

多声子跃迁高温强耦合近似的判据

顾宗权 黄 昆

(中国科学院半导体研究所)

1983年5月6日收到

提 要

本文根据明确的物理图象,对广泛采用的高温强耦合近似的适用范围,提出一个理论判据。通过具体计算,对比准确值和近似计算值,验证了所提出的判据是一个有效的定量的判据。对一些典型实验数据的分析表明,一般的实验情况往往并不适用于高温-强耦合近似。

一、高温-强耦合近似

固体中局域中心的电子态发生变化时,四周晶格位形一般发生或多或少的畸变,称为晶格弛豫。由于晶格弛豫,局域中心的电子可以通过发射(或吸收)若干声子实现量子跃迁,其电子能量的变化完全由发射(或吸收)的声子来补偿。这种跃迁过程称为多声子无辐射跃迁。多声子无辐射跃迁的普遍理论具有很复杂的形式,所以分析具体问题往往采用某些简化的近似。本文讨论的高温-强耦合近似就是广泛采用的一种简单近似(参见文献[1])。

最早 Kubo-Toyozawa 在提出他们的普遍形式的理论同时,就曾证明在高温极限,多声子无辐射跃迁几率具有以下形式^[2]:

$$W = (\text{常数}) T^{1/2} \exp \left[- \frac{(E_{ji} - S\hbar\omega)^2}{4S\hbar\omega kT} \right]. \quad (1)$$

其中 E_{ji} 是跃迁前后电子能级 E_j 和 E_i 之差, $S\hbar\omega$ 是跃迁中晶格弛豫的弹性能(以这种形式来表示, S 是描述电子-声子耦合强度的参量, $\hbar\omega$ 是声子能量的某种平均值)。(1)式的物理意义最容易用如图1的位形坐标图说明: Q 是描述晶格位形的“位形坐标”, j 和 i 代表跃迁前后的电子态的位形曲线,它们的极小值给出平衡的晶格位形。电子能级差 E_{ji} 和晶格弛豫能 $S\hbar\omega$ 都注明在图中。(1)式明显表示一个热激活的过程,激活能是

$$\Delta E = \frac{(E_{ji} - S\hbar\omega)^2}{4S\hbar\omega}. \quad (2)$$

不难验证 ΔE 恰好是位形坐标图中,自 j 态的极小值到达两条位形曲线交点C所需要的能量,这也已注明在图中。如果把晶格坐标 Q 看作一个经典的参量,那末只有在C点 j 和 i 两个电子态能量相同,才能发生 j 至 i 的电子跃迁。(1)式正是表明在高温极限,无辐射跃迁可以归结为由热激活到达交点C,通过C点由 j 跃迁到 i 态的准经典过程(这里准

经典指把晶格运动当作经典运动,用一个参量 Q 描述)。由于高温极限的公式十分简单,又有很直观的物理图象,因此被广泛采用;有不少作者甚至把一般多声子跃迁简单描绘为通过位形曲线交点进行的过程。

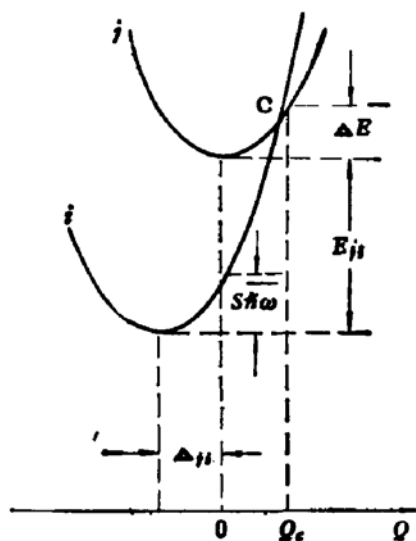


图 1

二、适用高温-强耦合近似的判据

已经有一些作者^[3,4]曾强调,一般实际情况并不适用高温-强耦合近似,但是,没有提出具体的分析和判据。我们在一些简化的条件下对问题进行了较具体的分析。

多声子跃迁几率很大程度上决定于跃迁前后晶格振动波函数的重迭积分。实际上常常把跃迁几率表示成一个频率因子乘以振动波函数重迭积分的平方。高温极限公式(1)中的指数因子实质上正是来自振动波函数的重迭积分。在单频模型(取所有声子频率相同)的情形,晶格振动重迭积分的贡献可以表示为

$$P = A_v \left| \int \chi_{n+p}(Q - \Delta) \chi_n(Q) dQ \right|^2, \quad (3)$$

Q 和 χ 表示简正坐标和简谐振子波函数, n 和 $n+p$ 是初态和末态的声子数,所以 p 实质上表示了电子能级差 E_{ji} , 因为能量守恒要求

$$E_{ji} = p \hbar \omega_0, \quad (4)$$

$\hbar \omega_0$ 为声子能量。跃迁前后简正坐标原点的移动 Δ 表征了晶格弛豫;通过晶格弛豫能, Δ 和耦合参数 S 相互联系如下:

$$S \hbar \omega_0 = \frac{1}{2} \omega_0^2 \Delta^2. \quad (5)$$

(3) 式中 A_v 表示对初态声子数作热统计平均。为以下方便,我们将称 P 为声子几率因子。本文作者之一曾对不同的能级差(参数 p)、耦合强度(参数 S)和温度(参数采用 $\bar{n} = 1/[\exp(\hbar \omega_0/kT) - 1]$),通过具体计算,对比了声子几率因子的准确值和采用高温极限近似的值,据此得到下列适用高温极限近似的判据^[5]

$$\bar{n} S > p. \quad (6)$$

在该文中还指出,由 Kubo-Toyozawa 最初作为高温极限导出的近似,更确切应表达为高温-强耦合近似;这一点也明显地反映在(6)式的判据中。

(6)式完全是一个经验性的判据。在本文中,我们尝试根据明确的物理图象提出一个理论判据。我们的出发点是计算跃迁的平均初态声子能量,只有它超越了位形曲线的交点高度 ΔE ,才能期望适用于高温-强耦合近似。

跃迁的初态平均声子能量具体定义为以跃迁几率为权重的初态声子能量的统计平均:

$$\bar{E} = \frac{\sum_n n \hbar \omega_0 e^{-n \beta \hbar \omega_0} \left| \int \chi_{n+p}(Q - \Delta) \chi_n(Q) dQ \right|^2}{\sum_n e^{-n \beta \hbar \omega_0} \left| \int \chi_{n+p}(Q - \Delta) \chi_n(Q) dQ \right|^2}. \quad (7)$$

根据前述的理由, 这里实际上是以振动的重迭积分平方为统计权重来计算的, 式中 $\beta = 1/kT$. 显然(7)式也可以表达为:

$$\bar{E} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left\{ \sum_n e^{-n \beta \hbar \omega_0} \left| \int \chi_{n+p}(Q - \Delta) \chi_n(Q) dQ \right|^2 \right\}. \quad (8)$$

(3)式的声子几率因子 P , 用显式写出来成为

$$\begin{aligned} P &= \left(\sum_n e^{-n \beta \hbar \omega_0} \right)^{-1} \left\{ \sum_n e^{-n \beta \hbar \omega_0} \left| \int \chi_{n+p}(Q - \Delta) \chi_n(Q) dQ \right|^2 \right\} \\ &= (1 - e^{-\beta \hbar \omega_0}) \left\{ \sum_n e^{-n \beta \hbar \omega_0} \left| \int \chi_{n+p}(Q - \Delta) \chi_n(Q) dQ \right|^2 \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

取对数并对 β 值求微商, 得到

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln P = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left\{ \sum_n e^{-n \beta \hbar \omega_0} \left| \int \chi_{n+p}(Q - \Delta) \chi_n(Q) dQ \right|^2 \right\} + \bar{n} \hbar \omega_0, \quad (10)$$

其中

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_0} - 1}.$$

利用(10)式可以把(8)式的初态平均声子能量写成

$$\bar{E} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln P + \bar{n} \hbar \omega_0. \quad (11)$$

在文献[1]中曾证明, 声子几率因子可以相当准确地用下列近似的解析式计算:

$$P = \frac{e^{-S(2\bar{n}+1)}}{\{2\pi[4S^2\bar{n}(\bar{n}+1) + p^2]^{1/2}\}^{1/2}} \left[\frac{2S(\bar{n}+1)}{p + [4S^2\bar{n}(\bar{n}+1) + p^2]^{1/2}} \right]^p e^{[4S^2\bar{n}(\bar{n}+1) + p^2]^{1/2}}. \quad (12)$$

P 对温度(或 β) 和声子频率 ω_0 的依赖关系都是通过 $\bar{n}$, 所以, 我们利用

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial \beta} = - \frac{\hbar \omega_0 e^{\beta \hbar \omega_0}}{(e^{\beta \hbar \omega_0} - 1)^2} = - \bar{n}(\bar{n} + 1) \hbar \omega_0$$

把(11)式最后写成

$$\begin{aligned} \bar{E} &= - \frac{\partial \bar{n}}{\partial \beta} \frac{\partial \ln P}{\partial \bar{n}} + \bar{n} \hbar \omega_0 \\ &= \left\{ \bar{n}(\bar{n} + 1) \frac{\partial \ln P}{\partial \bar{n}} + \bar{n} \right\} \hbar \omega_0. \end{aligned} \quad (13)$$

在单频模型的情形, 位形曲线交点的高度为

$$\Delta E = \frac{(p \hbar \omega_0 - S \hbar \omega_0)^2}{4S \hbar \omega_0} = \frac{(p - S)^2}{4S} \hbar \omega_0. \quad (14)$$

(13)式和(14)式相对比给出以下适用高温-强耦合近似的判据:

$$\bar{n}(\bar{n} + 1) \frac{\partial \ln P}{\partial \bar{n}} + \bar{n} > \frac{(p - S)^2}{4S}, \quad (15)$$

其中 P 可以用(12)的近似式.

表 1 声子几率因子的准确值和高溫-强耦合近似值

$\bar{n}$	$S \backslash p$	10	15	20	25	30
4	1	1.82×10^{-9}	9.63×10^{-6}	1.23×10^{-9}	5.06×10^{-12}	8.21×10^{-16}
		1.45×10^{-9}	2.38×10^{-6}	2.39×10^{-10}	1.48×10^{-13}	5.62×10^{-22}
	3	3.05×10^{-2}	5.43×10^{-3}	4.24×10^{-4}	1.57×10^{-5}	2.93×10^{-7}
		3.09×10^{-2}	5.29×10^{-3}	3.57×10^{-4}	9.49×10^{-6}	9.97×10^{-8}
	5	4.47×10^{-2}	1.93×10^{-2}	4.92×10^{-3}	7.50×10^{-4}	6.98×10^{-5}
		4.51×10^{-2}	1.95×10^{-2}	4.84×10^{-3}	6.87×10^{-4}	5.58×10^{-5}
	10	4.20×10^{-2}	3.60×10^{-2}	2.40×10^{-2}	1.20×10^{-2}	4.58×10^{-3}
		4.21×10^{-2}	3.67×10^{-2}	2.41×10^{-2}	1.20×10^{-2}	4.52×10^{-3}
	15	3.14×10^{-2}	3.44×10^{-2}	3.13×10^{-2}	2.36×10^{-2}	1.49×10^{-2}
		3.14×10^{-2}	3.44×10^{-2}	3.14×10^{-2}	2.37×10^{-2}	1.49×10^{-2}
3	1	7.50×10^{-4}	1.56×10^{-6}	7.24×10^{-10}	1.05×10^{-13}	5.82×10^{-18}
		4.47×10^{-4}	1.14×10^{-7}	8.02×10^{-13}	1.54×10^{-19}	8.16×10^{-28}
	3	2.67×10^{-2}	3.01×10^{-3}	1.28×10^{-4}	2.27×10^{-6}	1.87×10^{-8}
		2.70×10^{-2}	2.77×10^{-3}	8.56×10^{-5}	7.98×10^{-7}	2.24×10^{-9}
	5	4.68×10^{-2}	1.60×10^{-2}	2.82×10^{-3}	2.65×10^{-4}	1.38×10^{-5}
		4.72×10^{-2}	1.61×10^{-2}	2.66×10^{-3}	2.14×10^{-4}	8.43×10^{-6}
	10	4.78×10^{-2}	3.97×10^{-2}	2.32×10^{-2}	9.54×10^{-3}	2.79×10^{-3}
		4.78×10^{-2}	4.00×10^{-2}	2.33×10^{-2}	9.49×10^{-3}	2.69×10^{-3}
	15	3.47×10^{-2}	3.90×10^{-2}	3.45×10^{-2}	2.41×10^{-2}	1.33×10^{-2}
		3.46×10^{-2}	3.90×10^{-2}	3.47×10^{-2}	2.42×10^{-2}	1.33×10^{-2}
2	1	1.86×10^{-4}	1.07×10^{-7}	1.28×10^{-11}	4.63×10^{-16}	6.37×10^{-21}
		4.88×10^{-5}	4.23×10^{-10}	2.30×10^{-17}	7.89×10^{-21}	1.70×10^{-22}
	3	1.99×10^{-2}	1.07×10^{-3}	1.75×10^{-5}	1.05×10^{-7}	2.67×10^{-10}
		1.98×10^{-2}	7.99×10^{-4}	5.96×10^{-6}	8.19×10^{-8}	2.08×10^{-12}
	5	4.78×10^{-2}	1.08×10^{-2}	1.03×10^{-3}	4.43×10^{-5}	9.31×10^{-7}
		4.84×10^{-2}	1.06×10^{-2}	8.39×10^{-4}	2.42×10^{-5}	2.52×10^{-7}
	10	5.65×10^{-2}	4.36×10^{-2}	2.05×10^{-2}	6.02×10^{-3}	1.12×10^{-3}
		5.68×10^{-2}	4.41×10^{-2}	2.06×10^{-2}	5.81×10^{-3}	9.85×10^{-4}
	15	3.92×10^{-2}	4.61×10^{-2}	3.88×10^{-2}	2.34×10^{-2}	1.02×10^{-2}
		3.92×10^{-2}	4.63×10^{-2}	3.91×10^{-2}	2.36×10^{-2}	1.01×10^{-2}
1.5	1	6.73×10^{-5}	1.64×10^{-8}	8.18×10^{-12}	1.21×10^{-17}	6.76×10^{-23}
		6.49×10^{-6}	2.72×10^{-12}	1.92×10^{-21}	2.28×10^{-28}	4.58×10^{-42}
	3	1.59×10^{-2}	4.60×10^{-4}	8.01×10^{-7}	1.06×10^{-8}	1.21×10^{-11}
		1.45×10^{-2}	2.53×10^{-4}	5.29×10^{-9}	1.31×10^{-10}	3.88×10^{-13}
	5	4.66×10^{-2}	7.59×10^{-3}	4.43×10^{-4}	3.01×10^{-5}	2.90×10^{-7}
		4.76×10^{-2}	7.01×10^{-3}	2.88×10^{-4}	3.30×10^{-4}	1.05×10^{-6}
	10	6.33×10^{-2}	4.55×10^{-2}	1.79×10^{-2}	3.94×10^{-3}	5.04×10^{-4}
		6.37×10^{-2}	4.63×10^{-2}	1.78×10^{-2}	3.60×10^{-3}	3.86×10^{-4}
	15	4.22×10^{-2}	5.16×10^{-2}	4.15×10^{-2}	2.21×10^{-2}	7.93×10^{-3}
		4.21×10^{-2}	5.21×10^{-2}	4.21×10^{-2}	2.22×10^{-2}	7.65×10^{-3}

表 1 引述了文献 [1] 对不同的 $\bar{n}$ 、 p 、 S 取值所计算的声子几率因子的准确值和高溫-强耦合近似值。我们根据按 (15) 式判据所进行的计算, 作出表上的折线, 在折线以下是按 (15) 式判据适用高溫-强耦合的范围。从表列数据可以看出, (15) 式提供了一个有效的定量的判据, 在表中分界线以下一行, 高溫-强耦合近似值与准确值是很接近的, 平均偏离

为 2.5%, 而在分界线以上一行, 两者就有百分之几十以至成倍的差别。

为了考查在一些典型的实验情况下是否适用高温-强耦合近似, 我们用(12)式给出的声子几率因子 P 拟合 Henry 和 Lang^[5] 提供的 GaAs 和 GaP 中若干深中心的俘获截面随温度的变化: 声子能量参考 Henry 和 Lang 的实验统一选定为 $\hbar\omega_0 = 0.0186\text{eV}$, $p\hbar\omega_0$ 直接采用他们文章中给定的能隙值, S 参数是通过拟合实验数据选定的。按这样的选取参数所计算的声子几率因子随温度的变化, 表示在图 2 中。各曲线的实线段是 Henry 和 Lang 报道的实际测量温度的范围, *号是按(15)式的判据, 适用高温-强耦合近似所必须达到的温度。可以看到, 实际的实验温度在多数情况下都远未达到适用高温-强耦合近似的温度。

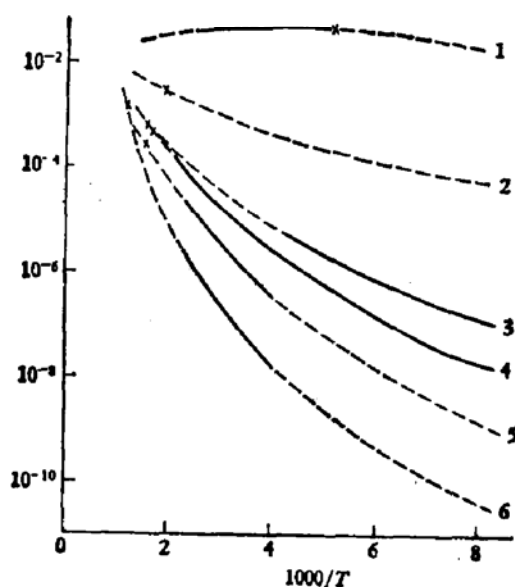


图 2 以声子几率因子拟合深中心俘获截面 σ 随温度的变化。

实线表示实验温度范围。

* 表示适用高温强耦合近似所必须达到的温度

$\hbar\omega_0 = 0.0186\text{eV}$.

1. GaP 中 Zn-O 中心电子俘获截面 $p\hbar\omega_0 = 0.28\text{eV}$ $S = 10$;

2. GaAs 中辐射损伤缺陷中心电子俘获截面, $p\hbar\omega_0 = 0.28\text{eV}$ $S = 4$;

3. GaAs 中 O 中心电子俘获截面 $p\hbar\omega_0 = 0.74\text{eV}$ $S = 14$;

4. GaAs 中未辨认的缺陷中心 (B 中心) 电子俘获截面 $p\hbar\omega_0 = 0.74\text{eV}$ $S = 13$;

5. GaAs 中 Fe 电子俘获截面 $p\hbar\omega_0 = 0.93\text{eV}$ $S = 17$;

6. GaAs 中 Cr 电子俘获截面 $p\hbar\omega_0 = 0.65\text{eV}$ $S = 8$.

三、结 语

本文讨论的高温-强耦合近似最初是由 Kubo 和 Toyozawa 作为多声子无辐射跃迁的高温极限导出的。它对应于通过两个电子态能量交叠的原子位形(位形曲线交点)进行的准经典过程。这种极限结果的结果, 由于其物理图象和理论公式都十分简单, 以后发展成为广泛应用的一种简单近似, 有时甚至把多声子无辐射跃迁一般地描绘成通过位形曲线交点进行的过程。

本文在单频模型的情况下,根据平均初态声子能量和位形曲线交点高度的比较,提出(15)式的判据;具体验算表明,它提供了一个适用高温-强耦合近似的有效的、定量的判据.另外,对 Henry 和 Lang 关于深能级的一些典型实验的分析表明,这样一些典型的实验情况是不适用高温-强耦合近似的.

参 考 文 献

- [1] 黄 昆,物理学进展,1 卷 1 期,31(1981).
- [2] R. Kubo and Y. Toyozawa, *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)*, **13**, 160 (1955).
- [3] C. W. Struck and W. H. Fonger, *J. Luminescence*, **10**, 1 (1975).
- [4] B. K. Ridley, *J. Phys. (C): Solid State Phys.*, **12**, 2323 (1978).
- [5] C. H. Henry and D. V. Lang, *Phys. Rev.*, **B15**, 989 (1977).

A Criterion for High Temperature-Strong Coupling Approximation in Multiphonon Transition Theory

Gu Zongquan and Huang Kun

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

By comparing the average initial phonon energy and the height of the cross-point of the configurational coordinate curves, the following criterion for applicability of the high temperature-strong coupling approximation is derived:

$$\bar{n}(\bar{n}+1) \frac{\partial \ln P}{\partial \bar{n}} + \bar{n} > \frac{(p-S)^2}{4S}.$$

S is the standard S-coupling parameter, p is the electronic transition energy expressed in terms of number of phonons and $\bar{n} = \{\exp(\hbar\omega_0/kT) - 1\}^{-1}$. P is phonon probability factor:

$$P = A_V \left| \int \chi_{n+p}(Q-\Delta) \chi_n(Q) dQ \right|^2.$$

Direct numerical calculations for different $\bar{n}$, S , p values verify that the above criterion is a satisfactory quantitative criterion. By analysis of some typical experimental instances, it is shown that in most cases the experimental temperature is far below that required by the above criterion.