

晶格弛豫和黄-Rhys 多声子跃迁理论

朱 邦 芬

(中国科学院半导体研究所)

固体中局域电子态(如半导体深能级、固体发光中心等)与周围晶格原子之间存在的相互作用,使晶格原子的平衡位置发生或多或少的移动。对于不同的电子态(譬如基态或激发态),原子的平衡位置将有所不同。这种依赖于电子态的晶格畸变现象常称为晶格弛豫。近年来的发展日益证明,晶格弛豫是局域电子态的一项基本特征,能够引起许多重要效应^[1-3]。局域电子与晶格较强的耦合会导致光吸收峰与发光峰的增宽,这在较早以前就已经被认识到。然而,其确切的理论基础——晶格弛豫,则是由黄昆先生与后来成为他终身伴侣的李爱扶先生(A. Rhys)于1950年建立的^[4]。

根据晶格弛豫的概念,Пекар^[4]和黄昆与Rhys^[4]分别独立地在绝热近似基础上提出了多声子跃迁的量子理论。多声子跃迁是指在电子跃迁过程中,同时发射或吸收多个声子。根据电子跃迁过程中有无光跃迁产生,它又可分为光跃迁多声子过程和无辐射跃迁多声子过程。Пекар只涉及光跃迁多声子理论,且文章发表在俄文杂志上,鲜为人知。黄先生和李先生的著名文章“F中心光吸收与无辐射跃迁理论”发表虽略晚于Пекар,然而他们同时建立了光跃迁与无辐射跃迁多声子理论,且广为人知,因而人们常称多声子跃迁理论为黄-Rhys理论。

根据量子跃迁理论,电子态跃迁几率正比于某种“微扰”在初态和末态间的矩阵元的平方。既然电子初态和末态对应不同的晶格平衡位置(晶格弛豫),初态与末态的振动波函数之间不存在严格的正交关系。这样,电子跃迁前后的振动量子数(声子数)可以发生任意改变,而跃迁几率并不为零。

光跃迁多声子理论的要点可以简要叙述如下:

1. 绝热近似:系统总波函数 $\Phi_{in}(x, Q)(x, Q)$ 分别是电子和晶格坐标)是电子态 $\varphi_i(x, Q)$ 与晶格振动态 $\chi_{in}(Q)$ 的乘积。

2. 康登近似:认为电子态 φ_i, φ_j 之间偶极跃迁矩阵元 M_{ij} 与晶格坐标 Q 无关。

3. 在线性电声子相互作用与简谐近似下,低温下振动态之间的重叠积分中所含 p 声子发射几率来自 p 个模的声子数由 $0 \rightarrow 1$ 的跃迁。对于 N 个单一频率 ω_0 的声子模, p 声子跃迁的总贡献正比于

$$|M_{ij}|^2 e^{-S} S^p / p!, \quad (1)$$

其中表征晶格弛豫强弱的 S 因子(通常称作黄-Rhys因子)为

$$S = N^{-1} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\omega_0}{2\hbar} \right) \Delta_{ji}^2 \quad (2)$$

其中 Δ_{ji}/\sqrt{N} 为电子态从 j 态跃迁到 i 态时,简正坐标 Q_i 的移动值。

(1)式表明,由于晶格弛豫,原先一条谱线变成一系列的多声子峰。在低温下,多声子谱线强度呈泊松分布。当 $S \gg 1$ 时,峰值在 $p \approx S$ 附近。

光跃迁多声子理论发表后,立即引起学术界的重视,国际上相继发表了一系列重要的论文。1959年,Hopfield首先在CdS的带边发射中证实了如(1)式所示的多声子谱线的强度分布^[5]。现在,光跃迁的理论虽然在一些更深入的问题上仍在不断探讨,但基本原理已是确定无疑的了。

由于晶格弛豫,杂质或缺陷上的电子跃迁中的能量变化,原则上可以完全由多声子的吸

收或发射来补偿。这就是直接联系着发光中心效率与深能级动力学等重要问题的多声子无辐射跃迁理论。黄先生与李先生在1950年提出的无辐射多声子跃迁理论在70年代从定性上被证实是正确的,然而,由于与实验的定量对比直接依赖于对跃迁几率的具体数值估计,而这种估算在不同的工作中采取了不同的近似,由此产生了一些矛盾和曲折。

黄-Rhys 在文献[1]中具体估算跃迁几率时采用了绝热近似。在把非绝热算符(即破坏绝热状态的“微扰”)具体化时,电子波函数是以电子哈密顿量的本征态作为零级近似,把线性电声子作用作为微扰所得的一级微扰波函数。这样所得的非绝热算符不再依赖晶格坐标,因而也称作康登近似。但是康登近似的计算结果远低于实验值。此后,国际上相继出现了“非康登近似”^[6]和“静态耦合”^[7]的理论。这些理论虽然在定量计算上获得了某种程度的成功,然而也出现了一个令人困惑的局面:为什么属于在绝热近似框架内作修正的“非康登近似”与抛弃了绝热近似的“静态耦合”会有十分接近的结果?为什么采用理论上更为严格的绝热近似所得到的结果反不如远不是那么严格的“静态耦合”所得到的结果?

1979年,黄昆先生自己又重新剖析了这个难题^[2-3]。他发现用于无辐射跃迁理论的康登近似,实质上是把跃迁计算中的一级微扰和包含高级微扰的晶格弛豫效应混合并用;并且证明,一旦消除了康登近似带来的不自洽性,绝热

近似和静态耦合在把电声子作用作为一级微扰范围内是相互等价的。这样就得出一个统一的理论,从而澄清了30年来围绕无辐射跃迁理论发展而出现的混乱,也给比较简单的静态耦合计算提供了理论上的依据。

1980年以来,多声子跃迁理论在应用上的一个重要突破,是黄昆先生与顾宗权一起发展的多频声子模型^[8]。在分析贾惟义等的实验时,黄先生等提出的声子统计分布,阐明了在光跃迁多声子过程与非辐射跃迁过程中所参与的声子可以具有非常不同的频率,从而解决了多声子光谱实验解释的疑难点。

作为多声子跃迁理论的开创者,黄昆先生在该领域中的成就受到国际学术界的高度评价。他同李先生合著的文章是人们广泛引用的经典文献。黄先生在1980年建立的统一绝热近似与静态耦合的理论,刚一发表即被英国Ridley编入教科书,并引起国际上同行的重视。

- [1] K. Huang and A. Rhys, *Proc. Roy. Soc. A*, **204** (1950), 406.
- [2] 黄昆,中国科学, No.10(1980), 949.
- [3] 黄昆,物理学进展, **1**(1981),31.
- [4] С.И. Пекар, *ЖЭТФ*, **20**(1950),510.
- [5] J.J. Hopfield, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**(1959), 110.
- [6] В.А. Коварский, *ФТТ*, **4**(1962), 1636.
- [7] R. Passler, *Czecho. J. Phys.*, **B24** (1974), 322; *ibid*, **B25**(1975), 219.
- [8] K. Huang and Z.Q. Gu, *Physica*, **117B & 118E** (1983),552.

国际薄膜物理及应用会议将在1991年4月召开

在中国物理学会的支持下,上海物理学会将于1991年4月15—17日在上海举办国际薄膜物理及应用会议('91 TFPA)。会议的内容为:

1. 薄膜物理: 包括薄膜的形成方法,薄膜的结构分析和物理特性等;
2. 薄膜材料: 包括金属、有机材料、无机材料和复合材料等;
3. 应用: 包括在光学、集成光学、光电子学、信息存储和显示、微电子学、传感器、磁学、超导器件、热器件、太阳能电池、表面钝化和摩擦学、装饰及其他方面的应用;

4. 制备、检验和分析: 包括真空涂敷、溅射、化学气相沉积(CVD或MOCVD)、分子束外延、溶液沉积、监测和分析技术、过程控制、薄膜性质的测量等。

会议组织委员会由周世勋(复旦大学教授)、王守令(中国科学院上海硅酸盐研究所副所长)等组成。

论文摘要的截止日期为1990年8月31日。摘要应打印在A4纸上,篇幅约500字,题目应从第三行开始用大写字母打字,一式三份。邮寄上海8211信箱(邮政编码201800)李逸峰教授。

(复旦大学表面物理实验室 陆 栋)