of ternary disorder alloys $A_xB_yC_z(x + y + z) = 1$ under various concentrations and different correlation parameters. The results show strikingly the effects of correlation among the atoms and of disorder on the densities of states.