第2卷 第1期　　半导体学报　　Vol. 2, No. 1
1981年2月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTOR　　Feb., 1981

极性晶体中激子的性质*

梁希侠　顾世洧
(内蒙古大学)

提　　要

在本文中对作者之一[1]过去得到的极性晶体中激子的有效哈密顿，采用变分法计算了激子的基态能量和波函数，就大激子和小激子两种情形，得到了基态能量和波函数的解析式，对式中各项的意义作了详细的分析.

一、引　　言

作者之一[1]曾经将 Haga 研究极化子时提出的微扰法，推广用于激子问题，得到了激子的有效哈密顿

$$H=\frac{\hbar^2k^2}{2M^*}-\alpha\hbar\omega\left(2-\frac{\beta_1^2+\beta_2^2}{2\beta_1\beta_2}\right)-\frac{\hbar^2}{2\mu^*}\nabla_r^2-\frac{e^2}{\epsilon_0 r}-\left(\frac{1}{\epsilon_\infty}-\frac{1}{\epsilon_0}\right)\frac{e^2}{r}e^{-ur}+\alpha\hbar\omega e^{-ur}$$

对于半径大的 Wannier 激子，式中最后两项可视为微扰，我们[2]曾用微扰法计算了 Wannier 激子的基态能量，并进一步讨论了自由 Wannier 激子的稳定性与电子空穴比的关系. 但是对于半径不太大的激子，上式中最后两项不能视为微扰，因此不能采用微扰法.

现在我们采用变分法来计算极性晶体中激子的基态能量和波函数.

二、变　分　法

极性晶体中激子系的哈密顿

$$\begin{aligned}H=&-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2-\frac{e^2}{\epsilon_\infty r}+\sum_{\boldsymbol{w}}\hbar\omega a_{\boldsymbol{w}}^+a_{\boldsymbol{w}}\\&+\sum_{\boldsymbol{w}}[V_{\boldsymbol{w}}a_{\boldsymbol{w}}e^{i\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{R}}(e^{-i\beta_1\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{r}}-e^{i\beta_2\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{r}})\\&+V_{\boldsymbol{w}}^*a_{\boldsymbol{w}}^+e^{-i\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{R}}(e^{i\beta_1\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{r}}-e^{-i\beta_2\boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{r}})]\end{aligned}\tag{1}$$

$$V_{\boldsymbol{w}}=\frac{4\pi ie}{V^{1/2}}\left(\frac{\hbar\omega}{8\pi\epsilon w^2}\right)^{1/2}$$

$$V_{\boldsymbol{w}}^*=-\frac{4\pi ie}{V^{1/2}}\left(\frac{\hbar\omega}{8\pi\epsilon w^2}\right)^{1/2}$$

* 1980年6月30日收到.

$$\frac{1}{\epsilon}=\frac{1}{\epsilon_\infty}-\frac{1}{\epsilon_0}$$

其中M和μ是激子的质心质量和约化质量，$\boldsymbol{R}$和$\boldsymbol{r}$分别为电子和空穴的质心坐标和相对坐标矢量，∇_R^2 和 ∇_r^2 分别为电子和空穴的质心坐标和相对坐标矢量的拉普拉斯算符，ϵ_∞为光学介电常数，ϵ_0为静态介电常数，$\boldsymbol{w}$为声子的波矢，a_w^+和a_w为声子的产生算符和湮灭算符，$\hbar$为狄拉克的普朗克常数，ω为不计晶格纵光学支振动频率与波矢依赖性时声子的频率. [1] 中对 (1) 经过两次么正变换后采用 Haga 的微扰法导出了激子的有效哈密顿

$$H_{eff}=\frac{\hbar^2k^2}{2M^*}-\alpha\hbar\omega\left(2-\frac{\beta_1^2+\beta_2^2}{2\beta_1\beta_2}\right)-\frac{\hbar^2\nabla_r^2}{2\mu^*}-\frac{e^2}{\epsilon_0 r}-\frac{e^2}{\epsilon r}e^{-ur}+\alpha\hbar\omega e^{-ur} \tag{2}$$

$$M^*=\frac{M}{1-\frac{\alpha}{6}}$$

$$\mu^*=\frac{\mu}{1+\frac{\alpha}{3}\frac{\beta_1^2+\beta_2^2}{2\beta_1\beta_2}}$$

$$\alpha=\frac{Me^2}{\hbar^2\epsilon u}$$

$$\frac{\hbar^2u^2}{2M}=\hbar\omega$$

其中 M^* 和 μ^* 为重正化的激子质量和约化质量，α 为激子与声子的耦合常数，式中第一项为激子系的质心动能，第二项为激子的自陷能，第三项为激子的内部运动动能，第四项为电子空穴间的库仑势，第五项为屏蔽库仑势，最后一项为屏蔽对自陷能的修正.

对于半径大的 Wannier 激子，(2) 中的最后两项很小，可视为微扰，我们[2]曾用微扰法计算了 Wannier 激子的基态能量. 但是，对于半径不太大的激子，上式中最后两项不能视为微扰，因此不能用微扰法了.

对于半径不太大的激子，我们来用变分法计算激子的基态能量. 将 $k=0$ 时激子的有效哈密顿记为

$$H_0=-\alpha\hbar\omega\left(2-\frac{\beta_1^2+\beta_2^2}{2\beta_1\beta_2}\right)-\frac{\hbar^2\nabla_r^2}{2\mu^*}-\frac{e^2}{\epsilon_0 r}e^{-ur}+\alpha\hbar\omega e^{-ur}. \tag{3}$$

设尝试波函数为

$$\varphi=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{z}{a}\right)^{3/2}e^{-\frac{z}{a}r}. \tag{4}$$

其中 z 为变分参数，$a=\frac{\hbar^2\epsilon_0}{\mu^*e^2}$ 为激子的玻尔半径. 有效哈密顿 (3) 对此波函数的平均值为

$$\begin{aligned}\overline{H}_0&=\langle\varphi|H_0|\varphi\rangle\\&=-\alpha\hbar\omega\left(2-\frac{\beta_1^2+\beta_2^2}{2\beta_1\beta_2}\right)+\frac{\hbar^2z^2}{2\mu^*a^2}-\frac{e^2z}{\epsilon_0 a}\end{aligned}$$

$$-8\alpha\hbar\omega\left(\frac{z}{a}\right)^3\frac{1}{u\left(\frac{2z}{a}+u\right)^2}+8\alpha\hbar\omega\left(\frac{z}{a}\right)^3\frac{1}{\left(\frac{2z}{a}+u\right)^3}. \tag{5}$$

通常，只要对上式求极值，就能得到激子的基态能量．一些作者[3,4]采用变分法计算激子的基态能量时，只得到了数值结果，因此，对于激子的一些性质，如基态能量和波函数与物质的一些参数的关系是不清楚的，当然更无法分析晶格振动对激子基态能量和波函数的影响了．

为了得到激子基态能量和波函数的解析式，我们就大激子和小激子两种极限情形分别讨论之．

三、大 激 子

当激子的玻尔半径 a 较之屏蔽长度 u^{-1} 大得多时，我们称它为大激子．

对于大激子，$au \gg 1$，(5) 式中最后两项展开得到 $-\frac{16\alpha\hbar\omega z^4}{a^4u^4}$，因此 (5) 变为

$$\bar{H}_0=-\alpha\hbar\omega\left(2-\frac{\beta_1^2+\beta_2^2}{2\beta_1\beta_2}\right)+\frac{\hbar^2z^2}{2\mu^*a^2}-\frac{e^2z}{a\epsilon_0}-\frac{16\alpha\hbar\omega z^4}{a^4u^4}. \tag{6}$$

式中第一项为自陷能，第二项为激子内部运动的动能，第三项为电子空穴间的库仑势，当激子半径大时，库仑势中的分母出现静态介电常数 ϵ_0，当激子半径小时，库仑势中的分母将变为光学介电常数 ϵ_∞．这是因为半径大的激子中电子空穴相对运动的圆频率较低，因此晶格的极化响应表现为低频的介电常数，而对于半径小的激子，其中的电子空穴相对运动的圆频率较高，因此晶格的极化响应表现为高频的光学介电常数．上式中最后一项为纵光学声子对激子自陷能以及屏蔽库仑势修正的联合贡献．

根据 (6) 取极值的条件

$$\frac{d\bar{H}_0}{dz}=\frac{\hbar^2z}{\mu^*a}-\frac{e^2}{a\epsilon_0}-\frac{64\alpha\hbar\omega z^3}{a^4u^4}=0$$

得到变分参数满足的方程式

$$z^3-bz+b=0. \tag{7}$$

其中 $b=\frac{Ma^2u^2}{32\mu^*\alpha}$，由于 $b\gg1$，所以上式的近似解为

$$z\approx1+\frac{1}{b-3}\approx1+\frac{1}{b}=1+\frac{32\alpha\mu^*}{Ma^2u^2}. \tag{8}$$

代入 (5) 得到

$$\bar{H}_0=-\alpha\hbar\omega\left(2-\frac{\beta_1^2+\beta_2^2}{2\beta_1\beta_2}\right)-\frac{e^2}{2a\epsilon_0}-\frac{16\alpha\hbar\omega}{a^4u^4}. \tag{9}$$

其中已略去更高级的小量，式中第一项为自陷能，当激子中电子、空穴质量相等时，自陷能等于 $-\alpha\hbar\omega$，这个结果和 Pollmann 等[5]关于激子半径与极化子半径之比趋于无穷大时激子自陷能趋于 $-\alpha\hbar\omega$ 的结论一致．第二项是大激子的类氢能量，第三项为纵光学声子对激子自陷能和屏蔽库仑势的联合修正项，这是一个小量．我们发现本文就大激子所得到

的基态能量 (9) 和 [2] 文中用微扰法得到的结果 ([2] 中的 (11)) 完全一致.

将 (8) 代入 (4), 得到大激子的波函数为

$$\varphi=\frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\left(1+\frac{32\alpha\mu^*}{M a^2u^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{a}\left(1+\frac{32\alpha\mu^*}{Ma^2u^2}\right)r}. \tag{10}$$

上式说明由于纵光学声子和电子空穴的相互作用,使大激子的玻尔半径变短,从原来的 a 变为 $a\left(1+\frac{32\alpha\mu^*}{M a^2u^2}\right)^{-1}$, 减小得不多,由于激子的玻尔半径稍为减小了些, 因此, 激子的基态能量亦因此而降低了一些,所降低的能量由 (9) 式最后一项示出.

现在再进一步分析 Wannier 激子当激子半径 a 与极化子屏蔽长度 u^{-1} 之比趋于无穷大的极限性质,由 (9), 可以得到

$$\lim_{au\to\infty}\overline{H}_0=-\alpha\hbar\omega\left(2-\frac{\beta_1^2+\beta_2^2}{2\beta_1\beta_2}\right)-\frac{e^2}{2a\epsilon_0}. \tag{9'}$$

其中包括两项,第一项描写激子的自陷能, 第二项是类氢能量, 电子空穴之间的库仑作用势用静态介电常数所描写, 这和 Haken[6] 关于电子空穴间有效作用势在相互距离非常大的极限情形所得到的结果是一致的. 其实这个性质也可以直接从有效哈密顿(3)看出,当 $r\to\infty$ 时, (3) 中最后两项都趋于零, 其中第二、三项正描写类氢原子的哈密顿量, 其中电子空穴间的库仑势用静态介电常数 ϵ_0 描写.

另外, 当激子半径 a 与极化子屏蔽长度 u^{-1} 之比趋于无穷大时, 按 (10) 激子的波函数成为一般的类氢波函数.

四、小　激　子

当激子的玻尔半径 a 较之屏蔽长度 u^{-1} 小得多时,我们称它为小激子.

对于小激子, $au\ll 1$, 将 (5) 式中最后两项展开至 au 的一次项,得到

$$\begin{aligned}\overline{H}_0=&-\alpha\hbar\omega\left(2-\frac{\beta_1^2+\beta_2^2}{2\beta_1\beta_2}\right)+\frac{\hbar^2z^2}{2\mu^*a}-\frac{e^2z}{\epsilon_0 a}-\alpha\hbar\omega\left(\frac{2z}{au}-2+3\frac{au}{2z}\right)\\&+\alpha\hbar\omega\left(1-3\frac{au}{2z}\right).\end{aligned} \tag{11}$$

整理得到

$$\overline{H}_0=\alpha\hbar\omega\left(1+\frac{\beta_1^2+\beta_2^2}{2\beta_1\beta_2}\right)+\frac{\hbar^2z^2}{2\mu^*a}-\frac{e^2z}{\epsilon_\infty a}-3\alpha\hbar\omega\frac{au}{z}. \tag{11'}$$

其中第一项为小激子的自陷能,第二项为激子内部运动的动能,第三项为小激子中电子空穴间的库仑势能, 最后一项为纵光学声子对激子自陷能的修正项. 根据 (11′) 取极值的条件

$$\frac{d\overline{H}_0}{dz}=\frac{\hbar^2z}{\mu^*a}-\frac{e^2}{\epsilon_\infty a}+\frac{3au}{z^2}\alpha\hbar\omega=0 \tag{12}$$

得到变分参数满足的方程为

$$z=\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}-\frac{3\alpha\mu^*a^3u^3}{2Mz^2}. \tag{13}$$

因为上式右方第二项为小量，可设 $z=\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}(1-\delta)$ 代入上式，近似解得

$$z=\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}\left(1-\frac{\epsilon_\infty^3}{\epsilon_0^3}\cdot\frac{3\alpha\mu^* a^3u^3}{2M}\right) \tag{14}$$

将 (14) 代入 (11′)，略去高次小项，得到小激子的基态能量

$$\overline{H}_0=-\frac{\epsilon_0 e^2}{2\epsilon_\infty^2 a}+\alpha\hbar\omega\left(1+\frac{\beta_1^2+\beta_2^2}{2\beta_1\beta_2}\right)-3\alpha\hbar\omega\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0}au. \tag{15}$$

式中第一项为小激子的类氢能量，由于声子对激子的作用，使激子中电子空穴间的库仑势从大半径时的 $-\frac{e^2}{\epsilon_0 r}$ 变为小半径时的 $-\frac{e^2}{\epsilon_\infty r}$，从而使激子的类氢基态能量从大半径时的 $-\frac{e^2}{2\epsilon_0 a}$ 变为小半径时的 $-\frac{\epsilon_0 e^2}{2\epsilon_\infty^2 a}$. 式中第二项为小激子的自陷能，最后一项为纵光学声子对激子自陷能的修正.

将 (14) 代入 (4) 得到小激子的波函数为

$$\varphi=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty a}\left(1-\frac{3\alpha\mu^*\epsilon_\infty^3 a^3u^3}{2M\epsilon_0^3}\right)\right]^{3/2}\exp\left[-\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty a}\left(1-\frac{3\alpha\mu^*\epsilon_\infty^3 a^3u^3}{2M\epsilon_0^3}\right)r\right]. \tag{16}$$

现在再进一步讨论小激子在激子半径 a 与极化子屏蔽长度 u^{-1} 之比趋于零时的极限性质.

当 $au\to 0$ 时，(15) 趋于

$$\lim_{au\to 0}\overline{H}_0=-\frac{\epsilon_0 e^2}{2\epsilon_\infty^2 a}+\alpha\hbar\omega\left(1+\frac{\beta_1^2+\beta_2^2}{2\beta_1\beta_2}\right) \tag{15′}$$

式中第一项是小激子的类氢能量，第二项为小激子的自陷能，对于电子空穴质量相等的情形能够看出自陷能的绝对值远较第一项类氢能的绝对值为小，因此基态能量主要由类氢部分所决定.

关于小激子的自陷能，不同作者对此分析所得的结论很不相同，Pollmann 等[5]计算的结果是在激子半径与极化子半径之比趋于零时，小激子的自陷能等于零，而 Haken[6] 计算的结果是小激子的自陷能等于 $-\alpha\hbar\omega$，而我们这里得到的结果是：（对电子空穴质量相等的情形）小激子的自陷能为 $2\alpha\hbar\omega$.

关于小激子的性质确是很复杂的，由于激子半径小，电子和空穴运动的速度很快，以致离子不可能紧跟着它们运动[6]，所以用通常极化波的方法来精确描写小激子的行为是有困难的. 对于小激子有必要进一步考虑晶体内的原子结构. 作者之一[8]曾对极性晶体中的 Frankel 激子，计及晶格的原子结构，用紧束缚方法讨论了激子有效质量与温度的关系，最近已对 Frenkel 激子的自陷能作了进一步的分析，拟另文发表.

参　考　文　献

[1] 顾世洧，物理学报，**28**, 751 (1979).
[2] 顾世洧、梁希侠，物理学报(即将发表).
[3] K. K. Bajaj and C. Aldrich, *Phys. Status Solidi*, **B82**, 668(1977).
[4] K. K. Bajaj, *Solid State Commun.*, **15**, 1221(1974).
[5] J. Pollmann and H. Buttner, *Phys. Rev.*, **B16**, 4480(1977).

[6] H. Haken, Quantum Field Theory of Solids, An Introduction, North-Holland Publishing Company, 1976, p. 257, (36. 18) 式.
[7] H. Haken, *Nuovo Cimento*, **10**, 1230(1956).
[8] 顾世洧，物理学报，**29**, 517 (1980).
[9] 顾世洧，离子晶体中 Frenkel 激子的自陷能(待发表).

Properties of an Exciton in Polar Crystal

Liang Xixia and Gu Shiwei
(Nei Mongol University)

Abstract

In this paper, from the effective Hamiltonian obtained by one of the authers, analytical formulas of the ground state energy and wave function of an exciton are derived respectively by means of variational method in both cases of small and large radius. A detailed analysis on each term of these formulas is given.