

非晶态的声子谱

郑兆勃

(中国科学技术大学物理系)

声子是与固体中原子的热振动相联系的一种量子,也称声量子。非晶固态材料(例如各种非晶半导体、金属玻璃合金和无序合金)以及含有杂质、空位和缺陷的晶体的许多特性都与声子有密切联系。

一、热振动与声子谱

固体中的原子在它平衡位置附近一刻不停地振动,这就是原子的热振动。原子的热振动具有能量,是固体内能的重要组成部分,热振动与电子、光子、中子束可以发生相互作用。它决定着固体的比热、热容、热导、电导、超导和热膨胀等特性,以及红外吸收和喇曼散射的强度。

可以简单地把固体中相邻原子看成“由弹簧相连”,原子一旦偏离了平衡位置,将受到恢复力的作用,在位移不大时,恢复力与位移成正比。这时,原子将在平衡位置附近作简谐振动。由于原子之间相互作用,每一个原子的振动将牵动它周围原子,使固体中的原子一起振动。由固体的热振动理论可知: N 个原子构成的一块固体,可以有 $3N$ 种不同的振动,每一种都称为本征振动,对应的有 $3N$ 个本征振动圆频率 $\omega_i, i=1, 2, \dots, 3N$ 。根据量子论,圆频率为 ω_i 的本征振动可能具有的能量为

$$E_i = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i,$$

其中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h 为普朗克常数, n_i 为零或正整数,这说明本征振动能量的变化只能是 $\hbar \omega_i$ 的整数倍。把 $\left(\frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i$ 取为能量基点,可写为

$$E_i = n_i \hbar \omega_i.$$

我们把具有能量为 $n_i \hbar \omega_i$ 的状态看成:有 n_i 个能量为 $\hbar \omega_i$ 的声子,这 n_i 个声子是完全相同的,不可区分的。由于 n_i 可取任意正整数,那么在同一个本征振动量子态上可以有任意多个声子,因此声子是一种玻色子。光子也是玻色子。但是,电子却不同,在同一个量子态上,最多只能有一个电子,电子是费米子。在一个量子态上的声子数目由温度决定,服从玻色统计分布:

$$n_i = \frac{1}{e^{\hbar \omega_i / kT} - 1}, \quad (1)$$

其中 k 是玻耳兹曼常数, T 是绝对温度。因此声子的总数不是固定的,它由温度决定。温度越高,声子越多。这样,由 N 个原子构成的一块固体有 $3N$ 种不同的声子,每种能量为 $\hbar \omega_i$ 的声子个数为 n_i ,声子总数为

$$n = \sum_{i=1}^{3N} n_i. \quad (2)$$

我们可以把 n 个声子的总体看成声子气体,声子气体的总能量等于 $3N$ 种声子能量的总和:

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^{3N} n_i \hbar \omega_i \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i / kT} - 1}. \end{aligned} \quad (3)$$

在一块实际大小的固体中,原子数目 N 很大, ω_i 之间的间隔很小,这时可以把对 i 求和改为积分:

$$E = \int \frac{\hbar \omega \rho(\omega) d\omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1}, \quad (4)$$

其中 $\rho(\omega) d\omega$ 表示在圆频率 $\omega - \omega + d\omega$ 之间的本征圆频率数目, $\rho(\omega)$ 代表本征状态数按圆频率的分布。 $\rho(\omega)$ 称为声子的态密度,

也称为声子谱。从理论上计算时，一般求出的是 $\rho(\omega^2)$ ，它与 $\rho(\omega)$ 之间的相互关系是

$$\rho(\omega^2)d\omega^2 = \rho(\omega)d\omega,$$

所以有

$$\rho(\omega) = 2\omega\rho(\omega^2). \quad (5)$$

声子谱是固体的基本属性之一，它决定着体系的许多其它性质。利用声子谱，由(4)式可以求出热振动能量，从而求出声子对比热、热容的贡献。

二、延展态声子与局域态声子

晶态与非晶态中的声子有极大的差别，晶体中的原子排布具有周期性，它可以看成由许多完全相同的平行六面体原胞堆垛而成。设一个原胞中有 m 个原子，一块晶体中有 L 个原胞，则原子总数为

$$N = Lm.$$

在热振动时，有 $3Lm$ 种不同圆频率的声子。对应每一个本征圆频率，同一个原胞内各原子振幅一般不相同，位相也没有相互关联，但是不同原胞中等同的原子振幅都相同，位相也有相关性，因此晶格的热振动是一种振幅周期变化的波，称为格波。格波的基本特点是原子振幅变化的周期性和位相的相关性，它可以在整个晶格中传播，从原子振幅的空间分布上看，这是一种延展态。晶格振动的声子所代表的热振动都是延展态，它描述了晶格中所有原子的整体的振动状态（或者说是晶格中原子的整体激发）。格波可用量子数波矢 \mathbf{k} 来描述。 \mathbf{k} 的方向代表格波传播的方向，由于 $|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ ， λ 为格波的波长，所以波矢的大小表示格波的波长。 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ 是声子的准动量，因为它在许多地方表现出与动量相同的作用，但是它又不是物理上质量与速度乘积的动量。格波的群速度定义为声子的速度，格波群速度一般不为零。这样，描述晶格格波的声子的能量为

$$\mathcal{E} = \hbar\omega,$$

准动量为

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k},$$

速度为格波群速度 \mathbf{v} 。这也表明，对于晶格中的声子， \mathbf{k} 是一个好的量子数。 \mathbf{k} 值确定了能态，同时也确定了准动量。晶格的色散关系 $\omega(\mathbf{k})$ (或记为 $\mathcal{E}(\mathbf{p})$)，正是这种特性的表现。群速度为

$$\mathbf{v} = \frac{\partial\omega(\mathbf{k})}{\partial\mathbf{k}},$$

或记为

$$\mathbf{v} = \frac{\partial\mathcal{E}(\mathbf{p})}{\partial\mathbf{p}}.$$

这些特性都是由晶格结构的周期性（或者说平移对称性）所决定。

非晶态中，情况有很大区别^[4]。我们先看单原子周期链中引入一个替位式杂质原子的情况。可以证明，当引入的杂质原子质量比主体晶格原子轻，且假定原子之间相互作用不改变时，将出现一个比原来晶体所有本征圆频率都高的本征态，为 ω_i 。图 1(a) 中表示的是单原子一维周期链的态密度，在高频端出现的 ω_i 是一个分立的本征态。这个本征态的振幅变化情况如图 1(b) 所示，在轻杂质原子位置 l ，原子振幅最大，离这个原子越远，振幅越小，最终衰减为零。图 1(c) 是周期链情况，它描写振幅具有

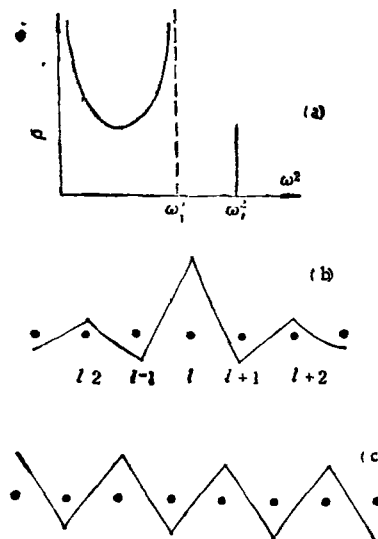


图 1 (a) 含一个轻杂质原子一维链的态密度；(b) 对应 ω_i 的振幅分布；(c) 全同原子链的振幅分布

严格周期性的格波。显然, ω_l 所对应的本征态是与格波完全不同的另一类振动状态。处在这个状态的声子所具有的能量为 $\hbar\omega_l$, 在 T 时声子数为 n_l , 仍由(1)式决定, 但是它表示的却是一种局域态的振动方式, 并不能在整个体系中传播, 仅仅是固体内一个局部范围内原子参与的振动, 它不代表体系的整体激发, 有时甚至仅仅是杂质原子本身的振动。这种状态, 不能用一个波矢 \mathbf{k} 来描述, 准动量 $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ 也无确定值。这说明波矢 \mathbf{k} 已不是描述这种状态的好的量子数, 它不能把声子的能量与准动量相联系, 因此也不存在用 $\omega(\mathbf{k})$ 表示的色散关系。

为了描述这种局域态, 可以引入局域长度的概念。可用指数函数来近似描写振幅的衰减:

$$\mu_{l\pm r} = \mu_l e^{-r/L_0} \quad (6)$$

其中 μ_l 表示 l 位置原子的振幅, $l \pm r$ 是与 l 位相距 r 的原子的位置, L_0 称为局域长度。 L_0 越小, $\mu_{l\pm r}$ 衰减越快; L_0 越大, 衰减越慢, 所以 L_0 表示了本征态局域的程度。当 $L_0 \rightarrow \infty$, 成为延展态时, 振幅不衰减。局域态的声子, 在二、三维体系中可以由于引入轻杂质产生, 也可由空位、缺陷和结构无序等各种因素产生。不仅可在高频端形成, 也可在声子禁带中产生, 甚至可在低频段出现。所以, 局域态声子的存在是非晶固态, 含杂质和缺陷的晶体的基本属性之一。

在非晶固态中, 也有延展态的声子, 这种延展态的声子, 从空间延展性上看与格波有相似点, 它们都代表体系的整体激发。但是, 它们又与格波不同, 它们的振幅不具有严格的周期性, 也不能用一个确定的波矢 \mathbf{k} 来描述。例如, 在含有一个轻杂质时, 在原来晶格的本征振动圆频率范围内, $\omega < \omega_l$, 本征状态的振幅在杂质原子位置上比在其它原子上小, 这仍然是一种延展态。又如, 在面心立方结构的 Cu 和 Ni 中, 在 [111] 方向存在抽出型层错时, 层错面上的原子在与层错面垂直方向的振幅加大。在无序合金、非晶半导体和玻璃金属中都有延展态存在, 它们的振幅由于组分和结构的无序而无

物理

规则地变化着。

三、局部态密度

态密度 $\rho(\omega)$ 描述了本征态的频率分布, 但是它不能表现出振动状态在空间的分布, 例如它不能区分延展态和局域态。局部态密度可以给出这方面的信息。局部态密度定义为

$$\rho_{l,\alpha}(\omega) = \mu_{l,\alpha}^2(\omega) \rho(\omega) \quad (7)$$

其中 l 是原子位置的标号, $\alpha = x, y, z$, 表示三个直角坐标分量, $\mu_{l,\alpha}(\omega)$ 是圆频率为 ω 的本征态第 l 个原子沿 α 方向的振幅, 满足归一化条件:

$$\sum_{l,\alpha} \mu_{l,\alpha}^2(\omega) = 1. \quad (8)$$

显然

$$\sum_{l,\alpha} \rho_{l,\alpha}(\omega) = \rho(\omega), \quad (9)$$

所以由局部态密度可求出态密度。

在晶体中, 仅原胞中不等价的原子的振幅才不同, 所以不相同的局部态密度只有少数几个。在非晶固态中, 每个原子周围环境几乎都不相同, 类似地, 晶体中杂质原子以及表面、界面、层错面、位错线附近的原子的局部情况与晶格差别极大。局部态密度可以反映每个原子所在位置的特点。如图 1 中 l 位置原子振幅在本征圆频率为 ω_l 时最大, 局部态密度 $\rho_l(\omega_l)$ 也最大, 而 $\rho_{l\pm r}(\omega_l)$ 随 r 增大而衰减。由

$$\rho(\omega_l) = \sum_l \rho_l(\omega_l)$$

可知, 态密度中, 主要是 l 位局部态密度的贡献, 所以求出了局部态密度, 不仅了解了本征态按圆频率的分布, 还知道了本征态振幅大小的变化, 因此可以了解不同部位的特性。例如, 掺有 H 的非晶硅可作太阳能电池, 人们可以研究 H 原子在硅中的局部结构。H 在非晶硅中一般可形成 SiH_x , $x = 1, 2, 3, 4$ 。图 2 是 Si-H 结构的局部态密度理论计算值^[2]。其中图 2(a) 是 H 原子处的局部态密度, 一个在 630 cm^{-1} 处的

峰代表 Si-H 的键角发生弯曲的振动模式,另一个在 2000cm^{-1} 附近的峰代表 Si-H 沿键方向的伸缩振动. 图 2 (b) 是 H 原子的第一近邻 Si 原子处的局部态密度, 2000cm^{-1} 处的峰消失了, 表示这个本征振动仅仅是 H 原子的振动. 630cm^{-1} 峰的峰高减小, 表示这个本征振动中 Si 原子的振幅比 H 原子的小. 图 2(c) 和 2(d) 是 H 原子第二、三近邻中 Si 原子的局部态密度, 它们与纯非晶硅内原子的局部态密度基本相同. 这说明 H 原子引起的振动, 局域在第一近邻的范围内. 可以通过实验测出这两个本征振动. 由红外吸收得到的峰的位置为 630cm^{-1} 和 1985cm^{-1} , 与理论计算基本相符. 这样, 通过理论计算与实验的对比, 可以判定杂质的局部构型和振动状态.

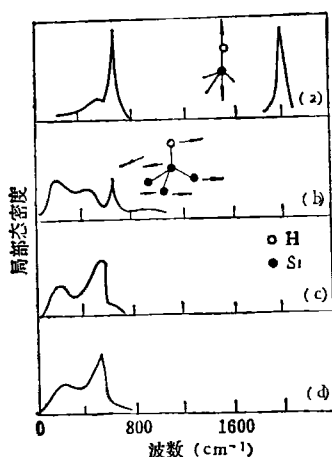


图 2 SiH 的局部态密度

四、奇异连续谱

非晶固态的声子谱与晶态的有很大不同. 图 3 是一维体系的一个对比实例. 图 3(a) — 3(c) 为周期链情况, 3(d) 是无序链. 态密度图以 ω^2 为自变量. 由图 3(a), (b) 可见, 单原子周期链态密度是连续谱. 由于 $m_A = 2m_B$, 图 3(b) 的本征圆频率上限比较远, 在双原子周期链中, 分成了两支: 由 $\omega^2 = 0 \rightarrow \omega_1^2$ 为声学支; 由 $\omega_1^2 \rightarrow \omega_2^2$ 为声子禁带; 由 $\omega_2^2 \rightarrow \omega_3^2$ 为

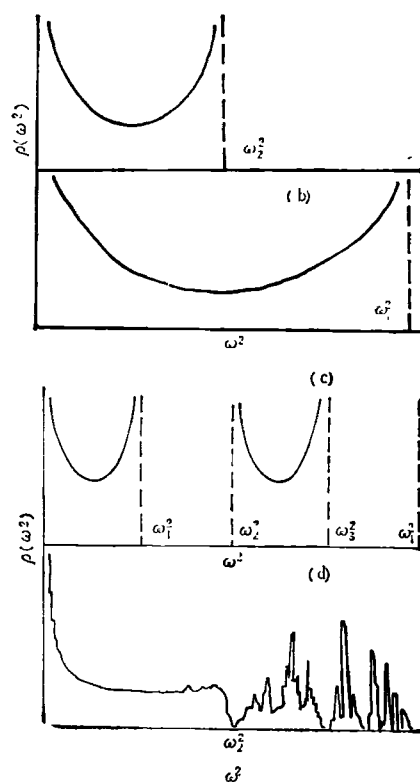


图 3 声子谱

(a) A 原子构成的周期链; (b) B 原子构成的周期链, $m_A = 2m_B$; (c) ...ABAB... 周期链 (d) A, B 原子浓度相同的无序链

光学支. 声学支代表原胞中原子的整体振动, 光学支代表原胞中不同原子的相对振动. 周期链中, 所有的本征态都是格波形式, 是延展态. 而在图 3(d) 中声子谱的图象发生了极大的变化. 原来 3(c) 中的声子禁带中, 现在都有本征态存在. 谱大致可分为两个区段: 由 $\omega^2 = 0$ 至 $\omega^2 = \omega_1^2$ 的一段为主谱, 对应只有一种 A 原子的频谱范围; 由 $\omega_2^2 \rightarrow \omega_3^2$ 这一段, 可以看成是无规地用 B 原子代替了 A 原子而产生的杂质带. 可以证明, 对于无穷长的二元无序链, 不仅在杂质带中所有的状态是局域长度很小的局域态, 即使在主带中, 所有状态也是局域态. 当 ω^2 变小时, 局域长度一般将加大; 当 $\omega^2 \rightarrow 0$, 才成为延展态.

在周期链的声子谱图上, 有几个奇异点, 即 $\omega^2 \rightarrow 0$, ω_1^2 , ω_2^2 和 ω_3^2 时, $\rho(\omega^2) \rightarrow \infty$, 由于 $\rho(\omega) = 2\omega\rho(\omega^2)$, 容易证明, 在这种情况下除

去 $\omega^2 = 0$ 之外, 当 $\omega^2 \rightarrow \omega_1^2, \omega_2^2$ 和 ω_3^2 时, $\rho(\omega) \rightarrow \infty$, 这就是 Van Hove 奇异点. 这些奇异点, 在二维或三维体系中, 并不一定表现为 $\rho(\omega) \rightarrow \infty$ 的形式. 它们可以表现为 $\rho(\omega)$ 发生突变, 即 $\rho(\omega)$ 的一阶微商不连续. 在图 3 (d) 中, Van Hove 奇异点难于辨认. 但是, 已经证明, 对于每一个本征圆频率, 都有 $\rho(\omega) \rightarrow \infty$. 另外, 在一些区段如主谱部分, ω 可以连续变化. 这种本征圆频率连续变化而每一个本征圆频率又都具有奇异性的谱, 称为奇异连续谱^[4]. 它既不同于连续谱, 又不同于分立谱.

晶格声子谱中 Van Hove 奇异点表示具有那个圆频率的格波的群速度为零, 或色散曲线斜率为零:

$$v = \frac{\partial \omega(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = 0.$$

这意味着这一格波被晶格全部反射回来, 不能在晶格中传播. 从图 3 中可以看到, Van Hove 奇异点落在禁带的边上. 在无序的二元链中, 所有本征态都是局域态, 不能在整个链上传播, 声子的群速度也为零. 所以, 晶格声子谱中的 Van Hove 奇异点与奇异连续谱有相似的性质. 这种奇异连续谱也是非晶态特有的属性之一.

五、非晶态声子谱的实验测量

非晶态的声子谱可以用理论计算得到, 也可以通过实验测量.

传统的计算晶格色散关系和声子谱方法, 都依赖于晶格结构的周期性, 很难用来计算非晶态的声子谱. 现在已经发展了许多很实用的方法, 可以用于计算非晶态的声子谱以及局部态密度, 例如实空间格林函数方法^[4]、数值计算方法^[5]、分子动力学方法^[6]和重正化群方法^[7]等.

实验上主要通过红外吸收谱, 喇曼散射谱和中子非弹性散射这三种方法来测量.

当红外光入射到固体之后, 光子与声子发生相互作用, 光子把能量交给晶格, 引起振动能

态的跃迁, 或者说消灭了光子, 产生了声子, 红外光被吸收. 这一过程满足能量守恒定律:

$$\hbar\omega_i = E_2 - E_1,$$

其中 $\hbar\omega_i$ 是红外光子的能量, $E_2 - E_1$ 是末态能级与初态能级之差, 等于产生的声子的能量.

红外吸收系数随入射光能量 (或波长、波数) 的改变而改变, 这就是红外吸收谱图. 非晶态红外吸收的特点是: 所有本征振动都可以和红外光发生偶合, 引起能级跃迁, 或者说, 所有的振动模式都是红外激活的. 这是由于非晶态的结构不具有对称性造成的, 非晶固态中的一些杂质局域模式会形成特殊的红外吸收峰. 所以, 通过红外吸收谱的实验测量结合理论计算, 可以了解非晶固态的局部构型、成分, 甚至由吸收峰的形状、面积判定杂质含量^[8,9].

光线入射到固体后, 除去反射、吸收和透射光之外, 在偏离原入射光方向还有散射光. 散射光的频率如果与入射光相同, 称为瑞利散射, 散射光中还有与入射光频率不同的光, 这是由于光子与声子相互作用, 与声子交换了能量. 这一过程也满足能量守恒:

$$\hbar\omega_2 - \hbar\omega_1 = \hbar\omega_p,$$

其中 ω_2 和 ω_1 分别是散射光和入射光的圆频率, ω_p 是声子的圆频率. 当 $\omega_2 > \omega_1$ 时, 光子能量增加, 这时消灭了一个能量为 $\hbar\omega_p$ 的声子, 相反的过程中, 光子能量减小, 放出了一个能量为 $\hbar\omega_p$ 的声子. 如果光子与低频声学支声子作用, 通常称为布里渊散射. 光子与高频光学支声子相互作用, 称为喇曼散射. 目前因常用可见光或紫外光激光器作光源, 所以称为激光喇曼散射. 通过喇曼散射可以了解声子的性质. 喇曼散射与红外吸收实验可以互相配合, 互相补充. 红外吸收谱与喇曼散射谱并不能直接给出声子的态密度, 但是经过一定的变换之后, 可以和声子的态密度直接相联系. 图 4 是非晶硅的红外吸收谱、约化喇曼谱 (实验测量值经过一定变换) 与理论计算的声子谱对比^[10].

中子的非弹性散射对测量声子特性有特殊的优越性. 中子束的能量, 与声子能量在同一

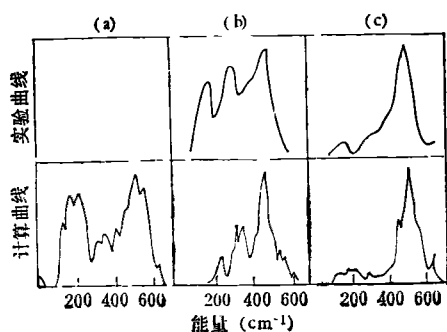


图4 a-Si 的态密度

(a) 理论计算值; (b) 红外吸收谱; (c) 喇曼散射谱
(上半部为实验值, 下半部为计算值)

数量级, 中子的波长恰好与原子间距同数量级。而电磁波不可能同时具有这两方面特性, 例如 X 射线的波长与晶格原子间距同数量级, 但能量比声子能量大得多; 红外光能量与声子能量同数量级, 但波长比晶格原子间距大几个数量级。

中子与声子相互作用, 同样满足能量守恒定律。这样, 从实验上测出了中子能量损失的情况, 即可了解声子特性。把中子能量损失谱经过一定变换之后, 也可直接与声子态密度联系。图 5 是 a-SiO₂ 中子散射截面的实验值与理论值的对比^[11]。

参 考 文 献

[1] S. Y. Wu, S. P. Bowen, K. S. Dy, *CRC Crit.*

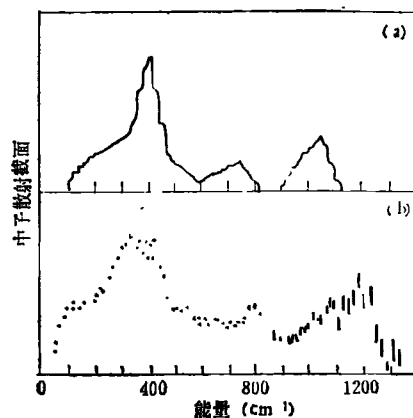


图5 a-SiO₂ 的中子散射截面

(a) 为理论计算值; (b) 为实验值

- Rev. Solid State Sci.*, **10** (1980), 43.
- [2] W. B. Pollard, G. Lucovsky, *Proceedings of the 9th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors*, North-Holland, Amsterdam, (1981), C4-353.
- [3] K. Ishii, *Prog. Theor. Phys., Suppl.*, **53**(1973), 4787.
- [4] 吴式玉、郑兆勃, *物理学进展*, **4** (1984), 12.
- [5] P. Dean, *Rev. Modern Phys.*, **44**(1972), 127.
- [6] S. R. Nagel, G. S. Grest, A. Rahman, *Phys. Today*, No. 10 (1983), 24.
- [7] A. K. Bhattacharjee, *Solid State Commu.*, **45** (1983), 673.
- [8] 沈学础, *物理学进展*, **4** (1984), 452.
- [9] C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley, M. Cardona, *J. Non-Crystalline Solids*, **35** and **36** (1980), 255.
- [10] R. Alben, D. Weaire, J. E. Smith and M. H. Brodsky, *Phys. Rev B*, **11** (1975), 2271.
- [11] A. J. Leadbetter, *Nutron Scattering Proc. of Grenoble Conf. IAEA, Venna*, (1972), 501.