

Свободные и автолокализованные экситоны в криокристаллах инертных элементов: сосуществование и смешивание состояний

И. Я. Фуголь, Е. И. Тарасова

*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 28 августа 1996 г., после переработки 22 ноября 1996 г.

Проведен расчет спектров поглощения для криокристаллов инертных элементов с учетом однофононного рассеяния и многофононного взаимодействия свободных экситонов с локальными колебаниями решетки. Обсуждается возможность сосуществования свободных и автолокализованных экситонов в неравновесных состояниях выше дна экситонной зоны на основе сравнения энергии свободных экситонов с величинами затухания экситонов при однофононном рассеянии и при переходе в экситон-вибронные состояния. Показано, что при низких температурах только в криокристалле ксенона затухание свободных экситонов определяется в основном однофононным рассеянием по всей зоне. В криптоне и аргоне оба типа затухания дают сравнимые вклады. В неоне вероятность перехода экситона в автолокализованные состояния так велика, что существование зонных возбуждений маловероятно.

Проведено розрахунок спектрів поглинання для криокристалів інертних елементів з урахуванням однофононного розсіювання та багатофононої взаємодії вільних екситонів з локальними коливаннями ґратки. Обговорюється можливість співіснування вільних та автолокалізованих екситонів у нерівноважних станах вище дна екситонної зони на основі порівняння енергії вільних екситонів з величинами загасання екситонів при однофононному розсіюванні та при переході в екситон-вібронні стани. Показано, що при низьких температурах тільки в криокристалі ксенону загасання вільних екситонів визначається в основному однофононним розсіюванням по усій зоні. У криптоні та аргоні обидва типи загасання мають порівняльні вклади. У неоні ймовірність переходу екситона в автолокалізовані стани така велика, що існування зонних збуджень малоімовірно.

PACS: 71.35.Cc

Введение

Нижайшие состояния экситонов в криокристаллах инертных элементов (КИЭ) генетически связаны с атомным состоянием ридберговского типа и характеризуются промежуточным радиусом возбуждения, который значительно больше радиуса основного состояния, но не превышает расстояния до ближайших соседей в решетке. Вследствие этого, а также благодаря легкой деформируемости решетки криокристаллов экситоны в КИЭ обладают рядом необычных свойств. По характеру экситон-фононного взаимодействия ситуацию в КИЭ можно отнести к промежуточному случаю, что приводит к

нетривиальному явлению сосуществования свободных (F) и автолокализованных (ST) экситонов. С одной стороны, достаточно большая резонансная связь (полуширина экситонной зоны $B \sim 0,5$ эВ) приводит к значительному понижению энергии зонных квазичастиц по отношению к локальному кристаллическому уровню возбуждения E_M в недеформированной решетке (см. схему на рис. 1). С другой стороны, благодаря большой величине экситон-фононной связи экситон способен образовать потенциальную яму за счет локальной деформации решетки и оказаться захваченным на одном или двух ближайших атомах [1–6]. Глубина потенциала автолокализованного состояния E_{LR} зависит от параметра экситон-

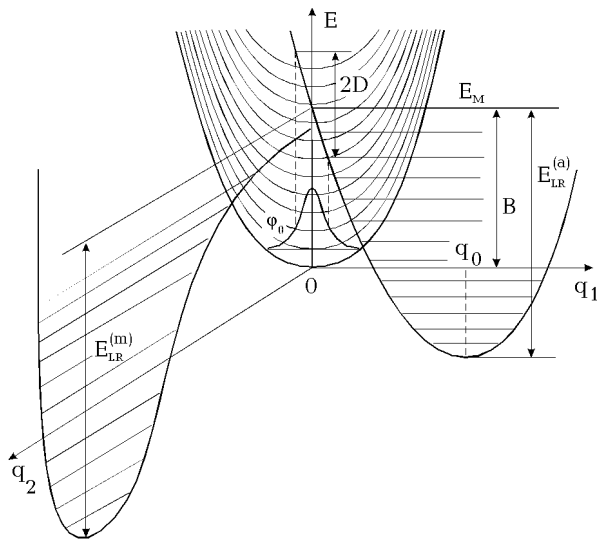


Рис. 1. Схема формирования зонных и автолокализованных состояний экситонов в модели конфигурационных координат. Слева — квазимолекулярное состояние, справа — квазиатомное, в центре — зонные состояния экситонов. ϕ_0 — функция распределения движения атома в узле решетки в основном состоянии.

фононной связи $D = (\omega E_{LR})^{1/2}$ (ω — характерная энергия фононов), который определяет наклон потенциала в точке $E = E_M$, где E_M соответствует середине зоны. Величина D характеризует флуктуацию электронной энергии в течение времени колебания решетки \hbar/ω и определяет ширину спектра поглощения локального центра [6]. Зонный экситон находится на одном узле короткое время $\hbar/B \ll \hbar/\omega$ (условие адиабатичности), мера его рассеяния на локальном потенциале определяется параметром неадиабатичности

$$\lambda = D^2/B^2 \ll 1. \quad (1)$$

Слабое рассеяние соответствует когерентному характеру движения зонного экситона, которое проявляется в динамическом сужении линии

поглощения (по сравнению со случаем для локального центра) и смещении ее в область дна зоны (волновое число $k=0$). При этом если $E_{LR} > B$ (условие сильной связи, см. рис. 1), то возникает также возможность заселения и проявления в спектрах автолокализованных (локально деформирующих решетку) состояний экситонов. Таким образом, в КИЭ реализуется ситуация слабого экситон-фононного рассеяния и сильной связи с локальной деформацией:

$$\omega \ll D \ll B < E_{LR}. \quad (2)$$

В таблице приведены параметры экситон-фононного взаимодействия с учетом существования двух типов автолокализованных состояний: одноцентровых квазиатомных (*a*-STE) и двухцентровых квазимолекулярных (*m*-STE). Всем КИЭ соответствуют очень большие величины E_{LR} и B по сравнению с малыми фононными частотами [3]. Именно эта особенность обуславливает значительные трудности при расчете динамики экситонов. Отметим основные проблемы, требующие анализа различных аспектов экситон-фононного взаимодействия в КИЭ.

Характерные для зонных квазичастиц относительно узкие пики поглощения имеют в КИЭ заметную (во много раз превышающую по ширине фононную частоту) асимметричную протяженность в область более высоких энергий [1–4]. Форма полос не соответствует модели слабого экситон-фононного рассеяния (особенно для Ne и Ar). Несмотря на важность вопроса природа коротковолнового крыла до сих пор не имеет определенной интерпретации. Именно возбужденные состояния крыла с малым коэффициентом поглощения и отражения используются в экспериментах для эффективного возбуждения кристаллов.

Условия одновременного проявления зонных и автолокализованных состояний в спектрах

Таблица

Параметры экситон-фононного взаимодействия (энергии в эВ)

Крио-кристалл	Тип состояния	E_{LR}	B	ω	D	λ	G_0	τ_{ST}, c	E_b
Xe	<i>m</i> -STE	0,85	0,45	0,0063	0,073	0,03	$4 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	0,16
Kr	<i>m</i> -STE	1,38	0,45	0,0071	0,1	0,05	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-12}$	0,115
Ar	<i>a</i> -STE	0,77	0,35	0,0091	0,084	0,06	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	0,08
	<i>m</i> -STE	1,6			0,12	0,12	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-14}$	
Ne	<i>a</i> -STE	0,85	0,2	0,0075	0,08	0,16	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-14}$	0,02

поглощения вначале были рассмотрены теоретически для случая сильной экситон-фононной связи в молекулярных кристаллах [5,6], а затем анализировались и для широкого набора соотношений между B и E_{LR} [7–11]. Однако до настоящего времени возможность проявления дуальной природы экситонного поглощения конкретно для КИЭ не оценивалась из-за особой сложности ситуации (2).

В люминесценции кристаллов Хе, Кг и Аг наблюдаемые пики свободных экситонов, а также мощные полосы излучения экситонов типа a -STE в Не, Аг и типа m -STE в Не, Аг, Кг, Хе обсуждались в терминах сосуществования зонных и автолокализованных состояний [1–4]. В люминесценции обычно наблюдается конечное нижайшее состояние возбуждения, достигаемое в длительном многоступенчатом процессе релаксации в течение оптического времени жизни $\tau_0 \sim 10^{-9}$ с, причем $\tau_0 \gg \hbar/\omega \sim 10^{-13}$ с. Естественно, возникает вопрос о сосуществовании зонных и локализованных экситонов на разных этапах их энергетической релаксации в нестационарных состояниях.

Процессы автолокализации экситонов являются важнейшим фактором, определяющим динамику возбужденных состояний, распределение каналов релаксации и транспорт энергии возбуждений в КИЭ. Тем не менее особенности динамики экситонов и разделение механизмов собственной автолокализации (в совершенном кристалле) и локализации экситонов на дефектах, как и выделение энергетических интервалов в зоне экситонов, где автолокализация проходит наиболее активно, до сих пор остаются дискуссионными.

Не находит объяснения также факт неординарных структурной и температурной чувствительностей как спектров свободных и автолокализованных экситонов, так и излучения примесных центров, заселяемых из экситонных состояний матрицы. Эти зависимости не могут быть объяснены без учета процессов релаксации внутри зоны и транспорта энергии нетермализованными экситонами.

Исторически развитие физики экситонов промежуточного радиуса оказалось связанным с адиабатическим подходом в теории деформационного взаимодействия экситонов с решеткой. В результате экспериментальные факты интерпретировались как сосуществование свободных и автолокализованных экситонов, разделенных барьером на адиабатическом потенциале, а процесс заселения ST -состояний —

как преодоление автолокализационного барьера свободными экситонами вблизи дна зоны [1–4]. Применение адиабатического подхода для КИЭ правомерно, в соответствии с (1) и (2), и в свое время послужило основой существенного прогресса в понимании процесса автолокализации в этих широкозонных диэлектриках [1]. Однако еще в пионерской работе Рашбы [5], посвященной поглощению света при сильной связи экситона с фононами, указывалось, что пренебрежение движением ядер не позволяет рассматривать эффект с учетом колебательных возбуждений ST -состояний вблизи и выше состояния адиабатического барьера. Сложность объяснялась смешиванием состояний свободных экситонов с автолокализованными в колебательно-возбужденных состояниях большой амплитуды за счет повышения прозрачности барьера. В дальнейшем в работах [12,13] рассматривалась автолокализация экситонов с кинетическими энергиями ϵ_k на уровне высоты автолокализационного барьера ($\epsilon_k < 0,1$ эВ), процесс был обусловлен переходом на адиабатический потенциал в области барьера. Такой канал связан с необходимостью возникновения определенной затравочной локальной деформации и быстрого преобразования кинетической энергии в энергию локальной деформации решетки. Оценки для совершенного кристалла дали слишком малые значения вероятности автолокализации, чтобы объяснить интенсивные максимумы ST -люминесценции. Однако был сделан очень важный качественный вывод, что величина этой вероятности значительно больше, чем для термализованных экситонов, и обладает максимумом на уровне высоты адиабатического барьера. Этот результат работы [12] послужил серьезным стимулом к дальнейшему активному изучению возможных механизмов автолокализации высокоэнергетичных экситонов, в том числе с учетом неадиабатического смешивания зонных экситонов и колебательно-возбужденных ST -состояний.

Идея конфигурационного смешивания основана на квантовом рассмотрении движения атомов в решетке. Выше дна зоны расположены как состояния свободных экситонов, так и колебательно-возбужденные автолокализованные (см. рис. 1), которые тем больше отличаются конфигурацией ядерных волновых функций, 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 при туннелировании ядерной подсистемы.

Перечисленные выше вопросы вынуждают проанализировать все ранее предложенные подходы для описания экситон-фононного взаимодействия с целью конкретного развития представлений о структуре и динамике экситонов промежуточного радиуса в КИЭ.

Главной целью настоящей работы является обсуждение более полной концепции сосуществования свободных и автолокализованных возбуждений в КИЭ с включением в рассмотрение области кинетических энергий экситонов вплоть до середины зоны и для времен начиная с момента поглощения ($\tau_a \sim 10^{-15}$ с).

В работе проведен расчет спектров поглощения для КИЭ с учетом однофононного затухания и связи свободных экситонов с автолокализованными (разд. 1); проанализирована область дисперсии зонных экситонов, соответствующая предполагаемому в модели [7,14] образованию ветвей смешанных экситон-вибронных состояний (разд. 2); проведен детальный анализ проблемы сосуществования свободных и автолокализованных экситонов в неравновесных состояниях выше дна зоны на основе сравнения вероятностей рассеяния экситонов на фононах и затухания на локальных экситонно-колебательных состояниях (разд. 3).

1. Проявление свободных и автолокализованных экситонов в поглощении (приближение слабого затухания)

Сложность исследования сосуществования свободных и автолокализованных экситонов в промежуточном случае связи экситонов с фононами сводится к проблеме описания в едином подходе как делокализованных свободных экситонов (F), так и локализованных практически на одном узле решетки (ST). В работах по анализу влияния экситон-фононного взаимодействия на спектры поглощения экситонов [6–11,15] было показано, что высокоэнергетичный край и основная часть полосы поглощения имеют вид лоренциана, суженного за счет высокой подвижности свободного экситона. Напомним, что спектр поглощения локального центра описывается широкой гауссовой кривой. Низкоэнергетичный край полосы поглощения в области экситонного резонанса спадает экспоненциально (по закону Урбаха) и связан с оптическими переходами в

ST -состояния. Чтобы учесть F – ST -дуализм природы экситонного поглощения, были развиты два подхода к проблеме собственных состояний возбуждения в решетке: а) использовать в качестве базисных состояния F экситона и последовательно учитывать экситон-фононное взаимодействие с одним, двумя и т.д. фононами (для получения локального состояния следует просуммировать бесконечный ряд); либо б) использовать как базис полный набор ST -состояний, по отношению к которым применить оператор резонансной передачи возбуждения. И тот, и другой подход, как правило, вызывали значительные трудности при попытке получить общее решение для случая промежуточной связи.

Применение подхода б) в работе Чо и Тоязавы [7] привело к перенормировке одноузельных экситон-колебательных уровней ST -состояния (соответствующего линейному экситон-фононному взаимодействию) в набор узких зон со специфическим законом дисперсии. В результате было наглядно продемонстрировано изменение характера спектра поглощения от широкого гауссиана к узкому резонансному пику почти свободных экситонов при увеличении параметра резонансной передачи возбуждения V . Было показано, что формирование пика свободных экситонов вблизи дна зоны происходит при выполнении условия (1). В этой работе удалось описать урбаховский край полосы поглощения вблизи резонанса за счет переходов в квазилокальные ST -состояния ниже дна зоны. Учет лишь локальных фононов на соседних с возбуждением узлах не позволил авторам [7] получить лоренцеву форму высокоэнергетичного крыла полосы, поскольку рассеяние на решеточных фононах моделью не предусматривалось. Однако было показано, что с высокоэнергетичной стороны полосы может наблюдаться слабая, в меру неадиабатичности, полоса поглощения квазилокальными экситон-вибронными состояниями.

Следующим продвижением в исследовании проблемы явились работы Х. Суми [9], в которых были учтены квантовые эффекты движения решетки в неадиабатическом подходе. Предложенный метод аппроксимации многофононных процессов позволил успешно реализовать подход типа а) и получить как поляроноподобные узкозонные состояния ниже экситонного резонанса, так и фононную структуру спектра поглощения с высокоэнергетичной стороны основного экситонного пика.

Работы Шермана [10] представляют метод точного решения задачи в подходе а) и в значительной степени подтверждают результаты Х. Суми по расчетам спектров поглощения. Для построения связанных экситон-фоонных состояний в качестве локального базиса были выбраны ортогональные волновые функции, построенные последовательным расширением области экситон-фоонной локализации, так что оказывались учтенными и процессы рассеяния на делокализованных фононах. В работах [10] проведен численный расчет спектров поглощения для кристалла с фиксированной частотой оптических фононов ω и с набором значений E_{LR} и B , максимальными величинами которых являются 7ω и 20ω соответственно. В кристаллах инертных элементов $E_{LR} \sim 100\omega$ и $B \sim 50\omega$ (см. таблицу), а эффект смешивания состояний имеет очень высокую чувствительность как к величине, так и к соотношению указанных параметров. Поэтому для КИЭ трудно интерполировать результаты работы [10], а предложенная схема использования рекуррентных соотношений для получения полного набора состояний является чрезвычайно громоздкой.

Следующим этапом в преодолении трудностей расчета систем с $E_{LR} > B \gg \omega$ явилась работа А. Суми [11], в которой сделана попытка феноменологического объединения подходов а) и б), каждый из которых выполнен в первом приближении по соответствующему возмущению. Важно, что в этой работе исследовалось взаимодействие именно с акустическими фононами, что характерно для КИЭ. Поскольку расчет проводился для оптических спектров, рассмотрение велось в окрестности дна экситонной зоны ($k = 0$), где конфигурационное смешивание свободных и автолокализованных экситонов заведомо мало. Для расчета функции Грина экситон-фоонной системы $G(k, E)$ мнимая часть массового оператора $S(E)$ была формально записана в виде суммы двух затуханий: однофоонного затухания свободных экситонов $\Gamma(E)$ и затухания $G_{ST}(E)$, связанного с вероятностью перехода экситона с энергией E в автолокализованное состояние. Спектральное распределение вероятности поглощения возбуждения локальным центром пропорционально фактору Франка-Кондона и имеет вид гауссиана с полушириной D :

$$J_{ST}(E) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}D} \exp\left[-\frac{(E - E_M)^2}{2D^2}\right]. \quad (3)$$

Затухание экситонного состояния за счет переходов в автолокализованное состояние вдали от центра зоны E_M , как было показано в [8,11,14], может быть аппроксимировано выражением

$$G_{ST}(E) = \sqrt{2\pi} \frac{(E - E_M)^2}{D} \exp\left[-\frac{(E - E_M)^2}{2D^2}\right]. \quad (4)$$

В соответствии с (4), А. Суми указывает, что вблизи дна зоны $G_{ST}(E)$ экспоненциально мало по параметру $E^2/D^2 \sim B^2/D^2 \gg 1$, и выше дна зоны должно быть $\Gamma(E) \gg G_{ST}(E)$. Поэтому затухание $G_{ST}(E)$ ощутимо проявляется только ниже дна зоны, где $\Gamma(E) = 0$, и таким образом участвует только в формировании низкоэнергетичного края поглощения экситонной полосы.

Самосогласованные численные расчеты функции Грина, рассеяния $\Gamma(E)$, а также полос поглощения в работе [11] проведены для случая $E_{LR} = 50\omega$ и $B = 40\omega$, что далеко от параметров, характерных для КИЭ (см. таблицу). Таким образом, рассмотрение проблем для области параметров КИЭ до настоящего времени практически не проводилось.

В данном разделе приведены результаты расчета кривых экситонного поглощения в КИЭ в соответствии со следующей схемой. Спектр поглощения определяется через функцию Грина в виде

$$A(E) = -1/\pi \operatorname{Im} G(k = 0, E), \quad (5)$$

а функция Грина — через массовый оператор $S(E)$:

$$G(k, E) = \frac{1}{E - \epsilon(k) - S(E)}. \quad (6)$$

Здесь $\epsilon(k)$ — закон дисперсии экситона в жесткой решетке, и

$$\operatorname{Im} S(E) = \Gamma(E) + G_{ST}(E). \quad (7)$$

Такой подход предполагает малость возмущения, которое не вызывает существенной перестройки собственных состояний зонного экситона. Для $G_{ST}(E)$ была использована формула (4), а для $\Gamma(E)$ — известное приближение для вероятности рассеяния экситонов на акустических фононах при температуре $T = 0$ [1,16]:

$$\Gamma(E) = \lambda E. \quad (8)$$

Описание ширины максимума полосы не было задачей расчета, поскольку известно, что полосы поглощения в КИЭ очень широки и описываются в поляритонной модели поперечно-продольным

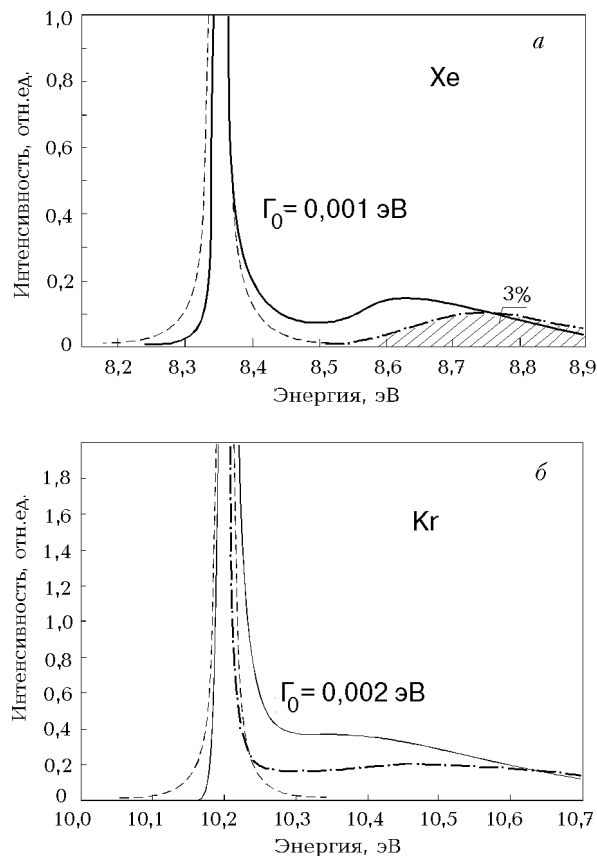


Рис. 2. Расчеты спектров поглощения экситонов в Хе (а) и Кг (б). Сплошная линия — по формулам (4)–(8); пунктирная — лоренциан с характерной для однофононного затухания величиной полуширины Γ_0 ; штрих-пунктирная — расчет в соответствии с законом дисперсии (10), интегральная интенсивность высокоэнергетичной полосы по отношению к полной $\sim \lambda < 3\%$ для Хе.

расщеплением экситонов, $\Delta E \sim \Delta\omega_{LT} \sim 0,1$ эВ [1]. Однако реальные спектры, кроме аномальной ширины резонансного пика, имеют еще заметную подкладку как со стороны высоких, так и со стороны низких энергий [1,2,4]. В Хе особенности полосы поглощения проявляются наиболее четко, поскольку другие резонансы расположены далеко. Расчет по описанной схеме дал очень малое по интегралу голубое «плечо» в полосе поглощения (рис. 2,а, сплошная линия), что соответствует известным представлениям о слабом рассеянии экситонов в этом кристалле. Интегральная интенсивность спектра соответствует единице. Используемые параметры приведены в таблице. Асимметрию кривых подчеркивает сравнение с приведенным лоренцианом с шириной $\Gamma_0 = \text{const}(E)$, характерной для однофононного рассеяния вблизи резонанса (пунктирная линия). На рис. 2,б сплошная линия соответствует полученному

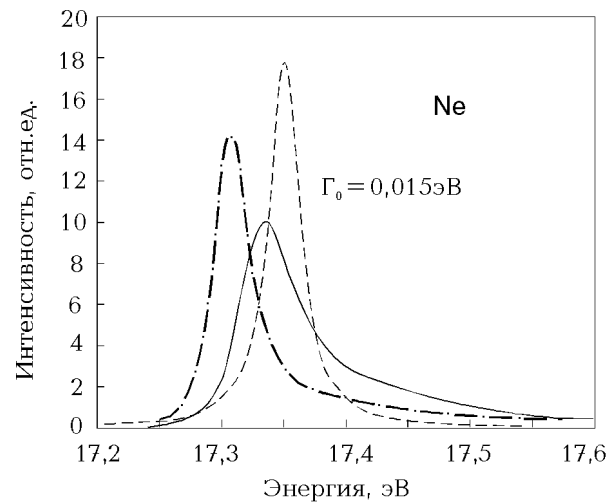


Рис. 3. Расчеты спектра поглощения экситонов в Не. Обозначения те же, что и на рис. 2.

по такой же схеме спектру поглощения для Кг. Хотя асимметрия полосы явно выражена, но максимум основного экситонного пика значительно превышает вклад фононного крыла (величина максимума в сотни раз превышает масштаб рисунка и, естественно, не приведена), а его интегральная интенсивность составляет более 90%. Полученный спектр поглощения экситонов в Кг имеет близкий характер с рассчитанным нами спектром в Аг, если учесть только одноцентровые автолокализованные состояния.

Экспериментальные спектры поглощения в Не и Аг имеют еще более уширенный вид, чем в Хе и Кг. Этот факт соответствует известным представлениям о большей силе экситон-фононного взаимодействия в легких КИЭ. Однако частичное наложение синглетных и триплетных резонансов, поперечно-продольное расщепление полос и сосуществование двух типов автолокализованных состояний существенно затрудняют интерпретацию экспериментальных данных для этих кристаллов. Поэтому важно получить дополнительные теоретические сведения о возможных свойствах экситонов, даже если придется ограничиться простейшими количественными оценками.

Рассмотрим теоретический спектр поглощения в Не с учетом только одноцентральной автолокализации, которая в Не преобладает. Расчет по формуле (5) дает значительное голубое «плечо» — до 25% от интегральной интенсивности и общую асимметрию полосы (рис. 3, сплошная линия). Пунктирная линия соответствует лоренциану, описывающему поглощение свободных экситонов с характерной величиной однофононного затухания.

Полученная картина свидетельствовала о значительном вкладе автолокализованных состояний в экситонное поглощение в Ne и послужила причиной для неуверенности в адекватности расчета, проведенного в приближении слабого затухания экситонных состояний, не меняющего зонную структуру квазичастиц. Возникла естественная идея дополнительно исследовать возможный вклад автолокализованных состояний в поглощение и в закон дисперсии экситонов с учетом перенормировки зонных состояний. Дальнейший анализ касается влияния неадиабатических эффектов в экситон-фононном взаимодействии на состояния экситонов вблизи и выше дна зоны в КИЭ.

2. Состояния зонных экситонов с учетом неадиабатического экситон-вибронного смешивания

В этом разделе мы кратко обсудим картину смешивания состояний свободных экситонов и колебательных возбуждений автолокализованных состояний на основе подхода с использованием базиса автолокализованных состояний (типа б), см. Введение), предложенного ранее в работах [7,14]. Следующее рассмотрение основано на модели бездисперсионных фононов. Вырождение всех нормальных координат решетки позволяет ввести их линейные формы q_n , каждая из которых взаимодействует с электронным возбуждением, находящимся на n -м решеточном узле. Гамильтониан электронно-возбужденного кристалла записывается традиционным образом:

$$H = H_{\text{exc}} + H_{\text{lat}} + H_{\text{int}}. \quad (9)$$

Выражения для отдельных слагаемых, по существу, совпадают с записью в [9,10]. Электронная часть гамильтониана H_{exc} может быть диагонализирована обычным путем с помощью фурье-преобразования. Решеточный член H_{lat} относится к решетке без электронного возбуждения и содержит оператор кинетической энергии ядер. Терм взаимодействия H_{int} соответствует линейному приближению по фононным операторам и не предполагается малым. В качестве ортонормированного базиса использовались колебательно-возбужденные состояния экситона, локализованного на том же узле, что и деформация. При этом считалось, что эти состояния являются решением для автолокализованного экситона (задача с гамильтонианом (9), не содержащим член резонансной

передачи в H_{exc}) и имеют эквидистантные колебательные уровни для всех энергий вплоть до верха экситонной зоны (гармоническое приближение для H_{lat}). На рис. 1 показана зависимость потенциала решетки от нормальной координаты узла q , на котором локализовано возбуждение, где принято $H_{\text{lat}} + H_{\text{int}} = E_M - \omega q_0 q + \omega q^2/2$. Безразмерный параметр q_0 (смещение минимума потенциала в автолокализованном состоянии) является мерой экситон-фононной связи и определяет параметры $D = \omega q_0/\sqrt{2}$ и $E_{LR} = \omega q_0^2/2$. Ограничимся подходом, названным в [7] учетом «внутреннего подпространства», когда не рассматриваются процессы обмена фононами локального возбуждения с окружающей решеткой. Для этого случая были найдены точное решение уравнения Шредингера для полного гамильтониана (9) и уравнение [7,14], описывающее закон дисперсии смешанных экситон-вибронных состояний $E(k)$ в виде

$$\sum_s \frac{j_s}{E(k) - e_s} = \frac{1}{\epsilon(k)}. \quad (10)$$

Здесь e_s — энергия s -го колебательного уровня ST -состояния; $\epsilon(k)$ соответствует дисперсионной ветви экситона в жесткой решетке, отсчитанной от узельного уровня E_M ; j_s — фактор Франка-Кондона для локального центра. В отсутствие экситон-фононной связи ($q_0 \rightarrow 0$) $j_s = \delta_{M0}$ и в соответствии с (10) получается закон дисперсии свободных экситонов для жесткой решетки $E(k) = E_M + \epsilon(k)$. В случае сильной экситон-фононной связи ($D \gg \omega$) выражение для j_s имеет асимптотическую форму:

$$j_s = \frac{\omega}{(2\pi)^{1/2} D} \exp\left(-\frac{(e_s - E_M)^2}{2D^2}\right). \quad (11)$$

В настоящей работе были рассчитаны энергетические спектры, соответствующие уравнению (10), с использованием параметров для КИЭ из таблицы. Результат для a -STE в Ag схематически показан на рис. 4,а, численный расчет для ветвей в центре зоны — на рис. 4,б. Особенности спектра полностью определяются характером изменения фактора j_s , т.е. интеграла перекрытия ядерных волновых функций свободного экситона и колебательного s -состояния автолокализованного экситона. В центре зоны при $E = E_M$ параметр j_s имеет максимальное значение $j_M \sim \omega/D$. В соответствии с уравнением (10), состояния свободного и автолокализованного экситонов смешиваются,

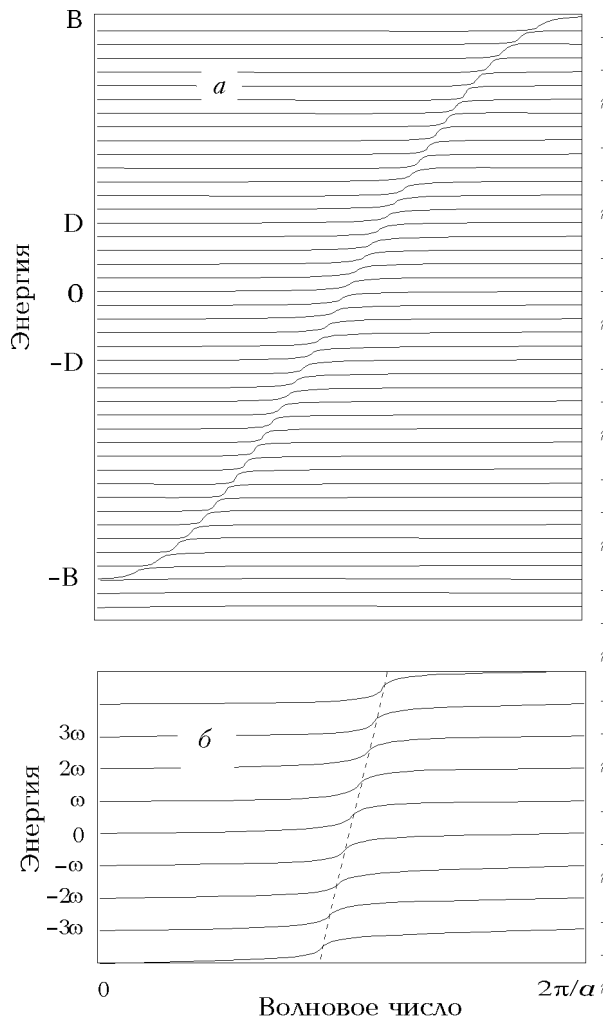


Рис. 4. Расчет закона дисперсии экситон-вибронных состояний по формуле (10) для Ag с учетом квазиатомного автолокализованного состояния (параметры расчета — в таблице): а) — общий вид, б) — численный расчет для середины зоны; пунктир — дисперсия экситонов в жесткой решетке $\epsilon(k)$.

ширина области энергий в зоне с относительно большим смешиванием состояний порядка D (см. рис. 4).

Теперь рассмотрим достаточно обширную периферийную область закона дисперсии, где $|e_s - E_M| \gg D$ и ядерные волновые функции свободного и автолокализованного состояний перекрываются значительно меньше. В кристаллах Хе, Кг и Ag вблизи дна зоны экситонные состояния практически не смешиваются с экситон-вибронными из-за малости фактора Франка-Кондона $\exp(-B^2/2D^2)$, который определяет очень низкую прозрачность автолокализационного барьера на адиабатическом потенциале. Таким образом, традиционное использование адиабатического приближения в рассмотрении процесса

автолокализации вблизи дна экситонной зоны для более тяжелых кристаллов вполне согласуется с полученным результатом. Тем не менее в соответствии с данной теорией, область энергий $|E - E_M| \lesssim D$ на каждой ветви с номером s имеет участки, соответствующие заметно смешанным экситон-вибронным состояниям. Однако не происходит полного разрушения зонных состояний даже для случая довольно сильного экситон-фононного взаимодействия в кристалле Ag. Как видно из рис. 4, изменения касаются лишь некоторой области волновых векторов, относительная ширина которой в центре зоны равна примерно D/B . Размытие экситонного закона дисперсии определяется величиной затухания $G_{ST}(E)$.

Спектр поглощения полученных экситон-вибронных состояний существенно различается для кристаллов со слабым экситон-фононным затуханием (Хе, Кг) и сильным (Ne) (штрих-пунктирная линия на рис. 2, 3). В спектре Хе четко разделяется вклад двух полос — очень узкого (поскольку рассеяние на акустических фононах в этой модели не учитывается) чисто экситонного пика в области дна зоны, и широкой ($\Delta E \sim D$) полосы типа гауссиана в области середины зоны. Соотношение интегральных интенсивностей этих полос есть $(1 - \lambda)/\lambda$, где λ — малый параметр (см. (1) и таблицу). Этот факт можно интерпретировать как проявление эффекта сосуществования свободных и автолокализованных экситонов в поглощении. Малый вклад ($\sim 3\%$) в поглощение автолокализованных состояний в Хе свидетельствует о достаточно хорошей применимости модели, изложенной в предыдущем разделе.

Увеличение параметра неадиабатичности λ в ряду от Хе к Ne сопровождается не только возрастанием интенсивности второй полосы, но и сдвигом ее максимума в сторону положения дна зоны. В Кг, при одинаковой с Хе ширине экситонной зоны, величина E_{LR} значительно больше, в результате вклад ST -состояний в поглощение проявляется в виде довольно пологого плеча со слабо выраженным максимумом, протянувшегося далеко в голубую сторону (все спектры отнормированы на единицу интегральной интенсивности).

В Ne вклады двух видов поглощения практически не разделяются и спектр имеет вид асимметричной довольно широкой полосы (штрих-пунктирная линия на рис. 3), сдвинутой в красную сторону по отношению к положению дна

зоны в недеформируемой решетке («чистый» экситон соответствует лоренциану на рис. 3). Этот сдвиг, отличающий данный результат от полученного в предыдущем разделе (рис. 2, сплошная линия), отражает проявление смешанных экситон-вибронных узкозонных состояний ниже чисто экситонного резонанса. Как указывалось в работах [7,10], в полосе поглощения в этом случае трудно выделить бесфононный пик из-за эффекта смешивания состояний. Тем не менее формы указанных полос довольно близки, что может свидетельствовать также и о качественной применимости модели, рассмотренной в предыдущем разделе, предполагающей состояния свободных экситонов слабо затухающими. Чтобы внести ясность в вопрос о природе экситонных состояний в Ne, а также о возможных изменениях зонных свойств экситонов в других кристаллах, следует подробно проанализировать как величину полного затухания экситонов, определяющего устойчивость зонных состояний квазичастиц, так и соотношение между $\Gamma(E)$ и $G_{ST}(E)$, принципиально важного для определения кинетических параметров свободных экситонов.

3. Критерии сосуществования свободных и автолокализованных экситонов выше дна зоны

Критерием сохранения свободного (когерентного) характера движения экситона является малость величины затухания квазичастицы по сравнению с ее кинетической энергией. Однофононное затухание для внутрizonного рассеяния экситона (переходы $k - k'$) подробно проанализировано авторами

ранее [16]. Показано, что практически для всех экситонных состояний в интервале температур существования кристаллов свободные состояния являются хорошим приближением для экситонов при условии рассеяния на акустических фононах. Следует проделать аналогичный анализ с учетом затухания, обусловленного переходами в автолокализованное состояние. На рис. 5, 6 приведены зависимости $G_{ST}(E)$ и $\Gamma(E)$, рассчитанные для всех КИЭ по формулам (4) и (8) соответственно. Рассмотрим вначале соотношение между величинами $G_{ST}(E)$ и $\Gamma(E)$.

Преобладание процессов однофононной релаксации по экситонной дисперсионной кривой над вероятностью переходов в автолокализованные состояния имеет место в области энергий, где

$$G_{ST}(E) \ll \Gamma(E) . \quad (12)$$

Как видно из рис. 5, 6, эта область существенна только в Xe и отсутствует в Ag и Ne. Значит, только в кристалле Xe (и с некоторым приближением — вблизи дна зоны в Kr) можно констатировать сосуществование нетермализованных состояний свободных и автолокализованных экситонов в определенном интервале энергий, а величина $G_{ST}(E)$ может рассматриваться как вероятность автолокализации. Здесь принимается естественное предположение, что после перехода в автолокализованное состояние вероятность релаксации возбуждения по колебательным уровням значительно больше, чем вероятность обратного перехода в зонное состояние. При рассмотрении процессов переноса энергии возбуждения при

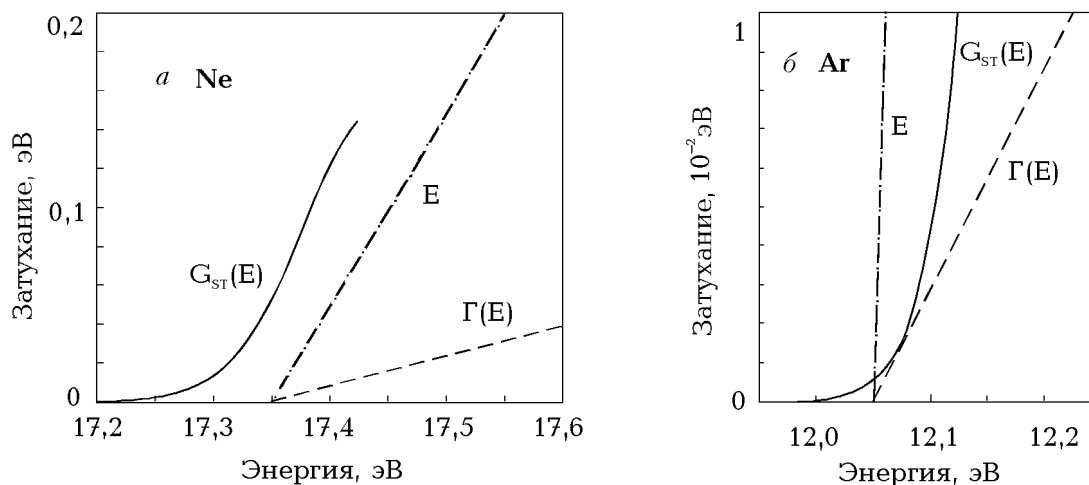


Рис. 5. Соотношение кинетической энергии экситона E (штрих-пунктир) и вкладов в затухание переходов в квазиатомное автолокализованное состояние $G_{ST}(E)$ (сплошная линия) и однофононного рассеяния $\Gamma(E)$ (пунктир): для Ne (а); для Ag (б).

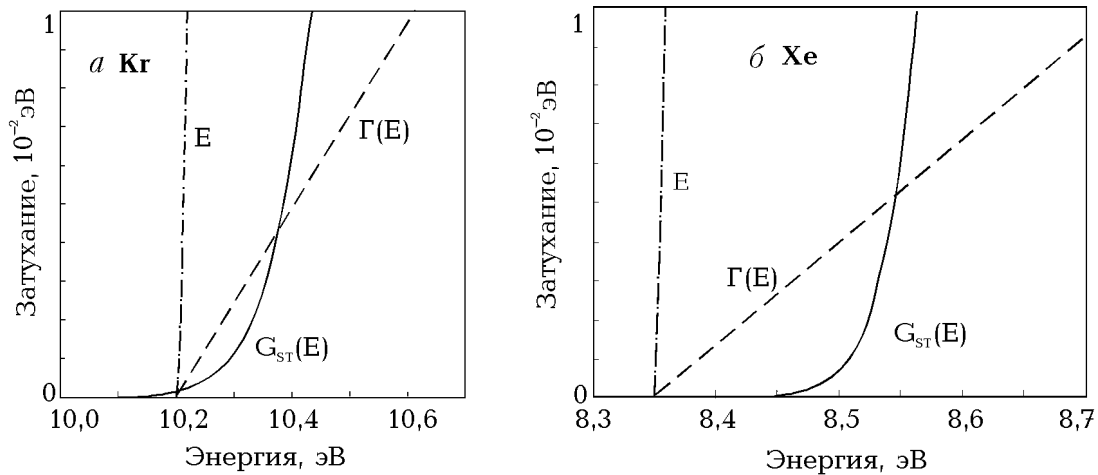


Рис. 6. То же, что и на рис. 5, но с учетом переходов в квазимолекулярное автолокализованное состояние: для Kr (а); для Xe (б).

этом следует учитывать лишь длину свободного пробега свободных экситонов по отношению к рассеянию на фононах $\Gamma(E)$.

В области $G_{ST}(E) \sim \Gamma(E)$, которая является наиболее широкой для Xe, Kr и Ag, мы не можем судить о вероятности автолокализации в терминах $G_{ST}(E)$, поскольку в течение времени релаксации возможны многократные переходы из состояний свободных экситонов в автолокализованные и обратно. Для определения вероятности автолокализации необходим детальный анализ процессов релаксации в автолокализованном состоянии с учетом многофононных процессов, который выходит за рамки данной работы. Тем не менее с уверенностью можно утверждать, что кинетика свободных экситонов в этой области энергий будет определяться двумя типами затухания со сравнимыми вкладами.

Напомним, что выражение (4) для $G_{ST}(E)$ справедливо лишь для области энергий вдали от центра зоны, где $|E - E_M| \gg D$, поэтому мы не вправе обсуждать условие $G_{ST}(E) \gg \Gamma(E)$ в соответствии с результатами, приведенными на рис. 5, 6 для Ag, Kr и Xe для области больших кинетических энергий экситона. Однако для Ne вполне очевидно, что процессы перехода в автолокализованное состояние доминируют над внутрizonным рассеянием для всех состояний экситонов в зоне этого кристалла.

Теперь обсудим устойчивость зонного состояния по отношению к процессу автолокализации. Критерием сохранения когерентности является малая величина суммарного затухания квазичастицы по отношению к величине ее кинетической энергии. В масштабе рис. 5, 6 закон дисперсии (штрих-

пунктир, обозначенный E) выглядит почти вертикальной линией и соотношение

$$G_{ST}(E)/E \ll 1 \quad (13)$$

выполняется с хорошей точностью для экситонов в кристаллах Xe, Kr и Ag выше дна зоны. Как уже обсуждалось в предыдущих разделах, в области дна зоны в рамках данной теории в этих кристаллах должны проявляться экситон-вибронные узкозонные состояния (см. рис. 4,а), дающие специфический вклад в поглощение с низкоэнергетичной стороны экситонного пика. Однако связанное со значительным свето-экситонным смешиванием изменение закона дисперсии экситонов в области резонанса должно внести существенные коррективы в проблему существования таких ветвей. Этот вопрос должен быть исследован в дальнейшем более подробно. В соответствии с рис. 5,а, в Ne — ситуация обратная условию (13) для всей зоны, и этот факт приводит к важному выводу. Неадиабатическое экситон-фононное взаимодействие в Ne вызывает значительное смешивание состояний свободных и колебательно-возбужденных автолокализованных экситонов, которое должно проявляться в нарушении закона дисперсии зонных возбуждений, рассмотренного в пределе жесткой решетки. Состояние свободных экситонов в данном случае не является хорошим нулевым приближением при рассмотрении релаксации возбуждений и процессов переноса энергии по решетке. Наличие довольно большого вклада резонансной передачи в энергии экситона в Ne наряду с очень большим деформационным взаимодействием с решеткой придает возбуждению в этом кристалле уникальные особенности. По-видимому, дальнейшее

обсуждение свойств экситонов в Ne следует проводить в терминах нестационарных состояний.

В заключение обсудим соотношение между формальными оценками неадиабатических эффектов — закона дисперсии (10) и вероятности автолокализации (4), — проведенными в данной работе, и реальными особенностями структуры нижайших автолокализованных электронных возбуждений в КИЭ, имеющих вид квазиатомных и квазимолекулярных центров. Известно, что в кристаллах Ne и Ar в спектрах люминесценции проявляются оба типа автолокализованных состояний, а в Kг и Хе — только квазимолекулярные.

Состояниям квазимолекулярного типа присуща существенная нелинейность и неизотропность по деформационной координате. Взаимодействие одноцентрового состояния с решеткой КИЭ симметрично и имеет характер сильного отталкивания ближайшего окружения. Для расчетов в настоящей работе использовалась однокоординатная модель экситон-фононного взаимодействия, формально соответствующая одноцентровому автолокализованному состоянию. Параметры автолокализованных и зонных состояний, а также данные для решетки приведены в таблице.

Первое, что необходимо отметить, это небольшие энергии связи решеток E_b , особенно в легких кристаллах. Это означает, что система локальных колебательных уровней в одноцентровом (отталкивающем окружение) состоянии с энергиями $e_s \sim E_{LR}$ в КИЭ нестабильна из-за значительного превышения предела упругости решетки при больших деформациях. Теория смешивания экситон-вибронных состояний в этом случае может быть использована либо в терминах затухания состояний свободных экситонов, либо для обсуждения быстрых процессов, например поглощения света. О неустойчивости базисного состояния расчета поляроноподобного закона дисперсии типа (10) (экситон плюс высокоэнергетичный виброн на одном узле) в области малых деформаций свидетельствует наличие обширной области энергий и координат, где перекрываются потенциалы решетки основного и автолокализованного состояний (см. рис. 1). Состояния типа полярона (как на рис. 4,б) со всей очевидностью должны распадаться на свободный экситон и колебательное возбуждение решетки. Такие процессы в модели, соответствующей дисперсии (10), не учтены. Более того, до настоящего времени не существует даже качественного описания процесса

трансформации большой энергии локальной деформации решетки, связанной с электронным возбуждением, в независимые локальные или зонные возбуждения решеточной подсистемы.

Возможен также еще один канал распада квазиатомных автолокализованных состояний, связанный с осуществлением перехода возбуждения с квазиатомных на квазимолекулярные локальные колебания, поскольку решетка, окружающая область расширения вокруг возбуждения, оказывается сжатой [17], что увеличивает резонансную связь между атомами окружения и может создавать предпосылку для двухцентровой автолокализации.

Область энергий, где располагаются квазимолекулярные колебательные уровни, находится ниже E_M . Здесь можно ожидать дополнительный эффект смешивания для состояний квазиатомного и квазимолекулярного типов наряду с изменением дисперсионной структуры экситонов, если силы связи возбуждения с соответствующими локализованными состояниями достаточно велики (как, скажем, в Ne и Ar). Подчеркнем, что, несмотря на большее значение $E_{LR}^{(m)}$ по сравнению с $E_{LR}^{(a)}$ (см. рис. 1), связь экситонов с низкосимметричными квазимолекулярными колебаниями меньше, чем с полносимметричной модой одноцентровых состояний. Сказывается также значительная нелинейность молекулярного потенциала в области середины зоны. В кристаллах Ne и Ar, в которых наблюдаются оба типа автолокализованных состояний, действительно преобладает именно квазиатомное излучение с меньшим значением E_{LR} . Этот факт свидетельствует прежде всего о том, что оценки вероятности $G_{ST}(E)$, проведенные в настоящей работе для двухцентровых состояний на основе величин E_{LR} , могут быть завышенными. Кроме того, в Ne и Ar сильное отталкивательное взаимодействие возбуждения с окружением может привести к значительному вкладу канала одноцентровой автолокализации в заселение квазимолекулярных состояний, как уже указывалось выше. Поэтому в данной работе мы ограничились анализом $G_{ST}(E)$ в этих кристаллах только с учетом одноцентровой автолокализации.

Для Хе и Kг завышение величины $G_{ST}(E)$ качественно должно отразиться на расширении области энергий (12), где можно говорить о существовании нетермализованных состояний свободных и автолокализованных экситонов. Однако, хотя одноцентровая автолокализация в

кристаллах Хе и Кг энергетически невыгодна, судя по наблюдающемуся в экспериментах по температурному сдвигу полос поглощения большому деформационному потенциалу (1,3 эВ для Хе) [1], терм одноцентрового возбужденного состояния в этих кристаллах также имеет существенно отталкивательный характер на расстоянии ближайших соседей в решетке. Это означает, что вполне возможно участие одноцентрового метастабильного квазилокального состояния как промежуточного этапа в поглощении и переходах возбуждения между зоной и квазимолекулой, что может в итоге увеличивать вероятность автолокализации в двухцентровое состояние в области выше дна зоны, компенсируя в какой-то степени вышеуказанное влияние нелинейности молекулярного потенциала.

Подчеркнем, что в случае квазимолекулярного возбуждения проблематичными являются вероятности автолокализации и существование новых поляроноподобных дисперсионных ветвей, но не само нулевое приближение в виде локальных экситон-вибронных высоковозбужденных уровней, так как колебательная структура автолокализованного состояния формируется внутри молекулы за счет резонансной связи (при сближении) двух атомов и в нулевом приближении является устойчивой в решетке.

Для исследования оптических свойств, в частности поляритонных эффектов в области светоэкситонного смешивания, важно определение величины вероятности автолокализации для экситонов на дне зоны, где $k = 0$. В таблице приведены значения $G_{ST}(E = -B) \equiv G_0$, а также соответствующие времена жизни свободных экситонов по отношению к автолокализации τ_{ST} . Сравнивая полученные значения для Хе с последними оценками, полученными при оптическом исследовании затухания свободных экситонов в особо совершенных кристаллах с учетом поляритонных эффектов ($\tau_{ST} \geq 2 \cdot 10^{-8}$ с, [18]), мы убеждаемся в поразительном совпадении результатов. Возможно, два противоположных эффекта — вклад одноцентровых состояний и нелинейность квазимолекулярного потенциала — компенсируют друг друга при формировании вероятности автолокализации экситонов в Хе. В любом случае проблема взаимного влияния и сосуществования двух каналов автолокализации в КИЭ нуждается в дальнейшем детальном исследовании.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда Сороса (ISF), гранты U29000 и U29200.

1. I. Ya. Fugol', *Adv. Phys.* **27**, 1 (1978); *ibid* **37**, 1 (1988).
2. N. Schwentner, E. E. Koch, and J. Jortner, *Electronic Excitation in Condensed Rare Gases*, Springer Tracts in Modern Physics 107, Springer-Verlag Publ. Co, Berlin (1985).
3. А. Ф. Прихотько, В. Г. Манжелый, И. Я. Фуголь и др., *Криокристаллы*, Наукова Думка, Киев (1986), часть 4.
4. G. Zimmerer, *Creation Motion and Decay of Excitons in Rare Gas Solids*, in: *Excited State Spectroscopy in Solids*, North Holland, Amsterdam (1987), p. 37.
5. Э. И. Рашба, *Оптика и спектроскопия* **3**, 568 (1957).
6. Y. Toyozawa, *Prog. Theor. Phys.* **20**, 53 (1958).
7. K. Cho and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **30**, 1555 (1971).
8. H. Sumi and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 342 (1971).
9. H. Sumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **36**, 770 (1974); *ibid* **38**, 825 (1975).
10. A. V. Sherman, *Phys. Status Solidi* **B131**, 225 (1985); *ibid* **B135**, 697 (1986); **B145**, 319 (1988).
11. A. Sumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 1538 (1979).
12. A. S. Joselevich and E. I. Rashba, *J. Lumin.* **34**, 223 (1986).
13. E. I. Rashba and A. S. Joselevich, *Theory of Nonradiative Trapping in Crystals*, in: *Quantum Tunneling in Condensed Matter*, Ju. Kagan and A. Leggett (eds.), Elsevier Science Publ. (1992).
14. A. M. Ratner, *Solid State Commun.* **53**, 311 (1985).
15. M. Schreiber and Yu. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1528, (1982); *ibid* **51**, 1544 (1982).
16. И. Я. Фуголь, Е. И. Тарасова, *ФНТ* **7**, 1326 (1981).
17. A. Kongeter and M. Wagner, *J. Chem. Phys.* **92**, 4003 (1989).
18. D. Varding, I. Reimand, and G. Zimmerer, *Phys. Status Solidi* **B185**, 301 (1994).

Free and self-trapped excitons in rare gas cryocrystals: co-existence and mixing of states

I. Ya. Fugol' and E. I. Tarasova

The absorption spectra of rare gas cryocrystals are calculated with taking into account the free exciton single phonon scattering and multi-phonon interaction with local lattice vibrations. A possibility of free and self-trapped excitons co-existence in the non-equilibrium states above the exciton band bottom is discussed using the comparison of free exciton energy with exciton damping values under single phonon scattering and transitions to the exciton-vibron states. It is found that at low temperatures only in xenon cryocrystals the free exciton damping is mainly controlled by the single phonon scattering through the whole exciton band. In krypton and argon crystals both types of exciton damping have comparable values. In neon the probability of transitions to self-trapped states is so high that the existence of free exciton states is doubtful.

