# экситон и его движение в кристаллической решетке

## Е. Ф. Гросс

В 1931 г.<sup>1</sup> Яков Ильич Френкель впервые высказал гипотезу о возможности возбуждения в кристаллической решетке, которое не связано с появлением электрической проводимости в кристалле. Это возбужденное состояние может возникнуть под влиянием поглощения светового кванта решеткой. «Электрически неактигное» поглощение света, в отличие от «электрически активного», не приводит, как полагал Френкель, к фотоэлектрическим явлениям. Такое оптическое возбуждение в кристалле, по мысли Якова Ильича<sup>2</sup>, «может передаваться от первоначально возбужденного атома к одному из его соседей и будет, таким образом, перемещаться по кристаллу». Это возбужденное состояние, способное мигрировать по кристаллу, можно рассматривать как своего рода квазичастицу, которую Френкель назвал «экситоном»\*).

Эти идеи об экситоне вскоре нашли дальнейшее развитие в теоретических работах Пайерлса<sup>5</sup>, Слэтера и Шокли<sup>6</sup>, Ваннье<sup>7</sup>, Мотта<sup>8</sup>, Зейтца<sup>9</sup>, Франка и Теллера 10 и др. В дальнейшем как теоретики \*\*), так и экспериментаторы обращались к гипотезе об экситоне в связи с попыткой объяснить те или иные явления. Так, например, известные широкие (порядка десятых долей эс) полосы в спектрах поглощения щелочно-галоидных кристаллов \*\*\*) сопоставлялись иногда с возбуждением светом экситонов в этих кристаллах (см. обзор Уета <sup>14</sup>). Однако большая ширина этих полос вызывала сомнение в их экситонном происхождении. Понятие, близкое к экситону, привлекалось также в связи с миграцией энергии в процессах люминесценции Фано<sup>15</sup>, Терениным<sup>16</sup>. По существу, концепция, сходная с экситоном (явления «индуктивного» резонанса, приводящие к миграции энергии), использовалась Вавиловым <sup>17</sup> для объяснения некоторых явлений люминесценции в жидкостях. Роль экситона как носителя энергии принималась во внимание при объяснении явлений внешнего и внутреннего фотоэффектов.

В очень интересных и важных исследованиях Апкера и его сотрудников <sup>18</sup> было показано, что многие особенности в явлении фотоэмиссии

<sup>\*)</sup> В подстрочном примечании в статье <sup>2</sup> по поводу введенного им термина «экситон» Френкель пишет: «термин "квант" привел бы к смешению с понятием светового кванта или фотона, за счет которого создается экситон». Любопытно отметить, что в новых теориях, посвященных экситонам <sup>3,4</sup>, есть стремление рассматривать их теперь как некий синтез фотонов и экситонов (например, «светоэкситоны» С. И. Пекара<sup>3</sup>).

<sup>&</sup>lt;sup>\*\*</sup>) Обзор теоретических работ по экситону не входит в задачу этой статьи. Вопросам теории экситона посвящен обзор Хакена<sup>11</sup>.

<sup>\*\*\*)</sup> Содержание этой статьи ограничивается лишь кристаллами ионных соединений. Область молекулярных кристаллов и экситонных состояний в них здесь не рассматривается. Целая серия выдающихся и очень интересных экспериментальных работ в этой области принадлежит И. В. Обреимову и его школе <sup>12</sup>. В теории экситонов в молекулярных кристаллах такое же выдающееся значение имеют работы А. С. Давыдова <sup>13</sup>.

у щелочно-галоидных кристаллов становятся понятными, если допустить участие экситона в этих явлениях. В результате целой серии работ по изучению фотопроводимости в кристаллах Сu.O Жузе и Рывкин <sup>19</sup> пришли к заключению о существовании экситонного механизма фотопроводимости и существенной роли экситонов в этом явлении.

Однако вопрос о том, существует ли такая квазичастица в кристаллах в действительности, оставался открытым. Подтверждение действительного существования такой частицы в кристаллах было получено в дальнейшем с другой стороны — со стороны оптических явлений, когда была обнаружена в спектрах ряда веществ около края основного поглощения сложная структура, состоящая из узких, резких линий поглощения, в согласии с предсказаниями Я. И. Френкеля.

Исходя из результатов работ Жузе и Рывкина по фотопроводимости <sup>19</sup> автором этих строк в 1950 г. в Физико-техническом институте АН СССР были поставлены исследования оптического поглощения при низких температурах в кристаллах закиси меди (Сu<sub>2</sub>O). Эти исследования привели в 1951 г. к обнаружению водородоподобной серии узких линий на краю поглощения этого кристалла<sup>20, 21</sup> (рис. 1а и 16). Эта серия линий, закономерно сходящихся к пределу, как у атомных спектров, указывала на образование в кристалле частицы с уровнями энергии, определяемыми взаимодействием по закону Кулона. Это было веским свидетельством в пользу того, что эта частица является экситоном, а серия линий — оптическим спектром возбуждения экситона в Cu<sub>2</sub>O.

На основе представлений об экситоне была дана интерпретация констант водородоподобных серий в Cu<sub>2</sub>O<sup>21</sup> и показана их связь с приведенной эффективной массой экситона (эффективными массами электрона и дырки) и, далее, с константой Ридберга и показателем преломления кристалла, с одной стороны, и энергией фотодиссоциации экситона - с другой. Дальнейшие опыты<sup>22</sup> и электро-оптические<sup>23</sup>\*) и магнито-оптические<sup>24</sup> исследования спектра Си,О находятся в согласии с экситонной интерпретацией.

Существование водородоподобных серий на краю поглощения в Си<sub>2</sub>О было также независимо обнаружено в Японии в опытах Хайяши<sup>25</sup> \*\*). Через два года, в 1954 г., наши опыты с Си.О были повторены и подтверждены во Франции Никитиным<sup>29</sup>.

## **Ι. ЭΦΦΕΚΤ ЗΕΕΜΑΗΑ Β СΠΕΚΤΡΕ ЭКСИТОНА Cu<sub>2</sub>O**

Тот факт, что оптический спектр экситона хорошо представляется водородоподобной серией линий поглощения, говорит о том, что в кристалле закиси меди экситон, по крайней мере для высоких возбужденных его состояний, может быть приближенно представлен моделью Мотта, т. е. можно рассматривать экситон как систему электрона и дырки, взаимодействующих по закону Кулона в среде с диэлектрической проницаемостью є<sub>0</sub> и движущихся вокруг общего центра тяжести. Следствием этого является увеличение радиуса орбиты экситона в  $\varepsilon_0 = n_0^2$  раз по сравнению

<sup>\*)</sup> См. обзор в УФН, 63, 576 (1957). \*\*) Однако в этой работе <sup>25</sup> Хайяши не связывает водородоподобные серии в Cu<sub>2</sub>O с экситоном и не дает интерпретации их коэффициентам. После опубликования нашего исследования о спектре экситона<sup>21</sup> Хайяши и Катсуки в последующем сообщении<sup>26</sup> присоединяются к данной нами интерпретации водородоподобного сцектра Cu<sub>2</sub>O ляшь для веленой серии. Желтую серию Cu<sub>2</sub>O они относят к полярону и Хайяши настаивает на этом в публикации 1959 г.<sup>27</sup>. С поляронной интерпретацией желтой серии японскими авторами никак нельзя согласиться, так как их объяснение противоречит экспериментальным фактам <sup>28</sup>.



Рис. 1а. Экситонные спектры у края основного поглощения различных кристаллов при T=4,2°К (длины волн в Å).

a) Cu<sub>2</sub>O<sup>1</sup>; б) CdS<sup>2</sup>, поляризованный свет <u>E |</u> с; в) CdS<sup>2</sup>, поляризованный свет <u>E</u> || с; в) CdSe<sup>3</sup>; д) AgJ<sup>4</sup>, гексагональная модификация; е) AgJ<sup>4</sup>, кубическая модификация.



Рас. 16. Экситонные спектры у края основного поглощения разлячных кристаллов при  $T=4,2^{\circ}$  К (длины волн в Å). ж) HgJ<sub>2</sub> 5; s) CuJ 6; u) CuBr 6; к) CuCl 6; л) ZnS 7. поляризованный свет  $E \perp c$ ; м) ZnS 7, поляризованный свет  $E \parallel c$ ; н) PbJ<sub>2</sub> 8.



Рис. 2. Эффект Зеемана линий желтой серии экситона в Си2О в поляризованном свете при  $T{=}4.2^\circ$  К, л- и о-компоненты.



Рис. 3. Диамагнитный эффект Зеемана на линиях желтой серии экситона в Cu<sub>2</sub>O при  $T=4,2^{\circ}$  К в неполяризованном свете.

Диамагнитный сдвиг расщепленных членов серим в поле H относительно их положения при H=0.



Рис. 4. Эффект магнито-оптических осцилляций в кристалле Cu<sub>2</sub>O при T=4,2° К. Максимумы поглощения на непрерывном фоне за границей желтой серии экситона, вызванные уровнями Ландау.



с орбитой изолированного атома водорода, так что

$$r_{\rm PKC} = \varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{\mu e^2} n^2. \tag{1}$$

Здесь и - эффективная приведенная масса экситона, п - квантовое число.

Из формулы (1) следует, что диаметры орбит экситона для больших квантовых чисел огромны и достигают величины в несколько сотен А. Определяя и из серии экситона ( $\mu \simeq 0.25 m$ ), получаем из формулы (1) для наименьших и наибольших значений n, наблюдаемых на опыте, величины диаметров экситонов:

$$\begin{array}{ll} n=2 & d_{\text{ркс}} \simeq 100 \text{ Å}, \\ n=10 & d_{\text{ркс}} \simeq 2500 \text{ Å}. \end{array}$$

Таким образом, экситон в Cu<sub>2</sub>O — это громадное образование в кристалле. охватывающее многие сотни и тысячи элементарных ячеек, которое в виде водородоподобного квазиатома перемещается, как целое, по кристаллу.

Вследствие больших размеров экситона удалось наблюдать эффект Штарка на линиях спектра экситона при небольших полях (всего сотни вольт), приложенных к кристаллу, а также явление вырывания электрона (ионизацию экситона) электрическими полями, напряженностью всего в киловольты — явление, которое в атомах водорода наблюдается при полях порядка 1000 кв/см 30.

При исследовании влияния магнитного поля на спектр экситона мы обнаружили в твердом теле диамагнитный эффект Зеемана, квадратично зависящий от поля, который может наблюдаться благодаря большим орбитам экситона 24.

Применение очень низких температур 1,3° К и сцектрального аппарата большой лисперсии позволило наблюлать зеемановское расшепление не только узкой первой линии серии n=1, но и других более высоких членов серии. Первый член желтой серии экситона n=1, как показали недавние опыты Каплянского и автора<sup>31</sup>, поляризован, и его поляризация характерна для квадрупольного перехода в кубическом кристалле (см. ниже). Исследования эффекта Зеемана этой линии поглощения были проведены Жиличем, Захарченей, Варфоломеевым и автором<sup>32</sup> на монокристаллических пластинках\*) Си<sub>2</sub>О в поляризованном свете при различных ориентациях осей c2, c3, c4 кристалла относительно магнитного поля H. Ĥаблюденные случаи магнитного расщепления (дублеты и триплеты) оказались в полном согласии с выводами теории для зеемановского расщепления квадрупольной линии.

Нам удалось установить действие магнитного поля на члены желтой серии n=3, 4, 5 и 6<sup>24</sup>. В магнитном поле линии n=3, 4, 5 расщеплялись на дублеты. Поляризационные исследования показали, что эти дублеты наблюдаются как в л-, так и в с-компонентах, причем составляющие дублетов в обеих компонентах совпадают, т. е. картины расщепления в ли о-компонентах, по-видимому, почти идентичны (рис. 2). Не исключена, однако, возможность, что расщепления в л- и о-компонентах не совсем одинаковы. Расстояние  $\Delta\lambda$  между компонентами дублетов в пределах ошибок измерения остается постоянным для всех трех членов серии и равно 0,84 Å при магнитном поле  $H=28\,000\,\mathfrak{s}$ . В достаточно сильных полях для члена серии n=6 наблюдается более сложная картина расщепления.

435

<sup>\*)</sup> Первые опыты по эффекту Зеемана линии n=1 были проведены <sup>24</sup> на поликристаллических образцах Cu<sub>2</sub>O и поэтому давали некоторый усредненный результат для расщепления линии в магнитном поле (триплет).

Дублетное расщепление здесь усложняется появлением двух более слабых компонент — одной с коротковолновой и другой с длинноволновой стороны дублета. Картина расщепления линии n=6 также, по-видимому, почти одинакова в  $\pi$ - и о-компонентах. Расстояние между составляющими дублета такое же, как и для остальных членов серии, и равно 0,84 Å при H=28000 э. Длинноволновая компонента отстоит от ближайшей составляющей дублета на 0,8 A, коротковолновая — на 0,7 Å.

Кроме расщепления Зеемана, мы обнаружили еще одно интересное явление <sup>24</sup>. Члены серии, расщепляясь в магнитном поле, смещаются в сторону коротких длин волн относительно своего первоначального положения при отсутствии магнитного поля. Это смещение тем больше, чем больше квантовое число *n* соответствующего члена серии, что хорошо заметно на спектрограмме (рис. 3). Величина смещения, например для линии серии n=5, получается порядка 0,6 А при  $H=28\,000$  э.

Измерения величины смещения «центров тяжести» зеемановских компоненг (дублетов) в полях различной величины показали, что смещение возрастает как  $H^2$ , т. е. пропорционально квадрату поля (рис. 5). Это указывает на то, что, кроме обычного зеемановского расщепления, в спектре



Рис. 5. Диамагнитное смещение «центров тяжести» зеемановских компонент членов желтой серии экситона в зависимости от квадрата магнитного поля *H*.

Рис. 6. Диамагнитное смещение «центров тяжести» зеемановских компонент членов желтой серии экситона как функции четвертой степени квантового числа *n* 

экситона наблюдается так называемый квадратичный эффект Зеемана, который, как известно, связан с диамагнетизмом. Как следует из теории квадратичного диамагнитного эффекта<sup>33</sup>, величина диамагнитного смещения пропорциональна квадрату радиуса *r* орбиты электрона, а следовательно, четвертой степени квантового числа *n*<sup>4</sup>. Действительно, изменение магнитной энергии вследствие диамагнетизма атома равно

$$\Delta W = \frac{e^2}{8mc^2} r^2 H^2. \tag{2}$$

Если наблюдаемое нами явление действительно вызвано диамагнетизмом экситона, то должна наблюдаться зависимость величины смещения от n<sup>4</sup>. Как показывает рис. 6, величина смещения зеемановских компонент в спектре экситона действительно пропорциональна n<sup>4</sup> при данном поле. Из сказанного следует, что диамагнитное смещение в эффекте Зеемана экситона очень велико, так как наблюдается уже у членов серии с квантовым числом n=3, в то время как в атомных спектрах это смещение, как показали опыты Дженкинса—Сегре и Хартинга—Клинкенберга<sup>34</sup>, наблюдается лишь на очень высоких членах серий. Заметное смещение для линий спектра натрия наблюдалось приблизительно при n=20. Это показывает, что диамагнетизм экситона вследствие его больших орбит очень велик.

Диамагнитное смещение в спектре экситона дает возможность определить радиус экситона. Из напих опытов следует, что диамагнитное смещение центра тяжести зеемановских компонент члена желтой серии экситона с квантовым числом n=5 равно  $1.8 \, cm^{-1}$  при  $H=28\,000$  э. Подставляя эти численные данные в формулу (2), мы получили, что величина радиуса экситона для члена серии n=5 равна  $r_{\rm экс}=200$  А. Величина радиуса для того же возбужденного состояния экситона, вычисленная из формулы (1), следующей из модели Мотта, оказалась равной  $r_{\rm экс}=280$  Å, что хорошо согласуется с вычисленным из диамагнитного смещения  $r_{\rm экс}$ , если учесть приближенный характер вычисления.

Исследования эффекта Зеемана в спектрах экситонов в очень сильных импульсных магнитных полях в несколько сот тысяч эрстед, развиваемые в нашей лаборатории Б. П. Захарченей, несомненно смогут дать важные сведения об экситонах и зонах в кристаллах.

### II. ЭФФЕКТ МАГНИТО-ОПТИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ В Cu<sub>2</sub>O

Изучение действия магнитного поля на спектр экситона в Cu<sub>2</sub>O привели Захарченю и автора к наблюдению очень интересного явления <sup>35</sup>. Мы обнаружили, что около границы желтой серии экситона, где диамагнитный сдвиг сравним с расстоянием между соседними членами серии, наблюдается спектр, состоящий из почти эквидистантных линий. Кроме того, за границей экситонной серии, где в отсутствие магнитного поля наблюдается непрерывный спектр, соответствующий ионизации (диссоциации) экситона, в магнитном поле на фоне сплошного спектра появляются почти эквидистантные диффузные максимумы поглощения (рис. 4). Эти максимумы видны и на фотографии эффекта Зеемана в спектре экситона, приведенной в статье <sup>24</sup> (рис. 2, *a*). При поле  $H=30\,000\,\mathfrak{s}$  расстояние между максимумами составляет около 7 см<sup>-1</sup>. На эти максимумы накладываются трудно различимые линии в виде некоторой тонкой структуры. Дальше в коротковолновую сторону от положения границы серии при H=0 интенсивность максимумов слабеет, и они сливаются со сплошным фоном. При H=30000 э мы могли наблюдать до десяти таких максимумов.

Описанная картина экситонного спектра в магнитном поле за границей серии не может быть интерпретирована как диамагнитный эффект Зеемана с сильным диамагнитным сдвигом высших членов серии. Приблизительная эквидистантность максимумов поглощения за границей серии не согласуется с законом  $H^2$  диамагнитного сдвига. Расстояние между максимумами пропорционально магнитному полю H. Этот факт приводит к заключению, что здесь имеет место особое явление. Возникновение диамагнитных уровней, обнаруживаемых в спектре экситона, сходно по характеру с явлением в твердом теле, когда диамагнитные уровни появляются в результате движения свободных носителей заряда в магнитном поле согласно теории Ландау<sup>36</sup>. Экспериментально уровни Ландау обнаруживаются в опытах по циклотронному резонансу. Общая картина непрерывного спектра с диффузными максимумами поглощения за границей экситонной серии хорошо объясняется схемой уровне Ландау. Эти соображения подтверждаются теоретическими исследованиями энергетического спектра экситона в магнитном поле, проведенными Павинским<sup>35</sup>. Анализ явления показывает, что энергетическое расстояние  $\Delta E$ между максимумами поглощения за границей серии равно  $\Delta E = h\Omega$ , где  $\Omega = \frac{eH}{\mu^* c}$ -циклотронная частота, соответствующая магнитному полю H,  $\mu^*$  — приведенная эффективная масса экситона. Частота  $\Omega$ , определяемая из спектра магнито-оптических осцилляций за границей серии экситонного спектра, равна сумме циклотронных частот  $\Omega_{\mathfrak{d}}$  и  $\Omega_{\mathfrak{d}}$  электрона и дырки, образующих экситон:

$$\Omega = (\Omega_{\scriptscriptstyle B} + \Omega_{\scriptscriptstyle \rm I\!I}), \quad {
m rge} \ \ \Omega_{\scriptscriptstyle B} = rac{eH}{\mu_{\scriptscriptstyle B}^* c} \ , \quad \Omega_{\scriptscriptstyle \rm I\!I} = rac{eH}{\mu_{\scriptscriptstyle \rm I\!I}^* c} \ ;$$

 $\Omega$  может быть названа циклотронной частотой экситона.

Обнаруженное нами явление в спектре экситона Cu<sub>2</sub>O в магнитном поле по своей природе подобно осцилляционному магнито-абсорбционному эффекту (oscillatory magneto-absorption effect), наблюденному независимо от нас Звердлингом и Лэксом<sup>38</sup> в германии и Бёрстайном и Пайкусом в InSb<sup>37</sup>.

#### III. СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЭКСИТОНОВ У ДРУГИХ КРИСТАЛЛОВ

В последующих исследованиях в нашей лаборатории и за рубежом была обнаружена сложная структура края поглощения у ряда кристаллов других химических соединений, кроме  $Cu_2O$ . На рис. 1 представлены спектры некоторых кристаллов в области края основного поглощения. Как видно из приведенных спектрограмм, они характеризуются узкими резкими линиями, иногда очень напоминающими линии атомных спектров, расположенными с длинноволновой стороны от края основного поглощения. Ширина этих линий у многих кристаллов имеет величину порядка тысячных долей  $\mathfrak{B}$ , а в некоторых случаях (например, CdS) доходит до  $10^{-4}$   $\mathfrak{B}$ . Линейчатая сложная структура на краю основного поглощения характерна для всех приведенных кристаллов. Явление это, с особенной отчетливостью наблюдаемое на примере  $Cu_2O$ , является общим свойством кристаллических решеток.

Характерные черты этого явления уже 30 лет назад ясно представлялись Я. И. Френкелю. Он отмечал тогда, что в спектре экситона должны наблюдаться узкие линии. Он понимал, что это обусловлено различием в правилах отбора для «электрически активного поглощения света» (т. е. для случая, когда электрон переводится светом из валентной зоны в зону проводимости) и для «электрически неактивного поглощения» (т. е. при возбуждении экситонных уровней кристалла)— различием, связанным с законами сохранения энергии и импульса. Он знал, конечно, что в случае «электрически активного поглощения света» в спектре должны наблюдаться широкие полосы поглощения. Наоборот, об экситонном поглощении света Френкель пишет<sup>2</sup>: «В случае электрически неактивного поглощения света диэлектрическим кристаллом мы сталкиваемся с условием, совершенно аналогичным условию, отвечающему оптическому возбуждению отдельного атома. Хотя взаимодействие между атомами приводит к расщеплению верхнего (возбужденного) состояния в широкую полосу состояний, отвечающих *п* возможным значениям импульса hp экситона (где п — общее число атомов), в данном случае это расширение не приводит к расширению линий поглощения в связи с уравнением

(где hq, по Френкелю, — импульс фотона. — E.  $\Gamma$ .), которое совместно с уравнением сохранения энергии допускает лишь поглощение света определенной частоты (несколько смещенной по отношению к частоте возбуждения отдельного атома). Истинное расширение линий поглощения, соответствующее электрически неактивному свету, должно быть таким образом обусловлено сопутствующим изменением характера движения атомов решетки, которые при выводе уравнения (3) предполагались покоящимися».

Как мы видели, опыт находится в хорошем согласии с этими соображениями и ширина экситонных линий поглощения бывает порядка  $10^{-3}$ — $10^{-4}$ эв, в то время как ширины полос поглощения, соответствующих зонам в кристалле («электрически активному поглощению», по терминологии Френкеля), достигают порядка нескольких эв и больше.

Расположение экситонных линий в спектре также соответствует соображениям Френкеля. Так как, по Френкелю, электрически неактивное поглощение света связано с затратой меньшей энергии, чем электрически активное, из его представлений следует, что спектр возбуждения экситона должен лежать с длинноволновой стороны края основного поглощения.

Как видно на всех спектрограммах рис. 1, это также подтверждается опытом.

Таким образом, есть все основания рассматривать линейчатые спектры кристаллов у края основного поглощения как спектры возбуждения экситонов в кристаллах.

Как мы видим, изложенные выше экспериментальные факты не противоречат концепции экситона; однако все же появляются естественные вопросы, в какой мере обосновано толкование экспериментальных фактов и отнесение узких линий спектра поглощения и им соответствующих уровней энергии к экситонам, т. е. квазичастицам, «бегающим» в кристалле? Не связаны ли они на самом деле с примесными центрами и дефектами, которые «неподвижны» в решетке и которые могут иметь уровни энергии, расположенные в запрещенной зоне кристаллов. Так как решетки реальных кристаллов всегда дефектны в той или иной степени, то всегда нужно считаться с этой возможностью. Эти соображения возникали у разных исследователей, и время от времени появляются предложения и мысли об опытах, которые могли бы решить этот вопрос. Мне хочется, например, упомянуть интересные соображения профессора Киттеля по этому поводу\*), а также соображения Никитина и Хакена <sup>39</sup> о возможности вызвать направленную миграцию экситонов в неоднородном магнитном поле. Аналогичным вопросам посвящены экспериментальные попытки обнаружить диффузию экситонов в явлениях фотопроводимости в кристаллах CdS, предпринятые Балканским <sup>40</sup>. Однако последние опыты встретили возражения и критику<sup>41</sup>.

Одно из самых основных свойств экситона, с необходимостью следующих из теоретических соображений и представлений Я. И. Френкеля, его движение в кристаллической решетке. Если бы опыт мог дать доказательство движения экситона, то тем самым было бы получено безусловное доказательство его существования в кристалле. Нужно заметить, что прямое непосредственное наблюдение перемещения экситона, скажем, от места его зарождения до места его аннигиляции вряд ли возможно, и здесь нужно согласиться с замечаниями проф. Зейтца по этому поводу <sup>42</sup>. Но можно обратиться к опытам, которые могли бы дать косвенное доказательство движения экситона.

\*) Частное сообщение.

#### IV. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ЭКСИТОНАМИ

Прежде всего рассмотрим опыты по изучению фотопроводимости в кристаллах. Хотя по первоначальным представлениям Я. И. Френкеля экситон не связан с электрически активным поглощением света и как электрически неактивное образование не должен был бы создавать фотопроводимость, мы увидим ниже, что сложная линейчатая структура на краю поглощения оказалась тесно связанной с фотоэлектрическими явлениями в кристаллах.

Прежде всего было замечено  $^{43}$ , что все кристаллы, обладающие сложной структурой края поглощения, являются сильными фотопроводниками, например, Cu<sub>2</sub>O, CdS, CdSe, ZnS, HgJ<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub>, AgJ и др. Все эти вещества при низких температурах обнаруживают у края поглощения узкие и сильные линии, которые следует связывать с образованием экситонов. Кроме того, обращает на себя внимание, что эти группы экситонных линий располагаются в том месте спектра, где обычно наблюдается максимум фотопроводимости.

Наряду с кристаллами, в которых наблюдается четкий экситонный спектр с сильными линиями, существуют кристаллы, не обнаруживающие структуры края поглощения, например,  $MoO_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $As_2S_3$ , PbO (желтая форма) и др. Было замечено, что в таких кристаллах фотопроводимость не наблюдается или имеет очень малую величину <sup>43</sup>.

Корреляция между экситонными линиями и фотоэффектом проявляется особенно отчетливо в случае красной и желтой модификаций кристаллов  $HgJ_2$ <sup>44</sup>. В красной модификации есть экситонные линии и есть сильный фотоэффект, в желтой модификации экситонные линии отсутствуют — фотоэффект крайне слаб. Этот факт особенно доказателен, так как корреляция между экситонными линиями и величиной фотоэффекта наблюдается здесь на одном и том же веществе.

Большое значение для выяснения роли экситонов в явлении фотопроводимости должно иметь детальное изучение спектральной фоточувствительности кристаллов, в спектрах поглощения которых наблюдаются линии, связываемые с возбуждением экситонов. Обнаружение пиков фоточувствительности, совпадающих с экситонными линиями поглощения, прямо говорило бы, что образование экситонов при поглощении света приводит к появлению носителей тока.

Первые опыты в этом направлении были предприняты автором совместно с А. А. Каплянским и Б. В. Новиковым в 1955 г. на кристаллах CdS и  $\operatorname{HgJ}_2^{45}$ . Оба эти вещества являются сильными фотопроводниками и имеют богатую структуру в поглощении. Особенно подробно изучен к настоящему времени спектр края поглощения CdS  $^{46-49}$ . Теоретические исследования Бирмана<sup>50</sup> и Хапфилда<sup>51</sup> позволили классифицировать интенсивные экситонные линии на три группы — A, B, C, каждая из которых соответствует переходу на экситонные уровни с одной из нижних зон.

Исследования по спектральному распределению фототока в монокристаллах CdS проводились при  $T=77^{\circ}$  K и 4° K в поляризованном свете <sup>52</sup>. Толщина образцов CdS (а также других исследованных нами соединений) выбиралась с таким расчетом, чтобы свет в области экситонных линий поглощался кристаллом полностью.

При низких температурах спектральные кривые фототока всех исследованных кристаллов обнаруживают четкие максимумы в области экситонных линий поглощения. По общему виду кривых фототока и характеру соответствия между линиями поглощения и экстремумами фототока оказалось возможным разделить большое многообразие полученных кривых на две группы. В одних образцах (условно отнесенных к «первой» группе) линиям поглощения соответствуют максимумы фототока, совпадающие с ними по положению. В других образцах («вторая» группа) спектральная кривая фототока резко отличается от кривой для кристаллов первой группы: линии поглощения здесь совпадают по положению с минимумами фототока.

Спектральные кривые фототока для кристаллов обеих групп существенно зависят от состояния поляризации света и ориентации кристалла относительно падающего пучка света.

На рис. 7 показаны в качестве примера характерные спектральные кривые фототока, полученные Новиковым и автором на двух образцах, относящихся к разным группам. Кривые сняты при освещении образца поляризованным светом.

В длинноволновой части кривой кристаллов первой группы (рис. 7, а, б, кривые 1) имеется ряд отчетливых максимумов. Первый из них,  $\lambda$  4870 Å, поляризован с электрическим вектором  $E \perp c$ . Этот максимум по положению и поляризации совпадает с наиболее длинно-волновой интенсивной линией поглощения в кристаллах CdS, при  $T = 77^{\circ} \text{ K}.$ наблюдаемой Остальным максимумам фототока (некоторые из них, по-видимому, частично поляризованы) — узкому 4840 Å и более широким, расположенным соответственно около  $\lambda4795$ , 4730 и 4660 Å, также соответствуют интенсивные линии поглоще-



Рис. 7. Кривые спектрального распределения фототока двух групп (1 и 2-й) кристаллов CdS в поляризованном свете.

ния, положение которых схематически показано на рис. 7. Оба длинноволновые максимумы фототока λ4870 и λ4840 Å весьма узки, их полуширина составляет 6—8 Å.

<sup>5</sup> В кристаллах второй группы (рис. 7, *a*, *б*, кривые 2) крутой подъем фототока для обеих поляризаций начинается при заметно больших длинах волн, чем у описанных выше кристаллов первой группы. Существенное различие у кристаллов обеих групп наблюдается также и в ходе коротковолновой части кривых. Кристаллы второй группы имеют более крутой коротковолновый спад кривой фототока, на котором можно наблюдать отчетливую структуру, состоящую из узких пиков и провалов. Существенным, однако, является тот факт, что у кристаллов этой группы линиям поглощения соответствуют не максимумы, а минимумы на кривой фототока. Узкие минимумы (с полушириной 6—8 Å) соответствуют линиям поглощения  $\lambda 4870$  и 4840 Å; более широкие расположены около  $\lambda 4795$  и 4730 А. В отдельных образцах виден и минимум около  $\lambda 4660$  А. Так же как и у кристаллов первой группы, относительная глубина и четкость минимумов фототока может быть различной в разных образцах, а иногда в разных частях одного и того же кристалла.

Поляризационные исследования показывают сильную зависимость длинноволновой части кривой фотопроводимости от поляризации падающего света. Провал на кривой фототока (рис. 7, а, кривая 2), связанный с линией  $\lambda$ 4870 A, присутствует только в компоненте  $E \perp c$  и отсутствует в другой, что связано с сильной поляризацией этой линии поглощения также с  $E \perp c$ . Отметим, что сильному максимуму фототока около  $\lambda 4890$  Å на кривой 2 (рис. 7, *a*) для компоненты  $E \perp c$ , как и наиболее длинноволновому и интенсивному максимуму для компоненты  $E \parallel c$  (рис. 7, б, кривая 2), не соответствует никакая сколько-нибудь интенсивная линия поглощения. Не имеют соответствия с линиями поглощения и другие максимумы на кривых фототока кристаллов второй группы (рис. 7, а, б, кривая 2). Эти максимумы, положение которых, кстати сказать, сильно меняется от образца к образцу, тесно связаны с глубиной минимумов на кривых фототока кристаллов второй группы. Эти максимумы обусловлены, видимо, внешними краями линий поглощения, центральные части которых совпадают с минимумами кривой фототока. Таким образом, ситуация здесь аналогична явлению самообращения спектральных линий, когда на контуре линии излучения появляются два боковых максимума, которые меняют свое положение в зависимости от условий опыта. В этом смысле выше указанные максимумы на кривой фототока кристаллов второй группы надо рассматривать как некоторые «ложные» максимумы, которые не должны соответствовать пикам поглощения, и поэтому им не следует приписывать особого физического значения.

Подобное самообращение максимума на спектральной кривой внешнего фотоэффекта с окрашенных щелочно-галоидных кристаллов наблюдалось при определенных условиях Апкером и Тафтом<sup>18</sup>.



Рис. 8. Кривые спектральной зависимости фототока в кристалле Cu<sub>2</sub>O.

Напряженность приложенного электрического поля  $E = 750 \ e/cm$ ,  $T = 77^{\circ}$  К Оригипальные кривые записи тонкой структуры спектральной зависимости фототока в Cu<sub>2</sub>O *a*-область первой ступеньки и линии n=1, E=1,5 rs/cm, *b*-область желтой серии эксигона,  $E = 750 \ e/cm$ , *e*-область зеленой серии экситона,  $E = 750 \ e/cm$ .

Естественно возникает вопрос, являются ли обнаруженные Новиковым и автором и описанные выше явления общими для кристаллов с экситонным спектром. Наиболее интересным объектом с этой точки зрения явилась закись меди, где экситонный спектр поглощения наблюдается особенно отчетливо. Действительно, опыты, проведенные Пастрняком и автором<sup>53</sup> и Апфель и Портисом<sup>54</sup> в США показали, что на кривой фототока Cu<sub>2</sub>O в желтой и зеленой частях спектра наблюдаются максимумы фототока. Они образуют две водородоподобные серии, в точности соответствующие желтой и зеленой сериям экситона в Cu<sub>2</sub>O (рис. 8). При этом ход кривой фотопроводимости отражает все особенности структуры края поглощения.

Подобное соответствие между тонкими структурами поглощения и фотопроводимости обнаружено теперь у большого числа кристаллов. Почти одновременно с CdS эти явления были обнаружены нами в кристаллах красной модификации HgJ<sub>2</sub> и далее Новиковым у кристаллов PbJ<sub>2</sub>, GaSe, AgJ.

Таким образом, наблюдения показывают, что линии поглощения тесно связаны со структурой спектральных кривых фототока и могут способствовать как увеличению фототока (в случае максимумов), так и его уменьшению (в случае минимумов). Представляло интерес выяснить, при каких условиях линии поглощения проявляются в спектральном распределении фототока как максимумы и при каких — как минимумы. Одним из опытов, предпринятых в этом направлении, была термическая обработка на воздухе кристаллов CdS с различным режимом охлаждения (отжиг и закалка).

Оказалось, что посредством закалки можно переводить кристаллы первой группы во вторую, а отжигом — кристаллы второй группы в первую. Процесс перевода кристаллов CdS из одной группы в другую вполне обратим. Удается переводить кристаллы первого типа закалкой во второй тип, а затем обратно вернуть его в первый тип.

Помимо закалки и отжига сильнейшее влияние на структуру кривых фототока кристаллов оказывает механическая обработка его поверхности (шлифовка и полировка). Уже при незначительной обработке поверхности максимумы фототока самообращаются и переходят в минимумы.

Как показывают опыты Лидера, Новикова и автора, охлаждение от 77° до 4° К вызывает у некоторых экземпляров кристаллов существенное изменение соотношения между кривыми фототока и линиями поглощения. Кристалл, который при 77° К принадлежал ко 2-й группе (минимумы фототока совпадают с максимумами поглощения), при 4° К переходит в первую группу (максимумы фототока совпадают с линиями поглощения).

Возникновение пиков фототока в кристаллах, где свет в области фундаментального поглощения абсорбируется кристаллом полностью, свидетельствует о существовании двух механизмов возникновения фототока. Один из них — это обычный, связанный с прямым образованием свободных электронов и дырок. Второй связан с поглощением света в линиях. Достоверная принадлежность линий поглощения к экситонному спектру говорит за то, что этот второй механизм создания свободных носителей имеет промежуточным этапом возникновение нейтральной частицы экситона.

Мыслятся два основных процесса создания свободных зарядов через экситонные состояния.

1. Диссоциация экситона тепловыми колебаниями решетки. Однако относительно большая энергия связи экситона делает этот процесс маловероятным. Кроме того, с этой точки зрения очень трудно объяснить наблюдаемое на опыте явление перехода пиков фототока в провалы при термической обработке кристаллов CdS. К тому же этот процесс должен был бы иметь показательную зависимость от температуры, чего, однако, на опыте не наблюдается ни в пиках, ни в фоне \*).

<sup>\*)</sup> Не исключена возможность, что в отдельных случаях этот механизм в изучаемых нами явлениях играет не определяющую роль.

2. Взаимодействие экситона с примесными центрами или дефектами, или с другими экситонами. Этот процесс предусматривает передачу энергии экситона электрону примесного центра или дефекта в результате «удара 2-го рода»<sup>55</sup>.

Мы считаем этот механизм возникновения фототока более вероятным для объяснения наблюдаемых нами явлений. Предлагаемый механизм включает в себя как обязательный фактор движение экситона. Поэтому существование пиков на кривой фототока следует рассматривать как свидетельство в пользу миграции экситона в кристаллической решетке.

Если принять этот механизм возникновения пиков фототока, он должен давать объяснение и возникновению минимумов на спектральной кривой фотопроводимости. Мы полагаем, что при этом существенную роль играют дефекты в кристаллической решетке. В самом деле, дефекты должны затруднять движение экситона и стимулировать его «преждевременную» нефотоактивную аннигиляцию, затрудняя его миграцию к тем центрам, взаимодействие с которыми приводит к возникновению фототока. Естественно думать, что число такого рода дефектов будет максимально у поверхности. Это, как нам кажется, может объяснить специфический вид кривых фотопроводимости с провалами.

Высокий коэффициент в максимуме поглощения экситонных линий приводит к возникновению экситонов преимущественно в тонком приповерхностном слое кристалла. При большой концентрации этих дефектов аннигиляция экситонов будет максимальна для спектральных областей с наибольшим коэффициентом поглощения (центр линии поглощения).

Экситоны, образованные внешними краями линий поглощения, будут создаваться в большей глубине кристалла, где концентрация дефектов меньше, чем у поверхности. Это должно приводить к самообращению экситонного пика фототока на кривой фотопроводимости, что и вызывает образование минимумов в кристаллах второй группы и появление ложных максимумов. С этой точки зрения понятно влияние закалки, механической обработки и отжига на вид кривых фототока.

Таким образом, изложенное выше показывает, что линейчатая экситонная структура края основного поглощения кристаллов тесно связана с пиками на спектральной кривой фотопроводимости. Следует здесь, однако, отметить, что это не противоречит представлениям Я. И. Френкеля об экситоне как бестоковом состоянии. Когда Френкель создавал концепцию экситона, он, нэсомненно, представлял только процессы, происходящие в нэсодержащей примеси решетке.

Первичным актом, сопровождающим электрически неактивное поглощение света в такой решетке, является возбуждение экситона. Движение экситона в кристалле, по Френкелю, не приводит к появлению электрического тока. В решетке с примесями первичный акт создания экситона светом также в основном является не фотоактивным, в согласии с идеями Я. И. Френкеля. Но, как уже отмечено и выяснено выше, вторичный акт — движение экситона в решетке и его взаимодействие с примесями создает фотопроводимость. Без движения экситона не было бы пиков на кривои фотопроводимости. Появление пиков фототока, совпадающих с линиями экситонного поглощения (линиями возбуждения экситонов), есть следствие движения экситона и может служить свидетельством в пользу его миграции в кристалле.

Интересно отметить, что подобно фотопроводимости явления люминесценции в кристаллах также связаны с экситонным поглощением света.

## **V. ЯВЛЕНИЯ** ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, СВЯЗАННЫЕ С ЭКСИТОНАМИ

Если линейчатый спектр около края основного поглощения есть спектр образования (рождения) экситонов в кристаллической решетке, то возникает мысль об обратном процессе — исчезновении (гибели) экситона в кристалле. Происходит ли этот процесс безызлучательным путем или же аннигиляция экситона может происходить с излучением света? Далее, автору представляется, что и рекомбинация свободных электрона и «дырки» происходит, вероятно, главным образом не непосредственно, а через промежуточное образование экситона. Если процесс аннигиляции экситона с излучением света действительно происходит, то в спектре люминесценции кристаллов, обладающих экситонными линиями поглощения, должны наблюдаться линии излучения, резонансные с экситонными линиями.

После обнаружения линейчатого спектра около края поглощения <sup>21</sup> в нашей лаборатории в ЛФТИ были поставлены опыты по люминеспенции кристаллов с целью обнаружить аннигиляцию экситона с излучением света. В опытах А. А. Каплянского 56, М. А. Якобсон 57 и автора были обнаружены у кристаллов HgJ, и CdS узкие линии в люминесценции, почти резонансные с экситонными линиями поглощения этих кристаллов. Позднейшие исследования 58-61 подтвердили наши результаты и обнаружили подобное явление в других кристаллах: CdSe, ZnS, CuJ, CuBr, CuCl. На рис. 9 показаны спектры линейчатой люминесценции у края поглощения ряда кристаллов. На рис. 10 сопоставлены спектрограммы линий экситонного поглощения со спектрограммами линий люминесценции для кристаллов: CdS (полученные Б. С. Разбириным), HgJ,, CdSe, CuCl и CuJ. Из рис. 10 видно, что линии излучения лишь немного смещены в длинноволновую часть спектра относительно экситонных линий поглощения. Небольшое смещение (порядка тысячных и десятитысячных долей эс) линий аннигиляции экситонов от резонансного совпадения с линиями возбуждения экситонов может быть вызвано хорошо известными эффектами поляризации кристаллической решетки, которые должны возникать и при возбуждении экситона, - эффектами, играющими роль в явлениях обычной (не краевой, линейчатой) люминесценции и вызывающими ее смещение в красную часть по отношению к спектру поглощения. Роль этих поляризационных эффектов в случае свободного быстро «бегущего» экситона, вероятно, невелика, так как экситон к тому же электрически нейтрален.

По мнению автора, не исключено, что красное смещение экситонных линий излучения по отношению к линиям поглощения связано с эффектами отдачи импульса и энергии фотонам при образовании и аннигиляции экситона. Энергия отдачи  $\Delta E_{\rm экс}$  в том случае, когда системой, поглощающей свет, является экситон в кристалле, определяется соотношением <sup>62</sup>

$$\Delta E_{\rm 2KC} = \frac{E_{\rm 3KC}^2 n^2}{2M_{\rm 3KC}^* c^2},$$

где  $E_{\rm exc}$  — энергия образования экситона, n — показатель преломления кристалла,  $M^*_{\rm exc}$  — эффективная масса экситона, c — скорость света в пустоте. Так как экситон есть легкая частица — его эффективная масса  $M^*_{\rm exc}$  может быть в 2000 и более раз меньше атома водорода  $M_{\rm H}$ , а n в кристаллах может быть значительным (например,  $n \cong 2,5$  для CdS), то эффект отдачи  $\Delta E$ , которым обычно пренебрегают в атомной и молекулярной оптике, может стать заметной величиной, порядка  $\Delta E_{\rm exc} \cong 10^{-4}$  эв и больше.

Кроме «резонансных» линий излучения — линий аннигиляции экситонов —в спектре люминесценции кристаллов наблюдаются иногда

<sup>4</sup> УФН, т. LXXVI, вып. 3



(например, в CdS) еще линии, которые образуют группы эквидистантных линий, расположенные с длинноволновой стороны от «резонансных»,

Рис. 9. Линейчатые спектры люминесценции у края основного поглощения кристаллов при T=4,2° К. а) CdS<sup>9</sup>; б) CdS<sup>e10</sup>; с) ZnSe<sup>11</sup>; с) CuBr<sup>6</sup>.

причем частоты этих линий  $v_m$  достаточно хорошо могут быть представлены соотношением

N.,

 $\mathbf{v}_m = \mathbf{v}_{akc} - m\omega, \qquad m = 0, 1, 2, \ldots,$ 

где ω — частота оптического фонона решетки кристалла. Эти группы линий представляют, может быть, процесс аннигиляции экситонов с излучением свста с одновременным обменом энергией с фононами решетки.



Рис. 10. Сопоставление линейчатых спектров люминесценции и поглощения у края основного поглощения кристаллов при T=4,2° К. а) CdS<sup>2,9</sup>; б) CdSe<sup>3,12</sup>; с) HgJ<sub>2</sub>5; с) CuCl<sup>6</sup>; θ CuJ<sup>6</sup>.

Надо отметить, что и процессы аннигиляции экситонов занимали Я. И. Френкеля. Еще в 30-х годах им был высказан ряд интересных соображений по этому поводу. Рассматривая вопрос об электрически неактивном поглощении света и превращении света в тепло, он писал<sup>2</sup>: «Мы должны таким образом рассмотреть в общем случае два различных возможных механизма электрически неактивного поглощения света в диэлектрике. Прежде всего, это поглощение может привести к созданию «свободного» экситона, движущегося в решетке столь быстро, что последняя не успевает деформироваться вблизи него. Поглощение света может также привести к созданию "прилишиего" экситона, движущегося столь медленно, что он остается окруженным локальным искажением решетки, которое не дает ему возможности двигаться быстрее. В первом случае поглощение света может сопровожлаться поглощением или испусканием в лучшем случае лишь одного фонона, что приводит к образованию резких линий поглощения. Во втором случае поглощение может сопровождаться испусканием или поглощением большего числа таких фононов, совместного с условиями сохранения энергии и импульса, приводя к образованию широкой полосы поглощения. Возможно также, что свободный экситон, перейдя в состояние "прилипшего", превратится в тепло (т. е. целиком превратится в фонон)».

Возможно, наконец, что экситон, свободный или прилипший, превратится в фотон, т. е. что поглощенный свет будет затем испущен в форме (модифицированного) резонансного излучения. Этим вторичным излучением можно пренебречь лишь в тех случаях, когда его вероятность много меньше вероятности рассмотренных выше процессов, не сопровождающихся излучением (и соответствующих процессам «второго рода» в случае газа)<sup>2</sup>.

Как мы видели выше, и здесь опыт, по существу, подтверждает основные мысли Я. И. Френкеля по этому поводу.

Роль экситонов в люминесценции кристаллов не ограничивается явлениями, описанными выше. В спектрах люминесценции кристаллов обычно недалеко от края фундаментального поглощения наблюдается еще одно



Рис. 11. Микрофотограмма зеленой люминесценции в кристалле CdS с эквидистантными максимумами интенсивности с разностями частот, равными частоте со оптического фонона решетки.

характерное явление: группа эквидистантных нешироких полосок, интенсивность которых постепенно спадает в красную часть спектра. Разность частот двух соседних полосок равна частоте о оптического фонона решетки кристалла. Это явление впервые было обнаружено Крёгером <sup>63</sup> в спектре зеленой люминесценции CdS. На рис. 11 представлена микрофотограмма этого явления. Дальнейшие исследования обнаружили такое же явление в других кристаллах: ZnS, PbJ,, HgJ,, CuJ, CuBr, AgJ, CdSe. В литературе это явление известно под названием «краевого излучения» (edge emission). В большинстве работ 64-67 происхождение явления свя-

зывается с примесными центрами и дефектами в кристаллической решетке. При этом «краевое излучение» приписывается рекомбинации свободного электрона и захваченной дефектом дырки, или наоборот.

Можно думать<sup>68</sup>, однако, что краевая люминесценция может также возбуждаться экситонами с участием примесных центров или дефектов. В этом случае нужно ожидать связи краевой люминесценции с экситонными линиями поглощения кристалла. Первичным актом должно быть возбуждение экситона светом. Затем благодаря миграции экситона происходит столкновение его с центром или дефектом и их взаимодействие с излучением краевой люминесценции при одновременном взаимодействии с фононами решетки. Действительно, существование корреляции между краевым излучением и экситонной структурой края поглощения наблюдается на опыте<sup>68</sup>. Те кристаллы, в которых имеет место экситонная структура, дают и краевую люминесценцию.

Кристаллы, где нет экситонной структуры, не дают и краевой люминесценции.



Рис. 12. Кривые спектральной зависимости интенсивности красной люминесценции кристалла  $HgJ_2$  от длины волны возбуждающего света,  $T=77^{\circ}$  К.





Рис. 13. Кривые спектральной зависимости интенсивности люминесценции кристаллов  $HgJ_2$  от длины волны возбуждающего света,  $T=77^{\circ}$  К.

Внизу — кривая возбуждения красной люминесценции; вверху — кривая возбуждения желто-зеленой люминесценции.

Еще более убедительное доказательство роли экситонов в явлении краевой люминесценции дает изучение ее спектров возбуждения. Уже исследования Даттона<sup>69</sup> спектра возбуждения зеленой люминесценции CdS в поляризованном свете при низкой температуре и сравнение со спектром края поглощения обнаружили два максимума, совпадающие с экситонными линиями поглощения  $\lambda$  4874 и 4844 Å кристаяла CdS. Более тщательные исследования, проведенные Шехмаметьевым, Разбириным и автором <sup>70,71</sup>, показали, что совпадение пиков на спектральных кривых возбуждения люминесценции и экситонных линий у края основного поглощения есть общее явление. Оно было обнаружено и исследовано у кристаялов CdS, HgJ<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub>. В ходе этих исследований была установлена корреляция между структурой спектра возбуждения люминесценции и экситонным спектром поглощения этих кристаялов.

На рис. 12 показан спектр возбуждения полосы красной люминесценции кристалла  $\operatorname{HgJ}_2$  при возбуждении поляризованным светом с  $E \parallel c$ (нижняя кривая) и  $E \perp c$  (верхняя кривая); видны пики возбуждения, положение которых в спектре и их поляризация точно соответствуют линиям  $\lambda$  5330 и 4932 Å экситонного поглощения этого кристалла. На рис. 13 показана зависимость интенсивности красной (нижняя кривая) и желто-зеленой (верхняя кривая) люминесценции от длины волны возбуждающего (неполяризованного) света. Если для красной люминесценции наблюдаются максимумы на спектральной кривой возбуждения, то для желто-зеленой люминесценции экситонным линиям поглощения соответствуют не максимумы, а минимумы на кривой возбуждения. Максимумы  $\lambda$  5360 и 5280 Å на верхней кривой рис. 13 не соответствуют линиям поглощения. Спектральное положение этих максимумов меняется на 20—30 Å от кристалла к кристаллу. Максимумы эти «ложные» и обусловлены минимумом, совпадающим с линией поглощения. Как мы видели



Рис. 14. Спектры возбуждения зеленой люминесценции кристаллов CdS при T=77° К (внизу, над осью абсцисс, показано положение экситонных линий поглощения).

а) Возбуждающий свет поляризован с  $E \perp c, 6)$  с  $E \mid\mid c, a_1. 6_1$  — кривые возбуждения ния люминесценция кристаллов первой группы,  $a_2, 6_2$  — кривые возбуждения люминесценции кристаллов второй группы

выше, такие «ложные» максимумы наблюдаются на кривых спектрального распределения фотопроводимости кристаллов HgJ<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub>.

Еще отчетливее эти явления наблюдаются у зеленой люминесценции кристаллов CdS. В результате исследований Разбирина, Шехмаметьева и автора<sup>71</sup> было установлено, что как и в случае фотоэффекта, кристаллы CdS можно разделить в основном на две группы по виду кривых возбуждения люминесценции. В кристаллах CdS первой группы максимумы на кривой спектрального возбуждения зеленой люминесценции совпадают с линиями поглощения. На рис. 14 приведены спектры возбуждения зеленой люминесценции кристаллов CdS (в произвольных единицах для каждой кривой) в поляризации  $E \perp c$  (a) и  $E \parallel c$  (б). На кривой  $a_1$  (поляризация  $E \perp c$ ) видны два узких максимума  $\lambda$  4870 и 4840 Å и более широкий  $\lambda$  4730 Å, совпадающие с линиями поглощения кристалла CdS при  $T=77^{\circ}$  K. В поляризации  $E \parallel c$ наблюдаются максимумы  $\lambda$  4840, 4790 и 4730 Å (кривая  $\delta_1$ ). Два последних максимума наблюдаются более четко, чем в поляризации  $E \perp c$ . Максимум  $\lambda$  4870 А в этой поляризации ( $E \parallel c$ ) не проявляется, так как соответствующая линия поглощения поляризована с  $E \perp c$ .

В кристаллах второй группы с линиями поглощения совпадают минимумы на кривой спектрального возбуждения люминесценции (рис. 14, кривые  $a_2$ ,  $b_2$ ). На кривых ( $a_2$  и  $b_2$ ) отчетливо видны также и максимумы;



Рис. 15. Спектры возбуждения зеленой люминесценции кристаллов CdS при T=77° К.



эти максимумы здесь являются «ложными» (им не соответствуют никакие линии в спектре поглощения). Подобные «ложные» максимумы наблюдались на кривых спектрального распределения фотопроводимости кристаллов CdS второй группы и были подробно описаны выше.

Таким образом, здесь мы имеем такую же ситуацию, как и в случае явления фотопроводимости. Возникает вопрос, существует ли при люминесценции связь между явлениями в кристаллах первой и второй групп, как это имеет место в случае фотоэффекта. Нам удалось установить, что такая связь действительно существует. С помощью соответствующей термической обработки кристаллы первой группы могут быть переведены во вторую группу. Для этого нужно нагреть кристалл до температуры около  $250^{\circ}$  С и затем быстро его охладить, бросив в жидкий азот (закалка). После такой закалки спектральная кривая возбуждения люминесценции коренным образом меняется. Как видно из рис. 15, линиям поглощения до закалки соответствовали максимумы на кривой возбуждения (кривые  $a_1$  и  $\delta_1$ ), а после закалки им соответствуют минимумы (кривые  $a_2$  и  $\delta_2$ ; кривые получены на одном и том же кристалле). Из рассмотрения кривых  $a_2$  и  $\delta_2$  (рис. 15) видно, что структура, соответствующая коротковолновым линиям поглощения  $\lambda$  4790 и 4730 Å, в спектре возбуждения не проявляется. Это связано, по-видимому, с тем, что после закалки кристаллов коротковолновая часть кривой возбуждения люминесценции резко понижается.

Нами предпринимались попытки с помощью отжига перевести кристаллы второй группы в первую. Четких результатов здесь пока не получено. Минимумы не переводились в максимумы. Однако при отжиге заметно уменьшалась глубина минимумов и даже в некоторых случаях уменьшалась настолько, что минимумы на кривой становились мало заметными. При этом одновременно сильно повышалась коротковолновая часть кривой возбуждения люминесценции.

Бросается в глаза явная аналогия между явлениями фотопроводимости и описанными здесь явлениями люминесценции. Нам представляется естественным искать общую причину в этих явлениях и полагать, что люминесценция, как и фотопроводимость, в значительной мере вызывается экситонами. Появление максимумов или минимумов на кривых возбуждения люминесценции и их поведение при термической обработке кристалла нужно тогда связывать с аннигиляцией (рекомбинацией) экситонов, как это было подробно рассмотрено для случая фотопроводимости.

Существование экситонных пиков на спектральной кривой возбуждения люминесценции кристаллов, где люминесценция, несомненно, связана с примесными центрами и дефектами решетки, является фактом, свидетельствующим, как и в случае фотопроводимости, о движении экситона в кристаллах и его миграции от точки его зарождения до примесного центра свечения.

## VI. ЭКСИТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ЯВЛЕНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИСПЕРСИЕЙ

Мне хочется, далее, обратить внимание на то, что косвенное доказательство движения экситона могут дать также своеобразные оптические явления, которые, согласно теоретическим исследованиям последних лет, должны наблюдаться в непосредственной близости от экситонных линий поглощения. Эти исследования принадлежат главным образом Пекару <sup>72</sup>, частично его предшественникам Хеллеру и Маркусу <sup>73</sup>, а в самое последнее время Гинзбургу <sup>74</sup> и Хапфилду <sup>4</sup>.

Работы Пекара показывают, что обычная кристаллооптика становится неправильной, когда изучаются световые волны, частоты которых попадают в область экситонного поглощения света в кристалле или близки к ней. В этом случае уже нельзя считать, что диэлектрическая постоянная є есть функция только частоты  $\omega$ . В этом случае нельзя пренебрегать пространственной дисперсией — зависимостью є от длины волны  $\lambda$ , иными словами, от волнового вектора  $\mathbf{k} = -\frac{\omega}{c} n \mathbf{s}$ , где  $\omega$  — частота, c — скорость света в пустоте, n — показатель преломления,  $\mathbf{s}$  — единичный вектор в направлении нормали к световой волне. Величина пространственной дисперсии обычно характеризуется параметром  $\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{an}{\lambda_0}\right)^2$ , где *a* — постоянная решетки,  $\lambda_0$  — длина волны в вакууме, *n* — показатель преломления. Как отмечает Пекар, эта величина характеризует эффект пространственной дисперсии у «неподвижного» возбуждения (например, в изолированном примесном центре в кристалле). Величина эффекта пространственной дисперсии у «бегущего» возбуждения, как у экситона, по Пекару, определяется выражением  $\left(\frac{an}{\lambda_0}\right)^2 \frac{\omega_0}{\omega - \omega_0}$ , где  $\omega_0$  — частота экситонной линии поглощения. Отсюда следует, что эффекты пространственной дисперсии могут сделаться очень большими вблизи экситонных линий поглощения из-за сильного возрастания *n* и приближения  $\omega \in \omega_0$ . Вследствие этого вблизи экситонных линий поглощения должны наблюдаться качественно новые явления, неизвестные в обычной кристаллоонтике.

Теория Пекара предсказывает существование в кристалле нескольких волн одной частоты, одной и той же поляризации, но с разными показателями преломления, т. е. своеобразного двойного лучепреломления. Это явление существования в кристалле добавочных аномальных волн в области экситонного поглощения света отличается от обычного двойного лучепреломления и должно иметь место даже в изотропно-поляризующих кубических кристаллах. Далее, теория предсказывает существование продольных электрических волн в области экситонного поглощения и другие своеобразные явления.

Как отмечает Пекар, эти явления могут иметь место в том случае, если возбуждение перемещается, «бежит» по кристаллу, т. е. для всякого рода экситонов. Эти явления не должны наблюдаться для возбужденных состояний, которые не передвигаются по решетке и являются «неподвижными» (например, возбуждение примесных центров, концентрация которых в решетке невелика). Поэтому представляется интересным и заманчивым изучить явления, связанные с пространственной дисперсией, интересные сами по себе, и привлечь их для доказательства существования и движения экситонов. Но наблюдаются ли эти явления в действительности? Обратимся к экспериментальным фактам.

## VII. ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

При исследовании поглощения света в кристалле Cu<sub>2</sub>O Каплянским и автором<sup>75</sup> было обнаружено необычное для кубических кристаллов явление анизотропного поглощения света в линии n=1 ( $\lambda$  6125 A) желтой серии экситона. Оказалось, что степень поляризации линии и ее интегральная интенсивность зависят от ориентации луча света L относительно кристаллографических осей пластинки Cu<sub>2</sub>O. На рис. 17 представлены спектрограммы линии поглощения n=1 при прохождении поляризованного света вдоль осей симметрии 4-го, 3-го и 2-го порядков. Если свет идет через пластинку монокристалла Cu<sub>2</sub>O вдоль осей 4-го порядка  $(L \parallel c_4)$ , линия поглощения относительно интенсивна и не поляризована. Вдоль осей 3-го порядка  $(L \parallel c_3)$  линия также не поляризована, но ее интенсивность ниже, чем при  $L \parallel c_4$ . Вдоль осей 2-го порядка ( $L \parallel c_2$ ) линия интенсивна и полностью поляризована с электрическим вектором Е, перпендикулярным к плоскости куба, в которой лежит ось  $c_2$ , являющаяся направлением наблюдения. В промежуточных направлениях линия n=1 является частично поляризованной. Таким образом, кубический кристалл имеет семь оптических осей ( $3c_4$  и  $4c_3$ ), вдоль которых поглощение изотропно.

Обнаруженная оптическая анизотропия кубического кристалла Cu<sub>2</sub>O должна иметь место при движущемся экситонном возбуждении и по теории Пекара (Пекар и Цеквава <sup>76</sup>). Она также должна наблюдаться и по теории Гинзбурга <sup>77</sup>.

Наблюдаемая зависимость интенсивности и поляризации линии от направления луча света в решетке соответствует электрическому квад-руполю и была рассмотрена несколько лет тому назад Хельвеге <sup>78</sup>. Квадрупольный характер поглощения линии n=1 подтверждается теоретическими и экспериментальными исследованиями эффекта Зеемана этой линии, проведенными в нашей лаборатории Захарченей, Жиличем, Варфоломеевым и автором <sup>32</sup>. Он был также подтвержден количественными измерениями Каплянского и автора 79 коэффициента поглощения в линии n=1 по направлению вдоль осей 3-го и 4-го порядков  $(L || c_3 || c_4)$ . Теоретически коэффициент квадрупольного поглощения  $K(c_4)$  вдоль  $c_4$ должен быть больше, чем коэффициент  $K(c_3)$  вдоль  $c_3$ , причем отношение коэффициентов должно быть  $\frac{K(c_4)}{K(c_3)} = 3$ . Этот результат был действительно получен на опыте. Квадрупольное поглощение в линии n=1 соответствует и выводам в теории Эллиота<sup>80</sup> о запрещенности дипольных переходов в основное состояние экситона Cu<sub>2</sub>O. В последнее время квадрупольной линии n=1 в кристалле Cu<sub>2</sub>O были посвящены теоретические работы Эллиота<sup>81</sup>, дающие, кроме того, новое объяснение явлениям на самом краю поглощения в Cu<sub>2</sub>O («ступенькам»). Теорию квадрупольных переходов разрабатывали также Черепанов и Галишев 82, изучавшие теоретически и влияние электрических полей на квадрупольные линии. Анизотропия поглощения у других членов желтой серии ( $n \ge 2$ ) не наблюдается.

Интересно отметить, что в конце прошлого столетия Лоренц<sup>83</sup>, разрабатывая теорию дисперсии в квадрупольном приближении (по существу, вводя в рассмотрение пространственную дисперсию), получил оптическую анизотропию кубических кристаллов. Академик А. Ф. Иоффе говорил мне, что Лоренц так был заинтересован в экспериментальном доказательстве этого явления, что просил А. Ф. Иоффе, занимавшегося тогда упругими -свойствами каменной соли, поставить опыты по обнаружению его.

#### VIII. ПОПЕРЕЧНЫЕ И ПРОДОЛЬНЫЕ ЭКСИТОНЫ

Другой экспериментальный факт, интересный для проблемы движения экситона, наблюдается, как показали Хапфилд и Томас<sup>4</sup>, у кристаллов окиси цинка; автор с Разбириным наблюдали его в спектре сернистого кадмия<sup>84</sup>. Уже при обнаружении экситонного спектра у сернистого кадмия несколько лет назад Якобсон и автор<sup>44</sup> заметили, что некоторые линии в спектре пластинок CdS с плоскостями, параллельными оптической оси *с*, наблюдаются в необыкновенном луче, если только наклонять кристалл на некоторый угол к лучу света вокруг направления, перпендикулярного к оси *с*, т. е. только тогда, когда электрический вектор Е не нараллелен *с*. При строго перпендикулярном падении на пластинку света, поляризованного параллельно оси *с* кристалла, эти линии очень слабы и практически отсутствуют. Мы объясняли тогда это явление возбуждением плоского вибратора, перпендикулярного к оси контической оси кристалла.

Теоретические работы Пекара побудили Разбирина и автора более тщательно исследовать спектр сернистого кадмия, и мы обнаружили <sup>84</sup>, что экситонные линии у CdS обладают тонкой структурой и являются узкими дублетами, с компонентами, поляризованными взаимно перпендикулярно (рис. 16). Лишь одну из этих компонент, длинноволновую, можно было бы отнести к плоскому вибратору, перпендикулярному к оси \*), так как лишь она одна наблюдается при любом направлении поляризации у пластинок, отколотых перпендикулярно к оси с кристалла при наблюдении вдоль оси с. Коротковолновая компонента в этом случае отсутствует. Ее никак нельзя отнести к вибратору, параллельному



Рис. 16. Тонкая структура линий поглощения серии Γ<sub>9</sub>-Γ<sub>7</sub> (λ 4853 и 4813) в кристалле CdS при T=4,2° K.

<sup>a)</sup> Спектр CdS в компоненте  $E || c; 6\rangle$  спектр CdS в компоненте  $E \perp c;$ е) микрофотограмма кривой поглощения в области первой линии серии  $\Gamma_9 - \Gamma_7$  ( $\lambda$  4853 Å) при падении линейно-поляризованного света перпендикулирно на кристалл (q=0), угол менду электрическим вектором падающего света и оптической осью с кристалла —  $80^\circ$ ; г) микрофотограмма кривой поглощения в области второй лини и серии  $\Gamma_9 - \Gamma_7$  ( $\lambda$  4813 Å),  $q=0, E \perp c.$ 

оси, так как она не возбуждается электрическим вектором света, направленным вдоль оси кристалла. Коротковолновые компоненты дублетов CdS и их поведение при повороте кристалла хорошо объясняются с точки зрения теории Пекара<sup>72</sup> и Хапфилда<sup>4</sup>, если приписать эти линии продольным экситонам. Длинноволновые компоненты дублетов нужно отнести к «поперечным» экситонам. Различие в частотах «поперечных» и «продольных» экситонов, наблюдающееся на опыте, может появиться, согласно теории экситонов Пекара<sup>3,76</sup>, только тогда, когда импульс экситона  $K \neq 0$ , т. е. когда возбуждение в виде экситона движется по кристаллу, и не может иметь место, когда возбуждение «неподвижно».

<sup>\*)</sup> Хотя будет непонятно, почему она не усиливается при повороте кристалла около оси  $\perp c$ .

## **IX.** ОСЦИЛЛЯЦИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ СВЕТА, ПРОШЕДШЕГО ЧЕРЕЗ ПЛАСТИНКИ КРИСТАЛЛОВ РАЗНОЙ ТОЛЩИНЫ

Еще одно свидетельство в пользу новой кристаллооптики и движения экситонов получили Бродин и Пекар<sup>85</sup>. Они поставили опыт для доказательства существования добавочных аномальных волн, которые должны, по теории Пекара, распространяться в кристаллах в области экситонного поглощения. В кристалле антрацена они получили осциллирующую кривую для интенсивности света, прошедшего через пластинки кристалла антрацена, в зависимости от их толщины. Осциллирующий характер наблюденной кривой указывает на существование в кристалле антрацена двух одинаково поляризованных волн с различными коэффициентами преломления и поглощения и на их интерференцию. Подобные опыты с Cu<sub>2</sub>O проделал недавно Горбань.

## Х. ЭФФЕКТ ИНВЕРСИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В СПЕКТРЕ ЭКСИТОНА

Наиболее убедительный экспериментальный факт, прямо указывающий на движение экситона в кристалле, дает исследование эффекта Зеемана. Эти опыты были выполнены Захарченей, Разбириным и автором <sup>87</sup> на линиях экситона в кристалле CdS, удовлетворяющих водородоподобной сериальной зависимости. В августе 1959 г. автор докладывал об этих опытах на конференции по полупроводникам в Рочестере (США) <sup>86</sup> и, в частности, сообщал об обнаружении на экситонных линиях кристалла CdS, наряду с обычным парамагнитным, также и диамагнитного эффекта Зеемана, подобного тому, который уже был ранее обнаружен в спектре экситона CdS и их диамагнитный сдвиг, возрастающий с квантовым числом n.

Продолжая эти исследования, Захарченя, Константинов и автор <sup>88</sup> обнаружили в кристаллах CdS интересный магнитооптический эффект, неизвестный для изолированного атома. Оказалось, что при некоторых условиях эксперимента характер расщепления экситонных линий поглощения зависит от направления магнитного поля при неизменном положении в нем кристалла. Перемена направления магнитного поля H на 180° (с H на—H) вызывает сдвиг в положении зеемановских компонент и изменяет их интенсивность.

Опыт производился при температуре 1,3° К. Плоскости пластинки CdS толщиною 1—3  $\mu$  были параллельны оптической оси А кристалла. Пластинку можно было устанавливать в положениях либо А || H, либо А  $\perp H$ . Наблюдение линий поглощения в магнитном поле производилось в поляризованном свете с электрическим вектором E, почти параллельным оси кристалла.

Наиболее отчетливо эффект инверсии магнитного поля был наблюден на экситонной линии CdS  $\lambda$  4813 Å и ее спутнике  $\lambda$  4814 Å. Эти линии в магнитном поле H, перпендикулярном к оси А кристалла, А  $\perp$  H, расщепляются на дублеты (рис. 19,  $\delta$ ), причем компоненты дублета  $\lambda$  4813 Å сильнее, чем дублета  $\lambda$  4814 Å. При изменении направления магнитного поля на противоположное картина расщепления существенно изменяется. Компоненты дублета линии  $\lambda$  4813—4813,0 и 4812,2 смещаются при магнитных полях  $H=23\,000$  э в сторону бо́лнших энергий на  $\Delta\lambda=0,4$  Å и изменяются в интенсивности. Для дублета 4814 Å изменение состоит в том, что наиболее длинноволновая компонента его  $\lambda$  4814,6 исчезает, а компонента  $\lambda$  4814,2 усиливается в интенсивности (рис. 19, a). Эти изменения можно рассматривать как смещение дублета  $\lambda$  4814 на ту же величину  $\Delta\lambda=0,4$  Å











Рис. 19. Эффект инверсии магнитного поля у экситонной линии поглощения λ 4813 Å в спектре кристалла CdS.

Сдвиг на 0,4 Å при  $H = 23\ 000$  я и язменение интенсивности зеемановских компонент при перемене направления магнитного поля H на -H (а н 5);  $\lambda_1 = 4814$  6,  $\lambda_2 = 4814.2$ ,  $\lambda_3 = 4813.0$ ,  $\lambda_4 = 4812.6$ ,  $\lambda_5 = 4812.2$ ,  $\lambda_6 = 4811.6$  Å.



Рис. 20. Расщепление первого члена n=1 желтой серии экситона и края ступеньки в спектре Cu<sub>2</sub>O при сжатии кристалла вдоль осей симметрии 4-го, 3-го и 2-го порядков.

Направление наблюдения L перпендикулярно к оси сжатия. a), e), d) Свободный кристалл  $(P=0); \, \delta), \, e), \, e), \, \infty), \, s)$  деформированный кристалл  $(P\neq 0); \, a)-e)$  неполяризованный свет;  $\infty$ , s) поляризованный свет.

в сторону больших энергий с резким изменением интенсивности, при котором коротковолновая компонента почти исчезает \*).

Таким образом, изменение спектра при инверсии поля, наблюдаемое при  $E \parallel \mathbf{A}$ , когда  $H \parallel \mathbf{A}, k \perp H$  и  $k \parallel \mathbf{A}$ , состоит в смещении зеемановских компонент и изменении их интенсивности. Такой же эффект наблюдается, если оставить поле H непереключенным, а повернуть кристалл на 180° вокруг направления поля *H*.

Факт изменения спектра поглощения кристалла при инверсии магнитного поля не находит объясцения в рамках спектроскопии изолированного атома. В случае изолированного атома такой эффект противоречит инвариантности уравнений Шрёдингера относительно инверсии времени. Теория явления показывает, что изменение спектра поглощения кристалла при перемене знака магнитного поля может иметь место только при одновременном соблюдении двух условий: 1) конечность волнового вектора к электромагнитной волны (пространственная дисперсия), 2) отсутствие центра инверсии у поглощающей свет среды \*\*).

К энергетическому слвигу компонент зеемановского расшенления экситона при инверсии магнитного поля может привести следующий эффект. Очевидно, что экситоны, возбуждаемые электромагнитной волной, имеют вполне определенную направленную скорость  $\mathbf{v} = \frac{\imath \mathbf{k}}{\mu}$ , где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор экситона, равный волновому вектору возбуждающей электромагнитной волны; и — эффективная масса экситона. При наличии постоянного магнитного поля в системе координат, движущейся вместе с экситоном, возникает электрическое поле \*\*\*)

$$\mathbf{E} = \frac{\hbar}{c\mu} [\mathbf{k}, \mathbf{H}].$$

В кристалле, у которого отсутствует центр инверсии, состояния экситона должны обладать дипольным моментом d. Поэтому возникает добавка к энергии экситона в магнитном поле, равная — (d, E). В этом случае энергия экситонного перехода ћо, определяется выражением

$$\hbar\omega_{\vartheta} = E_{mk} - \frac{\hbar}{c\mu} \left( \mathbf{d}, \ [\mathbf{k}, \ \mathbf{H}] \right) - E_{0},$$

где  $E_{mb}$  — энергия возбужденного состояния экситона в магнитном поле, не изменяющаяся при инверсии поля;  $E_0$  — энергия основного состояния, когда все электроны заполняют валентную зону. Видно, что в этом выражении имеется член с дипольным моментом, который изменяет знак и, таким образом, приводит к изменению энергии уровня при инверсии магнитного поля.

<sup>\*)</sup> Исследования эффекта инверсии магнитного поля были также недавно осуществлены американскими исследователями 89, которые считают, что изменения спектра при инверсии поля выражаются лишь в перераспределении интенсивности линий без их сдвига. Решение этого вопроса требует дальнейших исследований.

 <sup>\*\*)</sup> Действительно, не удалось обнаружить это явление у закиси меди, кристалл которой обладает центром инверсии.
 \*\*) Как выяснилось, еще в 1955 г. Самойлович и Коренблит рассматривали воздействие такого поля на экситон, учитывая его в формулах (4) и (5) их работы <sup>90</sup>. При исследованиях Захарченей, Павинским и автором магнитооптических осцилляций в Си<sub>2</sub>О также рассматривался вопрос об электрическим поле, связанном с движением центра тяжести экситона в магнитном поле. Этот магнитный эффект тогда полагался слабым и не принимался во внимание (<sup>35</sup>, стр. 2179).

Следует отметить, что  $k = \frac{\omega}{c} \cdot n(\omega)$ , где  $n(\omega)$ -показатель преломления. В инте-

ресующих нас условиях n должно быть взято при резонансной частоте, а потому может быть велико. Именно благодаря этому обстоятельству электрическое поле можег иметь значительную величину.

Следует отметить, что в одноосном кристалле, каким является CdS, вектор дипольного момента d может быть направлен по оптической оси  $A^*$ ), и тогда энергия, определяющая сдвиг,  $\Delta \varepsilon \sim (A[k,H])$ . Отсюда следует, что  $\Delta \varepsilon = 0$  в том случае, если какие-либо из этих векторов параллельны. Действительно, при  $A \parallel H$  эффект не был наблюден.

Следует особо отметить, что О. В. Константиновым был специальнорассмотрен вопрос о влиянии перемены направления магнитного поля на спектры неподвижных примесей и дефектов. Теория показывает, что положение в спектре пиков поглощения, связанных с переходами между уровнями неподвижного примесного центра или дефекта, не может меняться при инверсии магнитного поля.

Таким образом, изменение местоположения полосы поглощения при инверсии магнитного поля является спецификой только подвижногоэкситонного состояния, обладающего собственным дипольным моментом в кристалле, не имеюшем центра инверсии, и является в силу этого наиболеепрямым доказательством движения экситона в кристалле.

## ХІ. ЭКСИТОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЗОННАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Теперь мне хотелось бы остановиться на значении экситонных состояний для изучения зонной структуры кристаллов. Благодаря дискретности экситонного спектра и узости его линий открываются большие возможности спектроскопического изучения структуры сложных зон. Каждая зона (конечно, с учетом правил отбора) может дать свой экситонный спектр, так что около края основного поглощения должна наблюдаться иногда сложная суперпозиция линий экситонных спектров различных зон, в которой не всегда легко разобраться. Однако в последнее время удается постепенно разобраться даже в таком сложном линейчатом спектре, как спектр сернистого кадмия у края фундаментального поглощения.

Основываясь на теоретических исследованиях Бирмана<sup>50</sup>, применившего теорию групп для анализа структуры зон кристаллов типа вюрцита, Томас и Хапфилд<sup>49</sup> рассмотрели линейчатый спектр сернистого кадмия. На рис. 21 показана схема зон этого кристалла по Бирману. Каждая из этих зон может дать свою группу экситонных уровней около зоны проводимости. Исходя из этой схемы зон, Томасу и Хапфилду<sup>49</sup> удалось, внеся коррективы в первоначальную интерпретацию спектра CdS, данную Разбириным и автором, объяснить спектр сильных линий CdS, сгруппировав их в три экситонные серии соответственно трем уровням валентной зоны этого кристалла. При этом получает объяснение состояние поляризации линий в соответствии со свойствами симметрии различных зон. Таким образом, анализ экситонного спектра CdS дал возможность экспериментальной проверки зонной структуры.

Другой пример сопоставления зонной структуры с экситонным спектром дает кристалл закиси меди. Обнаружение в спектре закиси меди двух экситонных водородоподобных серий, желтой и зеленой, заставило предположить <sup>91</sup> существование двух подзон у валентной зоны Cu<sub>2</sub>O. Теоретическое обоснование этого предположения содержалось в работах Павинского и Жилича <sup>92</sup>, Жилича <sup>93</sup>, Эллиота <sup>80</sup> и Москаленко <sup>94</sup>, рассматривавших зонную структуру кристалла закиси меди. Жилич связывает валентную зону Cu<sub>2</sub>O с 2*p*-уровнями иона O<sup>--</sup>, а свободную зону — с 4*s*-уровнями Cu. Появление двух серий в спектре Cu<sub>2</sub>O он относит к

<sup>\*)</sup> Оптическую ось кристалла CdS можно считать вектором, поскольку в кристалле отсутствует центр инверсии.

расщеплению кристаллическим полем валентной зоны  $Cu_2O$  на две трехкратно вырожденные подзоны  $\Gamma_{25}$  и  $\Gamma_{15}$  (без учета спин-орбитального взаимодействия). Свободная зона, по его мнению, является простой. Позднее Жилич рассмотрел зонную схему  $Cu_2O$  с учетом спин-орбитального-



Рис. 21. Схема зонной структуры, экситонных уровней и возбуждения трех групп экситонов в кристалле CdS.

взаимодействия. Эллиот связывает валентную зону с  $3d^{10}$ - уровнями Cu<sup>+</sup>, а свободную зону с 4s-уровнями Cu<sup>+</sup>. Появление двух серий Эллиот объясняет расщеплением валентной зоны Cu<sub>2</sub>O вследствие спин-орбитального взаимодействия.

Таблица

Линии	в	голубой	и	синей	областях	спектра	отражения				
		кристалла Cu <sub>2</sub> O									

Группа	Кванто- вые чис- ла n	Длины волн λ <sub>л_</sub> (Å)	Волновые числа v <sub>n</sub> (см-1)	Полуширина Δλ <sub>n</sub> (А) 77,3° K 4,2° K					
Голубая	1 2	4796*) 4733	20852 21128	$\begin{array}{c cc} 15 & 12 \\ - & 4 \end{array}$					
Синяя	1 2	4569 *) 4505	21887 22198	$     35 25 \\     - 8 $					
*) Положение первых полос голубой и синей групп, $\lambda_r = 4796 \text{ Å}$ и $\lambda_c = 4569 \text{ Å}$ , полученное нами, отличается от положения тех же полос $\lambda'_r = 4880 \text{ Å}$ и $\lambda'_c = 4635 \text{ Å}$ , полу- ченного Пастрняком <sup>95</sup> .									

Из работ Жилича, Эллиота и Москаленко следует, что зонная структура кристаллов типа закиси меди сложна, так как и валентная зона и зона проводимости состоят из нескольких подзон. Желтая и зеленая серии отражают лишь переходы между верхними валентными подзонами и нижними подзонами проводимости. Естественно возникает вопрос, есть ли еще какие-либо экспериментальные указания на существование других экситонных состояний, связанных с другими подзонами сложной зонной структуры Cu<sub>2</sub>O. Действительно, такие указания были получены



Рис. 22. Спектр отражения от кристалла Cu<sub>2</sub>O в голубой и синей областях.

а) Спектрограмма с группами голубых и синих линий;
 б) микрофотограмма спектра отражения кристалла Си<sub>2</sub>О в области голубых и синих линий;
 е) микрофото-грамма спектра отражения другого кристалла Cu<sub>2</sub>O в области голубых и синих линий.

в нашей лаборатории (ЛФТИ) Пастрняком 95, обнаружившим в отражении от поверхности кристалла Си<sub>2</sub>О заметную структуру, состоящую из двух дискретных линий в голубой и синей области спектра.

Чжан Гуан-инь и автор подвергли эти линии отражения более тщательному изучению, усовершенствоусловия наблюдения вав спектров отражения. В этих условиях нам удалось при температурах жидкого гелия и жидкого азота наблюдать 96 новые слабые линии отражения с коротковолновой стороны от каждой линии отражения, наблюдавшейся ранее Пастрняком.

На рис. 22, а показан спектр отражения Cu<sub>2</sub>O в *р*-компоненте, получен-ный при  $T = 4,2^{\circ}$ К при угле падения 72°. На рис. 22, б и в показана микрофотограмма двух разных спектров отражения Cu,O. Положение полос и их полуширина приведены в таблице на стр. 459.

Совокупность наблюдающихся линий отражения можно разделить на пве группы - голубую и синюю. в каждой из которых четко видно по две линии. У голубой группы на неснимках которых можно видеть намек на третью линию (см. микрофотограм-22,би в). Пому рис. видимому, эти линии

образуют голубую водородоподобную отражения серию линий:  $v_n = 21\,220 - \frac{368}{n^2} (cm^{-1}),$ голубая серия:  $n = 1, 2, \ldots;$ 

здесь n — квантовые числа, v<sub>n</sub> — волновые числа.

Вследствие большого сходства голубой и синей групп линий есть основание полагать, что и две линии синей группы также являются первыми членами синей водородоподобной серии линий \*):

$$v_n = 22\,302 - \frac{415}{n^2}(cM^{-1}), \qquad n = 1, 2, \ldots$$

Обращает на себя внимание, что разности волновых чисел между линиями с одинаковыми п синей и голубой серий, а также между их границами v<sub>c</sub> — v<sub>r</sub>=1055 см<sup>-1</sup> в пределах ошибок измерения хорошо совпадают с разностью волновых чисел между границами зеленой и желтой экситон-ных серий Cu<sub>2</sub>O : v<sub>3</sub> — v<sub>ж</sub>=1064 см<sup>-1</sup> \*\*). Кроме того, нужно отметить, что линии синей серии заметно шире линий голубой серии. Возможно, это происходит из-за уменьшения времени жизни этих экситонов вследствие авто-E

ионизации в зону проводимости.

Из того, что мы можем наблюдать /12 заметные линии отражения в голубой и синей областях спектра, можно сделать заключение, что эти линии должны 6 быть очень интенсивны в поглощении. Их коэффициент поглощения должен быть значительно больше, чем у зеленой и желтой серий, которые, как известно, не наблюдаются в отражении. Действительно, в голубой и синей областях обнаружены 96 линии поглощения, положения которых смещены относительно линий отражения из-за деформаций в пластинках Cu<sub>2</sub>O вследствие их приклейки к подложкам. Далее, чрезвычайная чувствительность голубых и синих линий отражения к дефектам поверхности 7 кристалла означает, что эти линии отражения связаны со свойствами совер- 'в тенных, а не нарушенных кристалли- 🗸 ческих решеток. Поэтому мы считаем, что существование этих интенсивных в линий можно объяснить только экситонным происхождением.

Сравним наши экспериментальные данные с моделью зонной структуры Жилича<sup>93</sup> и Эллиота<sup>80,97</sup> для кристаллов типа закиси меди. На рис. 23 показана возможная схема возбуждения



Рис. 23. Схема зонной структуры  $Cu_2O$ :

I — схема возбуждения желтой экси-тонной серии, II — схема возбуждения зеленой экситонной серии, III — схема возбуждения голубой экситонной серии, IV—схема возбуждения синей экситонной серии.

экситонов. В левой части рис. 23 показано положение энергетических уровней части валентных подзон ( $\Gamma_7^+, \Gamma_8^+, \Gamma_7^-, \Gamma_8^-$ ) и подзон проводимости \*\*\*) (Г<sub>6</sub><sup>+</sup>, Г<sub>12</sub>). В соответствии с переходом электронов из валентных подзон  $\Gamma_7^*$ и  $\Gamma_8^*$  на соответствующие экситонные уровни у самой низколежащей иодзоны проводимости Г<sup>+</sup> образуются экситоны желтой и зеленой серий, а в соответствии с переходом электронов из валентных подзон  $\Gamma_{7}^{+}$  и  $\Gamma_{8}^{+}$ 

<sup>\*)</sup> На микрофотограмме рис. 22, б и в можно видеть неясный намек на третью линию этой группы.

<sup>\*\*)</sup> Для первых линий это было отмечено еще Пастрняком 95.

<sup>\*\*\*)</sup> Как показывает анализ исследований Каплянского, Агекяна и автора о влиянии ориентированных упругих деформаций на первые члены голубой и синей серий Cu<sub>2</sub>O, верхняя подзона проводимости должна иметь симметрию Г<sub>12</sub>.

<sup>5</sup> УФН, т. LXXVI, выш 3

на соответствующие экситонные уровни у вышележащей подзоны проводимости Г<sub>12</sub> образуются экситоны голубой и синей серий.

В работе о симметрии экситонов в  $Cu_2O$  Эллиот <sup>97</sup>, исходя из представлений, несколько отличных от соображений Жилича, дает схему зонной структуры кристалла закиси меди, сходную со схемой Жилича. Наблюденные нами голубая и синяя серии также непосредственно укладываются в схему Эллиота \*).

Образование экситонов в голубой и синей областях спектра можно также объяснить по-другому — возбуждением электронов из нижележащих валентных подзон  $\Gamma_7^-$  и  $\Gamma_8^-$  на соответствующие экситонные уровни подзоны проводимости  $\Gamma_6^+$ . Однако на основании вышеизложенных экспериментальных фактов мы считаем первую схему возбуждения экситонов (показанную на рис. 23) более вероятной.

Обращает на себя внимание, что постоянные Ридберга для голубой и синей серий меньше чем в два раза постоянных желтой изеленой серий. Это показывает, что эффективные массы электронов в верхних ( $\Gamma_{12}$ ) и нижних ( $\Gamma_{6}$ ) экситонных зонах разные и, по-видимому, меньше в верхних зонах.

Из этих исследований Cu<sub>2</sub>O следует, что экситонные линии могут располагаться в спектре не только с длинноволновой стороны края поглощения (экситонные уровни в запрещенной зоне у дна зоны проводимости), но и далеко в глубине непрерывного спектра фундаментального поглощения кристаллов (экситонные уровни около других вышележащих зон проводимости). Расположение дискретных экситонных спектров зависит от взаимного расположения сложных зон в энергетической структуре кристаллов. Оптические исследования перекрывающихся сложных зон, дающих сплошное поглощение в спектре, были бы весьма трудной, если не безнадежной задачей. Связанные с такими зонами линейчатые экситонные спектры благодаря их дискретности, как мы видим на примере Cu<sub>2</sub>O, открывают широкие перспективы спектроскопического изучения энергетической структуры кристаллов и в случае сложных перекрывающихся зон.

### XII. ЭФФЕКТ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ОДНООСНЫХ УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИИ НА ЭКСИТОННЫЕ УРОВНИ КРИСТАЛЛОВ

Тонким методом изучения экситонных состояний являются исследования направленных упругих деформаций в кристаллах, развиваемые в нашей лаборатории А. А. Каплянским. Этот метод может дать сведения о симметрии экситонных состояний и кратности их вырождения. Вырождение различного рода энергетических состояний в кристаллах полностью или частично снимается при ориентированной упругой деформации. Эффект ориентированных упругих деформаций очень ярко обнаруживается в спектре экситона закиси меди.

Согласно теоретическим исследованиям Эллиота <sup>97</sup> и Жилича экситонное состояние, соответствующее первому члену желтой серии экситона n=1, обладает симметрией типа  $\Gamma_{25}^*$  и трижды вырождено. Это предсказание теории находит подтверждение в опытах Каплянского и автора <sup>98</sup> по влиянию направленных упругих деформаций на линию n=1 спектра  $Cu_2O$ .

Наблюдение спектров поглощения монокристаллов  $Cu_2O$ , подвергнутых одноосному сжатию при  $T=77^{\circ}$  К, производилось по направлению L, перпендикулярному к оси сжатия  $P(L \perp P)$ . Было установлено, что при одноосном сжатии кристаллов обе ступеньки и линия n=1 испытывают поляризованное расщепление. Картина расщепления зависит от напра-

<sup>\*)</sup> Автор очень благодарен профессору Эллиоту за возможность ознакомиться его работой до опубликования.

вления сжатия относительно осей симметрии разного порядка ( $C_4$ ,  $C_3$ ,  $C_2$ ) кристалла (рис. 20). Обе ступеньки, поведение которых при деформации совершенно аналогично, расщепляются при  $P \parallel C_4$  и  $P \parallel C_3$  на две ступеньки каждая, а при  $P \parallel C_2$  на три ступеньки каждая. Величина расщепления линейно зависит от напряжения одностороннего сжатия для всех направлений сжатия и составляет, например, для  $P \parallel C_4$  приблизительно 1 Å на  $\kappa \Gamma/mm^2$ . Наблюдение в поляризованном свете ( $E \parallel P$  и  $E \perp P$ ) показало, что расщепленные края ступенек резко поляризованы, а при  $P \parallel C_2$  картина зависит и от направления наблюдения. Кратность и величина расщепления линии n=1 одинаковы с расщеплением ступенек, но поляризация компонент расщепления линии, поглощение в которой имеет квадрупольный характер и анизотропно в свободном кристалле<sup>75</sup> (см. выше), является



Рис. 24. Влияние одноосной направленной деформации *P* на члены *n*=2, 3, 4 желтой серии экситона.

Направление наблюдения L совпадает с направлением сжатин (L || P) вдоль осей 4-го, 3-го и 2-го порндков (C<sub>4</sub>, C<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>). Полная поляризация серии при P || C<sub>2</sub> и E || C<sub>4</sub>. Исчезновение серии при P || C<sub>2</sub> и E <u>1</u> C<sub>4</sub>.

более сложной, чем у ступенек. В качестве иллюстрации на рис. 20 приведены спектрограммы поглощения одноосно-напряженных кристаллов  $Cu_2O$  при  $P \parallel C_4$ ,  $P \parallel C_3$  и  $P \parallel C_2$ . На спектрограммах видна кратность расщепления второй ступеньки ( $\lambda$  6085 Å) и линии n=1 ( $\lambda$  6125 Å) и их поляризация для случая  $P \parallel C_2$ .

Наибольшая кратность расщепления как линии n=1, так и краев ступенек, полученная на опыте, равна трем, в полном согласии с результатами теоретических исследований и результатами экспериментальных исследований эффекта Зеемана этой линии<sup>32</sup> (см. выше). Характер расщепления краев ступенек хорошо согласуется с представлениями Эллиота<sup>97</sup> о происхождении ступенек, вследствие непрямых переходов на первый экситонный уровень 1s.

Влияние одноосной деформации на высшие члены желтой серии (n=2,3, 4) удалось изучить 98 пока качественно и лишь при наблюдении вдоль направления сжатия (L || P), сжимая тонкие пластинки Cu<sub>2</sub>O между прозрачными кварцевыми пластинками. Было установлено (рис. 24), что при  $P \parallel C_4$  и  $P \parallel C_3$  происходит смещение серии в длинноволновую сторону спектра. При  $P \parallel C_2$  наряду с длинноволновым смещением серии имеет место интересный поляризационный эффект. Происходит практически полная поляризация линий серии, так что в серии наблюдается только компонента с колебаниями  $E \parallel C_4$  (в плоскости ромбододэкаэдра). В перпендикулярном направлении серия в спектре исчезает. Мы не заметили у линий серии  $n \ge 2$  расщепления при деформации. Эти экспериментальные результаты не нашли еще достаточно удовлетворительного объяснения.

Описанные выше явления показывают, что изучение влияния ориентированных деформаций на оптические спектры кристаллов дает нам в руки новый, очень действенный метод исследования симметрии и кратности вырождения экситонных состояний. Автору представляется, что этот метод исследования энергетических состояний твердого тела является столь же действенным, как и эффекты Зеемана и Штарка. Можно думать, что развитие этого метода и дальнейшая разработка теории смогут дать важные сведения о структуре, симметрии и вырождении зон кристалла.

Из всего сказанного можно видеть, насколько плодотворной была идея Я. И. Френкеля об экситоне. Вряд ли можно теперь сомневаться в реальности существования экситонов в кристаллической решетке. Экситон действительно существует, и его оптический снектр есть спектр бегущего в кристалле возбуждения. Экситонные снектры дают спектросконии твердого тела широкие возможности для изучения физических явлений в кристаллах и они составляют теперь целую главу физики твердого тела. Можно думать, что с обнаружением экситонных спектров спектроскопия твердого тела сможет дать для изучения энергетической структуры твердого тела столько же, сколько атомная спектроскопия дала для изучения строения отдельного свободного атома\*).

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА 1. J. Frenkel, Phys. Rev. 37, 17, 1276 (1931). 2. Я. И. Френкель, ЖЭТФ 6, 647 (1936). 3. С. И. Пекар, ЖЭТФ 38, 1786 (1960). 4. J. J. Hopfield, Phys. Rev. 112, 1555 (1958); J. J. Hopfield and D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids 12, 276 (1960). 5. R. Peierls, Ann. d. Phys. 13, 905 (1932). 6. J. Slater and W. Shockley, Phys. Rev. 50, 705 (1936). 7. G. H. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937). 8. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. 167, 384 (1933). 9. F. Seitz, Trans. Farad. Soc. 35, 74 (1939); F. Seitz, J. Chem. Phys. 6, 150 (1938); F. Seitz, Modern Theory of Soluds, N. Y., 1940. 10. J. Franck and E. Teller, J. Chem. Phys. 6, 859 (1958). 11. H. Haken, Fortschr. Phys. 6, 271 (1958). 12. M. B. Oбреимов, ЖРФХО 59, 548 (1927); I. V. Obreimov and W. J. de Haas, Comm. from Leiden, № 191, 3 (1929); I. V. Obreimov and W. J. de Haas, Comm. from Leiden, № 104, 25 (1930); И. B. Обреимов и А. Ф. Прикотько, Sow. Phys. 1, 203 (1932); 9, 34, 48 (1936); И. B. Обреимов, A. Ф. Прихотько и К. Г. Шабалдас, ЖЭТФ 6, 1062 (1936); И. B. Обреимов, A. Ф. Прихотько и К. Г. Шабалдас, ЖЭТФ 6, 1062 (1936); И. B. Обреимов, A. Ф. Прихотько и К. Г. Шабалдас, ЖЭТФ 6, 1062 (1936); И. B. Обреимов, 13. А. С. Давыдов, Изв. АН СССР, сер. Физ. 12, 608 (1948); Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, 1951. 14. M. Ueta, Suppl. Progr. Theor. Phys. 12, 40 (1959). \*) Небольшой объем статьм позволил лишь затронуть вкратце вопросы, возник-

<sup>\*)</sup> Небольшой объем статьи позволил лишь затронуть вкратце вопросы, возникние при изучении экситонов. Автор ограничился в основном исследованиями в его лаборатория.

- 15. V. Fano, Phys. Rev. 58, 544 (1940).
- 16. А. Н. Теренин, УФН 43, 347 (1951); А. Н. Теренин и В. Л. Ермо-лаев, УФН 58, 37 (1956).
- С.И. Вавилов, ДАН СССР 35, 110 (1942); С.И. Вавилови П. П. Феофилов, ДАН СССР 34, 243 (1942); С.И. Вавилов, ЖЭТФ 13, 13 (1943).
   L. Apker and E. Taft, Phys. Rev. 79, 964 (1950); 81, 698 (1951); 82, 814(1951).
   В. П. Жузеи С.М. Рывкин, в сборнике, посвященном семидесятилетию акад. А. Ф. Иоффев, М., 1950, стр. 216; ДАН СССР 77, 241 (1951); Изв. АН СССР, стр. 246, 02 (1952). акад. А. Ф. Иоффе», М., 1950, стр. 216; ДАН СССР 77, 241 (1951); Изв. АН СССР, сер. физ. 16, 93 (1952). 20. Е. Ф. Гросси Н. А. Каррыев, ДАН СССР 84, 261 (1952). 21. Е. Ф. Гросси Н. А. Каррыев, ДАН СССР 84, 261 (1952). 22. Е. Ф. Гросси Б. П. Захарченя, ДАН СССР 90, 745 (1953). 23. Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя и Н. М. Рейнов, ДАН СССР 97, 57, 221 (1954).

- 57, 221 (1954).
  24. Е. Ф. Гросс и Б. П. Захарченя, ДАН СССР 111, 564 (1956); E. F. Gross et B. P. Zakhartchenia, J. phys. et radium, № 1, 68 (1957).
  25. М. Науаshi, J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. 4, 107 (1952).
  26. М. Науаshi and K. J. Katsuki, J. Phys. Soc. Japan 7, 599 (1952).
  27. М. Науаshi, Suppl. Progr. Theor. Phys. 12, 160 (1959).
  28. Е. F. Gross, Suppl. Nuovo cimento 3 (4), 12-13 (1956).
  29. S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind, Compt. rend. 238, 67 (1954); S. Nikitine, L. Couture, M. Sieskind et G. Perny, Compt. rend. 238, 1786 (1954); S. Nikitine, M. Sieskind et G. Perny, Compt. rend. 238, 1987 (1954); S. Nikitine, R. Reiss et G. Perny, Compt. rend. 240, 505 (1955); S. Nikitine, Compt. rend. 240, 1415 (1955).
  30. Е. Ф. Гросс, УФН 63, 575 (1957).
  31. Е. Ф. Гросс, А. Г. Жилич, Б. П. Захарченя и А. В. Варфало-
- 32. Е.Ф. Гросс, А.Г. Жилич, Б.П. Захарченяи А.В. Варфаломеев, Физ. тв. тела 3, 1445 (1961). 33. J. H. Van Vleck, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford,
- 1932, стр. 178.
- 1932, стр. 178.
  34. F. A. Jenkins and E. Segrè, Phys. Rev. 55, 52 (1939); D. Harting and P. F. A. Klinkenberg, Physica 24, 669 (1949).
  35. E. Ф. Гросс, E. II. Захарченя и П. II. Павинский, ЖТФ 27, 2177 (1957); E. F. Gross, J. Phys. Chem. Solids 8, 172 (1959).
  36. L. D. Landau, Z. Phys. 64, 629 (1930).
  37. E. Burstein and G. E. Picus, Phys. Rev. 105, 1123 (1957).
  38. S. Zwerdling and B. Lax, Phys. Rev. 106, 51 (1957).
  39. S. Nikitine et H. Haken, Compt. rend. 250, 697 (1960).
  40. M. Balkanski and R. D. Waldron, Phys. Rev. 112, 123 (1958).
  41. J. Broser and R. Broser-Warminsky, J. Phys. Chem. Solids 8, 177 (1959).
  42. F. Seitz, Revs. Mod. Phys. 26, 7 (1954).

- 42. F. Seitz, Revs. Mod. Phys. 26, 7 (1954).

- 42. г. 5 е г г 2, неуз. мод. глуз. 20, 7 (1954).
   43. Е. Ф. Гросс и М. Л. Белле, ЖТФ 25, 948 (1955).
   44. Е. Ф. Гросс и А. А. Каплянский, ЖТФ 25, 1661, 2061 (1955).
   45. Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский и Б. В. Новиков, ЖТФ 26, 697, 913 (1956); ДАН СССР 110, 761 (1956).
   46. Е. Ф. Гросс и М. А. Якобсон, ДАН СССР 102, 485 (1955).
   47. Е. Ф. Гросс и Б. С. Разбирин, ЖТФ 27, 1398, 2173 (1957); ЖТФ 28, 297 (4055).
- 237 (1958).
- 48. Е. Ф. Гросс, Е. С. Разбирин и М. А. Якобсон, ЖТФ 27, 1149 (1957). 49. J. J. Hopfield and D. G. Thomas, Phys. Rev. 116, 573 (1959). 50. J. L. Birman, Phys. Rev. 114, 1491 (1959); 115, 1493 (1960).

- 50. J. L. Вігмал, Рһуз. Rev. 114, 1491 (1959); 115, 1493 (1960).
  51. J. J. Hорfield, Рһуз. Chem. Solids 10, 110 (1959).
  52. Е. Ф. Гросси Б. В. Новиков, ЖТФ 28, 782 (1958); Физ. тв. тела 1, 357 (1959).
  53. Е. Ф. Гросси И. Пастрняк, Физ. тв. тела 1, 162, 837 (1959).
  54. J. Н. Арfel, J. Рһуз. Chem. Solids 8, 193 (1959); J. H. Apfel and A. M. Рогtis, J. Рһуз. Chem. Solids 15, 33 (1960).
  55. В. П. Жузеи С. М. Рывкин, ДАН СССР 77, 241 (1951).
  56. Е. Ф. Гросси А. А. Каплянский, ЖТФ 25, 1664, 2061 (1955); Е. Ф. Гросси А. А. Каплянский, ЖТФ 25, 1664, 2061 (1955); Б. Ф. Гросси А. А. Каплянский, ЖТФ 26, 697 (1956).
  57. Е. Ф. Гросси М. А. Якобсон, ЖТФ 26, 1369 (1956).
  58. В. А. Архангельская и П. П. Феофилов, ДАН СССР 108, 803 (1956).
  59. Е. Ф. Гросси В. В. Соболев, ЖТФ 26, 1622 (1956).
  60. S. Nikitine, R. Reiss et G. Регпу, Compt. rend. 242, 2540 (1956); S. Nikitine et R. Reiss, Compt. rend. 245, 52 (1957); J. phys. et radium 17, 1017 (1957); S. Nikitine, J. phys. et radium 19, № 6, 21 (1958).
  61. Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин и Р. И. Шехмаметьев, Опт. испектр. 8, 232 (1960).

- и спектр. 8, 232 (1960).

- 62. Е.Ф. Гросс, Физ. тв. тела 3, 1899 (1961).
  63. F.A. Кгодег, Physica 7, 1 (1940).
  64. J. J. Lambe, C. C. Klick and D. L. Dexter, Phys Rev 103, 1715 (1956).
  65. J. J. Hopfield, J. Phys. Chem. Solids 10, 110 (1959)
  66. R. J. Collins, J. Appl. Phys. 30, 1135 (1959).
  67. J. Ewles and C. Curry, Proc. Phys. Soc. A63, 708 (1950).
  68. Е.Ф. Гросси Р.И. Шехмаметьев, Физ. тв. тела 3, 889 (1961).
  69. D. Dutton, J. Phys. Chem. Solids 6, 104 (1958).

- 69. D. Dutton, J. Phys. Chem. Solids 6, 101 (1958). 70. Е. Ф. Гросс и Р. И. Шехмаметьев, Физ. тв. тела 3, 3162 (1961). 71. Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин и Р. И. Шехмаметьев, Физ. тв. тела 4, 213 (1962).
- 72. С. И. Пекар, ЖЭТФ 33, 1022 (1957); 34, 1176 (1958); 35, 522 (1958); 36, 464 (1959); 37, 510 (1959); Физ. тв. тела 2, 262 (1960).
  73. W. R. Heller and A. Marcus, Phys. Rev. 84, 809 (1951).

- 74. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 34, 1593 (1958). 75. Е. Ф. Гросси А. А. Каплянский, ДАН СССР 132, 98 (1960). Физ. тв. тела 2, 379 (1960);
- 76. С. И. Пекар и Б. Е. Цеквава, Физ 77. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 34, 1593 (1958). 78. К. Н. Hellwege, Z. Phys. 129, 626 (1951). Физ. тв. тела 2, 261, 482 (1960).

- 79. Е. Ф. Гросс и А. А. Каплянский, ДАН СССР 139, 75 (1961). 80. R. J. Elliott, Phys. Rev. 108, 1384 (1957). 81. R. J. Elliott, Czech. J. Phys., Prague Conference Proceedings 1961; R. J. Elliоtt, Phys. Rev. 124, 340 (1961). 82. В.И. Черепанов и В.С. Галишев, Физ. тв. тела 3, 1085 (1961).
- 83. H. A. Lorentz, Verh. K. Akad. Wet. Amsterdam 18 (1878); 26 (1888); Proc. Acad. Amsterdam 24, 333 (1921).

- Асаd. Amsterdam 24, 333 (1921).
  84. Е. F. Gross, Czech. J. Phys. B11, 617 (1961); Е. Ф. Гросси Б. С. Разбирин, Физ. тв. тела 4, 207 (1962).
  85. М. С. Бродини С. И. Пекар, ЖЭТФ 38, 74 (1960).
  86. Е. F. Gross, J. Phys. Chem. Solids 8, 172 (1959).
  87. Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя и Б. С. Разбирин, Физ. тв. тела 3, 3083 (1961).
  88. Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя и О. В. Константинов, Физ. тв. тела 3, 305 (1961); Е. F. Gross, Czech. J. Phys. B11, 617 (1961).
  89. J. J. H орfield and D. G. Thomas, Phys. Rev. Lett. 4, 357 (1960).
  90. А. Г. СамойловичиЛ. Л. Коренблит, ДАН СССР 100, 43 (1955).
  91. Е. Ф. Гросси Б. П. Захарченя, ДАН СССР 90, 745 (1953).
  92. П. П. Павинский и А. Г. Жилич, Вестник ЛГУ, вып. 4, 50 (1957).
  93. А. Г. Жилич, Вестник ЛГУ, сер. физ.-хим, вып. 4, № 22, 5 (1959); вып. 2, № 10, 5 (1960).

#### ЛИТЕРАТУРА к РИС. 1, 9 и 10

- Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, Н. М. Рейнов, ДАН СССР 94, 231 (1954).

- 2. Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин, ЖТФ 27, 2173 (1957); Bi1, 617 (1961). 3. Е. Ф. Гросс, В. В. Соболев, Физ. тв. тела 2, 406 (1960). 4. К. Ф. Лидер, Дипломная работа (ЛГУ, 1960). 5. Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, Б. В. Новиков, ДАН СССР 110, 764 (1956).
- 6. Е. Ф. Гросс, Б. спектр. 8, 232 (1960). Б. С. Разбирин, Р. И. Шехмаметьев, Опт. и
- 7. Е. Ф. Гросс, Л. спектр. 8, 516 (1960). Л. Г. Суслина, К. Ф. Комаровских, Опт. и
- 8. Ε. Φ. Γροςς, Α. Α. Каплянский, ЖТФ 25, 2061 (1955).

- 9. Е. Ф. Гросс, М. А. Якобсон, Изв. АН СССР, сер. физ 25, 531 (1961) 10. Е. Ф. Гросс, В. В. Соболев, ДАН СССР 133, 56 (1960). 11. Е. Ф. Гросс, Л. Г. Суслина, Изв. АН СССР, сер. физич. 25, 532 (1961). 12. Е. Ф. Гросс, В. В. Соболев, ЖТФ 26, 1622 (1956).