

ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЭКСИТОНА

В 1931 г. Я. И. Френкель впервые ввёл представление об экситоне¹. Он показал, что возбуждённое состояние, возникшее у какого-нибудь из атомов идеально-периодического кристалла, не может быть локализовано и непременно должно перемещаться по кристаллу в виде своеобразной волны возбуждения, названной экситоном.

Состояние идеально-периодического кристалла, при котором все атомы, кроме одного, находятся на нормальных уровнях, а один атом возбуждён, обладает перестановочным вырождением, так как энергия E кристалла не изменяется, если в том же возбуждённом состоянии вместо

первоначального атома будет находиться какой-нибудь другой атом кристалла. Поэтому состояние кристалла с энергией E будет суперпозицией состояний, в которых возбуждённым оказывается только один из узлов кристаллической решётки. Энергия возбуждения, поглощённая каким-то определённым атомом кристалла, будет затем переходить от атома к атому до тех пор, пока один из получивших эту энергию атомов не перейдёт в нормальное состояние, излучив полученный им квант. Перемещение энергии по кристаллу происходит путём миграции, т. е. без промежуточного обмена электронами (ионизация и рекомбинация) или фотонами (испускание и реабсорбция света). Так как поглощённый квант не ионизует атом, а только возбуждает его, свечение, связанное с экситонами, не сопровождается фотопроводимостью. Поглощение и испускание света происходит при этом в различных атомах, разделённых друг от друга расстоянием, значительно большим, чем период решётки. Поэтому такое свечение носит отчётливо выраженный кристаллический характер.

В рамках зонной теории кристаллов экситон может быть описан как пара частиц — электрон и положительная дырка, — связанных силами взаимного притяжения². Такая модель близка к водородному атому. Поэтому экситон должен иметь спектр, подобный спектру атома водорода.

Теоретическое рассмотрение поглощения света экситонами недавно было проведено С. И. Пекаром и И. М. Дыкманом³. Для частот спектра поглощения экситона они получили следующую формулу:

$$\nu_k = \nu_0 - \frac{R'}{k^2} \quad (1)$$

Здесь ν_k — частота k -й линии поглощения; ν_0 — граница серии в спектре экситона, соответствующая энергии его фотодиссоциации (при $k = \infty$, $\nu_\infty = \nu_0$); $k = 1, 2, 3, \dots$, а

$$R' = R \frac{\mu}{m} \cdot \frac{1}{n^4},$$

где R — постоянная Ридберга, m — масса электрона в вакууме, n — показатель преломления, а μ определяется соотношением

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2},$$

в котором μ_1 и μ_2 — «эффективные» массы электрона и дырки.

Формулу (1) легко преобразовать к виду

$$\Delta \nu_k = \nu_\infty - \nu_k = \frac{R'}{k^2}, \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

Исследуя поглощение света в кристаллах закиси меди (Cu_2O), Е. Ф. Гросс и Н. А. Карриев впервые экспериментально наблюдали новый оптический эффект — поглощение света экситонами⁴.

Электрические свойства Cu_2O тщательно изучены рядом авторов. В частности, В. П. Жузе и С. М. Рывкин показали, что передача энергии поглощённого света фотоэлектронам в кристаллах закиси меди носит экситонный характер⁵. Полученная при этих исследованиях схема электронных уровней в Cu_2O указывала на возможность поглощения света при переходах электронов из основной зоны на уровни прилипания, расположенные вблизи зоны проводимости, а также с акцепторных уровней кислорода, лежащих вблизи основной зоны, в зону проводимости. Так как энергии таких переходов близки к энергии фундаментального поглощения кристаллической решётки Cu_2O (сопровождаемого переходом электронов

из основной зоны в зону проводимости), то наличие подобных электронных переходов должно проявиться вблизи края фундаментального поглощения, расположенного у Si_2O около 6300 \AA .

Изучение поглощения света кристаллами Si_2O в видимой области спектра вблизи 6300 \AA производилось с помощью трёхпризменного спектрографа Цейсса с камерой $F = 840 \text{ мм}$. Большая дисперсия спектрографа в этой области спектра (около 25 \AA/мм) позволила Гроссу и Карривеу наблюдать новые оптические явления, незамеченные в целом ряде работ с приборами, имеющими меньшую дисперсию⁶. Оказалось, прежде всего, что край фундаментального поглощения решётки имеет не монотонно возрастающий, а ступенчатый характер (рис. 1). Были обнаружены две отчётливые ступеньки, располагающиеся в интервалах $6371-6284$ и $6284-6040 \text{ \AA}$ (при 20°), большая ширина которых с несомненностью свидетельствует



Рис. 1.

Рис. 2.

о наличии электронных переходов, связанных с локальными уровнями в кристаллической решётке Si_2O .

При понижении температуры ступенчатое поглощение смещается в коротковолновую область спектра, а интенсивность его падает. На ослабленном фоне первой ступеньки выявляется очень узкая линия поглощения (при $k = 1$ на рис. 1), ширина которой не превышает обычной ширины линий в атомных спектрах. При дальнейшем охлаждении кристалла эта линия также смещается в коротковолновую область. При $T = -200^\circ$ она расположена при $\lambda = 6125,3 \text{ \AA}$. С уменьшением температуры вторая ступенька (соответствующая более сильному поглощению) также смещается в коротковолновую область спектра, а вблизи её края со стороны больших длин волн обнаруживается целая серия узких линий поглощения, последовательно сближающихся с увеличением частоты. Микрофотограмма этих линий приведена на рис. 2. Указанные на этом рисунке линии расположены при $\lambda = 6125,3; 5792,7; 5756,6; 5743,8; 5738,1; 5734,1 \text{ \AA}$ ($T = -200^\circ$). Линии сходятся к границе серии при $\lambda = 5727,4 \text{ \AA}$. С повышением температуры к 0° линии расширяются и перестают быть заметными на фоне сплошного спектра, надвигающегося со стороны коротких волн. Произведённые подсчёты показали, что линии расположены закономерным образом, так что для разности $\Delta\nu_k$ между частотой границы серии и частотами отдельных линий имеет место простое соотношение

$$\Delta\nu_k = \frac{B}{k^2}, \quad k = 1, 2, 3, \dots, \quad (3)$$

где B — постоянная величина, равная 785 см^{-1} .

Очевидно, что указанные линии образуют водородоподобный спектр. Вид этого спектра показан на рис. 3. Соотношение (3) для серии линий поглощения совпадает с теоретической формулой (2), полученной Пекаром и Дыкманом для спектра экситона. Всё это подтверждает, что обнаруженная Гроссом и Каррыевым в спектре поглощения кристаллов Cu_2O водородоподобная серия линий является оптическим спектром экситона в данном кристалле. Граница спектра экситона связана с отрывом электрона от дырки под действием света, т. е. с фотодиссоциацией экситона.

Полученные опытные данные позволяют определить энергию образования экситона (по длине волны первой линии спектра) и энергию его фотодиссоциации. Кроме того, подставив в формулу (2) найденное значение $R' = B = 785 \text{ см}^{-1}$, можно вычислить эффективную массу электрона μ_1/m , так как все остальные величины известны. По данным Гросса и Каррыева энергия образования экситона в кристалле Cu_2O равна 2,014 эв, энергия фотодиссоциации равна 2,154 эв, а $\frac{\mu_1}{m} = 0,6$, что хорошо согласуется с теоретическими значениями этих величин.

Исследование спектра поглощения в области длинноволнового края фундаментальной полосы поглощения решётки было проведено указанными авторами также на монокристаллах CdS . И в этом случае было обнаружено ступенчатое поглощение, а при температуре -200° найдены две узкие линии вблизи края основной полосы поглощения, принадлежащие, повидимому, оптическому спектру экситона в CdS .

Опыты Гросса и Каррыева являются прямым экспериментальным доказательством существования экситонов в кристаллической решётке. Они позволяют также определять ряд важных характеристик экситонов, что имеет большое значение для дальнейшего развития наших представлений о различных физических процессах, протекающих в реальных кристаллах.

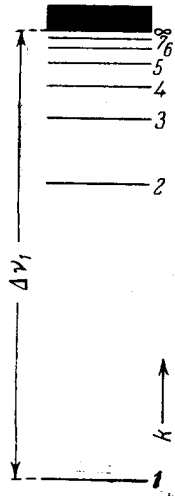


Рис. 3.

В. Лешковцев

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931).
2. R. Peirls, Ann. d. Phys. **13**, 905 (1932); Я. И. Френкель, ЖЭТФ **6**, 7 (1936); С. Н. Wannier, Phys. Rev. **52**, 191 (1937).
3. И. М. Дыкман, С. И. Пекар, ДАН СССР **83**, № 6 (1952).
4. Е. Ф. Гросс, Н. А. Каррыев, ДАН СССР **84**, № 2, № 3 (1952).
5. В. П. Жузе, С. М. Рывкин, ДАН СССР **77**, № 2 (1951).
6. G. Mönch, Zs. f. Phys. **78**, 728 (1932); М. Пигарев, С. Голуб, Sow. Phys. **6**, 603 (1934); А. В. Иоффе, А. Ф. Иоффе, ЖЭТФ **6**, 737 (1936); G. Blankenburg, K. Kassel, Forschungen und Fortschritte **26**, 33 (1950); М. Hayashi, K. Katsuki, Phys. Abstr. A **54**, 199 (1951).