

АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ЭКСИТОНЫ  
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КСЕНОНЕ

А. Г. Молчанов

В работе /1/ было высказано предположение, что люминесценция конденсированных инертных газов в вакуумной ультрафиолетовой области спектра связана с радиационным распадом автолокализованных экситонов. Однако из-за отсутствия данных о структуре энергетических уровней автолокализованных экситонов, идентификация спектров люминесценции с этими уровнями до сих пор не проводилась. В последнее время интерес к механизму люминесценции конденсированных инертных газов значительно возрос в связи с возможностью использования автолокализованных экситонов для создания лазеров в вакуумной области спектра /2/ и реализацией этой возможности для случая жидкого ксенона в работах /3,4/.

В данной работе на основе группового анализа рассматривается структура нижних энергетических уровней автолокализованных экситонов в кристаллах инертных газов. Зависимость энергии экситонов от деформации решетки рассчитывается для кристаллического ксенона. Полученные результаты будут качественно сохраняться и для жидкого ксенона, так как несмотря на заметное перераспределение интенсивности между полосами люминесценции при переходе от кристалла к жидкости, положение максимумов полос изменится незначительно /1,3/.

Инертные газы кристаллизуются в гранецентрированной кубической решетке с группой симметрии  $O_h^5$ . Автолокализация экситона или дырки, так же как и в щелочно-галогидных кристаллах /5/, приводит к сближению в направлении  $\langle 110 \rangle$  двух соседних атомов друг с другом. В результате такой деформации локальное состояние решетки обладает точечной группой симметрии  $D_{2h}$ . В первом приближении, если считать кристалл непрерывной средой,

эта симметрия переходит в симметрию двухатомной молекулы  $D_{\infty h}$ . С учетом этого обстоятельства при классификации уровней автолокализованных экситонов по неприводимым представлениям группы  $D_{2h}$ , удобно исходить из нижних возбужденных состояний отдельных атомов. Такой подход, с одной стороны, непосредственно приводит к связи уровней автолокализованных экситонов с возбужденными уровнями двухатомных молекул, а с другой стороны, позволяет с самого начала учесть спин-орбитальное расщепление экситонных уровней в недеформированной решетке.

В атомах инертных газов осуществляется J 1-тип связи, поэтому самые нижние уровни  $^3P_2$  и  $^3P_1$  с электроном в s-состоянии характеризуются полным моментом атома  $J = 2, 1$ . Эти уровни дают начало зонам свободных экситонов, которые получают-ся разложением представлений  $D_2^-$  и  $D_1^-$  полной ортогональной группы по неприводимым представлениям группы  $O_h$ :

$$D_2^- = \Gamma_{25} + \Gamma'_{12}, \quad D_1^- = \Gamma_{15}. \quad (1)$$

Аналогично, в поле с симметрией двухатомной молекулы  $D_{\infty h}$  атомные уровни  $^3P_2$  и  $^3P_1$  дают следующие молекулярные термы:

$$D_2^- = O_u^- + 1_u + 2_u, \quad D_1^- = O_u^+ + 1_u, \quad (2)$$

где в правой части использованы обозначения термов для типа связи "C" по Хунду, которая осуществляется в данном случае /6/. Молекулярные термы в поле с симметрией автолокализованного экситона  $D_{2h}$  претерпевают дальнейшее расщепление, которое также можно записать в виде разложения соответствующих представлений:

$$2_u = \Gamma'_1 + \Gamma'_3, \quad 1_u = \Gamma'_2 + \Gamma'_4, \quad O_u^+ = \Gamma'_3, \quad O_u^- = \Gamma'_1, \quad (3)$$

где в правой части использованы обозначения неприводимых представлений группы  $D_{2h}$  согласно работе /7/. И наконец, зоны свободных экситонов связываются с уровнями автолокализованных экситонов следующими соотношениями:

$$\Gamma_{25} = \Gamma'_1 + \Gamma'_2 + \Gamma'_4, \quad \Gamma'_{12} = \Gamma'_1 + \Gamma'_3, \quad \Gamma_{15} = \Gamma'_2 + \Gamma'_3 + \Gamma'_4. \quad (4)$$

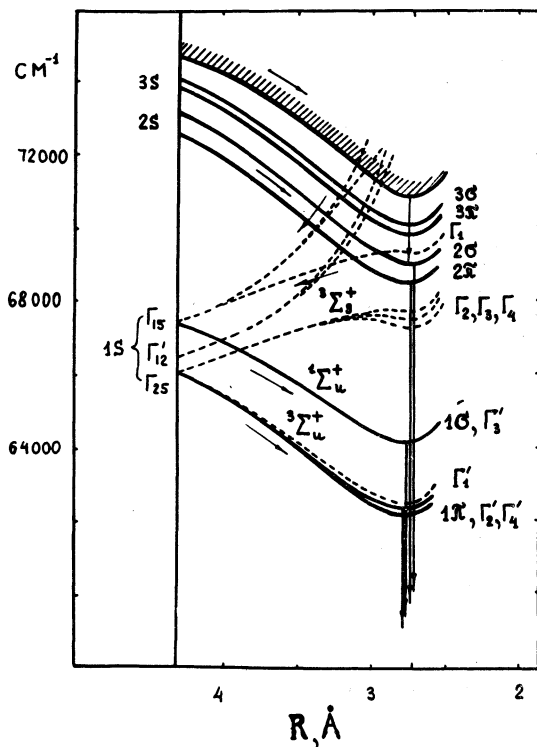
Учет тождественности двух атомов, испытывающих одинаковое смещение вдоль главной оси  $\langle 110 \rangle$  в автолокализованном экситоне, приводит к удвоению числа уровней в равенствах (2) - (4). Наряду

ду с нечетными уровнями появляются в таком же количестве четные уровни. Используя соотношения совместности между рассматриваемыми представлениями /8/, а также обычные обозначения молекулярных термов, в которых уровням  $0_u^-$  и  $1_u$  соответствует одно состояние  ${}^1\Sigma_u^+$ , уровням  $0_g^-$  и  $1_g$  - состояние  ${}^3\Sigma_g^+$ , уровню  $0_u^+$  - состояние  ${}^1\Sigma_u^+$ , уровню  $0_g^+$  - состояние  ${}^1\Sigma_g^+$  /6/, приходим к выводу, что дипольно-разрешенная зона свободных экситонов  $\Gamma_{15}$  дает два типа автолокализованных экситонов: дипольно-разрешенный тип  $\Gamma_3'$ , соответствующий состоянию  ${}^1\Sigma_u^+$ , и дипольно-запрещенный тип  $\Gamma_1$ , соответствующий состоянию  ${}^1\Sigma_g^+$ . Из дипольно-запрещенной зоны  $\Gamma_{25}$  получаются автолокализованные экситоны  $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$ , соответствующие состоянию  ${}^3\Sigma_g^+$ , и  $\Gamma_1', \Gamma_2', \Gamma_4'$ , соответствующие состоянию  ${}^3\Sigma_u^+$ . Из них только экситоны  $\Gamma_2'$  и  $\Gamma_4'$  оказываются дипольно-разрешенными. Если начало прямоугольной системы отсчета поместить в центр автолокализованного экситона, а ось  $z$  направить вдоль его главной оси  $\langle 110 \rangle$ , то представление  $\Gamma_3'$  будет преобразовываться как координата  $z$ , а представления  $\Gamma_4'$  и  $\Gamma_2'$  - соответственно, как координаты  $x$  и  $y$ . Это означает, что поляризация люминесценции автолокализованного экситона  $\Gamma_3'$  будет направлена вдоль главной оси экситона (так наз.  $\sigma$ -поляризация), а экситонов  $\Gamma_2'$  и  $\Gamma_4'$  - перпендикулярно оси ( $\pi$ -поляризация).

Аналогично возбужденным состояниям молекул, основным свойством автолокализованных экситонов в кристаллах инертных газов является ридберговский характер расположения их уровней /6/. Это приводит к тому, что потенциальные кривые автолокализованных экситонов по форме повторяют потенциальную кривую автолокализованной дырки, а энергия связи уровней описывается ридберговской формулой

$$E_n = -G/n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

где  $G = \mu I_H / \epsilon_0^2$  - экситонная энергия Ридберга,  $\mu$  - эффективная масса автолокализованного экситона, выраженная в единицах электронной массы,  $\epsilon_0$  - статическая диэлектрическая проницаемость,  $I_H$  - потенциал ионизации атома водорода. Для нижнего уровня с  $n = 1$  экситонный радиус становится сравнимым с постоянной решетки, и формула (5) становится, вообще говоря, непри-



Р и с. I. Зависимость энергии экситонов от параметра деформации решетки и схема люминесценции в кристаллическом Хе.

менимой. Однако, так же, как и для свободных экситонов /9/, поправка к энергии связи оказывается незначительной. Для кристаллического ксенона расчет с молекулярным псевдопотенциалом, выбираемым в виде суперпозиции атомных псевдопотенциалов, использованных в работе /9/, приводит к поправке  $\Delta G = 0,12G$  /8/. С учетом этой поправки энергия связи нижних уровней автолокализованных экситонов в кристаллическом ксеноне с  $n = 1$  практически совпадает с энергией связи соответствующих молекулярных термов. Уровни дипольно-разрешенных автолокализованных экситонов образуют две водородоподобные серии, соответствующие экситону  $\Gamma'_3$  и близким по энергии экситонам  $\Gamma'_2, \Gamma'_4$ . В соответствии с их поляризацией эти серии будем обозначать  $\sigma$ - и  $\pi$ -сериями. Значение экситонной энергии Ридберга для  $\sigma$ -серии  $G_\sigma = 7550 \text{ см}^{-1}$  определяется из данных работы /10/, в которых эффективную массу дырки следует устремить к бесконечности, а для  $\pi$ -серии  $G_\pi = 9650 \text{ см}^{-1}$  из работы /11/, в которой слабый пик отражения на длине волны  $1513 \text{ \AA}$  следует приписать запрещенному экситону  $\Gamma_{25}$ .

Если отсчитывать энергию связи от потенциальной кривой автолокализованной дырки, зависимость энергии экситонов от параметра деформации решетки для кристаллического ксенона может быть представлена в виде, показанном на рис. 1. Здесь также приведены потенциальные кривые запрещенных молекулярных уровней /6/ и схема заселения уровней автолокализованных экситонов из зон свободных экситонов и зоны проводимости. Из полученной картины потенциальных кривых видно, что два основных пика в спектре люминесценции должны быть связаны с  $1\pi$ - и  $1\sigma$ -экситонами. Такая принадлежность основных пиков люминесценции автолокализованных экситонов к  $\pi$ - и  $\sigma$ -типам подтверждается для щелочно-галогидных кристаллов /13/ прямыми измерениями поляризации люминесценции. Для ксенона таких измерений не проводилось, поэтому идентификация наблюдаемых пиков люминесценции /14/ в порядке возрастания энергии с последовательностью экситонов  $1\pi, 1\sigma, 2\pi, 2\sigma$  имеет некоторую долю неопределенности, связанную с возможностью участия в люминесценции возбужденных колебательных уровней автолокализованных экситонов. Наблюдаемая в спектре люминесценции при повышении температуры перекачка энергии /3/ может быть объяснена обменом энергией между экситонами  $2\sigma$  и  $1\sigma$  через

промежуточные состояния  $\Gamma_1$  и  $1a$ , а также обменом энергией между экситонами  $1b$  и  $1c$  в процессе захвата  $15/1a$ ,  $\Gamma_{15}$ -экситона решеткой.

Поступила в редакцию  
8 декабря 1971 г.

### Л и т е р а т у р а

1. J. Jortner., L. Meyer, S. A. Rice, E. G. Wilson. J. Chem. Phys., 42, 4250 (1965).
2. А. Г. Молчанов, И. А. Полуэктов, Ю. М. Попов. ФТТ, 9, 3363 (1967).
3. M. G. Basov, E. M. Balashov, O. V. Bogdankevitch, V. A. Denilychev, G. N. Kashnikov, N. P. Lantsov. J. Luminesc., 1, 835 (1970).
4. Н. Г. Басов, В. А. Данилычев, Ю. М. Попов, Д. Д. Ходкевич. Письма в ЖЭТФ, 12, 473 (1970).
5. R. F. Wood. Phys. Rev., 151, 629 (1966).
6. R. S. Mulliken. J. Chem. Phys., 52, 5170 (1970).
7. В. Хейне. Теория групп в квантовой механике. И. Л., М., 1963 г.
8. А. Г. Молчанов. Препринт ФИАН, № II3, 1971 г.
9. J. Hermanson. Phys. Rev., 150, 660 (1966).
10. G. Baldini. Phys. Rev., 128, 1562 (1962).
11. I. T. Steinberg, C. Atluri, O. Schnepp. J. Chem. Phys., 52, 2723 (1970).
12. S. D. Druger, R. S. Knox. J. Chem. Phys., 50, 3143 (1969).
13. M. H. Kabler, D. A. Patterson. Phys. Rev. Letts., 19, 652 (1967).
14. M. Greusburg. Sol. St. Commun., 2, 665 (1971).
15. M. Martin, S. A. Rice. Chem. Phys. Letts., 2, 94 (1970).