

548.0:535

О ПОГЛОЩЕНИИ СВЕТА И ПРИЛИПАНИИ ЭЛЕКТРОНОВ И ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ДЫРОК В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКАХ. I*)

Я. И. Френкель

В части I показано, что поглощение света в кристаллическом диэлектрике может вызвать возбуждение последнего без ионизации; при этом «экситон», представляющий собой возбужденное состояние, должен двигаться в решетке кристалла таким же образом, как электрон или положительная дырка в случае ионизации. С поглощением фотона, вызывающим образование экситона, может быть связано испускание или поглощение одного фонона, а также передача квантованного импульса решетке в целом; этими обстоятельствами спектр поглощения значительно усложняется.

Вводя в рассмотрение искажение кристаллической решетки вблизи возбужденного атома, можно объяснить захват («прилипание») экситона, приводящий в конце концов к превращению его в большое количество фононов, что соответствует конечной стадии процесса превращения света в тепло в твердых телах.

Применение тех же принципов к электронам и положительным дыркам в оптически ионизованном кристалле позволяет объяснить явления «прилипания», характерные для диэлектриков и электронных полупроводников, не вводя представлений о физических неоднородностях или о химических примесях.

§ 1. Два типа поглощения света (электрически активное и неактивное); коллективизированные электроны, позитроны и экситоны. Поглощение светового кванта газом может привести либо к возбуждению

*) Работа написана в феврале 1936 г., опубликована в ЖЭТФ 6, 647 (1936) и Phys. Zs. Sowjetunion 9 (2/3), 158 (1936). Часть I воспроизводится по «Собр. избр. трудов», т. 2, М.—Л., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 182. Часть II («Основы количественной теории») здесь не публикуется.

одного из атомов, либо к его и о н и з а ц и и. Эти два типа поглощения света должны в общем случае иметь место также и тогда, когда газ конденсирован в кристаллический диэлектрик. Твердый диэлектрик характеризуется тем обстоятельством, что электроны остаются относительно крепко связанными с отдельными атомами (т. е. остаются «неколлективизированными», в противоположность электронам металлического тела). При возбуждении одного из атомов такого тела электрон может остаться связанным с ним (по крайней мере в случае нижних возбужденных состояний); однако, если размеры возбужденной орбиты в отдельном атоме превышают расстояние между соседними атомами (т. е. в случае более высоких возбужденных состояний), электрон начнет перемещаться от атома к атому, становясь свободным или «коллективизированным» и принимая участие в электрической проводимости оптически возбужденного кристалла. В этой фотопроводимости должна принимать участие также и положительная дырка, оставленная коллективизированным электроном. Поскольку число таких дырок относительно мало, так что каждая дырка (т. е. положительный ион) окружена нейтральными атомами, она может нейтрализоваться, захватив недостающий электрон у одного из своих соседей и превратив, таким образом, последний в свою очередь в положительную дырку. Благодаря этому процессу положительная дырка будет перемещаться в кристалле как своего рода коллективизированный п о з и т р о н, т. е. точно так же, как коллективизированный отрицательный электрон. На самом деле последний нельзя считать совершенно свободным. Правильнее всего представлять себе, что он перепрыгивает от атома к атому, не связываясь при этом с каждым из атомов на сколько-нибудь длительный промежуток времени, но, тем не менее, превращая его временно в отрицательный ион.

Если оптическое возбуждение атома в кристалле не приводит к его ионизации, то возбужденное состояние может передаваться от первоначально возбужденного атома к одному из его соседей и будет, таким образом, перемещаться по кристаллу, подобно коллективизированному электрону или положительной дырке. Подобно тому как положительную дырку можно рассматривать как коллективизированный позитрон, возбужденное состояние можно описывать как своего рода частицу *) — мы будем называть ее (коллективизированным) э к с и т о н о м **).

§ 2. Принципы волномеханической теории оптически возбужденного кристалла. Движение экситона может быть описано волномеханически с помощью «волн возбуждения», введенных мною в рассмотрение в связи с теорией поглощения света ***) и формально совершенно аналогичных волнам, описывающим движение электрона в кристалле в теории металлов Блоха. В обоих случаях соответствующая частица (экситон или электрон) характеризуется «квазиимпульсом», равным произведению постоянной Планка h на волновой вектор k ; энергия при этом пропорциональна косинусу этого квазиимпульса (умноженного на некоторую постоянную величину). Теория Блоха может быть применена не только к коллективизированным

*) По современной терминологии, в обоих случаях мы имеем дело с коллективным элементарным возбуждением всей системы взаимодействующих электронов и ионов в целом или с так называемой квазичастицей. (Прим. ред.)

**) Термин «квант» привел бы к смешению с понятием светового кванта или фотона, за счет которого создается экситон.

***) См.¹. В дальнейшем первая часть этой работы обозначается ¹, I, а вторая часть — ¹, II.

электронам, но также и к положительным дыркам, если последние рассматривать как коллективизированные позитроны².

Первоначально теория Блоха относилась лишь к свободным электронам в металлических телах; она была затем распространена (в форме, данной ей Пайерлсом и соответствующей почти свободным электронам) на случай в с е х электронов в любом кристаллическом теле, как в металле, так и в диэлектрике, причем отсутствие электрической проводимости в последнем случае объяснялось наличием широких запретных зон между энергетическими полосами, соответствующими различным атомным состояниям.

Метод Блоха для кристалла эквивалентен методу «молекулярных орбит» Ленаарда — Джонса, применявшемуся для описания движения валентных электронов в простых молекулах. Основной недостаток этого метода заключается, как это хорошо известно, в допущении возможности приписания многих — принципиально всех — электронов к одному и тому же ядру; взаимное отталкивание электронов учитывается при этом путем введения в рассмотрение эффективного («самосогласованного») поля, в котором каждый из электронов предполагается движущимся без взаимодействия с остальными. Подобный способ описания может быть до некоторой степени оправдан в случае свободных (т. е. слабо связанных) электронов в металле. Его применение к связанным электронам в диэлектрике (или к внутренним электронам в случае любого кристаллического тела) является, однако, недопустимым злоупотреблением методом Блоха. Следует пожалеть, что подобное злоупотребление практикуется в последнее время почти во всех работах по электронной теории твердого состояния, приводя иногда к совершенно ошибочным результатам. Одно из таких недоразумений (имеющееся в работе Хунда по классификации твердых тел с точки зрения их электрических свойств³ и в последней работе Вильсона, посвященной оптическим свойствам твердых тел⁴) состоит в фактическом исключении из рассмотрения непроводящих возбужденных состояний кристалла, т. е. таких состояний, которые, согласно вышеизложенным представлениям, характеризуются движущимися (коллективизированными) экситонами. Согласно теории Вильсона, основанной на методе Блоха, поглощение света диэлектрическим кристаллом неизбежно должно превращать его в проводник, причем результатом каждого элементарного акта является переход электрона из нижней заполненной энергетической зоны (соответствующей нормальному состоянию отдельного атома) в некоторое состояние верхней зоны, которое до тех пор оставалось совершенно «пустым». Этот электрон и вакантное место, оставленное им в первоначально заполненной зоне, соответствуют коллективизированной паре электрон — позитрон, рассмотренной нами выше. В действительности оба эти представления приводят к одним и тем же правилам отбора для поглощения света кристаллом.

§ 3. П р а в и л а о т б о р а д л я э л е к т р и ч е с к и а к т и в н о г о и н е а к т и в н о г о п о г л о щ е н и я. Крониг⁵ показал (для случая поглощения света металлом), что возможные переходы электрона, обусловленные поглощением фотона, подчиняются не только принципу сохранения энергии, но также принципу сохранения импульса. Последнее условие приводит к правилу отбора, выражаемому уравнением

$$\hbar p_2 - \hbar p_1 = \hbar q, \quad (1)$$

где $\hbar p_1$ — импульс электрона в начальном состоянии, $\hbar p_2$ — в конечном состоянии, а $\hbar q$ — импульс фотона. Следует отметить, что уравнение (1)

не принимает во внимание изменения импульса кристаллической решетки, а также испускания или поглощения фононов (звуковых квантов), связанных с тепловым движением (см. ниже).

В случае изолятора начальное состояние электрона, согласно теории Блоха — Вильсона, следует рассматривать как одно из состояний заполненной нижней энергетической зоны, соответствующей нормальному состоянию электрона в отдельном атоме. Переход электрона к одному из состояний верхней (первоначально вакантной) зоны сопровождается созданием вакантного состояния в нижней зоне, которое ведет себя как свободный положительный электрон с импульсом — $\hbar p_1$. Уравнение (1) можно, таким образом, рассматривать как выражающее принцип сохранения импульса для создания пары электрон — позитрон за счет поглощенного фотона в первоначально не проводившем кристалле.

Точно такие же результаты получаются и на основе альтернативного представления, согласно которому нормальные состояния кристалла определяются путем приписания электронам отдельным атомам, подобно тому как это имеет место в случае газа. Это представление составляет основу метода Гэйтлера — Лондона, который может быть применен к кристаллу точно так же, как и к отдельным молекулам, — путем составления антисимметричных линейных комбинаций волновых функций, описывающих движение электронов в поле отдельных ядер, и учета всех перестановок электронов между ядрами. Этот метод был применен недавно Блохинцевым² к случаю «электрически активного» поглощения света в ионном кристалле типа NaCl, причем поглощение фотона рассматривалось как причина перехода электрона от некоторого иона Cl^- к некоторому иону Na^+ . Эти ионы превращаются при этом в пару нейтральных атомов, причем Na играет роль отрицательного центра, а Cl — роль положительного центра. Стационарные состояния возбужденного кристалла могут быть описаны с помощью двух волн, характеризующих движение отрицательного центра (т. е. электрона, перескакивающего от одного из ионов Na^+ к следующему) с импульсом $\hbar p_- = \hbar p_1$ и положительного центра (переходящего от одного из ионов Cl^- к следующему) с импульсом $\hbar p_+ = -\hbar p_2$ в соответствии с законом сохранения (1).

Нижнее состояние, будучи невырожденным, является синглетным, тогда как возбужденное состояние представляет широкую зону энергетических уровней, соответствующих различным комбинациям значений p_+ и p_- . Так как при данном значении частоты света, совместном с условием для энергии $W_2 - W_1 = h\nu$, всегда можно найти значение и даже большое число таких значений, удовлетворяющих условию сохранения импульса (1), то последнее фактически не накладывает никаких ограничений на частоту поглощаемого света. Вместо спектральной линии, соответствующей возбуждению газа, мы получаем, таким образом, полосу поглощения примерно такой же ширины, как и зона, содержащая рассматриваемое возбужденное состояние. Точно такой же результат получается и в теории Вильсона, так как здесь условие (1) допускает поглощение любой частоты ν , совместной с принципом сохранения энергии, при определенном значении p_2 (или p_1) для каждого ν (в одномерном случае, или ряде значений p_2 в трехмерном случае).

Следует упомянуть, что аналогичные результаты получаются и в случае «электрически активного» поглощения света в газе или отдельном атоме, т. е. в случае поглощения, приводящего к ионизации, характеризующейся наличием непрерывной полосы поглощения.

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 n возможным значениям импульса \mathbf{p} экситона (где n — общее число атомов). в данном случае это расщепление не приводит к расширению линий поглощения в связи с уравнением

$$\hbar\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}, \quad (2)$$

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 (2) предполагались покоящимися *).

§ 4. Рассеяние экситонов и передача импульса кристаллу как целому. Движение, или, вернее, подвижность атомов может оказывать тройного рода воздействие на оптическое возбуждение диэлектрического кристалла.

Прежде всего поглощение фотона может сопровождаться поглощением или испусканием фонона, т. е. изменением на один квант энергии одной из упругих волн, характеризующих тепловое движение в кристалле. Влияние этого процесса на правила отбора может быть учтено, как это было показано в моей предыдущей статье^{1, II}, путем прибавления к импульсу фотона или вычитания из него импульса фонона $\hbar\mathbf{p}'$. Вместо уравнения (2) мы получаем при этом уравнение

$$\mathbf{p} = \mathbf{q} \pm \mathbf{p}' \quad (3)$$

или, приближенно, $\mathbf{p} = \mathbf{p}'$, так как для видимого света волновое число q очень мало по сравнению с волновым числом коротких упругих волн, между тем как спектр значений q приближенно совпадает со спектром, соответствующим волнам возбуждения. Мы видим, таким образом, что рассматриваемый эффект может привести к расширению линий поглощения, отвечающему ширине зоны возбуждения. Фактическое расширение должно зависеть от вероятности комбинированного испускания или поглощения фонона. Эта вероятность, как легко видеть, пропорциональна среднему значению энергии соответствующего упругого колебания (p') или, точнее, квадрату матричного элемента $(a_{p'})_{n, n-1}$, соответствующего поглощению фонона, или же матричного элемента $(a_{p'})_{n, n+1}$, соответствующего его испусканию; здесь n — первоначальное число фононов в состоянии p' (см. ^{1, II}).

В первом случае мы получаем вероятность, пропорциональную $1/(e^{\hbar\nu'/kT} - 1)$, где $\hbar\nu'$ — энергия фонона, а во втором случае — вероятность, пропорциональную $[1/(e^{\hbar\nu'/kT} - 1)] + 1$. В обоих случаях при высоких температурах вероятность пропорциональна абсолютной температуре T и практически не зависит от p' .

Поглощение фотона может также сопровождаться передачей некоторого импульса кристаллической решетке целой. В случае линейной решетки, расстояние между двумя соседними атомами которой равно a , этот импульс должен равняться нулю или же целому кратному величины $\pm 2\pi\hbar/a$. Эта возможность не была учтена в моей предыдущей статье, хотя она неизбежно вытекает из соотношения (11) на стр. 1284^{1, II}, определяю-

*) См. ^{1, I} и ⁶, в частности, стр. 921; следует упомянуть, что неправильное распределение атомов, имеющее, например, место в жидком теле, должно привести к значительному расширению линий поглощения.

шего матричный элемент энергии возмущения V_{0p} . Последний пропорционален сумме $\sum_{l=0}^{n-1} e^{i(p-q)l}$, где q — волновое число фотона (в единицах $2\pi/an$), n — число атомов, а p — волновое число волны возбуждения (в тех же единицах). Эта сумма отлична от нуля не только в случае $p = q$, рассмотренном в моей статье, но также и в более общем случае, когда разность $p - q$ является целым кратным (например, k) величины $2\pi/a$. Уравнение сохранения импульса (2) заменяется при этом уравнением

$$p = q + \frac{2\pi k}{a},$$

которое можно интерпретировать как результат передачи импульса $2\pi\hbar k/a$ всей решетке. Так как $|p| \leq \pi/a$, множитель k не может превышать единицу и условие

$$p - q = \pm \frac{2\pi}{a} \quad (4)$$

заменяет в этом случае уравнение (2). В случае простой кубической решетки с параметром a уравнения типа (2) или (4) должны иметь место для слагающих векторов \mathbf{p} и \mathbf{q} вдоль каждой из трех осей кристалла. В этом случае вместо отдельной линии поглощения мы получаем систему, состоящую из $3^3 = 27$ линий, обладающих примерно одной и той же интенсивностью; если падающий свет распространяется в направлении одной из трех главных осей кристалла, эта система сводится к небольшому числу различных линий.

§ 5. Искажение кристаллической решетки вблизи экситона. В дополнение к рассмотренным выше двум возможностям, исследованным многими авторами в связи с рассеянием электронных волн в кристалле, существует еще одна возможность, несмотря на свою важность, оставшаяся до сих пор не отмеченной. Эта возможность состоит в упругой деформации кристаллической решетки вблизи возбужденного атома, подобной той деформации, которая соответствовала бы замене нормального атома некоторым посторонним атомом, обладающим теми же свойствами, что и возбужденный атом.

В моей первой работе^{1,1} о поглощении света твердыми телами рассмотрен до некоторой степени сходный эффект, заключающийся в упругой деформации кристалла как целого, причем это представление было основано на том обстоятельстве, что для стационарных состояний возбужденного кристалла, описываемых различными волнами возбуждения, возбуждение локализуется не в определенном атоме, а как бы равномерно распределяется между всеми атомами. Эта точка зрения была справедливо подвергнута критике Пайерлсом, который попытался заменить ее понятием локальной деформации (вблизи возбужденного атома)⁶, но в свою очередь также впал в ошибку.

Ошибка Пайерлса заключалась в том, что он не учел следующего существенного обстоятельства: положения равновесия и нормальные колебания атомов в кристалле при наличии в определенном его месте возбужденного атома должны отличаться от положений равновесия и нормальных колебаний атомов в невозбужденном кристалле. Эта математическая ошибка выразилась в отсчете координат атомов, т. е. смещений ядер, обозначаемых для краткости одной буквой u , от одних и тех же точек $u = 0$ как для нормального, так

и для возбужденного кристалла. Далее, применяя теорию возмущений к поглощению света кристаллом, Пайерлс разлагает все выражения, содержащие координаты атомов, в степенные ряды, ограничиваясь рассмотрением членов первого и нулевого порядков. При этих условиях, он, действительно, получает ту часть влияния подвижности атомов, которая заключается в одновременном поглощении или испускании фонона. Продолжая разложение до членов более высокого порядка относительно u , можно было бы учесть этим способом и те процессы, которые связаны с одновременным поглощением или испусканием большего числа фононов. Это, однако, не было сделано Пайерлсом по следующему соображению. Если относительная вероятность испускания или поглощения отдельного фонона (совместно с поглощением фотона), определяющаяся членами первого порядка и измеряемая некоторым параметром χ , мала, то «кратными» процессами этого типа можно, очевидно, пренебречь. Согласно Пайерлсу кристалл должен вести себя в этом случае несколько необычным образом — не превращая энергию возбуждения в тепло (что соответствовало бы истинному поглощению света), а испуская ее в форме «модифицированного резонансного» излучения (частота света ν при этом увеличивается или уменьшается на частоту одного из упругих колебаний ν' точно так же, как при обычном рамановском рассеянии без резонанса). Такие тела были названы Пайерлсом «рассеивателями». В противоположном случае ($\chi \gg 1$) вероятность кратного процесса должна была бы возрастать с возрастанием его кратности (т. е. с увеличением числа одновременно поглощаемых или испускаемых фононов), что соответствовало бы случаю истинного поглощения (т. е. превращению световой энергии в тепло). Пайерлс нашел, однако, математическое рассмотрение этого случая невозможным, ввиду неприменимости к нему его метода возмущений.

Именно этот случай представляет, однако, непосредственный физический интерес; «рассеивателей» же в смысле теории Пайерлса, по всей вероятности, не существует.

§ 6. Локальное искажение решетки, создаваемое экситоном, как причина его прилипания. Этот дефект теории Пайерлса легко может быть восполнен путем применения нижеследующего метода, с математической точки зрения представляющего собой некоторую модификацию метода, примененного в моей первой статье, посвященной превращению света в тепло в твердых телах, и подвергнутого критике Пайерлса. Оба метода основываются на представлении, согласно которому кристалл в возбужденном состоянии отличается от невозбужденного кристалла в отношении положений и равновесия и нормальных колебаний атомов. При учете этого обстоятельства оказывается возможным легко вычислить вероятности переходов, не сопровождающихся излучением и состоящих в «испускании» или «поглощении» любого числа фононов, в частности, такого числа, которое соответствует полному превращению энергии возбуждения, полученной первоначально в результате поглощения фотона, в тепло. Такие переходы, связанные с одновременным изменением квантовых чисел нескольких различных колебаний на несколько единиц, возможны в силу того обстоятельства, что соответствующие волновые функции для нормального и возбужденного кристалла различны, подобно тому как это имеет место при переходе двухатомной молекулы из электронно-возбужденного состояния в нормальное состояние с более высокой колебательной энергией. Ошибка, допущенная мной в прежней работе, заключалась в предположении, что благодаря равномерному распределению атомного возбуждения по всей решетке, т. е. благодаря

коллективизации экситона, вся решетка испытывает однородную деформацию с результирующим изменением положений равновесия всех атомов и частот всех нормальных колебаний. В действительности же она может быть искажена только вблизи возбужденного атома (точно так же, как если бы последний являлся посторонним атомом, подставленным на место нормального), или же она остается совершенно не искаженной. Именно эта последняя возможность была рассмотрена Пайерлсом (для случая «рассеивателей») практически тем же способом, который был применен в моей второй работе, где вопрос о превращении света в тепло не рассматривался вовсе. Мы увидим в дальнейшем, что этот случай может иметь место для любого кристалла, как для «рассеивателя», так и для «истинного поглотителя» в смысле теории Пайерлса, соответствуя относительно быстрому движению экситона, описываемому обычными волнами возбуждения. В противоположном случае локального искажения решетки волны возбуждения должны носить существенно отличный характер, так как в этом случае переход экситона от атома к атому должен сопровождаться соответствующим смещением всей картины искажения в кристалле. Ясно, что в этом случае скорости движения экситона в решетке, измеряемая групповой скоростью соответствующих волн, будет значительно меньше, нежели в первом случае, где в движении не принимают участия тяжелые ядра. Во втором случае экситон будет, таким образом, вести себя практически как неподвижный, «прилипший» в результате упругой деформации, обусловленной его присутствием.

§ 7. Два механизма электрически неактивного поглощения света и превращения света в тепло. 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. Именно этот случай был исследован Пайерлсом, а также мной в статье^{1, II}.

Поглощение света может также привести к созданию «прилипшего» экситона, движущегося столь медленно, что он остается окруженным локальным искажением решетки, которое не дает ему возможности двигаться быстрее. В первом случае поглощение света может сопровождаться поглощением или испусканием в лучшем случае одного лишь фонона, что приводит к образованию резких линий поглощения. Во втором случае поглощение может сопровождаться испусканием или поглощением большего числа таких фононов, совместным 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 ударам «второго рода» в случае газа).

§ 8. Электрически активное поглощение света и прилипание электронов и позитронов. Предыдущие соображения применимы также и ко второму типу поглощения

света — электрически активному, или «фотоэлектрическому». В этом случае вместо одного экситона мы получаем две частицы — электрон и позитрон (положительная дырка). Вероятность их рекомбинации, сопровождающейся испусканием поглощенного фотона, в общем случае чрезвычайно мала (поскольку число таких пар в единице объема не слишком велико), и ею можно пренебречь по сравнению с вероятностью остальных процессов.

Как и в предыдущем случае, мы должны различать две возможности: одна соответствует свободному или подвижному состоянию, другая — «прилипшему» или практически неподвижному состоянию; легкая частица ведет себя при этом так, как если бы она влачила за собой тяжелый груз атомных смещений.

В современной электронной теории твердых тел до сих пор учитывалась только первая возможность. Действительно, в случае металлических тел эта возможность является е д и н с т в е н н о й. Мне представляется, однако, очевидным, что в случае неметаллических тел, как диэлектриков, так и электронных полупроводников, следует принимать во внимание также и вторую возможность, так как с ее помощью могут быть объяснены весьма простым образом оставшиеся до сих пор загадочными явления прилипания первоначально свободных электронов (и положительных дырок), создаваемых электрически активным поглощением света (внутренний фотоэлектрический эффект *).

Это «прилипание» фотоэлектронов в полупроводнике обычно объяснялось наличием в кристалле некоторых физических неоднородностей (малых трещин и т. д.) или химических загрязнений. Эта точка зрения кажется мне, однако, совершенно неудовлетворительной, так как прилипание фотоэлектронов (и позитронов) представляет собой весьма общее явление, столь же общее, как, например, проводимость, обуславливаемая электронами, находящимися в «свободном» состоянии. Физические неоднородности кристалла, так же как и химические загрязнения, могут играть только второстепенную роль, заключающуюся в создании дополнительных уровней испускания или поглощения электронов.

Поглощение света в полупроводнике (или диэлектрике) может привести к наличию прилипших частиц отчасти непосредственно, отчасти косвенным образом; в последнем случае первоначально свободная частица переходит в состояние «прилипшей» в результате смещения атома из их нормальных положений равновесия около атома, на котором рассматриваемая частица задержалась и который становится, таким образом, ее убежищем на значительно более длинный отрезок времени.

Сходный механизм прилипания был предложен Л. Д. Ландау⁷, который ограничился, однако, рассмотрением грубой схемы, учитывающей наличие физической неоднородности (потенциальная яма), создаваемой самим электроном. При этом Л. Д. Ландау сделал некоторые общие выводы относительно температурной зависимости кинетики процесса прилипания. Если прилипание легкой частицы — экситона, электрона, позитрона — является динамически возможным (необходимые для этого условия будут подробно рассмотрены в дальнейшем), оно должно соответствовать уменьшению энергии. Легкая частица, связанная с некоторым атомом, должна увеличивать притяжение, оказываемое им на своих соседей, что соответствует понижению взаимной потенциальной энергии. Это уменьшение энергии частично компенсируется искажением решетки, т. е. смещением положений равновесия атомов вблизи прилипшей частицы

*) Это прилипание проявляется, согласно Полю, в ограниченной величине перемещения электронов вдоль электрических силовых линий.

(наполовину в случае малых смещений). Тем не менее, прилипание приводит, поскольку мы рассматриваем условия равновесия, к освобождению энергии, причем избыток энергии свободной частицы преобразуется в энергию теплового движения (т. е. фононы).

Из вышеизложенной теории следует, таким образом, что прилипание свободных частиц — экситонов, электронов, позитронов — должно протекать особенно благоприятно при низких температурах и будет происходить спонтанно с выделением тепла. Обратный процесс перехода из прилипшего состояния в свободное оказывается возможным только при более высоких температурах, происходя за счет тепловой энергии. В противоположность точке зрения Л. Д. Ландау, я не вижу никаких оснований предполагать, что какой-либо из этих двух процессов должен требовать наличия энергии активации (в обычном химическом смысле этого термина, означающем температурную зависимость скорости типа $e^{-\frac{E}{kT}}$). Их следует рассматривать как обычные, не сопровождающиеся излучением, переходы, которые, с точки зрения энергии, должны удовлетворять условию резонанса, т. е. условию приближенного равенства энергий начального и конечного состояний, учитывая при этом, конечно, также и энергию тепловых колебаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. I. Frenkel, Phys. Rev. **37**, 47 (1); 1276 (II) (1931).
2. W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **13**, 430 (1932); D. Blochinzew, Phys. Zs. Sowjetunion **7**, 641 (1935).
3. F. Hund, Zs. Phys. **74**, 1 (1932).
4. A. Wilson, Proc. Roy. Soc. **A150**, 1 (1935).
5. L. Kronig, Proc. Roy. Soc. **A133**, 255 (1931).
6. R. Peierls, Ann. d. Phys. **13**, 905 (1932).
7. L. Landau, Phys. Zs. Sowjetunion **3**, 664 (1933).