

自由电子能带中的平均键能与费米能级^{*}

李书平 王仁智 郑永梅 蔡淑惠 何国敏

(厦门大学物理学系, 361005)

20000317 收稿, 20000619 收改稿

摘要: 根据半导体自由电子能带模型, 文中在面心立方(fcc)晶体、体心立方(bcc)晶体和六角密堆积(hcp)晶体中研究自由电子能带的平均键能 E_m 和费米能级 E_F 的关系, 并得出自由电子能带的平均键能 E_m 相当于费米能级 E_F 的研究结果。其结果有助于了解平均键能 E_m 的物理实质, 同时也为自由电子系统提供一种通过自由电子能带计算费米能级 E_F (或费米半径 k_F) 的方法。

关键词: 费米能级; 平均键能; 异质结

中图分类号: O471.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3819(2002)01-001-04

Average-bond-energy and Fermi Level on Free Electronic Band

LI Shuping WANG Renzhi ZHENG Yongmei CAI Shuhui HE Guomin

(Department of Physics, Xiamen University, 361005, CHN)

Abstract: Based on the free electronic band model, we study the relationship between average-bond-energy E_m and Fermi level E_F in face-centered cubic (fcc) crystal, body-centered cubic (bcc) crystal and hexagonal closed-packed structure (hcp) crystal. It is concluded that the average-bond-energy E_m is equivalent to the Fermi level E_F on free electronic band. The results may help to understand the physical conception of average-bond-energy E_m and also supply a method to calculate the Fermi level E_F or Fermi radius k_F by electronic band calculation for free electronic system.

Key words: Fermi level; average-bond-energy; heterojunction

PACC: 7470

1 引言

在半导体异质结能带排列的理论计算中, 笔者曾对于半导体能带结构 $E_n(k)$, 计算其 4 个价带(基态)和若干个(4 个)导带(激发态)的能量平均值 E_m (称为平均键能), 同时在超晶格中的平均键能研究中, 发现异质结两侧的平均键能相互“对齐”, 建立了以 E_m 作为参考能级的异质结的带阶

理论计算方法(简称平均键能方法)^[1-3]。该方法已在一系列的晶格匹配^[3]、应变层异质结^[4]的带阶理论计算中, 获得比较准确的结果。然而, 平均键能为什么在异质结中具有“对齐”行为? 平均键能的物理实质是什么? 还是有待进一步研究的问题。为此对自由电子能带、金属能带和半导体能带等不同类型的能带结构中的平均键能 E_m 与费米能级 E_F 之间的内在联系, 进行了系统性的研究工作, 本文报道关于自由电子能带的平均键能 E_m 就是费米能级

* E-mail: lsp@xmu.edu.cn

高校博士点基金(9538409)和福建省自然科学基金(E990005)资助项目

E_F 的研究结果。

2 面心立方 (fcc) 的自由电子能带的平均动量 k_m 与费米球半径 k_F

晶格常数为 a_0 的面心立方晶体, 其原胞体积 $\Omega_0 = a_0^3/4$, 如果在每个原胞中有 z_0 个价电子, 价电子的密度 $n_v = Z_0/\Omega_0$, 将价电子近似为自由电子, 该自由电子系统的费米球半径 k_F 为:

$$k_F = 2\pi\left(\frac{3}{8\pi}n_v\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{2\pi}{a_0}C_F \quad (1)$$

通常的费米能级 E_F 的计算公式就是^[5]:

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

其中, n_v 是自由电子的密度, C_F 是用 $\frac{2\pi}{a_0}$ 作为单位的费米球半径, m 是电子质量。

在面心立方 (fcc) 半导体中, 每个原胞中有 8 个价电子, 如果晶体中包含 N 个原胞, 晶体中总共有 $8N$ 个价电子, 它们填充布里渊区的 4 个价带, 价带上方是对应激发态的导带。现把 4 个价带本征值能量的平均值 E_b 称为成键态能量, 把若干个较低导带本征值能量的平均值 E_a 称为反成键态能量, E_b 与 E_a 的平均值 E_m 称为平均键能^[1-3], 这就是:

$$E_b = \frac{1}{M} \sum_{n=1k}^{M_v} E_n(k) \quad (3)$$

$$E_a = \frac{1}{M} \sum_{n=M_v+1k}^{M_v+M_c} E_n(k) \quad (4)$$

$$E_m = (E_b + E_a)/2 \quad (5)$$

其中, $E_n(k)$ 是半导体的能带结构, n 是能带指标, M_v, M_c 分别是用于求和的价带、导带个数, BZ 是布里渊区, $\sum_{k \in BZ}$ 表示对布里渊区的所有允许 k 值求和, N 是晶体的原胞个数, 它等于 BZ 中 k 允许值的个数。对于每个原胞中有 8 个价电子 ($Z_v = 8$) 的半导体, 价带数目 $E_v = \frac{Z_v}{2} = 4$ 。

自由电子能带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。在赝势能带计算方法中, 它就是用于建立久期方程的基函数 (具有晶体的平移对称性的平面波) 的能量本征值。面心立方晶体的原胞基矢 a_1, a_2, a_3 为 $(0, a, a)/2, (a, 0, a)/2, (a, a, 0)/2$, 由此确定的倒格基矢 b_1, b_2, b_3 为 $\frac{2\pi}{a}$

$(-1, 1, 1), \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1), \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1)$, 倒格矢就是:

$$K = l_1b_1 + l_2b_2 + l_3b_3 \quad (6)$$

其中, $l_1, l_2, l_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (整数)

自由电子的能带结构由下式表示:

$$E_n(k) = \frac{\hbar^2}{2m}(k + K)_n^2 \quad (7)$$

其中, k 指布里渊区中的 N 个允许 k 值, K 是倒格点阵的倒格矢, 在布里渊区先指定 1 个允许 k 值 (即布里渊区中的位置), 加上式 (6) 的各个 K 点, 再按 $(k + K)^2$ 值由小到大排列, 其排列次序 n 即 $E_n(k)$ 的能带指标。从式 (6), (7) 可以了解到, 倒格矢 K 的大小与晶格常数 a (或原胞体积 $\Omega = a^3/4$) 的大小有关, 因此, 原胞体积 Ω 值不同时, 自由电子的 $E_n(k)$ 值也不同。

如果在式 (3) ~ (5) 的平均键能 E_m 计算中, $E_n(k)$ 值采用自由电子能带结构式 (7), 就得到自由电子能带模型的 E_m 值, 与 E_m 对应的平均动量 k_m 可由下式计算:

$$k_m = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_m} = \frac{2\pi}{a_0}C_m \quad (8)$$

其中, 平均动量 C_m 与式 (1) 的 C_F 一样, 都以 $\frac{2\pi}{a_0}$ 作为单位。

对原胞中包含 8 个价电子的半导体晶体, 将价电子近似为自由电子, 引用式 (1), (2) 计算它们的费米能级 E_F ; 同时采用式 (3) ~ (5) 计算自由电子能带的 E_m 值。发现, 由 4 个最低能带 ($M_v = 4$) 和 5 个次低能带 ($M_c = 5$) 按式 (3) ~ (5) 计算得到的 E_m 值与式 (1), (2) 所表示的费米能级 E_F 相同^[6]。

为进一步揭示上述研究结果的普遍适用性, 对于表 1 所列出的 8 种不同的电子密度 n_v (即考虑晶格常数 $a_0 = 0.543 \text{ nm}$ 的面心立方晶体原胞中, 电子数 Z_0 分别是 1, 2, 3, ..., 8 个电子的 8 种不同 $n_v = Z_0/\Omega_0$ 情况), 由式 (1), (2) 计算它们各自的费米半径 k_F, C_F 和费米能级 E_F 值, 其中 C_F 的计算结果列于表 1; 同时, 采用自由电子能带模型按式 (3) ~ (5) 计算它们的平均键能 E_m 和相应的平均动量。因为在式 (3) 的求和计算中, M_v 的取值为 4, 表示原胞中应该有 8 个电子, 所以在计算中, 对于表 1 在原胞中电子数目 (Z_0) 小于 8 个的 7 种不同情况, 需要在保持其电子密度不变的前提下, 适当增加原胞体积 (Ω) (原胞中的电子数也随之按比例地增

加), 使 Z_v 达到 8 个。然后分别按式 (7) 计算 8 种不同原胞体积 (Ω) 的自由电子能带结构 $E_n(k)$ 并由式 (3)~ (5) [取 4 个价带 ($M_v = 4$) 和 5 个导带 ($M_c =$

5)] 计算它们的平均键能 E_m , 最后由式 (8) 计算其以 $\frac{2\pi}{a_0}$ 为单位的平均动量 C_m 值, 计算结果列于表 1。

表 1 $a_0 = 0.543 \text{ nm}$ 的 fcc 晶体, 自由电子的费米球半径 [式 (1)] C_F 和平均动量 C_m [式 (3)~ (5), (8)] 计算结果的比较
Tab 1 The comparison of calculating Fermi sphere radius C_F and average momentum C_m of fcc crystals at $a_0 = 0.543 \text{ nm}$

Fermi sphere radius $C_F = k_F / (2\pi/a_0)$				Average momentum $C_m = k_m / (2\pi/a_0)$				
Bulk of primitive cell	Number of valence electrons	Density of valence electrons	Fermi sphere radius	Bulk of primitive cell	Number of valence electrons	Number of valence band	Number of conduction band	Average momentum
Ω / 10^{-3} nm^{-3}	Z_0	n_v / 10^{22} cm^{-3}	C_F	Ω / 10^{-3} nm^{-3}	Z_v	N_v	N_c	C_m
40.026	1	2.4984	0.782	320.206	8	4	5	0.781
40.026	2	4.9968	0.985	160.104	8	4	5	0.984
40.026	3	7.4952	1.127	106.736	8	4	5	1.127
40.026	4	9.9936	1.241	80.052	8	4	5	1.240
40.026	5	12.492	1.337	64.042	8	4	5	1.336
40.026	6	14.990	1.420	53.368	8	4	5	1.420
40.026	7	17.489	1.495	45.744	8	4	5	1.495
40.026	8	19.987	1.563	40.026	8	4	5	1.563

从表 1 的费米球半径 C_F 和自由电子能带的动量 C_m 的计算结果看到, 在 8 种不同的电子密度情况下, 两种不同方法的计算数值都是相当吻合的。因为 C_F 和 C_m 都是用 $\frac{2\pi}{a_0}$ 作为计量单位表示的计算结果, 所以该计算的结果和所得到的结论与晶格常数 a_0 的取值无关, 也就是与电子密度无关。因此, 平均动量 C_m 相当于费米球半径 C_F 的研究结果, 适用于各种不同电子密度的自由电子系统, 也就是对于面心立方 (fcc) 的自由电子能带结构, 由式 (3)~ (5) 取 $M_c = 4, M_v = 5$ 计算的平均键能 E_m 即费米能级 E_F 的结果普遍成立的。

3 不同结构晶体的自由电子能带中的平均键能 E_m 与费米能级 E_F

体心立方 (bcc) 晶体, 6 角密堆积 (hcp) 晶体与上述的面心立方晶体的原胞基矢不同, 因此 bcc, hcp 与 fcc 的自由电子能带结构是不相同的。为进一步了解, 在它们的自由电子能带中, 采用式 (3)~ (5) 和式 (7) 计算得到的平均键能 E_m 是否都是等于费米能级 E_F , 进行了下面的计算工作: 由表 2 所给出的 (原胞中包含 8 个电子) 原胞体积确定 bcc 和 hcp 两者的晶格常数后, 将 bcc 和 hcp 的基矢分别取为 $(-a, a, a)/2, (a, -a, a)/2, (a, a, -a)/2$

和 $(a, -\sqrt{3}a, 0)/2, (a, \sqrt{3}a, 0)/2, (0, 0, c)$, 由这两组基矢确定它们各自的倒格基矢和倒格矢并最后得到 bcc 和 hcp 自由电子能带结构 [见式 (7)]。采用式 (3)~ (5) (取 $M_v = 4, M_c = 5$) 分别计算 bcc 和 hcp 的 E_m 值。fcc, bcc 和 hcp 的 E_m 值计算结果同时列于表 2。表 2 的 E_F 值是采用表 2 中的电子密度 n_v 值, 由通常的费米能级计算公式 (2) 的计算得到的结果。

从表 2 的计算结果看到, 对于表 2 所给出的 8 种不同的原胞体积 Ω (因而电子密度 n_v 不同), 由 fcc 和 bcc 自由电子能带计算得到的 E_m 值与费米能级 E_F 值吻合, hcp 的自由电子能带的 E_m 值也与 E_F 值基本相同 (差别不超过 0.05 eV)。所以自由电子能带的 4 个最低能带和 5 个较低能带的能量平均值 E_m 即为费米能级 E_F , 不仅在 fcc 结构中如此, 在 bcc 和 hcp 结构中也是成立的, 具有普遍性。

4 结 语

在上述研究中, 把 fcc, bcc 和 hcp 3 组不同的基矢作为赝势带计算程序的输入, 将计算过程中的矩阵 (对角化之前) 的对角元输出, 就得到其零级近似下的能带构 [即自由电子能带 $E_n(k)$], 然后由式 (3)~ (5) 的布里渊区求和计算 $E_n(k)$ 的能量平

均值 E_m , 计算中采用特殊 k 点方法, 对于 fcc、bcc 和 hcp 分别采用 10 个、20 个和 18 个特殊 k 点, 对 4 个最低能带和 5 个较低能带对布里渊区进行求和平均, 计算得到它们的 E_m (或平均动量 k_m) 值。计算结果表明, 对于各种不同电子密度的自由电子系统, 其平均键能 E_m 值都接近与该系统的费米能级 E_F 。该研究结果, 一方面为自由电子系统提

供一种通过自由电子能带计算费米能级 E_F (或费米半径 k_F) 的方法; 另一方面, 借助于数值计算方法, 在能带结构的零级近似中, 揭示了平均键能 E_m 相当于费米能级的事实, 因而, 有助于理解平均键能 E_m 为什么会在异质结的两侧相互“对齐”。

表 2 面心立方 fcc、体心立方 bcc 和 6 角结构 hcp 的自由电子能带平均键能 E_m 和费米能级 E_F 的计算结果

Tab 2 The calculating average bond energy E_m and Fermi level E_F on free electronic band of fcc, bcc and hcp crystals

Bulk of primitive cell Ω / 10^{-3} nm^{-3}	Number of valence electrons Z_v	Density of valence electrons n_v / 10^{22} cm^{-3}	Number of valence band N_v	Number of conduction band N_c	E_m of fcc /eV	E_m of bcc /eV	E_m of hcp /eV	E_F /eV
320 206	8	2 4984	4	5	3 114	3 113	3 105	3 116
280 180	8	2 8553	4	5	3 404	3 403	3 395	3 406
240 155	8	3 3312	4	5	3 772	7 771	3 762	3 775
200 129	8	3 9974	4	5	4 259	4 259	4 248	4 263
160 103	8	4 9968	4	5	4 943	4 942	4 930	4 947
120 077	8	6 6624	4	5	5 988	5 986	5 972	5 992
80 052	8	9 9936	4	5	7 846	7 844	7 825	7 852
40 026	8	19 987	4	5	12 455	12 452	12 422	12 465

参 考 文 献

- 1 王仁智, 黄美纯 异质结价带边不连续 ΔE_v 的理论计算. 物理学报, 1991; **40**(10): 1 683~ 1 688
- 2 王仁智, 黄美纯 超晶格分子层中的键能和平均键能的研究. 半导体学报, 1992; **13**(4): 252~ 257
- 3 王仁智, 黄美纯 异质结能带边不连续性的第一原理计算. 中国科学, A 辑, 1992; (10): 1 073~ 1 078
- 4 Ke S H, Wang R Z, Huang M C. Valence-band offsets and tailoring in compound strained-layer superlattices. *Phys Rev*, 1994; **B49**(15): 10 495~ 10 501
- 5 Kittel Charles. *In Introduction to Solid State Physics*, Sixth edition, Edited by John Wiley & Sons Inc, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1986: 132
- 6 郑永梅, 王仁智, 蔡淑惠等. 自由电子能带模型中的平均键能与费米能级. 半导体光电, 1999; **20**(2): 101~ 103, 107



李书平(L I Shuping) 男, 讲师, 1973 年 11 月出生, 1996 年毕业于厦门大学物理系, 现于厦门大学物理系任教。主要从事半导体能带与电子态的理论研究。



王仁智(WANG Renzhi) 男, 1935 年 10 月出生, 1960 年毕业于厦门大学物理系。长期从事半导体能带与电子态的理论研究。已在国内外科技刊物上正式发表论文 100 多篇。



郑永梅(ZHENG Yongmei) 男, 教授, 1941 年 1 月出生, 1964 年毕业于厦门大学物理系。主要从事半导体物理与半导体器件物理、固体电子态理论研究, 为美国 A S S S 成员, 中国高等科学技术中心协联成员, 已在国内外科技刊物上正式发表论

文 40 多篇。