

Формирование и локализация электронных возбуждений в кристаллах неона

И. Я. Фуголь, А. Г. Белов, Е. И. Тарасова, Е. М. Юртаева

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47
E-mail: fugol@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 9 марта 1999 г.

Проведен анализ особенностей состояний экситонов в неоне в приближении жесткой решетки и с учетом ее легкой деформируемости. Обсуждаются закономерные изменения атомных и молекулярных состояний при переходе от тяжелых инертных элементов к легким, которые приводят к появлению ряда характерных отличий зонных возбуждений в неоне. Уточняются динамические параметры, связанные с эффектами резонансного переноса энергии по кристаллу для электронов, дырок и экситонов, а также с процессами автолокализации квазичастиц. Показано, что сильная связь нижайшего экситонного состояния с локальными колебаниями окружающей решетки приводит к смешиванию свободных и автолокализованных возбуждений, а также к существенному понижению подвижности экситонов. Сравнение экспериментальных и расчетных спектров поглощения смешанных состояний позволило уточнить параметры экситон-фононной связи для синглетной и триплетной компонент экситона.

Проведено аналіз особливостей станів екситонів у неоні в наближенні жорсткої ґратки та з врахуванням її легкої деформовності. Обговорюються закономірні змінювання атомних та молекулярних станів при переході від важких інертних елементів до легких, що приводять до появи ряду характерних відзнак зонних збуджень у неоні. Уточнюються динамічні параметри, пов'язані з ефектами резонансного переносу енергії по кристалу для електронів, дірок та екситонів, а також з процесами автолокалізації квазічастинок. Показано, що сильний зв'язок найнижчого екситонного стану з локальними коливаннями оточуючої ґратки веде до змішування вільних і автолокалізованих збуджень, а також до суттєвого зниження рухливості екситонів. Порівняння експериментальних та розрахункових спектрів поглинання змішаних станів дозволило уточнити параметри екситон-фононного зв'язку для синглетної та триплетної компонент екситона.

PACS: 71.35.Aa, 71.35.Cc

Введение

Физика и спектроскопия кристаллов инертных элементов, или отвердевших инертных газов (RGS), была избрана как одно из основных направлений с самого начала становления физики низких температур в Харькове. Именно в начале 30-х годов И. В. Обреимов, основатель первого Украинского физико-технического института, заинтересовался проблемой поглощения света в конденсированной фазе и привлек внимание Я. И. Френкеля к, казалось тогда, удивительному факту появления дискретных (узких) полос поглощения и люминесценции в спектрах твердых тел при охлаждении их до низких температур. Это послужило фундаментом

для создания представлений об экситонах в кристаллической решетке. Основной моделью в теории экситонов Френкеля служил кристалл атомарного аргона [1]. Однако эксперименты по спектроскопии RGS были недоступными в те годы, так как требовали развития специальной техники дальнего вакуумного ультрафиолета для области энергий $E \geq 10$ эВ, где были расположены нижайшие возбужденные состояния атомарных кристаллов Ne, Ar, Kr и Xe.

Спустя 30 лет в Харькове возникает вопрос о создании нового специального Физико-технического института низких температур (ФТИНТ) в связи с выдающимися теоретическими, экспериментальными и техническими достижениями ученых Харькова в

этой области физики. Организатором и научным вдохновителем этого института явился Борис Иеремиевич Веркин. Именно в это время у одного из авторов настоящей статьи (И. Я. Ф.) возникла идея низкотемпературных экспериментов по изучению экситонов в атомарных криокристаллах. Борис Иеремиевич Веркин заинтересовался и поддержал предложенную идею, которая естественно вписывалась в планы развития во ФТИНТ физики криокристаллов. Все последующие годы Б. И. Веркин способствовал становлению и развитию этой тематики, которая стала основным направлением научной деятельности отдела спектроскопии конденсированных сред. Спустя еще 20 лет первые итоги научных достижений в этой области были подведены в книге «Криокристаллы» [2], в которой три раздела из четырех посвящены результатам исследований криокристаллов, полученным во ФТИНТ. Это направление завоевало широкое международное признание и поныне сохранило свою научную приоритетность.

С 70-х годов, когда открылись экспериментальные возможности для исследований возбужденных состояний криокристаллов RGS, накоплена большая научная информация, которая отражена в известных обзорах и книгах [3–8]. Тем не менее именно относительно возбужденных электронных состояний твердого неона (как и твердого гелия) нет согласия между экспериментом и теоретическими моделями, и существуют различные подходы к их описанию. Настоящая статья является первой из 2-х работ, которые авторы с чувством глубокого почтения посвящают памяти Бориса Иеремиевича Веркина. В рамках новых представлений, которые были развиты на основе экспериментальных данных и теоретического анализа, выполненных в последние годы во ФТИНТ им. Б. И. Веркина НАНУ, в данной работе затрагиваются центральные проблемы структуры и динамики экситонов и электронов в решетке Ne.

Если рассматривать ряд классических криокристаллов инертных газов (исключив квантовый кристалл He), то твердый Ne занимает в нем крайнее место по простоте структуры и малости сил межатомных взаимодействий в кристаллической решетке. Как маргинальный кристалл Ne проявляет себя и в некоторых вопросах динамики решетки (на грани применимости теории упругости и т.п.) и зонной структуры (известно сомнение о строгости

экситонной модели из-за малости диэлектрической постоянной и т.п.).

До сих пор остается дискуссионным вопрос о возможности связать энергетическую структуру возбужденных экситонных состояний кристалла Ne с таковыми для отдельного атома или молекулы. Ответ на подобный вопрос для основного состояния кристалла практически очевиден. Известно, что приближение парных молекулярных потенциалов Ne₂ с учетом небольших многочастичных поправок способно служить базисным кристаллическим потенциалом и хорошо описывает большинство явлений динамики решетки. Для зонных и экситонных состояний криокристаллов Ne приближение атомных или молекулярных возбуждений, вообще говоря, не является бесспорным. С одной стороны, общепризнанным является мнение, что для жидкой и твердой фаз тяжелых инертных элементов Xe, Kr, Ar для описания экситонов адекватна аппроксимация эффективной массы, предполагающая слабую связь возбужденного электрона и дырки (экситона), помещенных в среду с диэлектрическим экранированием. С другой стороны, недавно в литературе поставлен вопрос о том, что экситонная модель вообще неприменима для описания возбуждений в конденсированном гелии и лучшее согласие с экспериментом достигается в терминах локализованных возбуждений молекулярного типа [9]. В этом контексте тщательный анализ ситуации в криокристаллах Ne представляется несомненно актуальным. Кроме того, экспериментальные исследования процессов релаксации возбуждений и переноса энергии к примесным центрам и границам кристалла [10,11] при интерпретации результатов сталкиваются с проблемой более точного определения как динамических параметров электронов, дырок и экситонов (энергетического положения зонных и локальных уровней, ширины зон и т.д.), так и их транспортных свойств, связанных с электрон-фононным взаимодействием.

В разд. 1 в результате анализа полученных результатов установлена взаимосвязь атомных и молекулярных возбуждений с кристаллическими в рамках описания их с помощью ридберговских серий с квантовым дефектом. Проведены новые оценки ширины экситонных зон, а также эффективных масс электронов, дырок и экситонов. В разд. 2 исследован эффект смешивания нижайших состояний свободных и автолокализованных возбуждений за счет сильной связи экситонов с локальной

деформацией решетки неона. Путем сопоставления рассчитанного спектра поглощения с экспериментальным получены значения параметров экситон-фононной связи для синглетной и триплетной компонент экситонного перехода.

1. Молекулярные потенциалы, зонная модель, структура экситонных состояний

Проанализируем эволюцию электронных возбуждений Ne от атома и молекулы к твердому телу и обсудим возможные альтернативные подходы к описанию энергетической структуры. Сначала рассмотрим идеализированную модель в жесткой решетке, не учитывая электрон-фононное взаимодействие и легкую деформируемость кристаллов неона. Начнем с атомных и молекулярных электронных возбуждений Ne в свободном виде.

Атом Ne в основном состоянии 1S_0 имеет замкнутую конфигурацию из 10 электронов: $1s^2 2s^2 2p^6$. Нижайшие возбуждения переводят один из $2p$ -электронов на следующие $(2+n)s$ -орбитали ($n = 1, 2, 3, \dots$), которые образуют дефектную s -серии Ридберга, каждый член которой расщеплен по спин-орбитальному (SO) взаимодействию на две компоненты с полным моментом дырочного остова атома $j = 3/2$ и $1/2$. Пределами серий $(2+n)s_{3/2, 1/2}$ являются потенциалы ионизации $I(3/2) = 21,56$ эВ и $I(1/2) = 21,657$ эВ, так что их SO-расщепление составляет $\Delta_{SO} = 0,097$ эВ. Самое нижнее возбуждение $2p^5 3s$ соответствует термам $^3P_{0,1,2}$ ($j = 3/2$) и 1P_1 ($j = 1/2$), причем для свободных атомов сила осциллятора $^1P_1 \rightarrow ^1S_0$ перехода ($F = 0,16$) на порядок выше, чем для переходов $^3P_{0,1,2} \rightarrow ^1S_0$; из трех последних нас будет интересовать только наблюдаемый переход $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$. Энергетическое положение газовых уровней с $n \geq 1$ определяется взаимодействием удаленного от атомного остова электрона с эффективным зарядом ядра Z^* . Если размер атомного остова r_0 значительно меньше радиуса возбужденного состояния r_n , можно считать заряд точечным, а задачу — подобной для атома водорода, т.е. принять, что квантование уровней энергии $E_n(n)$ происходит в соответствии с квантованием радиуса орбиты электрона $r_n = n^2 a_0$ (a_0 — радиус Бора). Влияние Z^* , отличного от единицы, может быть эффективно учтено введением поправки к квантовому числу (квантового дефекта δ) как в выражение для энергетических термов, так и для радиусов. Если радиусом атомного остова пренебречь нельзя, нарушается известная простая зависимость $E_n(n)$

и/или $r_n(n)$. Имея в виду дальнейшее сопоставление с экситонной серией (индекс n нумерует возбужденные состояния), описание дефектной атомной серии Ридберга проведем в следующей форме:

$$E_n = I - \frac{R(Z^*)^2}{(n+1)^2} \equiv I - \frac{R}{(n+1-\delta_n)^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1)$$

где I — потенциал ионизации; $R = m_0 e^4 / 2\hbar^2 = 13,6$ эВ — константа Ридберга; m_0, e — масса и заряд свободного электрона; δ_n — поправка к квантовому числу $n' = n + 1$ (для инертных атомов $\delta_n < 0,33$), которая имеет тенденцию к заметному уменьшению с ростом атомного номера инертного элемента и к слабому уменьшению с ростом n для каждого инертного атома. Для синглетной серии атома Ne $\delta_1 = 0,32$ и $\delta_5 = 0,31$, и первое значение описывает положение полос поглощения всей серии с точностью до 0,01 эВ. Для триплетной серии параметры δ_n практически совпадают с синглетной. Первые члены атомных серий расположены при $E_1(3/2) = 16,67$ эВ и $E_1(1/2) = 16,84$ эВ. При расчете серий использовались данные для атомных спектров из [12]. Чтобы выделить особенности строения атома Ne, которые приводят к неприменимости модели Ванье для нижайших экситонов в кристалле, проведем сравнение с соответствующими возбуждениями в Xe, где указанная модель результативна. Так, для триплетной серии атома Xe $\delta_1 = 0,08$ и $\delta_4 = 0,01$. Основанием для применения описания (1) для электронных переходов совместно с соответствующим квантованием радиуса орбиты является требование слабой связи возбужденного электрона с атомным остовом, т.е.

$$W_n = \frac{R}{(n+1-\delta)^2} \ll R; \quad r_0 \ll r_n. \quad (2)$$

Термы с $n > 1$ для всех инертных атомов безусловно удовлетворяют этому требованию и можно определить радиусы состояний электрона по формуле

$$r_n = (n+1-\delta_n)^2 a_0, \quad a_0 = 0,53 \text{ \AA}, \quad (3)$$

Теперь обсудим нижайшие возбуждения, для которых условие (2) выполняется хуже. Для атома неона $W_1 = R/2,8 = 4,85$ эВ, для ксенона $W_1 = R/3,7 = 3,67$ эВ. Если оценить радиусы по (3), получим $\langle r_0 \rangle$ из [13], расчет в соответствии со значениями I):

$$\text{Ne: } r_0 \cong 0,51 \text{ \AA}, r_1 \cong 1,49 \text{ \AA}, r_2 \cong 3,85 \text{ \AA}, \frac{r_1}{r_0} = 2,92;$$

$$\text{Xe: } r_0 \cong 1,24 \text{ \AA}, r_1 \cong 1,95 \text{ \AA}, r_2 \cong 4,51 \text{ \AA}, \frac{r_1}{r_0} = 1,57. \quad (4)$$

Отношение r_1/r_0 невелико и для Ne существенно больше. Механизм влияния атомного остова на возбужденные состояния, характерный для легких атомов (Ne, Ne), связан со значительной нескомпенсированностью заряда ядра более глубокими по отношению к валентной оболочками (всего 4 электрона), что проявляется в кулоновском потенциале как увеличение эффективного заряда ядра Z^* (вытягивание потенциала вниз). В неоне это приводит к очень большому потенциалу I и относительно большому дефекту δ_n в термах возбужденных состояний. Наблюдается плохое выполнение первого требования в (2). Однако для радиусов условие (2) выполняется значительно лучше, так как нескомпенсированный заряд сжимает валентную оболочку до размера атома водорода (кстати, тот же радиус r_0 и у Ne, где наблюдается похожий эффект при еще большем потенциале I), и оценке (3) с учетом квантового дефекта можно в известной степени доверять. Механизм, более характерный для тяжелых атомов (Kr, Xe), связан с наличием большого числа электронов более глубоких оболочек атома. С одной стороны, они создают очень высокую электронную плотность вокруг ядра (у Xe $Z^+ = 54e$) и экранируют его до значения $Z^* \sim 1$ даже для электронов валентной оболочки. Потенциал ионизации атома Xe $I(3/2) = 12,13$ эВ оказывается близким к значению R (можно формально сопоставить с $n' = 1$), а первое возбужденное состояние близко к положению уровня электрона в атоме водорода с главным квантовым числом $n' = 2$, т.е. мы получаем малое δ в положениях термов и лучшее выполнение энергетического требования в (2). С другой стороны, пять электронных оболочек атома вследствие ортогональности волновых функций с различным квантовым числом занимают большой объем. Возникает добавка к потенциалу в виде отталкивания от атомного остова, существенно смещающая максимум плотности возбужденного электрона в область больших $r_1 > r_0$. При этом $r_0 > 2a_0$ (в противоречии со значением I), и оценка радиуса r_1 по формуле (3) является очень грубой. Таким образом, во всех инертных атомах так или иначе проявляется «неридберговский» характер нижайших возбуждений, поэтому их

следует отнести к состояниям промежуточной силы связи с атомным остовом. При образовании конденсированной фазы эта особенность проявляется в явной генетической связи возбужденных состояний с атомными и в безусловном преобладании во взаимодействии возбуждения с решеткой вклада ближайших соседей.

Для сферически симметричных возбужденных состояний учет влияния окружения в первом приближении можно провести с использованием парных потенциалов для изолированной возбужденной молекулы. На рис. 1 в трех фрагментах показаны потенциальные кривые молекулы Ne₂ в основном состоянии (рис. 1,а),

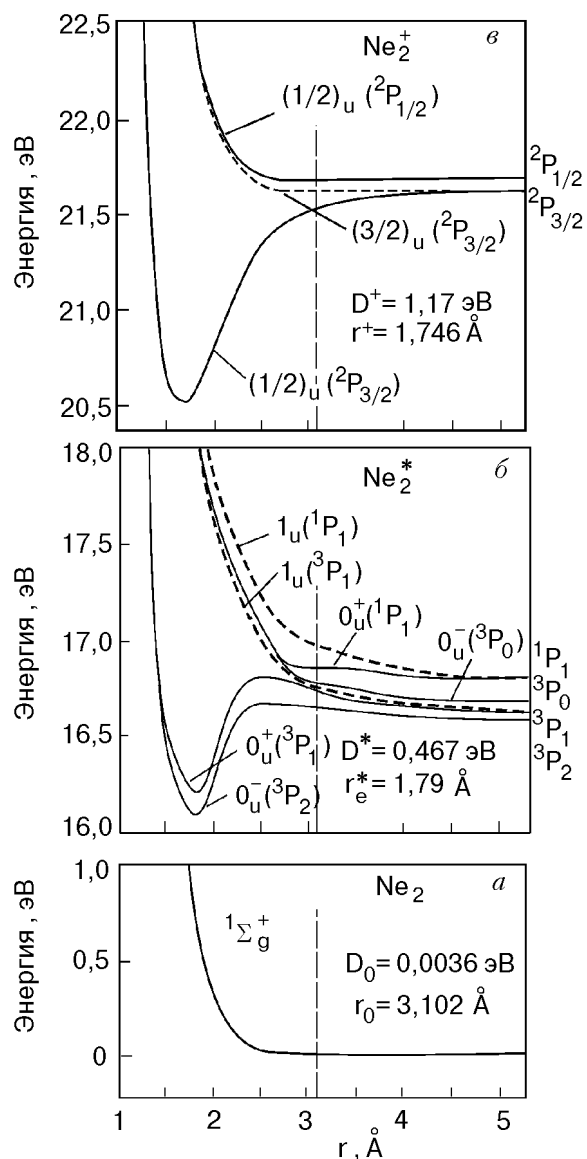


Рис. 1. Потенциалы молекулы неона: основное состояние (а); нижайшие возбужденные (б); положительный ион (в). Приведены только антисимметричные состояния (u), дающие вклад в зонные состояния в кристалле. Пунктир – двукратно вырожденные термы.

нижних состояний возбужденной молекулы Ne_2^* (рис. 1,б) и потенциальные кривые молекулярного иона Ne_2^+ (рис. 1,в). Рисунок 1 построен по данным *ab initio* расчетов [14], имеющих подтверждение в последующих экспериментах. Вертикальная линия, проходящая через все потенциалы, проведена на расстоянии между ближайшими соседями в кристалле $d = 3,15 \text{ \AA}$. Отметим, что приведенные кривые не содержат вклад дальнедействующих сил: диполь-дипольного взаимодействия и поляризационного притяжения, которые дают относительно небольшой вклад в потенциалы. В русле нашего анализа эти результаты демонстрируют влияние наиболее короткодействующей части взаимодействия атомов на основе перекрытия волновых функций электронов сближающихся атомов. Согласно расчетам [15], потенциальная кривая основного $^1\Sigma_g^+$ состояния Ne_2 имеет неглубокую ямку с энергией диссоциации $D_0 = 0,0036 \text{ эВ}$ при $r_0 = 3,102 \text{ \AA}$. Значительно более устойчивые молекулы могут возникать при взаимодействии нормального и возбужденного атомов.

На рис. 1,б приведена та часть нижайших молекулярных состояний, которые диссоциируют к атомным уровням $\text{Ne}(^1S_0) + \text{Ne}(3s; ^1,^3P)$ и коррелируют с ГЦК симметрией кристаллической решетки Ne с одним атомом в элементарной ячейке. Это условие сохраняет только нечетные термы «*u*» — невырожденные 0_u^+ и двукратно вырожденные 1_u , которые вместе образуют F_{1u} кристаллические состояния с весовым вкладом $F_{1u} = 1/3 0_u + 2/3 1_u$. Как видно на рис. 1,б, наряду с большим числом отталкивательных термов (все π -термы), существуют сильно связанные состояния с пределом диссоциации к триплетным $^3P_{1,2}$ -состояниям и глубокой ямой $D^* \approx 0,5 \text{ эВ}$ при $r_e^* = 1,79 \text{ \AA}$. Для синглетных термов 0_u^+ неглубокая яма возникает при $r_e^* = 2,7 \text{ \AA}$. Отличительной особенностью нижайших молекулярных состояний Ne_2^* по сравнению с тяжелыми инертными газами является наличие потенциальных максимумов (горбов) при $r_H = 2,9 \text{ \AA} > r_e$. Высота этих горбов в Ne_2^* , по оценкам [14], составляет величину порядка $0,07 \text{ эВ}$ при r_H , а в области $r \approx d$ сохраняется доминирующее отталкивание, величина которого на 0_u^+ и 1_u составляет $+0,04 \text{ эВ}$. Подобного типа максимумы дальнедействующего отталкивания возникают как следствие квантовых эффектов симметрии из-за принципа исключительности Паули. Природа и высота дальнорасположенных горбов на потенциалах взаимодействия

нормального и возбужденного атомов гелия обсуждались в [16]. Для гелия было найдено, что высота горба составляет примерно $0,14 \text{ эВ}$ при $r_H = 2,65 \text{ \AA}$, а его природа прямо связана с преобладанием положительного вклада в энергию при одновременном обмене возбужденным электроном и ядром в антисимметричных состояниях.

Как утверждают авторы [14], при сближении атомов Ne на расстояние $r \approx d$ резонансное притяжение не в состоянии конкурировать с более дальнедействующим отталкиванием. Возбуждение при этом сохраняет сферическую симметрию относительно иона, хотя на меньших расстояниях резонансная связь между валентными электронами приводит к формированию глубокого молекулярного состояния с симметрией $D_{\infty h}$. Вообще говоря, величина резонансного притяжения является важной характеристикой, определяющей один из вкладов в ширину экситонной зоны (определяет недиагональный матричный элемент T_{nm} переноса возбуждения между соседними узлами n и m в решетке). К сожалению, в работе [14] этот вклад для возбужденного состояния не выделен. Косвенно о его величине можно судить лишь по потенциалам молекулярного иона, которые ответственны за формирование дырочной зоны кристалла.

На рис. 1,в показаны потенциальные кривые молекулярного иона Ne_2^+ , образованного при взаимодействии нормального атома Ne (1S_0) и атомного иона с учетом его SO-расщепления $\text{Ne}^+(2p^5; ^2P_{3/2}$ и $^2P_{1/2})$. Иону с $j = 3/2$ соответствует глубокая яма с $D^+ \approx 1,2 \text{ эВ}$ при $r^+ \approx 1,75 \text{ \AA}$, почти в два раза превышающая яму для возбужденной молекулы Ne_2^* . Ион с $j = 1/2$ имеет слабосвязанное состояние при $r_e = 2,7 \text{ \AA}$. Поскольку все взаимодействия строятся только при участии валентных электронов, верхние потенциалы отталкивания имеют тот же характер, что и для основного состояния, а в области дальнедействующих взаимодействий ($r \approx d$) доминирует очень слабое притяжение (нет горбов отталкивания). Отметим, что потенциальные кривые $\text{Ne}_2^+(1/2)$ при $r \approx d$ почти совпадают с пределом ионизации атома $I(1/2)$, что свидетельствует о малой ширине дырочной зоны для синглета.

В формировании энергетической структуры RGS одну из основных ролей играет дальнедействующее поляризационное взаимодействие. В ряду инертных элементов Ne обладает самой малой поляризуемостью (в

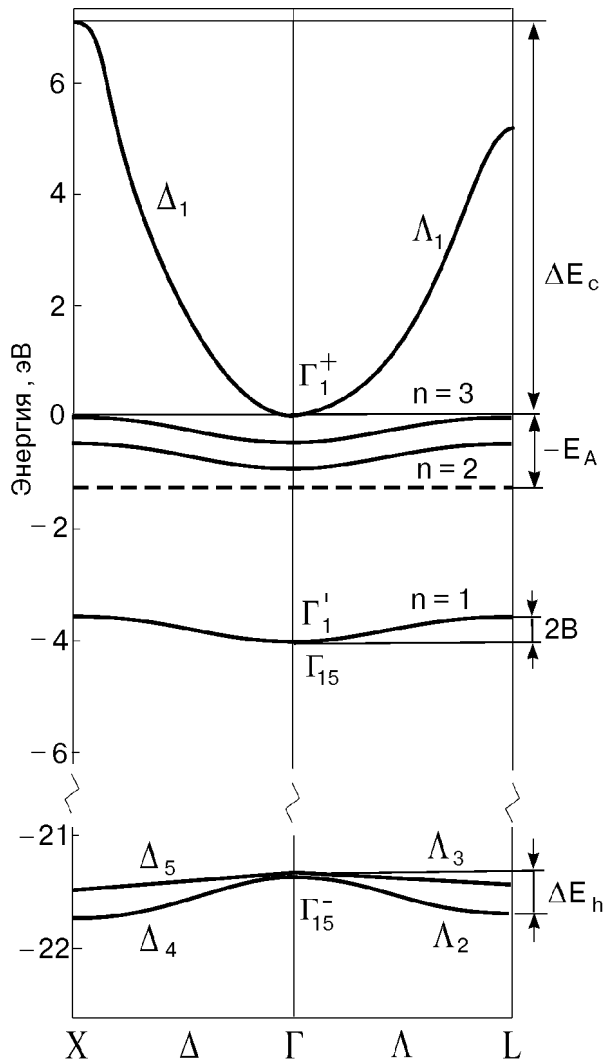


Рис. 2. Схема энергетических зон в кристаллах Ne: внизу – дырочные зоны, вверху – зоны проводимости, ниже в области диэлектрической щели – экситонные зоны.

основном состоянии – на порядок меньше, чем у ксенона), и в результате – низкой диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 1,24$. Вследствие этого происходит очень небольшое «сжатие» кулоновского потенциала для электронных возбуждений в кристалле. В свою очередь, этот эффект компенсируется обсуждавшимся выше повышением энергии возбуждения за счет отталкивания от ближайших атомов, и в результате диэлектрическая щель в Ne E_g практически совпадает с потенциалом ионизации атома. В то же время в Xe $\epsilon = 2,18$, в кристалле сильно уменьшается энергия ионизации ($E_g = 9,33$ эВ), в результате возбуждения приобретают характер слабосвязанных. На рис. 2 приведена диаграмма зонных состояний в k -пространстве для точек Γ , L , X высокой симметрии в зоне Бриллюэна. Дисперсия вдоль направлений Δ либо Λ

определяет ширину дырочной зоны ΔE_h , которая включает в себя величину SO-расщепления, слабо изменяющуюся в кристалле по сравнению с газом ($\Delta_{SO} \approx 0,1$ эВ). Выше дырочной зоны расположена серия экситонных зон ($n = 1, 2, 3, \dots$), сходящихся к дну зоны проводимости в точке Γ_1 . Нижайшая зона проводимости построена на s -волновых орбиталях и имеет изотропный закон дисперсии в нижней части. Известные расчеты зонной структуры Ne имеют расхождения в величине зоны проводимости в несколько электрон-вольт [17–19], однако большинство авторов признают, что в значительной части зоны дисперсия удивительно похожа на дисперсию свободного электрона с чистой параболой, т.е. масса электрона в зоне, m_e , близка к массе свободного электрона, m_0 . Известно, что электроны в Ne быстро релаксируют в верхней части зоны, и в экспериментах по фотоэмиссии при сканировании всей зоны проводимости даже для довольно тонких образцов наблюдаются только низкоэнергетичные частицы [4]. Поэтому для рассмотрения процессов рекомбинации зарядов и их локализации достаточно оценить транспортные свойства электронов в области квадратичного закона дисперсии. Середине зоны в направлении Γ - X соответствует величина $k = \pi/a$, для которой из работы [17] находим $E_c(\pi/a) \approx 2$ эВ. Тогда в аппроксимации эффективной массы (ЕМА) можно приравнять

$$\frac{1}{2} \Delta E_c^X = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e a^2} \approx 2 \text{ эВ}, \quad (5)$$

откуда получаем $m_e \approx m_0$.

Относительно ширины дырочной зоны ΔE_h до настоящего времени также существует заметное расхождение между различными теоретическими расчетами. Согласно результатам [17–20], полная ширина общей дырочной зоны без учета SO-расщепления составляет 0,5 эВ, в то время как с учетом SO для подзон с $j = 3/2$ и $1/2$ не превышает 0,4 эВ. С другой стороны, эксперимент по энергетическому распределению электронов в Ne при внешнем фотоэффекте позволяет оценить плотность состояний в дырочных зонах и дает величину ≈ 1 эВ для общей ширины обеих $2P$ -зон Ne [4]. Если принять за основу эксперимент, то максимальная полуширина отдельной подзоны оказывается $1/2 \Delta E_h \approx 0,4$ эВ (это в два раза превосходит соответствующую полуширину из теоретических расчетов). Соответствующая эффективная масса дырки

(расчет по аналогии с (5)) оказывается равной $m_h = 4,7 m_0$.

Расхождение между теоретическими и экспериментальными данными существует в литературе и относительно экситонных зон в Ne. Экситонные состояния классифицируются на случаи сильной и слабой связи по параметру $\xi = r_n/d$, т.е. мы имеем примерно в два раза более жесткий критерий, чем в атоме (2). В качестве грубой оценки используем радиусы атомных возбуждений в Ne, согласно (3), (4). Первому возбужденному состоянию соответствует $\xi_1 = 1,49/3,15 \approx 0,5$, для второго $\xi_2 \approx 1,2$ и только начиная с третьего члена серии (1) строго выполняется условие слабой связи $\xi_n \gg 1$. Как видим, приближение слабой связи хорошо соответствует высоким возбужденным состояниям ($n \geq 2$) и, конечно, справедливо при расчетах самой зоны проводимости.

Приближение слабой связи использует блоховские функции, описывающие добавочный электрон в зоне проводимости и дырку в валентной зоне, разделенные щелью E_g и взаимодействующие с эффективным зарядом $e_{\text{eff}} = e/\sqrt{\epsilon_0}$. Остальные валентные электроны и остовы атомов учитываются введением кристаллического потенциала, определяющего эффективные массы электрона m_e и дырки m_h в соответствующих зонах. В этом приближении эффективных масс движение электрона и дырки относительно их общего центра тяжести характеризуется приведенной массой μ , а движение их центра тяжести — суммой эффективных масс ($m_e + m_h$). Выражение для

энергии экситонных зон $E_n(k)$ (серии экситонов Ванье—Мотта) и общие соотношения параметров могут быть записаны в виде, типичном для экситонов большого радиуса:

$$E_n(k) = E_g - \frac{G}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_h + m_e)}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (6)$$

$$G = R \frac{\mu}{\epsilon_0^2} = \frac{m_0 e^4 \mu}{2\hbar^2 \epsilon_0^2}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}, \quad (7)$$

где n — номер экситонной зоны, G — энергия связи экситона (аналог ридберговской энергии в твердой фазе), μ выражена в единицах m_0 . Второй член в (6) определяет положение дна n -ой экситонной зоны с шириной согласно третьему члену (6). Энергию связи находим в соответствии с полученными выше для Ne величинами масс

$$G = R \frac{\mu}{\epsilon_0^2} = 8,83 \mu = 7,24 \text{ эВ} \quad (8)$$

при $m_e \approx m_0$, $m_h = 4,7 m_0$ и $\mu = 0,82 m_0$.

В спектре поглощения твердого Ne действительно наблюдаются две серии полос с голубым матричным сдвигом по отношению к газу, сходящихся практически к пределу ионизации атома. Причем наблюдается однозначное соотнесение всех экситонных полос с атомными линиями. На рис. 3 показаны полосы поглощения криокристалла Ne при $T = 8 \text{ К}$ согласно [21], а сверху рисунка отмечены уровни газа и пределы ионизации $I(3/2)$ и $I(1/2)$. Мы попытались подобрать такую водородоподобную

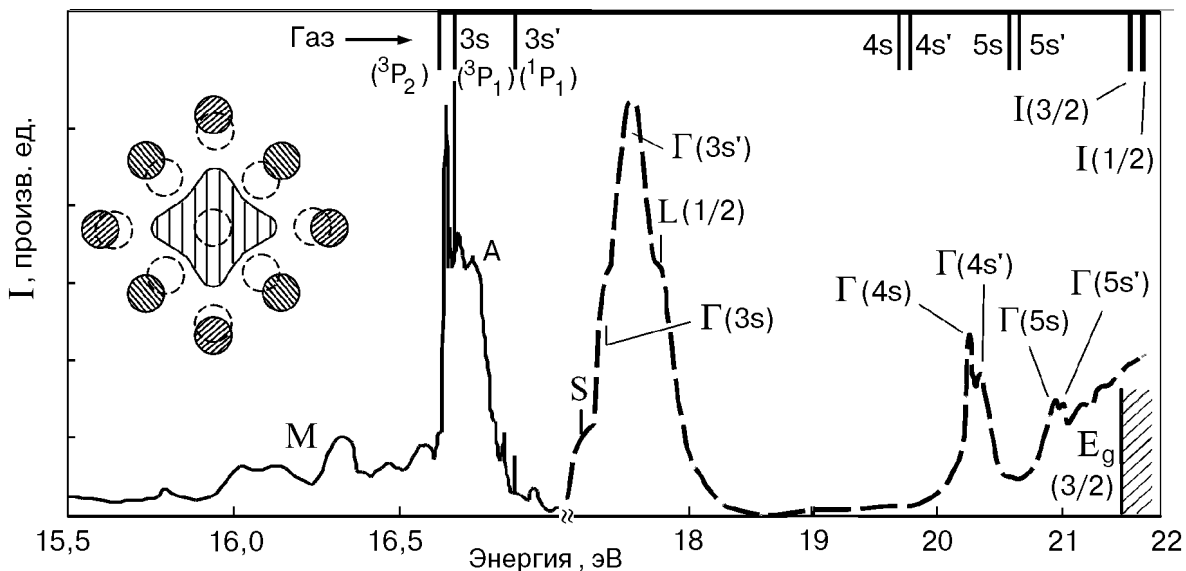


Рис. 3. Спектры поглощения (---) и люминесценции (—) твердого Ne; сверху указаны полосы поглощения изолированных атомов в газе. На вставке — схема расталкивания ближайшего окружения в решетке возбужденным атомом при одноцентровой автолокализации.

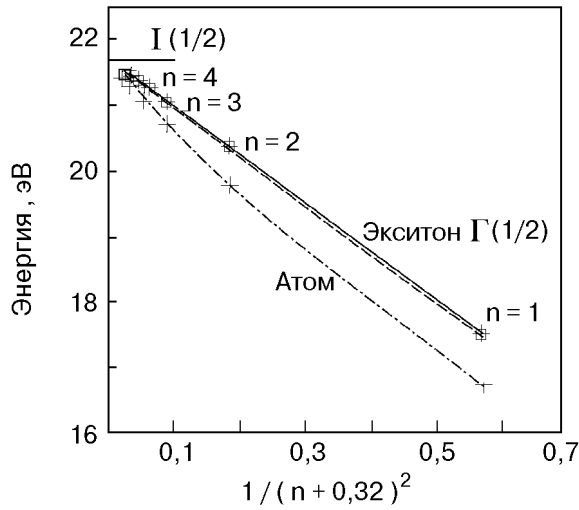


Рис. 4. Ридберговские серии для экситонов $\Gamma(1/2)$ (—) и атома в синглетном состоянии (---). Пунктир — зависимость (9).

серии для серии $\Gamma(1/2)$, которая описывала бы экспериментальные положения полос с $n = 2, 3, 4$, имела энергию связи $G = 7,25$ эВ и сходилась к пределу $E_g(1/2) \approx I(1/2)$. Этим требованиям может удовлетворить только серия с квантовым дефектом (поправкой к целому n), имеющая вид

$$E_n(k) = E_g - \frac{G}{(n + \delta_n)^2}, \quad \delta_n \equiv \delta = 0,32, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (9)$$

На рис. 4 в качестве абсциссы выбран знаменатель выражения (9), чтобы наглядно продемонстрировать совпадение зависимости (9) (пунктир) с экспериментальными положениями экситонных полос (сплошная линия). Аналогичная серия может быть предложена и для описания экситонов $\Gamma(3/2)$ с учетом, что серия должна сходиться к пределу $E_g(3/2)$. Соответствующие радиусы экситонов оцениваются по формулам

$$r_n = \frac{\epsilon_0}{\mu} (n + \delta)^2 a_0, \quad (10)$$

$$r_1 = 1,39 \text{ \AA}, \quad r_2 = 4,30 \text{ \AA}, \quad r_3 = 8,82 \text{ \AA}, \quad r_4 = 14,92 \text{ \AA}.$$

Использование дефектной водородоподобной серии типа (9) естественно сближает описание твердотельного и атомного поглощения (сравнить (1) и (9), а также штрих-пунктир на рис. 4, соответствующий экспериментальным энергиям полос поглощения атома, с верхней прямой). Отметим, что, используя надежные теоретические и экспериментальные оценки эффективных масс электрона и дырки, мы пришли к записи серии

экситонов в виде (9) с положительной добавкой к квантовому числу $(n + \delta)$. Необходимость введения квантовой поправки в экситонную серию Ванье—Мотта для кристаллов обсуждалась с общей точки зрения в ряде работ [22,23], однако до сих пор отсутствовала необходимая прагматичная аргументация при выборе параметров для ее однозначного применения. В работах [4,22,23] было предложено несколько серий с квантовым дефектом для твердого Ne с различными исходными приближениями. Отметим, что одна из них, согласно [23], оказалась с теми же параметрами μ , G и E_g , которые мы однозначно выбрали в (8) как наиболее достоверные.

В приближении слабой связи кинетическая энергия экситона определяется массой $m_{\text{ex}} = m_e + m_h$, поэтому полуширина экситонной зоны вдоль Γ -направления для экситонов с $n \geq 2$ может быть оценена как

$$m_{\text{ex}} = m_0 + 4,7 m_0 = 5,7 m_0, \quad (11)$$

$$B_{\text{ex}}^{\text{EMA}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m_{\text{ex}} a^2} = 0,3 \text{ эВ}.$$

Описанная модель экситонов не включает их нижайшее возбужденное состояние с $n = 1$. Строгий критерий применимости ЕМА связан с оценкой отношения фурье-образа волновых функций $A(k)$ экситона в центре зоны Бриллюэна (с $k = 0$) и на его границе ($k = q_D$), где q_D — радиус дебаевской сферы в k -пространстве, объем которой равен объему зоны Бриллюэна (для ГЦК решетки $q_D = 6,2/a$ [2]). Отношение этих функций определяется выражением [24]

$$\frac{A(q_D)}{A(0)} = \frac{1}{[1 + (q_D r_{\text{ex}})^2]^2}. \quad (12)$$

Его малость определяет точность ЕМА. Для $n = 1$ экситона в Ne (r_1 по (10)) имеем

$$\frac{A(q_D)}{A(0)} = 0,04 \text{ при } q_D = 1,4 \text{ \AA}^{-1}. \quad (13)$$

Для сравнения укажем, что в типичных полупроводниках отношение (12) имеет малость 10^{-4} . Согласно (13), экситоны с $n = 1$ в Ne относятся к промежуточному случаю.

Тот факт, что состояние $n = 1$ прекрасно описывается закономерностью (9) (см. рис. 4) объясняется уже упоминавшимся эффектом, когда отталкивание возбужденного электрона от ближайшего окружения играет ту же роль, что и

уменьшение эффективного заряда ядра, а этот эффект как раз учитывает диэлектрическая проницаемость. В то же время именно для $\delta = 0,32$ получаем хорошее согласие для $n = 1$ радиусов экситонов с нижайшим атомным возбуждением (ср. с (3)), что естественно ожидать при $r_1 < d$, т.е. возникает впечатление, что в определенном смысле модель с квантовым дефектом применима и для нижайшего экситонного состояния. Следует заметить, что при определенной модификации ЕМА в работе [25] удалось получить неплохое совпадение расчетного положения нижайшей экситонной зоны с экспериментом, однако не была рассмотрена дисперсия экситонных состояний.

В соответствии с общими принципами, изложенными в [26], ряд теоретических работ по расчету ширины и положения $n = 1$ экситона в Ne были выполнены в приближении сильной связи [27,28]. Используя в качестве базиса ортогонализированные атомные волновые функции, в [28] была оценена ширина нижайшей зоны экситона как $2B = 0,4$ эВ. Однако при объяснении положения дна зоны экситона с $n = 1$ возникли трудности. Более успешными оказались расчеты *a priori* в работе [29] с использованием потенциальных кривых возбужденных молекул Ne_2^* при межатомных расстояниях $r = d$. Энергия перехода в состояние экситона $n = 1$ рассчитывалась по типичной схеме для френкелевских экситонов (малого радиуса) в виде

$$E_f(k) = E_{0f} + D_f + L_f(k), \quad (14)$$

где E_{0f} — энергия перехода $0-f$ в свободном атоме; D_f — смещение энергии перехода вследствие взаимодействия возбужденного атома со всеми окружающими атомами в кристалле (матричный сдвиг); $L_f(k)$ — резонансный вклад за счет диполь-дипольной трансляции возбуждения по решетке. При нахождении D_f были использованы данные об отталкивательных молекулярных потенциалах при $r = d$, согласно [14] (рис. 1,б), и рассчитанный кристаллический потенциал поляризационного притяжения с учетом ван-дер-ваальсовых членов R^{-6} и R^{-8} . Для нижайших атомных переходов с $j = 3/2(^3P_1)$ и $j = 1/2(^1P_1)$, используя результаты [29], можно оценить величины матричных сдвигов и положение матричных уровней (т.е. центров экситонных зон $E_{mid} = E_{0f} + D_f$):

$$D_f(^3P_1 - ^1S_0) = 0,916 \text{ эВ}; D_f(^1P_1 - ^1S_0) = 0,881 \text{ эВ}; \quad (15)$$

$$(E_{0f} + D_f)_{3/2} = 17,587 \text{ эВ}; (E_{0f} + D_f)_{1/2} = 17,729 \text{ эВ}. \quad (16)$$

Напомним, что резонансный вклад, который не был выделен в потенциалах, оказался включенным нами в (15). Ширина экситонной зоны в [29] оценивалась с учетом только вклада дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия, при этом сила осциллятора F в твердом Ne полагалась равной $F = 0,11$ и одинаковой для двух экситонных переходов $\Gamma(3/2)$ и $\Gamma(1/2)$, что соответствует полному смешению синглетных и триплетных состояний в твердой фазе. Как известно, в кубической решетке возникает кристаллическое расщепление экситонных состояний на поперечные и продольные экситоны в зависимости от взаимной ориентации волнового вектора экситона \mathbf{k} и дипольного момента оптического перехода \mathbf{p} . В поглощении проявляются поперечные экситоны ($\mathbf{p} \perp \mathbf{k}$), расположенные ниже матричного уровня и имеющие закон дисперсии с положительной эффективной массой. Понижение энергии поперечных экситонов до дна зоны при диполь-дипольной передаче определяется выражением [26]

$$L^\perp = \frac{4\pi p^2}{3 V_0} = \frac{8\pi e^2 \hbar^2 F}{3 a^3 m_0 E_T \epsilon_0}, p^2 = \frac{e^2 \hbar^2 F}{a^3 m_0 E_T \epsilon_0}, \quad (17)$$

где $V_0 = a^3/4$ — объем элементарной ячейки; E_T — энергия перехода. Энергия (17) с точностью до коэффициента порядка 0,5, зависящего от кристаллического направления, соответствует ширине зоны поперечных экситонов [26]. Согласно оценкам [29], в твердом неоне эта величина составляет

$$L^\perp(3/2) = 0,087 \text{ эВ} \text{ и } L^\perp(1/2) = 0,097 \text{ эВ}, \quad (18)$$

и с учетом (14) и (16) найдено положение экситонов $\Gamma(3/2)$ и $\Gamma(1/2)$ при $E_T(3/2) = 17,5$ эВ и $E_T(1/2) = 17,63$ эВ. По сравнению с экспериментом [21] расхождение (с голубым сдвигом) составляет соответственно 0,15 и 0,13 эВ.

Напомним, что в матричном элементе T_{nm} (и соответственно в величине ширины экситонной зоны) есть вклад не только дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия, но и обменной энергии, ответственной за формирование дырочной зоны, которая не является пренебрежимо малой. В этом контексте укажем еще один из вариантов

модифицированного приближения сильной связи, развитый в [30], учитывающий, что ширина зоны должна определяться суммарным вкладом диполь-дипольного взаимодействия и дырочной зоны (в предположении, что $\Delta E_h \ll I$). Общий результат записывается в виде

$$B = L^\perp + \gamma \Delta E_h / 2, \quad \gamma \sim \exp[-0,48(d/r_n)^{3/2}]. \quad (19)$$

Если использовать в (19) определенные выше значения r_1 и ΔE_h , то для оценки полуширины экситонной зоны с $n = 1$ в Ne получим

$$\gamma = 0,23, \quad \gamma \Delta E_h / 2 = 0,09 \text{ эВ} \text{ и } B \approx 0,2 \text{ эВ}. \quad (20)$$

Таким образом, в общую полуширину зоны почти одинаковые вклады дают диполь-дипольное и обменное взаимодействие, что резко отличает Ne от более тяжелых RGS, в которых первый вклад пренебрежимо мал.

2. Смешивание состояний свободных и автолокализованных экситонов в легкодеформируемой решетке Ne

Поскольку нижайшие состояния экситонов $n = 1$ в Ne характеризуются промежуточным радиусом, их описание может быть проведено с учетом взаимодействия возбужденного атома только с ближайшими соседями в решетке. Эта особенность накладывает отпечаток также и на выбор подхода к описанию экситон-фононного взаимодействия, которое в этом случае ставится в соответствие потенциалам взаимодействия возбужденного атома с окружающими атомами решетки в основном состоянии (см. рис. 1,б) и определяется в основном электрон-электронным отталкиванием.

Экситон-фононное взаимодействие проявляется как в экситон-фононном рассеянии, обеспечивающем релаксацию экситонов по энергии в зоне, так и в величине связи экситонов с локальной деформацией решетки, приводящей к автолокализации экситона. Процессы автолокализации экситонов являются важнейшим фактором, определяющим динамику возбужденных состояний, распределение каналов релаксации между собственными, примесными или дефектными состояниями, а также транспорт энергии возбуждения в кристалле.

Напомним, что в Ne наблюдается интенсивная люминесценция одноцентровых автолокализованных экситонов (квазиатомного типа, обозначенных A на рис. 3 [11]), и значительно слабее — двуцентровых (типа

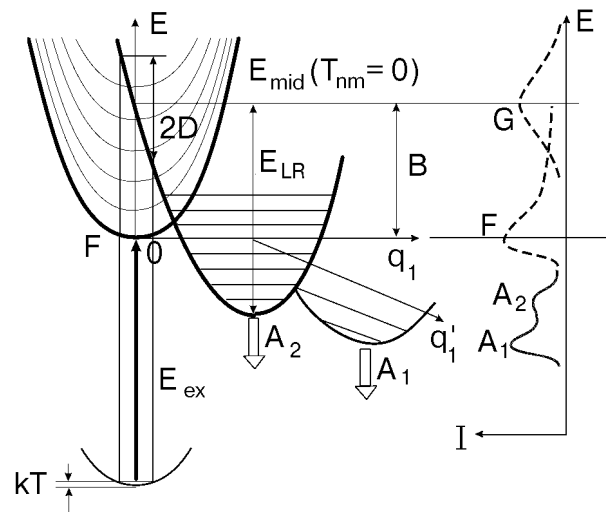


Рис. 5. Схема связи состояний свободных и автолокализованных экситонов в пространстве конфигурационных координат. Справа — соответствующие спектры поглощения и люминесценции (схематично).

квазимолекулы, обозначенных M [31]). Образование квазиатомных центров сопровождается расталкиванием ближайшего окружения в решетке возбужденным атомом (см. вставку на рис. 3). Схема процесса автолокализации с образованием квазиатомного центра в модели конфигурационных координат представлена на рис. 5. Состояние возбужденного атома в кристалле соответствует локальному кристаллическому уровню возбуждения E_{mid} в недеформированной решетке и в отсутствие переноса энергии возбуждения на соседний атом ($T_{nm} = 0$). Резонансная связь приводит к понижению энергии зонных квазичастиц по отношению к локальному уровню на величину $B = 0,2$ эВ. Конкурирующим процессом понижения энергии локального возбуждения является автолокализация. Потенциал основного состояния определяет амплитуду колебаний атомов в решетке, а величина D характеризует соответствующую флуктуацию электронной энергии в течение времени колебания решетки \hbar/ω и определяет ширину спектра поглощения локального центра [2–7]. Глубина потенциала автолокализованного состояния E_{LR} в линейном приближении по деформации и в упругом приближении для решетки связана с параметром экситон-фононной связи D зависимостью

$$D = (\omega E_{LR})^{1/2}, \quad (21)$$

ω — характерная энергия фононов в решетке. Зонный экситон находится на одном узле короткое время $\hbar/B \ll \hbar/\omega$ (условие

адиабатичности), мера его рассеяния на локальном потенциале определяется параметром неадиабатичности

$$\lambda = D^2/B^2. \quad (22)$$

Напомним, что выполнение условия $\lambda \ll 1$ соответствует ситуации слабого экситон-фононного рассеяния $\Gamma(E)/E \ll 1$, где $\Gamma(E)$ — вероятность однофононного рассеяния экситона с кинетической энергией E . В этом случае когерентный характер движения зонного экситона проявляется в динамическом сужении линии поглощения (по сравнению с локальным центром) и смещении ее в область дна зоны, $E_T = E_{\text{mid}} - B$ ($E = 0$). Параллельно с этим, если $E_{LR} > B$ (условие сильной связи), следует также учитывать вероятность перехода экситона в автолокализованное состояние, $G_{ST}(E)$. Условие когерентности экситона в этом случае имеет вид $[\Gamma(E) + G_{ST}(E)]/E \ll 1$.

Для того чтобы охарактеризовать силу экситон-фононного взаимодействия, обычно используют экспериментально наблюдаемые величины стоксова сдвига люминесценции $S = E_{LR} - B$. Зная величину B , определяют значение E_{LR} и далее по формуле (21) находят величину D . Вероятность перехода в автолокализованное состояние можно оценить по формуле (справедливой для $|E - E_{\text{mid}}| \gg D$ [32])

$$G_{ST}(E) = \sqrt{2\pi} \frac{(E - E_{\text{mid}})^2}{D} \exp \left[-\frac{(E - E_{\text{mid}})^2}{2D^2} \right]. \quad (23)$$

Для одноцентровой автолокализации $n = 1$ экситона в Ne имеем параметры: $S = 0,65$ эВ, $E_{LR} = 0,85$ эВ, $\omega = 0,0075$ эВ, $D = 0,08$ эВ, $\lambda = 0,21$. Таким образом, в соответствии с выбранным приближением в неоне реализуется ситуация относительно слабого экситон-фононного рассеяния и сильной связи с локальной деформацией:

$$\omega \ll D \lesssim B < E_{LR}. \quad (24)$$

Проведенные для $G_{ST}(E)$ расчеты [33] показали, что для любых значений энергий экситонов в зоне $n = 1$ неона выполняется соотношение

$$G_{ST}(E) \gg E > \Gamma(E) \sim \lambda E, \quad (25)$$

поэтому по характеру экситон-фононного взаимодействия ситуацию в Ne можно отнести к случаю особо сильной связи (по сравнению с более тяжелыми кристаллами инертных элементов), что приводит к существенному

смешиванию состояний свободных и автолокализованных экситонов [34]. В связи с этим возникает несколько проблем при описании свойств возбуждений с $n = 1$: 1) проблема энергетического спектра квазичастиц; 2) описание спектра поглощения и выяснение его особенностей по сравнению со спектром обычных экситонов; 3) возможность применимости линейного приближения по деформации для определения константы D .

Единственным источником информации о состояниях экситонов в Ne до релаксации в автолокализованное состояние является спектр поглощения, так как в люминесценции они не наблюдаются. Спектр поглощения (рис. 3, пунктир) имеет очень большую ширину $\Delta E \sim 0,3$ эВ и асимметричную форму с длинным голубым плечом. Такую форму нельзя описать ни лоренцианом с характерным однофононным затуханием Γ (что соответствует спектрам свободных экситонов), ни гауссианом с характерным затуханием D (как принято для локальных центров). Описание с помощью асимметричного лоренциана с суммарным затуханием $G_{ST}(E) + \Gamma(E)$, как это было проведено в работе [33], является оценочным, поскольку применимо лишь в условиях сохранения зонных свойств экситонов. Таким образом, остается только возможность описания спектра поглощения путем расчета закона дисперсии смешанных состояний свободных (F) и автолокализованных (ST) возбуждений.

Идея конфигурационного смешивания основана на квантовом рассмотрении движения атомов в решетке. Выше дна зоны расположены как состояния свободных экситонов, так и уровни колебательных возбуждений автолокализованного типа (см. рис. 5), которые отличаются конфигурацией ядерных волновых функций тем больше, чем сильнее деформация решетки вокруг локального возбуждения. Процесс автолокализации может быть рассмотрен в неадиабатическом подходе как трансформация кинетической энергии зонного экситона в кинетическую энергию локального колебательного движения атомов вокруг возбуждения. Применение такого подхода приводит к перенормировке одноузельных экситон-колебательных (вибронных) уровней ST-состояния (эквидистантных в соответствии с линейным приближением для экситон-фононного взаимодействия и гармоническим приближением для решетки) в набор узких зон со специфическим законом дисперсии. Уравнение,

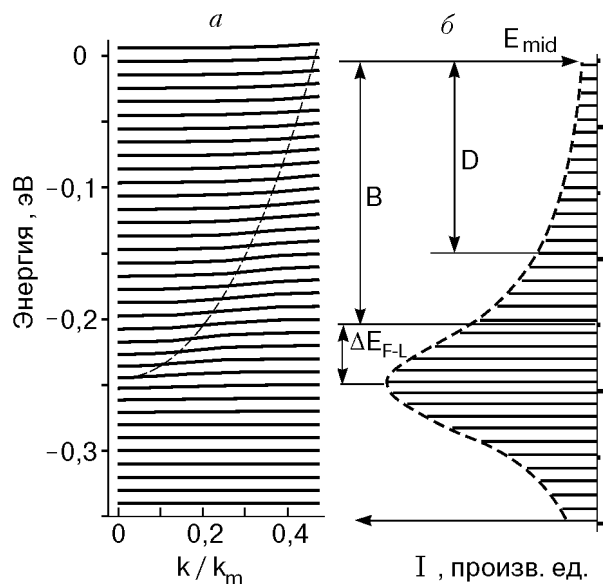


Рис. 6. Дисперсионные кривые смешанных состояний свободных экситонов и высокоэнергетических вибронов автолокализованных возбуждений (а) и соответствующий смешанным состояниям спектр поглощения (б).

описывающее закон дисперсии смешанных экситон-вибронных узкозонных состояний $E(k)$, имеет вид [34]

$$\sum_s \frac{j_k}{E(k) - e_s} = \frac{1}{\epsilon(k)}, \quad (26)$$

$$j_s = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(e_s - e_{mid})^2}{2D^2} \right].$$

Здесь e_s — энергия s -го колебательного уровня автолокализованного состояния; $\epsilon(k)$ соответствует дисперсионной ветви экситона в жесткой решетке и отсчитывается от узельного уровня e_{mid} (e_s и e_{mid} отсчитываются от дна автолокализованного состояния); j_s соответствует фактору Франка—Кондона для локального центра.

В данной работе рассчитан энергетический спектр, соответствующий уравнению (26) с $D = 0,145$ эВ. Результат приведен на рис. 6,а. В центре зоны при $E = E_{mid}$ параметр j_s имеет максимальное значение $\sim \hbar\omega / D$ и эффект смешивания состояний также максимален. Ширина области энергий в зоне с относительно большим смешиванием порядка D (см. рис. 5), что в данном случае охватывает практически всю зону. В результате в Ne ветви экситон-вибронных состояний выглядят более пологими, чем в Ar [33]. Пунктиром показана область наиболее резкого изменения хода кривых, которая соответствует несколько растянутому вниз закону

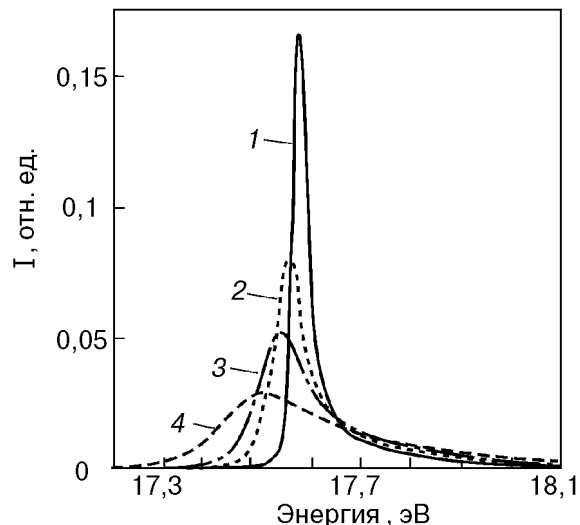


Рис. 7. Рассчитанные спектры поглощения для синглета $n = 1$ в Ne при различных значениях параметра экситон-фононной связи D , эВ: 0,09 (1); 0,12 (2); 0,15 (3); 0,20 (4). $B = 0,2$ эВ, $E_{mid} = 17,82$ эВ.

дисперсии F-экситонов, $\epsilon(k)$. На рис. 6,б приведен спектр поглощения, рассчитанный с учетом вклада каждой ветви при $k = 0$ по формуле

$$A(E_i) = \frac{1}{B^2} \left[\sum_s \frac{j_s}{(E_i - e_s)^2} \right]^{-1}. \quad (27)$$

Для огибающей спектра характерными являются большая ширина, длинное голубое плечо, а также сдвиг максимума в красную сторону на величину ΔE_{F-L} по отношению к положению дна зоны F-экситонов в жесткой решетке, E_T .

Важно, конечно, численно описать реальный спектр поглощения (рис. 4, пунктир). Был произведен расчет спектра с использованием значения D , оцененного по формуле (21), в результате которого получена неадекватно узкая полоса поглощения. Здесь следует обсудить такую особенность решетки неона, как очень легкая ее деформируемость, связанная с малой величиной энергии связи на атом, $E_b = 0,02$ эВ. На начальном этапе автолокализации деформация (расширение полости вокруг возбуждения) происходит с сохранением точечной симметрии кристалла (координата q_1 на рис. 5). Метастабильное состояние, соответствующее пределу упругости решетки, излучает в виде полосы A_2 . Вследствие большой вероятности понижения энергии с изменением координационного числа окружения (конфигурационная координата q'_1 на рис. 5) [6]

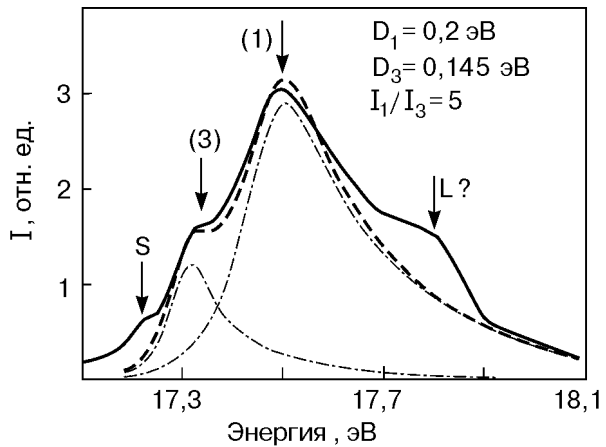


Рис. 8. Сравнение экспериментального (—) и расчетного (---) спектров поглощения экситонов $n = 1$ в Ne. Штрих-пунктир — вклады триплетного (3) и синглетного (1) состояний.

образуется состояние, излучающее в виде полосы A_1 , сдвинутой в красную область на 0,1 эВ ($\ll E_{LR} = 0,85$ эВ). Благодаря малой величине E_b обе полосы близки к линии излучения изолированного атома [11]. Если вернуться к потенциалам возбужденной молекулы (рис. 1, б), мы увидим, что энергия электрон-электронного отталкивания нелинейно уменьшается при увеличении расстояния до положения изолированных атомов. В величину E_{LR} , на основании которой мы находили значение D , дает вклад усредненное значение деформационного потенциала, а в спектр поглощения — максимальное, которое может заметно превышать среднее.

Таким образом, необходимо проварьировать значение D , чтобы описать экспериментальный спектр поглощения. На рис. 7 приведены спектры, соответствующие положению E_{mid} экситонного синглета $\Gamma(1/2)$ при различных значениях параметра D . Наблюдается асимметричное уширение полосы поглощения и заметное увеличение сдвига ΔE_{F-L} с ростом величины D . Каждый спектр нормирован по сумме вкладов узких зон на единицу.

На рис. 8 проведено сравнение экспериментального спектра поглощения (сплошная линия) и суммы двух расчетных (пунктир) для триплета с параметром $D = 0,145$ эВ и синглета с $D = 0,2$ эВ, отдельные вклады которых проведены штрих-пунктиром. Совпадение можно считать хорошим, за исключением двух особенностей. С красной стороны от триплетного максимума (обозначенного «3») есть слабая линия (S),

которая вполне определенно идентифицирована как поглощение поверхностных экситонов, она не попадает в сферу внимания данной работы. С голубой стороны наблюдается еще одна полоса (L), которая смещена примерно на 0,3 эВ от синглетного максимума («1»), и рядом авторов приписывалась проявлению продольных экситонов [4–6, 21]. Напомним, что для активных оптических переходов при наличии достаточной пространственной дисперсии (критерии см., например, в [6]) поляритонные эффекты проявляются в уширении спектров пропускания и отражения до величины поперечно-продольного расщепления, Δ_{LT} . Таким образом объяснялась не только ширина спектров в ксеноне, но и дублетная структура спектров поглощения в Kr и Ar с четко выраженным дополнительным пиком на частоте продольных экситонов, причем именно для синглетного перехода. Поэтому казалось естественным предложить аналогичную интерпретацию и для сильного синглетного экситонного перехода в Ne. Расчеты разных авторов [35] приводят к значениям $\Delta_{LT} \sim 0,25–0,3$ эВ, что и послужило основой для такой интерпретации.

В данной работе предложено альтернативное объяснение anomalно большой ширины полосы поглощения, которое представляется более логичным для ситуации особо сильной экситон-фононной связи. Как мы показали, в этом случае эффективные массы экситон-вибронных состояний всех узких зон очень велики, а спектр имеет квазилинейчатый характер. Таким образом, возможность наблюдать поляритонные эффекты на основе пространственной дисперсии в этой схеме становится проблематичной и, конечно, нуждается в дополнительном детальном исследовании.

Для объяснения того факта, что синглетному переходу соответствует большее значение D , напомним, что синглет 1P_1 с нормальным атомом образует только отталкивательные термы, зато триплет 3P_1 за счет резонансной связи образует очень глубокое связанное состояние 0_u^- , что отражается на форме потенциальной кривой в кристалле.

В соответствии с разложением полосы поглощения на вклады состояний триплета и синглета (рис. 8), сравнивая соответствующие интегральные интенсивности, получаем соотношение сил осцилляторов для возбуждений в твердом Ne:

$$I_1 : I_3 = F_1 : F_3 = 5 : 1. \quad (28)$$

Напомним, что в газе соответствующее отношение составляет 10:1, а для твердого тела, по оценкам на основе экспериментов [35], должно составлять от 5 до 10 (вклады полос в спектре плохо разделяются). Мы получили минимальное отношение вследствие того, что голубое плечо рассчитанной нами триплетной полосы дает значительный вклад в наблюдаемый максимум синглетной. Некоторое выравнивание интенсивностей полос из-за смешивания состояний в твердой фазе является закономерным для кристаллов инертных элементов, и в большей степени это относится к более тяжелым атомам [35]. Теоретические оценки для Ne различаются на порядок в работах, которые наиболее реалистичны в расчетах положения полос (от отношения 1:1 [29] до 50:1 [24,25]).

В результате подгонки расчетного спектра под экспериментальный были определены также значения энергий перехода, соответствующих локальному уровню E_{mid} (можно сравнить с величинами (16)): $(E_{0f} + D_p)_{3/2} = 17,60$ эВ; $(E_{0f} + D_p)_{1/2} = 17,82$ эВ. Получены следующие значения дополнительных сдвигов полос (см. рис. 6, 7): $\Delta E_{F-L}(3/2) = 0,05$ эВ, $\Delta E_{F-L}(1/2) = 0,12$ эВ.

Таким образом, влияние экситон-фононной связи на положение максимума полосы поглощения оказывается сравнимым с величинами обоих вкладов в ширину экситонной зоны, которые обсуждались в предыдущем разделе (см. (18)–(20)).

1. J. I. Frenkel, *Phys. Rev.* **37**, 1276 (1931).
2. А. Ф. Прихотько, В. Г. Манжель, И. Я. Фуголь, Ю. Б. Гайдидей, И. Н. Крупский, В. М. Локтев, Е. В. Савченко, В. А. Слюсарев, М. А. Стржемечный, Ю. А. Фрейман, Л. И. Шанский, *Кристаллы*, Б. И. Веркин, А. Ф. Прихотько (ред.), «Наукова думка», Киев (1983).
3. I. Ya. Fugol', *Adv. Phys.* **27**, 1 (1978).
4. N. Schwentner, E. E. Koch, and J. Jortner, *Electronic Excitations in Condensed Rare Gases*, Springer Tracts in Modern Physics **107**, Springer-Verlag, Berlin (1985).
5. G. Zimmerer, in: *Excited State Spectroscopy in Solids*, XCVI Corso Societa Italiana di Fisica, Bologna (1987), p. 37.
6. I. Ya. Fugol', *Adv. Phys.* **37**, 1 (1988).
7. M. Ueta, H. Kanzaki, K. Kobayashi, Y. Toyozawa, and E. Hanamura, in: *Excitonic Processes in Solids*, Springer Series in Solid State Sciences **60**, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York–Tokyo (1986).
8. I. Fugol, *Pure and Appl. Chem.* **69**, 1219 (1997).
9. M. Joppien, D. Varding, G. Zimmerer, and T. Muller, *Proceedings reprint, SPIE* **2362**, 334 (1995).
10. А. Г. Белов, И. Я. Фуголь, Е. М. Юртаева, *ФНТ* **19**, 600 (1993).
11. А. Г. Белов, Г. М. Горбулин, И. Я. Фуголь, Е. М. Юртаева, *ФНТ* **23**, 439 (1997).

12. C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Natl. Bur. Circ. No. 467 U. S. GPO, Washington, D. C. (1958).
13. А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Справочник по атомной и молекулярной физике*, Москва, Атомиздат (1980).
14. J. S. Cohen and B. Schneider, *J. Chem. Phys.* **61**, 3230 (1974).
15. I. A. Barker, in: *Rare Gas Solids*, M. K. Klein and J. A. Venables (eds.), Vol. 1, Academic Press, London (1976), p. 212.
16. И. Я. Фуголь, *УФН* **97**, 429 (1969).
17. U. Rossler, in: *Rare Gas Solids*, M. L. Klein and J. A. Venables (eds.), Vol. 1, Academic Press, London (1976), p. 505.
18. L. Dagens and F. Perrot, *Phys. Rev.* **B5**, 641 (1972).
19. A. B. Kunz and D. J. Mikish, *Phys. Rev.* **B8**, 779 (1973).
20. Е. В. Зарочинцев, Е. П. Троицкая, Е. Я. Файн, *ФТТ* **21**, 438 (1979).
21. V. Saile and E. E. Koch, *Phys. Rev.* **B20**, 784 (1979).
22. R. Resta, *Phys. Status Solidi* **B86**, 627 (1978).
23. L. Resca, R. Resta, and S. Rodriguez, *Phys. Rev.* **B18**, 696 (1978).
24. F. Bassani and G. Pastori Parravicini, *Electronic States and Optical Transitions in Solids*, Pergamon Press, Toronto (1975).
25. W. Andreoni, F. Perrot, and F. Bassani, *Phys. Rev.* **B14**, 3589 (1977).
26. R. S. Knox, *Theory of Excitons*, Academic Press, New York, London (1963).
27. A. Gold, *Phys. Rev.* **124**, 1740 (1961).
28. В. К. Срибная, К. Б. Толпыго, Е. П. Троицкая, *ФТТ* **20**, 1668 (1978).
29. E. Boursey, M.-C. Castex, and V. Chandrasekharan, *Phys. Rev.* **B16**, 2858 (1977).
30. А. М. Ратнер, Е. И. Тарасова, *ФНТ* **4**, 1180 (1978).
31. О. Н. Григоращенко, Ю. И. Рыбалко, Е. В. Савченко, И. Я. Фуголь, *ФНТ* **8**, 886 (1982).
32. A. Sumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 1538 (1979).
33. И. Я. Фуголь, Е. И. Тарасова, *ФНТ* **23**, 767 (1997).
34. K. Cho and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **30**, 1555 (1971).
35. V. Saile, *Appl. Optics* **19**, 4115 (1980).

Formation and trapping of electron excitations in neon cryocrystals

I. Ya. Fugol, A. G. Belov, E. I. Tarasova, and E. M. Yurtaeva

The paper reports the analysis of the specific features of exciton states in neon made in the approximation of a rigid lattice and with due account of its easy deformability. Regular alteration of the parameters of the atomic and molecular states in passing from heavy inert elements to light ones are discussed. The alterations give rise to a series of characteristic distinctions of band states in neon. The dynamic parameters of electrons, holes and excitons connected to the effects of resonance transfer of energy in a crystal, and to the processes of quasiparticle self-trapping are specified. It is shown that the strong coupling of the low-lying exciton states with local vibrations of the surrounding lattice results in a mixture of free and self-trapped excitations and in

a considerable decrease in the mobility of excitons. The comparison of the experimental and calculated absorption spectra of the mixed states makes it pos-

sible to reestimate the parameters of the exciton-phonon interaction for singlet and triplet components of the exciton.