

碱卤晶体中激子-声子相互作用与 光吸收谱线宽

郑 杭 方 俊 鑫

(上海交通大学应用物理系)

1986 年 5 月 16 日收到

提 要

本文研究对碱卤晶体中电荷转移型激子 (charge transfer exciton, 简称为 CTE) 的性质有重要影响的激子-声子相互作用。讨论了一类可能起重要作用的相互作用机制: 离子的位移振动对 CTE 系统的哈密顿量的调制,从而导出了 CTE 与声子系统的相互作用哈密顿量。还讨论了相互作用导致的 CTE 的有限寿命及与之相联系的光吸收谱线宽,并在适当的近似下作自洽的数值计算,得到的线宽数据与实验测定值半定量相符。这说明本文导出的相互作用哈密顿量很可能是碱卤晶体中起重要作用的激子-声子相互作用。

一、引 言

文献 [1] 讨论碱卤晶体中的电荷转移型激子时基本上是把它当作一个两体问题,固体中复杂的多体系统背景的影响只是通过几个参数的选择来体现(如文献 [1] 中的能带结构参数,高频介电系数 ϵ_∞ , 电子空穴的有效相互作用参数 u^* 等)。本文将考虑 CTE 与多体系统背景的一类动力学相互作用: CTE 与声子系统的相互作用。理论和实验方面的工作都曾指出^[2-7], 声子对 CTE 的运动有不可忽略的影响,但涉及此问题的几篇文章^[3,5,7]只作了定性的说明,尚未见到这方面的定量的探讨。

按文献 [3, 7, 8] 中论述, 激子-声子相互作用的具体形式同激子中电子和空穴的相对运动状态有关。文献中讨论激子与声子相互作用的工作主要有两类,一类是以电子-声子和空穴-声子的相互作用的相加作为 Wannier 激子与声子的相互作用^[7,9], 另一类是从局域晶格振动对电子、空穴及激子的运动的影响入手来推导 Frenkel 激子与声子的相互作用^[7]。文献 [1] 中已指出, CTE 介于 Frenkel 和 Wannier 激子之间, 它同两者都既有相同也有相异之处,因而上述讨论激子与声子相互作用的两类办法都不能直接搬用,必须针对 CTE 的电子和空穴相对运动的特殊情况来考虑它与声子的相互作用^[7]。具体地说, CTE 的电子和空穴分别处于最近邻的正负离子上, 相互间的影响非常强烈, 故不能简单地以电子-声子和空穴-声子相互作用的相加来描述 CTE 与声子的相互作用; CTE 作为在实空间紧束缚的电中性体也不可能同极性声子有通常所见的长程 Fröhlich 相互作用。另外, CTE 的电子和空穴不像 Frenkel 激子那样是位于同一个分子上, 因而直接

用讨论 Frenkel 激子与声子相互作用的办法也有问题。由上述考虑,本文将先推导 CTE 与声子的相互作用哈密顿量,然后讨论这种相互作用导致的物理效应:CTE 的有限寿命及其与光谱线宽的关系。

文献[7]中曾指出,对碱卤晶体中的 CTE,晶格位移振动对电子空穴相互作用参数 $u - \frac{e^2}{a}$ 的调制很可能是起主要作用的激子-声子相互作用机制,原因是 u 具有原子能量的量级。本文按此方向来具体探讨 CTE 与声子系统的相互作用。

二、相互作用哈密顿量

本文采用文献[1]中的符号。由文献[1],CTE 系统的哈密顿量中相应于电子与空穴间库仑作用的部分 H_c (文献[1]中(2)式)对 CTE 的运动方式起主要作用,故本文只考虑 H_c 受声子运动的调制,这与文献[7]的想法一致。为了方便,将文献[1]中 H_c 重写如下:

$$H_c = -u(a) \sum_n \sum_{\sigma\sigma'} \{ (d_{x n \sigma'}^\dagger d_{x n \sigma'} + d_{y n \sigma'}^\dagger d_{y n \sigma'} + d_{z n \sigma'}^\dagger d_{z n \sigma'}) \cdot \sum_{\pm} (a_{(n \pm a i x) \sigma}^\dagger a_{(n \pm a i x) \sigma} + a_{(n \pm a i y) \sigma}^\dagger a_{(n \pm a i y) \sigma} + a_{(n \pm a i z) \sigma}^\dagger a_{(n \pm a i z) \sigma}) \}, \quad (1)$$

为明确起见,已把库仑作用参数 u 与正负离子距离 a 的关系写作 $u(a)$ 。(1)式是在刚性格子中写下的,参照文献[10]的方法在绝热近似下考虑正负离子相对于平衡位置的小振动,第 n 个元胞中正离子和负离子在 $\beta (\beta = x, y, z)$ 方向的位移分别记作 $\Delta_{n\beta}^+$, $\Delta_{n\beta}^-$ 。元胞则按标准方式取,每个元胞包含一个在 n 位置的负离子和一个在 $n + a(i_x + i_y + i_z)$ 位置的正离子。只计 Δ^+ 和 Δ^- 的一级项,可得出在小振动下 H_c 被调制为

$$H_c = - \sum_n \sum_{\sigma\sigma'} (d_{x n \sigma'}^\dagger d_{x n \sigma'} + d_{y n \sigma'}^\dagger d_{y n \sigma'} + d_{z n \sigma'}^\dagger d_{z n \sigma'}) \cdot \{ u(a - \Delta_{n x}^- + \Delta_{n - a(i y + i z)) x}^+) a_{(n + a i x) \sigma}^\dagger a_{(n + a i x) \sigma} + u(a + \Delta_{n x}^- - \Delta_{n - a(2 i x + i y + i z)) x}^+) a_{(n - a i x) \sigma}^\dagger a_{(n - a i x) \sigma} + u(a - \Delta_{n y}^- + \Delta_{n - a(i x + i z)) y}^+) a_{(n + a i y) \sigma}^\dagger a_{(n + a i y) \sigma} + u(a + \Delta_{n y}^- - \Delta_{n - a(i x + 2 i y + i z)) y}^+) a_{(n - a i y) \sigma}^\dagger a_{(n - a i y) \sigma} + u(a - \Delta_{n z}^- + \Delta_{n - a(i x + i y)) z}^+) a_{(n + a i z) \sigma}^\dagger a_{(n + a i z) \sigma} + u(a + \Delta_{n z}^- - \Delta_{n - a(i x + i y + 2 i z)) z}^+) a_{(n - a i z) \sigma}^\dagger a_{(n - a i z) \sigma} \}. \quad (2)$$

位移 $\Delta^\pm$ 可以用声子算符写出如下^[10]:

$$\Delta_{n\beta}^\pm = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k i} \left[\frac{\hbar}{2 M_\pm \omega_j(k)} \right]^{1/2} (e_\pm^i(k))_\beta (b_{i k} + b_{i - k}^\dagger) e^{i k \cdot n}, \quad (3)$$

其中 $M_\pm$ 分别为正负离子质量, $\omega_j(k)$ 是声子频率, $j = 1, 2, \dots, 6$, $e_\pm^i(k)$ 是相应的 i 支正交本征矢量。对声子系统作简谐近似,哈密顿量是通常的

$$H_{ph} = \sum_{k i} \hbar \omega_j(k) b_{i k}^\dagger b_{i k}. \quad (4)$$

用泰勒级数展开(2)式中各个 u 函数到 $\Delta^\pm$ 的一次项,并用(3)式把 $\Delta^\pm$ 展开,我们就得到 CTE 与声子系统的相互作用

$$\begin{aligned}
H_{\text{CTE-Ph}} = & \frac{u_0}{a} \sum_n \sum_{\sigma\sigma'} (d_{x n \sigma'}^+ d_{x n \sigma} + d_{y n \sigma'}^+ d_{y n \sigma} + d_{z n \sigma'}^+ d_{z n \sigma}) \\
& \cdot \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} \left\{ \left[\frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{k})} \right]^{1/2} (b_{i\mathbf{k}} + b_{i-\mathbf{k}}^+) \left[e^{-ia(k_x+k_y+k_z)} \cos k_x a \right. \right. \\
& \cdot \left. \frac{(\mathbf{e}_+^i(\mathbf{k}))_x}{\sqrt{M_+}} - \frac{(\mathbf{e}_-^i(\mathbf{k}))_x}{\sqrt{M_-}} \right] \sum_{\pm} (\pm) a_{(n \pm a i x)\sigma}^+ a_{(n \pm a i x)\sigma} \\
& + \left[\frac{\hbar}{2M_+ \omega_j(\mathbf{k})} \right]^{1/2} (\mathbf{e}_+^i(\mathbf{k}))_x (b_{i\mathbf{k}} + b_{i-\mathbf{k}}^+) e^{-ia(k_x+k_y+k_z)} i \sin k_x a \\
& \cdot \sum_{\pm} a_{(n \pm a i x)\sigma}^+ a_{(n \pm a i x)\sigma} + \left[\frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{k})} \right]^{1/2} (b_{i\mathbf{k}} + b_{i-\mathbf{k}}^+) \\
& \cdot \left[e^{-ia(k_x+k_y+k_z)} \cos k_y a \frac{(\mathbf{e}_+^i(\mathbf{k}))_y}{\sqrt{M_+}} - \frac{(\mathbf{e}_-^i(\mathbf{k}))_y}{\sqrt{M_-}} \right] \\
& \cdot \sum_{\pm} (\pm) a_{(n \pm a i y)\sigma}^+ a_{(n \pm a i y)\sigma} + \left[\frac{\hbar}{2M_+ \omega_j(\mathbf{k})} \right]^{1/2} (\mathbf{e}_+^i(\mathbf{k}))_y \\
& \cdot (b_{i\mathbf{k}} + b_{i-\mathbf{k}}^+) e^{-ia(k_x+k_y+k_z)} i \sin k_y a \sum_{\pm} a_{(n \pm a i y)\sigma}^+ a_{(n \pm a i y)\sigma} \\
& + \left[\frac{\hbar}{2\omega_j(\mathbf{k})} \right]^{1/2} (b_{i\mathbf{k}} + b_{i-\mathbf{k}}^+) \left[e^{-ia(k_x+k_y+k_z)} \cos k_z a \frac{(\mathbf{e}_+^i(\mathbf{k}))_z}{\sqrt{M_+}} \right. \\
& \left. - \frac{(\mathbf{e}_-^i(\mathbf{k}))_z}{\sqrt{M_-}} \right] \sum_{\pm} (\pm) a_{(n \pm a i z)\sigma}^+ a_{(n \pm a i z)\sigma} \\
& + \left[\frac{\hbar}{2M_+ \omega_j(\mathbf{k})} \right]^{1/2} (\mathbf{e}_+^i(\mathbf{k}))_z (b_{i\mathbf{k}} + b_{i-\mathbf{k}}^+) e^{-ia(k_x+k_y+k_z)} i \sin k_z a \\
& \cdot \sum_{\pm} a_{(n \pm a i z)\sigma}^+ a_{(n \pm a i z)\sigma} \Big\}. \tag{5}
\end{aligned}$$

写出(5)式时已记 $\frac{du(a)}{da} = -\frac{u_0}{a}$, u_0 具有能量量纲。

下一步是设法把(5)式的 $H_{\text{CTE-Ph}}$ 中电子和空穴算符换作文献[1]中引入的 CTE 算符(见文献[1]中(21)式)。由文献[1]中(5)式可得

$$\begin{aligned}
\sum_{\pm} a_{(n \pm a i x)\sigma}^+ a_{(n \pm a i x)\sigma} &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}} a_{i n \sigma}^+ - \frac{1}{\sqrt{6}} a_{u n \sigma}^+ + \frac{1}{\sqrt{2}} a_{v n \sigma}^+ \right) \\
&\quad \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}} a_{i n \sigma} - \frac{1}{\sqrt{6}} a_{u n \sigma} + \frac{1}{\sqrt{2}} a_{v n \sigma} \right) + a_{p n \sigma}^+ a_{p n \sigma}, \\
\sum_{\pm} a_{(n \pm a i y)\sigma}^+ a_{(n \pm a i y)\sigma} &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}} a_{i n \sigma}^+ - \frac{1}{\sqrt{6}} a_{u n \sigma}^+ - \frac{1}{\sqrt{2}} a_{v n \sigma}^+ \right) \\
&\quad \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{3}} a_{i n \sigma} - \frac{1}{\sqrt{6}} a_{u n \sigma} - \frac{1}{\sqrt{2}} a_{v n \sigma} \right) + a_{q n \sigma}^+ a_{q n \sigma}, \\
\sum_{\pm} a_{(n \pm a i z)\sigma}^+ a_{(n \pm a i z)\sigma} &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}} a_{i n \sigma}^+ + \sqrt{\frac{2}{3}} a_{n u \sigma}^+ \right) \\
&\quad \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{3}} a_{i n \sigma} + \sqrt{\frac{2}{3}} a_{n u \sigma} \right) + a_{r n \sigma}^+ a_{r n \sigma},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sum_{\pm} (\pm) a_{(n \pm ai x)\sigma}^{\dagger} a_{(m \pm ai x)\sigma} &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}} a_{i n \sigma}^{\dagger} - \frac{1}{\sqrt{6}} a_{u n \sigma}^{\dagger} + \frac{1}{\sqrt{2}} a_{v n \sigma}^{\dagger} \right) \\
&\quad \cdot a_{p n \sigma} + \text{h.c.}, \\
\sum_{+} (\pm) a_{(n \pm ai y)\sigma}^{\dagger} a_{(m \pm ai y)\sigma} &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}} a_{i n \sigma}^{\dagger} - \frac{1}{\sqrt{6}} a_{u n \sigma}^{\dagger} - \frac{1}{\sqrt{2}} a_{v n \sigma}^{\dagger} \right) \\
&\quad \cdot a_{q n \sigma} + \text{h.c.}, \\
\sum_{+} (\pm) a_{(n \pm ai z)\sigma}^{\dagger} a_{(m \pm ai z)\sigma} &+ \left(\frac{1}{\sqrt{3}} a_{i n \sigma}^{\dagger} + \sqrt{\frac{2}{3}} a_{u n \sigma}^{\dagger} \right) a_{r n \sigma} + \text{h.c.} \quad (6)
\end{aligned}$$

把(6)式代入(5)式中,并利用 $c_{i n \sigma}$, $a_{u n \sigma}$, $a_{v n \sigma}$, $a_{p n \sigma}$, $a_{q n \sigma}$, $a_{r n \sigma}$ 是互相独立的费密算符的性质(对某个 n , 文献[1]中定义这六个算符的(5)式是一个么正变换),可以得到

$$\begin{aligned}
H_{\text{CTE-ph}} &= \frac{u_0}{a} \sum_n \sum_{\mu=1,2} \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_i} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} \cdot \frac{i}{3} e^{-i\mathbf{a}(\mathbf{k}_x + \mathbf{k}_y + \mathbf{k}_z)} \\
&\quad \cdot \left[-\frac{\hbar}{2M_+ \omega_j(\mathbf{k})} \right]^{1/2} (b_{i\mathbf{k}} + b_{i-\mathbf{k}}^{\dagger}) \{ (\mathbf{e}_+^i(\mathbf{k}))_x \sin k_x a \\
&\quad + (\mathbf{e}_+^i(\mathbf{k}))_y \sin k_y a + (\mathbf{e}_+^i(\mathbf{k}))_z \sin k_z a \} B_{i\mathbf{n}}^{\mu\dagger} B_{i\mathbf{n}}^{\mu}. \quad (7)
\end{aligned}$$

激子算符 $B_{i\mathbf{n}}^{\mu}$ 见文献[1]中(21)式定义。(7)式有两点需要说明: 第一, 如文献[1]中已说明的, 我们只关心 $\mu = 1, 2$ 两支 CTE; 第二, (5)式中所有与 $\mu = 1, 2$ 两支 CTE 无关的激子-声子相互作用项全被略去而未在(7)式中写出, 而且对 $\mu = 1, 2$ 两支 CTE 也只计入了它们在声子作用下的带内散射项, 带间散射项(即 $\mu = 1, 2$ 两支 CTE 在声子作用下被散射到其它支激子态)也全被略去而未在(7)式中写出, 原因是带间散射项对我们以下要考虑的 CTE 的自能的贡献远小于带内散射项^[11]。

为了使计算不致于太复杂,我们在(7)式中作长波近似, $\sin k_x a \rightarrow k_x a$, $\sin k_y a \rightarrow k_y a$, $\sin k_z a \rightarrow k_z a$, 从而

$$(\mathbf{e}_+^i(\mathbf{k}))_x \sin k_x a + (\mathbf{e}_+^i(\mathbf{k}))_y \sin k_y a + (\mathbf{e}_+^i(\mathbf{k}))_z \sin k_z a \rightarrow \mathbf{e}_+^i(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{k} a, \quad (8)$$

因而在长波近似下只有纵光学声子和纵声学声子才与 CTE 有相互作用。对纵光学声子采用爱因斯坦模型

$$\omega_{\text{LO}}(\mathbf{k}) = \omega_{\text{LO}}, \quad (9)$$

对纵声学声子采用德拜模型

$$\omega_{\text{LA}}(\mathbf{k}) = v_{\text{LA}} |\mathbf{k}|, \quad (10)$$

v_{LA} 是声速。另外在长波近似下^[10],

$$|\mathbf{e}_+^{\text{LA}}| = \sqrt{\frac{M_+}{M}}, \quad |\mathbf{e}_+^{\text{LO}}| = \sqrt{\frac{M_-}{M}}. \quad (11)$$

把(8), (9), (10), (11)式代入(7)式, 得出

$$\begin{aligned}
H_{\text{CTE-ph}} &= \frac{u_0}{a} \sum_n \sum_{\mu} \sum_i \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}} B_{i\mathbf{n}}^{\mu\dagger} B_{i\mathbf{n}}^{\mu} \\
&\quad \cdot \frac{iq a}{3} \left\{ \left[\frac{\hbar M_-}{2M_+ M \omega_{\text{LO}}} \right]^{\frac{1}{2}} (b_{\text{LO}\mathbf{q}} - b_{\text{LO}-\mathbf{q}}^{\dagger}) + \left[\frac{\hbar}{2M \omega_{\text{LA}\mathbf{q}}} \right]^{\frac{1}{2}} (b_{\text{LA}\mathbf{q}} - b_{\text{LA}-\mathbf{q}}^{\dagger}) \right\}, \quad (12)
\end{aligned}$$

对 $\mathbf{k}$ 求和换作对 $\mathbf{q}$ 求和, (7)式中因子 $e^{-i\mathbf{a}(\mathbf{k}_x + \mathbf{k}_y + \mathbf{k}_z)}$ 被略去了, 原因是在物理结果中,

激子-声子相互作用系数总以绝对值平方的形式出现。

对 (12) 式中相互作用系数作一个数量级估计: 取 $M_+ \simeq M_-$, $M \sim 10^{-22} \text{g}$, $\hbar\omega_{\text{LO}} \sim 20 \text{meV}$, $\hbar\omega_{\text{D}} \sim 10 \text{meV}$ (ω_{D} 是德拜频率), $u_0 \sim 3 \text{eV}$, 由此估计 (12) 式相互作用系数的量级约为 $0.01-0.05 \text{eV}$, 与通常认为的碱卤晶体中激子-声子相互作用系数的量级一致^[12,13]。

三、CTE 的自能修正与光吸收谱线宽

激子-声子相互作用 $H_{\text{CTE-ph}}$ 造成 CTE 在状态空间中从一个态到另一个态的散射, 这将导致 CTE 能态的自能修正, 对实际物理过程会产生不可忽略的影响。已有的关于激子自能的理论计算工作^[8,11-15]都是针对 Frenkel 或 Wannier 激子模型的; 本文则针对 CTE 模型^[1]和上一节导出的 $H_{\text{CTE-ph}}$ 来具体计算 CTE 的寿命。需要指出的是, (12) 式 $H_{\text{CTE-ph}}$ 中除了 LA 声子的畸变势型相互作用以外, 还包含了 LO 声子的畸变势型相互作用, 这是由于组成 CTE 的电子与空穴的特殊的相对运动方式而决定的。通过以下计算我们将看到, LO 声子参与的畸变势相互作用对 CTE 的自能有不可忽略的贡献, 而这一点在以前关于碱卤晶体中激子自能的讨论中^[4,12-15]并没有被提到过。

由于激子带宽 $W^{(1)} \gg \hbar\omega_{\text{LO}}$ 和 $\hbar\omega_{\text{D}}$, 绝热近似适用; W 也大于 $H_{\text{CTE-ph}}$ 中的相互作用系数(见第二节末的估计), 激子-声子散射相对较弱, 说明自由 CTE 只受到弱阻尼, 故只需计入低阶声子散射截面^[11]。本节采用文献 [11] 的格林算符方法计算 CTE 的自能, 总哈密顿量

$$H = H_0 + H_{\text{CTE}} = H_{\text{CTE}} + H_{\text{ph}} + H_{\text{CTE-ph}}, \quad (13)$$

$$H_0 = \sum_l \sum_k \sum_\mu E_l''(\mathbf{k}) B_{l\mathbf{k}}^{\mu\dagger} B_{l\mathbf{k}}^\mu + \sum_q \hbar\omega_{\text{LA}} b_{\text{LA}q}^{\dagger} b_{\text{LA}q} + \sum_q \hbar\omega_{\text{LO}} b_{\text{LO}q}^{\dagger} b_{\text{LO}q},$$

H_{CTE} 即文献 [1] 中 (22) 式, 已作对角化并令对角化后的 CTE 能量为 $E_l''(\mathbf{k})$ 。(13) 式中对 $\mu = 1$ 和 $\mu = 2$ 两支并无交叉, 以下将只考虑 $\mu = 1$ 那一支, 略去 μ 指标不写。参照文献 [11] 方法, 定义算符

$$R(z) = 1/(z - H), \quad R_0(z) = 1/(z - H_0), \quad (14)$$

它们的对角部分分别记作 $D(z)$ 和 $D_0(z)$, 而且 $R_0(z) = D_0(z)$ 。联立 Dyson 方程是

$$D(z) = \{z - H_0 - \Sigma(z)\}^{-1}, \quad (15)$$

$$\Sigma(z) = \{H'D(z)H' + H'D(z)H'D(z)H'D(z)H' + \cdots\}_{id}, \quad (16)$$

$H' = H_{\text{CTE-ph}}$, 下标 i 和 d 分别表示不可约图和对角部分。不可约图定义见文献 [11]。只计入最低阶声子散射截面^[11], 即在 (16) 式中只计入第一项。按照与文献 [11] 类似的步骤求 (15) 和 (16) 式的对角矩阵元, 并对声子系统求热平均, 得

$$D_{i\mathbf{k}}(E) = \{E - E_l(\mathbf{k}) - \Sigma_{i\mathbf{k}}(E)\}^{-1}, \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \Sigma_{i\mathbf{k}}(E) = & \frac{1}{N} \frac{u_0^2}{9} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\pm} |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 \frac{\hbar M_-}{2M_+ M \omega_{\text{LO}}} N_{\pm}(\omega_{\text{LO}}) \{E - E_l(\mathbf{k}') \mp \hbar\omega_{\text{LO}} \\ & - \Sigma_{i\mathbf{k}'}(E \mp \hbar\omega_{\text{LO}})\}^{-1} + \frac{1}{N} \frac{u_0^2}{9} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\pm} |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 \frac{\hbar}{2M \omega_{\text{LA}}} N_{\pm}(\omega_{\text{LA}}) \\ & \cdot \{E - E_l(\mathbf{k}') \mp \hbar\omega_{\text{LA}} - \Sigma_{i\mathbf{k}'}(E \mp \hbar\omega_{\text{LA}})\}^{-1}, \end{aligned} \quad (18)$$

$\omega_{LA} = \nu_{LA} |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$, $N_{\pm}(\omega) = n(\omega) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}$, $n(\omega) = \{\exp(\hbar\omega/k_B T)\}^{-1}$. (18) 式是关于自能 $\Sigma_{lh}(E)$ 的自洽方程. 由于我们主要关心 Brillouin 区中 Γ 点近傍激子自能, 因而略去 (18) 式中自能与 $\mathbf{k}$ 的依赖关系^[11,13]; 对 Γ 点, 不同 l 的能量相同^[1], 因而自能与 l 的依赖关系也可略去. 令 $\Sigma(E) = \Delta(E) - i\Gamma(E)$, 并把 $E(\mathbf{k}) = E - \Delta(E)$ 的解记为^[11]

$$E = E_{\mathbf{k}} = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2}{2\bar{M}} k^2 \quad (\text{满足 } E(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}} - \Delta(E_{\mathbf{k}})). \quad (19)$$

这里已对 Γ 点近傍的激子能带作了有效质量近似. $\bar{M}$ 是计入激子-声子相互作用以后激子的有效质量, 不同于文献[1]中表 1 列出的自由激子有效质量. (18) 式的分母可以写为

$$\begin{aligned} E - E(\mathbf{k}) \mp \hbar\omega - \Sigma(E \mp \hbar\omega) &\simeq E - E(\mathbf{k}) \mp \hbar\omega - \Delta(E \mp \hbar\omega) + i\Gamma(E) \\ &\simeq \left(1 - \frac{d\Delta(E_{\mathbf{k}})}{dE}\right) (E - E_{\mathbf{k}} \mp \hbar\omega) + i\Gamma(E) \\ &\simeq \left(1 - \frac{d\Delta(\varepsilon_0)}{dE}\right) \left(E - \varepsilon_0 - \frac{\hbar^2}{2\bar{M}} k^2 \mp \hbar\omega\right) + i\Gamma(E), \end{aligned} \quad (20)$$

第一个“ $\simeq$ ”表示取 $\Gamma(E \mp \hbar\omega) \simeq \Gamma(E)$ ^[13]; 第二个“ $\simeq$ ”表示 $\Delta(E \mp \hbar\omega)$ 作泰勒展开到 $(E - E_{\mathbf{k}} \mp \hbar\omega)$ 的一级; 第三个“ $\simeq$ ”则是 $\frac{d\Delta(E_{\mathbf{k}})}{dE} \simeq \frac{d\Delta(\varepsilon_0)}{dE}$, $\left(1 - \frac{d\Delta(\varepsilon_0)}{dE}\right)$ 只同温度有关. 由 (18) 式

$$\begin{aligned} \Delta(E) - i\Gamma(E) &= g_{LO}^2 \frac{a^3}{N} \sum_{\mathbf{k}, \pm} k^2 N_{\pm}(\omega_{LO}) \left\{ \left(1 - \frac{d\Delta(\varepsilon_0)}{dE}\right) \right. \\ &\quad \cdot \left. \left(E - \varepsilon_0 - \frac{\hbar^2}{2\bar{M}} k^2 \mp \hbar\omega_{LO}\right) + i\Gamma(E) \right\}^{-1} + g_{LA}^2 \frac{q_D a^2}{N} \sum_{\mathbf{k}, \pm} k N_{\pm}(\omega_{LA}) \\ &\quad \cdot \left\{ \left(1 - \frac{d\Delta(\varepsilon_0)}{dE}\right) \left(E - \varepsilon_0 - \frac{\hbar^2}{2\bar{M}} k^2 \mp \hbar\omega_{LA}\right) + i\Gamma(E) \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (21)$$

$g_{LO}^2 = \frac{1}{a^2} \hbar M_{-} u_0^2 / 18 M M_{+} \omega_{LO}$, $g_{LA}^2 = \frac{1}{a^2} \hbar^2 u_0^2 / 18 M \hbar \omega_D$, q_D 是德拜截断波矢, 德拜频率 $\omega_D = \nu_{LA} q_D$, $q_D = (3\pi^2/a^3)^{1/3}$. (21) 式的虚部方程为

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= g_{LO}^2 \frac{a^3}{N} \sum_{\mathbf{k}, \pm} k^2 N_{\pm}(\omega_{LO}) \Gamma(E) \left\{ \left(1 - \frac{d\Delta(\varepsilon_0)}{dE}\right)^2 \right. \\ &\quad \cdot \left. \left(E - \varepsilon_0 - \frac{\hbar^2}{2\bar{M}} k^2 \mp \hbar\omega_{LO}\right)^2 + \Gamma^2(E) \right\}^{-1} \\ &\quad + g_{LA}^2 \frac{q_D a^2}{N} \sum_{\mathbf{k}, \pm} k N_{\pm}(\nu_{LA} k) \Gamma(E) \left\{ \left(1 - \frac{d\Delta(\varepsilon_0)}{dE}\right)^2 \right. \\ &\quad \cdot \left. \left(E - \varepsilon_0 - \frac{\hbar^2}{2\bar{M}} k^2 \mp \hbar\omega_{LA}\right)^2 + \Gamma^2(E) \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (22)$$

光吸收谱线形可由 (17) 式立即得出为^[11]

$$F(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{E - E(0) - \Delta(E) + i\Gamma(E)\}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{\pi} \Gamma(E) \left\{ \left(1 - \frac{d\Delta(\varepsilon_0)}{dE} \right)^2 (E - \varepsilon_0)^2 + \Gamma^2(E) \right\}^{-1} \\
 &= \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma'(E)}{(1 - d\Delta(\varepsilon_0)/dE)} \{ (E - \varepsilon_0)^2 + (\Gamma'(E))^2 \}^{-1}, \quad (23)
 \end{aligned}$$

$\Gamma'(E) = \Gamma(E)/(1 - d\Delta(\varepsilon_0)/dE)$, (23) 式是一个不对称的 Lorentz 谱形, 与碱卤晶体激子光吸收峰的实验谱形一致^[4,6]. 由文献 [11], $-\frac{d\Delta(\varepsilon_0)}{dE} > 0$, 故 $\left(1 - \frac{d\Delta(\varepsilon_0)}{dE}\right) > 1$.

(23) 式中因子 $\left(1 - \frac{d\Delta(\varepsilon_0)}{dE}\right)^{-1}$ 表示相互作用对谱线强度的重整; 而 (22) 式中出现的因子 $\left(1 - \frac{d\Delta(\varepsilon_0)}{dE}\right)^{-2}$ 则是对相互作用系数 g_{LO}^2 , g_{LA}^2 的重整. 详细讨论这些重整化因子是一项十分复杂的工作. 由于本文的兴趣主要在于求 $\Gamma(E)$, 所以以下不再考虑 $\frac{d\Delta(E_0)}{dE}$ 的作用. (22) 式是下节自洽计算的出发点.

四、自洽计算与数值结果

(22) 式中的积分是相当复杂的, 我们要引入一些适当的近似处理办法. 1. 由于对所有碱卤晶体都有 $\omega_{LO} > \omega_D$, 因此在温度小于德拜温度时 $1/(\exp(\hbar\omega_{LO}/k_B T) - 1) \simeq 0$. 2. 因为我们关心的是 Γ 点激子的寿命, 故在 (22) 式中令 $E \simeq \varepsilon_0$ 即只求出 $\Gamma(\varepsilon_0)$. 3. $T \simeq 0$ 时 (22) 式后一个积分中出现因子 $\{\exp(\hbar\omega_{LA}/k_B T) - 1\}^{-1}$, 我们采用类似于德拜求低温下比热 T^3 规律的办法处理与这个因子有关的积分. 在这些近似下, (22) 式积分得到

$$\begin{aligned}
 1 &= g_{LA}^2 \left(\frac{3}{4} (3\pi^2)^{2/3} \right) \frac{1}{\alpha^2 \bar{B}^2} \ln \left\{ \frac{\alpha^2 \bar{B}^2 + \Gamma^2(\varepsilon_0)}{\Gamma^2(\varepsilon_0)} \right\} + g_{LO}^2 (3(3\pi^2)^{2/3}) \frac{1}{\alpha^2 \bar{B}^2} \\
 &+ g_{LA}^2 \left(\frac{2\pi^4}{5} (3\pi^2)^{2/3} \right) \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^4 \frac{1}{\Gamma^2(\varepsilon_0)} + g_{LO}^2 (3(3\pi^2)^{2/3}) \Gamma^{1/2}(\varepsilon_0) (\alpha \bar{B})^{-3/2} \\
 &\cdot \left\{ \frac{1}{2\sqrt{2}} \operatorname{tg}^{-1} [(2\alpha \bar{B} \Gamma(\varepsilon_0))^{1/2} / (\alpha \bar{B} - \Gamma(\varepsilon_0))] \right. \\
 &\left. - \frac{1}{4\sqrt{2}} \ln \frac{\alpha \bar{B} + \sqrt{2\alpha \bar{B} \Gamma(\varepsilon_0)} + \Gamma(\varepsilon_0)}{\alpha \bar{B} - \sqrt{2\alpha \bar{B} \Gamma(\varepsilon_0)} + \Gamma(\varepsilon_0)} \right\}, \quad (24)
 \end{aligned}$$

$$\alpha = \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3}, \quad \bar{B} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 \bar{M} a^2}. \quad (25)$$

由于采用了上述近似处理, 所以 (24) 式只适用于 $k_B T \ll \hbar\omega_D$ 的低温情形. 从 (24) 式可以看出 LO 声子畸变势相互作用对 CTE 的寿命有不可忽略的影响, 原因是在极低温度下, 虽然 LO 声子的受激发射和受激吸收是不可能的, 但 LO 声子的自发射总是可能的. 文献 [4] 只指出 LA 声子的畸变势相互作用对碱卤晶体中激子寿命的影响.

用 (24) 式算 $\Gamma(\varepsilon_0)$ 还必须知道 $\bar{B}$ 或 $\bar{M}$, 由 (19) 式这又需要知道 $\Delta(E)$ 的具体形式; 但从 (21) 式, 求 $\Delta(E)$ 与求 $\Gamma(E)$ 联系在一起的, (21) 式是关于 $\Delta(E)$ 和 $\Gamma(\varepsilon)$ 的联立超越方程, 求解很困难. 为避免这种困难, 以下用二级微扰论来求 $\bar{M}$, 再用 (24)

式求 $\Gamma(\varepsilon_0)$. 采用标准的微扰论方法, $H_{\text{CTE-ph}}$ 对 CTE 能量的二级修正是^[8]

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -g_{\text{LA}}^2 \frac{2a^2 q_D}{(2\pi)^3} \int q dq \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 - \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \hbar v_{\text{LA}} q \right\}^{-1} \\ - g_{\text{LO}}^2 \frac{2a^2}{(2\pi)^3} \int q^2 dq \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2 - \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \hbar \omega_{\text{LO}} \right\}^{-1}, \quad (26)$$

只考虑 $T = 0$ 情形, m 是自由激子的有效质量. 由于我们只须知道有效质量的重整, 对 $\Delta_{\mathbf{k}}$ 只需算到 k^2 项

$$\Delta_{\mathbf{k}} \simeq \Delta_0 - \delta \cdot \frac{\hbar^2}{2m} k^2, \quad (27)$$

$$\Delta_0 = - \left(\frac{g_{\text{LA}}}{\alpha B} \right)^2 (3\pi(9\pi)^{1/3}) \left\{ \frac{1}{2} \alpha B - \hbar \omega_D + \frac{(\hbar \omega_D)^2}{\alpha B} \ln \frac{\alpha B + \hbar \omega_D}{\hbar \omega_D} \right\} \\ - \left(\frac{g_{\text{LO}}}{\alpha B} \right)^2 (3\pi(9\pi)^{1/3}) \left\{ \frac{1}{3} \alpha B - \hbar \omega_{\text{LO}} + \hbar \omega_{\text{LO}} \left(\frac{\hbar \omega_{\text{LO}}}{\alpha B} \right)^{1/2} \right. \\ \left. \cdot \text{tg}^{-1} \left(\frac{\alpha B}{\hbar \omega_{\text{LO}}} \right)^{1/2} \right\}, \quad (28)$$

$$\delta = 4\pi(9\pi)^{1/3} \left(\frac{g_{\text{LA}}}{\alpha B} \right)^2 \left\{ \ln \frac{\alpha B + \hbar \omega_D}{\hbar \omega_D} - \frac{2\alpha B}{\alpha B + \hbar \omega_D} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \frac{(\alpha B)^2 + 2\alpha B \cdot \hbar \omega_D}{(\alpha B + \hbar \omega_D)^2} \right\} + 4\pi(9\pi)^{1/3} \left(\frac{g_{\text{LO}}}{\alpha B} \right)^2 \left\{ 1 + \frac{9}{8} \frac{\hbar \omega_{\text{LO}}}{\alpha B + \hbar \omega_{\text{LO}}} \right. \\ \left. - \frac{1}{4} \left(\frac{\hbar \omega_{\text{LO}}}{\alpha B + \hbar \omega_{\text{LO}}} \right)^2 - \frac{15}{8} \left(\frac{\hbar \omega_{\text{LO}}}{\alpha B} \right)^{1/2} \text{tg}^{-1} \left(\frac{\alpha B}{\hbar \omega_{\text{LO}}} \right)^{1/2} \right\}, \quad (29)$$

$B = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$. δ 是质量重整化因子: $\bar{M} = m/(1 - \delta)$. 知道了 δ , $\bar{B}$ 就可求了, (28) 和 (29) 式中的 B 则用文献 [1] 中表 1 的半宽度 W 的值, 因为 $\pi^2 \hbar^2 / 2ma^2$ 是 (100) 方向的半带宽.

g_{LA} 和 g_{LO} 与畸变势 u_0 有关, 文献 [12—14] 中是以畸变势作为可调参数来拟合实验测得的线宽值. 本文以下先用一种半唯象的办法定出畸变势 u_0 , 然后计算线宽数值并

表 1 九种碱卤晶体 Δ_0 , δ , $\Gamma(\varepsilon_0)$

	$M_+ + M_- (10^{-22} \text{g})$	M_- / M_+	$\rho (\text{g/cm}^3)$	$v_{\text{LA}}^2 (10^{10} \text{cm}^2/\text{s}^2)$	$\hbar \omega_D (\text{meV})$
NaCl	0.97	1.54	2.16	11.10	24.09
NaBr	1.71	3.48	3.20	6.22	17.02
NaI	2.49	5.52	3.67	4.12	12.78
KCl	1.24	0.91	1.99	8.77	19.18
KBr	1.98	2.04	2.75	5.37	14.33
KI	2.76	3.25	3.12	3.75	11.17
RbCl	2.01	0.42	2.82	5.54	14.58
RbBr	2.75	0.94	3.36	3.87	11.65
RbI	3.53	1.49	3.56	2.82	9.33

与实验测量值比较. 文献 [1] 中已指出, 由于多体系统背景的影响(屏蔽效应), $u(a)$ 的具体函数形式难以得到, 故 $u_0 = -a \frac{du(a)}{a}$ 的形式也难以得到. 我们用一个简单的模型估计 u_0 : 设屏蔽势具有汤川势形式 $\frac{e^2}{r} e^{-\lambda r}$, λ 是屏蔽常数, 则对点离子模型有 $u(a) = \frac{e^2}{a} e^{-\lambda a}$, $u_0 = \frac{e^2}{a} e^{-\lambda a} (1 + \lambda a)$. 设已知 $u(a) = u^*$, 就是 $\frac{e^2}{a} e^{-\lambda a} = u^*$, 从而有 $\lambda a = \ln\left(\frac{e^2}{a u^*}\right)$, 因而粗略地可估计 u_0 为

$$u_0 = u^* \left(1 + \ln\left(\frac{e^2}{a u^*}\right)\right). \quad (30)$$

以下数值计算中令 u^* 就取文献 [1] 中表 1 列出的 u^* 值.

表 1 列出计算中用到的数据和计算结果. M_+ 和 M_- 数据来自文献 [16]; 密度 ρ 按 $\rho = (M_+ + M_-)/2a^3$ 算出, 声速的平方 $v_{LA}^2 = B/\rho$, B 是体积弹性模量^[16]; 德拜频率 $\omega_D = v_{LA} q_D$. LO 声子频率 ω_{LO} 的数据来自文献 [4]. u_0 值按 (30) 式估计, 注意到表 1 列出的 u_0 值都在 3—5eV 之间, 这与文献中关于畸变势的数量级估计^[8,12,13]一致. 表 1 中还列出按 (28) 和 (29) 式算得的 Δ_0 及 δ 值, 都没有计入温度效应. 由表 1 可见九种碱卤晶体的 Δ_0 差不多都在 -10—-30meV 之间, 说明 $T = 0$ 时激子-声子相互作用导致的激子能级位移并不大. 表中 δ 的数值为 0.2—0.38, 注意到质量重整化 $\bar{M} = m/(1 - \delta)$, 这样大小的 δ 值显然是合理的.

表 1 最后一列是按 (24) 式算得的 $T = 5K$ 时 $\Gamma(\epsilon_0)$ 值. 文献 [4] 中指出: $T = 5K$ 时碱卤晶体光吸收峰的实测半宽度按以下次序:

NaI, KI, RbI, NaBr, KBr, RbBr, KCl

由 5meV 增加到 30meV. 与表 1 最后一列数据相比较可以看出: 1. 表 1 中碘化碱的 $\Gamma(\epsilon_0)$ 小于溴化碱的 $\Gamma(\epsilon_0)$, 与上述实验结果的趋势一致, 并且其中 NaBr 和 KBr 的计算值在数值上也与实验值相符. 2. KCl 的线宽计算值小于溴化碱的相应值, 与上述实验

的计算结果及输入数据

$\hbar\omega_{LO}(\text{meV})$	$g_{LA}/u_0(10^{-3})$	$g_{LO}/u_0(10^{-3})$	$u_0(\text{eV})$	$\Delta_0(\text{meV})$	δ	$\Gamma(\epsilon_0)$ $T = 5K(\text{meV})$
32.2	4.56	4.90	4.61	-29.5	0.275	0.55
24.9	3.86	5.94	4.56	-34.7	0.347	8.8
21.1	3.40	6.23	3.91	-26.1	0.273	0.65
26.1	4.05	3.31	3.98	-22.3	0.323	3.65
20.2	3.54	4.26	3.89	-25.9	0.375	17.2
17.5	3.17	4.56	3.17	-14.7	0.219	0.44
21.2	3.49	1.87	3.77	-15.7	0.321	1.85
16.0	3.19	2.63	3.78	-15.7	0.318	1.25
13.2	2.95	3.02	3.23	-10.6	0.207	0.53

中发现的趋势不一致,这个问题尚需进一步研究。 $T = 5\text{K}$ 时 KCl 的 $\Gamma(\epsilon_0)$ 计算值为 3.65meV , 与上述实验值在数量级上还是相符的。3. 考虑到本文采用模型的简单性和实验条件的复杂性(杂质和表面散射都可对吸收线宽有贡献),我们认为本文计算值与实测值半定量相符。

图 1 是 Γ 点激子线宽与温度的关系,由 (24) 式得出。只绘出 $T < T_D/3$ 的情形, T_D 是德拜温度。由图 1 可见,线宽随温度变化较明显。文献中关于碱卤晶体激子谱的测量^[4,6]都表明,谱线宽明显地随温度上升而增大,峰高度则降低。但没有找到这种温度关系的具体数据,故无法作直接比较。

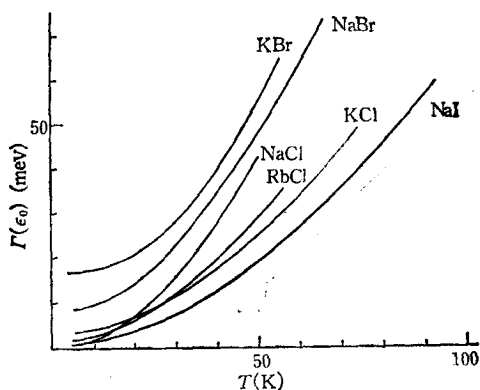


图 1 Γ 点激子线宽 $\Gamma(\epsilon_0)$ 与温度的关系 ($T < T_D/3$)

NaCl 为 93.1K ; NaBr 为 65.8K ; NaI 49.4K ;
 KCl 为 74.1K ; KBr 为 55.4K ; RbCl 为 56.4K

上述数值结果表明,本文中推得的 CTE 与声子系统的相互作用哈密顿量 (12) 式很可能是碱卤晶体中起重要作用的激子-声子相互作用。特别是 CTE 中电子和空穴的特殊相对运动方式导致的光学声子畸变势型相互作用对激子光吸收线宽有较大的影响,这一点在前人工作中^[4,12-15]未见提及。

参 考 文 献

- [1] 郑杭、方俊鑫, 物理学报, **35**(1986), 1019.
- [2] E. I. Rashba, M. D. Sturge (editors), Excitons, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, (1982).
- [3] M. D. Sturge, in [2], p. 1.
- [4] Ch. B. Lushchik, in [2], p. 505.
- [5] A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, **101**(1956), 1702.
- [6] R. Grasser, A. Scharmann, in *Collective Excitations in Solids*, ed. by B. Di Bartolo, Plenum Press, New York, (1983), 317.
- [7] E. I. Rashba, in [2], p. 543.
- [8] R. S. Knox, *Theory of Excitons*, Academic Press, New York, (1963), Sec. 10.
- [9] H. Haken, *Theory of Excitons-II*, in *Polarons and Excitons*, ed. by C. Kuper, G. Whitfield, Plenum Press, New York, (1963), 295.
- [10] 李正中, 固体理论, 高等教育出版社, (1985), 第二章和第五章.
- [11] S. Nakajima, *et al.*, *The Physics of Elementary Excitations*, Springer-Verlag, Berlin, (1980), Chap. 7.
- [12] A. Gold, R. S. Knox, *J. Chem. Phys.*, **36**(1962), 2805.
- [13] Y. Toyozawa, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**(1964), 59.

- [14] Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.*, **20**(1958), 53.
- [15] Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.*, **27**(1962), 89.
- [16] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, W. H. Freeman and Company, San Francisco. (1980), 311.

EXCITON-PHONON INTERACTION IN ALKALI HALIDE CRYSTALS

ZHENG HANG FANG JUN-XIN

(*Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University*)

ABSTRACT

This article deals with the exciton-phonon interaction which has important effects on the properties of the charge transfer excitons (CTE) in alkali halide crystals. An interaction mechanism: the modulation of the Hamiltonian of the CTE system by the vibrations of the constituent ions, which may play an important role, is studied. The CTE-phonon interaction Hamiltonian is derived. From this interaction Hamiltonian, we have discussed the lifetime of the CTE. The linewidths calculated self-consistently under proper approximations agree semiquantitatively with the data measured by experiments in the literature. So we consider that this interaction Hamiltonian may present the important exciton-phonon interaction in alkali halide crystals.