

极性半导体表面激子结合能

梁希侠

(内蒙古大学)

1982年3月29日收到

提 要

本文由作者导出的极性晶体表面激子的有效哈密顿量出发,用变分法计算了一些极性半导体材料的表面激子结合能,进一步讨论了晶格振动对表面激子基态的影响.对于GaAs,本文的结果与实验很好地符合.

一、引 言

在离子晶体中,由于晶格振动的表面模的影响,电子可能陷在表面附近形成表面极化子.表面极化子的自陷能较体内的大^[1-2].对于激子,亦有类似的性质.用光电发射技术观察到的GaAs(110)面表面激子效应^[3-4]证实了这点.目前,对其它极性晶体表面激子的实验结果尚未多见.

作者曾将表面极化子的哈密顿推广到激子情形^[5],采用顾世洵研究体内激子时提出的方法^[6],导出表面激子的有效哈密顿量.本文从这一有效哈密顿量出发,用变分法对一些极性半导体材料表面激子基态进行了数值计算.我们得到的基态能量与Берил等^[7]用其它方法得出的结果基本一致.计算的结果表明:表面激子的结合能远高于体内激子的相应值;晶格振动对表面激子态的影响颇为显著,这一影响突出反映在质量重正化上.

本文对GaAs表面激子的结合能也进行了计算,得到了与实验一致的结果.

二、哈密顿量

考虑局域在晶体表面平面内的激子,我们曾将表面电子-光学声子系的哈密顿量^[1,2]推广到表面激子-声子系为

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_p^2 - \frac{e^2}{\epsilon_0^* \rho} + \sum_Q \hbar \omega_s a_Q^\dagger a_Q \\ & + \sum_Q \left[\frac{C}{\sqrt{Q}} a_Q e^{iQ \cdot R} (e^{-i\beta_1 Q \cdot p} - e^{i\beta_2 Q \cdot p}) + \text{c.c.} \right], \quad (1) \\ C = & 2\pi i e \left(\frac{\hbar \omega_s}{4\pi A \epsilon} \right)^{\frac{1}{2}}, \\ \frac{1}{\epsilon} = & \frac{1}{\epsilon_0^*} - \frac{1}{\epsilon_0^{**}}. \end{aligned}$$

式中 \mathbf{R} 、 ρ 分别是表面上二维的激子质心和相对坐标位矢, $\nabla_{\mathbf{R}}^2$ 、 ∇_{ρ}^2 是相应的 Laplace 算符; $M = m_c + m_h$ 和 $\mu = m_c m_h / (m_c + m_h)$ 是激子总质量和约化质量; $\epsilon_{\infty}^* = (\epsilon_{\infty} + 1)/2$ 和 $\epsilon_0^* = (\epsilon_0 + 1)/2$ 是表面的有效光学和静电介电常数; $\omega_s = \omega_{T0} \sqrt{(\epsilon_0 + 1)/(\epsilon_{\infty} + 1)}$ 为表面光学声子频率, 其中 $\omega_{T0} = \omega_{L0} \sqrt{\epsilon_{\infty}/\epsilon_0}$; $\beta_1 = m_c/M$, $\beta_2 = m_h/M$; $a_{\mathbf{Q}}^+$ 、 $a_{\mathbf{Q}}$ 分别为二维波矢 \mathbf{Q} 的表面光学声子产生、湮灭算符; A 为表面积。

文献 [5] 中, 对 (1) 进行两次么正变换

$$U_1 = \exp \left[i \left(\mathbf{K} - \sum_{\mathbf{Q}} \mathbf{Q} a_{\mathbf{Q}}^+ a_{\mathbf{Q}} \right) \cdot \mathbf{R} \right], \quad (2)$$

$$U_2 = \exp \left[\sum_{\mathbf{Q}} (a_{\mathbf{Q}}^+ f_{\mathbf{Q}}(\rho) - a_{\mathbf{Q}} f_{\mathbf{Q}}^*(\rho)) \right], \quad (3)$$

$$f_{\mathbf{Q}}(\rho) = - \frac{2M}{\hbar^2} \frac{C^*(e^{i\beta_1 \mathbf{Q} \cdot \rho} - e^{-i\beta_2 \mathbf{Q} \cdot \rho})}{Q^{1/2}(Q^2 + u_s^2)}$$

类似于文献 [6], 用微扰法求得低温极限下表面激子的有效哈密顿量^[9]

$$H_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M^*} + \frac{\rho^2}{2\mu^*} - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty}^* \rho} + V_s(\rho) - E_{\text{tr}}, \quad (4)$$

$$V_s(\rho) = \alpha_s \hbar \omega_s \left(3 + \rho \frac{d}{d\rho} \right) L(\rho), \quad (5)$$

$$E_{\text{tr}} = \frac{\pi}{2} \alpha_s \hbar \omega_s \left(2 - \frac{\beta_1^2 + \beta_2^2}{2\beta_1 \beta_2} \right), \quad (6)$$

$$M^* = \frac{M}{1 - B_M(\rho)\alpha_s}, \quad \mu^* = \frac{\mu}{1 - B_{\mu}(\rho)\alpha_s}, \quad (7)$$

$$\alpha_s = \frac{M e^2}{\epsilon \hbar^2 u_s}, \quad \frac{\hbar^2 u_s^2}{2M} = \hbar \omega_s, \quad (8)$$

$$L(\rho) = \int_0^{\pi/2} e^{-\rho u_s \cos \varphi} d\varphi, \quad (9)$$

$$B_M(\rho) = \left[\frac{\pi}{4} - \frac{\cos 2\varphi_1}{u_s^2 \rho^2} \left(\rho^2 \frac{d^2}{d\rho^2} - \rho^3 \frac{d^3}{d\rho^3} - \rho^4 \frac{d^4}{d\rho^4} \right) L(\rho) \right. \\ \left. - \sin^2 \varphi_1 \left(1 - \rho \frac{d}{d\rho} - \rho^2 \frac{d^2}{d\rho^2} \right) L(\rho) \right], \quad (10)$$

$$B_{\mu}(\rho) = \left[\frac{\pi}{4} \frac{\beta_1^2 + \beta_2^2}{2\beta_1 \beta_2} + \frac{\cos 2\varphi_2}{u_s^2 \rho^2} \left(\rho^2 \frac{d^2}{d\rho^2} - \rho^3 \frac{d^3}{d\rho^3} - \rho^4 \frac{d^4}{d\rho^4} \right) L(\rho) \right. \\ \left. + \sin^2 \varphi_2 \left(1 - \rho \frac{d}{d\rho} - \rho^2 \frac{d^2}{d\rho^2} \right) L(\rho) \right]. \quad (11)$$

式中 φ_1 、 φ_2 分别是 ρ 与 \mathbf{K} 、 ρ 的夹角。有效哈密顿 (4) 中, 首项为激子质心动能, 第二项为内部运动的动能, 第三项为不计晶格极化时电子、空穴间库仑势, 第四项为表面光学声子诱生的屏蔽势, 末项为激子自陷能项。

如文献 [5] 指出, 有效哈密顿量中, V_s 随 ρ 的增加迅速下降, 且始终大于零, 因此是对电子、空穴间作用的屏蔽。当 $\rho \geq 5u_s^{-1}$ 时, 它的变化是 ρ^{-1} 律, 使加屏蔽的电子、空穴相互作用仍为库仑型, 但介电常数为 ϵ^* 。激子自陷能项与体内类似^[6]。值得注意, 由 (10)、(11) 式看出, 激子的重正化质心和约化质量 M^* 、 μ^* 都与电子-表面光学声子耦合强弱以及激子内部运动的 ρ 有关。特别是平动有效质量还与电子、空穴间相对距离和激子波函

数有关。这是因为表面光学声子同时与电子、空穴相互作用,使得激子质心的平动与内部运动连系起来了。质量重正化的结果表明,电子、空穴间的相互作用,还影响了各自周围的“极化云”,不能将它们视为两个互不交迭的“点”极化子。下文的计算将表明,约化质量的重正化,深刻影响着表面激子的结合能。

三、结 合 能

为了计算表面激子的结合能,只需计算 $K=0$ 情形激子基态能。考虑到波函数的对称性,不计(11)中与 ρ 有关的后两项,激子哈密顿量简化为

$$H_{\text{eff}} = H_{\text{ex}} - E_{\text{tr}}, \quad (12)$$

$$H_{\text{ex}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu^*} \nabla_{\rho}^2 - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty}^* \rho} + V_s(\rho), \quad (13)$$

$$\mu^* = \frac{\mu}{1 - \frac{\pi}{4} \frac{\beta_1^2 + \beta_2^2}{2\beta_1\beta_2} \alpha_s}. \quad (14)$$

现用变分法计算基态能量。(12)式中后项为常数,因此只需先用变分法算出前一项 H_{ex} 的基态能量近似值 H_{ex}^0 , 便可由下式求出激子基态能量的近似值

$$E'_{\text{ex}} = H_{\text{ex}}^0 - E_{\text{tr}}. \quad (15)$$

为了求 H_{ex} 的变分能量 H_{ex}^0 , 选择尝试波函数

$$\psi(\rho) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{z}{a}\right) e^{-\frac{z}{a} \rho}. \quad (16)$$

其中 $a = \epsilon_{\infty}^* \hbar^2 / \mu^* e^2$ 为有效玻尔半径, z 为变分参数,由极值条件决定。

于是

$$\begin{aligned} \bar{H}_{\text{ex}} &= \langle \psi | H_{\text{ex}} | \psi \rangle = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \psi^*(\rho) H_{\text{ex}} \psi(\rho) \rho d\rho d\theta \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \rho \psi^*(\rho) \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu^*} \nabla_{\rho}^2 - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty}^* \rho} \right) \psi(\rho) d\rho d\theta \\ &\quad + \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \rho |\psi(\rho)|^2 \alpha_s \hbar \omega_s \left(3 + \rho \frac{d}{d\rho} \right) L(\rho) d\rho d\theta \\ &= \frac{e^2}{2a\epsilon_{\infty}^*} (z^2 - 4z) + 4\alpha_s \hbar \omega_s \\ &\quad \times \int_0^{\pi/2} \left[\frac{4}{(2 + b \cos \varphi)^3} + \frac{1}{(2 + b \cos \varphi)^2} \right] d\varphi. \end{aligned} \quad (17)$$

其中 $b = \frac{a\mu_s}{2}$. 对(17)中后一项分别 $b < 2$, $b = 2$, $b > 2$ 三种情况积分得

$$\bar{H}_{\text{ex}} = \begin{cases} \frac{e^2}{2a\epsilon_{\infty}^*} (z^2 - 4z) + \alpha_s \hbar \omega_s \left[\frac{4b(b^2 - 10)}{(4 - b^2)^2} + \frac{192}{(4 - b^2)^{5/2}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{2-b}{2+b}} \right], & (b < 2) \\ \frac{e^2}{2a\epsilon_{\infty}^*} (z^2 - 4z) + \frac{8}{5} \alpha_s \hbar \omega_s, & (b = 2) \\ \frac{e^2}{2a\epsilon_{\infty}^*} (z^2 - 4z) + \alpha_s \hbar \omega_s \left[\frac{4b(b^2 - 10)}{(b^2 - 4)^2} + \frac{96}{(b^2 - 4)^{5/2}} \ln \frac{b + \sqrt{b^2 - 4}}{2} \right]. & (b > 2) \end{cases} \quad (18)$$

由表 1 列出的几种晶体的介电常数 ϵ_0 、 ϵ_∞ ，带质量 m_e 、 m_h ，以及体纵光学声子能量 $\hbar\omega_{LO}$ ，便可算出 $\hbar\omega_s$ 、 α_e 、 α_h 和 a 等的相应数值。按本文的公式算得的这些参数亦列在表 1 的后几列(为比较起见，原始参数除 GaAs 以外，均取与 [7] 文相同的数据)。

表 1 本文选用的几种晶体的介电常数、带质量和体光学声子能及算出的其它参数(质量单位: 电子静止质量, 能量单位: meV, 长度单位: Å)

晶 体	ϵ_0	ϵ_∞	m_e	m_h	$\hbar\omega_{LO}$	$\hbar\omega_s$	α_e	α_h	a
GaSb	16.3	15.2	0.047	0.23	30	30	0.088	0.047	89.7
PbS	17.9	15.3	0.10	0.10	26	25.8	0.173	0.037	73.9
InSb	18.7	17.0	0.014	0.10	23	23	0.079	0.026	297
GaAs	12.8 ^[7]	10.9 ^[7]	0.09 ^[7]	0.52 ^[7]	36.8 ^[7]	36.6	0.348	0.077	7.58

将表 1 数据代入 (18) 式, 再用数值法求极小, 得 H_{ex}^0 。代入 (15) 就求出表面激子基态能 E_{ex}^0 。结果列入表 2。为比较, 表中同时列出文献 [7] 用类似体内 Haken 近似算出的结果。两个结果基本一致。

与体内的算法^[10]相同, 表面激子结合能应为激子基态相对于自由表面电子极化子和空穴极化子基态降低的能量。在我们讨论的情形, 表面电子极化子动量为零时的能量为^[1,2] $-\frac{\pi}{2}\alpha_e\hbar\omega_s$, 空穴极化子为 $-\frac{\pi}{2}\alpha_h\hbar\omega_s$ 。其中 α_e 、 α_h 分别为电子、空穴与表面光学声子的耦合常数, 由下式给出

$$\alpha_{e,h} = \frac{1}{e} \left(\frac{m_{e,h}}{2\hbar^3\omega_s} \right)^{\frac{1}{2}} = \alpha_s \sqrt{m_{e,h}/M} \quad (19)$$

激子结合能为

$$E_B^0 = -\frac{\pi}{2}(\alpha_e + \alpha_h)\hbar\omega_s - E_{ex}^0 \quad (20)$$

由 (20) 式算出的几种半导体表面激子结合能列入表 2。

四、裸 激 子

为了进一步讨论晶格振动对表面激子结合能的影响, 我们计算没有声子作用的裸激子能量, 以资比较。

略去激子-声子相互作用时, 哈密顿量 (1) 成为

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_\rho^2 - \frac{e^2}{\epsilon_\infty^*\rho}$$

质心动量为零时,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_\rho^2 - \frac{e^2}{\epsilon_\infty^*\rho} \quad (21)$$

这是二维类氢原子的哈密顿量, 其能量为^[11]

$$E_n = -\frac{R_y}{\left(n + \frac{1}{2}\right)^2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (22)$$

其中 $R_y = \mu e^4 / 2\hbar^2 \epsilon_{\infty}^{*2}$ 为有效 Rydberg 常数, 激子基态 ($n = 0$) 能量为

$$E_{cx}^0 = -\frac{2\mu e^4}{\hbar^2 \epsilon_{\infty}^{*2}} \quad (23)$$

具体数值结果亦见表 2.

此外,若只考虑质量重正化,不计屏蔽项和自陷能项,有效哈密顿量化为

$$H_{\text{eff}}^* = -\frac{\hbar^2}{2\mu^*} \nabla_{\rho}^2 - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty}^* \rho} \quad (24)$$

基态能量为

$$E_{cx}^* = -\frac{2e^2}{\alpha \epsilon_{\infty}^*} \quad (25)$$

由此算出的能量亦列在表 2 中,以见晶格振动表面模对约化质量的重正化给能量带来的影响.

表 2 本文计算的基态能 E_{cx}^* 、结合能 E_B^* 和 E_{cx}^0 、 E_{cx}^* 值,文献 [7] 的结果 E_{cx}^0 , 结合能的实验值 E_{cx}^{exp} , 体激子结合能 E_{cx}^{ex} (能量单位: eV)

晶体	$-E_{cx}^*$	E_B^*	$-E_{cx}^0$	$-E_{cx}^*$	E_{cx}^0	E_{cx}^{exp}	E_{cx}^{ex}
GaSb	0.033	0.031	0.032	0.040	0.030	—	0.002 ^[7]
PbS	0.046	0.044	0.041	0.048	0.034	—	0.002 ^[7]
InSb	0.004	0.003	0.008	0.011	0.007	—	0.0005 ^[7]
GaAs	0.57	0.54	0.12	0.64	—	0.5±0.2	0.004 ^[7]

五、讨 论

1. 表 2 中最后一列为体内激子的结合能. 比较可知, 表面激子的结合能远高于体内的相应值. 在所列材料中, GaSb、PbS 和 InSb 的表面激子结合能约为体内的十倍左右, 而 GaAs 的则较体内高出两个数量级. 表面激子结合能大的原因是: 低维类氢系的能量比三维的低, 有效光学介电常数小; 表面光学模与激子的作用比体内强烈, 致使表面激子有效玻尔半径较体内时小. 表面激子结合能远高于体内值使得激子能陷在表面附近形成表面激子. 特别是 GaAs 的表面激子结合能很大, 实验上容易发现它.

2. 与裸激子比较可见, 晶格振动表面模与激子的相互作用对激子基态能影响显著. 最小的 GaSb 约 3%, 最大的 GaAs 达 300%, 使其结合能增大数倍. 因此, 在研究表面激子能态时, 晶格振动表面模的影响万不可忽视. 同时, 由表列只考虑质量重正化的 E_{cx}^* 值看出, 表面光学模对激子结合能的影响, 突出反映在约化质量的重正化上.

3. 表面激子的结合能与电子、空穴带质量, 晶体介电常数, 表面光学振动频率以及激子-表面光学声子耦合常数等多种参数复杂相关, 由表 2 尚难清晰地看出变化规律. 为此, 我们来研究表面激子结合能与体内相应值之比 $\delta = E_B^*/E_{cx}^*$. 对表 2 列出的材料, δ 值分别约为 16 (GaSb)、22 (PbS)、6 (InSb) 和 135 (GaAs). 它对激子-表面光学声子耦合常数 α 十分敏感. α 愈大, δ 愈大, 且变化很陡. 表面激子结合能较体内结合能高出的数量级随 α 增大而急骤增大, 正反映了晶格振动表面模影响之重要性.

4. 根据 Lapeyre 和 Anderson^[3] 与 Gudat 和 Eastman^[4] 对 GaAs(110) 表面所作的光

电发射研究,估算出 GaAs (110) 表面态激子的结合能约为 $0.5 (\pm 0.2) \text{ eV}^{[1]}$ 。用本文的有效哈密顿和变分法算出的 GaAs 表面激子结合能为 0.54 eV , 与实验结果满意地吻合。因此, 可以认为我们这种比较简单的方法计入了影响表面激子能量的主要因素。由于目前对其它极性晶体表面激子观察的实验尚未见报道, 故难以进行全面的比较。

由于方法简单, 又兼诸参量尚有不确定性, 我们的数值结果还只是一个精确度较低的初步定量结果。计及垂直于表面方向的效应, 预期可以得到更可靠的结果。

作者感谢顾世洧教授的指导。

参 考 文 献

- [1] W. J. Huybrechts, *Solid State Commun.*, **28**, 95 (1978).
- [2] 顾世洧、燕光, *半导体学报*, **3**, 426 (1982).
- [3] G. J. Lapeyre and L. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 117 (1975).
- [4] W. Gudat and D. E. Eastman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 831 (1976).
- [5] 梁希侠, *自然杂志*, **5**, 154 (1982). *内蒙古大学学报 (自然科学)*, **13**, 167 (1982).
- [6] 顾世洧, *物理学报*, **28**, 751 (1979).
- [7] С. И. Берил, Е. П. Покарнлов, *ФТП*, **14**, 31 (1980).
- [8] E. Kartheuser, *Polarons in Ionic Crystals and Polar Semiconductors*, P. 717, (1972).
- [9] J. Sak, *Phys. Rev.*, **B6**, 2226 (1972).
- [10] K. Hattori, *Phys. Stat. Sol.*, (b), **76**, 281 (1976)
- [11] M. Shinada and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan.*, **21**, 1936 (1966).
- [12] S. B. Nam, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. J. Almassy, T. C. Collins and C. M. Wolfe, *Phys. Rev.*, **B13**, 761 (1976).
- [13] R. Del Sole and E. Tosatti, *Nuovo Cimento*, **39B**, 791 (1977).

Binding Energies of Surface Excitons in Polar Semiconductors

Liang Xixia

(Neimenggu University)

Abstract

Proceeding from the effective Hamiltonian of a surface exciton in polar crystal obtained by the author, the surface exciton binding energies for some polar semiconductors are calculated by the variational method. A discussion about the effect of the lattice vibration on the surface exciton ground state is given. The results for GaAs are in good agreement with the experimental measurements.