

碱卤晶体中的电荷转移型激子

郑 杭 方俊鑫

(上海交通大学应用物理系)

1985 年 7 月 27 日收到

提 要

本文讨论碱卤晶体中的低激发电子态——电荷转移型激子 (charge transfer exciton 简称为 CTE). 采用简并态微扰论的标准方法, 研究 CTE 的能谱, 推出 CTE 系统的有效哈密顿量. 数值计算得到的 CTE 能级位置与实验测定的光吸收峰位置符合得较好. 本文还得出了 CTE 的能带宽度和有效平移质量等物理量.

一、引 言

几十年来, 人们对碱卤晶体中的激子已经有了相当多的研究. 实验方面, 光吸收和反射谱相当好地测定了对应于激子的峰位置和谱线形^[1,2]; 理论方面, 既有采用 Frenkel 激子模型的, 也有采用 Wannier 激子模型的^[3,4]. 但是, 已有不少人指出^[2-5], 至少对碱卤晶体中电子低激发态, Frenkel 或 Wannier 激子模型都不是好的近似. 原因是: 1) 对碱卤晶体, 导带电子主要对应于正离子上的 s 态, 价带空穴主要对应于负离子上的 p 态^[6,7], 这样的电子空穴对态不能用 Frenkel 激子模型描述; 2) 如用 Wannier 激子模型, 则第一 Bohr 半径的估值约 $5\text{\AA}$ ^[4], 与晶格常数同数量级 (文献 [4] 指出 KI 的 $1s$ 激子半径仅 $2.6\text{\AA}$, 而其正负离子间距为 $3.533\text{\AA}$), 这表明必须考虑晶格结构.

采用电荷转移型激子模型描述碱卤晶体中电子低激发态已有相当长的历史^[2,3,5,8]. 其基本物理图象为 (NaCl 结构): 在外扰动下, Cl^- 上一个 $3p$ 电子跃迁到最近邻 Na^+ 上; Cl^- 的六个最近邻 Na^+ 是等价的. 由于 Na^+ 上 $3s$ 电子和 Cl^- 上 $3p$ 空穴间的相互作用, 零级近似下认为激发电子空穴对只能处于上述最近邻相对位置, 此即 CTE. 已有作者讨论了 CTE 能级与光吸收峰位置的关系, 但按他们的估计这两者间相差达 3eV 左右^[8]. 可能是因为这种差距, 近年来对碱卤晶体中 CTE 的定量研究似乎不多, 仅见一些定性的描述性讨论^[2,3,9].

本文认为, 上述差距是因为没有考虑到 CTE 模型的状态的高度简并性. 我们指出, 考虑电子和空穴的能带运动可以消除这种简并. 本文采用简并态微扰论的标准方法, 计算 CTE 的能谱, 推出 CTE 系统的有效哈密顿量; 在此基础上作数值计算并与实验结果进行比较.

二、哈密顿量和 CTE 模型

卤离子排成面心立方点阵, 格矢 $\mathbf{R}_i$; 每个卤离子有六个最近邻碱离子, 间距 a . 以

$\mathbf{i}_x, \mathbf{i}_y, \mathbf{i}_z$ 记坐标单位矢量, 以 a 作长度单位. 本文采用文献[6]给出的 NaCl 型晶体紧束缚能带结构, 以 $V_s = V_{ss}$, $V_p = V_{pp\sigma}$ ^[6] 表示最近邻跳跃积分, 记导带电子和价带空穴算符分别为 a^+ 和 d_x^+, d_y^+, d_z^+ . 能带哈密顿量

$$\begin{aligned} H_b = & \sum_{i\sigma} \varepsilon_i a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma} - \sum_{i\sigma} \varepsilon_p (d_{xi\sigma}^+ d_{xi\sigma} + d_{yi\sigma}^+ d_{yi\sigma} + d_{zi\sigma}^+ d_{zi\sigma}) \\ & - V_s \sum_{s(i,j)} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} - \frac{1}{2} V_p \left(\sum_{x(i,j)} d_{xi\sigma}^+ d_{xj\sigma} + \sum_{y(i,j)} d_{yi\sigma}^+ d_{yj\sigma} + \sum_{z(i,j)} d_{zi\sigma}^+ d_{zj\sigma} \right) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{xy(i,j)} (\pm V_p) (d_{xi\sigma}^+ d_{yj\sigma} + d_{yi\sigma}^+ d_{xj\sigma}) - \frac{1}{2} \sum_{yz(i,j)} (\pm V_p) (d_{yi\sigma}^+ d_{zj\sigma} + d_{zi\sigma}^+ d_{yj\sigma}) \\ & - \frac{1}{2} \sum_{zx(i,j)} (\pm V_p) (d_{zi\sigma}^+ d_{xj\sigma} + d_{xi\sigma}^+ d_{zj\sigma}), \end{aligned} \quad (1)$$

$\sum_{s(i,j)}$ 指最近邻碱离子对求和, $\sum_{x(i,j)}$ 指 xy 和 xz 平面中最近邻卤离子对求和 ($\sum_{y(i,j)}, \sum_{z(i,j)}$ 类似), $\sum_{xy(i,j)}$ 指 xy 平面中最近邻卤离子对求和 ($\sum_{yz(i,j)}, \sum_{zx(i,j)}$ 类似). (1) 式右端最后三项的 $\pm V_p$ 表示当 $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ 的坐标分量同号时为 $+V_p$, 异号时为 $-V_p$. 文献[6]中并未以二次量子化形式给出 H_b , 此处写成(1)式是因为由(1)式可以得到文献[6]中的哈密顿矩阵和能带结构.

电子和空穴的库仑作用哈密顿量可写作^[10]

$$\begin{aligned} H_c = & -u_\sigma \left\{ \sum_{\mathbf{n}, \pm} \sum_{\sigma\sigma'} a_{(\mathbf{n} \pm \mathbf{i}_x)\sigma}^+ a_{(\mathbf{n} \pm \mathbf{i}_x)\sigma'} d_{x\mathbf{n}\sigma'}^+ d_{x\mathbf{n}\sigma} + (x \text{ 换作 } y, z \text{ 的另两项}) \right\} \\ & - u_\pi \left\{ \sum_{\mathbf{n}, \pm} \sum_{\sigma\sigma'} a_{(\mathbf{n} \pm \mathbf{i}_y)\sigma}^+ a_{(\mathbf{n} \pm \mathbf{i}_y)\sigma'} d_{x\mathbf{n}\sigma'}^+ d_{x\mathbf{n}\sigma} + \sum_{\mathbf{n}, \pm} \sum_{\sigma\sigma'} a_{(\mathbf{n} \pm \mathbf{i}_z)\sigma}^+ a_{(\mathbf{n} \pm \mathbf{i}_z)\sigma'} d_{x\mathbf{n}\sigma'}^+ d_{x\mathbf{n}\sigma} \right. \\ & \left. + (x, y, z \text{ 轮换得出的另四项}) \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

$\sum_{\pm}$ 表示对 $+$ 和 $-$ 两项求和. H_c 中只计入电子和空穴位于最近邻相对位置时的作用, 这是因为各电子系统背景的屏蔽效应较强^[11], 电子空穴只有相距很近时才有显著的作用.

$$\begin{aligned} u_\sigma = & \iint d\mathbf{x} d\mathbf{x}' |W_x(\mathbf{x})|^2 \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{x} - \mathbf{x}')} \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} |W_x(\mathbf{x}' - \mathbf{i}_x)|^2, \\ u_\pi = & \iint d\mathbf{x} d\mathbf{x}' |W_x(\mathbf{x})|^2 \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{x} - \mathbf{x}')} \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} |W_x(\mathbf{x}' - \mathbf{i}_y)|^2, \end{aligned} \quad (3)$$

$W(\mathbf{x})$ 为 Wannier 函数, $\varepsilon(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ 为屏蔽函数, 代表各电子系统背景的影响. 本文略去电子和空穴间交换相互作用的贡献, 因为由文献[12]对面心立方氙晶体的计算可估计交换作用强度约为 0.1eV, 与(3)式库仑作用强度 $u \sim 3\text{eV}$ 相比是一个小量.

$$H = H_b + H_c + H_{s0}, \quad (4)$$

这是总哈密顿量, H_{s0} 为负离子上 p 态空穴的自旋轨道作用.

关于 CTE 按立方群 O_h 的不可约表示作对称性分类的工作已由文献[5]给出, 本文认为, 把文献[5]中形式改用二次量子化形式表述将使问题易于处理. 引入线性算符变

换:

$$\begin{aligned} a_{s\mathbf{n}\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(\sum_{\pm} a_{(\mathbf{n}\pm\mathbf{i}_x)\sigma} + \sum_{\pm} a_{(\mathbf{n}\pm\mathbf{i}_y)\sigma} + \sum_{\pm} a_{(\mathbf{n}\pm\mathbf{i}_z)\sigma} \right), \\ a_{u\mathbf{n}\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sum_{\pm} a_{(\mathbf{n}\pm\mathbf{i}_z)\sigma} - \frac{1}{2} \left(\sum_{\pm} a_{(\mathbf{n}\pm\mathbf{i}_x)\sigma} + \sum_{\pm} a_{(\mathbf{n}\pm\mathbf{i}_y)\sigma} \right) \right), \\ a_{v\mathbf{n}\sigma} &= \frac{1}{2} \left(\sum_{\pm} a_{(\mathbf{n}\pm\mathbf{i}_x)\sigma} - \sum_{\pm} a_{(\mathbf{n}\pm\mathbf{i}_y)\sigma} \right), \\ a_{p\mathbf{n}\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{(\mathbf{n}+\mathbf{i}_x)\sigma} - a_{(\mathbf{n}-\mathbf{i}_x)\sigma}) \quad \text{把 } \mathbf{i}_x \text{ 换作 } \mathbf{i}_y, \mathbf{i}_z \text{ 得 } a_{q\mathbf{n}\sigma}, a_{r\mathbf{n}\sigma}. \end{aligned} \quad (5)$$

按文献[5], 只有以下五种属于 O_h 群的 Γ_4^- 表示的激发对态才可以是电偶极活性的:

$$\begin{aligned} \Psi_y^1(0) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{\mathbf{n}}^+ d_{y\mathbf{n}\downarrow}^+ - a_{\mathbf{n}}^+ d_{y\mathbf{n}\uparrow}^+) |g\rangle, \\ \Psi_y^2(0) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{2} (a_{\mathbf{n}}^+ d_{x\mathbf{n}\downarrow}^+ + a_{\mathbf{n}}^+ d_{x\mathbf{n}\uparrow}^+ + a_{\mathbf{n}}^+ d_{z\mathbf{n}\downarrow}^+ - a_{\mathbf{n}}^+ d_{z\mathbf{n}\uparrow}^+) |g\rangle, \\ \Psi_y^3(0) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{\sqrt{2}} (-a_{\mathbf{n}}^+ d_{y\mathbf{n}\downarrow}^+ + a_{\mathbf{n}}^+ d_{y\mathbf{n}\uparrow}^+) |g\rangle; \\ \Psi_y^4(0) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{2} (-a_{\mathbf{n}}^+ d_{x\mathbf{n}\downarrow}^+ - a_{\mathbf{n}}^+ d_{x\mathbf{n}\uparrow}^+ + a_{\mathbf{n}}^+ d_{z\mathbf{n}\downarrow}^+ - a_{\mathbf{n}}^+ d_{z\mathbf{n}\uparrow}^+) |g\rangle, \\ \Psi_y^5(0) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{2} (-a_{\mathbf{n}}^+ d_{x\mathbf{n}\downarrow}^+ - a_{\mathbf{n}}^+ d_{x\mathbf{n}\uparrow}^+ - a_{\mathbf{n}}^+ d_{z\mathbf{n}\downarrow}^+ + a_{\mathbf{n}}^+ d_{z\mathbf{n}\uparrow}^+) |g\rangle, \\ a_{\alpha_1} &= \frac{1}{2} (a_u \mp \sqrt{3} a_v), \quad a_{\alpha_3} = \frac{1}{2} (\sqrt{3} a_u \pm a_v). \end{aligned} \quad (7)$$

$|g\rangle$ 表示价带充满而导带全空的基态。要得到 $\Psi_y^i(\mathbf{k})$ 只须在 (6) 式的求和号下加入因子 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}$ 。 $\Psi_x^i(0)$ 和 $\Psi_z^i(0)$ 可以类似写出。

三、零级哈密顿量的本征态, CTE

电子和空穴的运动由哈密顿量 H 决定。如果电子和空穴间的库仑吸引引起主要作用的话, 则电子和空穴可以作为两体束缚态在晶格中运动。对碱卤晶体, 大致估计 $u_\sigma, u_\pi \sim 3\text{eV}$, 与电子或空穴的动能项 $V_s, \frac{1}{2} V_p$ 相比是一个大量。我们按量子力学的微扰论观点^[13], 把 H 分作两部分: $H = H_0 + H'$,

$$H_0 = H_c + H_{s0} + H_a, \quad H' = H_b - H_a, \quad (8)$$

H_a 为 H_b 中对角项。以如下的线性组合作 H_0 的本征态^[13]:

$$\Phi_y^\mu(0) = \sum_{\nu=1}^5 f_{\nu}^\mu \Psi_y^\nu(0), \quad \mu = 1, \dots, 5. \quad (9)$$

需要解本征值问题

$$\sum_{\nu} f_{\nu}^{\rho} H_{\nu}^{\rho} = E_{\mu}^{\rho} f_{\mu}^{\rho} \quad \rho = 1, \dots, 5. \quad (10)$$

由 $H_{s0} = \frac{\Delta_{s0}}{3} \sigma \cdot L^{[5]}$, σ 为 Pauli 矩阵, 并用(2)式 H_c 容易求得(10)式中哈密顿量的矩阵元为

$$\begin{bmatrix} \varepsilon - \left(\frac{u_{\sigma}}{3} + \frac{2}{3} u_{\pi} \right) & -\frac{\sqrt{2}}{3} i \Delta_{s0} & -\frac{\sqrt{2}}{3} \delta u & & \\ \frac{\sqrt{2}}{3} i \Delta_{s0} & \varepsilon - \left(\frac{u_{\sigma}}{3} + \frac{2}{3} u_{\pi} \right) + \frac{\Delta_{s0}}{3} & 0 & & \\ -\frac{2}{\sqrt{3}} \delta u & 0 & \varepsilon - \left(\frac{2}{3} u_{\sigma} + \frac{u_{\pi}}{3} \right) & & \\ 0 & -\frac{\sqrt{2}}{3} \delta u & -\frac{\sqrt{2}}{6} i \Delta_{s0} & & \\ 0 & 0 & \frac{i}{\sqrt{6}} \Delta_{s0} & & \\ & 0 & 0 & & \\ & -\frac{\sqrt{2}}{3} \delta u & 0 & & \\ & \frac{\sqrt{2}}{6} i \Delta_{s0} & -\frac{i}{\sqrt{6}} \Delta_{s0} & & \\ & \varepsilon - \left(\frac{2}{3} u_{\sigma} + \frac{u_{\pi}}{3} \right) - \frac{\Delta_{s0}}{6} & -\frac{\sqrt{3}}{6} \Delta_{s0} & & \\ & -\frac{\sqrt{3}}{6} \Delta_{s0} & \varepsilon - u_{\pi} + \frac{\Delta_{s0}}{6} & & \end{bmatrix}, \quad (11)$$

$\delta u = u_{\sigma} - u_{\pi}$, $\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_p$. 解出(10)式得本征值

$$\begin{aligned} E_1^0 = E_3^0 &= \varepsilon - \frac{1}{2} (u_{\sigma} + u_{\pi}) + \frac{\Delta_{s0}}{6} - \frac{1}{2} \left[\Delta_{s0}^2 + \frac{2}{3} \delta u \cdot \Delta_{s0} + (\delta u)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \\ E_2^0 = E_4^0 &= \varepsilon - \frac{1}{2} (u_{\sigma} + u_{\pi}) + \frac{\Delta_{s0}}{6} + \frac{1}{2} \left[\Delta_{s0}^2 + \frac{2}{3} \delta u \cdot \Delta_{s0} + (\delta u)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \\ E_5^0 &= \varepsilon - u_{\pi} - \frac{\Delta_{s0}}{3}. \end{aligned} \quad (12)$$

同时也解得本征函数 f_{ν}^{ρ} . 这样, 就得到了 H_0 的本征态——CTE 态(9)式及相应的零级能量本征值(12)式.

四、一级和二级微扰, CTE 能带

本节按照文献[13]给出的简并态微扰论方法讨论 H' 的贡献. 注意到 H' 中与 V_s 有关的

项可以写作以下形式:

$$H'_{V_s} = -V_s \sum_n \left\{ 4 \sum_{\sigma} a_{i,n\sigma}^+ a_{n\sigma} - 2 \sum_{\sigma} a_{u,n\sigma}^+ a_{u,n\sigma} - 2 \sum_{\sigma} a_{v,n\sigma}^+ a_{v,n\sigma} \right. \\ \left. + (\text{与 } n \text{ 的非最近邻位置有关的项}) \right\}, \quad (13)$$

由此容易求得

$$\langle \Phi_i^{\mu}(0) | H'_{V_s} | \Phi_i^{\mu}(0) \rangle = -4V_s(|f_1^{\mu}|^2 + |f_2^{\mu}|^2) + 2V_s(|f_3^{\mu}|^2 + |f_4^{\mu}|^2 + |f_5^{\mu}|^2). \quad (14)$$

这样(12)式中 E_1^0 与 E_3^0 , E_2^0 与 E_4^0 之间的简并已消除. 为了数学形式比较简单, 以下的数值估算中将取 $u_{\sigma} = u_{\pi} = u$, 由此求出(14)式的简并分裂为 $E_1^0 \rightarrow E_1^0 - 4V_s$,

$$E_2^0 \rightarrow E_2^0 - 4V_s, \quad E_3^0 \rightarrow E_3^0 + 2V_s,$$

$$E_4^0 \rightarrow E_4^0 + 2V_s, \quad E_5^0 \rightarrow E_5^0 + 2V_s.$$

$\mu = 1, 2$ 态的分裂达 $4V_s$; 对一般碱卤晶体, $4V_s$ 约为 1eV 左右. 因此, 按简并微扰论的方法^[13], 以下的微扰论处理中只考虑 $\mu = 1, 2$ 两个能量最低的 CTE 支. 记 H'_{V_p} 为 H' 中与 V_p 有关的项, 由(6)和(9)式容易求出 H'_{V_p} 的一级微扰矩阵元为

$$\langle \Phi_i^{\mu}(0) | H'_{V_p} | \Phi_i^{\mu}(0) \rangle = -\frac{4}{3}V_p \quad \mu = 1, 2. \quad (15)$$

联合(14)和(15)式, H' 的一级微扰贡献为

$$E_{\mu}^{(1)} = -4V_s - \frac{4}{3}V_p \quad \mu = 1, 2. \quad (16)$$

考虑 H' 的二级微扰. 注意到系统的平移对称性; 并且 $\mu = 1$ 和 $\mu = 2$ 的 CTE 态是正交的, 而 $\Psi_i^1(\mathbf{k})$ 和 $\Psi_i^2(\mathbf{k})$ 分别为自旋单态和三重态, H' 的作用不可能改变自旋状态. 因此, 二级微扰能可以用以下式子给出:

$$E_{\mu}^{(2)} = \sum_M \langle F_i^{\mu}(\mathbf{k}) | H' | M \rangle \langle M | H' | F_i^{\mu}(\mathbf{k}) \rangle / (E_{\mu}^0 - E_M), \quad (17)$$

$$F_i^{\mu}(\mathbf{k}) = \sum_{j=x,y,z} g_{ij}^{\mu} \Phi_j^{\mu}(\mathbf{k}) \quad \mu = 1, 2. \quad (18)$$

$|M\rangle$ 表示可能的中间态, E_M 为中间态能量. 引入线性组合(18)式是因为当 $\mathbf{k} \approx 0$ 时, 波矢 $\mathbf{k}$ 群是 O_h 群的子群, 在 Γ 点的能量简并可以分裂, 这与求紧束缚能带的情形相似. 由文献[13], 中间态 $|M\rangle$ 应该同我们开始作微扰处理的简并态集合正交, 因而中间态只可能是电子和空穴不处于最近邻相对位置上的态, 所以 $E_{\mu}^0 - E_M = -u$. 由于 $u \sim 3\text{eV}$, 与 V_s 和 $1/2V_p$ ($\sim 0.3\text{eV}$) 相比是一个较大的量, 满足判据 $|H'_{mn}/(E_n^0 - E_m^0)| \ll 1$, 故可以认为微扰级数是收敛的. 此处只做到二级.

只有三类中间过程对(17)式中的矩阵元有非零贡献: 1) 将 CTE 的电子相对于空穴作单位格矢的平移, 然后移回到与空穴的近邻位置, 贡献为 $-16V_s^2/u$; 2) 将 CTE 的空穴相对于电子作单位格矢的平移, 然后移回原处; 3) 将 CTE 的空穴相对于电子作单位格矢的平移, 然后将电子作相应格矢的平移, 或这两步次序的对换. 第三类过程从物理角度上看相当于 CTE 在晶格中的平移, 它使 CTE 的能谱出现新的特征. 在求上述第二类和第三类中间过程的贡献时, 由于中间态的计数十分繁复, 我们采用一种近似的观点来处理. 我们所关心的 $\mu = 1, 2$ CTE 态只同算符 $a_{i,n\sigma}^+$ 有关, 关于 $a_{i,n\sigma}^+$ 的线性

算符变换(5)式对相同的 R_n 是正交的,但对不同的 R_n 并不正交.但是,由于简并分裂相当大,我们将近似认为 $a_{i n \sigma}^+$ 是独立的算符,作这样的近似后,上述中间态计数变得十分方便,第二类中间过程的贡献为 $-4V_p^2/u$,第三类中间过程的贡献可以表达成以下的矩阵元:

$$H_{xx}^{(2)\mu} = -2 \frac{V_p V_s}{u} [\cos(k_x + k_y)a + \cos(k_x - k_y)a + \cos(k_x + k_z)a + \cos(k_x - k_z)a] \\ - 4 \frac{V_p V_s}{u} [\cos(k_y + k_z)a + \cos(k_y - k_z)a] |f_2^\mu|^2, \quad (19)$$

$$H_{xy}^{(2)\mu} = -2 \frac{V_p V_s}{u} [\cos(k_x + k_y)a - \cos(k_x - k_y)a] \left(|f_1^\mu|^2 - \frac{1}{2} |f_2^\mu|^2 \right), \quad (20)$$

类似可写出 $H_{yy}^{(2)\mu}, H_{zz}^{(2)\mu}, H_{yz}^{(2)\mu}, H_{zx}^{(2)\mu}$.

以上求出了到二级为止的全部哈密顿量的矩阵元 ($\mu = 1, 2$). 对此哈密顿量的矩阵作对角化处理可得到 CTE 能谱及(18)式中的系数 g_{ii}^μ . 图1中绘出 Brillouin 区几个对称方向上的 $\mu = 1$ CTE 能带,以 $V_p V_s/u$ 为能量单位,以 Γ 点能量为能量的零点.

应用上更方便的是针对哈密顿量的矩阵的具体构造而引入 CTE 系统的有效哈密顿量. 引入 CTE 算符 $B_{i\mathbf{k}}^\mu$, 定义为

$$\Phi_i^\mu(\mathbf{k}) = B_{i\mathbf{k}}^{\mu+} |g\rangle \quad i = x, y, z. \quad (21)$$

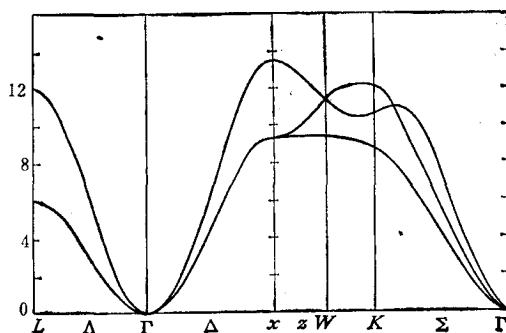


图1 Brillouin 对称方向上 CTE($\mu = 1$) 的能谱

用 Haken^[10] 的办法易证激发浓度低时 B 和 B^+ 满足 Bose 对易关系. 由 (12), (16), (17), (19), (20) 诸式可得有效哈密顿量为

$$H_{\text{CTE}} = \sum_{\mu=1,2} \left\{ \sum_{\mathbf{n},i} E_{0\mu} B_{i\mathbf{n}}^{\mu+} B_{i\mathbf{n}}^\mu - W_1^\mu \left[\sum_{x(m,n)} B_{x\mathbf{m}}^{\mu+} B_{x\mathbf{n}}^\mu + \sum_{y(m,n)} B_{y\mathbf{m}}^{\mu+} B_{y\mathbf{n}}^\mu \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{z(m,n)} B_{z\mathbf{m}}^{\mu+} B_{z\mathbf{n}}^\mu \right] - W_2^\mu \left[\sum_{yz(m,n)} B_{x\mathbf{m}}^{\mu+} B_{x\mathbf{n}}^\mu + \sum_{zx(m,n)} B_{y\mathbf{m}}^{\mu+} B_{y\mathbf{n}}^\mu + \sum_{xy(m,n)} B_{z\mathbf{m}}^{\mu+} B_{z\mathbf{n}}^\mu \right] \right. \\ \left. - \sum_{xy(m,n)} (\pm W_3^\mu) (B_{x\mathbf{m}}^{\mu+} B_{y\mathbf{n}}^\mu + B_{y\mathbf{m}}^{\mu+} B_{x\mathbf{n}}^\mu) - \sum_{yz(m,n)} (\pm W_3^\mu) (B_{y\mathbf{m}}^{\mu+} B_{z\mathbf{n}}^\mu + B_{z\mathbf{m}}^{\mu+} B_{y\mathbf{n}}^\mu) \right. \\ \left. - \sum_{zx(m,n)} (\pm W_3^\mu) (B_{z\mathbf{m}}^{\mu+} B_{x\mathbf{n}}^\mu + B_{x\mathbf{m}}^{\mu+} B_{z\mathbf{n}}^\mu) \right\}, \quad (22)$$

$$E_{0\mu} = E_{\mu}^0 + E_{\mu}^{(1)} - \frac{16V_s^2}{u} - \frac{4V_p^2}{u}, \quad (23)$$

$$W_1^{\mu} = \frac{1}{2} (1 + |f_1^{\mu}|^2) \frac{V_p V_s}{u}, \quad W_2^{\mu} = |f_2^{\mu}|^2 \frac{V_p V_s}{u},$$

$$W_3^{\mu} = \left(|f_1^{\mu}|^2 - \frac{1}{2} |f_2^{\mu}|^2 \right) \frac{V_p V_s}{u}. \quad (24)$$

写出(22)式的根据是: 由(22)式得出的哈密顿量的矩阵与我们以上得到的完全相同。以上完成了建立 CTE 模型的工作。

五、计算结果与实验值比较

本节试图用前两节得到的 CTE 能谱来解释碱卤晶体光吸收谱中观察到的能带边以下的强吸收峰位置^[1,2,8]。由(22)式

$$E_1(0) = \varepsilon_s - \varepsilon_p - u - \frac{1}{3} \Delta_{s0} - 4V_s - \frac{4}{3} V_p - \frac{1}{u} (16V_s^2 + 4V_p^2 + 8V_p V_s), \quad (25)$$

$$E_2(0) = \varepsilon_s - \varepsilon_p - u + \frac{2}{3} \Delta_{s0} - 4V_s - \frac{4}{3} V_p - \frac{1}{u} (16V_s^2 + 4V_p^2 + 8V_p V_s). \quad (26)$$

$E_1(0)$ 和 $E_2(0)$ 的差 Δ_{s0} 等于自旋轨道分裂, 与氯化碱和溴化碱晶体中观察到的激子吸收峰的双重结构和裂距^[1,2,8]一致。为对 $E_1(0)$ 进行数值估算, 需先对(25)式中涉及的各个参量给出测量结果和估值。在表 1 中同时列出数值估算中采用的参数值, 计算结果, 及实验测量数据, 以便比较。

表 1 中第(1)列是最近邻正负离子间距^[14]。第(2)列是以自由电子质量 m_0 为单位的能带电子有效质量^[15], 其中加“*”者是用文献[16]的外推办法得到的(对这几种碱卤晶体, 未查到能带电子有效质量的数据)。第(3),(4),(5)列分别为实验测定的能隙 E_g ^[1,7], 价带宽度 E_v ^[1,7], 自旋轨道分裂 Δ_{s0} ^[1]。第(6)列是 V_p 的估值,

$$V_p = \frac{1}{8} (E_v - \Delta_{s0})^{[6]}, \quad (27)$$

实测价带宽度 E_v 中包含了 Δ_{s0} 的贡献^[16]。第(7)列是 V_s 的估值, 由第(2)列的导带电子有效质量按下式计算:

$$V_s = \frac{\hbar^2}{8m_c} \frac{1}{a^2} = \frac{\hbar^2}{8m_0} \frac{1}{a^2} \frac{m_0}{m_c}. \quad (28)$$

第(8)列是实验测定的最低激子吸收峰位置^[1]。第(9)列是高频介电常数 ε_{∞} ^[14,16]。第(10)列是(25)式中 $\varepsilon_s - \varepsilon_p$ 的估值, 由(1)式易得

$$\varepsilon_s - \varepsilon_p = E_g + 12V_s + 4V_p + \frac{1}{3} \Delta_{s0}. \quad (29)$$

第(11)和(12)列是分别按 Hilsch 和 Paul 的经验公式^[8]

$$E_c = E_A - E_I + \alpha_M \frac{e^2}{a} \quad (30)$$

和 Wolff 和 Herzfeld 的改进公式^[8]

表 1 碱卤晶体激子光吸收峰位置的实验测定值与本文理论模型估算值的比较

	(1) a (Å)	(2) $\frac{m_e}{m_0}$	(3) E_g (eV)	(4) F_v (eV)	(5) Δ_{sp} (eV)	(6) V_p (eV)	(7) V_s (eV)	(8) E_g (eV)	(9) E_∞	(10) $E_s - E_p$ (eV)	(11) (42)式 (eV)	(12) (43)式 (eV)	(13) (44)式 (eV)	(14) $E_1(0)$ (eV)	(15) n^* (eV)	(16) W (eV)	(17) $\frac{M_L}{m_0}$	(18) $\frac{M_L}{m_0}$
LiCl	2.570	0.453*	9.4	4.5	0.10	0.55	0.318	8.65	2.7	15.45	7.922	12.11	9.32	9.3	3.579	0.391	3.541	5.058
LiBr	2.751	0.318*	7.6	4.8	0.40	0.55	0.396	7.21	3.2	14.685	7.027	10.94	7.45	7.26	3.433	0.508	2.378	3.398
NaCl	2.820	0.471*	8.6	4.1	0.11	0.499	0.254	7.93	2.25	13.68	7.403	11.22	8.91	8.35	3.029	0.335	3.432	4.903
NaBr	2.989	0.361*	7.5	3.8	0.48	0.415	0.295	6.72	2.6	12.86	6.65	10.25	7.72	7.46	3.327	0.294	3.481	4.973
NaI	3.237	0.285*	5.86	3.3	1.12	0.273	0.319	5.62	3.08	11.15	5.705	9.03	6.43	5.88	2.449	0.284	3.073	4.39
KCl	3.147	0.489	8.4	2.7	0.13	0.321	0.197	7.76	2.1	12.09	7.417	10.84	9.24	7.95	2.442	0.207	4.46	6.372
KBr	3.298	0.404	7.4	2.6	0.44	0.27	0.217	6.76	2.39	11.23	6.8	10.06	8.34	7.2	2.487	0.188	4.472	6.388
KI	3.533	0.345	6.0	2.8	1.20	0.2	0.221	5.85	2.7	9.85	5.99	9.04	7.17	5.93	1.68	0.21	3.488	4.983
RbCl	3.291	0.507	8.2	2.3	0.14	0.27	0.173	7.52	2.2	11.4	7.317	10.59	9.23	7.74	2.283	0.164	5.148	7.354
RbBr	3.445	0.447*	7.4	2.9	0.50	0.3	0.180	6.62	2.36	10.93	6.725	9.85	8.25	7.13	2.495	0.173	4.454	6.362
RbI	3.671	0.405	6.1	3.1	1.08	0.253	0.175	5.74	2.6	9.57	5.976	8.91	7.23	5.94	1.836	0.193	3.516	5.022

$$E_c = E_A - E_I + (2\alpha_M - 1) \frac{e^2}{a} \quad (31)$$

算得的吸收峰位置。\$E_A\$ 为负离子亲和能, \$E_I\$ 为正离子电离能, \$\alpha_M\$ 为 Madelung 常数。由表 1 可见, 虽然(31)式在理论上比(30)式严格, 但结果与实验值差距较大。Knox^[8] 曾说, 作为一个经验事实, \$(2\alpha_M - 1)\$ 正巧有约等于 \$\alpha_M\$ 的有效值。本文认为, (31) 式的结果与实验值差距较大是因为未考虑能带结构和固体中多体环境的影响。首先简单地考察能带结构的影响。令(25)式中 \$\epsilon_s - \epsilon_p - u = E_A - E_I + (2\alpha_M - 1)e^2/a\$, 估计 \$u \simeq e^2/a\$, 由(25)式得

$$E_I(0) = E_A - E_I + (2\alpha_M - 1) \frac{e^2}{a} - \frac{\Delta_{s0}}{3} - 4V_s - \frac{4}{3} V_p - (16V_s^2 + 4V_p^2 + 8V_p V_s) \Big/ \frac{e^2}{a}. \quad (32)$$

(32)式数值结果列于表 1 的第(13)列中。由于考虑了能带结构, (32)式的结果比(31)式有了较大改进, 但与实测的 \$E_c\$ 仍有相当的差距。

电子和空穴处于固体多体系统环境之中, 考虑到这种环境的影响, 则 \$\epsilon_s - \epsilon_p\$ 应取表 1 第(10)列数值。但 \$u\$ 的数值估计是一个相当复杂的问题, 因为必须考虑多体环境的屏蔽效应, 当电子和空穴相距较近时这种屏蔽效应的具体规律很难写出^[12]。原则上 \$u\$ 应由(3)式计算, 但由于 \$\epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}') 的函数形式不清楚, 所以计算难以进行。我们以 \$e^2/\epsilon_\infty a\$ 为 \$u\$ 的估值计算(25)式, 结果见表 1 第(14)列。可以看到, 由于同时考虑了能带结构和多体系统背景的影响, \$E_I(0)\$ 与实测的 \$E_c\$ 已相当接近, 相对误差不超过 10%。

由于上述的具体计算 \$u\$ 值的困难性, 我们通过实测的 \$E_c\$ 值和本文的 CTE 模型来估计 \$u\$ 的可能值 \$u^*\$, 即令

$$E_c = \epsilon_s - \epsilon_p - u^* - 4V_s - \frac{4}{3} V_p - \frac{1}{3} \Delta_{s0} - \frac{1}{u^*} (16V_s^2 + 4V_p^2 + 8V_p V_s), \quad (33)$$

得到的 \$u^*\$ 值列于表 1 第(15)列。\$u^*\$ 值在 \$e^2/a\$ 和 \$e^2/\epsilon_\infty a\$ 之间, 我们认为它比较接近于碱卤晶体中实际的电子空穴相互作用常数。

表 1 第(16)列是 CTE 能带半宽 \$W\$ 的计算值, 由(22)式按下式计算:

$$W = 8V_p V_s / u^*. \quad (34)$$

\$\Gamma\$ 点近旁 CTE 的平移有效质量可由(19)和(20)式的矩阵元进行估算。对[100]方向, \$\Gamma\$ 点处的三重简并分裂成一重和二重简并, 相应的两个有效质量分别记作 \$M_l\$ 和 \$M_h\$:

$$M_l/m_0 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \cdot \frac{3}{10} \frac{u^*}{V_p V_s a^2}, \quad M_h/m_0 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \cdot \frac{3}{7} \frac{u^*}{V_p V_s a^2}. \quad (35)$$

计算值列于表 1 第(17)和(18)列中。文献[1]中曾估计 KI 激子平移有效质量为 \$3.24m_0\$, 与表 1 中 \$M_l = 3.49m_0\$ 是相符的。

六、结 语

与前人关于 CTE 模型的工作相比, 本文主要在两方面作了改进: 1) 本文计入能带结构对 CTE 能谱的影响; 2) 本文用参数 \$\epsilon_\infty\$ 等计入多体系统背景对 CTE 能谱的影响, 本

文的数值结果比较符合实验数据,说明本文的处理方法是比较符合实际物理图景的。

文献[8, 12]中都讨论过用积分方程方法来研究大能隙绝缘晶体中激子问题的办法。但由于积分方程方法固有的复杂性,尚未见到对碱卤晶体中激子问题作具体定量计算的工作。本文提出用微扰论方法研究碱卤晶体中激子问题,避免了积分方程方法的困难,得到的结果与实验数据符合得也较好;并且采用本文方法建立的 CTE 模型其物理图象比较清楚,可以较方便地得到 CTE 能带和有效哈密顿量。由此我们可进一步考虑 CTE 与声子系统的强相互作用问题,从而解释碱卤晶体中激子光吸收峰的宽度及其与温度的关系,解释碱卤晶体中激子的自陷问题(自陷激子与发光问题有密切关系)。

参 考 文 献

- [1] Ch. B. Lushchik, in *Excitons*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, (1982), 505.
- [2] R. Grasser, A. Scharmann, in *Collective Excitations in Solids*, Plenum Press, New York, (1983), 317.
- [3] M. D. Sturge, *vid.*, [1], 1.
- [4] T. van Khien, A. Nouailhat, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50**(1981), 121.
- [5] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, **101**(1956), 1702.
- [6] S. T. Pantelides, *Phys. Rev.*, **B11**(1975), 5082.
- [7] R. T. Poole *et al.*, *Phys. Rev.*, **B11**(1975), 5179.
- [8] R. S. Knox, *Theory of Excitons*, Academic Press, New York, (1963), Chap. 5.
- [9] E. I. Rashba, *vid.*, [1], 543.
- [10] H. Haken, *Quantum Field Theory of Solids*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, (1976), Sec. 22—24.
- [11] W. Hanke, *Adv. Phys.*, **27**(1978), 287.
- [12] W. Andreoni *et al.*, *Phys.*, **B11**(1975), 2352.
- [13] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, (1968), Sec. 31.
- [14] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed., John Wiley and Sons, Inc., (1976), Chap. 3 and 10.
- [15] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, Plenum Press, New York, (1981), Sec. 6. 1.
- [16] T. Higashinara *et al.*, *J. Phys. C*, **17**(1984), 4127.

THE CHARGE TRANSFER EXCITON IN ALKALI HALIDE CRYSTALS

ZHENG HANG FANG JUN-XIN

(Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University)

ABSTRACT

This article deals with the low-lying electronic states—the charge transfer excitons (CTE), of alkali halide crystals. By the standard perturbation method of degenerate states, the energy spectra of the CTE are studied and the effective Hamiltonian of the CTE system is derived. The energy levels of the CTE obtained by numerical calculations agree with the peak positions of light absorption spectra found in the literature, the relative errors are small. In this article, the bandwidth and the effective translational mass of the CTE are also obtained.