

## ТРЕХЧАСТИЧНЫЙ КОМПЛЕКС – СВЯЗАННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛНОСИММЕТРИЧНОГО ФОНОНА С ПРИМЕСНЫМ ЭКСИТОНОМ

*Т.А.Кривенко, А.В.Лейдерман, Э.И.Рашба,  
Е.Ф.Шека*

Экспериментально и теоретически исследованы трехчастичные комплексы примесь + экситон + фонон в спектре кристаллического нафталина. Расчет приводит к серии связанных состояний фонона с примесным экситоном; экспериментально обнаружены две полосы, принадлежащие этой серии.

В молекулярных кристаллах, в которых ширина экситонной зоны меньше частоты  $\nu_0$  внутримолекулярного фонона, спектр вибронных (т. е. электронно-колебательных) возбуждений может рассматриваться как спектр двух взаимодействующих квазичастиц – экситона и фонона [1, 2]. Взаимодействие в конечном состоянии, т. е. взаимодействие между оптически рожденными экситоном и фононом, определяет структуру спектра: существование связанных (одночастичных) состояний, распределение интенсивностей и поляризацию полос в спектре поглощения и т. д. Закон экситон-фононного взаимодействия существенно зависит от симметрии фонона; он особенно интересен для полносимметричных ( $\text{P}_g$ )  $a_g$ -фононов.

В примесных кристаллах могут возникнуть трехчастичные комплексы примесь + экситон + фонон. Нами исследован, экспериментально и теоретически, примесно-вибронный комплекс с участием  $\text{P}_g$  фонона в кристаллическом нафталине. По-видимому, это первое исследование подобного комплекса. Расчет показал, что спектр связанных состояний включает быстро сходящуюся серию с нулевым членом, выпадающим из сериальной закономерности. Последовательным членам серии отвечают состояния, в которых экситон остается локализованным преимущественно на примесном узле, а фонон прогрессивно удаляется от него. Их удобно представлять себе как связанные состояния фонона с примесным экситоном. Экспериментально нами обнаружены две полосы, принадлежащие этой серии.

Для изотопической примеси гамильтониан системы, согласно динамической теории вибронных спектров [1], включает следующие члены:

$$H_0 = \sum_{n\alpha \neq m\beta} M_{n\alpha m\beta} a_{n\alpha}^+ a_{m\beta} + \nu_0 \sum_{n\alpha} b_{n\alpha}^+ b_{n\alpha}, \quad (1)$$

$$H_{ex-imp} = \Delta_{ex} a_0^+ a_0, \quad H_{ph-imp} = \Delta_{ph} b_0^+ b_0, \quad (2)$$

$$H_{ex-ph} = \Delta \sum_{n\alpha} a_{n\alpha}^+ a_{n\alpha} b_{n\alpha}^+ b_{n\alpha} +$$

$$+ \gamma^2 \sum_{na \neq m\beta} M_{na m\beta} a_{na}^+ a_{m\beta} (b_{na}^+ b_{m\beta} + b_{m\beta}^+ b_{na} - b_{na}^+ b_{na} - b_{m\beta}^+ b_{m\beta}). \quad (3)$$

Здесь  $a_{na}$  и  $b_{na}$  — экситонные и фононные амплитуды, индексы  $na$  нумеруют ячейки и молекулы внутри ячейки, индекс 0 отвечает примесному узлу. В последнем операторе  $\Delta$  — сдвиг колебательной частоты при электронном возбуждении молекулы, а  $\gamma$  — безразмерная константа линейной электрон-фононной связи; для  $a$ -колебания  $\nu_0 = 764 \text{ см}^{-1}$  в нафталине [3]  $\Delta = -57 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma^2 = 0,20$ . Последний член в  $H_{ex-ph}$  специфичен для ПС фононов; именно он обеспечивает, в результате экситон-фононного взаимодействия, возможность перемещения по кристаллу бездисперсионного ПС фонона. Для примеси нафталина —  $d_0$  в октадейте-ронафталине —  $d_8$  изотопические сдвиги для экситона и фонона равны  $\Delta_{ex} = -115 \text{ см}^{-1}$  и  $\Delta_{ph} = 69 \text{ см}^{-1}$ .

Численный расчет был произведен для ограниченной плоской сетки в приближении взаимодействия ближайших трансляционно-неэквивалентных соседей; матричный элемент этого взаимодействия  $M = 22,5 \text{ см}^{-1}$ . Рассчитывались уровни, на которые по симметрии разрешены оптические переходы. Расчет не содержит произвольных параметров. Ниже уровни отсчитываются от частоты  $\epsilon_0 + \nu_0$ , где  $\epsilon_0$  — электронный терм (т. е. центр тяжести экситонной зоны).

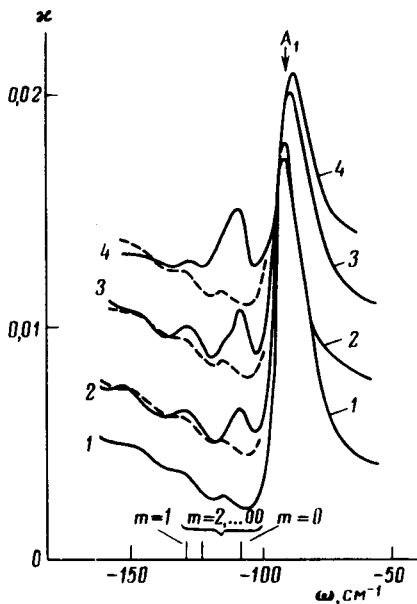
Имеется уровень —  $111 \text{ см}^{-1}$ , которому мы приписываем квантовое число  $m = 0$ . В  $\psi$ -функции этого уровня доминирует конфигурация с экситоном и фононом на примесном узле; ей отвечает "потенциальная" энергия —  $115 + 69 - 57 = -103 \text{ см}^{-1}$ . Вклад этой конфигурации в нормировочный интеграл  $\approx 93\%$ . Так как в интенсивности полос вклад вносят только совмещенные конфигурации (экситон и фонон на одном узле), то интенсивность этой полосы должна быть высокой.

Имеется также тесная серия уровней  $m = 1, 2, \dots, \infty$ , быстро сходящаяся в высокочастотную сторону. Энергия связи составляет  $\approx 2 \text{ см}^{-1}$ ; энергия уровня  $m = 1$  равна  $-132 \text{ см}^{-1}$ . В  $\psi$ -функции  $m$ -го уровня преобладают конфигурации с экситоном на примесном узле и фононом — на  $m$ -й конфигурационной сфере ("потенциальная" энергия —  $115 \text{ см}^{-1}$ ). Их вклад в нормировочный интеграл для  $m = 1 \div 3$  составляет около  $80\%$ . Из-за уменьшения перекрытия волновых функций экситона и фонона интенсивность быстро падает с ростом  $m$ . Полоса  $m = 0$  по своему положению полностью выпадает из серийной закономерности; это связано с большой положительной величиной  $\Delta_{ph}$ .

Низкотемпературные ( $4,2\text{K}$ ) спектры поглощения кристаллов  $d_0$  с примесью  $d_8$  в  $a$ -компоненте были сняты на спектрографе ДФС-13 с линейной дисперсией  $2\text{Å/мм}$ . Кристаллы выращивались из расплава в тонкослойных кюветах. Толщины их варьировались от 3 до 10  $\text{мм}$ . Кривые  $\kappa(\omega)$ , приведенные на рисунке, получены при фотометрировании одной фотопластины для каждого примесного кристалла. Результаты фотометрирования воспроизводятся с точностью в  $3\%$ . Погрешность фоновых значений  $\kappa$  для разных фотопластин и кристаллов разных толщин не превышает  $10\%$ .

Из рисунка видно, что точно в области вычисленного положения уровня  $m = 0$  есть полоса, интенсивность которой растет с концентрацией

примеси. Труднее выделяется вторая полоса, отвечающая уровням  $m \gg 1$ . В кривой 2 она остается на уровне фона, но достаточно четко видна на кривой 3. Согласно расчету она должна быть примерно втрое слабее полосы  $m = 0$ ; экспериментальные данные не противоречат этой оценке. На кривой 4 эта полоса заметно уширяется, что естественно, так как концентрационное уширение должно проявляться сильнее для состояний с большим радиусом.



$a$  — компонента поглощения кристалла нафталина —  $d_8$  с примесью  $d_0$  при 4,2К в области вибронного перехода с ПС фононом  $764 \text{ см}^{-1}$ . Различные кривые отвечают следующим значениям концентрации  $d_0$ : 1 — 10%; 2 — 2%, 3 — 5%, 4 — 10%. Шкалы для трех последних кривых смещены вверх без изменения масштаба; пунктиром повторено поглощение растворителя. Стрелкой  $A_1$  показано рассчитанное положение одночастичной вибронной полосы растворителя. Над шкалой абсцисс указаны рассчитанные положения примесных полос.

Ранее исследовались примесные вибронные спектры с участием непарасимметричных (НПС) фононов [1, 4, 5]. Для НПС фононов в (3) присутствует только первый член. В результате фонон покоится, его положение является квантовым числом, нумерующим уровни, и каждой конфигурации отвечают две примесные полосы, расположенные по разные стороны от собственной вибронной  $M$ -полосы. В наших расчетах определяющим фактором является делокализация ПС фонона. Даже в состоянии  $m = 0$ , где делокализация минимальна, ее неучет приводит к громадной ошибке в энергии  $\approx 15 \text{ см}^{-1}$ . С высокочастотной стороны от  $A_1$ -полосы возникновения четких примесных полос трудно ожидать из-за большой ширины  $A_1$ -зоны и близости двухчастичного континуума.

Аналогично примесно-вибронному комплексу могут быть рассмотрены составные вибронные переходы с участием одного или двух ПС фононов. Анализ таких переходов привел к хорошим результатам. Мы рассматриваем этот успех как прямое экспериментальное подтверждение динамической теории, позволяющее перейти к систематическому количественному описанию вибронных спектров.

Отметим, что в спектрах полупроводников также обнаружены трехчастичные комплексы нейтральный донор (акцептор) + фонон [6]; однако там в серии связанных состояний пока удалось наблюдать лишь один член (обзор см. в [7]).

Пользуемся случаем выразить глубокую признательность В.Л.Броуде за многочисленные полезные обсуждения.

Институт физики твердого тела  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
5 мая 1977 г.

Институт теоретической физики  
им. Л.Д.Ландау  
Академии наук СССР

### Литература

- [1] Э.И.Рашба. ЖЭТФ, 50, 1164, 1966; 54, 542, 1968.
  - [2] Е.Ф.Шека. УФН, 104, 593, 1971.
  - [3] Т.А.Кривенко, Э.И.Рашба, Е.Ф.Шека. Сб. "Современные проблемы спектроскопии молекулярных кристаллов", Наукова думка, Киев, 1976, стр. 23.
  - [4] V. L. Broude, E. I. Rashba, E. F. Sheka. Phys. Stat. Sol., 19, 395, 1967.
  - [5] Л.Валкунас, В.И.Сугаков. УФЖ, 17, 1575, 1972; Н.И.Остапенко, М.Т.Шпак. Письма в ЖЭТФ, 16, 513, 1972.
  - [6] P. J. Dean, D. D. Manchon, J. J. Hopfield. Phys. Rev. Lett., 25, 1027, 1970; D. C. Reynolds, C. W. Litton, T. C. Collins. Phys. Rev., B4, 1868, 1971.
  - [7] И.Б.Левинсон, Э.И.Рашба. УФН, 111, 683, 1973.
-