

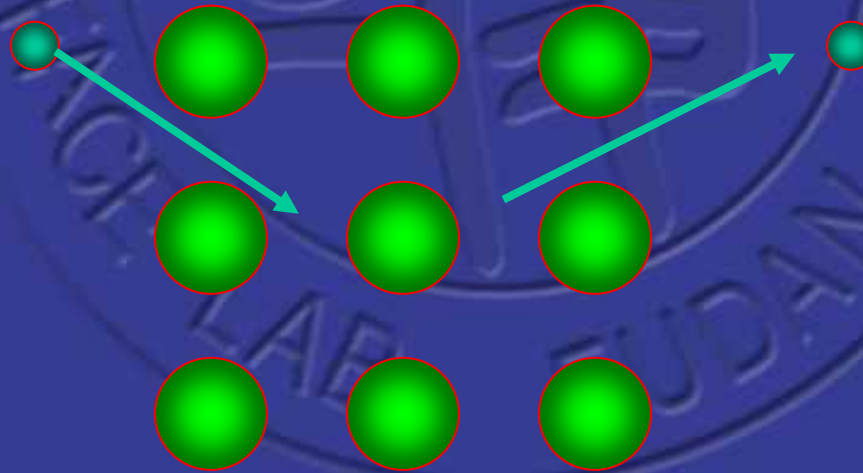
# 上讲回顾：非简谐效应

- 简谐效应的局限
- 热膨胀
  - \* 平衡位置与温度的关系与势能曲线形式有关
  - \* Grueneisen常数
- 热传导
  - \* 声子气体相互作用图象（一个声子的存在导致晶格畸变，从而影响第二个声子）
  - \* 注意，声子不是实物粒子

# 补充、确定振动谱的实验方法

色散关系  $\omega(\mathbf{q})$

中子的非弹性散射  $\longrightarrow$  吸收或发射声子



## 为什么中子？

- 中子仅与核有相互作用，可以毫无困难地穿透晶体
- 如果中子能量在 $0.01\text{eV}$ 数量级，与声子的能量相同数量级
  - \* 这样能量的中子的德布洛依波长几个埃，与晶格常数同数量级

# 中子和声子相互作用的能量动量守恒

能量守恒

$$\frac{\mathbf{p}'^2}{2m} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \pm \hbar\omega(\mathbf{q})$$

+吸收声子  
-激发声子

动量守恒

$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} \pm \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{K}$$

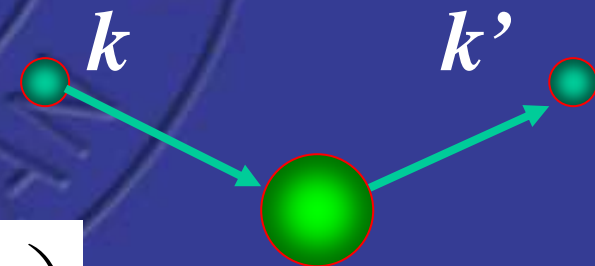
假定只一声子参与并选择 $\mathbf{K}$ 使 $\mathbf{q}$ 在第一布里渊区

$$\omega(\mathbf{q}) \Leftrightarrow \omega(\mathbf{q} + \mathbf{K})$$

守恒关系现为

$$\frac{\mathbf{p}'^2}{2m} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \pm \hbar\omega\left(\frac{\mathbf{p}' - \mathbf{p}}{\hbar}\right)$$

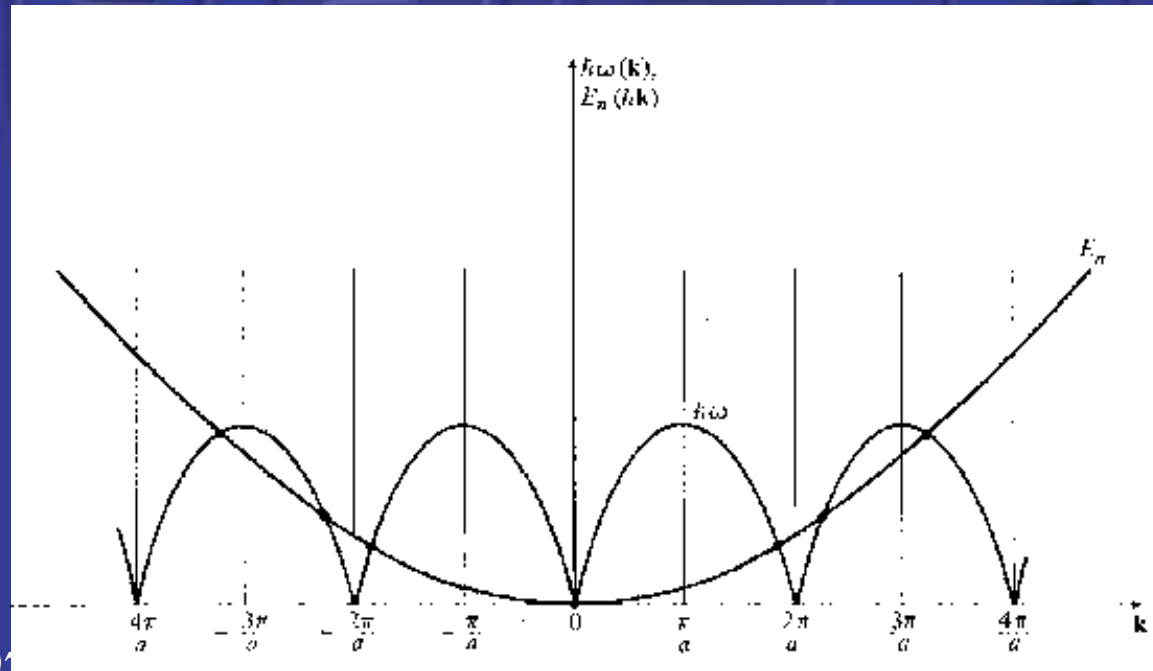
<http://10.107.0.68/>



- 如果入射中子能量**为零**，或很小可忽略（冷中子散射），则守恒关系为

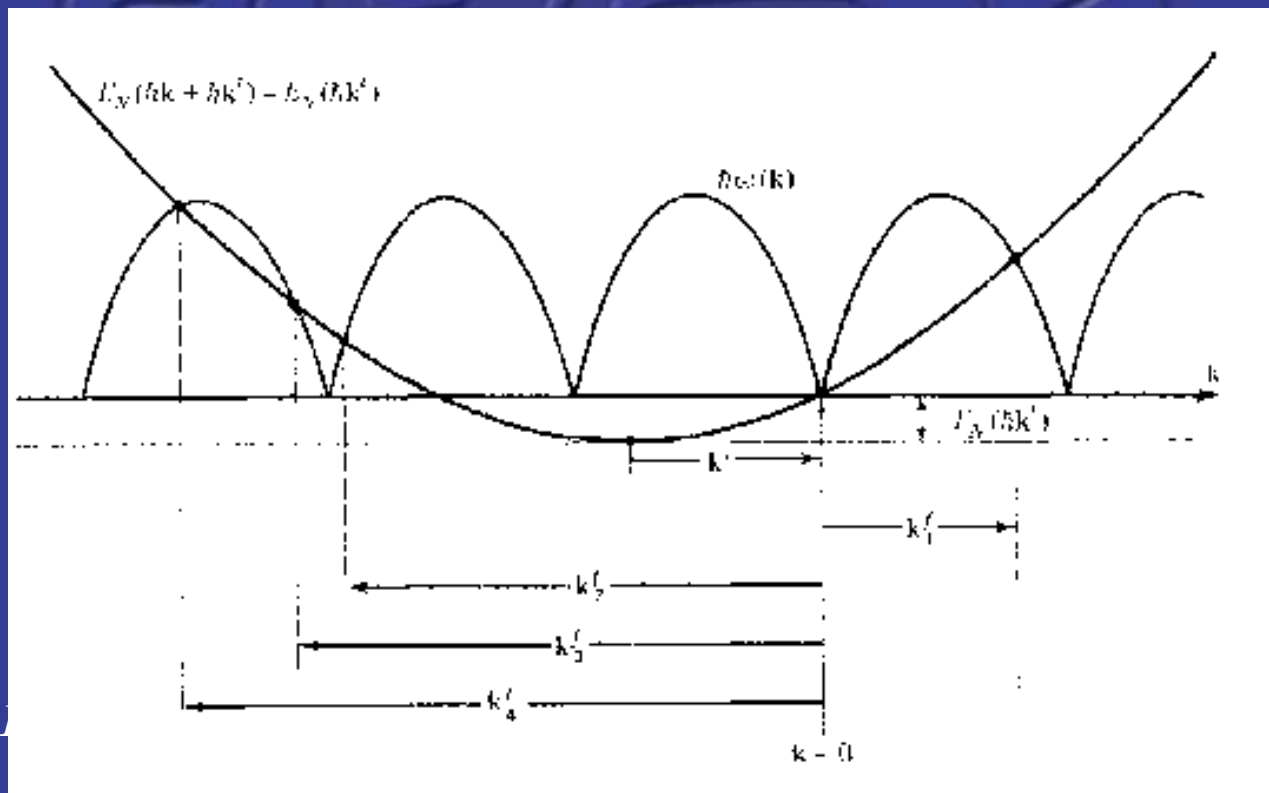
$$\frac{\hbar^2 \mathbf{p}'^2}{2m} = \hbar \omega(\mathbf{p}')$$

- 虽然不能发射声子，但可能吸收一个声子，对任何声子，至少有一个解
- 真实情况入射中子能量不为零



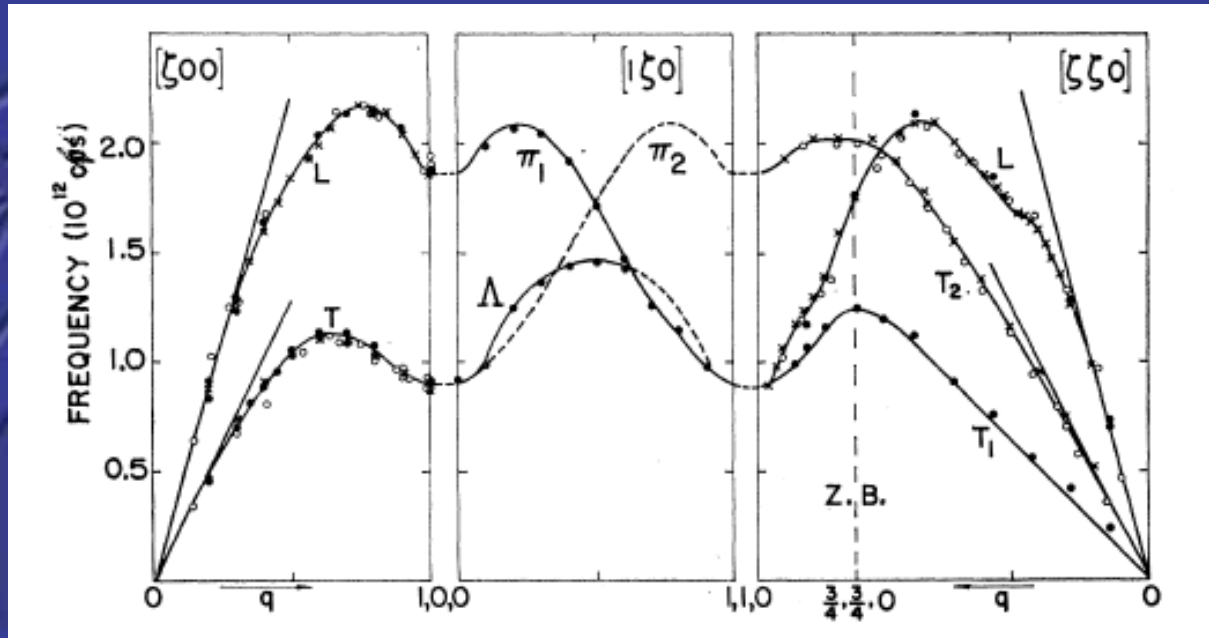
$$E(\hbar\mathbf{k} + \hbar\Delta\mathbf{k}) - E(\hbar\mathbf{k}) = \hbar\omega(\Delta\mathbf{k})$$

- 入射中子能量不为零
  - \* 改写守恒关系，将前图平移 $-\mathbf{k}$ ，再向下平移  $E(\hbar\mathbf{k})$
- 交点即解，得到一些分裂的 $k'$  值与频率关系
  - \* 实验中，改变入射能量、角度，探测中子方向，就可以得到完整的频谱



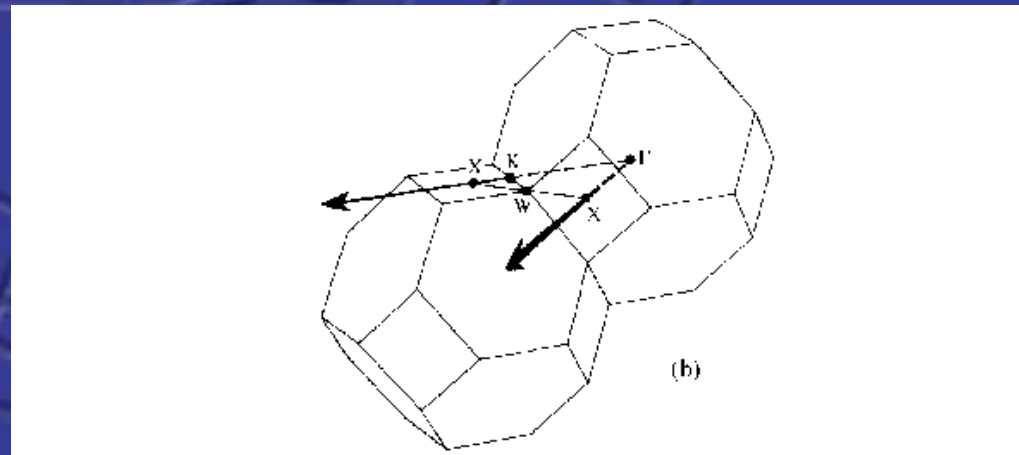


- 中子散射铅(面心立方)的振动谱。实心圆、空心圆和叉分别是三次测量的结果，引自 Phys. Rev. 128, 1099 (1962).



\* 可以看到在 Gamm到X轴上，两个横向模是简并的

# ?



缺陷

## 习题

28. 一维单原子链，如果第 $j$ 近邻的力常数为

$$C_j = A \frac{\sin jq_0 a}{ja}$$

其中 $A$ 和 $q_0$ 是常数，求色散关系。

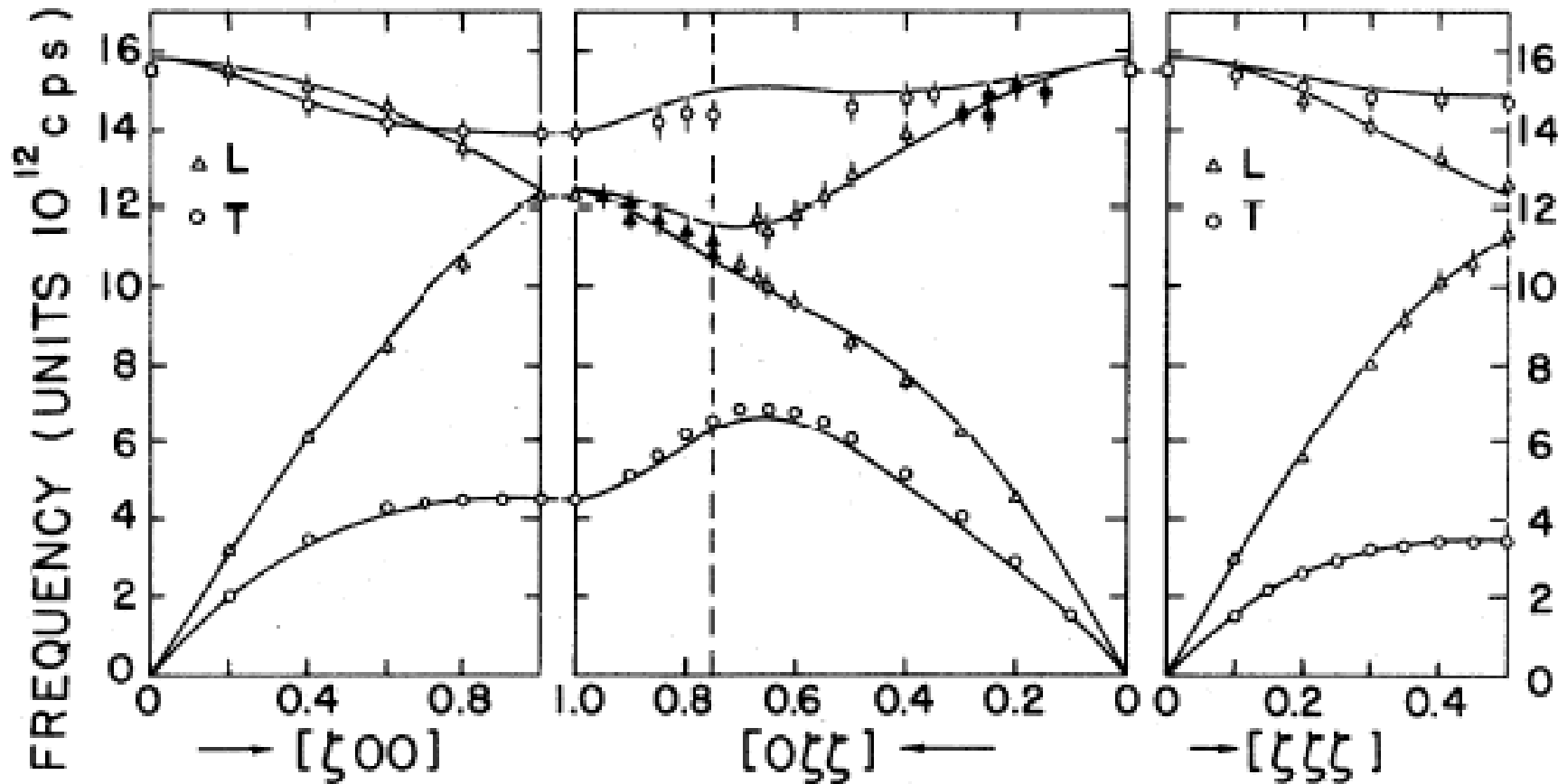
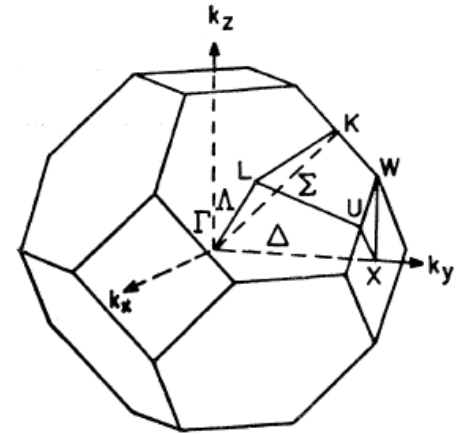


# 集体讨论题：简立方晶体的色散关系

- 只考虑最近邻原子间相互作用，对横振动和纵振动，分别用不同的简谐近似力常数，对简立方晶体，沿[100]方向，求布里渊区的Gamma点到边界X点的色散关系，并给出简并分析、边界点的值。

# 课堂讨论题(解读色散关系)

- Si沿[100], [110]和[111]三个方向的振动
  - \* TA和TO在这三个方向都是二度简并, 在X点LA和LO重合。为什么?



## 确定色散关系的久其方程和动力学矩阵

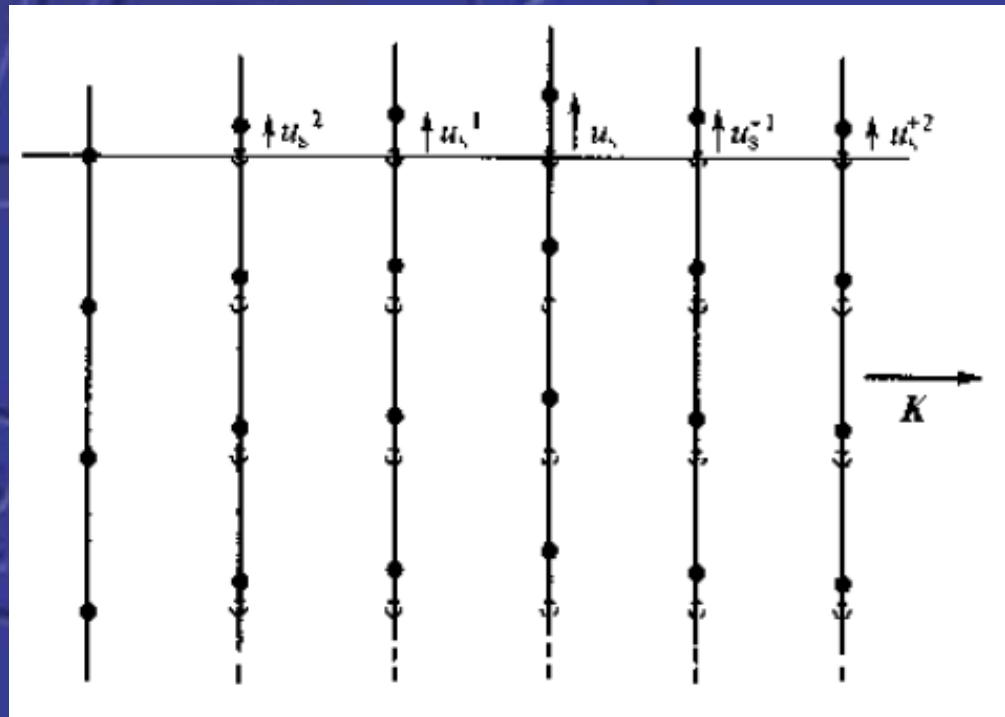
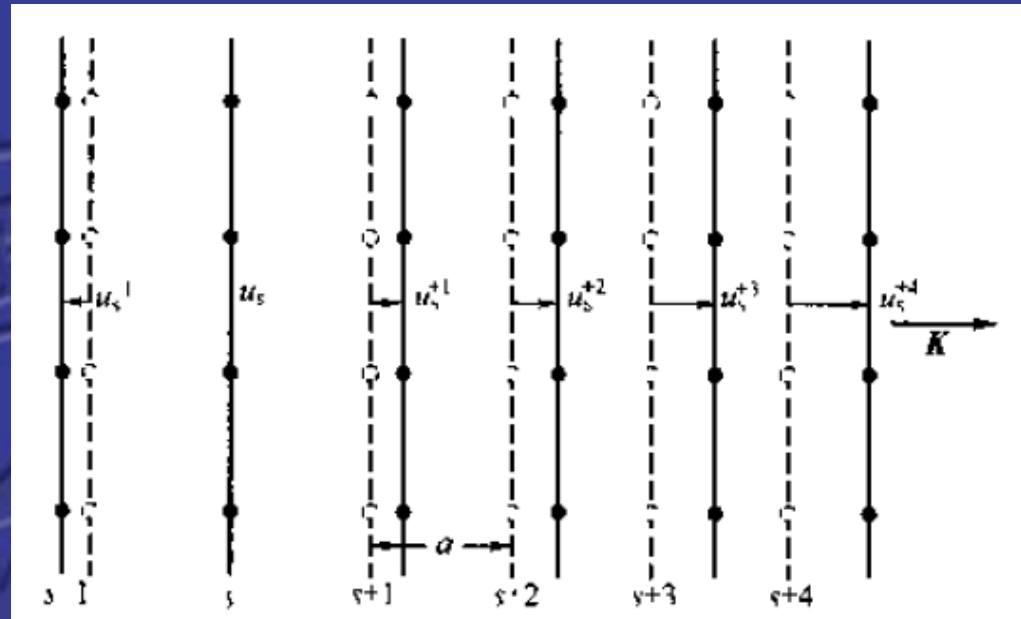
$$\det \left| D_{\alpha\alpha', jj'}(\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{jj'} \right| = 0$$

$$D_{\alpha\alpha', jj'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_j M_{j'}}} \sum_{\mathbf{R}_{i'} - \mathbf{R}_i} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha, ij} \partial u_{\alpha', i' j'}} \right|_0 e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_{i'} - \mathbf{R}_i)}$$

- $i$ 表示晶体内原胞序号； $j$ 表示原胞内原子序号； $\alpha$ 表示位移的直角坐标分量
  - \* 对金刚石结构，如果 $\mathbf{q}$ 取在[100], [110]和[111]方向，可分解成一维振动

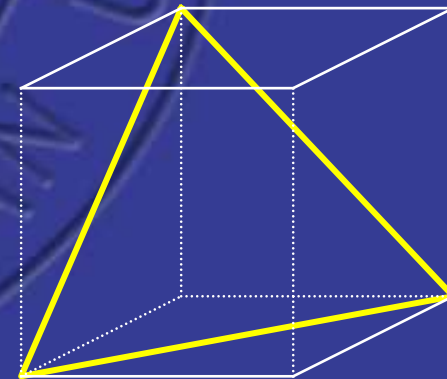
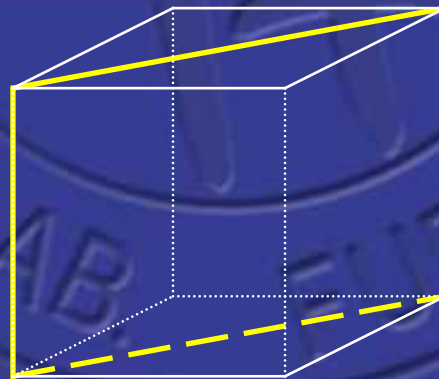
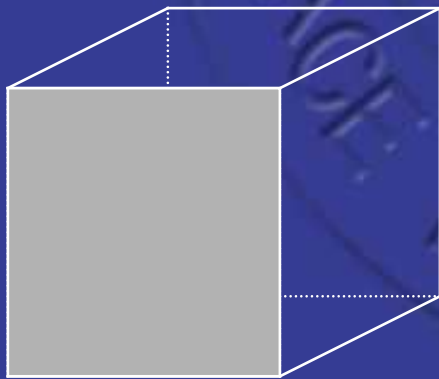
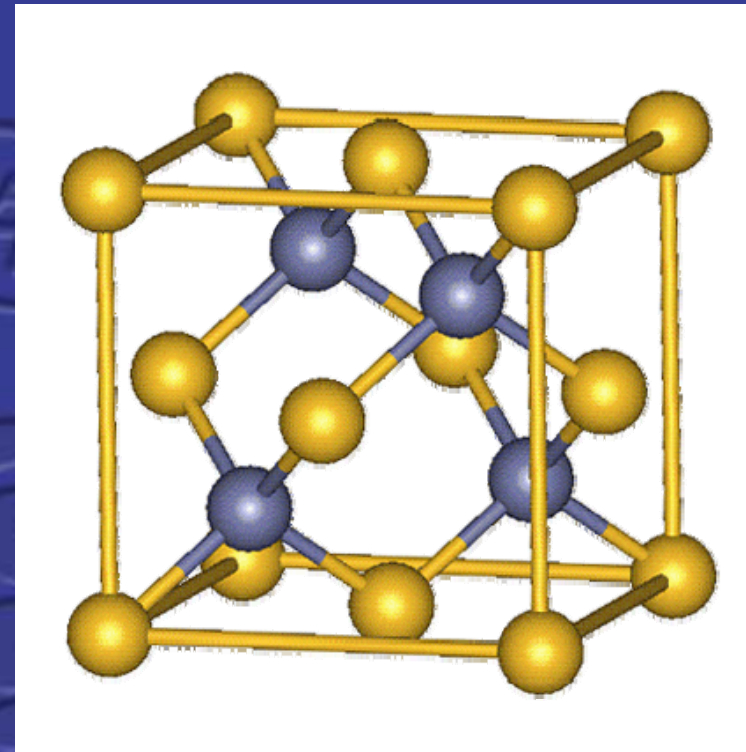
# 一维振动

- 立方晶体，在  $[100]$ ,  $[110]$  和  $[111]$  方向，整个原子平面作同相位运动，其位移方向或平行与波矢方向(纵振动)，或垂直于波矢方向(横振动)，这样的振动就可以看作一维振动



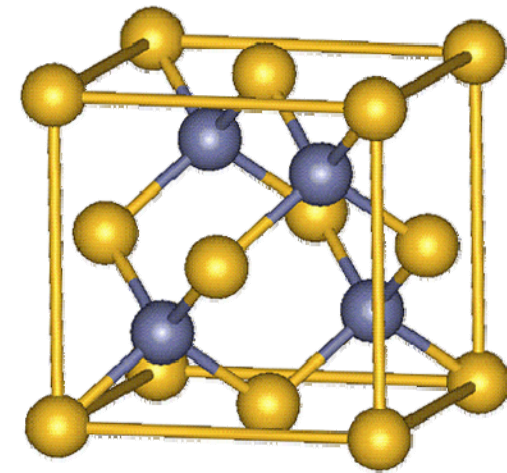
# Si是金刚石结构

- 如图是闪锌矿结构
  - \* 与金刚石结构差别在于原胞内两个原子相同
  - \*  $[100]$ ,  $[110]$ 和 $[111]$ 方向如图

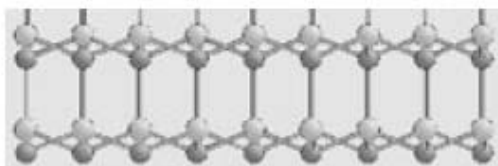
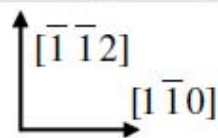
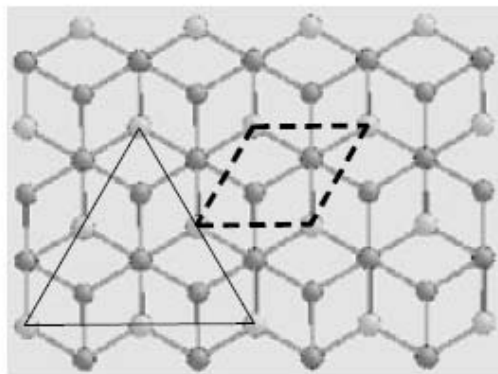




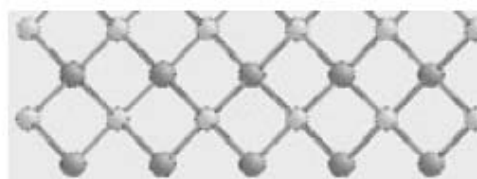
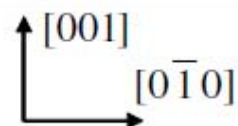
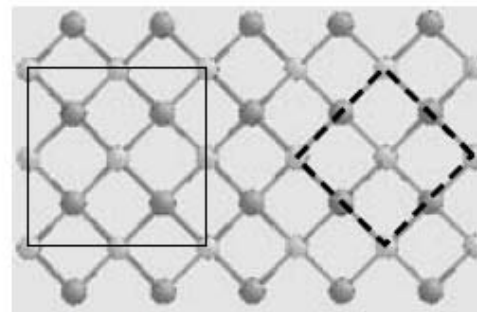
- 上图是顶视图；下图是侧视图
- \* 原子principle层的原子地位
- \*  $[111]$ ，原子处于不等价位置
- \*  $[100]$ 和 $[110]$ ，原子处于等价位置



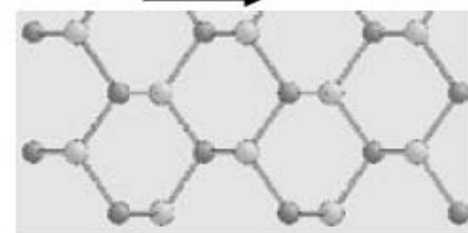
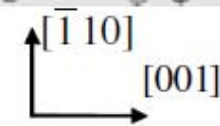
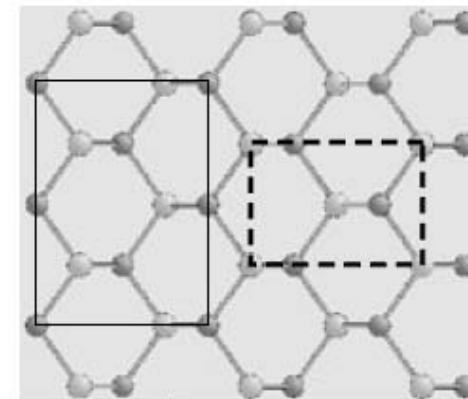
(111)



(100)

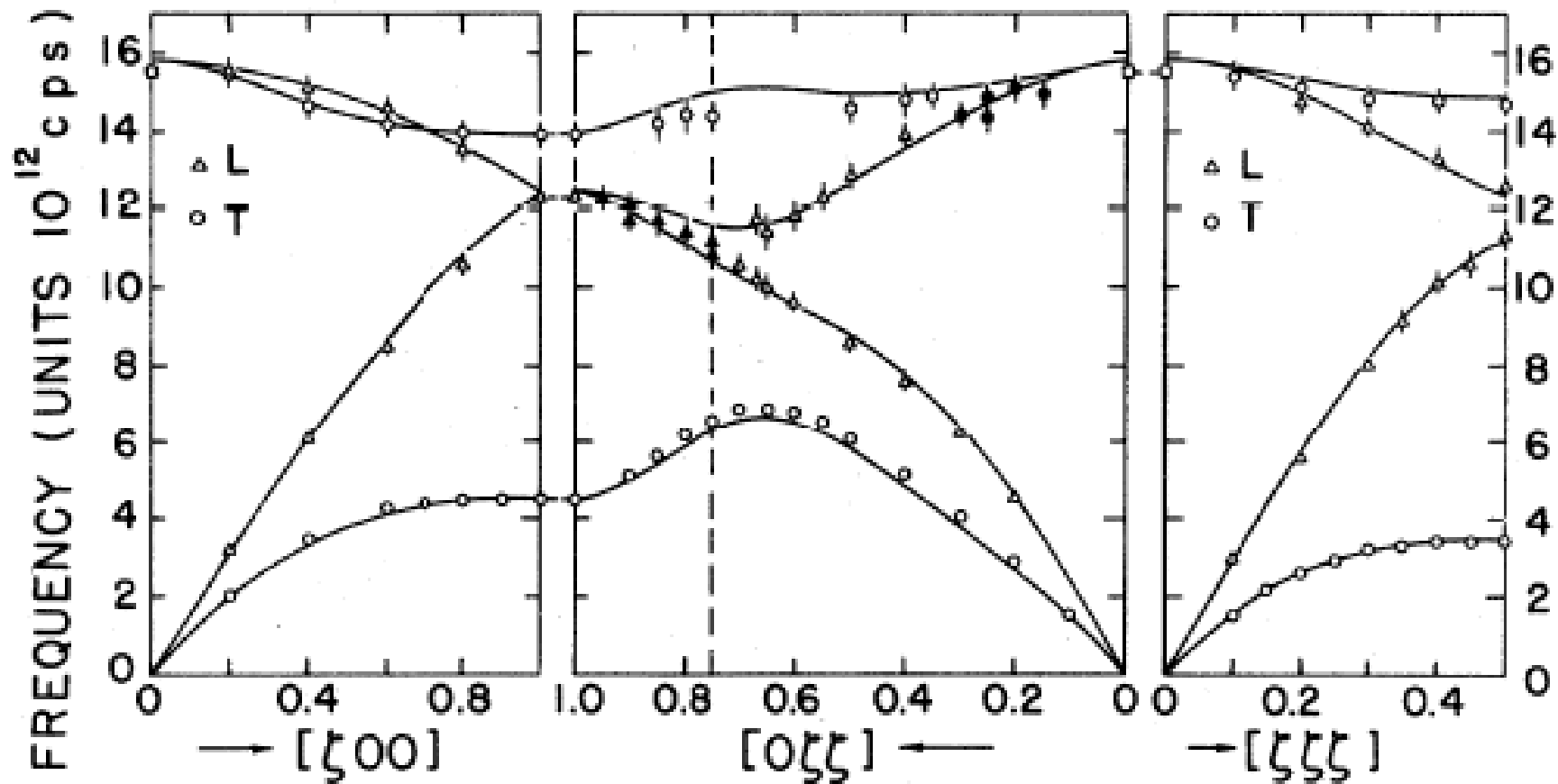
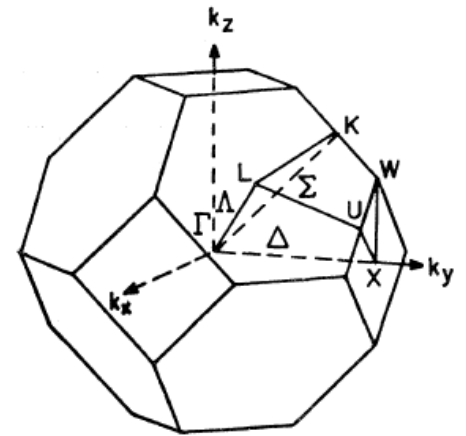


(110)





- 对这三种情况，都可以看作是是整个原子面的振动，垂直于波矢方向的横振动，是对称的，所以TA和TO都是二度简并；平行于波矢方向的纵振动，对[100]和[110]方向，原胞内两个原子等价，所以X点，LA和LO重合



# 本讲目的：局域缺陷态（定态）

- 局域缺陷(点、面)会有什么问题？
  - \* 三维平移周期性不成立，但仅限于局域范围内
- 导致什么后果？
  - \* Bloch定理不再适用，对应无限大原胞！
- 这类缺陷的电子态具有什么特征？
  - \* 束缚态，共振态
- 如何有效地处理这类问题？
  - \* 模型必须覆盖其电子态在空间延伸的特征长度
- 如能掌握缺陷特征和模型的关键，也就达到了本专题的目的

# 第28讲、专题：缺陷

## 1. 缺陷问题的特征

- \* 缺陷（点缺陷、表面和界面）

## 2. 定性描写——周期性破缺体系电子态特征

- \* 束缚态(bound states)
- \* 共振态(resonances)

## 3. 定量描写

- \* 模型方法：集团模型，薄片模型，超原胞模型
- \* 格林函数方法：微扰

## 4. 方法比较

# 1、缺陷问题的特征

- Bloch定理在固体物理学基础理论中的重要地位——能带理论，晶格动力学，…
  - \* Bloch定理基础——晶体的三维平移周期性
- 点缺陷、表面、界面等周期性破缺体系
  - \* 振动、无序也是周期性被破坏
  - \* 点缺陷、表面、界面，虽然三维周期性已经被破坏，但并不是完全无序，仍然是定态
  - \* 与完整周期性体系相比，三维平移周期性仅在一个较小的范围内被破坏——其余部分仍然有序
    - # 点缺陷：除了点，其他地方仍然有序
    - # 表面、界面问题：除了垂直面方向，平行于面的二维周期性仍保持

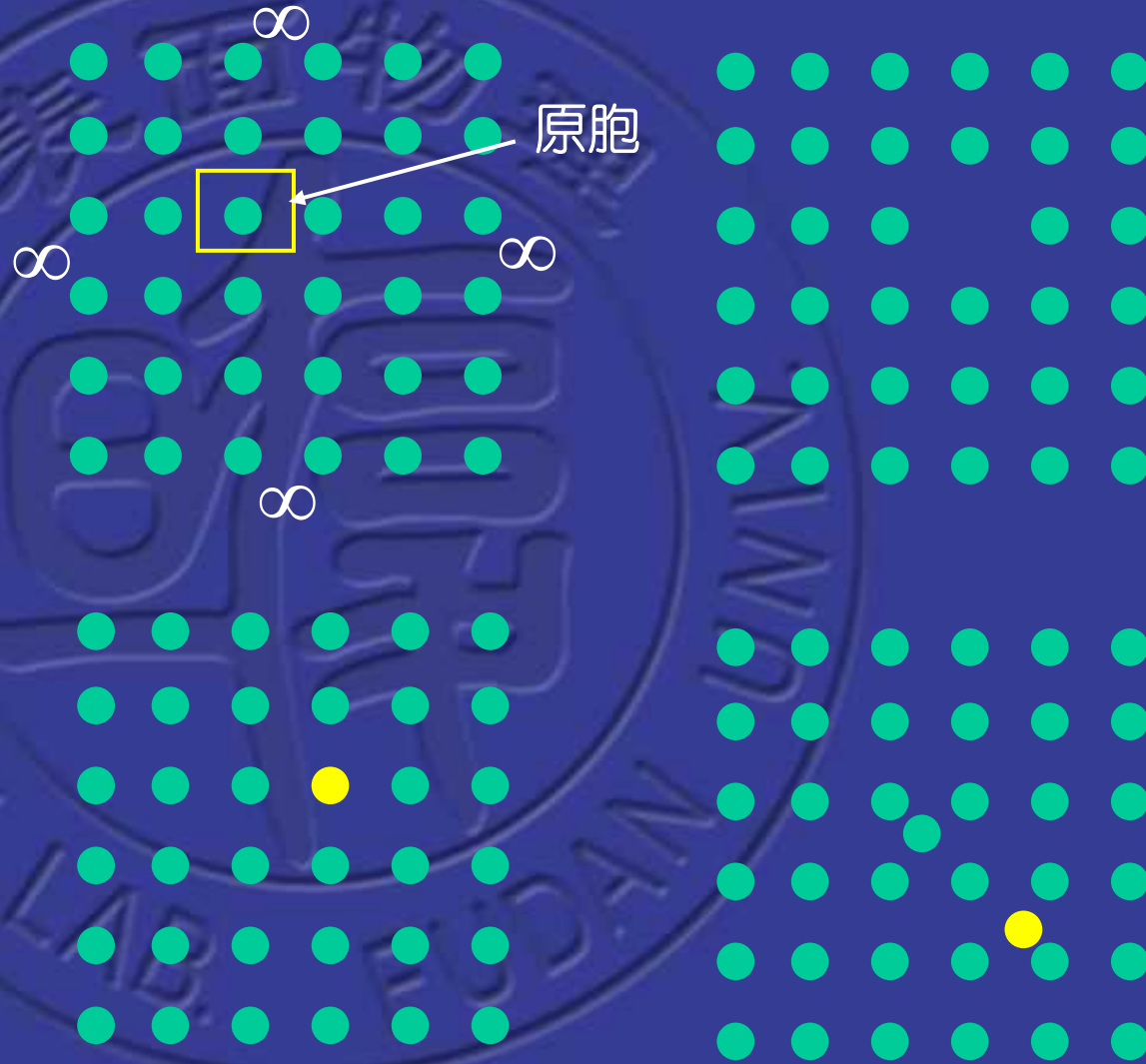
# 缺陷将导致无限大原胞

- 点缺陷示意图

- \* 完整晶体
- \* 空位缺陷
- \* 替位缺陷
- \* 填隙缺陷

- 如套用原来划分原胞的方式

- \* →无限大原胞





# 面缺陷无限原胞示意图

- 半无限晶体保持二维周期性，平移周期性在表面(界面)处中断





## 2、定性描写——周期性破缺体系电子态特征

- 缺陷引起的电子态有什么特征？
- 缺陷态局域在缺陷附近！
  - \* 束缚态
  - \* 共振态
- 通过表面这个周期性破缺系统（对称性在垂直于表面方向被破坏）的例子来认识这个问题
  - \* 引入复数解！
  - \* 定解条件！

# 真空（一维）

- 即整个势场为零

$$V(z) = V_0 = 0$$

- Schroedinger方程（原子单位）

$$-\frac{d^2}{dz^2} \psi_\lambda(z) = E \psi_\lambda(z)$$

- 波函数

$$\psi_\lambda(z) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\lambda z}$$

- 本征值

$$E(k) = \lambda^2$$

# 讨论

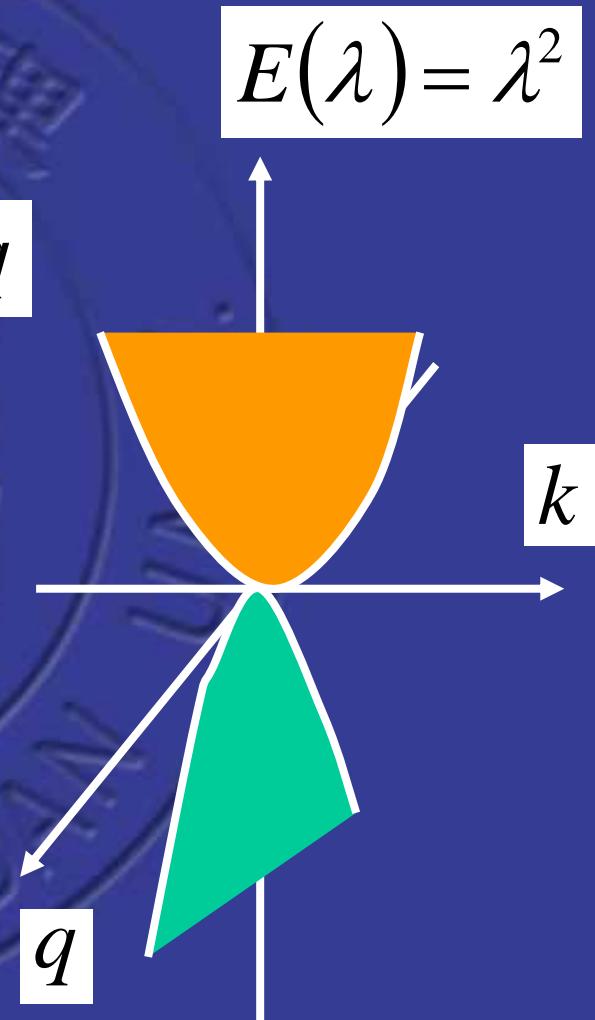
- 实数波矢

$$E > 0 \quad \lambda =: k$$

- 虚数波矢

$$E < 0 \quad \lambda =: iq$$

- 一般一个实数的波矢导致一个在无限伸展的真空可归一的解



$$\psi_{\lambda}(z) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\lambda z}$$

## 为什么引入复波矢？

- 对于无限区域，复数波矢将导致不允许存在的解
  - \* 因为解将是发散的
  - \* 但当表面存在时，复数波矢  $\lambda$  的解允许存在
- 禁带中不允许存在的解，可用复数波矢描写

# 晶体（一维）

- 势场不为零，但
- Schrodinger方程

$$V(z) = V(z + a)$$

$$V(z) = \sum_K v_K e^{-iKz}$$

$$\left[ -\frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \psi_k(z) = E(k) \psi_k(z)$$

- 波函数  $\psi_k(z) = e^{ikz} u_k(z)$

$$u_k(z) = u_k(z + a)$$

- 对无限晶体， $k$ 是实数，对应允许能带，电子许可能级  
\* 而复数波矢对应禁带

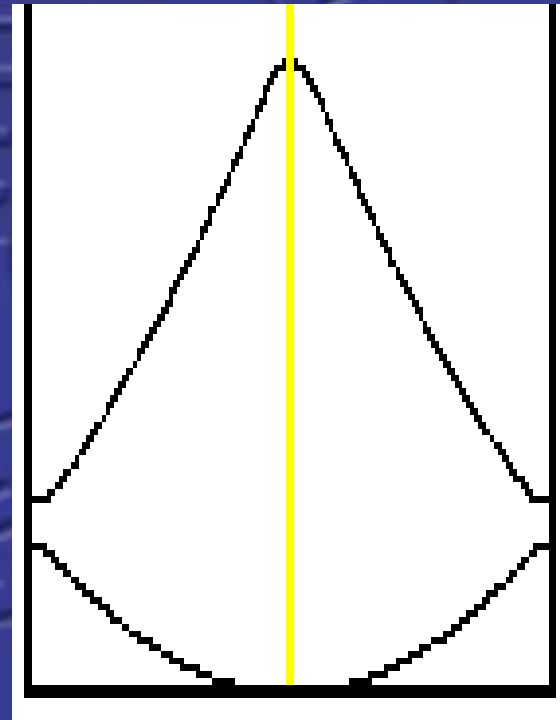
$$u_k(z) = \sum_K a_K e^{-iKz}$$

# 讨论

- 通过晶格散射，Bloch波在B区边界形成能隙，在能隙中没有允许的解，可以用复数波矢来表示这些解
- 在布里渊区边界有

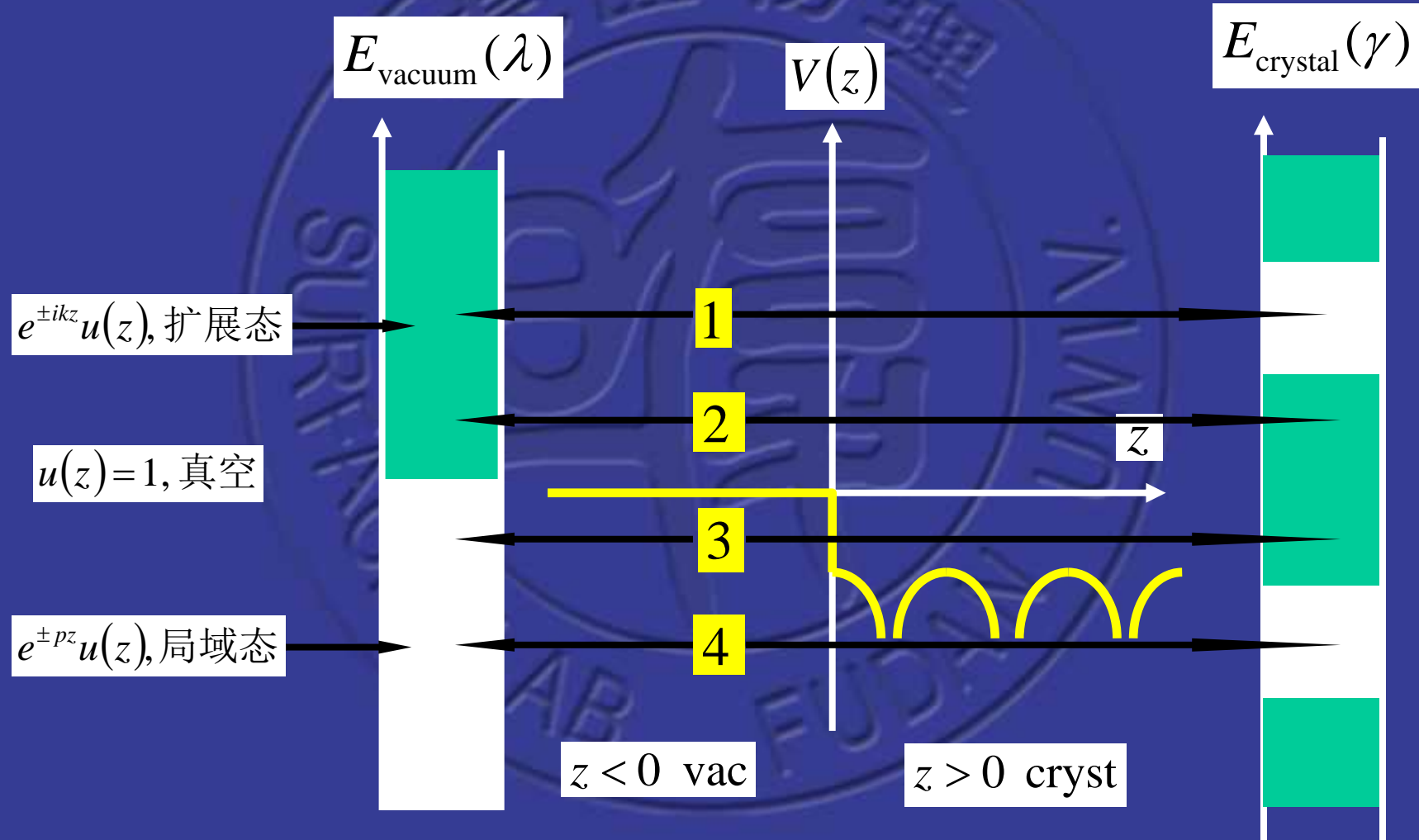
$$E\left(\frac{1}{2}K\right) = \frac{1}{4}K^2 \pm |v_K|$$

$$\Delta E = 2|v_K|$$





# 让真空解与晶体解在表面处衔接



- 对于这种半无限系统即表面Schroedinger方程

$$\left[ -\frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \phi_k(z) = E(k)\phi_k(z)$$

- 边界条件要求在真空区域的真空解与在晶体区域的晶体解在 $z=0$ 处满足波函数相等，波函数导数相等，波函数归一三个条件，即

$$\phi(z=0) \rightarrow \psi_{\text{真空}}(z=0) = \psi_{\text{晶体}}(z=0)$$

$$\phi'(z=0) \rightarrow \psi'_{\text{真空}}(z=0) = \psi'_{\text{晶体}}(z=0)$$

$$\phi \text{ 归一}$$

# 解的形式

- $z < 0$ : 真空解

$$\psi_{\text{真空}}(z) = Ae^{i\lambda z} + Be^{-i\lambda z}$$

$E > 0$ : 实数  $\lambda = k$ ,  $E < 0$ : 虚数  $\lambda = iq$

- $z > 0$ : 晶体解

$$\psi_{\text{晶体}}(z) = Ce^{i\gamma z} u_{\gamma}(z) + De^{-i\gamma z} u_{\gamma}^*(z)$$

$E$ 能带: 实数  $\gamma = k$ ,  $E$ 能隙: 虚数  $\gamma = iq$

- 衔接: 两个区域分别是真空解和晶体解, 但在边界处满足连续条件

## (1) $E > 0$ , $E$ 位于能隙中

$$\psi_{\text{vac}}(z) = Ae^{i\lambda z} + Be^{-i\lambda z}$$

$$\psi_c(z) = Ce^{i\gamma z}u(z) + De^{-i\gamma z}u^*(z)$$

- 这时  $\lambda$  是实数，在真空中两个方向传播的波函数都允许
- 在晶体中， $\gamma$  是虚数，选择  $q > 0$ ， $D$  必须是零，否则该项在  $z$  趋于无穷大时发散
- 三个待定常数  $A, B, C$  可以用三个边界条件唯一确定
- 对应一个从真空向晶体传播波被晶体全反射 (Bragg-refelction) 回真空，而在晶体中迅速指数衰减至零

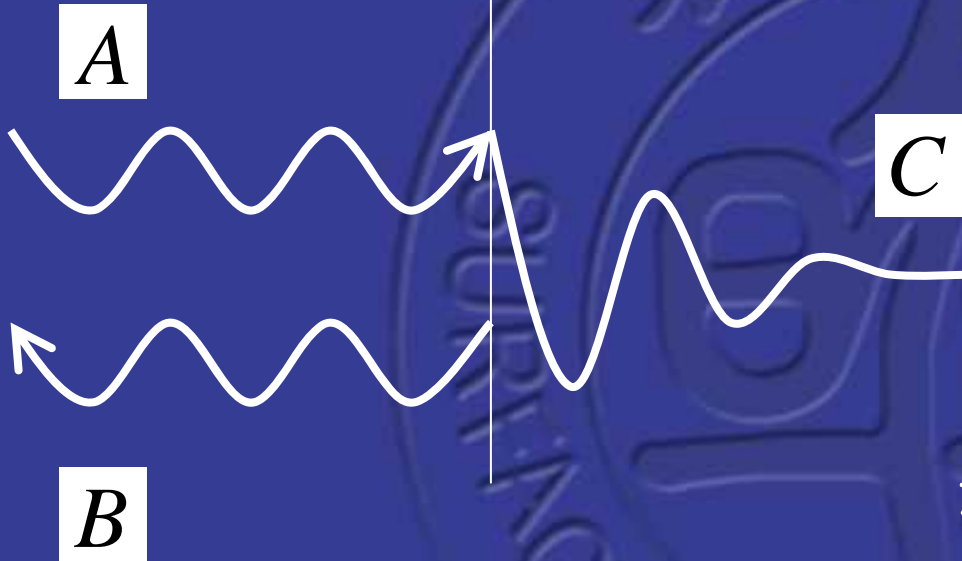
surface

vacuum

crystal

$$\psi_{\text{vac}}(z) = Ae^{i\lambda z} + Be^{-i\lambda z}$$

$$\psi_c(z) = Ce^{-pz}u(z)$$



一种共振态，由于是未占据态，所以不感兴趣

## (2) $E > 0$ , $E$ 位于能带中

$$\psi_{\text{vac}}(z) = Ae^{i\lambda z} + Be^{-i\lambda z}$$

$$\psi_c(z) = Ce^{i\gamma z}u(z) + De^{-i\gamma z}u^*(z)$$

- 这时，不管是在晶体中和还是在真空中两个方向传播的波都是允许的
- 四个待定常数，只有三个边界条件，有一个常数必须先选定，所以存在两种可能
  - \* 选A不为零，从真空向晶体传播，对应比如电子衍射过程
  - \* 选D不为零，从晶体向真空传播，对应比如光电子发射过程



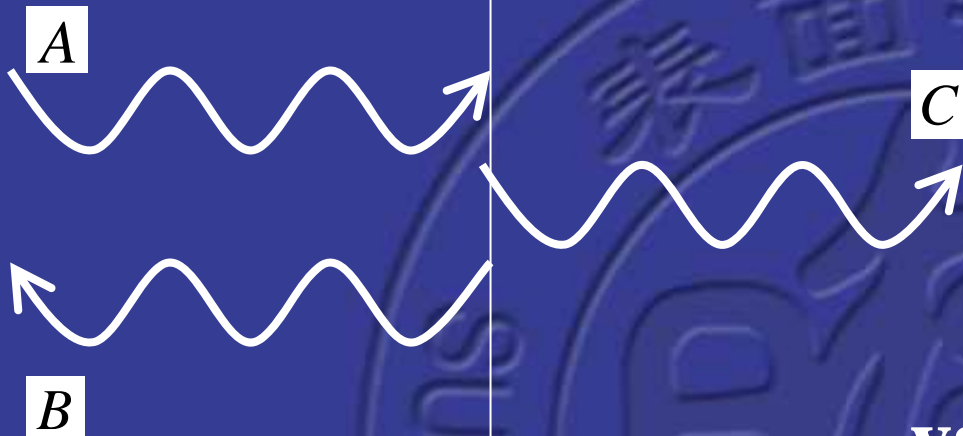
vacuum

crystal

$$\psi_{\text{vac}}(z) = Ae^{i\lambda z} + Be^{-i\lambda z}$$

$$\psi_c(z) = Ce^{i\gamma z} u(z)$$

**LEED**



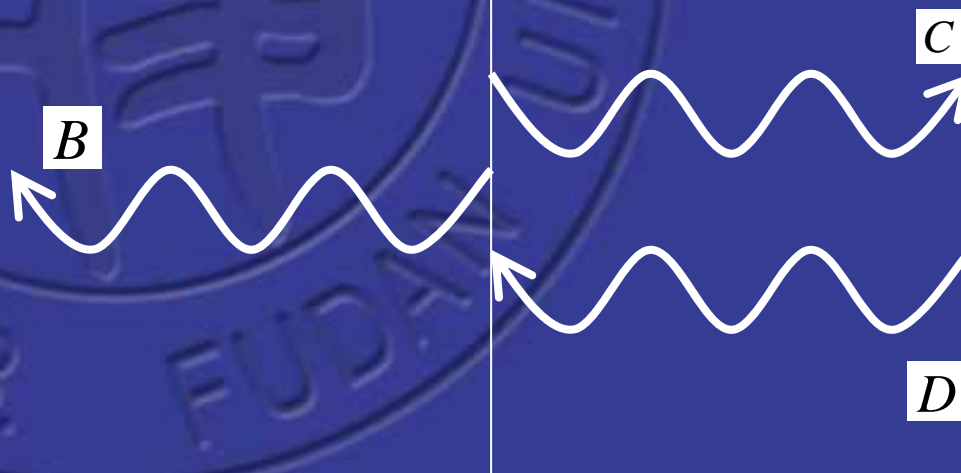
vacuum

crystal

**photoemission**

$$\psi_{\text{vac}}(z) = Be^{-i\lambda z}$$

$$\psi_c(z) = Ce^{i\gamma z} u_\gamma(z) + De^{-i\gamma z} u_\gamma^*(z)$$

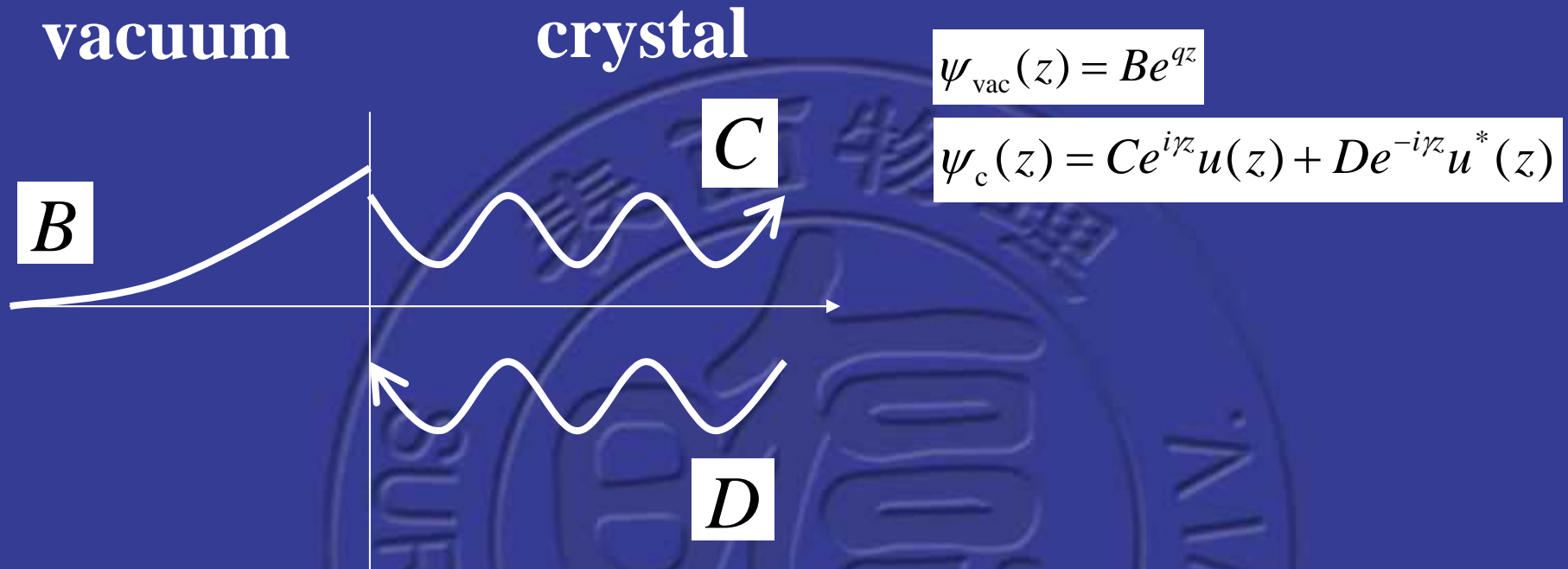


### (3) $E < 0$ , $E$ 位于能带中

$$\psi_{\text{vac}}(z) = Ae^{i\lambda z} + Be^{-i\lambda z}$$

$$\psi_c(z) = Ce^{i\gamma z}u(z) + De^{-i\gamma z}u^*(z)$$

- 真空解中的  $\lambda$  是虚数，如选  $q > 0$ ，则  $A$  必须是零，否则发散
- 晶体中两个方向都允许
- 三个待定常数  $B$ ,  $C$ ,  $D$  可以由三个边界条件确定，对所有在该区域的  $E$  都有解，但不能离开晶体透射到晶体外，是被固体表面限制的
- 表面共振态



这种态称为**表面共振态**(surface resonances)

它在真空中指数衰减，在体内延展，即表面态与体内态共振

#### (4) $E < 0$ , $E$ 位于能隙中

$$\psi_{\text{vac}}(z) = Ae^{i\lambda z} + Be^{-i\lambda z}$$

$$\psi_c(z) = Ce^{i\gamma z} u_\gamma(z) + De^{-i\gamma z} u_\gamma^*(z)$$

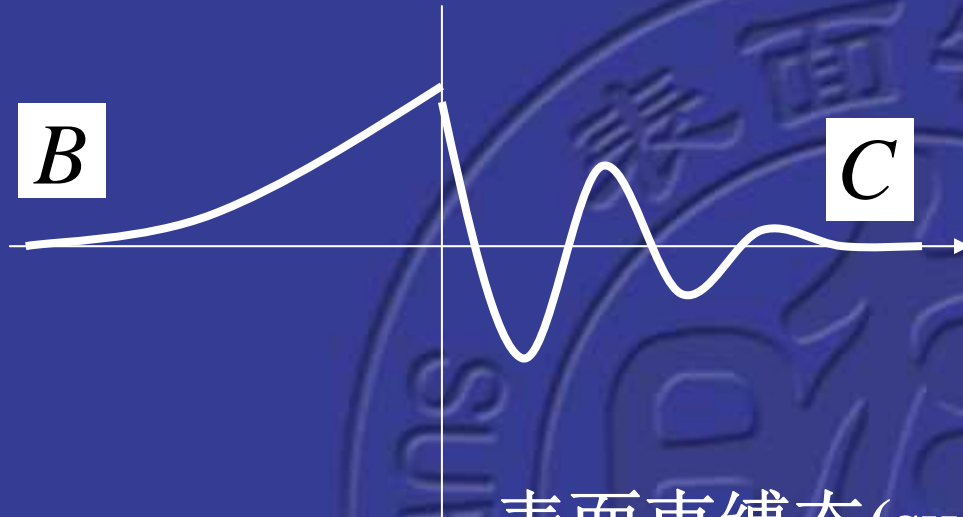
- 最重要的一种情况——局域在表面的束缚态
- 在能隙中,  $\gamma$ 是复数, 如选择 $q > 0$ ,  $D$ 必须是零, 否则该项在 $z$ 趋于无穷大时发散
- $E < 0$ , 真空解中的 $\lambda$ 是虚数, 如选 $q > 0$ , 则 $A$ 必须是零, 否则发散
- 因此只有两个待定常数, 但却有三个边界条件, 这是一个过定解问题, 即本征值问题, 其解在晶体和真空中都迅速指数衰减至零

vacuum

crystal

$$\psi_{\text{vac}}(z) = Be^{qz}$$

$$\psi_{\text{c}}(z) = Ce^{-pz}u_{\gamma}(z)$$



表面束缚态(surface bound states)

在表面两边都指数衰减，沿表面传播  
特征长度：一般不超过20Å，视不同材料

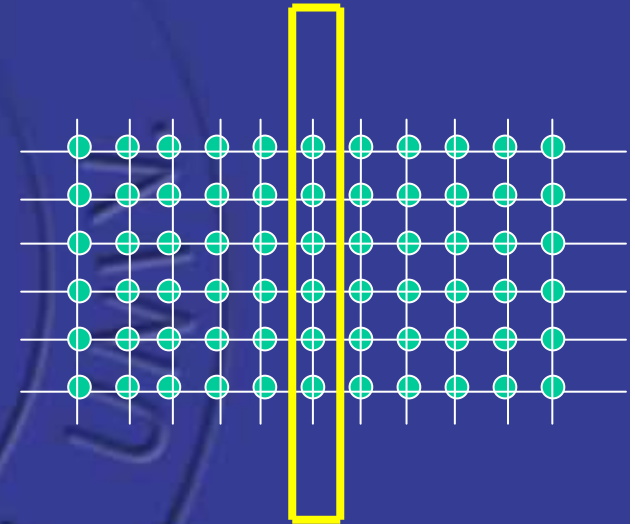


### 3、定量描写——模型方法

- 研究这类周期性破缺问题？
  - \* 模型方法：仍用传统方法
    - # 但  $\infty \times \infty$  维矩阵通过小模型来解决
  - \* 用一个能基本反映所描写物理问题的缩小了的模型来代替半无限晶格
    - # **slab model**
    - # **supercell model (repeated slab model)**
  - \* 模型的大小覆盖缺陷态的特征长度
    - # 束缚态？
    - # 共振态？
  - \* 束缚态延伸一般  $< 20\text{\AA}$ ，而共振态则是半无限的

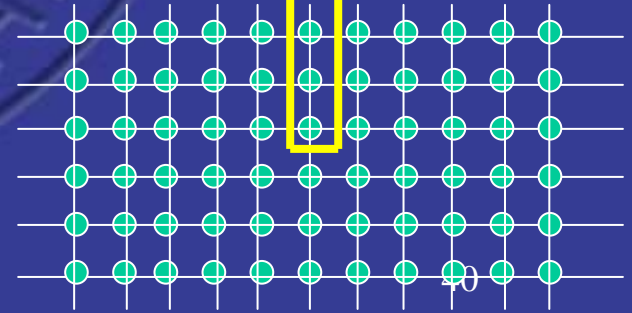
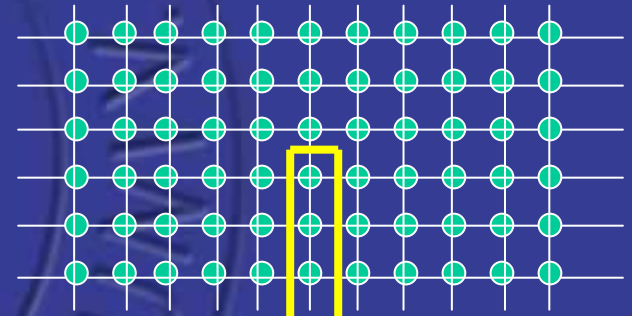
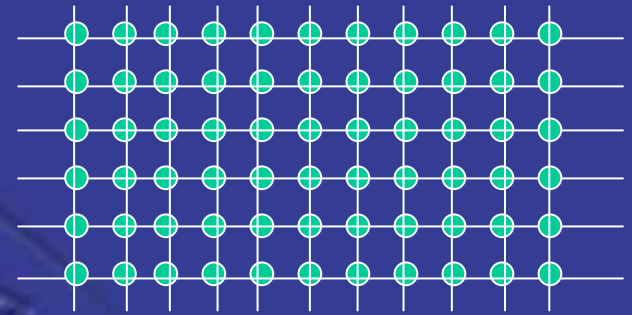
# Slab model

- 用具有二维周期性的原子层堆积成薄片，薄片的最外层能反映表面问题，最内层尽可能接近体性质
- 本身很接近薄膜
- 二维周期性仍然保持，但标准的能带计算程序不能直接使用，因此一般使用经验计算方法
- Slab的缺点是只能计算束缚态
  - \* 因为共振态是半无限的

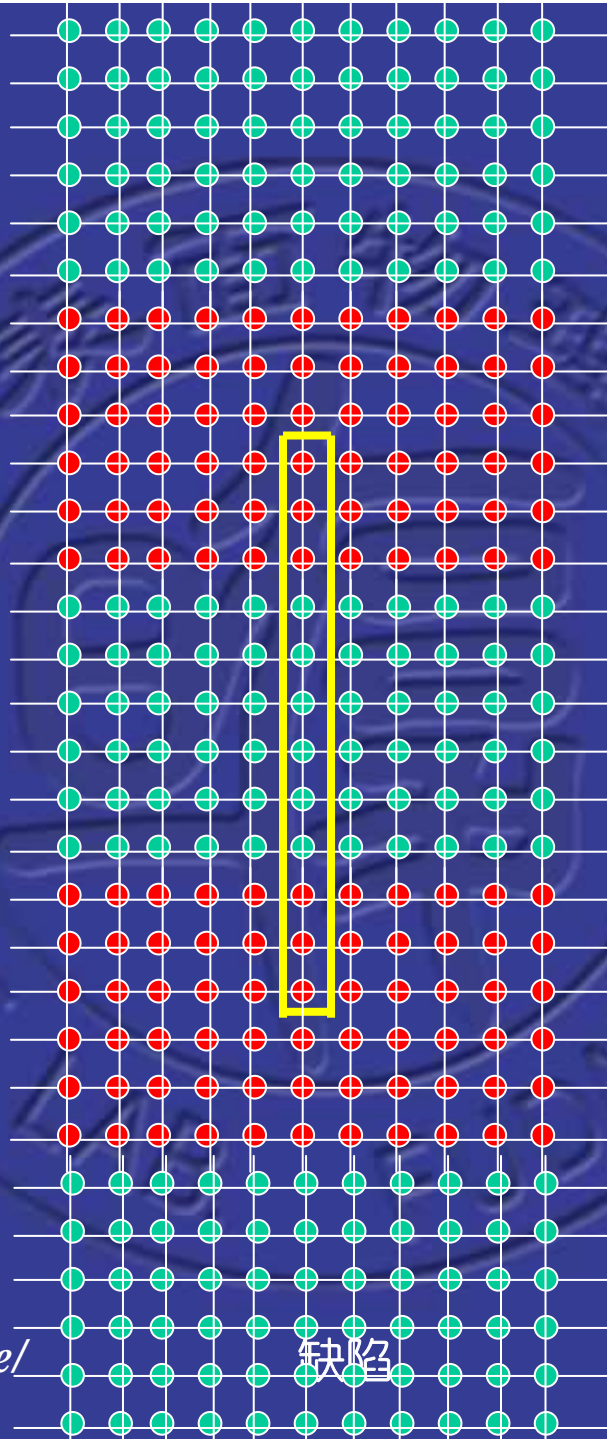


# Repeated slab model

- 将slab模型，加上一定厚度的真空层，在垂直于表面方向周期性重复排列
- 构造出赝三维周期性，可以用标准的能带计算程序
- slab上下两个面均代表表面
- 层厚不够，slab上下两个面会有相互作用
- 不能很好地描写共振态

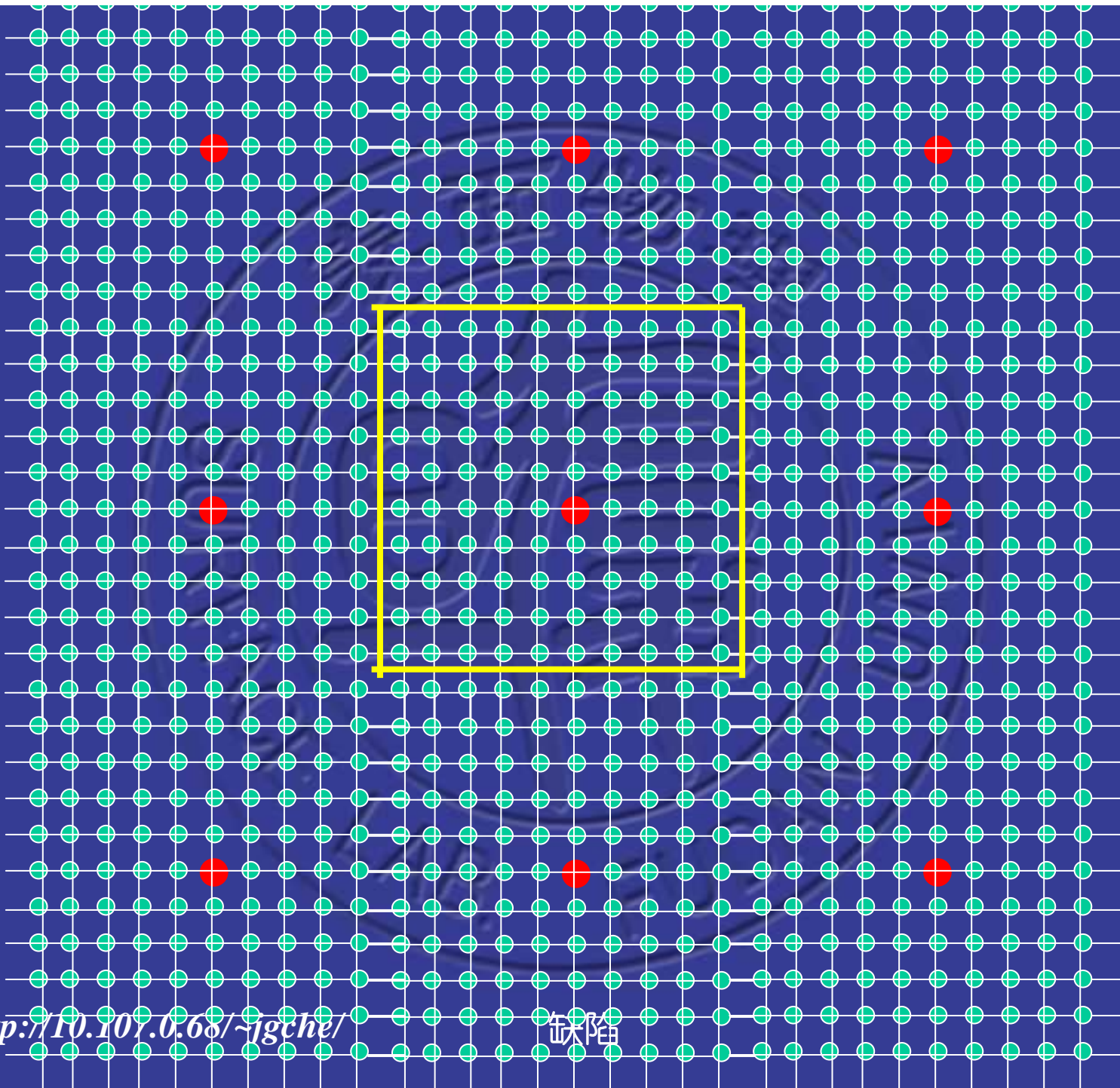


- Supercell模拟界面问题





# Supercell 模拟点缺陷问题





# Supercell模型的优、缺点

- Supercell用一个缩小的模型代替半无限体系，近似地描写周期性破缺体系
- 优点：
  - \* 能给出缩小了的模型的能带，计算量较小，
  - \* 如果只有束缚态是重要的，共振态不重要，那么模型能够覆盖束缚态尺度，即可以得到满意的结果
  - \* 目前为大量这方面的计算所采用
- 缺点：
  - \* 模型厚度有限，引起一些非物理的相互作用
  - \* 特别是不能描写共振态

# 微扰(格林函数)方法

- 周期性破缺体系 Hamilton 可写成体 Hamilton 加微扰

$$\hat{H} = \hat{H}^{\text{体}} + \hat{U}$$

- 体和破缺体系的 Green 函数可分别定义成

$$(E - \hat{H}^{\text{体}}) \hat{G}^{\text{体}} = \hat{1}$$

$$(E - \hat{H}) \hat{G} = \hat{1}$$

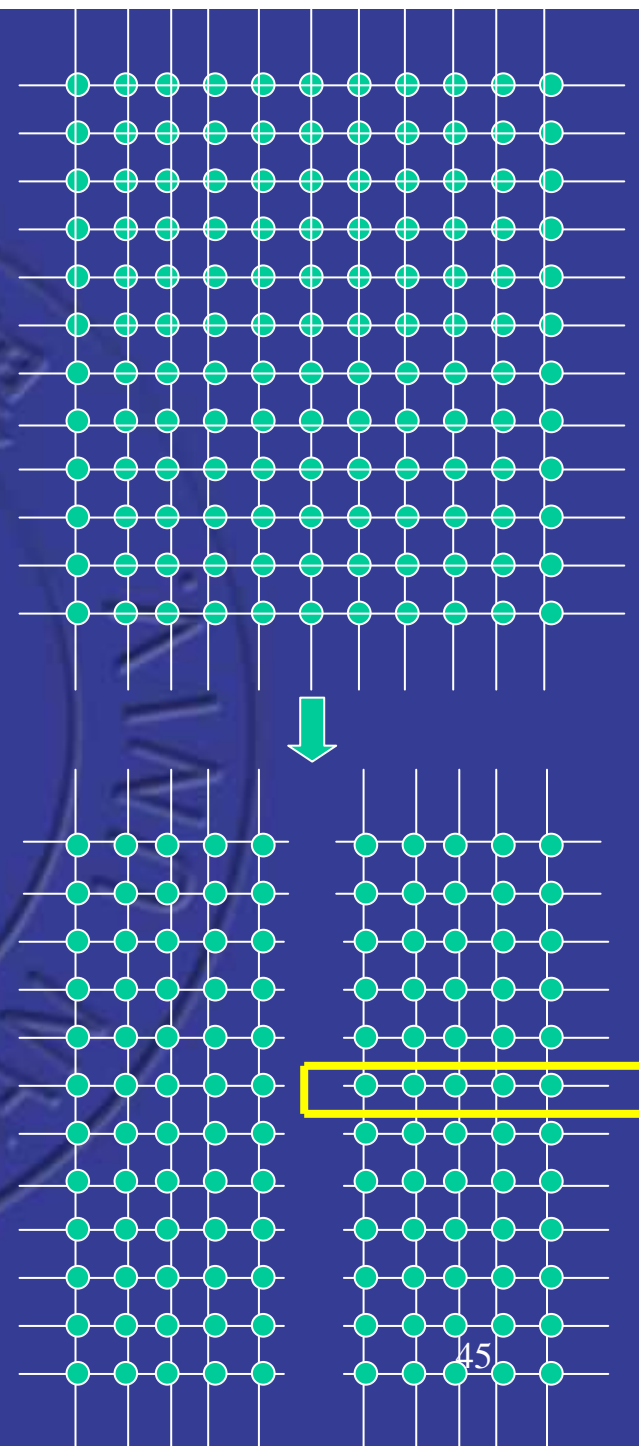
- 破缺体系格林函数由 Dyson 方程得到

$$\hat{G}^{\text{破缺}} = (\hat{1} - \hat{G}^{\text{体}} \hat{U}^{\text{破缺}})^{-1} \hat{G}^{\text{体}}$$

- 表面态可由  $\det |\hat{1} - \hat{G}^{\text{体}}(E_{\text{缺陷}}) \hat{U}^{\text{破缺}}| = 0$  得到

## 举例：微扰（表面）

- 表面 → 半无限晶格
- 完整晶格移去几个原子层（看相互作用范围），形成两个半无限晶格
- 去掉两个原子层之间的相互作用，如果  $H_{01}$  表示第0和1原子层的相互作用，那么
$$U = -H_{01}$$
  - \* 就可以去掉这层相互作用
- 格林函数方法缺点计算量很大
  - \* 因为格林函数计算的是能量状态密度，而不是能带



## 4、方法比较

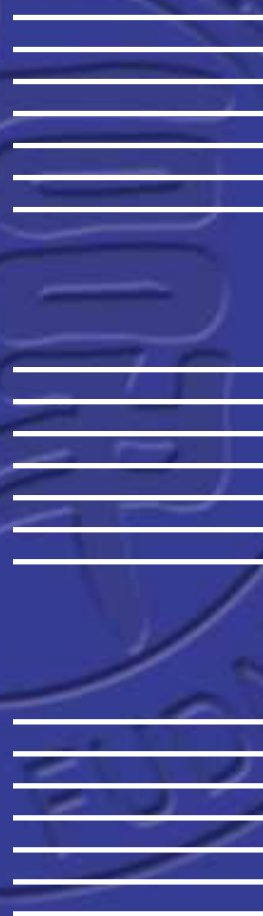
- supercell是以大大缩小了的模型来模拟问题

- \* 由于层数有限，总会产生误差

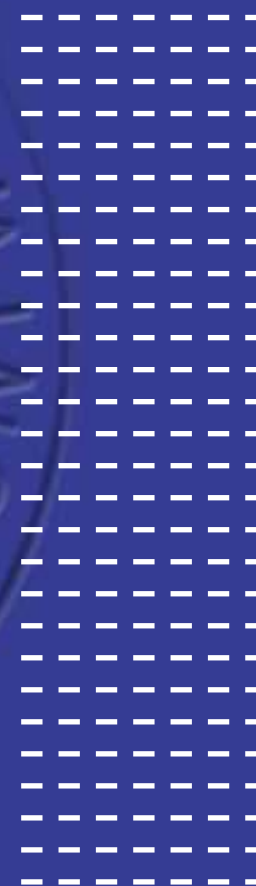
- 散射格林函数方法描写的与完整体的差

- \* 虽然实际处理也仅涉及有限层数，但因为差总是随着远离表面而减小，直至可以忽略

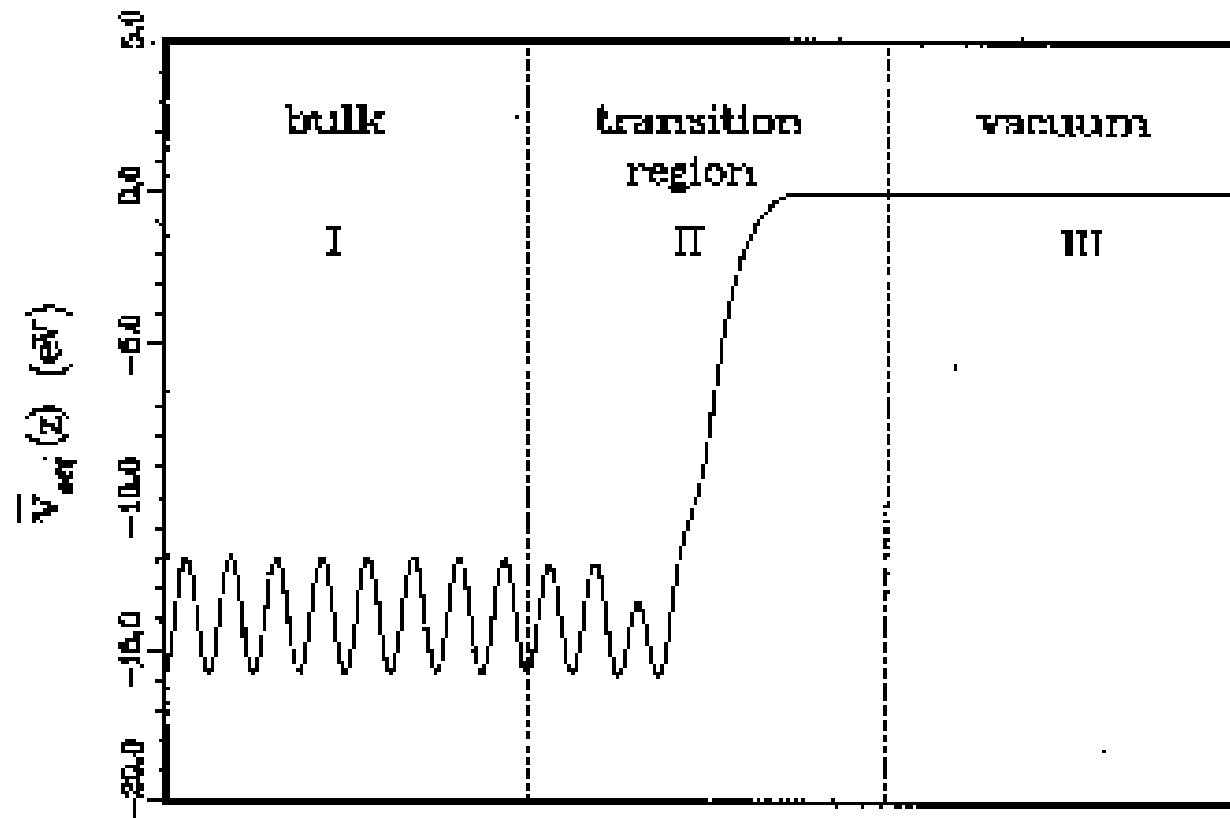
supercell



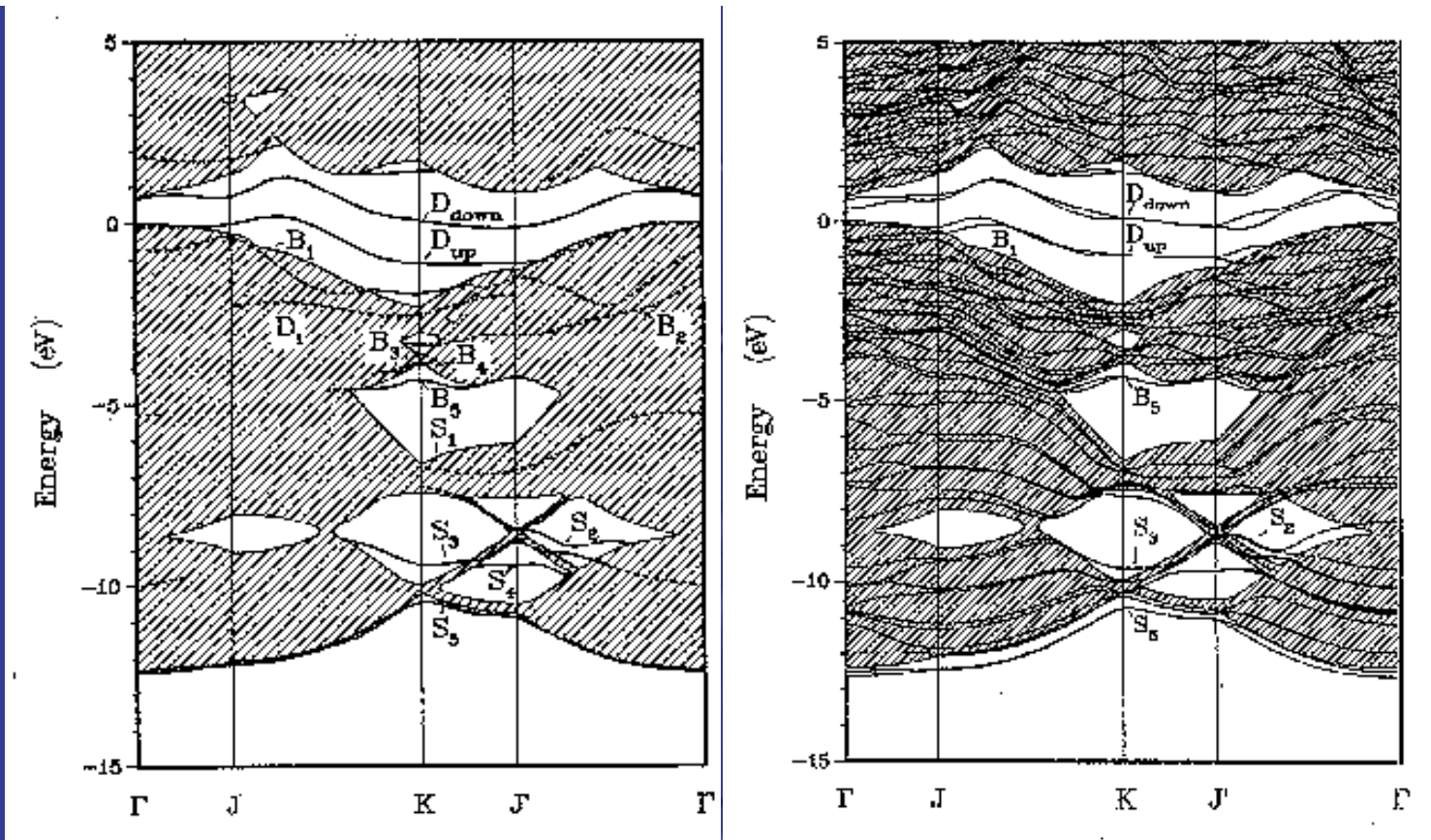
微扰法



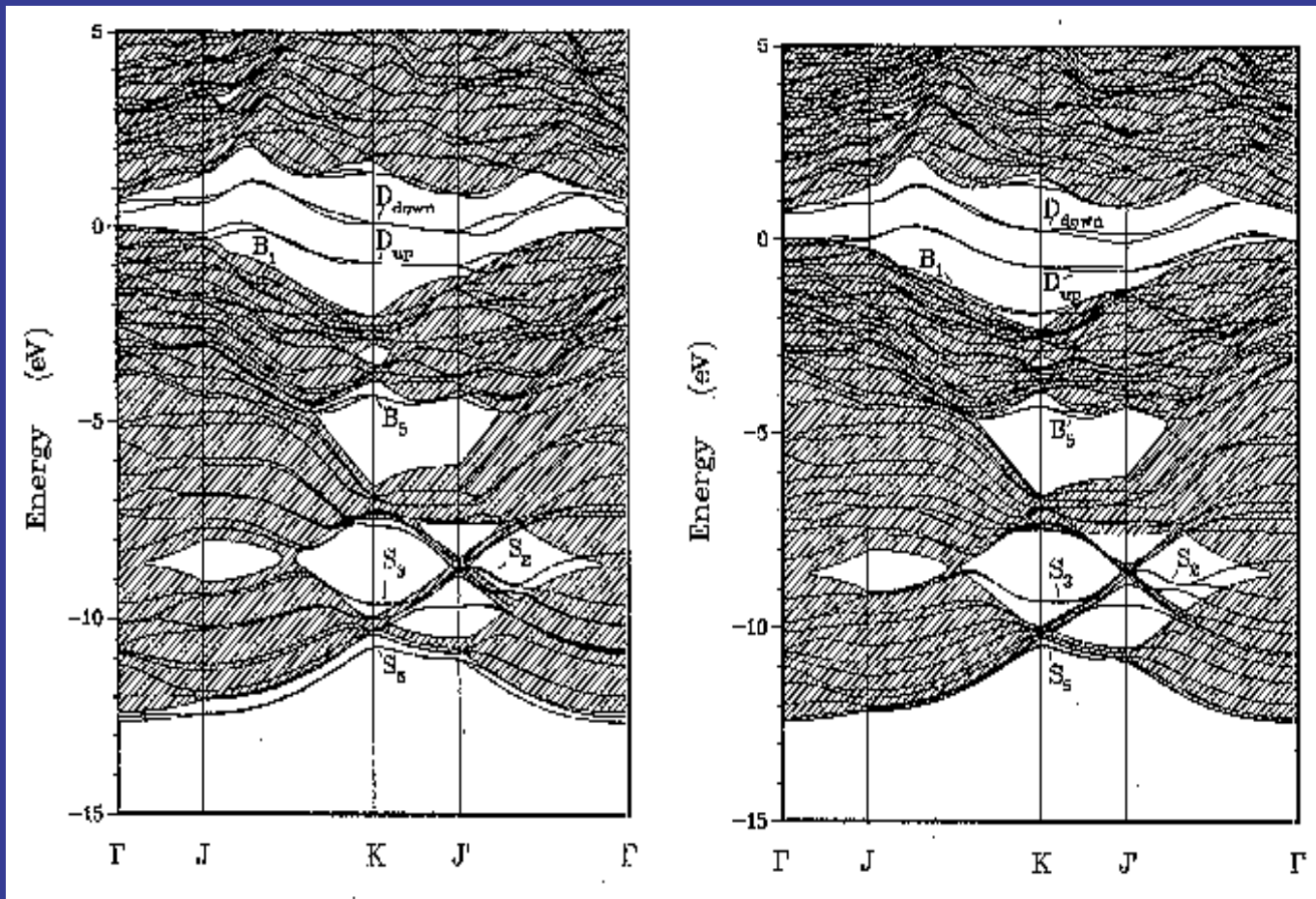
# 比较：Si(001)2x1表面







- 左图是STA的结果，右图是超原胞的结果
  - \* 可以看出表面束缚态相似的，除了超原胞显示的有些分裂，这是由于slab有两个表面，互相有相互作用，否则应该是简并的
  - \* 共振态在超原胞结果中不能分辨，而STA结果中的D、B等标记的都是共振态



- 超原胞的这个问题并不是增加slab的层数可以解决的
  - \* 左图是12层的结果，右图是18层的结果
  - \* slab的两个表面互相作用产生的分裂并没有消除

# 本讲小结：缺陷电子态特征

- 周期性破缺体系电子态的特征
  - \* 束缚态：电子被束缚（定域）在缺陷附近，波函数远离缺陷处指数衰减快速至零
  - \* 共振态：波函数被束缚（定域）在缺陷附近，但与体内态共振，即也渗透到体内，可理解为半束缚态
- 方法需要覆盖电子态特征尺度
  - \* 束缚态一般延伸20Å，模型方法能够覆盖，可以较好地描写其特征，但对共振态（半无限）无能为力
  - \* 格林函数方法虽然也是在有限的区域内处理周期性破缺问题（因只涉及物理量的差），但处理的无限体系，所以既能很好地处理束缚态，也能很好地处理共振态



# 新引入的概念

- 束缚态 (bound states)
  - \* 局域在缺陷附近
- 共振态 (resonances)
  - \* 半局域半无限延伸