

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ

В. Л. Бродде, А. Ф. Прихотько, Э. И. Раиба

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование неравновесных состояний, возникающих при поглощении света неметаллическими кристаллами, позволяет установить ряд их свойств и особенностей и, в частности, структуру энергетического спектра. Одним из важнейших методов исследования неравновесных состояний является изучение люминесценции. Настоящая статья посвящена обсуждению тех сторон процесса люминесценции, которые тесно связаны с экситонным механизмом возбуждения кристаллов.

Понятие об экситоне как волне возбуждения было впервые введено Я. И. Френкелем¹ для описания таких возбужденных состояний кристаллов, в которых отсутствует фотопроводимость. Применительно к кристаллам разного типа используются различные модели экситонов. В молекулярных кристаллах экситонная волна обычно моделируется как возбуждение отдельных молекул, волнообразно перемещающееся по кристаллу (экситон Френкеля). В ионных кристаллах и полупроводниках обычно рассматривается либо экситон малого радиуса, в котором электрон, возбужденный в некотором узле, остается в пределах первой конфигурационной сферы, либо экситон большого радиуса, в котором электрон и дырка движутся как две квазичастицы, связанные кулоновскими силами и образующие «квазиводородный атом» с радиусом, значительно превышающим постоянную решетки (экситон Ваньера — Мотта).

Поглощенная кристаллом световая энергия претерпевает в нем ряд преобразований, и в ходе этого процесса возникает цепочка электронных переходов, приводящих к люминесценции, фотоэффекту, изменению заполнения уровней примеси и т. д. Такой процесс сопровождается перемещением энергии по кристаллу, что можно обнаружить при исследовании сенсibilизированной люминесценции, фотопроводимости и т. п. Энергия фотовозбуждения в кристалле переносится главным образом путем движения экситонов и диффузии электронно-дырочных пар. Ввиду того, что в молекулярных кристаллах ширина запрещенной зоны велика и собственное поглощение в видимой и близкой ультрафиолетовой областях спектра приводит к возникновению экситонов, перенос энергии (без учета реабсорбции люминесценции) в них осуществляется почти целиком экситонами*). Напротив, во многих полупроводниках (например, Ge,

*) Наблюденная впервые в 1910 г.² фотопроводимость антрацена и обнаруженная позже фотопроводимость ряда других молекулярных кристаллов очень слаба и связана с примесными либо поверхностными уровнями³.

InSb и др.) перенос энергии осуществляется главным образом электронно-дырочными парами.

При изучении спектров поглощения и люминесценции молекулярных кристаллов в них был обнаружен ряд резонансно совпадающих полос и линий. Это совпадение служило критерием для определения положения чисто электронных переходов, с которыми в спектрах люминесценции и поглощения связаны колебания молекул в основном и возбужденном состояниях. Эти особенности спектров, а также то обстоятельство, что спектр люминесценции при низкой температуре непосредственно примыкает к длинноволновому краю поглощения, интерпретировались как доказательство прямой связи между собственным поглощением и люминесценцией кристаллов. Поскольку собственное поглощение в молекулярных кристаллах связано с возникновением экситонов, предполагалось, что и их люминесценция обязана тому же механизму, а частоты, наблюдаемые в спектре люминесценции, отвечают переходам с экситонных уровней кристалла. Такую люминесценцию мы будем в дальнейшем называть экситонной. Попытки истолкования люминесценции, как непосредственно сопровождающей акт аннигиляции экситонов, были сделаны и для некоторых полупроводниковых кристаллов^{4,5}.

Как будет показано ниже, тщательный разбор экспериментальных данных, а также и теоретическое рассмотрение возможных особенностей спектров люминесценции свидетельствует о том, что люминесценция, ранее интерпретировавшаяся как экситонная, в действительности связана со свечением структурных дефектов и примесей. Роль экситонов в процессе люминесценции в таких случаях состоит в передаче энергии возбуждения от основной решетки к подобным центрам.

Настоящая работа не претендует на всестороннее освещение широкой проблемы люминесценции, касаясь лишь некоторых сторон ее сложной природы и особенно роли экситонов в ее механизме. Мы не будем здесь останавливаться на таких важных процессах, как разгорание и затухание люминесценции, а также ряде других интересных вопросов, тем более, что они обсуждены в последнее время в обзоре В. Л. Левшина⁶.

Большой экспериментальный материал свидетельствует о том, что, как правило, спектральное распределение люминесценции кристаллов при возбуждении в области собственного поглощения не зависит от длины волны возбуждающего света^{7,8}. Из этого делается вывод, что в возбужденном состоянии успевает установиться квазиравновесное распределение между уровнями энергии основного вещества. Применительно к низким температурам это означает, что в идеальном кристалле спектр люминесценции будет начинаться с полосы, соответствующей чисто электронному переходу из нижайшего возбужденного состояния *).

Установление квазиравновесного распределения за время возбужденного состояния (10^{-7} — 10^{-8} сек) можно понять, если учесть, что этому способствуют: 1) малые расстояния между возбужденными электронными уровнями по сравнению с расстоянием между первым возбужденным уровнем и основным, 2) возмущения, вносимые высоковозбужденными состояниями в решетку, 3) частичная внутримолекулярная дезактивация энергии возбуждения в кристаллах, построенных из многоатомных молекул. Эти обстоятельства и обуславливают высокий темп безызлучательных переходов, связанных с превращением электронной энергии в энергию фононов. Высвечиванию с нижайшего возбужденного уровня в определен-

*) Мы здесь не останавливаемся на особенностях, связываемых с триплетными состояниями и, в частности, на фосфоресценции.

ной мере способствует также сильная реабсорбция более коротковолновой люминесценции. Однако теория, в которой реабсорбции придается определяющее значение⁹, встречает ряд серьезных возражений¹⁰.

Предметом настоящей статьи, в первую очередь, является обсуждение особенностей люминесценции при низких температурах в условиях, когда успевает устанавливаться квазиравновесное распределение между возбужденными энергетическими уровнями собственной решетки. При этом на вопросах, связанных с детальным механизмом установления квазиравновесного распределения, мы в дальнейшем останавливаться не будем.

Нужно отметить, что имеет смысл говорить лишь о приближенном установлении квазиравновесного распределения, причем степень отклонения фактически реализующегося состояния от квазиравновесного зависит от целого ряда факторов, определяющих темп релаксационных процессов, и, в принципе, при определенных благоприятных условиях может оказаться значительной. Поэтому в заключение статьи мы кратко остановимся на особенностях, к которым может привести нарушение квазиравновесного распределения.

2. СХЕМА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Под идеальными мы будем понимать кристаллы, лишенные примесей и дефектов и, следовательно, обладающие правильной трансляционной симметрией. Остановимся сначала на молекулярных кристаллах. Результаты экспериментальных исследований (см. табл. I) показывают, что в них нижайшими собственными возбужденными состояниями, обнаруживающимися в спектре поглощения, обычно являются состояния свободных экситонов. Об этом свидетельствует резкая поляризация первых полос собственного поглощения, которая, согласно теории Давыдова¹⁸, указывает на их связь с образованием свободных экситонов.

Начнем с рассмотрения оптических переходов, в которых не принимают участия фононы. Из наличия трансляционной симметрии следует, что при этом разрешенными оказываются лишь те переходы, для которых волновой вектор экситона $\mathbf{k}$ равен волновому вектору световой волны $\mathbf{q}$. Ввиду того, что для видимого и ультрафиолетового света $\mathbf{q}$ значительно меньше обратной постоянной решетки, точка $\mathbf{k} = \mathbf{q}$ лежит в непосредственной близости от центра бриллюэновской зоны. Вследствие наличия правила отбора $\mathbf{k} = \mathbf{q}$ положение точки $\mathbf{k} = 0$ внутри экситонной зоны и, в частности, структура зоны в окрестности этой точки оказывают определяющее влияние на спектр люминесценции. Теоретический анализ строения экситонной зоны показывает, что она, вообще говоря, обладает сложной структурой и точка $\mathbf{k} = 0$ может быть как экстремальной, так и седловидной точкой поверхности $E(\mathbf{k})$. Наконец, в точке $\mathbf{k} = 0$ может иметь место смыкание нескольких экситонных зон со сложным неаналитическим законом дисперсии $E(\mathbf{k})$. А если еще для предельно длинных волн оптический переход разрешен, в целом ряде случаев $E(\mathbf{k})$ в этой точке испытывает разрыв^{19,20}. В настоящее время отсутствует расчет экситонных зон в кристаллах с различной симметрией, и поэтому нет достоверных сведений об энергетическом положении точки $\mathbf{k} = 0$ и законе дисперсии вблизи нее. Однако ряд соображений указывает на то, что, как правило, дно зоны будет располагаться при $\mathbf{k} \neq 0$.

В условиях установления квазиравновесного распределения в возбужденном состоянии имеются экситоны с различными значениями $\mathbf{k}$, принадлежащие всем экситонным зонам кристалла. Однако при низких температурах из-за малости величины kT (при 4°K $kT \cong 3 \text{ см}^{-1}$) подавляющее большинство экситонов будет находиться вблизи дна нижайшей экситон-

ной зоны. Эта неравномерность в заполнении состояний экситонной зоны приводит к существенным особенностям в спектре люминесценции.

Пусть дну нижней экситонной зоны соответствуют состояния с $k \neq 0$, а точки с $k=0$ этой и других экситонных зон лежат над ними на расстояниях, значительно превышающих kT . В этих условиях концентрация экситонов с $k=0$ мала, а следовательно, люминесценция, идущая без участия фононов, оказывается значительно ослабленной. Если эти переходы, тем не менее, проявятся в спектре, то соответствующие им полосы будут, естественно, сильно поляризованы, но соотношение интенсивностей

Таблица I

Кристалл	Наиболее длинноволновые интенсивные полосы собственного поглощения			
	резко поляризованные		слабо поляризо- ванные	
	ν (см ⁻¹)	λ (Å)	ν (см ⁻¹)	λ (Å)
Бензол ¹¹	37803 (c) 37839 (a) 37847 (b)	2644,5 2642,0 2641,4	38351 38360	2606,7 2606,1
Нафталин ^{12,55}	31476 (a) 31580—676 (b)	3176,1 3160,6	31960	3128,0
Антрацен ¹³	25210 (b)	3965,5	25380 25730	3939,0 3885,4
Нафтацен ¹⁴	19390 (b) 19920 (⊥ b)	5155,8 5018,7	—	—
Гексаметилбензол ¹⁵	35157 (⊥ b)	2843,5	35535 35690	2813,3 2801,1
Гексаэтилбензол ¹⁶	35309 (Nm)	2831,3	35650	2804,2
ψ-изоцианин ¹⁷	17456 (оси полимера)	5727	18800	5317

компонент будет другим, чем в спектре поглощения, за счет различного заполнения уровней с $k=0$ в разных экситонных зонах.

Рассмотрим теперь переходы, в которых участвуют фононы (непрямые переходы), причем будем считать, что их связь с экситонами слаба; это, по-видимому, имеет место во многих кристаллах^{21,22}. В таких условиях квантово-механические вероятности непрямых оптических переходов значительно меньше вероятности прямых, то есть бесфононных переходов. Тем не менее, за счет слабого заполнения состояний с $k=0$ (когда дну зоны отвечает точка с $k \neq 0$) в спектре люминесценции при низких температурах интенсивности непрямых переходов, идущих со дна экситонной зоны, могут быть сравнимы с интенсивностями прямых переходов и даже во много раз превышать их. Это приводит к тому, что спектр люминесценции, отвечающий определенной группе экситонных зон, теряет сходство с соответствующим спектром поглощения²³. В первую очередь это выражается в том, что в спектре люминесценции исчезают либо сильно ослабевают полосы, резонансно совпадающие с экситонными полосами поглощения.

В связи с этим следует подчеркнуть, что в условиях слабой экситон-фононной связи малое заполнение состояний с $k=0$ имеет своим прямым следствием затрудненность люминесценции из экситонных состояний в целом. Это обстоятельство должно приводить к общему ослаблению люминесценции и к увеличению роли безызлучательных переходов.

При сильной связи экситонов с фононами в кристаллах могут возникать деформирующие возбуждения²⁴, зона которых расположена ниже зоны свободных экситонов в кристалле с недеформированной решеткой. Установление квазиравновесного распределения приведет к тому, что к моменту высвечивания большая часть экситонных состояний перейдет в состояния деформирующих возбуждений. При этом спектр люминесценции будет состоять из широких полос, окажется сдвинутым в длинноволновую сторону по отношению к спектру поглощения и, так же как и в предыдущем случае, в нем не будет резонансного совпадения с полосами поглощения²⁵.

Резко поляризованные полосы поглощения, связываемые с образованием свободных экситонов¹⁸, были обнаружены в спектрах ряда молекулярных кристаллов. Особо детально исследованию подверглись кристаллы конденсированных ароматических углеводородов¹¹⁻¹⁶. Внимательное изучение экспериментального материала по спектрам люминесценции этих кристаллов действительно показывает, что во всех анализируемых случаях не наблюдается резонансного совпадения полос низотемпературной люминесценции с нижайшими собственными полосами поглощения, обусловленными экситонами*). Это согласуется с изложенной выше точкой зрения на условия возникновения и характер экситонной люминесценции.

Таким образом, актуальной оказывается задача по установлению природы люминесценции кристаллов. Необходимо установить, начинается ли эта «близкая» (к электронному переходу в спектре поглощения) люминесценция с полос-спутников, повысивших свою интенсивность из-за перераспределения возбуждений в экситонной зоне, либо она имеет другое происхождение. Важно установить, в какой степени повышенная затрудненность экситонной люминесценции сказывается на спектрах различных кристаллов. При этом следует отметить, что при повышении температуры, когда kT оказывается больше или порядка ширины зоны, эта затрудненность исчезает и можно ожидать возрастания относительной интенсивности экситонной люминесценции. Однако одновременно повышается также и вероятность безызлучательных переходов, что, вообще говоря, может понизить общую яркость свечения.

Если первым возбужденным состоянием является состояние локализованного возбуждения, то полоса люминесценции будет сдвинута в длинноволновую сторону по отношению к слабо поляризованной полосе поглощения лишь на величину стоксова смещения; если экситон-фононная связь мала, обе полосы практически будут совпадать. В связи с этим нужно отметить, что именно в случае локализованных возбуждений все особенности экситонного поглощения выражены наиболее слабо и спектральные свойства близки к свойствам локальных центров.

Аналогичная ситуация может иметь место в полупроводниковых (ионных, полуполярных и валентных) кристаллах. В этом случае

*) При исследовании спектров люминесценции ряда солей редкоземельных элементов было установлено резонансное совпадение с полосами поглощения. Мы здесь не касаемся анализа этого явления, так как роль экситонного механизма в поглощении этих объектов, по-видимому, невелика и еще недостаточно изучена²⁶.

бесфононные переходы также разрешены только из состояний с $\mathbf{k}=\mathbf{q}$, и поэтому, если экситон-фононная связь не слишком сильна, а дно экситонной зоны отвечает $\mathbf{k}\neq 0$, экситонная люминесценция затруднена и должна быть размытой вследствие участия фононов.

Для многих кристаллов этого типа показатели преломления велики, и поэтому можно ожидать возникновения экситонов Мотта. При этом дно экситонной зоны находится в точке $\mathbf{k}=0$, если дно электронной зоны и потолок дырочной зоны соответствуют $\mathbf{k}=0$ *).

В ряде кристаллов (Si, Ge и др.), для которых известна структура электронных и дырочных зон, край одной из них оказывается смещенным из точки $\mathbf{k}=0$ ²⁸. Таким образом, и в ряде полупроводниковых кристаллов можно ожидать затрудненности экситонной люминесценции, с той, однако, разницей, что эффективные массы экситонов Мотта малы, зоны соответственно широки (~ 1 эв) и значительно превосходят kT во всей актуальной области температур. Поэтому, если имеется смещение минимума на энергетической поверхности от точки с $\mathbf{k}=0$, эффекты, связанные с затрудненностью экситонной люминесценции, должны быть особенно велики.

В случае экситонов большого радиуса еще два обстоятельства способствуют затрудненности экситонной люминесценции. Во-первых, квантово-механическая вероятность оптического перехода убывает в различных случаях, как куб или даже пятая степень малого параметра, равного по порядку величины отношению атомного радиуса к радиусу экситона²². Во-вторых, энергия связи экситонов большого радиуса мала и может достигать величин 10^{-2} — 10^{-3} эв²⁹; в этом случае заселенность экситонных уровней мала даже при низких температурах и экситонной люминесценции препятствует тепловой барьер.

Рассмотрим случай, когда дно экситонной зоны находится в точке $\mathbf{k}=0$. Тогда в спектре поглощения будет наблюдаться группа полос, отвечающая переходам на различные возбужденные экситонные уровни; в частном случае кубического кристалла при благоприятной структуре электронной и дырочной зон эта группа полос может составлять водородоподобную серию^{30-32, 22}. В результате установления квазиравновесного распределения в возбужденном состоянии люминесценция будет происходить лишь с уровней, расположенных в пределах $\sim kT$ над нижайшим экситонным состоянием. При низких температурах в спектре люминесценции, таким образом, будет наблюдаться одна-единственная полоса, совпадающая по частоте с первой полосой в спектре поглощения. В тех случаях, когда переход из нижайшего экситонного состояния запрещен по соображениям симметрии, люминесценция будет отсутствовать вовсе. Нужно отметить, что для экситонов Мотта, вследствие большой ширины экситонной зоны, ширина полос — колебательных обертонов (спутников) в спектре люминесценции будет больше, чем для локальных центров при том же радиусе состояний и той же электрон-фононной связи. Если дисперсией колебательных частот можно пренебречь, то ширина полос-спутников для локальных центров исчезающе мала, в то время как для экситонных полос она при низких температурах порядка kT , а при высоких может достигать величины порядка $E(\mathbf{k}_0)$, где $\mathbf{k}_0$ имеет порядок обратного радиуса состояния (так как экситоны взаимодействуют наиболее сильно с колебаниями, для

*) Общее условие того, чтобы дно зоны экситонов Мотта находилось в точке $\mathbf{k}=0$, состоит в том, чтобы сумма квазиимпульса электрона у дна электронной зоны $\mathbf{k}_e$ и дырки у потолка дырочной зоны $\mathbf{k}_h$ равнялась нулю²⁷. Это условие, вообще говоря, может выполняться также и когда $\mathbf{k}_e$ и $\mathbf{k}_h$ одновременно отвечают определенным точкам симметрии на границах бриллюэновской зоны; однако примеры такого рода пока неизвестны.

которых $\frac{1}{k}$ больше или порядка радиуса экситона). Это обстоятельство даже при отсутствии дисперсии колебательных ветвей может привести к большому размыванию колебательной структуры.

Частичное решение вопросов, обсуждавшихся в этом параграфе, особенно относящихся к молекулярным кристаллам, может быть получено, если обратиться к исследованиям люминесценции кристаллов, содержащих примеси.

3. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСИ

Как показано выше, экситонная люминесценция в кристаллах при низких температурах крайне затруднена. Из этого не следует, однако, что экситоны не принимают участия в механизме люминесценции кристаллов. Напротив, их роль в электронных процессах, связанных с люминесценцией, может быть очень велика. Заключается она в передаче поглощенной энергии от основной решетки к содержащимся в кристалле дефектам и примесям, на которых происходит акт высвечивания. При движении по кристаллу экситоны рассеиваются на фононах. Если время жизни экситонов значительно превышает среднее время между двумя соударениями их с фононами, распространение экситонов может быть описано с помощью диффузионного уравнения³³⁻³⁶.

При взаимодействии с примесными центрами экситоны могут разрушаться*), причем при благоприятных условиях этот процесс может сопровождаться люминесценцией примеси. Естественно, что в кристаллах, содержащих несколько сортов примесей, возможна их одновременная люминесценция. Подобный механизм участия экситонов в процессах люминесценции подтверждается большим экспериментальным материалом. В частности, экситонный механизм передачи энергии от поглотившего центра к центру свечения привлекался в связи с обсуждением сенсibilизированной люминесценции ряда молекулярных и полупроводниковых кристаллов⁴¹.

Наряду с этим типом переноса возбуждения в кристаллах (особенно полупроводниках) может осуществляться перенос энергии с помощью электронно-дырочных пар. Определение типа возбуждения, с которым связано появление люминесценции, представляет большой интерес. Подобная задача была решена В. Е. Лашкаревым и Ю. М. Карханиным для полупроводникового кристалла Cu_2O ⁴². С помощью электрических полей в несколько сот вольт/см в этом кристалле удавалось удалить основную массу фотоэлектронов (90% и более) из образца. Отсутствие в этих условиях заметного ослабления люминесценции показало, что фотоэлектроны не участвуют в процессе высвечивания и оно возбуждается непосредственно экситонами.

Для того чтобы установить, в какой мере экситоны, возбуждающие люминесценцию, способны к диффузии, были проведены опыты по определению длины диффузионного смещения экситона, характеризующего расстояние в кристалле, на которое может перемещаться энергия возбуждения. Лашкаревым и Карханиным³³ по зависимости выхода инфракрасной люминесценции кристаллов Cu_2O (в которых было создано значительное поверхностное тушение) от величины коэффициента поглощения длина диффузионного смещения экситонов была оценена примерно в 1 μ . Такой же порядок величины смещения может быть получен для кристаллов CdS из анализа кривых спектрального распределения фотопроводимости и коэффициента

*) Поперечник взаимодействия экситона с примесными центрами вычислялся в ряде теоретических работ (см. ³⁷, ³⁸, ³⁹, ⁴⁰).

поглощения⁴³, если исходить из экситонного механизма возбуждения фототока.

Что касается молекулярных кристаллов, то особенно детально была исследована известная фиолетовая люминесценция антрацена. Было обнаружено⁴⁴, что в смешанном кристалле антрацен—нафталин заметная люминесценция антрацена появляется при концентрации антрацена 10^{-7} — $5 \cdot 10^{-4}$ /моль. Расстояние между молекулами антрацена при таких концентрациях, составляющее около 0,1 μ , и принималось за порядок величины длины диффузионного смещения экситона в нафталине. Из другой работы⁴⁵ следует, что для получения правильной зависимости квантовых выходов свечения смешанных кристаллов антрацена с нафтаценом от концентрации нафтацена нужно положить длину диффузионного смещения экситонов в антрацене $\sim 0,15 \mu$. Из исследования миграции экситонов сквозь тонкие поликристаллические слои антрацена⁴⁶ была найдена длина диффузионного смещения в 0,05 μ .

Некоторые особенности люминесценции могут быть найдены из сопоставления спектров поглощения и люминесценции твердых растворов и смешанных кристаллов при низких температурах. Такие спектры оказались весьма полезными и для выяснения природы собственного поглощения кристаллов⁴⁷, так как узость линий спектров примеси в кристаллах и разветвленность серий позволяет с большой достоверностью определять частоты колебаний молекул данного соединения.

Существенно новым результатом исследования спектров поглощения и люминесценции кристаллов, содержащих примеси, например толана и дибензила с примесью стилбена^{48,49}, явилось установление того факта, что как электронный переход, так и каждая его комбинация с колебаниями молекулы представляются в этих спектрах группами линий. Интенсивность линий в каждой группе меняется в зависимости от исходной концентрации примеси в расплаве и условий роста кристалла. В целом спектр этих объектов можно представить себе как результат наложения нескольких тесно расположенных серий полос и линий, причем интенсивности полос данной серии изменяются одновременно. Возникновение такого спектра может быть обусловлено тем, что при введении в качестве примеси молекул одного сорта в кристалле образуются различные примесные центры. Концентрацией таких центров определяются относительные интенсивности линий в каждой из вышеупомянутых групп или, что то же самое, относительные интенсивности серий.

Для объяснения наблюдаемых особенностей в спектрах смешанных кристаллов можно сделать два предположения о структуре различных центров, возникающих при введении в кристалл одной примеси. Согласно первому считается возможным, что молекулы примеси при содержании их в кристалле выше определенной концентрации образуют комплексы, состоящие из двух или более молекул; согласно второму предположению принимается, что молекулы стилбена, имеющие изгиб в мостике, соединяющем некомпланарные бензольные кольца, попадая в решетку толана, состоящую из плоских вытянутых молекул, испытывают сильную деформацию, которая приводит к изменению валентного угла в соединяющих бензольные кольца связях*). Такие изменения, по-видимому, могут быть разными в зависимости от типа внедрения примесной молекулы в кристалл (к примеру, замещение молекул I или II типа элементарной ячейки толана⁵⁰). Выбор между этими двумя предположениями может быть сделан

*) О возможности подобных искажений молекулы стилбена свидетельствует наличие в собственной решетке стилбена двух типов молекул, отличающихся как ориентацией относительно осей кристалла, так и валентным углом между соединяющими бензольные кольца связями⁵⁰.

на основе изучения концентрационной зависимости. Однако соответствующие экспериментальные данные пока отсутствуют.

В основе обеих моделей лежит предположение, что в кристалле образуются различные поглощающие центры, энергия возбуждения которых слегка разнится между собой ($30\text{--}100\text{ см}^{-1}$). В спектре поглощения при этом будут наблюдаться вставленные друг в друга серии полос, отвечающие возбуждению таких центров. Колебательные частоты, определенные из разных серий, почти совпадают друг с другом, что связано со слабым искажением примесных молекул в решетке.

Представление о существовании нескольких типов примесных центров подтвердилось также при анализе экспериментальных данных по люминесценции примеси. Когда среднее расстояние между примесными молекулами меньше или порядка длины свободного пробега экситона, поглощение света основной решеткой приводит к люминесценции примеси. Однако благодаря пространственному разделению центров свечения и невозможности обмена энергии между ними в спектре люминесценции даже при очень низких температурах должны проявляться одновременно несколько резонансных полос, отвечающих чисто электронным переходам в разных центрах. Интенсивность этих полос будет, естественно, возрастать с ростом концентрации центров данного типа. Действительно, в спектрах смешанных кристаллов стилбен—толан, стилбен—дибензил было обнаружено несколько полос люминесценции, совпадающих с головными полосами серий, наблюдаемых в спектре поглощения (табл. II), причем при переходе от образца к образцу интенсивность полос люминесценции менялась так же, как и интенсивность полос поглощения.

Подобное же явление имеет место в спектрах флуоресценции твердых растворов коронена и пирена ($T=77^\circ\text{K}$) в растворителях парафинового ряда (н-гексан, н-гептан, н-октан и др.), детально исследованных Э. В. Шпольским с сотрудниками⁵¹. Ими обнаружено большое число узких полос, группирующихся в развитые колебательные серии. Практически все полосы этих серий дублетны. Особенно примечательно обнаруженное при сравнении спектров в разных растворителях различие в величине дублетного расщепления полос. Одновременно исследовались спектры фосфоресценции этих же растворов⁵¹. В них также были найдены серии дублетных полос, однако интервалы между компонентами дублетов оказались иными, чем в спектрах флуоресценции. Аналогичные серии полос обнаружены в спектрах флуоресценции растворов 3,4-бензпирена. При этом в зависимости от растворителя наблюдались одиночные линии или группы из 4—5 линий. Одновременное исследование спектров поглощения и флуоресценции растворов пирена в гексане показало, что первому дублету спектра флуоресценции соответствует дублет в спектре поглощения, а компоненты дублета являются резонансными линиями спектров. На основании подобных исследований спектров флуоресценции коронена в различных растворителях⁵² было высказано предположение, что дублетное строение полос связано с двумя возможными ориентациями примесной молекулы в решетке растворителя.

Систематическое исследование спектров поглощения и люминесценции твердых растворов нафтацена в большой группе органических растворителей⁵³ привело к обнаружению изменчивости в структуре и мультиплетности отдельных полос этих спектров. По-видимому, и здесь мы имеем дело с образованием нескольких типов примесных центров. Найденные при этом изменения в поляризации отдельных полос и серий полос в спектрах должны быть рассмотрены как с точки зрения анизотропии примесных центров, так и исходя из особенностей примесного поглощения, расположенного вблизи экситонных зон кристалла растворителя⁵⁴.

Изменчивость в линейчатой структуре начал

Стильбен в тоlane 48*) (различные образцы)						Пирен в различных растворителях пара- финового ряда 51				3,4-бензпирен в различ ных парафинового			
Поглощение				Люминес- ценция		Люминесценция				Поглощение		Люминес	
1	2	3	4	1	2	пентан	гексан	гептан	октан	гексан	октан	пентан	гексан
29456	29470			29468	29468		26850	26855					
29486	29486	29486				26896		26874	26875				
	29497						26909						
	29507		29505			26918				24805	24806		24806
29517								26928		24819			24819
	29530	29530			29528	26942					24824		
29545	29545									24832			
	29553	29553								24842			24843
29569	29565									24862			24865
	29610											24876	
			29619	29620						24898		24895	24900
	29631												
		29641	29643										
29666	29666			29672									

*) Приведены наиболее интенсивные полосы спектров.

*) Приведены наиболее интенсивные полосы спектров.

Особый интерес представляет люминесценция кристаллов нафталина, явившаяся предметом многих исследований и дискуссий. Спектр люминесценции кристаллов при 20° К начинается, как известно, полосой $\nu=31060\text{ см}^{-1}$, с которой резонансно совпадает слабая полоса в спектре поглощения. Изучение спектров поглощения кристаллов разной степени чистоты убедительно показало⁵⁵, что интенсивность этой полосы изменяется в широких пределах. В образцах, подвергшихся наиболее тщательной очистке (зонная плавка), полоса 31060 см^{-1} практически отсутствует в спектре поглощения и одновременно резко убывает и яркость люминесценции. Прямым введением в образец различных примесей было установлено, что эта полоса обусловлена примесью β -метилнафталина. Следовательно, известная люминесценция кристаллов нафталина также не принадлежит идеальной решетке.

4. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Кристаллы многих соединений, особенно при низких температурах, обладают яркой люминесценцией. Нередко, как это было показано выше, свечение определяется примесями. Однако и так называемые «чистые»*)

*) Следуя Архангельской и Феофилову⁵⁶, исследовавшим люминесценцию ряда веществ, под «чистыми» мы понимаем кристаллы, в которые преднамеренно не введены активирующие примеси.

Таблица II

ных участков спектров кристаллов с примесью

ных раство- ряда 51		Коронен в различ- ных растворите- лях парафино- вого ряда 51			Фенол в бензоле		Нафтаден в различных растворителях 53				Стилбен в дибен- зиле 49 *) (различ- ные образцы)		
ленция		Люминесценция			Поглоще- ние		Поглоще- ние		Люминес- ценция		Погл.		Люминес- ценция
гептан	нонан	гептан	гексан	октан	1	2	дибензил	толан	дибензил	толан	1	2	3
24758		23457			35598	35598			20529				29660
	24772		23468		35627								29692
	24791			23479	35728		20576	20649	20553	20651		29690	29779
24799	24803			23517		35827		20687	20576	20690			29779
			23539		35971			20726	20609	20724		29791	29791
24821		23547			36006						29832	29815	
	24825					36033					29855	29835	29838
					36087	36087					29870		29855
24844	24847				36115						29878		29870
											29904	29902	

кристаллы в ряде случаев сильно люминесцируют. Их спектры имеют ряд особенностей, к которым в первую очередь следует отнести изменчивость в интенсивности и положении полос.

Изменчивость спектров люминесценции молекулярных кристаллов впервые была отмечена в работе Обреимова, Прихотько и Шабалдаса⁵⁷. Ими было обнаружено, что отдельные кристаллы антрацена обладают различными спектрами люминесценции; в каждом спектре ($T = 20^\circ \text{K}$) были найдены одни и те же полосы, но они отличались шириной и соотношением интенсивностей.

В последние годы опубликован ряд работ, в которых содержатся прямые или косвенные указания на изменчивость спектров поглощения и люминесценции кристаллов. Во многих случаях был обнаружен энергетический разрыв между сильными полосами поглощения и сильными полосами люминесценции, который не связан с тривиальными особенностями запрещенного чисто электронного перехода (как это имеет место, например, в спектрах бензола^{58,59,11}).

В спектрах многих соединений были найдены слабые изменчивые полосы поглощения, расположенные у длинноволнового края интенсивных полос собственного поглощения. Эти полосы во много раз (в 100 и 1000 раз) слабее полос собственного поглощения, обнаруживаются лишь в сравнительно толстых образцах, часто бывают резко поляризованы и не могут быть сведены в одну систему с интенсивными полосами спектров.

При исследовании тонкой структуры на краю собственного поглощения кристаллов CdS при 20°K было обнаружено⁶⁰, что не только в разных образцах, но и на различных участках одного и того же образца интенсивность узких линий в интервале $20\,400\text{--}20\,600\text{ см}^{-1}$, их поляризация и положение в спектре могут быть различными. Резкая изменчивость этих полос даже в пределах одного образца послужила основанием для заключения о том, что они не могут быть связаны с собственным поглощением идеальной решетки (в том числе и экситонным поглощением) и обусловлены наличием дефектов.

Было предположено, что близость этих полос к сплошному поглощению вызвана тем, что они обязаны не возбуждению слабо связанных элек-

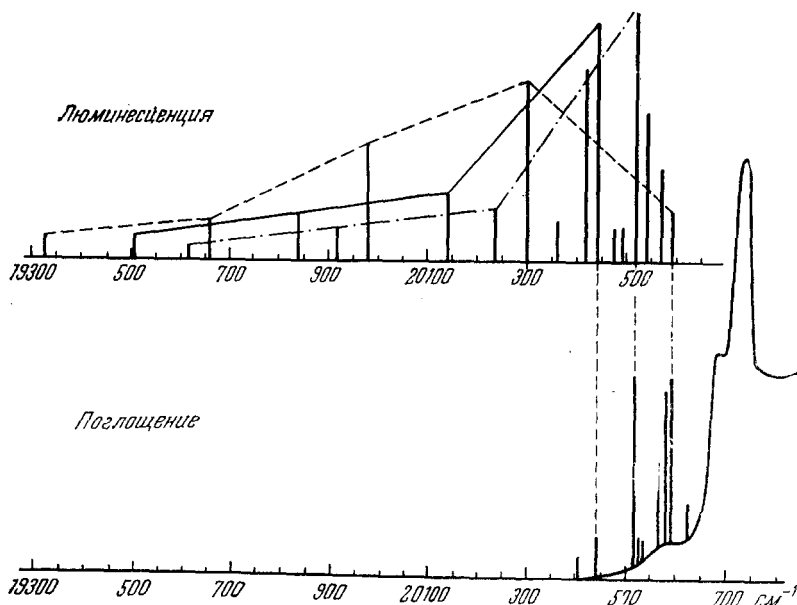


Рис. 1. Схема линейчатого спектра поглощения и «голубой» люминесценции одного и того же кристалла CdS при 20°K . В спектре люминесценции выделены колебательные серии с интервалом около 300 см^{-1} . Начальные полосы люминесценции ослаблены за счет реабсорбции.

тронов, принадлежащих дефектам, а электронным переходам в соседних с дефектами ионах основного вещества (т. е. что они аналогичны α - и β -полосам в спектрах щелочно-галогидных кристаллов⁶¹).

При исследовании люминесценции^{60, 62} было обнаружено резонансное совпадение головных полос серий спектра люминесценции с рядом линий поглощения, расположенных в интервале шириной $\sim 200\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). При 20°K , когда $kT = 14\text{ см}^{-1}$, одновременное присутствие в спектре люминесценции нескольких резонансных полос, разделенных таким значительным спектральным интервалом, возможно лишь в том случае, если в возбужденном состоянии существенно нарушено квазиравновесное распределение. Так как ширина этого интервала порядка энергии фононов, то, если бы рассматриваемые уровни принадлежали экситонам, квазиравновесное распределение между ними сравнительно легко могло бы установиться за счет однофононных переходов. С другой стороны, значительное нарушение квазиравновесного распределения легко понять, если связать отдельные серии спектра люминесценции с оптическими переходами в различных пространственно разделенных дефектах решетки. Следовательно,

сопоставление спектров люминесценции со спектрами поглощения дает веские аргументы в пользу «дефектного» характера свечения *).

Для объяснения изменчивости длинноволновых полос в спектре поглощения антрацена было высказано несколько предположений. Согласно Сидману⁶³ слабые полосы, расположенные на краю основного поглощения, обязаны возбуждению локализованных экситонов. Их изменчивость связывается с большой подверженностью этих состояний влиянию различных кристаллических искажений, например дислокаций. Повышенное поляризационное отношение в коротковолновой области люминесценции (5 : 1) по сравнению с отношением в спектре поглощения (2,5 : 1) принимается в качестве свидетельства того, что люминесценция происходит из тех мест

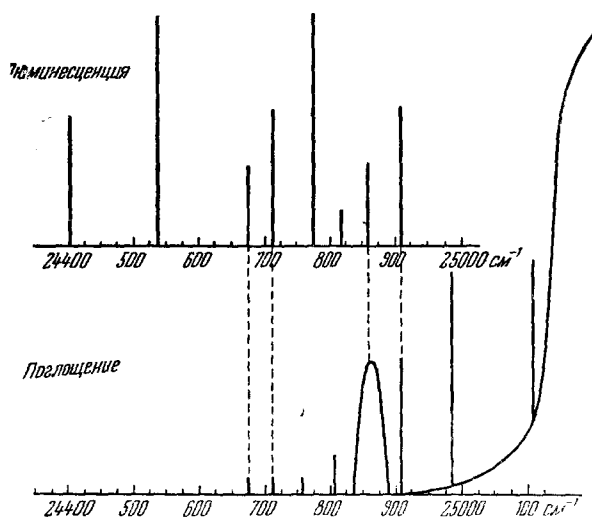


Рис. 2. Схема спектра поглощения и люминесценции одного и того же кристалла антрацена при 20° К.

кристалла, в которых нарушена симметрия решетки⁶⁴. Если отвлечься от предположения о соответствии этих полос локализованным экситонам, встречающего ряд возражений, соображения о связи этих полос с нарушениями решетки кажутся правдоподобными. Действительно, при сравнении спектров поглощения и люминесценции при 20° К многих различных образцов полученных кристаллов антрацена было установлено совпадение слабых изменчивых полос поглощения с сильными начальными полосами спектра люминесценции⁶⁵ (рис. 2). На основе этих наблюдений был сделан

*) Заметим, что сам по себе факт изменчивости узких полос поглощения и люминесценции, расположенных вблизи края основного поглощения, не доказывает однозначно их связь с электронными переходами в локальных центрах. Действительно, в принципе может быть высказано предположение, что они обязаны запрещенным переходам в экситонные состояния (или из экситонных состояний), которые разрешаются вблизи дефектов. Поэтому для выбора между этими двумя возможностями необходимо привлечение дополнительных данных. Кроме изложенных выше соображений, связанных с установлением квазиравновесного распределения, в пользу «дефектности» поглощения и люминесценции свидетельствует сильная поляризация большинства полос⁶⁶. Наконец, при низких температурах снятие запрещения может привести к появлению узкой полосы поглощения, резонансно совпадающей с полосой люминесценции, только в том случае, если дно экситонной зоны расположено в точке $\mathbf{k} = 0$, а нарушение решетки имеет весьма специальный характер (плавная деформация, охватывающая много постоянных решетки).

вывод, что люминесценция кристаллического антрацена происходит с локальных уровней, возникающих в кристалле вблизи различных дефектов.

Аналогичные факты были установлены при исследовании спектров кристаллов стилбена⁶⁶. Для выяснения природы дефектов, ответственных за люминесценцию стилбена, была проведена термообработка образцов, в результате которой интенсивности линий в спектре люминесценции существенно перераспределились. Полученные результаты могут служить основанием для предположения о том, что рассматриваемые дефекты создаются тепловым движением при отжиге и замораживаются при закалке (термодефекты). С этим предположением согласуется тот факт, что колебательные частоты в спектре люминесценции совпадают с известными колебательными частотами молекулы стилбена.

Наличие в спектре поглощения большого числа слабых полос, примыкающих к длинноволновому краю собственного поглощения ряда молекулярных и полупроводниковых кристаллов, — явление достаточно общее. Чаще всего эти полосы очень изменчивы и их поляризация, интенсивность и положение в спектре сильно подвержены влиянию внешних факторов. С этими линиями резонансно совпадают наиболее коротковолновые полосы люминесценции, на основе чего делались попытки истолкования их как чисто электронных переходов в собственной решетке кристаллов. Однако во всех подобных объектах, изученных в настоящее время с достаточной полнотой, с достоверностью установлен примесный («дефектный») характер этих полос поглощения и связанной с ними люминесценции. Это показано для таких молекулярных кристаллов, как антрацен⁶⁵, нафталин⁵⁵, стилбен⁶⁶, толан, фенантрен⁶⁷ и др., а также для полупроводниковых кристаллов CdS, ZnS, AgI, PbI₂, HgI₂ и др.^{56, 68, 60, 62}.

В связи с этим уместно обратить внимание на работы по исследованию спектров поглощения и люминесценции полимеров, например *l,l'*-диэтилпсевдоизоцианинхлорида (ϕ -изоцианин)¹⁷. Было показано, что полоса люминесценции этого полимера (5727 Å) точно совпадает с узкой полосой поглощения, возникающей при полимеризации и поляризованной вдоль оси полимеризата. Прямым доказательством наличия экситонной передачи энергии вдоль цепи полимера и экситонного характера поглощения, соответствующего этой полосе, явилось сильное тушение люминесценции чрезвычайно малой примесью пирокатехина. Оказалось, что введение одной молекулы пирокатехина на 10³—10⁶ молекул ϕ -изоцианина приводит к сильному тушению люминесценции полимера.

Как нам представляется, ϕ -изоцианином и несколькими близкими к нему полимерами исчерпываются случаи, когда экситонная природа люминесценции убедительно доказана. Обнаружение такого характера люминесценции с точки зрения представлений, изложенных выше, не является неожиданным. В отличие от трехмерного кристалла, полимерная цепочка ϕ -изоцианина может быть рассмотрена как одномерное образование. При этом тот факт, что люминесценция и поглощение в полосе $\lambda = 5727$ Å поляризованы вдоль оси полимеризата, делает весьма правдоподобным предположение, что дно экситонной зоны находится в точке $k=0$. В этом случае исчезает затрудненность люминесценции, обсуждавшаяся ранее. Нужно отметить также, что указанные исследования ϕ -изоцианина проведены при комнатной температуре.

Так как в молекулярных кристаллах возбужденные уровни дефектов, как уже указывалось выше, расположены непосредственно у края собственного поглощения, можно ожидать появления ряда особенностей в интенсивностях и поляризации соответствующих линий и, в частности, значительных отклонений от модели ориентированного газа.

Если возбужденный чисто электронный уровень примесной молекулы или неправильно расположенной в решетке молекулы основного вещества (т. е. уровень «аномальной» молекулы) оказывается вблизи края экситонной зоны молекулярного кристалла, то квантовое состояние такого локального центра имеет сложную природу⁵⁴. При этом возбуждение не сосредоточено целиком на аномальной молекуле, а охватывает целый ряд близлежащих молекул основной решетки, причем размер области, в которой сосредоточено возбуждение, возрастает по мере приближения возбужденного уровня локального центра к краю экситонной зоны. Такой комбинированный характер возбуждения приводит к ряду особенностей в интенсивности и поляризации полос поглощения (а следовательно, и поляризации полос люминесценции), которые оказываются сильно зависящими от структуры экситонной зоны вблизи ее края и расстояния возбужденного электронного уровня локального центра от нее. Если краю зоны, у которого расположен локальный уровень, соответствует $k=0$, интенсивность соответствующей полосы поглощения будет аномально высока. В противном случае она может оказаться значительно ослабленной. В связи с этим поляризация полос локального центра может сильно отличаться от поляризации, найденной по модели ориентированного газа, и в определенных условиях может оказаться полной.

При ориентации аномальной молекулы под углом к кристаллографическим осям к возникновению сильно поляризованных полос поглощения, вообще говоря, могут привести также еще два механизма: образование комплексов определенной структуры и распространение воли возбуждения по подрешетке аномальных молекул. Оба эти механизма должны приводить к возникновению из каждого невырожденного уровня аномальной молекулы мультиплета, состоящего из нескольких полос, причем в каждой компоненте спектра должна присутствовать по крайней мере одна полоса. Кроме того, вид спектра должен существенно зависеть от концентрации аномальных молекул. Напротив, описанный выше механизм является, по-видимому, единственным, который может описать возникновение одиночной полосы, практически полностью поляризованной по одному из направлений в кристалле, в том случае, когда аномальная молекула ориентирована под углом к этому направлению. Кроме того, вид спектра, обусловленный этим эффектом, при не слишком высокой концентрации аномальных молекул остается неизменным. Эти различия должны дать возможность экспериментально разделить действие различных механизмов.

В связи с этим уместно отметить, что оптические свойства молекулярных кристаллов в некотором приближении могут быть описаны на основе модели ориентированного газа. Преимущества этой модели состоят в ее крайней простоте и наглядности. Однако прогресс в понимании спектральных особенностей, свойственных кристаллу, каждый раз оказывается возможным лишь на основе отхода от модели ориентированного газа в рамках теории, последовательно учитывающей взаимодействие между молекулами. Это справедливо как в отношении характерного расщепления и резкой поляризации экситонных полос в спектрах молекулярных кристаллов, так и в отношении аномальной поляризации вблизи экситонных зон полос поглощения и люминесценции локальных центров.

Как указывалось выше, изменчивые слабые полосы, обнаруженные на длинноволновом краю собственного поглощения ряда кристаллов и связанные с электронными переходами вблизи дефектов решетки, обычно обладают аномальной поляризацией. Такие полосы поглощения были найдены в спектрах кристаллов антрацена⁶⁵, стилбена⁶⁶, фенантрена⁶⁷

и др. Аномальная поляризация полос люминесценции была исследована в спектрах кристаллов антрацена⁷⁵. Эти эксперименты могут служить основанием для изучения отклонения законов «примесного» поглощения и люминесценции от модели ориентированного газа и установления тех особенностей спектров, которые предсказываются теорией³⁴.

5. О КВАЗИРАВНОВЕСНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

Остановимся в заключение на вопросах, связанных с установлением квазиравновесного распределения в возбужденном состоянии. Как уже отмечалось ранее, оно не может установиться полностью. Степень отклонения от квазиравновесного распределения и ее значение в различных случаях определяется длительностью и спецификой исследуемого явления, а также скоростью релаксационных процессов. Например, во внешнем фотоэффекте принимают участие лишь существенно неравновесные электроны, обладающие энергией порядка нескольких электрон-вольт, и в соответствии с этим время релаксации внешнего фототока очень мало. С другой стороны, можно ожидать, что явления люминесценции и внутреннего фотоэффекта, в которых быстрые носители тока не играют такой исключительной роли и для которых время релаксационных процессов соответственно больше, могут быть обычно удовлетворительно описаны на основе предположения об установлении квазиравновесного распределения в возбужденном состоянии между уровнями основного вещества.

Процессы установления квазиравновесного распределения можно расчленить на процессы установления равновесия между квазичастицами одного вида (электронами, дырками или экситонами, принадлежащими одной зоне) и процессы установления равновесия между квазичастицами разных видов (например, экситонами различных видов или экситонами, с одной стороны, и электронно-дырочными парами, с другой). При этом естественно, что легче всего будет устанавливаться равновесие между квазичастицами одного вида*).

Что касается установления равновесия между различными квазичастицами, то, по-видимому, равновесие между экситонами разных видов устанавливается легче, чем между экситонами и электронно-дырочными парами. Это связано, в частности, с тем, что ассоциация электронов и дырок, приводящая к образованию экситонов, имеет бимолекулярный характер, и скорость релаксации в значительной мере понижена пространственной разделенностью зонных носителей и сдвигом квазиравновесного распределения в сторону понижированных состояний. Скорость релаксации в значительной мере определяется также последовательностью расположения энергетических уровней, расстоянием между ними, силой связи с фононами и т. п.

Скорость установления квазиравновесного распределения между локальными центрами и возбужденными состояниями основного вещества так же, как и между различными пространственно разделенными центрами, будет, как правило, наименьшей.

Возможность нарушения квазиравновесного распределения в возбужденном состоянии может быть проиллюстрирована на примере оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов CdS. Отсутствие однозначного соответствия между коэффициентом поглощения и величиной фототока вблизи края сильного поглощения этих кристаллов^{43,70,71} свидетельствует

*) Этот факт подтверждается экспериментальным материалом по диффузии неравновесных носителей, гальваномагнитным явлениям на них и т. п.

о том, что спектральная зависимость фототока не может быть объяснена одной только спектральной зависимостью коэффициента поглощения и должна существовать явная зависимость фототока от длины волны возбуждающего света. Это в свою очередь указывает на то, что поглощение света кристаллами CdS в этой области спектра является смешанным*) и имеются отступления от квазиравновесного распределения. Этот вывод подтверждается также различием в спектрах возбуждения «зеленой» и «оранжевой» люминесценции кристаллов CdS⁷².

Характер нарушения квазиравновесного распределения в данном случае пока еще не выяснен, так как не установлена природа поглощения в этой области спектра. Если предположить, что поглощение является собственным, то наблюдаемые эффекты обязаны отступлению от квазиравновесного распределения между экситонами и электронно-дырочными парами. Высказывается, однако, предположение о том, что поглощение в этой области спектра, по крайней мере частично, является примесным^{73,74}. В этом последнем случае экспериментальные данные могут быть интерпретированы, исходя из отступления от квазиравновесного распределения между локальными центрами, с одной стороны, и электронно-дырочными парами, с другой.

Результаты работы Макферлана и др.²⁹, в которой была установлена зависимость квантового выхода внутреннего фотоэффекта в кристалле германия от длины волны возбуждающего света в области смешанного собственного поглощения, по-видимому, свидетельствуют об отклонении от квазиравновесного распределения между экситонами и электронно-дырочными парами при температуре жидкого водорода.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как мы видим, анализ экспериментальных данных, а также специальные исследования, предпринятые для выяснения основных особенностей люминесценции кристаллов, показывают, что до настоящего времени (во всяком случае при низких температурах) не была наблюдалась люминесценция, которую по ее проявлениям и закономерностям можно было бы назвать экситонной.

Более того, предсказываемая теорией (см. раздел 2) затрудненность или даже практически полное отсутствие экситонной люминесценции, имеющие место, когда дну экситонной зоны соответствует $k \neq 0$, а экситон-фононная связь не слишком сильна, находят себе подтверждение в ряде экспериментов.

С другой стороны, эти же экспериментальные данные по люминесценции кристаллов хорошо укладываются в представления о примесном (в самом широком смысле этого слова) характере люминесценции (см. разделы 3 и 4). Таким образом, поставленный в разделе 2 вопрос о том, связана ли «близкая» люминесценция с непрямыми переходами из экситонной зоны или с оптическими переходами в локальных центрах, решается в пользу второго предположения.

Из этого вытекает, что экситоны, возникающие в кристалле при поглощении света, аннигилируют безызлучательно либо в основной решетке, либо на примесях и дефектах, причем в последнем случае может возбуждаться люминесценция примеси. В связи с этим длина диффузионного смещения экситонов, вообще говоря, является структурно чувствительной

*) Т. е. при поглощении света с данной длиной волны возникают возбужденные состояния различных видов.

величиной. Она не может рассматриваться как константа данного вещества и должна зависеть от химической чистоты кристалла и совершенства его решетки*).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Фрепкель, ЖЭТФ 6, 647 (1936).
2. Byk, Borsk, Ber. Deut. Phys. Ges. 8, 621 (1910).
3. L. E. Lyons, J. Chem. Phys. 23, 220 (1955).
4. Е. Ф. Гросс, М. А. Якобсон, ЖТФ 26, 1369 (1956).
5. E. Grillot, J. Phys. Rad. 17, 624, 822 (1956).
6. В. Л. Левшин, УФН 64, 55 (1958).
7. В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых тел, Гостехиздат, 1951 г.
8. П. Прингсхейм, Флуоресценция и фосфоресценция, ИЛ, Москва, 1951 г.
9. J. B. Birks, Scintillation Counters, London, 1954 г. (есть русский перевод: ИЛ, Москва, 1955).
10. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, УФН 58, 37 (1956).
11. В. Л. Броуде, В. С. Медведев, А. Ф. Прихотько, ЖЭТФ 21, 665 (1951).
В. Л. Броуде, А. Ф. Прихотько, ЖЭТФ 22, 605 (1952).
В. Л. Броуде, В. С. Медведев, А. Ф. Прихотько, ЖОС 2, 317 (1957).
12. А. Ф. Прихотько, J. of Phys. 8, 257 (1944); А. Ф. Прихотько, ЖЭТФ 19, 383 (1949).
13. И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, Sow. Phys. 9, 34, 48 (1936).
14. А. Ю. Эйчис, Кандидатская диссертация, Киев, 1952 г.
15. В. Л. Броуде, ЖЭТФ 22, 600 (1952).
16. В. Л. Броуде, Изв. АН СССР, сер. физ. 17, 699 (1953).
17. G. Scheibe, Zeits. Electrochem. 47, 73 (1941); G. Scheibe, Naturwiss. 25, 795 (1937); G. Scheibe, A. Schontog, F. Katheder, Naturwiss. 27, 499 (1939).
18. А. С. Давыдов, Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Труды ИФАН УССР, вып. 1 (1951).
19. D. Fox, S. Yatsiv, Phys. Rev. 108, 938 (1957).
20. С. И. Пекар, ЖЭТФ 35, 522 (1958).
21. А. С. Давыдов, Э. И. Рашба, УФЖ 2, 226 (1957).
22. R. J. Elliot, Phys. Rev. 108, 1384 (1957).
23. Э. И. Рашба, Кандидатская диссертация, Киев, 1956 г.
24. Э. И. Рашба, ЖОС 2, 75, 88 (1957).
25. Э. И. Рашба, ЖОС 3, 568 (1957).
26. H. Winston, J. Ch. Phys. 19, 156 (1951).
27. G. Dresselhaus, J. Ch. Phys. Solid. 1, 14 (1956).
28. G. Dresselhaus, A. F. Kipp, C. Kittel, Phys. Rev. 98, 368 (1955).
29. G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington, V. Roberts, Phys. Rev. 108, 1377 (1957); Proc. Phys. Soc. 71, 863 (1958).
30. G. H. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937).
31. N. F. Mott, Trans. Farad. Soc. 34, 500 (1938).
32. И. М. Дыкман, С. И. Пекар, ДАН 83, 825 (1952); Труды ИФАН УССР, вып. 3, 92 (1952).
33. В. Е. Лашкарев, Ю. М. Карханин, ДАН 101, 829 (1955).
34. А. И. Ансельм, Ю. А. Фирсов, ЖЭТФ 28, 151 (1955).
35. И. Я. Кучеров, А. Н. Файдыш, ДАН УССР № 1, 57 (1956); В. М. Агранович, А. Н. Файдыш, ЖОС 1, 855 (1956); ЖОС 2, 983 (1957).
36. Э. С. Грибников, Э. И. Рашба, ЖТФ 28, 1948 (1958).
37. Y. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. 12, 421 (1954).
38. В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ 32, 1470 (1957).
39. А. Г. Самойлович, В. М. Кондратенко, ЖЭТФ 31, 596 (1956).
40. В. М. Агранович, ЖОС 4, 586 (1958).

*) Вопрос о том, в какой мере в различных кристаллах длина диффузионного смещения определяется аннигиляцией в основной решетке или вблизи ее нарушений, в настоящее время не решен. Однако очевидно, что в кристаллах с высоким выходом люминесценции (например, антрацен) определяющую роль играет передача энергии возбуждения центрам, ответственным за люминесценцию. Естественно, что в кристаллах со значительным числом структурных дефектов, на которых не может происходить люминесценция, длина диффузионного смещения акситона уменьшается. Этот эффект непосредственно наблюдался⁶⁹ по резкому снижению интенсивности люминесценции при механическом деформировании кристалла.

41. E. J. Bowen, F. Mikiewicz, F. Smith, Proc. Phys. Soc. **62A**, 26 (1949); В. П. Жузе, С. М. Рывкин, ДАН **77**, 211 (1953).
42. В. Е. Лашкарев, Ю. М. Карханин, ДАН **97**, 1007 (1954).
43. В. Л. Броуде, В. В. Еременко, М. К. Шейнман, ЖТФ **28**, 2142 (1958). Материалы I всесоюз. совещ. по оптич. и фотоэл. свойствам полупроводников, Киев, 1957 г.
44. В. Н. Вишневский, М. Д. Борисов, УФЖ **1**, 294, 371 (1956).
45. В. М. Агранович, А. Н. Файдыш, И. Я. Кучеров, УФЖ **2**, 61 (1957).
46. O. Simpson, Proc. Roy. Soc. **238**, 402 (1957).
47. М. С. Бродин, О. С. Пахомова, А. Ф. Прихотько, ЖОС **5**, 123 (1958).
48. А. Ф. Прихотько, М. Т. Шпак, ЖОС **4**, 17 (1958).
49. А. Ф. Прихотько, М. Т. Шпак, ЖОС **4**, 30 (1958).
50. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Москва, 1955 г.
51. Э. В. Шпольский, Л. А. Климова, ДАН **111**, 1227 (1956); Э. В. Шпольский, Материалы X Совещ. по спектр., Физ. сборник Львовского гос. ун-та, вып. 3 (8) (1957); Э. В. Шпольский, Э. А. Гирджияускайте, ЖОС **4**, 620 (1958).
52. E. J. Bowen, B. Brocklehurst, J. Ch. Soc. (L) **4320** (1955).
53. А. Ф. Прихотько, А. В. Соловьев, ЖОС (в печати).
54. Э. И. Рашба, ЖОС **2**, 568 (1957).
55. А. Ф. Прихотько, М. Т. Шпак, ЖОС (в печати).
56. В. А. Архангельская, П. П. Феофилов, ЖОС **2**, 107 (1957); ДАН **108**, 803 (1956).
57. И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько, К. Шабалдас, ЖЭТФ **6**, 1062 (1936).
58. H. Sponer, G. Nordheim и др., J. Ch. Phys. **7**, 207 (1939).
59. A. Reiman, Ann. der Phys. **80**, 43 (1926).
60. В. Л. Броуде, В. В. Еременко, Э. И. Рашба, ДАН **114**, 520 (1957). Материалы I-го Всесоюз. совещ. по оп. и ф/э свойств п/п, Киев, 1957.
61. F. Seitz, Rev. Mod. Phys. **26**, 7 (1954).
62. В. В. Еременко, ЖОС **4**, 348 (1958).
63. J. W. Sidman, Phys. Rev. **102**, 96 (1956).
64. J. Ferguson, W. Schneider, J. Ch. Phys. **25**, 780 (1956).
65. А. Ф. Прихотько, И. Я. Фуголь, ЖОС **4**, 335 (1958).
66. А. Ф. Прихотько, И. Я. Фуголь, ЖОС (в печати).
67. D. S. McClure, J. Chem. Phys. **25**, 481 (1956).
68. К. В. Шалимова, ДАН **80**, 587 (1951).
69. В. Л. Броуде, В. В. Еременко, В. С. Медведев, О. С. Пахомова, А. Ф. Прихотько, УФЖ **3**, 232 (1958).
70. Э. И. Рашба, Выступление на I Всесоюз. совещ. по оп. и ф/э св. п/п, Киев, 1957.
71. В. Л. Броуде, В. В. Еременко, П. Н. Чиковани, ДАН **119**, 911 (1958).
72. В. Л. Броуде, В. В. Еременко, В. С. Медведев, ЖТФ **28**, 2563 (1958).
73. К. В. Шалимова, Выступление на I Всесоюз. совещ. по оп. и ф/э св. п/п, Киев, 1957 г.
74. В. В. Еременко, Кандидатская диссертация, Киев, 1957.
75. И. Я. Фуголь, С. З. Шулъга, ЖОС (в печати).