

# 一维半导体的光学吸收

许宗荣 田之悦

(成都科技大学原子分子科学所, 成都 610065)

**摘 要** 研究一维半导体在外电磁场中的光吸收, 涉及电子在带间的直接跃迁与间接跃迁, 考虑了电子-空穴相互作用的激子光吸收, 导出一维半导体的光吸收系数公式。

**关键词** 一维半导体, 光学性质, 吸收系数。

## 1 引 言

研究固体的光学性质对于了解固体的结构与固体中的准粒子过程具有重要意义。对于三维固体的光学性质, 无论理论与实验均较为成熟<sup>[1]</sup>。随着一维有机材料的合成, 人们发现一维体系具有一些与三维体系不同的特殊性质。聚丁二烯(PDA)一维分子链与1, 2, 4, 5-四氯苯(TCB)分子链是典型的一维有机半导体, 它们的光学性质已被研究, 发现具有与三维体系不同的光学性质<sup>[2, 3]</sup>。对这些一维体系的研究已成为当代物理的前沿领域。

本文研究一维半导体的光吸收性质。在这体系中的载流子涉及电子、空穴与激子。导出了一维半导体的光吸收系数公式, 这是文献上没有的。本文的结果合理地解释了DPA与TCB的光学吸收特征。

## 2 直接跃迁

考虑价带中电子在外电磁场作用下从价带到导带的跃迁, 跃迁过程吸收一个光子 $\hbar\omega$ 。暂时忽略受激电子与空穴间的相互作用。

电子在外电磁场中的哈密顿为

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{P} + e\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r}) \quad (1)$$

式中 $\mathbf{A}$ 为矢势。按半经典辐射理论, 可略去上式中 $\mathbf{A}^2$ 项。用微扰法研究跃迁过程, 微扰为:

$$H' = \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} = -\frac{ie\hbar}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla \quad (2)$$

上式已选取规范:  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ 。

微扰 $H'$ 在初态 $\psi_i(q, x)$ 与另一能带 $n$ 中的终态 $\psi_n(k, x)$ 间的矩阵元为

$$H'_{in} = -\frac{ie\hbar}{m} \langle nk | \mathbf{A} \cdot \nabla | iq \rangle \quad (3)$$

对实矢势

$$A = A_0 \epsilon_s \cos(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (4)$$

式中  $\epsilon_s$  为偏振矢量。设一维体系放置于  $x$  轴上, 则仅有  $\epsilon_s$  平行于  $x$  方向方有光的吸收。由(3)式与(4)式有:

$$H_{fn} = -\frac{ie\hbar A_0}{2m} [\langle nk | \exp(isx) \epsilon_s \cdot \nabla | lq \rangle \exp(-i\omega t) + \langle nk | \exp(-isx) \epsilon_s \cdot \nabla | lq \rangle \exp(i\omega t)] \quad (5)$$

在晶格周期势场中运动电子的波函数为布洛赫(Bloch)函数

$$\psi_l(q, x) = u_l(q, x) \exp(iqx) \quad (6)$$

代入(5)式, (5)式中的矩阵元为:

$$\begin{aligned} \langle nk | \exp(isx) \epsilon_s \cdot \nabla | lq \rangle &= \int \exp[i(q+s-k)x] u_n^*(k, x) \epsilon_s \cdot \nabla u_l(q, x) dx \\ &+ iq \int \exp[i(q+s-k)x] u_n^*(k, x) u_l(q, x) dx \end{aligned} \quad (7)$$

上式可化为对单胞的求和乘以一个单胞内的积分。假设电磁波波长足够长, 使得  $k$  和  $q$  都在布里渊区内, 则

$$\langle nk | \exp(isx) \epsilon_s \cdot \nabla | lq \rangle = \frac{2\pi}{a} \delta(q+s-k) \int_0^a u_n^*(k, x) \epsilon_s \cdot \nabla u_l(q, x) dx \quad (8)$$

式中  $a$  为晶格常数。 $s$  与典型的布里渊区尺寸相比很小, 可忽略(8)式  $\delta$  函数中的  $s$ , 即令  $q = k$ 。由(5)~(8)式可得

$$H_{fn} = \frac{e}{2m} A_0 P_{nl}(k) \delta(q-k) [\exp(-i\omega t) + \exp(i\omega t)] \quad (9)$$

式中  $P_{nl}(k)$  为动量矩阵元

$$P_{nl}(k) = \frac{2\pi}{a} \langle nk | P_x | lk \rangle \quad (10)$$

用一级含时微扰计算跃迁速率。对于光吸收过程,  $E_n(k) = E_l(k) + \hbar\omega$ , 仅需考虑(9)式中的含  $\exp(-i\omega t)$  的正频部分。负频部分对应于受激发射的贡献。按微扰法, 跃迁速率为:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (11)$$

考虑到电子自旋的二个取向, 令  $\bar{H}_{fn} = eA_0 P_{nl}(k)/2m$ , 则

$$W = \frac{2}{\hbar} \int |\bar{H}_{fn}|^2 \delta[E_n(k) - E_l(k) - \hbar\omega] dk \quad (12)$$

定义能带  $l$  与  $n$  间的跃迁态密度<sup>[1]</sup>为:

$$G_{nl}(E) = \frac{a}{2\pi} \int dk \delta[E_n(k) - E_l(k) - E] \quad (13)$$

则(12)式可写为

$$W = 4\pi |\bar{H}_{fn}|^2 G_{nl}(\hbar\omega) / \hbar a \quad (14)$$

而吸收系数

$$\alpha = 2\hbar W / \omega n \epsilon_0 c A_0^2 = 8\pi |\bar{H}_{fn}|^2 G_{nl}(\hbar\omega) / \omega a n \epsilon_0 c A_0^2 \quad (15)$$

式中  $\epsilon = n^2 \epsilon_0$  为电容率,  $\epsilon_0$  为真空电容率,  $n$  为折射系数。

考虑抛物线型能带间的直接跃迁。在  $k = 0$  处两能带间能隙为  $E_g$ , 导带与价带分别处

于：

$$E_n(k) = E_g + \hbar^2 k^2 / 2m_c^*, \quad E_i(k) = -\hbar^2 k^2 / 2m_v^* \quad (16)$$

式中  $m_c^*$  与  $m_v^*$  分别为电子在导带与价带中的有效质量, 约化质量  $\mu = m_c^* m_v^* / (m_c^* + m_v^*)$ 。

对一维体系, 跃迁态密度

$$G_{ni}(\hbar\omega) = \frac{a}{\pi\hbar} \frac{dk}{d\omega} = \frac{a}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2}} \sqrt{\hbar\omega - E_g}, \quad (17)$$

代入(15)式得吸收系数

$$\alpha = (\sqrt{2\mu} e^2 / m^2 n \epsilon_0 c) (|P_{ni}|^2 / \hbar\omega \sqrt{\hbar\omega - E_g}) \quad (18)$$

由上式可见, 在  $\hbar\omega = E_g$  处有一极大吸收峰。当  $\hbar\omega < E_g$  时  $\alpha = 0$ ; 在  $\hbar\omega > E_g$  区内,  $\hbar\omega\alpha$  对  $\hbar\omega$  作图, 曲线随  $\hbar\omega$  增大而下降, 这是与三维体系不同的<sup>[4]</sup>。

### 3 间接跃迁

若价带与导带的极值点位于  $k$  空间中的不同点上, 这时电子在带间的光学跃迁一般需要—个声子的协助。这种过程称间接跃迁<sup>[5]</sup>。

选取导带的极小点为能量原点,  $E_f$ 、 $E_i$  和  $E_g$  分别表示导带态、价带态能量与能隙。价带中电子吸收一个光子  $\hbar\omega$ , 跃迁到导带中间态  $m$  上, 然后吸收或发射一个波矢为  $k$  的声子而到达终态  $f$ 。能量守恒要求  $E_f = E_i + \hbar\omega \pm k_B\theta$ , 式中  $k_B\theta$  为声子能量, 正、负号分别对应于吸收与发射。

用二级含时微扰法研究间接跃迁。若一级贡献为零, 则跃迁速率(11)式中矩阵元  $\bar{H}_{fn}$  应代之以

$$\sum_m \bar{H}_{fm} \bar{H}_{mi} / (E_i - E_m) \quad (19)$$

对所有满足要求的中间态求和。

对一维体系, 设导带和价带中的态密度分别正比于  $E_f^{-1/2}$  与  $(-E_g - E_i)^{-1/2}$ 。计算  $W$  中的积分

$$\iint E_f^{-1/2} (-E_g - E_i)^{-1/2} \delta(E_i + \hbar\omega + k_B\theta - E_f) dE_i dE_f \quad (20)$$

它等于

$$\int_0^{+\infty + k_B\theta - E_g} [E_f(\hbar\omega + k_B\theta - E_g - E_f)]^{-1/2} dE_f = \pi \quad (21)$$

仿通常的二级微扰处理, 最后可求出吸收系数

$$\alpha = \frac{C\pi}{\hbar\omega} \left\{ \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) \right]^{-1} \eta(\hbar\omega - E_g - k_B\theta) + \left[ \exp\left(\frac{\theta}{T}\right) - 1 \right]^{-1} \eta(\hbar\omega - E_g + k_B\theta) \right\} \quad (22)$$

式中  $C$  为一常数,  $\eta$  为单位阶梯函数。

由(22)式可见, 由于光学跃迁伴随声子吸收或发射, 因而吸收系数依赖于温度  $T$ , 随  $T$  升高,  $\alpha$  增大。人们早就发现 PDA 与 TCB 一维分子链的光吸收系数随温度增加而增大<sup>[2]</sup>, 这是与通常的光吸收特点不同的。本文公式(22)正确描写了这一特征。在固定温度下,  $\hbar\omega\alpha$  对  $\hbar\omega$  作图为两条平行于  $\hbar\omega$  轴的分段连续直线, 在  $E_g - k_B\theta < \hbar\omega < E_g + k_B\theta$  区间为声子吸收线; 在

$\hbar\omega > E_g + k_B\theta$  区为声子发射线；在点  $\hbar\omega = E_g + k_B\theta$  有一阶跃，阶跃量  $\Delta(\hbar\omega\alpha) = c\pi$ 。这些特点与三维体系不同<sup>[6]</sup>。

#### 4 激子的光吸收

考虑电子-空穴对的相互作用后，应对(18)式进行修正，因而必须考虑激子的光吸收<sup>[7]</sup>。

由于电子-空穴对的总波矢  $K$  为一运动常数，可用  $K$ 、能量  $E$  与自旋来表征激发态，令

$$|K, E\rangle = \sum_{l, n, \rho} |K\rho, ln\rangle U(K\rho, ln) \quad (23)$$

式中  $\rho$  代表  $R_\rho$ ，为电子与空穴的相对距离。系数  $U$  满足方程

$$\sum_{l, n, \rho} \langle K\rho', l'n' | H | K\rho, ln\rangle U(K\rho, ln) = EU(K\rho', l'n') \quad (24)$$

其中

$$|K\rho, ln\rangle = (a/2\pi)^{1/2} \sum_{\mu} \exp(iKR_{\mu}) |l, \mu + \rho; n, \mu\rangle \quad (25)$$

基态与激发态间的微扰矩阵元可由(23)~(25)式确定，

$$\begin{aligned} \langle K, E | H' | n\mu\rangle &= \sqrt{\frac{a}{2\pi}} \sum_{l, n, \mu, \rho} U^*(K\rho, ln) \exp(-iKR_{\mu}) \langle l, \mu + \rho | H' | n, \mu\rangle \\ &= \sqrt{\frac{a}{2\pi}} \sum_{l, n, \mu, \rho} U^*(K\rho, ln) \exp[i(s - K)R_{\mu}] \langle l, \rho | H' | n, 0\rangle \\ &= \sqrt{\frac{a}{2\pi}} \delta(s - K) \sum_{l, n, \rho} U^*(K\rho, ln) \langle l, \rho | H' | n, 0\rangle \end{aligned} \quad (26)$$

由于光只能激发  $K \approx 0$  的激子，可令  $K = 0$ 。且仅考虑两能级带间的跃迁。由于

$$\langle l, \rho | H' | n, \mu\rangle = \frac{e}{m} \int a_l^*(x - R_\rho) \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} a_n(x - R_\mu) dx \quad (27)$$

式中  $a_l(x - R_\rho)$  为以格点  $R_\rho$  为中心属于能带  $l$  的瓦尼尔(Wannier)函数。将上式代入(26)式得

$$\langle K, E | H' | n, \mu\rangle = \frac{e}{2m} \sqrt{\frac{a}{2\pi}} A_0 \int dk \sum_{\rho} \exp(ikR_\rho) F^*(0, R_\rho) P_n(k) \quad (28)$$

式中  $P_n(k)$  与(10)式相同。(28)式中激子波函数  $F(K, R)$  满足方程<sup>[1]</sup>：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{\kappa R} \right] F(K, R) = \left[ E - E_0 - E_g - \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2(m_c^* + m_v^*)} \right] F(K, R) \quad (29)$$

式中  $E_0$  为基态能量， $\kappa$  为介电函数。上式束缚态解具有类氢形式，非束缚激子由波矢

$$k^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E - E_0 - E_g - \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_c^* + m_v^*)} \right] \quad (30)$$

表示。

设  $P_n$  为常数，则由(28)式可得

$$\langle K, E | H' | n, \mu\rangle = \frac{e}{2m} A_0 P_n \sqrt{\frac{2\pi}{a}} F^*(0, 0) \quad (31)$$

式中  $F(0, 0)$  是电子-空穴对总波矢为零、相距为零时波函数之值，其模的平方为：

$$|F(0, 0)|^2 = \pi\gamma \exp(\pi\gamma) / \text{sh}(\pi\gamma) \quad (32)$$

式中  $\gamma = (ka)^{-1}$ ， $a = \kappa\hbar^2/(\mu e^2)$  为激子的玻尔半径。

仿前述，可求出激子的光吸收系数为：

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{am^2 n \epsilon_0 c \omega} |P_{ln}|^2 |F(0, 0)|^2 G_{ln}(\hbar\omega) \quad (33)$$

式中跃迁态密度为：

$$G_{ln}(\hbar\omega) = \frac{a}{\pi} \sqrt{\frac{\mu}{2}} \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega - E_0 - E_g}}$$

比较(18)与(33)式，考虑电子-空穴相互作用后，引入一校正因子  $|F(0, 0)|^2$ ，它使光吸收得到增强，尤其是对大尺寸激子，增强尤为显著。

## 5 讨 论

本文研究了一维半导体在外电磁场中的光吸收，涉及电子在带间的直接跃迁与间接跃迁，考虑了电子-空穴相互作用的激子光吸收，得出一维半导体的光吸收公式。所得理论结果表明一维体系的光吸收特征与三维体系不同。利用这些特征，可从半导体的光吸收实验研究来区分半导体的维度，以及利用本文的结果研究一维半导体的结构与其中发生的准粒子过程。

## 参 考 文 献

- [1] J. 卡拉威， 固体量子理论. 北京， 科学出版社， 1984： 475~586
- [2] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes In Organic Crystals*. New York, Oxford Univ. Press, 1982： 673~696, 110~115
- [3] 彭景翠， 聚丁二炔晶体中的光诱导结构改变. 物理学报， 1994， 43(4)： 667~672
- [4] G. W. Gobeli, H. Y. Fan, *Semiconductor Res. 2nd Quart. Rep.*, Purdue University, 1956
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer *et al.*, Indirect transitions from the valance to the conduction band. *Photoconductivity Conference*. New York, Wiley, 1957, 146~151
- [6] G. G. Macfarlane, T. P. Mclean, J. E. Quarrington *et al.*, Fine structure in the absorption-edge spectrum of Ge. *Phys. Rev.*, 1957, 108(6)： 1377~1383
- [7] J. O. Dimmock, Introduction to the theory of exciton states. *Semiconductors and Semimetals*. New York, Academic Press, 1967, 259~262

## Optical Absorption of One-Dimensional Semiconductor

Xu Zongrong Tian Zhiyue

(Institute of Atomic and Molecular Science, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065)

(Received 2 May 1994; revised 28 July 1994)

**Abstract** The optical absorption of one-dimensional semiconductor in an electromagnetic field is studied involving the direct and indirect transition of electron between the bands and considering the optical absorption of exciton. The absorption coefficient of the one-dimensional semiconductor is derived.

**Key words** one-dimensional semiconductor, optical nature, absorption coefficient.