

## 黄昆先生很喜爱的一个研究领域： 多声子参与的光跃迁和非辐射跃迁

甘子钊<sup>†</sup>

(北京大学物理学院 北京 100871)

2019-08-01收到

<sup>†</sup> email: zizhaogan@pku.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20190803

2019年是黄昆先生百岁诞辰，也是他逝世15周年。在纪念黄先生的时候，我们不由得想起黄先生的夫人李爱扶(Avril Rhys)，今年是李先生的93岁诞辰和逝世6周年。李爱扶先生是英国人，英国布里斯托大学物理系本科毕业生，黄先生就是在1945—1948年间，在布里斯托大学物理系师从N. F. Mott教授取得博士学位的。黄先生1948—1951年在英国利物浦大学理论物理系做博士后，李先生当时也在那里做H. Frohlich教授的办公室助理。她在那里协助黄先生完成了“F中心的光吸收与无辐射跃迁”的科学论文。1951年底，黄先生经香港回国到北京大学物理系任教，1952年4月，李先生从英国来到中国，并与黄先生结婚。经过一段语言学习后，李先生也到北京大学物理系工作。从1952年开始，直到2013年李先生逝世，60年间，她和黄先生风雨相随，患难与共，朴实无华，和我们大家一起，在中国度过了虽然总的来说是幸福的，但也真的是很艰难，很坎坷的一生。



黄昆和夫人李爱扶游览北京长城(摄于1959年)

李爱扶先生到北大物理系工作，黄先生坚持认为她只是个本科生，没有科学研究训练，只同意让她做实验室技术人员。要知道20世纪50年代的中国，大学毕业就是很高的学衔了，何况是世界知名大学，还在世界知名教授身边工作过。李先生的履历当个讲师、副教授都是合情合理的。我们在背后都抱怨黄先生太“左”，可是李先生却非常情愿，从1958年直到1986年退休以前，她都在做实验员(后来是实验师)的具体工作，有一段还帮助辅导工农兵学员的电子电路教学。近30年间，李先生在系里做的大多是一些很费力、很琐碎、很辛苦的实验室技术及服务工作。可是，我们这些接触过她的人都知道，她真的是系里最最认真负责，最最任劳任怨，最最平等待人，最最愿意助人的老大姐。大家都说：这真是个好人啊！

在纪念黄先生和李先生时，我想和读者一起来重新学习一下他俩1950年共同完成的这篇科学论文<sup>[1]</sup>。这是一篇很有影响的科学论文，文中提出研究凝聚态光谱学时的一个量，后人用两位作者的名字命名为“Huang—Rhys factor”，即“黄—里斯因子”。我曾在图书馆做了一个主题检索，得到的结果是，2018年出版的SCI论文含有“Huang—Rhys factor”的有33篇，2017年29篇。可见这篇文章所涉及的问题现在还很热门。黄先生很喜爱这个课题，1977年他奉调到中国科学院半导体研究所后，又写了十余篇文章来发展和评论该问题的研究(见“黄昆主要论著目录”<sup>[2]</sup>)。他和李先生合写的这篇论文，确实是提出了一个在基础物理上很重要而在实际应用上也很重要的问题。

# 1 F 中心的光吸收和光发射, 晶格弛豫和多声子跃迁

F 中心是卤碱化合物晶体的一类缺陷。把卤碱晶体(例如NaCl, KCl等)放在碱金属蒸汽中加热, 然后骤冷到室温, 原来透明的晶体会出现颜色, 例如NaCl变淡黄, KCl变淡紫等等。1937年 Pohl 提出这是产生了富碱的卤碱晶体, 卤素子晶格出现空位(负离子空位), 它俘获了一个电子, 也可以看作是在理想的卤碱晶体上, 在这个负离子空位上放了一个正电子电荷, 它在原来负离子的范围内抵消了负离子, 在其周围抓住一个电子, 形成一个“类氢原子”。他把这种负离子空位叫做电子型F中心(如果把卤碱晶体放在卤素蒸汽中加热, 然后骤冷到室温, 就会得到正离子空位, 叫做空穴型F中心)。这个“类氢原子”有不同的电子态。电子态之间的跃迁就是晶体的吸收和发射光谱, 当年黄先生在李先生协助下, 在利物浦大学研究的就是电子型F中心的光谱问题。黄先生说(见“生平自述”一文<sup>[2]</sup>), “……促使我提出理论的是当时已广为人知的实验事实, 即对应于F中心电子态之间跃迁的吸收光谱有很大的谱宽, 我在几年前一次学术讨论会上听到科学家议论这个宽度相当于几十个声子的能量, 所以理论计算曾做到几十阶的微扰, 是一个理论上的难题。这给我留下一个值得思索的问题, 直到几年之后, 1950年我突然想到解决这个问题的线索, 即按照绝热近似理论, F中心电子辐射跃迁(光吸收和发射)前后, 晶格原子的平衡位置应有所不同。这就是说, 电子跃迁前后, 晶格声子振动模的原点是有所不同的, 从而破坏了它们之间不同声子数的振动波函数正交性。由于这个缘故, 与电子跃迁的同时, 可以有任意数目声子的变化。基于此认识的基础上, 我系统导出了包含多个光学声子吸收和发射的F中心的光跃迁理论。”

可以想象F中心的电子状态是下面本征方程的解:

$$H_e \psi_{F,j} = E_j \psi_{F,j}; \quad H_e = \frac{1}{2m_e} p_e^2 + V_c + V_F, \quad (1)$$

其中,  $V_c$  是理想卤碱晶体的周期场,  $V_F$  是放在负离子空位上抵消原来负离子的正电荷的场。对周围的晶格离子来说, F中心可以看做一团“电子云”, 中心是一个正电荷, 电子云密度是  $\rho_{e,j} = |\psi_{F,j}|^2$ , 它产生一个电场。在电场作用下, 晶格正离子会被推向外出, 负离子会被拉向内, 也就是说这个区域出现晶格的极化(晶格中正负离子的相对位移)。极化的能量可以近似地写做:

$$H_{FL} = -\sum_l \bar{E}_l \cdot \bar{P}_l, \quad (2)$$

其中  $\bar{E}_l$  是  $l$  元胞中的电场,  $\bar{P}_l$  是晶格在  $l$  元胞的极化矢量。当然这里是在略去小于元胞尺度上电场的变化的意义下近似写出来的。

这时, 黄昆先生正在与 M. Born 合写《晶格动力学理论》。按照他们在这部名著中发展的、现在已经成为晶格动力学的标准做法, 晶格极化可以近似地用长格波来描述。卤碱晶体的元胞有两个离子, 有一支纵波和两支横波。对极化贡献的是纵光学波。极化矢量正比于纵波的振幅矢量, F中心电子云产生的电场近似是库仑场, 当然也可以用纵波来展开。所以, 把对坐标空间求和的(2)式转换到对波矢空间的求和就得到:

$$H_{FL} = -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \Delta_{-k,3} q_{k,3}. \quad (3)$$

这里,  $k$  是格波的波矢, 3 是纵光学波的标志; 在 Born—von Karman 边界条件意义下,  $l = (l_1, l_2, l_3)$  是晶格的元胞标号, 假定  $l=0$  是 F 中心的位置。  $k = 2\pi \left( \frac{m_1}{N_1}, \frac{m_2}{N_2}, \frac{m_3}{N_3} \right)$  是波矢的标号;  $N = N_1 N_2 N_3$  是总元胞数。

现在我们讨论其中的一个  $(k, 3)$  波, 它的哈密顿量是

$$H_{k,3} = \frac{1}{2} (P_{k,3}^2 + \omega_{k,3}^2 q_{k,3}^2) - \frac{1}{\sqrt{N}} \Delta_{-k,3} q_{k,3}; \quad (4)$$

$\omega_{k,3}$  是波的频率。引入  $\zeta_{k,3} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Delta_{-k,3}}{\omega_{k,3}^2}$ , (4)式可改写为

$$H_{k,3} = \frac{1}{2} (P_{k,3}^2 + \omega_{k,3}^2 (q_{k,3} - \zeta_{k,3})^2) - \frac{1}{2} (\omega_{k,3} \zeta_{k,3})^2; \quad (5)$$

这是受到外场驱动的频率为  $\omega_{k,3}$  的简谐振子的哈密顿量。外场驱动使振子形变为围绕  $\zeta_{k,3}$  振动的

振子。谐振子问题的解是熟知的：

$$\frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2)\phi_n(q) = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\phi_n(q).$$

所以如果引入位移算符  $T(\xi)$ ，它的含义是把函数的原点移动  $\xi$ ，即  $T(\xi)f(q) = f(q - \xi)$ ，(5)式的本征解就是  $T(\xi)\phi_n(q)$ ，本征值是  $\hbar\omega_{k,3}\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2}(\omega_{k,3}\xi_{k,3})^2$ 。

为方便起见，引入振动量子的消灭和产生算符

$$a_{k,3} = \sqrt{\frac{\omega_{k,3}}{2\hbar}} q_{k,3} + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_{k,3}}} p_{k,3},$$

$$a_{k,3}^+ = \sqrt{\frac{\omega_{k,3}}{2\hbar}} q_{k,3} - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_{k,3}}} p_{k,3};$$

以及参量  $\eta_{k,3} = \sqrt{\frac{\omega_{k,3}}{2\hbar}} \xi_{k,3}$ ， $H_{k,3}$  可以写做

$$H_{k,3} = \hbar\omega_{k,3}\left(a_{k,3}^+ a_{k,3} + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_{k,3}\eta_{k,3}(a_{k,3}^+ + a_{k,3}). \quad (6)$$

用量子化算符来表达位移算符可得(这里把  $\xi$  换写成  $\eta$ ):

$$\begin{aligned} T(\eta_{k,3}) &= \exp(-\eta_{k,3}(a_{k,3}^+ - a_{k,3})) \\ &= \exp\left(-j\frac{\eta_{k,3}^2}{2}\right) \exp(-\eta_{k,3}a_{k,3}^+) \exp(\eta_{k,3}a_{k,3}); \end{aligned}$$

如果把  $T(\eta_{k,3})|0\rangle$  记作  $|0, \eta_{k,3}\rangle$ ，并将它归一化，这个振子的波函数和本征方程是

$$\begin{aligned} H_{k,3}|0, \eta_{k,3}\rangle &= \hbar\omega_{k,3}\left(\frac{1}{2} - \eta_{k,3}^2\right)|0, \eta_{k,3}\rangle, \\ |0, \eta_{k,3}\rangle &= \exp\left(-\frac{\eta_{k,3}^2}{2}\right) \sum_n \frac{1}{\sqrt{n!}} (\eta_{k,3})^n |n\rangle, \end{aligned} \quad (7)$$

这就是说，当电子处在状态  $j$  时，产生的电场使周围的格子发生形变，用格波的图像看，波矢为  $k$  的纵波 ( $k, 3$ ) 振幅的原点被驱动到  $\xi_{k,3}$ ，波函数成为  $|0, \eta_{k,3}\rangle$ ，它是驱动哈密顿量(6)的本征函数，能量本征值是  $\hbar\omega_{k,3}\left(\frac{1}{2} - \eta_{k,3}^2\right)$ ；但显然，这不是振动量子数(即( $k, 3$ )波声子数)  $n_{k,3} = a_{k,3}^+ a_{k,3}$  的本征态，表明其没有确定的声子数，但平均值是  $\eta_{k,3}^2$ ；它的声子数的统计分布是一个泊松分布：有  $n$  个声子的几率是  $P(n) = \exp\left(-\frac{\eta_{k,3}^2}{2}\right) \frac{1}{n!} |\eta_{k,3}|^n$ ；它没有确定的振幅，但振幅  $q_{k,3}$  的平均值是  $\xi_{k,3}$ 。用

现代量子光学的话说，这个声子状态是相干态。当然， $T(\eta_{k,3})|n\rangle = |0, \eta_{k,3}\rangle$  也是(6)的本征函数，能量本征值是  $\hbar\omega_{k,3}\left(\frac{1}{2} - \eta_{k,3}^2 + n\right)$ ，这也是一个相干态。

再进一步探讨这个声子态的性质，为了叙述上的方便，以下把下标  $k, 3$  都略去。刚才是考虑电子状态  $j$ ，现在转向考虑电子状态  $i$ 。这时，电子云密度成为  $\rho_{e,i} = |\psi_{F,i}|^2$ ；对应的参数  $\zeta, \eta$  也变化了。原来电子态  $j$  时，驱动哈密顿量是  $H_j = \hbar\omega\left(a^+ a + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega\eta_j(a^+ + a)$ ，本征的声子状态是  $T(\eta_j)|n\rangle$ 。电子态  $i$  时，驱动哈密顿量是  $H_i = \hbar\omega\left(a^+ a + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega\eta_i(a^+ + a)$ ，本征声子状态是  $T(\eta_i)|0\rangle$ 。前者和后者的电子波函数是正交的： $\langle i|j\rangle = \int \psi_{F,j}^* \psi_{F,i} d\tau = 0$ 。但声子波函数却不是正交的， $\langle 0, \eta_j|0, \eta_i\rangle = \exp\left(-\frac{|\eta_i - \eta_j|^2}{2}\right)$ 。相互正交的

电子状态驱动出来的声子态是不正交的，黄昆先生在他的文章中特别强调了这点。为什么要强调？看下面的具体例子。

设想  $E_i > E_j$ ，探讨从  $i$  态到  $j$  态发射光波的过程。初态的电子波函数是  $\psi_{F,i}$ ，对声子来说，相应的驱动哈密顿量的本征态是  $T(\eta_i)|n\rangle$ ，假如晶体处在低温，声子态应该是在能量最低的  $T(\eta_i)|0\rangle$ ，它的能量是  $\hbar\omega\left(\frac{1}{2} - \eta_i^2\right)$ 。发射光波的终态电子波函数是  $\psi_{F,j}$ ，对应的驱动哈密顿量是  $H_j$ ，本征态是  $T(\eta_j)|n\rangle$ 。很明显，初态的声子态  $T(\eta_i)|0\rangle$  不是终态哈密顿量的本征态。在电磁波场的作用下，电子从  $i$  跃迁到  $j$ ，声子态就应该演变到用终态哈密顿量的本征态来展开。从  $T(\eta_i)|0\rangle \rightarrow T(\eta_j)|0\rangle$ ，发射的光子能量是  $\hbar\omega_{ij} = (E_i - E_j + \hbar\omega(\eta_j^2 - \eta_i^2))$ ，跃迁矩阵元是  $\langle 0, \eta_j|0, \eta_i\rangle$ ；如果是从  $T(\eta_i)|0\rangle \rightarrow T(\eta_j)|m\rangle$ ，发射的光子能量是  $(E_i - E_j + \hbar\omega(\eta_j^2 - \eta_i^2 + m)) = \hbar\omega_{i,j} + m\hbar\omega$ ，跃迁矩阵元是  $\langle m, \eta_j|0, \eta_i\rangle$ ；所以，发射光应该是由一系



列谱线构成的发射谱，频率是 $(\omega_{i,j} - m\omega)$ ， $m$ 是正整数。 $m$ 谱线的强度是正比于矩阵元的平方 $|\langle m, \eta_j | 0, \eta_i \rangle|^2$ 。这些谱线都是相当宽的，这是相干态的特点。可以算出，分布大致近于泊松分布 $P(m) = \exp(-|\eta_i - \eta_j|^2) \frac{1}{m!} |\eta_i - \eta_j|^{2m}$ 。同样，如果反过来探讨，考虑从能量低的态 $j$ 到能量高的态 $i$ ，声子初态是 $T(\eta_j)|0\rangle$ ，会出现类似的一系列频谱为 $(\omega_{i,j} + m\omega_{ph})$ 的吸收谱， $m$ 是正整数；当然谱线也是相当宽的。

把这个图像推到全部格波模式，可以看到，一个局域在F中心周围的电子，像是一团总电荷为 $-e$ 的“电子云”，它驱动在同一区域产生一团“声子云”。我们想象，把图像从格波空间转换到格点空间， $(k, 3)$ 波的波幅 $q_{k,3}$ 就转换到元胞 $l$ 中的极化矢量 $Q_{l,3}$ ；参数 $\zeta_{k,3}$ ， $\eta_{k,3}$ 等波矢函数也转换到 $W_{l,3}$ 和 $V_{l,3}$ 等格点函数。这就是说，在电子云覆盖的区域内，各个元胞中有极化形变， $Q_{l,3}$ 的平均值是 $W_{l,3}$ ；形象地说，在电子云覆盖的区域内，晶格发生了变形， $l$ 元胞中静态的极化变形是 $W_{l,3}$ ，离子振动是围绕这个静态变形的振动。

为了图像清晰，黄昆先生在文章中使用了一个简单的晶格模型——晶格振动的爱因斯坦模型，认为所有的纵光学声子的频率是常数 $\omega_0$ 。于是就可以把格点空间想象为每个元胞中都有一个表示极化的振子，频率是 $\omega_0$ 。类似于前面对单个格波的讨论，当电子态是 $i$ 时，可以理解在低温下，这个系统的波函数是

$$\Psi = \psi_{F,i}(r_e) \prod_l \phi_0(Q_{l,3} - W_{l,3,i}), \quad (8)$$

决定于电子云的密度分布，其实只有围绕空间与那个点附近一个有限的区域中 $W_{l,3,i}$ 才是不可忽略的。在区域外， $W_{l,3,i}$ 就是零了。这个区域可以认为对不同的状态电子的选择是一样的。

黄先生引进一个参量：

$$S = \sum_k |\eta_{k,3}|^2 = \sum_l \frac{\omega_0}{2\hbar} |W_{l,3}|^2; \quad (9)$$

这就是这团声子云总的平均声子数，换一个说法，是投入到这个有限区域的振动量子 $\hbar\omega_0$ 的平

均数。应该理解，在这有限区域中，有限个振子的振动不是相互独立的，而是相干的。因此在一定意义下，可以把这样一群振子看做是一个“大”振子，它的频率还是 $\omega_0$ ，波函数是

$$\phi_{ph} = \exp\left(-\frac{S}{2}\right) \sum_n \frac{(\sqrt{S})^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle. \quad (10)$$

仿照前面关于一个声子模式的讨论，对于F中心电子态间的光跃迁也就可以进行了，发射光谱应该是一系列频率为 $(\omega_{i,j} - p\omega_0)$ 的谱线， $p$ 是正整数，强度分布近于泊松分布，

$$\exp(-|S_i - S_j|) \left( \frac{|S_i - S_j|^p}{p!} \right). \quad (11)$$

吸收光谱应是一系列频率为 $(\omega_{i,j} + p\omega_0)$ 的谱线， $p$ 是正整数，强度分布类似。如前文说到的这些谱线都是宽度 $|S_i - S_j|$ 的线。上述黄先生的处理，都是针对晶体在低温下的情况，考虑温度的影响，这些在文章里有所描述，这里就不做介绍了。

黄昆先生在李爱扶先生协助下完成的这篇文章，清晰的解决了F中心(广义点说，离子型晶体中的发光中心)的发射和吸收光谱为什么会有很宽的谱，具有同时发射或吸收多个光学声子的可能性。其实与黄先生的文章同时，当时苏联的Pekar也提出了类似的说法<sup>[3]</sup>。黄先生提出的上述类似于泊松分布 $\exp(-S) \left( \frac{S^p}{p!} \right)$ 的预言，20世纪50年代末开始就不断地得到实验验证，固体光谱学家们都习惯于使用这个形式来处理和分析问题，并把这个 $S$ 因子叫做“黄—里斯因子”。 $S$ 因子是一个无量纲的量，其物理意义是跃迁前后声子云的平均声子数之差。

黄先生在前面的处理中，隐含着一个看法，由于光波的频率比格波(声子)的频率高，电子间跃迁是与光波相互作用引起的，而声子状态的改变则是晶格弛豫的结果。这是在此之前，许多有关分子物理和固体物理常有的想法，通常叫做“弗兰克—康登原理(Franck—Condon principle)，有时又叫做“绝热近似”。在黄先生和李先生的文章中，他们深刻地认识并指出了这点。他们接

着就提出了：完全靠电子和格波的相互作用，也可以引起电子态间的有多个声子参与的跃迁，这就是文章题目中强调的无辐射跃迁(non-radiative transitions)。其实，在上述的方程(1)中的 $V_c$ ，如果考虑格波的存在，把它对晶格原子对平衡位置的偏移位展开到一级，不就是F中心电子波函数应该与格波振幅 $Q$ 有关吗？类似的，考虑电子与晶格离子的库仑作用的方程(4)，在前面是把它作用到格波的波函数上，但如果将其作用到电子波函数上，不就可以发生没有光子参与的，电子态间的多声子跃迁吗？这一点应该是这篇文章中的又一个亮点，Pekar的文章就没有认识到这个关键点。黄昆先生是特别喜爱这篇文章中这种过程的研究的。他在80年代重返科研第一线时，就表现出这种特别喜爱。我想这不仅是因为他觉得这里面有一系列基础性的问题有待澄清，更是由于，这个问题在实际应用有关的许多问题上显得越来越重要和迫切。

20世纪50年代初，物理学界最重大的事件莫过于半导体三极管的发明。从极性晶体管到MOS晶体管，谁都理解材料中载流子寿命对器件性能的重要性，寿命不就是主要决定于材料里面的无辐射跃迁的复合中心和复合过程吗？这就是为什么无辐射跃迁这个问题如此的引起黄先生的喜爱和关注的缘故！（请参看黄先生写的“晶格弛豫和多声子跃迁理论”<sup>[2]</sup>）

## 2 极化子,量子场论模型

黄昆先生在这篇论文中注意的是被F中心俘获的电子，是被局域化在中心周围的电子，电子引起周围晶格的极化，伴随着一团“声子云”；那么对在晶体中运动的导电电子呢？20年代末到30年代初，人们就认识到传导电子被声子散射是电阻的一个主要机理，并且做了许多研究。1933年，著名的苏联物理学家朗道(L. D. Landau)提出，传导电子也会产生一团伴随着一起移动的“声子云”，它会减慢电子的运动(有效质量变重)，甚至会把传导电子变成“自陷”的局域化电

子。1946年前后，Landau和Pekar开始对这个设想做了一些研究，也引起了李爱扶先生在利物浦的“老板”Frohlich的重视，他也开始了对这个问题的深入研究；这种伴随着声子云的电子人们称做“极化子”(Polaron)。(可参看文献[4]Frohlich本人对前期研究的叙述)。

李政道先生在同一时期也开始对这个问题做了研究。他与合作者Pines, Low采用了标准的量子场论的做法<sup>[5]</sup>，把这个问题当成一个费米场(电子场)和一个玻色场(离子型晶体的纵光学波声子场)耦合的典型，连续发表了3篇论文<sup>[5, 6]</sup>，当时产生了较大的影响。我个人感觉，李政道先生对这个问题的兴趣，应该说主要是因为这是一个量子场论的“可解的”模型<sup>[7]</sup>，和量子电动力学对比，这个模型(当时很多人称做“李模型”)没有重整化的无穷大问题，可以充分显示场论方法和物理图像的特色。

在60、70年代，极化子的研究成为固体物理的一个热门，发表了很多文章，理论和实验成果都很丰富。有兴趣的读者可以参看专著<sup>[4]</sup>和标准的教科书<sup>[8]</sup>，或者近年的评论文章<sup>[9]</sup>。极化子的研究引进了一系列新的观念。比如电子间交换虚声子会产生电子之间的吸引作用的观念，就对超导机理的研究提供了全新的角度，对后来超导微观机理理论的建立起了决定性作用。当时，Bardeen, Pines, Frohlich等人都做过此方面的研究工作。黄昆先生在回国前夕也发表了一篇相关的文章<sup>[10]</sup>。50年代末，黄先生又进行过极化子的研究<sup>[11]</sup>。回顾50年代初关于电子—声子相互作用的这些进展，应该说黄先生当时是处在这些发展的核心圈子的。

## 3 半导体集成电路中的无辐射多声子跃迁

有人在评价20世纪60—70年代的物理学时有个说法：百分之六十的非核物理研究是围绕半导体做的，而其中又有百分之六十是围绕硅来做的。在硅的材料研究、工艺研究和物理研究中，

硅的体材料以及界面和表面区域材料中的杂质、点缺陷、位错等等从来是占了很大比例。其目的就是要认识和控制载流子的复合寿命。半导体界常用的说法就是要认识和控制 Shockley—Read—Hall 复合。这类简称为 SRH 复合的过程就是黄先生在李先生帮助下提出的“无辐射多声子跃迁”。我记得在 70 年代末，秦国刚同志刚从汉中下放归来，提出要把研究深能级杂质作为主要方向，要购入电子自旋共振谱仪时，黄昆先生就非常兴奋的支持。黄先生当时就强调，这类复合中心会有多个激发态能级，复合过程会是级联过程；他还强调，要发展局域化的晶格振动模式在这些过程中的作用(见文献[2]中黄先生的几篇评论)。他一再希望能学习和发展用于这类研究的新的实验手段。比如，利用综合的实验手段，人们就证明铜和金作为深能级，它们在硅的带隙中有多个能级，复合截面到  $10^{-15} \text{cm}^2$  的量级<sup>[12]</sup>。

当现代集成电路进入到百纳米量级及其以下尺度时，多声子复合中心对器件性能、可靠性、噪声来源等等方面的影响比以前严重了，条件苛刻了，所以提出了对多声子无辐射跃迁过程的具体描述和分析更高的要求。90 年代以来，关于 Si—SiO<sub>2</sub> 界面的 P<sub>b</sub> 心，E<sub>c</sub> 心，K<sub>n</sub> 心等等的研究很多。从物理理论来说，这些研究都开始使用密度泛函的计算手段，引入了比较具体的化学键合概念，有些计算的工作量看上去是相当大的；可是为了讨论复合过程，不得不在不同程度上使用含时间的密度泛函理论；不得不在格子组态坐标选择上做许多假设，常常用的是一维的坐标；这些对计算的结果有多大的影响呢？在这样小尺度中，复合时不仅仅要考虑多声子的复合，也要考虑电子与电子相互作用，一定意义上的俄歇(Auger)效应必须引入，当载流子跃迁时有一部分能量是传递给其他电子的；于是，也必须同时考虑围绕复合中心的电子分布；在文献上，从最平常的漂移—扩散方程，Boltzmann 方程，一直到用非平衡的量子格林函数方法的都有，总的说还缺少一个清晰的图像。希望了解的读者可以阅读文献[13—15]。

如果考虑到今后一段时间半导体电子学新的发展机会，这些方面的研究范围就更加扩大和深入了。我记得在 21 世纪初，我和韩汝琦同志去看望黄昆先生时，说起韩汝琦当时正努力想在北京大学开始探索高 K 集成电路的几种可能的氧化物膜时，也说到这些膜和硅界面的复合中心是个问题，黄先生笑着对韩说，“你离这步研究还远着哪！”唉，十多年过得也真快，黄先生离开我们了，比我还小半年的韩汝琦也走了！有时看到关于 HfO<sub>2</sub> 介质膜的文章时，真是从心底感到“惘然”！现在很多人在谈论二维材料，单原子层或几个原子层的，像 MoS<sub>2</sub> 等做下一代场效应管，在这些材料中这些问题也总得有人做啊！

#### 4 半导体发光二极管,激光管,光电子学

20 世纪 90 年代初，当中村修二(S. Nakamura)宣告他做的 InGaN LED 有多亮<sup>[16, 17]</sup>时，我们这些人都觉得又会见证一次科学造假了？衬底和外延层晶格失配率到 15%，位错密度甚至高于  $10^8$ ！能这样亮吗？可是事实就是事实，我们想不明白的也只好赶紧跟着他做了。现在，效率到 70% 的 InGaN 蓝光 LED 都在卖了。为什么 InGaN 材料中电子—空穴复合发光会这样强？为什么 SRH 复合会这样弱？应该说也基本弄清楚了。在 *c* 面生长的 InGaN—GaN 量子阱中，In 原子浓度的统计涨落，以及它引起的阱宽、应力和压电自建场的综合效果，使空穴能带边和电子波函数的变化，载流子出现局域化；而相应的散射又使得电子空穴躲开 SRH 复合中心。这几方面的因素凑在一块，就使得发蓝光的多量子阱 LED 会有这么高的复合发光效率！把 In 的成分提高些(绿光，黄光 LED)或减小些(紫外 LED)就没有这么好的效率了。这真是“上帝”(大自然)送给人类的一件礼物啊！(有兴趣的读者可参看文献[18—20])但这也告诉人们，在实际材料中，考虑发光复合和无辐射复合是个综合性的复杂问题。

用这种高效率的蓝光 LED 激励荧光粉，做成白光光源，已经成为通用照明的主流了，我国也



已成为了这个方面世界强国之一(与之有关的产业目前年总产值超过五千万人民币)。但是,人们发现,在大注入时,发光效率会迅速下降,这可以说是目前半导体照明行业面临的最令人瞩目的科学问题。清华大学的学者们写了一篇评论<sup>[21]</sup>,有兴趣的读者可以参看。原来在大注入时,另一种无辐射跃迁——俄歇跃迁开始起作用了。

器件的内量子效率(IQE)简单地说是可以近似表达为

$$\eta_{\text{int}} = \eta_{\text{inj}} \eta_{\text{rad}} = \eta_{\text{inj}} \frac{Bn^2}{An + Bn^2 + Cn^3}, \quad (12)$$

这里,  $n$  是在激活区载流子浓度,  $\eta_{\text{int}}$  是载流子注入效率,  $\eta_{\text{rad}}$  是电子—空穴复合发光效率; 后面这项里面,  $A$  是 SRH 复合率, 也就是通过无辐射多声子跃迁的速率;  $B$  是电子—空穴复合发光的速率, 它正比于电子浓度乘以空穴浓度;  $C$  是俄歇速率, 它是电子和空穴相遇复合时把能量转移给旁边的载流子(电子或空穴), 显然近似地它正比于  $n^3$ 。从这个公式, 就很容易理解大注入条件下为什么 IQE 会迅速下降。

黄先生和李先生说的无辐射复合是电子—空穴复合时发射声子, 当然在前面已经讲过它可以有比较复杂的过程, 常常是走好几步才完成的, 这些都唯象地归结在 SRH 复合里了。俄歇复合是物理上不同的机理, 前面说过 80 年代时, 黄昆先生就要我们注意这个机理, 让我们进入到这样的条件下进行研究。电子—电子间的相互作用, 首先便是在多量子阱器件中, 不同时空尺度下载流

子的空间分布和能量分布的问题。在传统的半导体物理中, 这便是准热平衡意义下的输运方程问题, 非热平衡下的玻尔兹曼方程问题以及热电子问题; 在现代人们比较爱说的关联系统中, 这便是非平衡统计物理的典型具体问题。围绕这方面最近几年出现了大量的, 大部分是数值的, 但也不少是解析加上数值的有关理论文章。也发展了很多比较直接的, 以及相对间接的实验研究方法。我比较随意的为读者提了几篇参考<sup>[22-24]</sup>。我也顺便提醒对太阳能电池感兴趣的读者, 这些问题在那里也是有的。

面对 GaN 基的 LED 大注入下效率下降的问题, 大量的研究工作正在进行, 但无论如何, 看样子是不可能“颠覆性”的改进了(但愿这个看法是错误的!)。所以, 中村修二在他的诺贝尔奖演讲中就提出, 用激光二极管代替发光二极管(即用 LD 代替 LED)做通用照明的问题。尽管 LD 的效率还是比低电流下的 LED 低, 但它已经惊人的到达近 40% 的水平, 这比已经认识过的任何类型的激光器, 不可想象的高了。何况它能达到的输出功率是 LED 的数量级的高。这个替代将是一个有重大意义的事件, 有兴趣的读者可以去看很多有关的讨论, 例如文献[25]。从物理角度, 受激发射与前面(12)式(文献上人们把它叫做 ABC 公式)说的  $B$  过程(自发辐射)是有原则性的区别, 现在还缺少认真的关于在多量子阱激光器的条件下, 分析公式(12)中起作用的  $A$  和  $C$  两种非辐射跃迁和受激发射的竞争, 分析 In 原子浓度的统计涨落带来的很宽的线宽所起的影响。

GaN 基的 LD 有如此惊人的效率, 比起 LED, 更是“上帝”(大自然)送给人类的一件礼物了。所以, 中村修二在他的诺贝尔奖演讲中也强调了可见光通信的可能性。总之, 如果站在比通用照明宽的角度来考虑 III 族氮化物的应用时, 需要考虑的问题就太多了。

## 5 量子点, 超短脉冲相干光

近年来, 10 纳米尺度的量子点有很大的发展。在未来的照明技术、太阳能技术、催化技



黄昆和夫人李爱扶

术、环保技术等等这些新兴的量子点将会有很重要的前景。怎样理解这个尺度上电子—声子相互作用？怎样理解这类材料的黄—里斯因子？怎样理解这里的多声子无辐射跃迁？表面、界面和体内区域的区别怎样处理？一系列问题摆在研究者的面前，也已经发表了不少文章。这方面的问题也很自然的与化学物理、高分子物理中的问题连接上了。其实我们这里有些从事有机发光二极管(OLED)的同事就遇到类似的问题。

从实验手段来说，现在超短脉冲激光的技术有很大发展，比如周期短的相干光波已经可以使用。对前面讲到的各种过程中的弛豫时间，能有直接的了解，将会推动理论上的发展。

## 6 没有结束的结语

前面我和读者一起，回顾了黄昆先生在李爱扶先生的帮助下1951年发表的论文。这篇文章首次提出了固体物理中，有多个声子参加的光跃迁

和无辐射跃迁的现象的物理机理，从这个角度提出了电子—声子相互作用中一些深层次的问题。我们也看到，直至黄先生晚年，他都很喜爱这个领域。我们这些有幸能追随黄先生工作的人，都理解他是一个努力在自己科学工作中，把追求真理与造福人民两个目标结合起来的人。他之所以喜爱这个领域，就是因为这是一个很基础的但又有重大应用背景的科学问题。在前面的文字中，我从当代集成电路的发展、半导体照明的发展、纳米技术的发展，粗浅地谈了一些认识。在谈到这些时，心里总有一种遗憾和愧疚的心情。20世纪80、90年代，包括21世纪初几年，黄先生在各种场合下谈过好几次有关的科学问题，意思是想推动开展一些研究。可是我们没有做，现在我也年过80了，还是在说说而已。这不是一句“人在江湖，身不由己”推脱得了的。唉！习主席说：“盖房子是为给人住的，不是为了炒的。”这个精神要是也能用到科学界就更好了。

### 参考文献

- [1] Huang K, Rhys A. Proc. Roy. Soc. (London), 1950, A 204:406
- [2] 黄昆. 黄昆文集. 北京: 北京大学出版社, 2004
- [3] Pekar S L. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1950, 20: 510
- [4] Frohlich H. Polarons and Excitons (Ed. By C. G. Kuper, G. D. Whitfield). New York: Plenum, 1963. pp 1-11
- [5] Lee T D, Pines D. Phys. Rev., 1952, 88: 960; Lee T D, Pines D, Low F. Phys. Rev., 1953, 90: 297
- [6] Low F, Pines D. Phys. Rev., 1955, 98: 414
- [7] Lee T D. Phys. Rev., 1954, 95: 1329
- [8] Mahan G D. Many-particle Physics. New York: Plenum, 1993
- [9] Devereese J J, Alexandrov A S. Rep. Prog. Phys., 2009, 72: 066501
- [10] Huang K. Proc. Roy. Soc. (London), 1951, 64: 867
- [11] 黄昆. 物理学报, 1958, 14: 204
- [12] Istratov A, Weber E. Appl. Phys., 1998, A66: 123
- [13] Alkauskas A, Yan Q, Van de Walle C G. Phys. Rev. B, 2014, 90: 075202
- [14] Goes W, Wimmer Y *et al.* Microelectronics Reliability, 2018, 87: 286
- [15] Liu Y Y *et al.* Phys Rev. Appl., 2019, 11: 044058
- [16] Nakamura S, Mukai T, Senoh M. Appl. Phys. Lett., 1994, 64: 1687
- [17] Nakamura S, Senoh M, Iwasa N. Jpn. J. Appl. Phys., 1995, 34: L797
- [18] Watson-Parris D *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83: 115321
- [19] Yang T J *et al.* J. Appl. Phys., 2014, 116: 113104
- [20] Tanner D S P *et al.* RSC Advances, 2016, 6: 64513
- [21] Wang L *et al.* Materials, 2017, 10: 1233
- [22] Kivisaari P *et al.* J. comput. Electyon., 2015, 14: 382
- [23] Zhukov V P *et al.* J. Appl. Phys., 2016, 120: 085708
- [24] Sjakste J *et al.* J. Phys. Condens. Matter, 2018, 30: 353001
- [25] Kuritzky L Y *et al.* MRS Communications, 2015, 5: 463