

牛津大学研究生教材

固体缺陷理论 第1卷

绝缘体和半导体中缺陷的电子结构

A. M. 斯托尼汉姆



世界图书出版公司
www.wpcbj.com.cn

固体缺陷理论

第1卷

绝缘体和半导体中缺陷的电子结构

M. 斯托尼汉姆 著

图书在版编目 (CIP) 数据

固体缺陷理论. 第1卷 = Theory of Defects in Solids Vol. 1; 英文/(英) 斯托尼汉姆 (Stoneham, A. M.) 著. —影印本. —北京: 世界图书出版公司北京公司, 2012. 9

ISBN 978 - 7 - 5100 - 5281 - 1

I. ①固… II. ①斯… III. ①固体—缺陷—教材—英文 IV. ①O483

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 217100 号

THIS BOOK IS BASED ON THEORY OF DEFECTS IN SOLIDS VOL. 1, This SPECIAL CHINESE VERSION is published by arrangement with Oxford University Press for sale/distribution in The Mainland (part) of the People's Republic of China (excluding the territories of Hong Kong SAR, Macau SAR and Taiwan) only and not for export therefrom.

本书得到牛津大学出版社的授权在中国大陆地区 (不包括香港, 澳门和台湾) 重印发行, 不得出口。

书 名: Theory of Defects in Solids; Electronic Structure of Defects in Insulators and Semiconductors Vol. 1

作 者: A. M. Stoneham

中译名: 固体缺陷理论 第1卷 绝缘体和半导体中缺陷的电子结构

责任编辑: 高蓉 刘慧

出版者: 世界图书出版公司北京公司

印刷者: 三河市国英印务有限公司

发 行: 世界图书出版公司北京公司 (北京朝内大街 137 号 100010)

联系电话: 010 - 64021602, 010 - 64015659

电子信箱: kjb@wpcbj.com.cn

开 本: 24 开

印 张: 24

版 次: 2013 年 1 月

版权登记: 图字: 01 - 2012 - 6308

书 号: 978 - 7 - 5100 - 5281 - 1

定 价: 99.00 元

影印版前言

自从上世纪80年代起，世界图书出版公司北京公司一直致力于与世界各国知名出版商合作，是国内最早开展购权影印图书出版工作的机构。时至今日，已经持续近30年，不仅引进的品种数独占鳌头，而且包括了大量在国际上具有深远影响的经典图书，受到了国内学者和专家的认可和好评。

现在应国内广大读者的要求，在获得牛津大学出版社授权的前提下，世界图书出版公司北京公司将陆续影印出版该社各类丛书中的经典图书。牛津大学出版社是世界著名出版机构之一，每年出版的书籍、刊物超过四千种，其学术著作和教科书的作者均为相关领域的著名学者，其中不乏科学研究前沿的顶尖科学家和领军人物，书籍内容涵盖了最新的科学进展的各个方面，因此一直受到国内外科研人员和高校师生的高度评价，其中已经出版的数学和物理学系列丛书，如*Oxford Graduate Texts in Mathematics*，*Oxford Graduate Texts*，*Oxford Lecture Series in Mathematics and Its Applications*和*Oxford Mathematical Monographs*在国内有着广泛的影响，受到普遍好评。

毫无疑问，考虑到我国的国情以及科学教育发展的迫切需要，这项工作的最大受益者将是那些经济尚不富裕，但却渴望学习知识，想及时了解最新科学技术成果的国内高校和研究机构中的莘莘学子，相对原版，影印版的价格他们更容易接受。在这里，中国的读者和我们出版公司要特别感谢牛津大学出版社以传播科技知识为重，授权世界图书出版公司北京公司影印出版该社系列丛书中的部分图书。我们相信，这些图书的引进，不仅会受到数学物理等相关专业的教师和研究生的欢迎，相关领域的科研人员也将会从中受益。

前 言

完美晶体是在理论物理和科幻小说中经常见到的一种理想化情形。只有通过很多实验工作，真实晶体中最常见缺陷的本质和性质才能得以辨识。同时，缺陷理论通过一系列模型、近似和推断得到了发展，而这些想法的基础在它们的演变过程中常常被遗忘了。本书中，我尝试认真地审视缺陷理论，强调所做的一些假定并试图评定它们的价值。我希望本书有益于广泛领域的研究人员和对固态科学感兴趣的研究生，既包括那些想把自己的工作和许多以前的计算结果联系起来的理论家，也包括那些想要知道应该相信现有理论，如果有的话，哪些东西的实验家。

晶体中缺陷的可能效应是多种多样的，它会影响到宝石的颜色和金属的强度，因此在一本书中讨论所有的缺陷性质是不可能的。我尝试利用以下几个宽泛的限制来使得本书的取材在宽度和深度方面达到平衡。首先，本书重点论述缺陷，它并不试图成为一部普通固体物理，初等量子力学或群论的教材。因此，开篇关于完美固体的几章（第一部分）只是定义符号、陈述假说以及不加证明地断言以后要用到的一些结果。其次，我把注意力集中于绝缘体和半导体中点缺陷的性质。金属和高参杂半导体的行为与此非常不同，这是由于自由载流子的缘故，而且虽说许多理论被推广到了线缺陷或平面缺陷，但这种情形下的实验数据令人如此之不满意，以至于详细地讨论是不值得的。第三，我强调了缺陷的电子性质。详细地讨论了光学和自旋共振性质，简单讨论了具有缺陷的晶格动力学，而缺陷的产生和力学性质在很大程度上被忽略了。最后，本书侧重于固体中缺陷的理论。没有给出大量实验结果的表。学习缺陷的目的当然是要达到对于观测到的行为的一种定量理解，而不只是数据的汇编。在第四部分中的讨论是打算看一看我们给出的理解究竟有多好。为了做到这点，我们详细地考虑了少数的几类缺陷。本书内容涉

及的范围尽可能广泛，尽管我可能漏掉了读者所钟爱的缺陷，我希望所讨论的一些足够类似的体系将会有所帮助。我觉得没有义务去讨论所有被看到的或声称存在的缺陷，而且我有意少花些时间在那些别处已经深入讨论过的内容，例如过渡金属离子。相反地，我力求强调那些文献中讨论很少的一些重要特性，并且阐述那些仍然存在争议的论点。

除了因疏忽而遗漏之外，直到1972年末的参考文献应该是相当完整的。后来的工作，仅当出版之前我能看到，或者在极少情况下特别重要，才被包括了进来。对于处在我所讨论问题的范围边界的那些论题以及那些只是简单处理的题目方面我不得不做一些武断的决定，尤其是缺陷形成能、非完美晶格动力学和过渡金属离子等。而对于忽略了那些我相信会使人产生误解的，使人误入歧途的，或者只是错误的工作，我没有任何疑虑。事实上。理论家不犯一点可能的错误是极为少见的，缺陷理论也不例外，我欢迎大家更正错误和遗漏。

A. M. S.

多切斯特，泰晤士河

1973年10月

目 录

第一部分 完美固体

第1章 晶体和格点几何.....	3
1.1 简介：晶体种类.....	3
1.2 单晶结构.....	4
1.2.1 NaCl结构.....	4
1.2.2 CsCl结构.....	5
1.2.3 CaF_2 结构.....	6
1.2.4 金刚石和闪锌矿结构.....	8
1.2.5 纤维锌矿结构.....	9
1.3 几何性质：晶格势.....	11
第2章 完美晶格的电子结构.....	14
2.1 基本方程和近似.....	14
2.1.1 静态晶格近似.....	14
2.1.2 单电子近似.....	15
2.1.3 考夫曼近似.....	16
2.1.4 交换近似.....	17
2.1.5 库仑关联.....	18
2.2 能带论.....	22
2.2.1 基本假设.....	22
2.2.2 能带结构：一般特征.....	22
2.2.3 能带结构：波函数.....	26

2.2.4	能带结构: 例.....	29
2.2.5	电子空穴之间的对应.....	33
第3章	晶格动力的力学.....	36
3.1	绝热近似.....	36
3.1.1	波恩 - 奥本海默近似.....	36
3.1.2	简并系统的绝热近似.....	37
3.1.3	绝热近似的精确程度.....	38
3.2	谐振子近似.....	40
3.2.1	简正模.....	41
3.2.2	简谐近似的一般结果.....	42
3.2.3	简谐近似的极限.....	44
3.3	偶极近似.....	45
3.3.1	简介.....	45
3.3.2	晶格动力学.....	46
3.4	原子间力模型.....	48
3.4.1	简介.....	48
3.4.2	离子晶体.....	48
3.4.3	价键晶体.....	50
3.4.4	部分离子晶体.....	51
3.4.5	稀有气体晶体.....	52
3.5	晶格动力学.....	52
3.5.1	色散曲线.....	52
3.5.2	态密度.....	53
3.6	电子 - 声子相互作用.....	54
3.6.1	海尔曼 - 费曼定理.....	54
3.6.2	电子 - 声子相互作用: 退局域化情形.....	55
3.6.3	电子 - 晶格耦合的局域模型.....	59

第二部分 孤立缺陷的电子结构

第4章	有效质量理论.....	65
-----	-------------	----

4.1	简介	65
4.2	简单的有效质量理论	65
4.2.1	缺陷晶格的基本方程	65
4.2.2	有效质量理论近似	67
4.2.3	$\Delta(r)$ 函数	68
4.2.4	有效质量方程	69
4.2.5	波函数	70
4.2.6	更复杂的能带结构	71
4.2.7	有效质量理论的矩阵元	75
4.3	量子缺陷方法	76
4.4	多体系统的有效质量理论	77
4.4.1	完美晶格的多体本征函数	78
4.4.2	缺陷晶格的基本方程	79
4.4.3	用严格多体态作基的方法	80
4.4.4	用哈特里 - 福克态为基的方法	83
4.5	有效质量近似的精确程度	84
第5章	格林函数方法	87
5.1	简介	87
5.1.1	基的选择	87
5.1.2	格林函数	87
5.1.3	格林函数的矩阵元	87
5.2	束缚态: Koster-Slater模型	90
5.2.1	单带、单格点模型	90
5.2.2	本征值方程	91
5.3	共振态	95
5.3.1	格林函数	97
5.3.2	散射问题	98
5.4	具有辅极小值的能带结构	103
5.4.1	一般理论: 布里渊区不同点的极小值	104
5.4.2	共振态	105

5.4.3	ΔE_n 的表示式	107
5.5	其他利用格林函数的方法	108
5.5.1	Bassani, Iadnisi和Preziosi方法	108
5.5.2	KKR和T矩阵方法	109
5.6	势的选择: 格林函数方法的有效性	112
第6章	变分法	115
6.1	简介	115
6.1.1	基本定理	115
6.1.2	少电子近似	116
6.2	正交性限制	117
6.2.1	调制能带函数	117
6.2.2	原子轨道方法	118
6.2.3	直接正交化	119
6.2.4	赝势方法	121
6.2.5	具有几个电子的缺陷	126
6.3	变分计算的精确程度	126
6.4	变分波函数的选择	130
第7章	分子方法和模型计算	133
7.1	简介	133
7.2	一般方法	133
7.2.1	分子轨道和价键方法	133
7.2.2	单态和三态的分离	135
7.2.3	定域键和杂化	136
7.3	近似方法	138
7.3.1	矩阵元近似	138
7.3.2	半经验方法	141
7.3.3	模型计算	144
7.4	弱共价	146
7.5	定域轨道方法	149
7.5.1	密度算符	150

7.5.2	自治解.....	152
7.5.3	轨道条件.....	153
7.5.4	定域轨道方法的应用.....	155
7.5.5	近似方法和定域轨道.....	157
第8章	缺陷系统的晶格畸变.....	159
8.1	简介.....	159
8.2	线性耦合.....	161
8.3	缺陷附近的定态畸变.....	164
8.3.1	线性响应的形式理论.....	164
8.3.2	计算定态畸变的方法.....	166
8.3.3	源自点缺陷的长程畸变.....	181
8.4	姜-泰勒不稳定性.....	186
8.4.1	导言: 准分子假设.....	186
8.4.2	势能面.....	187
8.4.3	定态和动力学的姜-泰勒效应.....	197
8.4.4	电子算符的矩阵元: Ham效应.....	218
8.5	其它反对称系统.....	223
8.5.1	简介.....	223
8.5.2	快转动和慢转动极限.....	224
8.5.3	转动系统的其它能级.....	229
8.5.4	转动系统势的选择.....	230
8.6	束缚极化子.....	231
8.6.1	简介.....	231
8.6.2	弱电子-晶格耦合.....	233
8.6.3	中等耦合: 更高等模型.....	237
8.6.4	强耦合.....	248
8.6.5	Toyozawa-Haken-Schottky模型.....	250
8.6.6	束缚极化子辅助的局域声子模式.....	252
8.6.7	束缚极化子: 最终评注.....	253

第9章 一般结束	256
9.1 简介	256
9.2 束缚态数目	256
9.3 基态本质	259
9.4 能级顺序	262
9.5 标度关系和维里定理	264
9.6 小结	266
第三部分 缺陷可观测性质的计算	
第10章 光学性质	271
10.1 原子的光吸收	271
10.2 固体色心的光学性质	276
10.3 Condon近似	277
10.4 线形函数	280
10.5 Smakula公式和有效场修正	282
10.6 爱因斯坦系数和细致平衡原理	289
10.7 电子 - 晶格相互作用的线形函数	291
10.7.1 简介	291
10.7.2 线性电子 - 晶格耦合	294
10.7.3 超出线性耦合	309
10.8 矩方法	310
10.8.1 简介	310
10.8.2 非简并态: 线性和二次耦合	312
10.8.3 位形坐标图	315
10.9 禁戒跃迁: 非简并态	317
10.10 电子简并	320
10.10.1 简介	320
10.10.2 简并导致的光学能带劈裂	323
10.10.3 具有轨道简并的Huang-Rhys因子	328
10.10.4 反共振	328

10.11 缺陷的光致电离.....	331
10.11.1 简介.....	331
10.11.2 导带依赖.....	333
10.11.3 缺陷波函数依赖.....	334
10.11.4 声子辅助的光致电离.....	340
第11章 非完美晶格动力学.....	342
11.1 简介.....	342
11.2 和电子型缺陷系统比较.....	345
11.3 线性链中的缺陷.....	345
11.4 经典格林函数方法.....	348
11.5 热力学格林函数方法.....	350
11.5.1 简介.....	350
11.5.2 运动方程.....	351
11.5.3 关联函数.....	353
11.6 响应函数.....	354
11.6.1 简介.....	354
11.6.2 和经典格林函数的关系.....	355
11.6.3 从外力的能量吸收.....	356
11.7 各项同性杂质.....	359
11.8 渐近展开.....	361
11.8.1 局域模.....	363
11.8.2 局域模的存在.....	365
11.8.3 局域模边界.....	368
11.8.4 低频共振模.....	368
11.8.5 局域模的非谐振性和共振.....	370
11.9 红外吸收.....	375
11.9.1 偶极矩.....	375
11.9.2 同极晶格的荷电缺陷.....	376
11.9.3 极性晶格的荷电缺陷.....	377
11.10 T矩阵.....	382

11.11 热导率.....	383
11.11.1 引言: 弛豫时间.....	383
11.11.2 长波长极限: 瑞利散射.....	385
11.11.3 峰值定理.....	386
11.11.4 小结和与红外吸收相比较.....	389
第12章 外场及其效应.....	390
12.1 简介.....	390
12.2 电场和光场: 斯塔克效应.....	390
12.2.1 线性和二次型斯塔克效应简介.....	390
12.2.2 线性斯塔克效应.....	392
12.2.3 电场对波函数的效应.....	395
12.2.4 电场作用下缺陷的重定向.....	397
12.2.5 外加光场.....	397
12.2.6 次级辐射: 拉曼效应和过热发光.....	400
12.3 磁场: 塞曼效应.....	402
12.3.1 简介.....	402
12.3.2 原子和有效质量系统中的塞曼效应.....	403
12.3.3 线性塞曼效应: 一般缺陷.....	413
12.3.4 法拉第转动及其相关现象.....	416
12.4 应力场.....	422
12.4.1 能级的应力效应.....	423
12.4.2 波函数的应力效应.....	426
12.5 电子-晶格强耦合: 矩方法.....	428
12.5.1 简介.....	428
12.5.2 零声子线.....	428
12.5.3 宽带跃迁.....	429
12.5.4 拉曼效应.....	434
12.5.5 刚性移动假说.....	437
第13章 电子-自旋共振.....	438
13.1 简介.....	438

13.2	自旋哈密顿量.....	439
13.3	塞曼效应.....	442
13.3.1	轨道角动量.....	444
13.3.2	g-因子举例.....	447
13.4	零场劈裂.....	450
13.5	电子-原子核相互作用:超精细结构.....	455
13.5.1	各项同性超精细相互作用.....	457
13.5.2	各项异性超精细相互作用.....	462
13.5.3	原子核矩和电子轨道矩的耦合.....	465
13.6	四极相互作用.....	466
13.6.1	电场梯度.....	467
13.7	利用自旋共振测量晶体畸变.....	473
第14章	非辐射过程和自由载流子与缺陷的相互作用.....	477
14.1	简介.....	477
14.2	非辐射跃迁.....	477
14.2.1	一般理论.....	477
14.2.2	顺磁弛豫.....	490
14.2.3	共振和非共振吸收.....	501
14.2.4	零声子线的温度依赖.....	505
14.3	传导电子的散射.....	512
14.3.1	简介.....	512
14.3.2	极限情形.....	514
14.3.3	被中性杂质散射.....	515
14.3.4	被已电离杂质散射.....	517
14.3.5	其他途径.....	519
14.4	固体中的电子捕获.....	520
14.4.1	简介.....	520
14.4.2	利用声子发射捕获.....	522
14.4.3	Auger效应及相关现象.....	539
14.5	动力学.....	547

第四部分 理论和实验比较

第15章 F-色心和相关的单载流子系统.....	555
15.1 简介.....	555
15.1.1 F-色心的氢原子模型.....	555
15.1.2 光吸收的经验法则.....	556
15.1.3 光发射和松弛激发态.....	558
15.1.4 光发射的经验法则.....	561
15.1.5 其它单载流子色心.....	561
15.2 F-色心的基态位形.....	562
15.2.1 简介.....	562
15.2.2 光吸收.....	562
15.2.3 电子自旋共振.....	571
15.2.4 自旋轨道耦合.....	574
15.2.5 应力响应.....	577
15.2.6 电场响应.....	581
15.2.7 光吸收线形.....	583
15.3 F-色心的激发态位形.....	595
15.3.1 简介.....	595
15.3.2 松弛激发态的计算.....	596
15.3.3 F-色心激发态的模型计算.....	602
15.4 扰动的F-色心.....	608
15.4.1 简介.....	608
15.4.2 F_A -色心.....	608
15.4.3 CaF_2 中光致变色的色心.....	613
15.4.4 M^+ -色心.....	613
15.4.5 Z_1 -色心.....	614
15.5 F-色心的反形体: 囚禁的空穴色心.....	615
15.5.1 氧化物中囚禁的空穴色心.....	615
15.5.2 $ZnSe$ 中的锌空位.....	618

第16章 具有两个载流子的色心.....	620
16.1 简介	620
16.2 F^+ -色心.....	620
16.2.1 碱金属卤化物中的束缚态	620
16.2.2 碱土氧化物中的束缚态.....	623
16.3 相距很近的阴离子空位中的两个电子	625
16.3.1 M-色心	625
16.3.2 碱土氧化物中的 F_1^- -色心	627
16.4 碱土氧化物中的双空穴色心	629
第17章 R-色心	631
17.1 简介	631
17.2 R-色心的电子结构.....	632
17.2.1 Kern-Bartram模型	632
17.3 R-色心和姜-泰勒效应.....	638
17.3.1 简介	638
17.3.2 波函数.....	638
17.3.3 光矩阵元和跃迁概率.....	640
17.3.4 外场响应.....	640
17.3.5 LHOPS理论和R-色心比较; 小结.....	651
第18章 V_k^- -色心和松弛激子.....	653
18.1 简介	653
18.2 V_k^- -色心的原子构型	655
18.3 光跃迁	658
18.4 自旋共振	661
18.5 V_k^- -色心作为晶体中一个分子	663
18.6 V_k^- -色心的运动	664
18.7 离子晶体中的松弛激子: $[V_k^-e]$	667
第19章 H-色心和其他内禀填隙子	670
19.1 简介	670
19.2 离子晶体中的阴离子填隙子	670