

Frankel 激子的有效质量与温度的关系*

顾 世 洵

(内蒙古大学物理系)

提 要

本文计及离子晶格的原子结构,用紧束缚方法导出了 Frankel 激子的有效质量与温度的关系.

一、引 言

Yarkony 等人^[1]就一维晶格近邻耦合的情形,计算了激子的自由能,导出了激子周围有效声子数与温度的关系,发现随着温度的上升有效质量变大.

通常研究极化晶体中激子的性质时,总是把晶格看成连续介质,作者曾计及晶格的原子结构,讨论了极化子的有效质量与温度的关系^[2]. 本文将此推广到激子的情形.

二、哈密顿量

根据 Sewell^[3]的电子晶格系的哈密顿量,可将激子晶格系的哈密顿量写为

$$H = H_{\text{ex}} + H_{\text{lat}} + H_{\text{int}}, \quad (2.1)$$

其中

$$H_{\text{ex}} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_2^2} - \frac{e^2}{r}, \quad (2.2)$$

$$H_{\text{lat}} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_0} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{y}_i^2} + V_{\text{opt}}(\mathbf{y}) - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_a} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{z}_i^2} + V_{\text{ac}}(\mathbf{z}), \quad (2.3)$$

$$H_{\text{int}} = \sum_j \sum_s [V_j(\mathbf{x}_j - \mathbf{a}_s - \mathbf{x}_s) + V'_j(\mathbf{x}_j - \mathbf{a}'_s - \mathbf{x}'_s)]. \quad (2.4)$$

(2.2) 式中 H_{ex} 为激子的能量,其中的三项分别为电子的动能、空穴的动能以及电子、空穴间的库仑势. (2.3) 式中 H_{lat} 为晶格的能量,前两项为光学支振动的动能和势能,后两项相应地为声学支振动的动能和势能. (2.4) 式中 H_{int} 为激子晶格作用势,其中 $j=1, 2$ 分别代表与电子和空穴有关的量; V_1, V_2 分别表示电子和空穴与正离子的作用势; V'_1, V'_2 分别表示电子和空穴与负离子的作用势; $\mathbf{a}_s, \mathbf{a}'_s$ 表示第 s 个原胞内正、负离子的平衡位

* 1979 年 5 月 15 日收到.

置

$$\alpha_s = a \sum_{l=1}^3 S_l u_l, \quad (2.5)$$

$$\alpha'_s = \alpha_s + a \alpha \quad \alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3), \quad (2.6)$$

x_s, x'_s 分别表示第 s 个原胞中正、负离子偏离平衡位置的位移, y_s, z_s 分别表示第 s 个原胞中正、负离子的相对位移和质心位移. 它们与 x_s, x'_s 的关系为

$$\begin{aligned} x_s &= z_s + g y_s, \\ x'_s &= z_s - (1 - g) y_s, \quad g = M'/(M + M'), \end{aligned} \quad (2.7)$$

其中 M, M' 分别为正、负离子的质量.

引进正则变换

$$\begin{aligned} y_s &= \sqrt{\frac{1}{NM_0}} \sum_{\omega} \frac{\omega}{\omega} Q_{\omega} e^{-i\omega \cdot \alpha_s}, \quad p_s = \sqrt{\frac{M_0}{N}} \sum_{\omega} \frac{\omega}{\omega} P_{\omega} e^{i\omega \cdot \alpha_s}, \\ z_s &= \sqrt{\frac{1}{NM_a}} \sum_{\omega} \frac{\omega}{\omega} Q'_{\omega} e^{-i\omega \cdot \alpha_s}, \quad p'_s = \sqrt{\frac{M_a}{N}} \sum_{\omega} \frac{\omega}{\omega} P'_{\omega} e^{i\omega \cdot \alpha_s}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

(2.3) 式变为

$$H_{\text{lat}} = \sum_{\omega} \frac{1}{2} (P_{\omega} P_{\omega}^* + \nu_{\omega}^2 Q_{\omega} Q_{\omega}^*) + \sum_{\omega} \frac{1}{2} (P'_{\omega} P'_{\omega}^* + \nu_{\omega}'^2 Q'_{\omega} Q_{\omega}'^*). \quad (2.9)$$

为了对晶格振动二次量子化, 再作变换

$$\begin{aligned} Q_{\omega} &= \left(\frac{\hbar}{2\nu_{\omega}} \right)^{1/2} (b_{-\omega} - b_{\omega}^+), \\ P_{\omega} &= -i \left(\frac{\hbar\nu_{\omega}}{2} \right)^{1/2} (b_{-\omega} + b_{\omega}^+), \\ Q'_{\omega} &= \left(\frac{\hbar}{2\nu'_{\omega}} \right)^{1/2} (b'_{-\omega} - b_{\omega}'^+), \\ P'_{\omega} &= -i \left(\frac{\hbar\nu'_{\omega}}{2} \right)^{1/2} (b'_{-\omega} + b_{\omega}'^+), \\ b_{\omega} b_{\omega'}^+ - b_{\omega'}^+ b_{\omega} &= \delta_{\omega, \omega'}, \\ b'_{\omega} b_{\omega'}'^+ - b_{\omega'}'^+ b'_{\omega} &= \delta_{\omega, \omega'}, \\ b_{\omega} b_{\omega'}'^+ - b_{\omega'}'^+ b_{\omega} &= 0. \end{aligned} \quad (2.10)$$

(2.9) 式变为

$$H_{\text{lat}} = \sum_{\omega} \hbar \nu_{\omega} b_{\omega}^+ b_{\omega} + \sum_{\omega} \hbar \nu'_{\omega} b_{\omega}'^+ b'_{\omega}, \quad (2.11)$$

其中 b_{ω}, b_{ω}^+ 分别为描写光学支声子的湮灭算符和产生算符, $b'_{\omega}, b_{\omega}'^+$ 分别为描写声学支声子的湮灭算符和产生算符.

三、定域态

将激子晶格系的哈密顿量分为两部分

$$H = H_s + H'_s, \quad (3.1)$$

$$H'_s = \sum_i \sum_{t \neq s} V_i(\mathbf{x}_i - \mathbf{a}_t) + \sum_i \sum_t V'_i(\mathbf{x}_i - \mathbf{a}'_t), \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} H_s = & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_i^2} - \frac{e^2}{r} + \sum_i V_i(\mathbf{x}_i - \mathbf{a}_s - \mathbf{x}_s) + H_{\text{lat}} \\ & + \sum_i \sum_{t \neq s} [V_i(\mathbf{x}_i - \mathbf{a}_t - \mathbf{x}_t) - V_i(\mathbf{x}_i - \mathbf{a}_t)] \\ & + \sum_i \sum_t [V'_i(\mathbf{x}_i - \mathbf{a}_t - \mathbf{x}_t) - V'_i(\mathbf{x}_i - \mathbf{a}_t)], \end{aligned} \quad (3.3)$$

其中 H'_s 是除了第 s 个正离子以外, 所有其他离子在平衡位置时对激子的作用能, H_s 是激子的能量、第 s 个正离子对激子的作用能、所有其他离子位置发生偏移时对激子的作用能以及所有声子能量的总和。

把定域波函数写成激子波函数与晶格波函数的乘积

$$\phi_s = \phi_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \chi_{\text{lat}}, \quad (3.4)$$

其中 $\phi_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ 为束缚在第 s 个正离子势中的激子的本征态。

$$\begin{aligned} & - \frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_2^2} - \frac{e^2}{r} + V_1(\mathbf{x}_1 - \mathbf{a}_s - \mathbf{x}_s) + V_2(\mathbf{x}_2 - \mathbf{a}_s - \mathbf{x}_s) \\ & \cdot \phi_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \epsilon_0 \phi_s(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2). \end{aligned} \quad (3.5)$$

(3.5) 式相当于一个激子-电离施主复合体的本征方程, Elkomoss^[4] 曾计算过激子-电离施主复合体的能量和波函数。

H_s 对定域态的平均值可以写成

$$(\phi_s | H_s | \phi_s) = \epsilon_0 + (\chi_s^+ | H_{s\text{lat}} | \chi_s), \quad (3.6)$$

其中

$$H_{s\text{lat}} = H_{\text{lat}} - \sum_i \mathbf{Y}_i \cdot \mathbf{B}(\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_s) + \mathbf{z}_i \cdot \mathbf{C}(\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_s), \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B}(\mathbf{X}) = & \int |\phi_s|^2 \nabla [g V_1(\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}) - (1 - g) V'_1(\mathbf{x}_1 - \mathbf{X} + \mathbf{a}_s) \\ & + g V_2(\mathbf{x}_2 - \mathbf{X}) - (1 - g) V'_2(\mathbf{x}_2 - \mathbf{X} + \mathbf{a}_s)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{C}(\mathbf{X}) = & \int |\phi_s|^2 \nabla [V_1(\mathbf{x}_1 - \mathbf{X}) + V'_1(\mathbf{x}_1 - \mathbf{X} + \mathbf{a}_s) \\ & + V_2(\mathbf{x}_2 - \mathbf{X}) + V'_2(\mathbf{x}_2 - \mathbf{X} + \mathbf{a}_s)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \end{aligned} \quad (3.9)$$

将 (2.8), (2.10), (3.8), (3.9) 式代入 (3.7) 式, 得到

$$\begin{aligned} H_{s\text{lat}} = & \sum_{\mathbf{w}} \hbar \nu_{\mathbf{w}} b_{\mathbf{w}}^+ b_{\mathbf{w}} + \sum_{\mathbf{w}} (B_{\mathbf{w}} b_{\mathbf{w}} e^{i\mathbf{w} \cdot \mathbf{a}_s} + B_{\mathbf{w}}^* b_{\mathbf{w}}^+ e^{-i\mathbf{w} \cdot \mathbf{a}_s}) \\ & + \sum_{\mathbf{w}} \hbar \nu'_{\mathbf{w}} b_{\mathbf{w}}^+ b'_{\mathbf{w}} + \sum_{\mathbf{w}} (B'_{\mathbf{w}} b'_{\mathbf{w}} e^{i\mathbf{w} \cdot \mathbf{a}_s} + B'^*_{\mathbf{w}} b_{\mathbf{w}}^+ e^{-i\mathbf{w} \cdot \mathbf{a}_s}), \end{aligned} \quad (3.10)$$

其中

$$B_{\mathbf{w}} = \sum_i \sqrt{\frac{\hbar}{NM_0 \nu_{\mathbf{w}}}} \frac{\mathbf{w}}{\omega} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{a}_i) e^{i\mathbf{w} \cdot \mathbf{a}_i},$$

$$\begin{aligned}
 B_w^* &= \sum_i \sqrt{\frac{\hbar}{NM_0\nu_w}} \frac{w}{w} \cdot B(\alpha_i) e^{-i\mathbf{w} \cdot \mathbf{a}_i}, \\
 B'_w &= \sum_i \sqrt{\frac{\hbar}{NM_a\nu'_w}} \frac{w}{w} \cdot B'(\alpha_i) e^{i\mathbf{w} \cdot \mathbf{a}_i}, \\
 B_w^{*'} &= \sum_i \sqrt{\frac{\hbar}{NM_a\nu'_w}} \frac{w}{w} \cdot B'(\alpha_i) e^{-i\mathbf{w} \cdot \mathbf{a}_i}.
 \end{aligned} \quad (3.11)$$

作么正变换^[2]

$$U_s = \exp \left[\sum_w (b_w^+ f_{ws} - b_w f_{ws}^+) + \sum_w (b_w'^+ f'_{ws} - b_w' f_{ws}'^+) \right], \quad (3.12)$$

其中

$$\begin{aligned}
 f_{ws} &= -\frac{B_w^* e^{-i\mathbf{w} \cdot \mathbf{a}_s}}{h\nu_w}, & f_{ws}^* &= -\frac{B_w e^{i\mathbf{w} \cdot \mathbf{a}_s}}{h\nu_w}, \\
 f'_{ws} &= -\frac{B_w^{*'} e^{-i\mathbf{w} \cdot \mathbf{a}_s}}{h\nu'_w}, & f'_{ws}^* &= -\frac{B_w' e^{i\mathbf{w} \cdot \mathbf{a}_s}}{h\nu'_w}.
 \end{aligned} \quad (3.13)$$

将(3.10)式变为

$$\mathcal{H}_{\text{slat}} = U_s^{-1} H_{\text{slat}} U_s = \sum_w h\nu_w b_w^+ b_w + \sum_w h\nu'_w b_w'^+ b_w' - \epsilon_1, \quad (3.14)$$

其中 ϵ_1 等于

$$\epsilon_1 = \sum_w \frac{B_w^* B_w}{h\nu_w} + \sum_w \frac{B_w^{*'} B_w'}{h\nu'_w}. \quad (3.15)$$

令

$$\chi_{\text{slat}} = U_s \Theta_n, \quad (3.16)$$

$$\phi_s = \phi_{sn} = \phi_s \chi_{sn}, \quad (3.17)$$

则

$$(\chi_s^+ | H_{\text{slat}} | \chi_s) = (\Theta_n^+ | \mathcal{H}_{\text{slat}} | \Theta_n), \quad (3.18)$$

其中 Θ_n 为

$$\sum_w h\nu_w b_w^+ b_w + \sum_w h\nu'_w b_w'^+ b_w'$$

的本征函数,

$$\Theta_n = \prod_w |n_w\rangle \prod_w |n'_w\rangle, \quad (3.19)$$

式中 n_w, n'_w 表示处在波矢为 w 的光学支声子数与声学支声子数, 由(3.6), (3.14), (3.19)式得到激子在第 s 个原胞的定域态的能量为

$$(\phi_s | H_s | \phi_s) = \epsilon_0 - \epsilon_1 + \sum_w h\nu_w n_w + \sum_w h\nu'_w n'_w, \quad (3.20)$$

其中 ϵ_1 是激子中电子、空穴对晶格极化后, 晶格反过来对激子作用所产生的自陷能.

四、激子的能带

激子在每一个正离子附近有一定域态 ϕ_{sn} , 因此激子在整个晶格中的波函数是 N 个

简并的定域波函数的线性组合

$$\Psi = \sum_i C_i \phi_{in}. \quad (4.1)$$

H 在 Ψ 的平均值为 E ,

$$\sum_i \sum_j C_i^+ C_j (\phi_{in}^+ | E - H_i - H'_j | \phi_{jn}) = 0. \quad (4.2)$$

由此得到久期方程

$$\sum_i C_i (\phi_{in}^+ | E - H_i - H'_i | \phi_{in}) = 0. \quad (4.3)$$

为了求解 E , 我们采用紧束缚近似, 设

$$(\phi_{in}^+ | \phi_{jn}) = \delta_{in}. \quad (4.4)$$

ϕ_{in} 为 H_i 的本征函数, 则

$$(\phi_{in}^+ | H'_j | \phi_{jn}) = (E_{nlat} + \epsilon_0 - \epsilon_1) \delta_{in}, \quad (4.5)$$

令

$$(\phi_{in}^+ | H'_j | \phi_{jn}) = W_n(\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j), \quad (4.6)$$

则 (4.3) 式变为

$$\sum_i C_i [(E + \epsilon_1 - \epsilon_0 - E_{nlat}) \delta_{in} - W_n(\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j)] = 0, \quad (4.7)$$

其解为

$$E = \epsilon_0 - \epsilon_1 + E_{nlat} + \sum_i W_n(\mathbf{a}_i) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i}, \quad (4.8)$$

$$C_i = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) \quad \mathbf{k}(k_1, k_2, k_3), \quad -\frac{\pi}{a} \leq k_1, k_2, k_3 \leq \frac{\pi}{a}, \quad (4.9)$$

$$\Psi = \Psi_{kn} = \sum_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i) \phi_{in}. \quad (4.10)$$

激子晶格系的能量

$$E = E_{kn} = E_{nlat} + E_{kn}, \quad (4.11)$$

$$\epsilon_{kn} = \epsilon_0 - \epsilon_1 + \sum_i W_n(\mathbf{a}_i) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i). \quad (4.12)$$

现在计算 W_n ,

$$W_n(\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j) = (\chi_{in}^+ | W_{ij} | \chi_{jn}), \quad (4.13)$$

其中

$$W_{ij} = \int \phi_i^+(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) H'_j \phi_j(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 = W^0(\mathbf{a}_i - \mathbf{a}_j). \quad (4.14)$$

(3.5) 式的定态波函数 ϕ_i 是在离子相对平衡位置有一位移 $\mathbf{x}_i$ 时所解得的定域波函数, 因为 $\mathbf{x}_i$ 很小, 实际计算 W_{ij} 时, 可以将 $\mathbf{x}_i$ 略去, 从而将计算化简些, 将 (4.13), (4.14) 式代入 (4.12) 式, 得到

$$\epsilon_{kn} = (\Theta_n^{-1} | \epsilon_{op}(\mathbf{k}) | \Theta_n), \quad (4.15)$$

$$\epsilon_{op}(\mathbf{k}) = \epsilon_0 - \epsilon_1 + \sum_i W^0(\mathbf{a}_i) U_0^+ U_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i). \quad (4.16)$$

激子的能量等于上式对声子态 Θ_n 的平均, 在温度 T 时, 它等于

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{\text{Tr} [\epsilon_{\text{op}}(\mathbf{k}) \exp(-\beta H_{\text{lat}})]}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{\text{lat}})} = \epsilon_0 - \epsilon_1 + \sum_i W(\mathbf{a}_i) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i), \quad (4.17)$$

其中

$$W(\mathbf{a}_i) = W^0(\mathbf{a}_i) F(\mathbf{a}_i), \quad (4.18)$$

$$F(\mathbf{a}_i) = \frac{\text{Tr} [U_0^+ \exp(-\beta H_{\text{lat}}) U_i]}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{\text{lat}})}. \quad (4.19)$$

因

$$W^+(\mathbf{a}_i) = W(\mathbf{a}_i) = W(-\mathbf{a}_i),$$

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0 - \epsilon_1 + W(0) + 2 \sum_i' W(\mathbf{a}_i) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i). \quad (4.20)$$

上式中求和号内限于对 $\mathbf{a}_i \neq 0$ 的 $\mathbf{a}_i$ 分量均为正的格点求和, 考虑到紧束缚近似, 对上式中的求和号只取近邻格点, 则上式变为

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon_0 - \epsilon_1 + W(0) + 2 \sum_{l=1}^3 W_l \cos(k_l a), \quad (4.21)$$

其中

$$W_l = W_l^0 F_l, \quad F_l = F(a\mathbf{u}_l), \quad W_l^0 = W^0(a\mathbf{u}_l). \quad (4.22)$$

在波矢 k 小的时候, 得到激子的能量为

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon(0) - \sum W_l a^2 k_l^2 + o(k^4) \cong \epsilon(0) + \sum \frac{\hbar^2 k^2}{2M_l}, \quad (4.23)$$

$$\epsilon(0) = \epsilon_0 - \epsilon_1 + W(0) + 2 \sum_{l=1}^3 W_l, \quad (4.24)$$

其中 M_l 为激子的有效质量,

$$M_l = - \frac{\hbar^2}{2W_l a^2}. \quad (4.25)$$

五、激子的有效质量

激子的有效质量, 按 (4.25), (4.18), (4.19) 式等于

$$M_l = \frac{M_l^0}{F_l}, \quad (5.1)$$

$$M_l^0 = - \frac{\hbar^2}{2W_l^0 a^2}, \quad (5.2)$$

$$F_l = \frac{\text{Tr} [U_0^+ \exp(-\beta H_{\text{lat}}) U_l]}{\text{Tr} \exp(-\beta H_{\text{lat}})}. \quad (5.3)$$

现在计算 F_l , 将 (3.12), (3.13), (2.11) 式代入 (5.3) 式, 得

$$F_l = \prod_j \prod_w \mathcal{F}_{wjl}, \quad (5.4)$$

$$\mathcal{F}_{wil} = \frac{\text{Tr}[\exp(b_{wi}f_{w0j}^* - b_{wi}^+f_{w0j})\exp(-\hbar\nu_{w0j}b_{wi}^+b_{w0j})\exp(b_{wi}^+f_{w0j} - b_{wi}f_{w0j}^*)]}{\text{Tr}\exp(-\beta H_{\text{lat}})} \quad (5.5)$$

经过和文献 [2] 中附录类似的计算, 就可以得到

$$F_i = \left[1 - (1 - \mu) \frac{\epsilon_1}{\hbar\nu} - 2(1 - \mu) \frac{\epsilon_1}{\hbar\nu} \bar{n} \right]^{-1}, \quad (5.6)$$

$$W_i = W_i^0 \left[1 - (1 - \mu) \frac{\epsilon_1}{\hbar\nu} - 2(1 - \mu) \frac{\epsilon_1}{\hbar\nu} \bar{n} \right], \quad (5.7)$$

有效质量

$$M_i = M_i^0 \left[1 - (1 - \mu) \frac{\epsilon_1}{\hbar\nu} - 2(1 - \mu) \frac{\epsilon_1}{\hbar\nu} \bar{n} \right]^{-1}, \quad (5.8)$$

其中

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\nu/kT} - 1}. \quad (5.9)$$

$$\mu = \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^{\sqrt{3}\pi} \frac{\sin x}{x} dx. \quad (5.10)$$

从 (5.8), (5.9) 式可以看出, 随着温度上升, 平均声子数增多, 使激子的有效质量随温度的升高而变大.

Yarkony^[1] 就一维晶格近邻耦合的情形所作的计算, 导出了在激子周围的有效声子数随温度上升而增多的关系.

参 考 文 献

- [1] D. Yarkony, R. Silbey, *J. Chem. Phys.*, 65 (1976), 1042.
- [2] 顾世洵, 物理学报, 28(1979), 751.
- [3] G. L. Sewell, *Phil. Mag.*, 3 (1958), 1361.
- [4] S. G. Elkomoss, A. S. Amer., *Phys. Rev. B*, 11 (1975), 2222.

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE FRANKEL EXCITON EFFECTIVE MASS

KU SHIH-WEI

(Department of Physics, Neimenggu University)

ABSTRACT

The properties of a Frankel exciton in a polar crystal is discussed by means of a model which takes account of the atomicity of the lattice. The lattice vibration and the interaction of the exciton with the lattice displacement is discussed by second quantization method. The temperature dependence of the effective mass of Frankel exciton is derived.