

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ДИЭЛЕКТРИКОВ И ПУТИ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ
ТЕОРИИ *)****С. И. Пекар**

1. Феноменологическая теория полупроводников, опирающаяся на уравнение электропроводности и диффузии носителей тока, уравнение Пуассона, экспоненциальную зависимость концентрации носителей тока от температуры и т. п., находится в сравнительно удовлетворительном состоянии в случае не слишком больших полей, не нарушающих теплового равновесия электронов проводимости, а также когда можно пользоваться понятием локального теплового равновесия носителей тока (небольшая зависимость химического потенциала электронов от координат). Сюда относятся диффузионная теория выпрямителей с химическими и контактными запирающими слоями, теория контакта полупроводника с металлом и контакта двух полупроводников, теория зависимости термоэлектронной работы выхода из полупроводника в вакуум от электрического поля в вакууме (последнее проникает в полупроводник и постепенно экранируется в нём, вызывая «искривление» энергетических зон).

В несколько худшем состоянии находится феноменологическая теория процессов, при которых нарушается локальное тепловое равновесие электронов проводимости: теория внутреннего фотоэффекта, рассмотрение тока в полупроводнике с постепенным переходом электронной проводимости в дырочную ($n - p$ -переход), теория биполярной диффузии, инъекции, теория проводимости, вызванной облучением быстрыми частицами, теория нестационарных релаксационных процессов и т. п. Затруднения здесь связаны с необходимостью отказа от формулы равновесного распределения электронов по энергиям и замены её кинетическими уравнениями, содержащими много

*) Переработанное и дополненное изложение доклада на VIII Всесоюзной конференции по полупроводникам. Литературные ссылки ни в коей мере не претендуют на полноту, а являются лишь примерами, характеризующими современное состояние теории, и позволяют кратко обозначать различные методы теории.

плохо известных параметров (например, квантовый выход внутреннего фотоэффекта, вероятности тепловых переходов электронов, расположение локальных уровней электронов в запрещённой зоне и т. д.).

Существенным недостатком феноменологической теории является большое число входящих в неё параметров, каковыми являются: 1) подвижности электронов проводимости и дырок; 2) их коэффициенты диффузии; 3) их эффективные массы; 4) концентрации и энергии многих типов локальных состояний электронов в полупроводнике; 5) величины тепловыделений, сопровождающих оптические переходы электронов между различными энергетическими уровнями (эти величины определяют разность между энергиями оптических переходов и энергиями активации соответствующих тепловых переходов электронов); 6) вероятности тепловых переходов электронов между различными энергетическими уровнями и их существенные температурные зависимости (например, коэффициенты линейной и квадратичной рекомбинации носителей тока и др.); 7) спектры собственного и примесного поглощения света; 8) вероятности образования носителей тока под влиянием световой и корпускулярной радиации; 9) работа выхода электронов из полупроводника в вакуум и из металла в полупроводник; 10) прочие характеристики контакта полупроводника с металлом; концентрации и энергии поверхностных состояний электронов и др.

Вычисление большинства этих параметров является задачей микро-теории полупроводников. Однако последняя находится в неудовлетворительном состоянии (см. ниже) и, за редким исключением, не позволяет пока надёжно вычислять эти параметры. Следует иметь в виду, что в теорию каждого конкретного явления входит лишь часть вышеприведённых параметров, однако часто число параметров всё же слишком велико и они не могут быть определены даже путём сравнения теории с экспериментом. В этих случаях вследствие большого числа неизвестных параметров аппроксимирующая способность формул теории слишком велика и даже согласие теории с экспериментальными данными становится мало убедительным. В этих случаях роль феноменологической теории сводится лишь к схематизации и систематизации экспериментальных данных.

Вторым существенным недостатком современной феноменологической теории полупроводников является игнорирование неидеальности объекта. Например, в теории контакта полупроводника с металлом поверхность металла почти всегда предполагается идеальной (плоскость или сфера). В действительности же она обладает поликристаллическим остроконечным рельефом, у пиков которого сгущаются силовые линии электрического поля. Вследствие этого у пиков напряжение электрического поля может в сотню раз превышать среднее по сечению поле. Задача становится существенно неоднородной в приэлектродном слое с толщиной порядка расстояния между пиками. Если падение потенциала в этом слое существенно, то влияние рельефа

отразится на результатах. Это имеет место, например, в полупроводниковых выпрямителях с запирающим слоем, примыкающим к металлическому электроду и обладающему толщиной $10^{-4} - 10^{-5}$ см. В запирающем направлении вся приложенная к выпрямителю разность потенциалов падает на запирающий слой и вся задача теории сводится к рассмотрению этого слоя. Эта существенно неоднородная задача в современной феноменологической теории заменяется одномерной.

Существует попытка учёта остроконечного рельефа металлического электрода в теории контактного запирающего слоя¹, но в большинстве последующих работ по теории контакта влияние рельефа попрежнему игнорируется.

В качестве другого примера приведём часто наблюдающуюся существенную зависимость электрических и фотоэлектрических свойств полупроводника от его поликристаллической структуры. Теория же структурный фактор обычно игнорирует.

Вследствие вышеуказанных недостатков современная феноменологическая теория полупроводников (за исключением редких благоприятных случаев) не является точной количественной теорией. Её точность и содержательность будут постепенно расти по мере того, как будут становиться известными её многочисленные параметры. Последние, а также связь между ними станут известны частично благодаря развитию микротeorии, частично же благодаря постановке специальных экспериментов, позволяющих эти параметры измерять порознь при изучении элементарных явлений.

Однако и в современном виде феноменологическая теория полезна как качественная теория, позволяющая понять многие явления, установить между ними связь, объяснять и предсказывать качественно роль и влияние различных факторов и рассчитывать порядки величин.

Представляется желательным дальнейшее развитие феноменологической теории полупроводников в следующих направлениях.

А) Теория полупроводниковых приборов (выпрямителей, триодов, термoeлементов, фотоэлементов, фотоспротивлений, фото-, термо- и вторично-электронных катодов и т. п.). Должна устанавливаться связь между техническими характеристиками приборов и параметрами и строением полупроводников. Следует определить теоретические пределы возможностей полупроводниковых приборов, оптимальные данные полупроводников, используемых в приборах, дать сравнительную характеристику различных возможных конструкций прибора и из всего этого определить пути возможного усовершенствования приборов.

Б) Обобщение феноменологической теории на случаи больших полей и токов, приводящих к нарушению теплового равновесия электронов проводимости, росту их средней тепловой энергии, ионизации атомов полупроводника ударами быстрых электронов проводимости и т. д. Эти явления существенны, например, в выпрямителях при

токе в запирающем направлении, когда запирающий слой находится в предпробойном состоянии. В этих условиях закон Ома неприменим; обычное уравнение электропроводности и диффузии тоже неприменимо и нуждается в существенном обобщении. Известные до сего времени исследования электропроводности некоторых полупроводников в больших электрических полях (закон Пуля², закон Френкеля³) недостаточны, так как они относятся только к случаю пространственно однородного полупроводника и однородного электрического поля, а в общем случае неприменимы. Чтобы в этом убедиться, достаточно рассмотреть случай отсутствия тока при отличном от нуля напряжении электрического поля и градиенте концентрации электронов проводимости. В этом случае концентрация носителей тока зависит от поля, но по закону Больцмана, а не по закону Пуля или Френкеля. Далее оказалось, что рост электропроводности с напряжением электрического поля выражается разными формулами у различных полупроводников. Такие параметры феноменологической теории, как коэффициент рекомбинации электронов проводимости, тоже становятся функцией поля и тока. Совершенно меняется зависимость концентрации электронов проводимости от температуры. Все эти вопросы почти не исследованы.

В) Дополнение обычно рассматриваемых задач электропроводности и диффузии носителей тока задачами теплопроводности в связи с джоулевым тепловыделением, добавочным тепловыделением в местах с преобладающей рекомбинацией электронов и поглощением тепла в местах с преобладающей диссоциацией электронов. Учёт положительной или отрицательной теплоты Пельтье, которая в полупроводниках гораздо больше, чем в металлах. Эти тепловые эффекты существенны в выпрямителях и термокатадах (особенно при большой эмиссии в импульсном режиме).

Г) Дополнение феноменологической теории учётом экситонных состояний. Последние иногда играют существенную роль в оптических явлениях, внутреннем и внешнем фотоэффекте, а также образуют дополнительную теплопроводность, перенося энергию и выделяя её в виде теплоты в той части кристалла, где экситоны аннигилируют без высвечивания.

Д) Отыскание и расчёт экспериментов, позволяющих порознь измерять параметры полупроводника при изучении элементарных явлений.

2. Кинетика электронов в зоне проводимости полупроводника. Важность этого раздела теории очевидна, если учесть, что он используется для расчёта подвижности носителей тока, их коэффициента диффузии, теплопроводности электронов, термо-эдс, эффекта Холла, термо- и гальваномагнитных явлений и др. Однако состояние этого раздела теории в общем неудовлетворительное: лишь в редких случаях получают результаты, количественно совпадающие с опытом (например, расчёт подвижности, обусловлен-

ной рассеянием на ионизированной примеси, а также эффект Холла⁴⁻⁶). В ряде случаев результаты лишь качественно совпадают с экспериментом (например, температурная зависимость подвижности, обусловленной рассеянием на тепловых колебаниях), а иногда даже качественно противоречат опыту (например, температурная зависимость термо-эдс). Хорошее согласие кинетических расчётов с опытом в одних случаях и противоречие опыту в других случаях связано, по-видимому, с тем, что кинетическое уравнение и предположения, принимаемые при его решении, в первых случаях обоснованы, а во вторых случаях недопустимы. Область применимости кинетического уравнения и дополнительных предположений недостаточно исследована, а поэтому кинетическим уравнением часто пользуются за пределами его применимости.

Метод кинетического уравнения существенно опирается на представление о том, что взаимодействие носителя тока с решёткой носит характер редких «столкновений», а на протяжении свободного пробега он движется консервативно, как частица во внешнем электромагнитном поле, приложенном к кристаллу. Такое представление не могло вызвать сомнений во времена Больцмана и Лорентца, однако оно должно быть пересмотрено с появлением волновой механики. Последняя показала, что энергия носителя тока — понятие не вполне точное и что её неопределённость $\Delta E > \frac{\hbar}{\tau}$, где τ — время свободного пробега. Среднее $\bar{\tau}$ можно связать с подвижностью носителя тока

$$u = \frac{e}{M} \bar{\tau}, \quad (1)$$

где M — эффективная масса носителя тока.

Таким образом,

$$\Delta E > \frac{\hbar e}{Mu}. \quad (2)$$

Если принять, что M равно массе свободного электрона, а $u = 50 \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{в}$, то получается $\Delta E > 0,023 \text{ эв}$. Следовательно, неопределённость энергии оказалась больше тепловой энергии носителя тока при комнатной температуре. При таких условиях, конечно, вышеупомянутое исходное представление, на котором основано кинетическое уравнение, теряет смысл и кинетическим уравнением пользоваться нельзя. А между тем, принятые выше значения M и u являются типичными. Таким образом, сам метод кинетического уравнения оказывается необоснованным для большой группы полупроводников.

Рассмотренное выше возражение против понятия свободного пробега практически снимается для полупроводников, у которых

$$\frac{M}{m} u \gg 500 \frac{\text{см}^2}{\text{сек} \cdot \text{в}}, \quad (3)$$

m — масса свободного электрона. Вот почему у таких полупроводников, как германий, обладающих большой подвижностью носителей тока, применение кинетического уравнения в ряде случаев привело к разумному, согласующемуся с опытом результату (подвижность, термо-эдс).

Вторым важным исходным представлением кинетики является представление о носителе тока, его внутренних характеристиках и форме энергии его взаимодействия с колебаниями кристалла. Именно эти представления определяют вероятность «столкновения» носителя тока с решёткой, время и длину свободного пробега и пр. Чтобы показать, насколько этот вопрос сложен, рассмотрим пример кристаллов с ионной решёткой. Если носителем тока считать электрон, находящийся в обычном «зонном» состоянии, рассчитываемом при закреплённых в узлах решётки ионах, если характеризовать этот электрон эффективной массой μ и если всё взаимодействие с поляризационными колебаниями кристалла считать малым возмущением, вызывающим рассеяние носителей тока, то мы приходим к наиболее простому и популярному представлению о носителе тока. На основе этого представления Фрейлих и Мотт⁷ рассчитали подвижность носителей тока. Чтобы в случае закиси меди рассчитанная подвижность совпала с наблюдаемой, им пришлось принять $\frac{\mu}{m} = \frac{1}{4}$. При этом, между прочим, $\frac{\mu}{m} u \ll 500$, так что использованный ими метод кинетического уравнения не обоснован. Вообще вероятность рассеяния носителя тока у них получилась настолько велика, что взаимодействие с колебаниями уже нельзя считать малым возмущением. Но существует и другое, введённое автором, представление о носителе тока, согласно которому последний является поляроном⁸ (там же дальнейшие ссылки). Здесь состояние электрона проводимости рассчитывается не при закреплённых в узлах решётки ионах, а при ионах, способных смещаться. Взаимодействие электрона с поляризационными колебаниями не предполагается малым возмущением, а вводится в гамильтониан уже в нулевом приближении. В результате оказывается, что большая часть энергии взаимодействия электрона с колебаниями не приводит к рассеянию, а образует совместно с электроном «полярон», консервативно движущийся по кристаллу с постоянно сохраняющимся импульсом и током; лишь сравнительно небольшая часть энергии взаимодействия с поляризационными колебаниями выступает как причина рассеяния поляронов. Поэтому время свободного пробега полярона τ оказывается гораздо большим, чем у зонного электрона. Вместе с тем и эффективная масса полярона M обычно получается гораздо больше массы зонного электрона μ . Соотношение (1) справедливо как для зонных электронов, так и для поляронов. Поэтому для данного кристалла с данной подвижностью u квантовомеханическая неопределённость энергии ΔE будет у поляронов в $\frac{M}{\mu}$ раз меньше, чем у зонных электронов, а область применимости

кинетического уравнения будет для поляронов во столько же раз шире. Кроме того, выражение для вероятности рассеяния носителя тока при взаимодействии с колебаниями решётки получается разным в полярной и зонной теориях.

Из рассмотренного примера видно, что как теоретическое значение массы носителя тока, так и вероятность его столкновений с решёткой существенно зависят от микротехники состояний электронов проводимости и будут изменяться по мере развития микротехники. Это на первый взгляд парадоксальное утверждение в действительности является отражением общего положения квантовой механики, согласно которому чем ближе вычисленное приближённое состояние изолированной системы к её точному стационарному состоянию, тем меньше вероятность квантового перехода из этого состояния в другое.

Дальнейшее развитие кинетики электронов проводимости представляется желательным в следующих направлениях.

А) Для полупроводников с малым $\frac{M}{m} u$, для которых кинетическое уравнение неприменимо, разработать метод вычисления ψ -функции системы из временного уравнения Шредингера в нестационарном состоянии в присутствии внешнего приложенного к кристаллу электрического поля. Затем ток вычисляется по формуле

$$I = i \frac{e\hbar}{2m} [\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi] \quad (4)$$

без использования кинетического уравнения.

Решение этой задачи подняло бы теорию полупроводников на более высокий уровень. Это решение нашло бы применение и к другим областям теоретической физики.

Б) Ввести в кинетику новые более точные понятия носителя тока (поляроны, элементарные возбуждения) и соответственно новые выражения энергии взаимодействия носителя тока с колебаниями решётки и новые выражения для вероятности «столкновений».

В) Критический анализ теорий подвижности, диффузии, термо-эдс., эффекта Холла, термо- и гальваномагнитных эффектов, проверка законности упрощающих предположений и удаление из теории неоправданных предположений. Приведение теории к систематическому, по меньшей мере, качественному согласию с опытом.

Г) Применение кинетики к теории полупроводниковых приборов.

3. Теория тепловых (безизлучательных) переходов электронов в полупроводниках необходима для расчёта таких важных величин, как вероятность рекомбинации носителей тока, вероятность их переброса в зону проводимости из локальных состояний, квантовый выход внутреннего фотозффекта и его температурная зависимость, квантовый выход люминесценции и его температурная зависимость и др. Эта теория является одним из самых трудных и наименее разработанных разделов теории полупроводников.

В работе Мёглиха и Ромпе⁹ взаимодействие электрона с тепловыми колебаниями кристалла рассматривается как малое возмущение, являющееся причиной тепловых переходов электрона. Учитывается малый ангармонизм колебаний. В результате оказывается, что в первом приближении разрешены переходы только с изменением энергии электрона на один колебательный квант решётки $\hbar\omega_x$, во втором приближении имеют место переходы с изменением энергии электрона на два колебательных кванта и т. д. Обычно наблюдающиеся тепловые переходы с изменением энергии электрона на тридцать — сорок колебательных квантов $\hbar\omega_x$ в теории Мёглиха и Ромпе разрешены только в тридцатом — сороковом приближении и обладают ничтожной вероятностью (с ростом энергии перехода на $\hbar\omega_x$ вероятность перехода убывает в 10^6 раз). Эта теория предсказывает слишком малые вероятности для переходов по сравнению с наблюдающимися экспериментально. Да и рассчитать столь высокие приближения для реальной модели кристалла практически невозможно.

В последующих работах по теории тепловых переходов Адировича¹⁰, Хуана и Рис¹¹, Кубо¹², Давыдова¹³ и Кривоглаза¹⁴ тепловые переходы рассматриваются на более правильных основаниях: взаимодействие электрона с колебаниями не предполагается малым возмущением, а вместо этого предполагается, что состояние электрона адиабатически следует за движением атомов; причиной перехода служит член неадиабатичности, который предполагается малым возмущением.

Недостатком работы Адировича является слишком упрощённая модель локального электронного центра (электрон рассматривается в прямоугольной потенциальной яме, колебания атомов и их влияние на электрон заменяются колебанием радиуса потенциальной ямы). Недостатком работы Хуана и Рис является неоправданная замена влияния колебаний ионов на электрон влиянием некоторого эквивалентного однородного электрического поля. Кубо не учитывает изменения равновесных положений атомов в результате перехода электрона, тогда как оно в действительности играет большую роль, чем учитываемое им изменение частот нормальных колебаний.

Пожалуй, дальше других пошёл М. А. Кривоглаз. Он рассмотрел весьма общий случай кристалла произвольной структуры и электрона, локализованного в «центре» любой природы. Модель центра не конкретизируется. Исходные предположения теории (гармонизм колебаний атомов и др.) довольно близки к реальности. Особенно важно, что Кривоглаз показал и использовал связь между параметрами теории тепловых переходов и параметрами теории соответствующих фотопереходов электрона (полуширина полос поглощения света, стоксово смещение). Таким образом, в ряде случаев он получил температурную зависимость вероятности теплового перехода без неизвестных параметров¹⁵. В двух случаях эта температурная зависимость была сравнена с экспериментом; рассчитанная теоретически темпера-

турная зависимость квантового выхода флуоресценции CaWO_4 , активированного Pb , а также MgWO_4 оказалась в согласии с измерениями Флама¹⁶.

Поскольку тепловой переход электрона чаще всего сопровождается большой локальной флуктуацией конфигурации атомов, вызывает сомнения применимость приближений, использованных в вышеупомянутых теориях, в том числе гармонического приближения при рассмотрении колебаний атомов, линейной зависимости потенциальной энергии электрона от смещений атомов и пр.

Теории, в которых причиной безизлучательного перехода электрона является малая неадиабатичность, применимы только к переходам электрона между дискретными энергетическими уровнями; в области непрерывного энергетического спектра электрона адиабатическое приближение вообще неприменимо. При теоретическом рассмотрении перехода с дискретного уровня в зону проводимости или обратно в последние годы наметились следующие идеи:

а) Если энергетический спектр электрона в локальном «центре» бесконечно сгущается по мере приближения к дну зоны проводимости, как это имеет место, например, когда покинутый электроном центр остаётся положительно заряженным, то решающим этапом в процессе захвата электрона проводимости можно считать переход электрона из зоны проводимости на один из упомянутых дискретных уровней, густо расположенных под самым дном зоны. При таком переходе рождается один квант колебаний решётки. Поэтому вероятность такого перехода можно рассчитать с помощью обычной теории возмущений, не прибегая к адиабатическому приближению. Захватенный электрон выбывает из числа носителей тока. Таким образом, рассмотренный выше переход электрона можно отождествить с актом рекомбинации, если только возврат электрона в зону проводимости значительно менее вероятен, чем его переходы на нижайшие уровни локального центра. Последнее имеет место лишь в условиях, когда концентрация электронов проводимости значительно превосходит их концентрацию при тепловом равновесии.

б) Во время большой флуктуации конфигурации атомов, окружающих центр, дискретные энергетические уровни электрона в центре, адиабатически следуя за деформацией решётки, могут все влиться в зону проводимости, так что в центре в момент флуктуации вовсе не будет дискретных уровней. В этот момент электрон покинет центр и уйдёт в зону проводимости, а когда флуктуация минует, дискретные уровни снова выделятся из зоны, но на них электрона уже не будет. Таким путём может произойти тепловая ионизация локального центра. Расчёт вероятности такого явления не требует рассмотрения каких-либо квантовых переходов электрона. Необходимо лишь определить конфигурации атомов, при которых исчезают дискретные уровни в локальном центре, и вычислить вероятность таких конфигураций. Подобная задача, в частном случае ионного кристалла,

когда центром служит точечный положительный заряд, была рассмотрена В. Шоттки¹⁷ при ряде упрощающих допущений.

Дальнейшая работа по теории тепловых переходов желательна в следующих направлениях.

А) Тщательно и многократно сопоставить с экспериментом существующие теории тепловых переходов, выяснить их точность и границу применимости. Следует рекомендовать параллельное экспериментальное исследование спектров поглощения и люминесценции соответствующих оптических переходов (измерения полуширины полос и стоксова смещения), а также частот колебаний атомов, что позволит определить параметры теории тепловых переходов независимым путём.

Б) Обобщение теории и распространение её на новые случаи, в частности разработка методов, позволяющих рассмотреть перебросы электронов в непрерывный спектр и наоборот.

В) Выяснение вопроса о том, в каких случаях тепловой переход электрона сопровождается большой локальной флуктуацией конфигурации атомов, требующей учёта ангармонизма, отказа от предположения малых смещений атомов и т. п.

Г) Внесение в общую теорию тепловых переходов элементов, заимствованных из микротехники электронных состояний: рассчитанных энергетических уровней и волновых функций электронов, матричных элементов переходов и пр. Это позволит вычислить ряд параметров теории тепловых переходов.

Д) Использование результатов теории тепловых переходов в феноменологической теории полупроводников (температурная зависимость квантовых выходов фотоэффекта, люминесценции времени жизни носителей тока и прочих времён релаксации; рассмотрение тока насыщения в случае, когда в полупроводнике постепенно электронная проводимость переходит в дырочную и ток лимитируется частотой тепловой диссоциации электронов и дырок).

4. Теория фотопереходов электронов в полупроводниках. Фотопереходы электронов и связанные с ними явления используются во многих полупроводниковых приборах: фотоэлементах, фотосопротивлениях, люминофорах, фильтрах света и др. Кроме того, исследование спектров поглощения света и люминесценции является одним из основных методов исследования состава и строения полупроводников, энергетического спектра электронов в полупроводниках, а изучение полупроводников при импульсном освещении позволяет определить важные кинетические параметры (время жизни носителей тока, вероятности тепловых переходов электронов и пр.).

Теория фотопереходов электронов в идеальном беспримесном кристалле, основанная на обычной зонной теории, существует более 30 лет, приобрела большую популярность и весьма распространена в литературе. Тем не менее следует признать, что эта теория не

даёт возможности ни рассчитывать спектры поглощения и излучения света, ни даже качественно предсказывать их вид. Это является результатом: 1) практической невозможности вычисления волновых функций электрона в периодическом поле и плотности энергетических уровней в разрешённых зонах (да и само периодическое поле не точно известно, а его введение для собственных электронов кристалла обосновано лишь в редких случаях); 2) более сложного характера возбуждения электронов кристалла, которое не может интерпретироваться как переход из зоны в зону и вообще не может быть отражено приближением зонной теории.

В качестве примера приведём образование экситонов. Теория экситонов, впервые предложенная Френкелем в 1931 г.¹⁸ и впоследствии развитая применительно к ионным кристаллам Ваниером¹⁹, Моттом²⁰ и Пекаром и Дыкманом²¹, а применительно к молекулярным кристаллам Давыдовым²², объяснила поглощение света, не приводящее к фотопроводимости кристалла. В настоящее время нет никаких сомнений в существовании экситонов. Эксперименты Апкера и Тафта²³, Гросса с сотрудниками²⁴ и других²⁵ убедительно доказывают существование экситонов и ставят перед теоретиками задачу дальнейшего развития теории экситонов.

В настоящее время в теории экситонов имеются два направления: первое из них основано на методе Гейтлера — Лондона — Гейзенберга (Г. Л. Г.). Здесь предполагается, что энергетические спектры и волновые функции электронов атомов (или молекул), из которых построен кристалл, известны; волновая функция системы в нулевом приближении строится как произведение атомных волновых функций. Это допустимо, если взаимодействие между атомами (молекулами) мало. Вводя затем взаимодействие как малое возмущение, можно получить поправку первого порядка малости, т. е. вычислить малое различие между спектром кристаллов и спектром изолированного атома (молекулы). Этот метод пригоден скорее для молекулярных кристаллов, в которых спектр поглощения света сходен со спектром поглощения газа, но этот метод мало пригоден для полупроводников, в которых такого сходства чаще всего нет. Количественные расчёты наталкиваются на трудности, подобные тем, которые встречаются в зонной теории и при расчёте многоатомных молекул.

Второе направление в теории экситонов заключается в рассмотрении связанного движения электрона и дырки, которым приписываются соответствующие эффективные массы, после чего периодический потенциал игнорируется. В этом (пока единственном) случае существует количественный расчёт экситонов. Однако такая модель хороша, лишь если эффективный радиус экситона превышает постоянную решётки. Такие случаи реализуются (например, закись меди, германий и вообще полупроводники с большим $\frac{\epsilon}{\mu}$). Серьёзной апроба-

цией этого направления теории является попытка количественного расчёта экспериментальных результатов Гросса и сотрудников, исследующих экситоны в записи меди.

Экситоны могут образоваться только, если частота возбуждающего света лежит в определённых диапазонах, например в красном крае области собственного поглощения. При других значениях частоты заведомо возможны фотопереходы, при которых рождаются свободный электрон и дырка, способные переносить ток. Таким образом, образование экситонов не исчерпывает даже важнейших видов фотопереходов электронов в кристалле. Остаётся открытым вопрос о неэкситонных переходах, о том, возможна ли их качественная интерпретация только на основе зонной теории или необходимо создание новых опорных понятий теории.

Резюмируя, следует отметить, что зонная теория пока не даёт качественной интерпретации деталей спектра поглощения кристалла: положения максимумов, соотношения их высот и ширин и т. п. Теория экситонов позволяет качественно интерпретировать эти детали спектров, но относится лишь к частному типу фотопереходов. В редких благоприятных случаях (например, большие радиусы экситонов) возможен количественный расчёт экситонов.

В несравненно лучшем состоянии находится теория примесного поглощения света и примесной люминесценции полупроводников и диэлектриков. Речь идёт о фотопереходах электронов, локализованных у примесей и дефектов кристалла. Весьма существенной благоприятной для теории особенностью этого случая является дискретность энергетического спектра оптических электронов, что даёт возможность применить адиабатическое приближение, согласно которому состояние электронов адиабатически следует за движением атомных ядер. При этом не предполагается, что взаимодействие электронов с колебаниями атомов мало. На основе этого приближения была развита теория формы и температурной зависимости полос примесного поглощения и люминесценции сначала для частных случаев (ионные кристаллы, конкретные типы локальных центров²⁶⁻³¹), а затем и в весьма общем случае кристалла произвольной структуры и центра любой природы³²⁻³⁵.

Особенно простые и общие результаты получаются в случае большого тепловыделения при фотопереходах, т. е. когда это тепловыделение значительно больше кванта колебаний атомов $\hbar\omega_x$. Рассчитаны форма полос поглощения и люминесценции, их полуширина, зависимость от температуры, стоково смещение, связь между энергией фотоперехода и энергией активации соответствующего теплового перехода электрона и пр. В тех случаях, когда критерий применимости теории выполняется, а также когда имеются точные экспериментальные данные, теория неоднократно оказывалась в количественном согласии с экспериментом.

Менее общие и более сложные результаты получаются в случае малого тепловыделения. Сравнение с экспериментом здесь оказалось

хотя и благоприятным для теории, но ещё малочисленным и не даёт права делать окончательные выводы.

Представляется желательным дальнейшее развитие теории фотопереходов электронов в кристаллах в следующих направлениях.

А) Развитие теории квантовых стационарных состояний системы, так как именно её недостаточность более всего ограничивает развитие теории фотопереходов (теории стационарных состояний посвящена следующая глава статьи).

Б) Создание более точной и последовательной теории внутреннего поля, действующего на оптический электрон со стороны поляризованных полей световой волны окружающих атомов кристалла. Лорентцово выражение для внутреннего поля не учитывает неоднородности этого поля в пределах элементарной кристаллической ячейки. Вследствие этой неоднородности коэффициент внутреннего поля из константы превращается в осциллирующую функцию координат с периодами кристалла, а матричный элемент фотоперехода не сводится к матричному элементу дипольного момента даже при большом отношении длины волны света к постоянной решётки. Учёт этого обстоятельства приведёт не только к количественному изменению значения вероятности фотоперехода, но и существенно изменит правила отбора.

В) Развитие новых приближённых методов, позволяющих рассматривать фотопереходы при сильном взаимодействии электронов с колебаниями атомов и значительным тепловыделением, но не использующих адиабатическое приближение, ибо это приближение применимо лишь при рассмотрении локализованных электронов (когда электронная подсистема находится на дискретном энергетическом уровне). Отказ от адиабатического приближения сделал бы возможным рассмотрение собственного поглощения света (и люминесценции), при котором образуется возбуждённое состояние системы, принадлежащее непрерывному спектру энергии.

Г) Дальнейшее развитие качественных теорий, позволяющих устанавливать корреляцию и различие между спектрами изолированных атомов или молекул и спектрами кристаллов.

Д) Учёт изменения частот колебания атомов при фотопереходах электрона.

Е) Развитие методов суммирования вероятностей бесконечного количества элементарных фотопереходов, при которых поглощается одна и та же частота света.

Ж) Дальнейшее развитие теории примесного поглощения люминесценции на основе адиабатического приближения, в частности рассмотрение случая промежуточного тепловыделения.

5. Методы расчёта квантовых стационарных состояний кристалла. Вычисление стационарных волновых функций системы и собственных значений её энергии является центральной задачей теории, так как эти величины необходимо знать для построе-

ния теории оптических и тепловых переходов, переходов, обусловленных корпускулярной радиацией, для расчёта элементов кинетического уравнения (например, свободных пробегов носителей тока, их эффективных масс и пр.), для рассмотрения прочности и упругих свойств твёрдого тела, для применения к системе термодинамики и статистики и т. д. Таким образом, знание квантовых стационарных состояний системы является основой для всех разделов теории полупроводников и диэлектриков, кроме феноменологической теории, оставляющей неизвестными много параметров кристалла.

а) Состояние носителей тока

Наиболее популярная зонная теория электронов в кристалле основана на двух упрощающих предположениях:

1) многоэлектронная задача заменяется рассмотрением отдельных невзаимодействующих электронов, движущихся во внешнем заданном периодическом поле;

2) взаимодействие электронов проводимости с тепловыми колебаниями атомов считается малым возмущением или вовсе игнорируется.

Первое из этих приближений обосновывается обычно методом самосогласованного поля Хартри — Фока, либо предположением, что состояние собственных электронов диэлектрика адиабатически следует за сравнительно медленным электроном проводимости^{36, 37}. Критика, частичное обоснование и границы применимости первого предположения подробно обсуждаются в работах^{36—38} и здесь повторяться не будут. Из этих работ следует тот вывод, что предположение 1) неприменимо к собственным электронам диэлектрика, но при соблюдении известных неравенств применимо к лишнему электрону — электрону проводимости. Зона проводимости является при этом нижней из разрешённых зон. О каких-либо нижерасположенных полностью заполненных зонах говорить не имеет смысла.

Одноэлектронное приближение способно описывать экситоны только большого радиуса, состоящие из электрона и дырки, связанных кулоновским притяжением и движущихся как две отдельные квазичастицы. Экситоны же «малого радиуса», при которых вдоль кристалла распространяется волна возбуждённого состояния, оставляющая нейтральными все молекулы кристалла, не могут быть описаны той наиболее распространённой разновидностью одноэлектронного приближения, в которой каждый электрон предполагается движущимся во внешнем периодическом поле. Однако эти экситоны могут быть получены в более общей форме одноэлектронного приближения Хартри — Фока³⁶, в котором самосогласованный потенциал, однако, уже не периодичен и которое, следовательно, лежит за пределами зонной теории. Среди популярных методов наиболее общий, позволяющий рассмотреть вышеупомянутые экситоны «малого радиуса» — это метод Г. Л. Г.

Переходя к обсуждению предположения 2), следует отметить, что во многих гомеоплярных кристаллах оно, повидимому, допустимо, но до сего времени нет убедительных исследований этого вопроса и соответствующих критериев. В инерционно поляризующихся (ионных) кристаллах это предположение оправдано лишь в редких случаях, например, при энергии электрона проводимости в несколько электрон-вольт. Такие электроны играют роль, например, при внешнем фотоэффекте или вторично-электронной эмиссии из полупроводников. В большинстве же случаев для электронов проводимости предположение 2) в ионных кристаллах не оправдывается. Довольно подробное исследование этого вопроса, как известно, привело к понятию полярона, который является квазичастицей, переносящей ток⁸ (там же дальнейшие ссылки).

В настоящий момент подробно развита теория поляронов больших радиусов, ибо этот случай благоприятен тем, что позволяет ввести два весьма существенных упрощения в теорию: 1) методом эффективной массы электрона³⁹ исключить из волнового уравнения периодический потенциал кристалла. Этот потенциал недостаточно точно известен, а его присутствие в уравнении создаёт большие математические трудности, 2) поскольку при большом радиусе полярона электрическое поле, поляризующее кристалл, достаточно плавно меняется в пространстве, можно поляризацию кристалла рассчитывать с помощью макроскопической электродинамики, используя макроскопическую диэлектрическую постоянную и показатель преломления света.

Этот случай теории мы будем для краткости называть макротеорией поляронов. Исторически раньше всего автором был рассмотрен предельный случай сильной связи электрона с поляризационными колебаниями ионов (см. ⁸; там же дальнейшие ссылки). Предполагалось, что состояние электрона адиабатически следует за сравнительно медленными колебаниями ионов, и был использован приближённый метод Борна — Оппенгеймера, применимый, когда $\alpha^2 \gg 10$, где

$$\alpha = \frac{Ce^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2\hbar\omega}} \quad (5)$$

Здесь $C = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon}$, где ϵ — статическая диэлектрическая постоянная, а n — показатель преломления света; ω — частота продольных поляризационных колебаний ионов (дисперсией частот пренебрегаем). В нулевом приближении для энергии основного состояния системы E_0 и для эффективной массы полярона M были получены значения

$$\frac{E_0}{\hbar\omega} = -0,109\alpha^2 - \frac{3}{2}, \quad (6)$$

$$\frac{M}{\mu} = 20,8 \cdot 10^{-3} \alpha^4. \quad (7)$$

Следует подчеркнуть, что метод Борна — Оппенгеймера не представляет собой разложения по степеням $\frac{1}{\alpha^2}$: каждое приближение этого мето-

да содержит члены с разными степенями α . Так, например, оба члена в (6) составляют нулевое приближение. Учёт неадиабатичности в следующих приближениях вносит в выражение E_0 поправку, содержащую α в нулевой степени и в чётных отрицательных степенях. Член (6), пропорциональный α^2 , не получает поправки в следующих приближениях и поэтому представляет точное значение энергии в предельном случае $\alpha \rightarrow \infty$. (Мы здесь игнорируем незначительную погрешность численного определения этого члена в^{40, 41}.)

К члену с α в нулевой степени $\left(-\frac{3}{2}\right)$ получается поправка при учёте неадиабатичности уже в первом приближении. Данная в⁸ интерпретация члена $-\frac{3}{2}$ как потери трёх колебательных степеней свободы ионов обоснована лишь в случае предельной адиабатичности.

Затем с 1950 г. работой Фрёлиха, Пельцера и Зинау⁴² начинается исследование поляронов в предельном случае слабой связи, т. е. случая малых α . Рассматривая взаимодействие электрона с поляризационными колебаниями ионов как малое возмущение, эти авторы получили

$$\frac{E_0}{\hbar \omega} = -\alpha + \dots; \quad \frac{M}{\mu} = \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{6}} \approx 1 + \frac{\alpha}{6} + \frac{\alpha^2}{36} \ll 1. \quad (8)$$

Г. Хёлер⁴³ вычислил энергию до члена порядка α^2 включительно:

$$\frac{E_0}{\hbar \omega} = -\alpha - 0,0157\alpha^2 + \dots \quad (9)$$

Наиболее сложен математический случай промежуточной связи. Вместе с тем, этот случай практически актуален, так как почти во всех реальных кристаллах имеет место сильная или промежуточная связь. Для промежуточной связи пока нет систематических приближённых методов, а делаются лишь попытки вычисления энергии основного состояния системы прямыми вариационными методами. Предстоит испытать множество аппроксимаций волновой функции системы и отдать предпочтение тем, с которыми будет получаться низжайшее значение E_0 . Отобранные таким образом аппроксимации будут давать довольно точное значение E_0 , но могут давать самые неверные значения эффективной массы полярона M . Если выбрать среди опубликованных прямых вариационных методов те, которые дают приблизительно совпадающие и довольно правильные значения E_0 , то оказывается, что получающиеся при этом значения M отличаются друг от друга в 200 раз! Автор объяснил причину этого и показал⁴⁴, что среди аппроксимаций, дающих точное значение E_0 , следует затем выбрать ту, которая даст наибольшее значение M . Эта трудоёмкая задача ещё потребует работы многих научных коллективов в течение ряда лет.

Среди прямых вариационных методов, предложенных до сего времени, следует отметить аппроксимации Гурари⁴⁵ и Ли, Лоу и Пайнса⁴⁶,

которые применили метод, аналогичный методу промежуточной связи Гомонага в мезодинамике или методу функционалов В. А. Фока. Эти авторы надеялись охватить область промежуточной связи, но, к сожалению, получили результаты, совпадающие с теорией слабой связи и действительные только при $\frac{\alpha}{\delta} \ll 1$.

Более удачны аппроксимации Г. Хёлера⁴⁷ и Р. Фейнмана⁴⁸. У последнего выражение E_0 при малых α имеет вид:

$$\frac{E_0}{\hbar\omega} = -\alpha - 0,0123\alpha^2 - 0,00064\alpha^3 + \dots \quad (10)$$

Первые два члена этого выражения приблизительно согласуются с точным разложением (9). При $\alpha \rightarrow \infty$ у Фейнмана $\frac{E_0}{\hbar\omega} \rightarrow -0,106\alpha^2$, что всего на 3% отличается от точного значения $-0,109\alpha^2$, полученного Пекаром. В области промежуточной связи при $\alpha \sim 4 - 6$, E_0 получается ниже, чем во всех известных до сих пор вариационных методах. Важно, что у Фейнмана и выражение M при малых α переходит в (8), а при больших α всего на 4% меньше точного значения (7).

При расчёте полярона обычным прямым вариационным методом крайне сложно рассмотрение бесконечного числа возбуждённых поляронных состояний системы. В частности, и все вышеупомянутые работы, использующие прямой вариационный метод, рассматривают лишь основное состояние системы при температуре, равной абсолютному нулю. Это недостаточно для большинства применений теории. Так, например, для вычисления термодинамических функций системы необходимо знать сумму состояний системы, а для этого необходимо определить весь спектр энергии системы.

Подобные трудности полностью преодолены в новой работе автора совместно с М. А. Кривоглазом⁴⁹, где сформулирован вариационный метод, в котором экстремум функционала определяет не энергию, а сразу сумму состояний системы при произвольной температуре. При этом аппроксимировать приходится гамильтониан системы, а не волновые функции. Последние в этом методе вовсе не нужно определять. Через сумму состояний можно выразить все термодинамические функции системы и, в частности, среднюю энергию, которая при $T \rightarrow 0$ переходит в энергию основного состояния E_0 . Метод позволяет получить не только эффективную массу полярона M , но и всю, вообще говоря, не квадратичную зависимость энергии от полного импульса системы.

При соответствующем выборе аппроксимации гамильтониана в⁴⁹ получается фейнмановское значение E_0 при всех значениях константы связи. При этом для M получаются фейнмановские значения при сильной и слабой связи и несколько более точные значения при промежуточной связи. Впервые в теории поляронов получена сумма состояний системы при любых температурах. В предельном случае

слабой связи она стремится к своему точному значению, которое тоже определено в ⁴⁹. В предельном случае сильной связи она весьма приближается к своему точному значению, полученному в адиабатическом приближении ⁸.

Теория поляронов малого радиуса находится ещё в зачаточном состоянии. Большие осложнения возникают в связи с необходимостью отказа от метода эффективной массы электрона и от макрорасчёта поляризации. Кроме того, полярон малого радиуса существенно взаимодействует с коротковолновыми поляризационными колебаниями, а у этих колебаний имеется существенная дисперсия собственных частот, которая количественно не изучена у большинства кристаллов. Вышесказанное означает, что в теорию поляронов малого радиуса необходимо явно ввести плохо известный периодический микропотенциал электрона в кристалле и базироваться на «атомных» волновых функциях электрона. Даже одна только запись энергии взаимодействия электрона с коротковолновыми поляризационными колебаниями ионов представляет большие трудности и возможна лишь после грубой моделизации характера деформации ионов при колебаниях. По этим причинам в ближайшие годы можно надеяться лишь на построение грубо качественной теории.

Несколько утешает то обстоятельство, что в большинстве полупроводников, имеющих техническое значение, реализуются поляроны большого радиуса.

Проблема, аналогичная поляронам, существует и в гомеоплярных кристаллах с той лишь разницей, что здесь электрон взаимодействует не с поляризационными, а с акустическими колебаниями атомов. Здесь чаще всего реализуется случай слабой связи, когда упомянутое взаимодействие можно считать малым возмущением. Такая задача решена ⁴⁹ для кристалла с изотропными упругими свойствами, но решение можно легко обобщить на анизотропные случаи. Оказалось, что в гомеоплярном кристалле всегда существенно взаимодействие электрона также и с коротковолновыми акустическими колебаниями. Однако гамилтониан, использованный в ⁴⁹, обоснован только для длинных акустических волн. Поэтому полученные результаты позволяют лишь приближённо оценить энергию связи и эффективную массу поляронного аналога, который, быть может, следует назвать конденсом.

Представляется желательным развитие теории стационарных квантовых состояний носителей тока в следующих направлениях.

- А) Развитие общих методов решения многоэлектронной задачи.
- Б) Оформление новых типов квазичастиц или элементарных возбуждений, представляющих носителей тока в кристалле.
- В) Новые виды и обоснования одноэлектронных приближений для кристалла. В частности, более общие обоснования и определения границ применимости приближения, в котором электроны считаются независимо движущимися во внешнем периодическом поле.

- Г) Развитие методов расчёта электронов в периодическом поле.
- Д) Рассмотрение высших приближений метода эффективной массы электрона, а также разработка других приближённых методов, позволяющих опустить периодический потенциал за счёт введения в теорию одного-двух параметров.
- Е) Получение более точных и легко проверяемых критериев применимости зонной теории к лишнему электрону в гомеоплярном кристалле.
- Ж) Рассмотрение высших приближений в теории поляронов, в частности учёт поправок неадиабатичности в случае сильной связи электрона с поляризационными колебаниями ионной решётки. Оценка погрешностей теории.
- З) Разработка методов расчёта поляронов в случае промежуточной связи. В частности, разработка приближений, не основанных на прямом вариационном методе, который мало пригоден для определения зависимости энергии системы от импульса полярона и для расчёта эффективной массы полярона.
- И) Рассмотрение поляронов малого радиуса без использования метода эффективной массы и модели диэлектрического континуума. Получение поляронных энергетических зон, большое число которых заключается в интервале энергии kT .
- К) Исследования особенностей, возникающих, когда скорость полярона совпадает со скоростью звука или скоростью поляризационных волн в кристалле.
- Л) Обобщение теории поляронов на анизотропные кристаллы и на случай сложных законов дисперсии частот оптических колебаний ионов.
- М) Учёт акустических колебаний кристалла в теории поляронов.
- Н) Дальнейшее развитие теории экситонов большого радиуса, в которой рассматривается связанное движение электрона и дырки как движение двух квазичастиц с эффективными массами. Учёт деформации кристалла, вызываемой экситоном.
- О) Развитие теории экситонов на основе Г. Л. Г. и поиски других методов многоэлектронной трактовки экситонов.
- П) Расчёт свободных пробегов носителей тока и экситонов*) по отношению к тепловым колебаниям кристалла, упругим и неупругим столкновениям с примесью, а также расчёт времён их жизни.

б) Состояние электронов, локализованных на примесях и дефектах

Здесь сравнительно благополучно обстоит дело в случае больших эффективных радиусов электронных состояний, когда можно воспользоваться методом эффективной массы и игнорировать периодический потенциал; кристалл заменить диэлектрическим континуумом, а поло-

*) Ансельм и Фирсов недавно вычислили свободный пробег экситона ²³.

жительно заряженный «центр», у которого локализуется электрон, заменить одним-двумя точечными положительными зарядами. Так, например, атомарный примесный центр большого радиуса в гомеополлярном кристалле сводится к водородоподобной задаче, в которую вводятся эффективная масса и диэлектрическая постоянная. Такой же центр в ионном кристалле приводит к решённой задаче F -центра. В вышеупомянутых случаях волновая функция и энергия локализованного электрона почти не зависят от природы введённого атома примеси, а только от величины положительного заряда. Большие радиусы состояний обычно реализуются в кристаллах с большим отношением $\frac{\epsilon}{\mu}$.

В настоящее время рассмотрены также случаи двух электронов вблизи одного положительного заряда³¹, двух электронов вблизи двух положительных зарядов²⁹. Рассматриваются также более сложные центры, представляющие собой ассоциацию вышеупомянутых простых центров.

Гораздо менее удовлетворительно состояние теории в случае малых радиусов ψ -облака электрона, когда нельзя воспользоваться ни методом эффективной массы, ни моделью диэлектрического континуума⁵⁰⁻⁵². Здесь теория наталкивается на трудности, подобные тем, что встречаются в случае многоэлектронных атомов и молекул. Радикальное исправление положения здесь возможно лишь на основе разработки совершенно новых приближённых методов решения многоэлектронных задач.

Желательные направления дальнейшего развития теории локальных электронных центров — пункты А), В) и Д) предыдущего перечня, а также:

Р) Дальнейшее усовершенствование теории локальных центров большого радиуса. Рассмотрение новых случаев (новых моделей). Улучшение учёта сильного взаимодействия электронов с тепловыми колебаниями атомов и расчёта равновесной деформации кристалла локализованным электроном. Последняя зависит от квантового состояния электрона в локальном центре; её необходимо знать, чтобы воспользоваться теорией примесного поглощения света и люминесценции, а также теории тепловых переходов.

С) Рассмотрение центров малого радиуса на основе приближений Г. Л. Г. и приближения сильно связанных электронов Блоха, а также разработка новых приближённых методов.

Т) Рассмотрение возбуждений и ионизации центров ударами носителей тока, экситонов, корпускулярной и световой радиации.

У) Рассмотрение случаев, когда атомы примеси являются редкоземельными элементами и когда влияние окружающего кристалла на состояние оптического электрона можно считать малым возмущением.

Ф) Развитие теории спинэлектронного резонанса в локальных электронных центрах, которое необходимо для правильной интерпретации результатов эксперимента и возможности по экспериментальным данным судить о типе и модели центра.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Пекар, Изв. АН СССР, сер. физ. **5**, № 4—5, 422 (1941).
2. Poole, *Phil. Mag.* **34**, 195 (1917); **42**, 488 (1921).
3. Я. И. Френкель, *ЖЭТФ* **8**, 1292 (1938).
4. E. Conwell a. V. F. Weisskopf, *Phys. Rev.* **77**, 388 (1952).
5. А. И. Ансельм и В. И. Клячкин, *ЖЭТФ* **22**, 297 (1952).
6. V. A. Johnson a. K. Lark-Horowitz, *Phys. Rev.* **79**, 176 (1950).
7. Н. Ф. Мотт и Р. В. Герни, *Электронные процессы в ионных кристаллах*, Гостехиздат, 1950.
8. С. И. Пекар, *Исследования по электронной теории кристаллов*, Гостехиздат, 1951.
9. F. Möglicher u. R. Rompe, *Zeits. f. Physik* **115**, 707 (1940).
10. Э. И. Адирович, *Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов*, Гостехиздат, 1951.
11. K. Huang a. A. Rhyss, *Proc. Roy. Soc. A* **204**, 406 (1950).
12. R. Kubo, *Phys. Rev.* **86**, 929 (1952).
13. А. С. Давыдов, *ЖЭТФ* **24**, 397 (1953).
14. М. А. Кривоглаз, *ЖЭТФ* **25**, 191 (1953).
15. М. А. Кривоглаз, *Диссертация*, Киев. 1954.
16. Chr. C. Viam, *Physica* **15**, 609 (1946).
17. *Halbleiterprobleme* т. II, Herausgegeben von W. Schottky, Braunschweig, 1954, см. дополнение к реферату № 7.
18. Я. И. Френкель, *Phys. Rev.* **37**, 17 (1931); **37**, 1276 (1931).
19. G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937).
20. N. F. Mott, *Trans. Farad. Soc.* **34**, 500 (1938).
21. С. И. Пекар и И. М. Дыкман, *Труды ИФАН УССР*, вып. 3, 92 (1952); *ЖЭТФ* **26**, 307 (1954).
22. А. С. Давыдов, *Труды ИФАН УССР*, вып. 1 (1951).
23. L. Arker a. E. Taft, *Phys. Rev.* **79**, 964 (1950); **81**, 698 (1951); **82**, 814 (1951).
24. Е. Ф. Гросс и И. А. Карриев, *АН СССР* **84**, 471 (1952); Е. Ф. Гросс и Б. П. Захарченя, *АН СССР* **90**, 745 (1953); Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, Н. М. Рейнов, *АН СССР* **92**, 265 (1953); **97**, 221 (1954); Е. Ф. Гросс и Б. П. Захарченя, *АН СССР* **97**, 57 (1954); **99**, 231 (1954); **99**, 527 (1954).
25. Nikitina, Couture, Sieskind, Perny, *Compt. Rend.* **238**, 1786 (1954); **240**, 64 (1955). **238**, 67 (1954); **239** 247 (1954); *J. phys. rad.* **15**, 18 (1954).
26. С. И. Пекар, *ЖЭТФ* **17**, 868 (1947).
27. С. И. Пекар и М. Ф. Дейген, *ЖЭТФ* **18**, 481 (1948).
28. С. И. Пекар, *ЖЭТФ* **20**, 510 (1950).
29. М. Ф. Дейген, *ЖЭТФ* **24**, 631 (1953); **21**, 992 (1951); *Труды ИФАН УССР*, вып. 5, 119 (1954).
30. D. L. Dexter, *Phys. Rev.* **83**, 435 (1951).
31. С. И. Пекар и О. Ф. Томасевич, *ЖЭТФ* **21**, 1218 (1951).
32. С. И. Пекар, *ЖЭТФ* **22**, 641 (1952).
33. С. И. Пекар и М. А. Кривоглаз, *Труды ИФАН УССР*, вып. 4, 37 (1953).
34. M. Lax, *Journ. Chem. Phys.* **20**, 1752 (1952).
35. С. И. Пекар, *УФН* **50**, 197 (1953).
36. С. И. Пекар, *ЖЭТФ* **18**, 525 (1948).
37. С. И. Пекар, *ЖТФ* **22**, 1062 (1952).
38. А. И. Ансельм, *ЖТФ* **21**, 489 (1951).
39. С. И. Пекар, *ЖЭТФ* **16**, 933 (1946).
40. С. И. Пекар, *ЖЭТФ*, **16**, 341 (1946).
41. С. И. Пекар, *ЖЭТФ* **16**, 335 (1946).

42. H. Fröhlich, H. Pelzer a. S. Zienau, *Phil. Mag.* **41**, 221 (1950).
 43. G. Höhler, *Nuovo Cimento* **2**, 691 (1955).
 44. С. И. Пекар, *ЖЭТФ* **27**, 651 (1954).
 45. M. Gurari, *Phil. Mag.* **44**, 329 (1953).
 46. T. Lee, F. Low a. D. Pines, *Phys. Rev.* **90**, 297 (1953).
 47. G. Höhler, *Zeits. f. Physik* **140**, 192 (1955); *Zeits. Naturforsch.* **9a**, 801 (1954); *Nuovo Cimento* **2**, 691 (1955).
 48. R. Feinman, *Phys. Rev.* **97**, 660 (1955).
 49. М. А. Кривоглаз и С. И. Пекар, *Изв. АН СССР* (1956). Материалы VIII Всесоюзной конференции по полупроводникам.
 50. К. Б. Толпыго, *ЖЭТФ* **21**, 444 (1951).
 51. Т. И. Либерберг и К. Б. Толпыго, *ЖЭТФ* **26**, 35 (1954).
 52. К. Б. Толпыго, Диссертация. Исследования по теории щёлочно-галогидных кристаллов, Киев, 1949.
 53. А. И. Ансельми и Ю. А. Фирсов, *ЖЭТФ* **28**, 151 (1955).
-