

## УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

## СПЕКТР ВОЗБУЖДЕНИЯ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ \*)

Е. Ф. Гросс

## § 1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что у кристаллов наблюдаются широкие области сплошного поглощения света, расположенные в различных частях спектра. Это поглощение называется обычно собственным или основным поглощением кристаллической решетки. Со стороны длинных волн область сплошного поглощения имеет край (границу), который у некоторых кристаллов обрывается очень резко. Поглощение света у края быстро возрастает при продвижении по спектру в сторону больших частот, а коэффициент поглощения  $\kappa$  в области собственного поглощения достигает обычно очень большой величины порядка  $10^5$ — $10^6$  см<sup>-1</sup>. Положение длинноволновой границы поглощения в спектре зависит от вещества кристалла и определяется, как известно, шириной запрещенной зоны в кристалле.

Длинноволновый край основного поглощения связан у многих веществ с внутренним фотоэлектрическим эффектом. В веществах, обладающих фотоэлектрической чувствительностью, фотоэффект возбуждается главным образом длинами волн, попадающими на длинноволновый край основного поглощения. Это ясно видно, например, из рис. 1, на котором

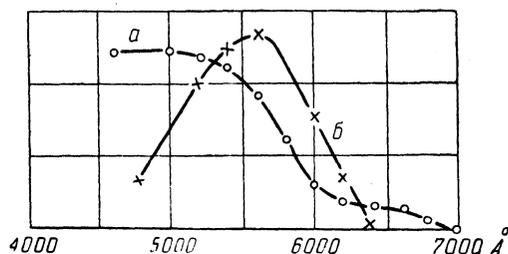


Рис. 1. Кривая поглощения (а) и кривая спектрального распределения фотопроводности (б) в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$  по А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе<sup>1</sup>.

представлена кривая спектрального распределения внутреннего фотоэффекта в кристалле закиси меди по данным А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе<sup>1</sup>. Максимум фотоэффекта расположен на длинноволновом краю основного

\*) Настоящий обзор включает, в основном, работы, опубликованные до 1956 г. Результаты работ, опубликованных позднее, автор намерен посвятить отдельную обзорную статью.

поглощения. Это эмпирическое правило было установлено еще Гудде-ном и Полем<sup>2</sup> в 1923 г. Однако до сих пор остается невыясненной при-чина резкого уменьшения fotocувствительности в области сильного по-глощения в основной полосе. Гудден<sup>3</sup> считал это явление загадочным. Как известно, Я. И. Френкель в 1931 г. ввел<sup>4</sup> для объяснения погло-щения света в основной полосе без возникновения фотопроводимости по-нятие экситона.

В связи с этим спектроскопические исследования поглощения све-та в кристаллах в областях около длинноволновой границы основного поглощения представляют большой интерес. Локальные уровни элект-ронов, расположенные в запрещенной зоне кристалла около нижнего края свободной зоны, а также около верхнего края заполненной зоны, свя-занные с дефектами кристаллической структуры, могут вызвать допол-нительное поглощение света в области около длинноволновой гра-ницы собственного поглощения решетки. Спектроскопические иссле-дования поглощения света в этой области могли, как нам представля-лось, внести большую ясность в явления фотоэффекта и обнаружить существование локальных уровней электронов в запрещенной зоне кри-сталла.

Поэтому в Физико-техническом институте Академии наук мы пред-приняли систематические исследования спектров поглощения кристал-лов, для того чтобы получить подробные сведения об энергетических уровнях электронов в кристаллических решетках.

При выборе объекта исследования мы остановились в первую оче-редь на кристалле закиси меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Выбор этого объекта определял-ся следующими соображениями. Электрические свойства закиси меди, как «классического» полупроводника, были уже давно подробно изучены. В последнее время В. П. Жузе и С. М. Рывкиным в 1947—1950 гг. были проведены в Физико-техническом институте тщательные исследования фотоэлектрических свойств этого кристалла. Кроме того, закись меди представляла собой удобный объект с чисто оптической стороны. Из за-киси меди можно легко готовить большие прозрачные пластинки разной толщины, так как этот материал хорошо обрабатывается на оптических станках.

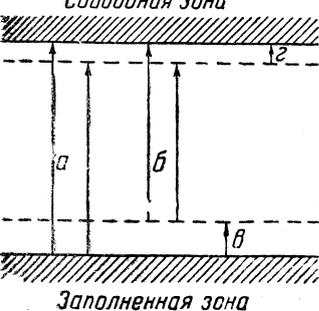


Рис. 2. Схема электронных уровней в кристаллах  $\text{Cu}_2\text{O}$  по данным, полученным Жузе и Рывкиным, для фотопроводимости.

На основании обстоятельных количествен-ных исследований внутреннего фотоэффекта в закиси меди около длинноволнового края по-глощения решетки  $\text{Cu}_2\text{O}$  В. П. Жузе и С. М. Рыв-кин<sup>5</sup> пришли к выводу о примесном характере фотопроводимости  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Существенную роль здесь играют локальные уровни электронов око-ло свободной зоны (уровни прилипания) и ак-цепторные уровни кислорода около заполнен-ной зоны кристалла. При этом Жузе и Рывкин впервые указали<sup>6</sup> на роль экситонов в явлении внутреннего фотоэлектрического эффекта. Для внешнего фотоэффекта экситонный механизм был предложен Апкером и Тафтом<sup>7</sup>.

В зависимости от расположения электрон-ных уровней в кристалле поглощение света мо-жет наблюдаться в различных спектральных областях. В кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$ , на основании исследований Жузе и Рывки-на<sup>5,6</sup> по фотопроводимости, следует ожидать, что поглощение света может быть связано с электронными переходами, схематически показанными на рис. 2. Разность энергий между уровнями при электронных переходах

типа *a* или *b* относительно больше, чем при переходах типа *e* или *g*. Энергии переходов *e* и *g* малы, и поэтому связанное с ними поглощение света можно ожидать в длинноволновой (инфракрасной) части спектра. Поглощение же света, связанное с переходами типа *a* и *b*, должно наблюдаться вблизи от границы основной полосы поглощения (для  $\text{Cu}_2\text{O}$  около  $6300 \text{ \AA}$ ), с длинноволновой ее стороны.

Поглощение света в  $\text{Cu}_2\text{O}$  было изучено мало. Видимая область спектра была исследована А. В. и А. Ф. Иоффе<sup>1</sup>, М. Пигаревым и С. Голубом<sup>8</sup> и Мёнхом<sup>9</sup>. Из этих исследований было известно, что кристалл  $\text{Cu}_2\text{O}$  обладает очень сильным поглощением в коротковолновой части спектра (основное поглощение решетки  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и резким спаданием поглощения у длинноволновой границы около  $\lambda 6300 \text{ \AA}$ . Мёнхом было показано<sup>9</sup>, что с понижением температуры спектр поглощения записи меди смещается в сторону коротких длин волн. Все эти исследования были выполнены на спектральных приборах с небольшой дисперсией.

## § 2. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ДЛИННОВОЛНОВОГО КРАЯ ОСНОВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛА ЗАКИСИ МЕДИ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Для того чтобы иметь возможность исследовать длинноволновый край основного поглощения более тщательно, мы воспользовались в наших опытах спектральными приборами, дисперсия которых приблизительно в 10 раз превышала дисперсию тех приборов, с которыми были выполнены прежние исследования. Первые опыты по изучению поглощения света около края основного поглощения решетки  $\text{Cu}_2\text{O}$  производились с помощью трехпризменного спектрографа фирмы К. Цейсс с камерой  $F=840 \text{ мм}$ . Дисперсия этого прибора в области  $\lambda 6300 \text{ \AA}$  составляла около  $25 \text{ \AA/мм}$ . Большая дисперсия спектрального прибора дала возможность наблюдать край собственного поглощения кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  в увеличенном масштабе. Благодаря этому удалось заметить явления, ускользавшие при наблюдениях с приборами малой дисперсии.

Запись меди для исследований спектров поглощения приготавливалась продолжительным окислением при температуре  $1025^\circ \text{C}$  электролитической меди высокой чистоты (99,99% Cu). Из полученных таким способом крупнокристаллических пластинок записи меди изготавливались полированные пластинки  $\text{CuO}_2$  различной толщины от нескольких десятков до нескольких сотен микрон.

Наши первые опыты по исследованию края основного поглощения в записи меди проводились при комнатной температуре ( $t = 20^\circ \text{C}$ ). В этих опытах (проведенных автором совместно с Н. А. Каррыевым), было обнаружено<sup>10</sup>, что край собственного поглощения кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  имеет сложное строение. Поглощение света около края не возрастает непрерывно с уменьшением длины волны, а имеет ступенчатый характер. Наблюдаются две резкие границы, где кривая поглощения претерпевает излом и образует как бы ступеньку. Эти границы при  $t = 20^\circ \text{C}$  расположены: 1) у  $\lambda 6371 \text{ \AA}$  (1,945 эв) и 2) у  $\lambda 6284 \text{ \AA}$  (1,972 эв), так что ширина ступеньки составляет около  $87 \text{ \AA}$  (0,027 эв). Поглощение света в области ступеньки между этими границами относительно невелико. За границей ступеньки ( $\lambda 6284 \text{ \AA}$ ) в сторону коротких волн поглощение начинает быстро возрастать, и кривая поглощения круто поднимается вверх. Все эти явления отчетливо видны на рис. 3, где представлена микрофотограмма спектра поглощения у края основной полосы.

У обоих краев ступеньки наблюдается еще одно интересное явление: перед каждой границей ступеньки (со стороны длинных волн) на

фоне поглощения наблюдается светлая узкая линия. Эти линии непосредственно примыкают к границам, где наблюдаются резкие изломы на кривой поглощения. Таким образом, светлые линии расположены у  $\lambda$  6371 Å и  $\lambda$  6284 Å и представляют собой узкие линии излучения\*).

При понижении температуры кристалла край основного поглощения кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  вместе со ступенькой и ее резкими границами смещается

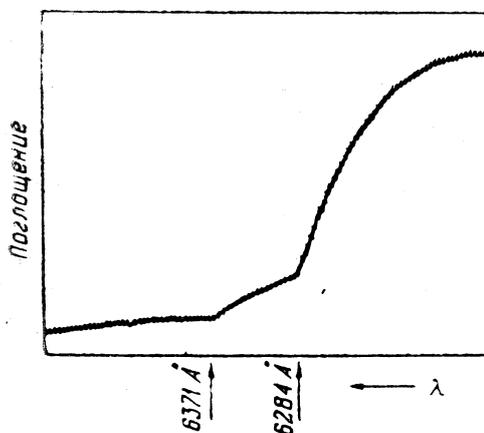


Рис. 3. Микрофотограмма «ступеньки» на краю основного поглощения кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$ .

в коротковолновую сторону спектра. Поглощение света на ступеньке очень сильно зависит от температуры и очень быстро уменьшается (по-видимому, по показательному закону) по мере охлаждения кристалла. Границы (изломы) поглощения у краев ступеньки смещаются и остаются резкими при охлаждении кристалла до температуры жидкого азота ( $T = 77,3^\circ\text{K}$ ). При  $T = 77,3^\circ\text{K}$  границы ступеньки расположены: 1) у  $\lambda$  6164 Å (2,010 эв) и 2) у  $\lambda$  6086 Å (2,034 эв). Расстояние между первой и второй границами, т. е. ширина ступеньки, при  $T = 77,3^\circ\text{K}$  равна 78 Å (0,024 эв). Таким образом, ширина ступеньки мало меняется с температурой.

Поглощение же в ней ослабляется при  $T = 77,3^\circ\text{K}$  настолько сильно, что становится мало заметной при этой температуре. Узкие светлые линии на краях ступеньки хорошо наблюдаются при низких температурах, особенно в толстых пластинках  $\text{Cu}_2\text{O}$  (0,5 мм и толще).

Результаты, описанные выше, были получены независимо от нас японскими авторами Хайяши и Катсуки<sup>11</sup>. Эти авторы сообщали в своей работе, что они наблюдали только границы (края) поглощения (absorption edges) в спектре поглощения закиси меди.

Нам удалось продвинуться дальше в изучении структуры края основного поглощения кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  и обнаружить новое интересное явление.

### § 3. СТРУКТУРА КРАЯ ОСНОВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛА $\text{Cu}_2\text{O}$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ $T = 77,3^\circ\text{K}$ (ЖИДКИЙ АЗОТ). ВОДОРОДОПОДОБНАЯ СЕРИЯ УЗКИХ ЛИНИЙ ПОГЛОЩЕНИЯ

По мере снижения температуры край основного поглощения кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  вместе с областью ступенчатого поглощения, как указано выше, смещается в коротковолновую сторону спектра (в его оранжевую часть), и на сплошном фоне ступеньки, сильно ослабевающим при низких температурах, выступает очень узкая линия поглощения<sup>12</sup>. Эта линия при температуре  $T = 77,3^\circ\text{K}$  становится чрезвычайно резкой и тонкой, так что ее ширина становится сравнимой с шириной узких линий в атомных спектрах. Положение ее сильно зависит от температуры, и при охлаждении кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  она, вместе со ступенькой, перемещается в коротковолновую часть спектра. При температуре  $T = 77,3^\circ\text{K}$  эта линия

\*) Светлые линии у краев ступеньки наблюдали также и Никитин с сотрудниками<sup>29</sup>.

Таблица I

Положение линий желтой серии экситона в спектре поглощения  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $T = 77,3^\circ\text{K}$

Квантовые числа $n$	Длины волн $\lambda_n$ в Å	Энергия в эв	Частота $\nu_n$ в $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_n$ в $\text{см}^{-1}$	
				набл.	выч.
1	6125,3	2,0234	16325,7	1134,3	785
2	5792,7	2,1396	17263,2	196,8	196,3
3	5756,6	2,1530	17371,2	88,8	87,2
4	5743,8	2,1578	17410,1	49,9	49,1
5	5738,1	2,1599	17427,5	32,5	31,4
6	5734,1	2,1615	17439,4	20,6	21,8
.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.
$\infty$	5727,4	2,1640	17460	0	0

расположена при  $\lambda$  6125,3 Å (см. табл. I,  $n=1$ ). На рис. 4 приведена фотография, показывающая одновременное существование широкой ступеньки и узкой линии на ней (см. § 5).

При понижении температуры не только сильно уменьшается коэффициент поглощения света на ступеньке, но чрезвычайно сильно ослабляется и сплошной спектр за ступенькой, так что граница начала сильного поглощения отодвигается в коротковолновую часть спектра быстрее, чем передвигается ступенька. Вследствие ослабления сплошного спектра при понижении температуры постепенно в желтой части спектра открывается серия отдельных линий поглощения, расположенных перед краем сильного поглощения. Эти линии при температуре  $T = 77,3^\circ\text{K}$  делаются очень узкими. Нам удалось обнаружить 5 узких линий, последовательно сближающихся с увеличением частоты, т. е. всего шесть линий с первой линией на фоне ступеньки. Положение линий сильно зависит от температуры, так что вся серия линий смещается в коротковолновую часть спектра при охлаждении кристалла. Расположение всех шести наблюдаемых нами линий в спектре при  $T = 77,3^\circ\text{K}$  указаны в таблице I ( $n$  от 1 до 6). На рис. 5 приведена спектрограмма желтой серии линий поглощения в  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

При повышении температуры к  $0^\circ\text{C}$  линии расширяются и становятся малозаметными на фоне непрерывного поглощения, сильно возрастающем по интенсивности при повышении температуры и надвигающемся со стороны коротких длин волн \*). Расширение линий происходит несимметрично, больше в длинноволновую часть спектра. Коротковолновая сторона линий при этом остается более резкой.

Система сближающихся узких линий сходится к границе, за которой начинается сплошной спектр поглощения. Граница континуума расположена около  $\lambda$  5727,4 Å (табл. I,  $n = \infty$ ). Дискретные линии с непрерывным спектром за ними образуют последовательность, имеющую вид серии, наблюдаемой в линейчатых спектрах поглощения атома (иона) вблизи границы серии.

Мы попытались найти закономерность в чередовании узких линий в спектре поглощения кристалла закиси меди, аналогичную серийной.

\*) Даже при комнатной температуре можно заметить следы первых членов серии  $n = 1$  и  $n = 2$ .

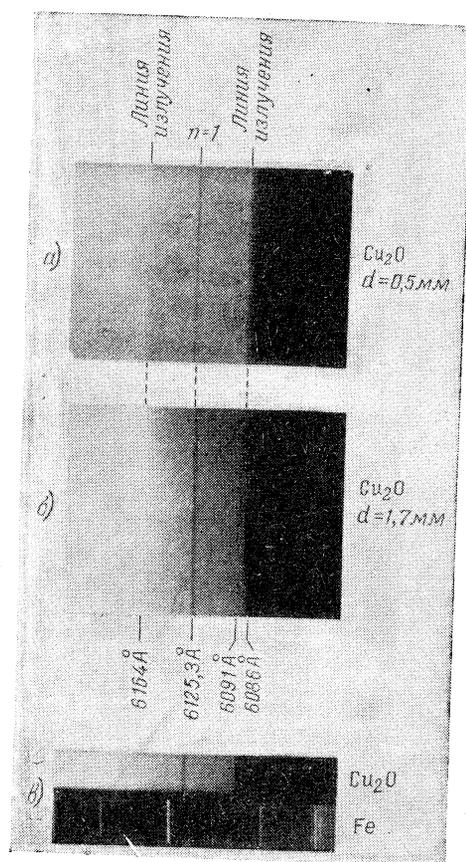


Рис. 4. Спектрограммы «ступеньки», узкой линии и линий излучения на краю основного поглощения кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $T = 77,3^\circ \text{ К}$ . а) Пластика  $\text{Cu}_2\text{O}$  толщиной  $d = 0,5 \text{ мм}$ ; б)  $d = 1,7 \text{ мм}$ ; в) сравнение линии  $\text{Cu}_2\text{O}$  с линиями спектра железа.

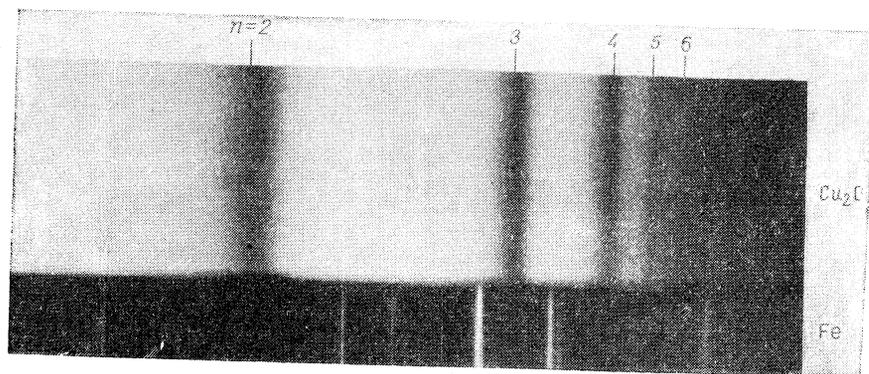


Рис. 5. Спектрограмма желтой серии экситона в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $T = 77,3^\circ \text{ К}$ .

Оказалось, что частоты  $\nu_n$  новых линий удовлетворяют простому серийному соотношению:

$$\nu_n = A - \frac{B}{n^2} = \nu_\infty - \frac{B}{n^2} = \left(17460 - \frac{785}{n^2}\right) \text{ см}^{-1}; \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots (1)$$

здесь  $n$  — квантовое число;  $A$  и  $B$  — постоянные. Величина  $A = \nu_\infty$  имеет значение границы серии ( $n = \infty$ ), т. е. соответствует красной границе фотодиссоциации системы зарядов в кристаллической решетке, которая вызывает появление серии линий в спектре  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

В таблице I приведены наблюдаемые на опыте и вычисленные по формуле (1) значения частот  $\nu_n$  линий серии. Здесь же сопоставлены (в волновых числах) наблюдаемые и вычисленные разности  $\Delta\nu_n$  между частотой  $\nu_\infty$  границы серии и частотами  $\nu_n$  линий серии:

$$\Delta\nu_n = \nu_\infty - \nu_n = \frac{B}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, 6.$$

Как видно из таблицы I, согласие между наблюдаемыми и вычисленными значениями частот  $\nu_n$  очень хорошее. Исключение составляет расхождение между числами для первой линии серии ( $n = 1$ ), которое особенно ясно выступает у разностей  $\Delta\nu_1$ .

Соотношение (1) и таблица I показывают, что серия линий, наблюдающихся в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$ , имеет водородоподобный характер. Сплошной спектр за границей серии линий следует связывать с отрывом электрона, происходящим в результате фотодиссоциации системы зарядов, вызывающей серию линий в спектре кристалла.

Существование узких линий поглощений в кристаллах при низких температурах неоднократно наблюдалось, например, у молекулярных кристаллов (Обреимов и Прихотько<sup>13, 14</sup>, Шпольский<sup>15</sup>), в щелочно-галогенидных солях, окрашенных и с примесями металлов (например, в KI—Tl; Юстер и Дельбек, Прингсхейм<sup>16</sup>), в солях редких земель и т. д.

Однако до сих пор в кристаллах никогда не наблюдались группы линий, удовлетворяющих серийным закономерностям.

#### § 4. ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ВОЗБУЖДЕНИЯ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ. ЖЕЛТАЯ СЕРИЯ ЭКСИТОНА В КРИСТАЛЛЕ $\text{Cu}_2\text{O}$

Исследования, описанные выше, устанавливают новый интересный факт, что в твердом теле могут наблюдаться серии узких линий с большим числом членов, закономерно сходящихся к границе серии, и аналогичные тем, которые наблюдаются в свободных атомах и ионах.

Отсюда естественно встает вопрос, каким образом возникает в кристаллической решетке закиси меди водородоподобная серия и чем она вызвана. Положение серии линий в спектре непосредственно около длинноволнового края собственного поглощения решетки и большой коэффициент поглощения в линиях серии позволяют считать, что явление связано с основной решеткой кристалла закиси меди, а не с ее локальными нарушениями и отступлениями от стехиометрических соотношений\*). Серийная закономерность (1) водородоподобного атома

\*) Известно, что в кристалле закиси меди обычно имеется избыток кислорода, который может быть удален продолжительным прокаливанием  $\text{Cu}_2\text{O}$  при высоких температурах в вакууме. Несмотря на такую обработку кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$ , серия линий поглощения сохранялась в спектре. Это показывает, что происхождение серии не связано с избытком кислорода в кристалле.

в чередовании линий серии показывает, что система электрических зарядов в кристалле, вызывающая появление водородоподобной серии, связана силами Кулона. Расположение границы серии около края основного поглощения решетки дает основание считать, что линии серии, вероятно, связаны с переходами электронов на уровни, расположенные в непосредственной близости около нижнего края свободной зоны.

Все эти соображения привели нас к мысли, что водородоподобная серия узких линий в записи меди вызвана поглощением света, связанным с возбуждением экситонов в решетке  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Представление об экситоне как о возбужденном состоянии решетки, которое может перемещаться (блуждать по кристаллу), было создано <sup>4</sup> Я. И. Френкелем в 1931 г. Френкель впервые обратил внимание на возможность существования в кристаллической решетке особого возбужденного состояния электронов, которое, возникнув в одной какой-либо ячейке кристалла, передается без излучения (резонансным путем) от ячейки к ячейке и, таким образом, перемещается (мигрирует) по кристаллу.

После работ Френкеля экситоны и их свойства изучались Ванниером <sup>17</sup>, Моттом <sup>18</sup>, Слэтером и Шокли <sup>19</sup>, Франком и Теллером <sup>20</sup> и Зейтцем <sup>21</sup>. В последнее время различные свойства экситонов рассматривались Зейтцем <sup>22</sup>, Хеллером и Маркусом <sup>23</sup>, Ансельмом и Фирсовым <sup>24</sup>, Самойловичем и Куренблитом <sup>25</sup>, Самойловичем и Кононовой <sup>26</sup>, а также Ипатовой.

Ванниер <sup>17</sup> и Мотт <sup>18</sup> рассматривают экситон как квазиводородный атом <sup>\*</sup>), в котором электрон и дырка, связанные силами Кулона, вращаются вокруг их общего центра тяжести. Электрон и дырка в экситонном состоянии вместе перемещаются (мигрируют) по кристаллу и, оставаясь связанными, не являются носителями тока и не участвуют в электропроводности.

Связанные экситонные состояния электрона и дырки характеризуются дискретными энергетическими уровнями водородоподобного атома. Спектр поглощения такой системы должен поэтому состоять из дискретных линий <sup>\*\*</sup>), соответствующих переходам системы под воздействием света в различные возбужденные состояния экситона. В этих состояниях экситон не является носителем тока. Фотопроводимость должна возникать, когда свет более высокой частоты сможет диссоциировать экситон и перевести кристалл в состояние со свободными электроном и дыркой, когда последние становятся носителями тока.

Отсюда следует, что дискретные энергетические уровни возбужденных состояний экситона должны быть расположены ниже края свободной зоны проводимости, а красная граница фотодиссоциации экситона должна совпадать с ее нижним краем (определенным из оптических данных <sup>\*\*\*</sup>). Отсюда видно, что дискретные линии поглощения света, соответствующие переходам электронов в экситонные состояния, должны быть расположены в спектре с красной стороны края основного поглощения и сходиться к границе серии, расположенной на краю основного поглощения.

<sup>\*</sup>) Масса положительной дырки близка к массе электрона и поэтому естественнее рассматривать экситон подобным не атому водорода, а позитронию.

<sup>\*\*</sup>) Возможность существования узких линий в спектрах поглощения кристаллов была показана также Пайерлсом <sup>27</sup>.

<sup>\*\*\*</sup>) Определение края зоны из спектроскопических данных может не совпадать с определением термическим.

Таким образом, из теоретических соображений следует для частот спектра поглощения экситона сериальная зависимость, характерная для водородоподобного атома:

$$\nu_n = \nu_\infty - \frac{R'}{n^2}, \quad (2)$$

где  $\nu_n$  — частота  $n$ -й линии поглощения в спектре экситона,  $\nu_\infty$  — постоянная, имеющая значение частоты границы серии в спектре поглощения экситона, т. е. соответствующая энергии фотодиссоциации экситона,  $n$  — квантовое число, принимающее целочисленные значения 1, 2, 3, ...,  $R'$  — величина, определяемая соотношением

$$R' = \frac{R \frac{\mu}{m}}{n_0^4},$$

где  $R$  — постоянная Ридберга,  $n_0$  — показатель преломления,  $m$  — масса электрона в вакууме,  $\mu$  — приведенная эффективная масса экситона

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

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — эффективные массы электрона и дырки.

Если обратиться теперь к результатам опытов, описанных выше, то оказывается, что экспериментальные данные находятся в очень хорошем согласии с представлениями об экситоне. Далее, данные опытов позволяют определить для  $\text{Cu}_2\text{O}$  из значений константы  $B$  серии экситона приведенную массу экситона  $\mu$  и из нее вычислить или эффективную массу  $\mu_1$  электрона, или эффективную массу  $\mu_2$  дырки, если одна из этих величин известна. Принимая  $\mu_2 \cong 1^*$ ) и  $n_0 = 2,5$ , из данных для спектра экситона получаем значение для  $\mu_1 = 0,4$ .

Таким образом, из спектра экситона получаются разумные значения для эффективных масс, что указывает на хорошее согласие теории с опытом.

На основании вышеизложенного нужно сделать заключение, что наблюдаемая нами <sup>10, 12</sup> на опыте водородоподобная серия узких линий в желтой части спектра поглощения кристалла закиси меди представляет собой оптический спектр экситона и является прямым доказательством существования экситонов в кристаллической решетке.

Эти результаты были получены нами еще весной 1951 г. \*). Несколькими месяцами позже факт существования водородоподобной серии узких линий в твердом теле, установленный нашими опытами <sup>10, 12</sup> с кристаллом закиси меди, был подтвержден работой японских физиков Хайяши и Катсуки <sup>28</sup>, которые наблюдали в закиси меди в желтой части спектра серию линий, но ошибочно приписали ее полярону (self-trapped electron). В 1954 г. наши опыты с закисью меди были повторены во Франции и получили новое подтверждение в работах Никитина с группой сотрудников <sup>29</sup>.

\*) Значение  $\mu_2 \cong 1$  можно принять как среднее из значения для  $\mu_2 = 1,5 - 1,8$ , полученного из данных для  $F$ -центра в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$ , и значения  $\mu_2 = 0,5$ , полученного из термоэлектрической электродвижущей силы и эффекта Холла. Эти данные любезно сообщили нам С. И. Пекар и В. П. Жузе.

\*\*) Результаты этих исследований были доложены 19. IX. 1951 г. в Физико-техническом институте АН СССР в Ленинграде и 12. XII. 1951 г. в Физическом институте АН УССР в Киеве.

### § 5. СРАВНЕНИЕ СПЕКТРА ЭКСИТОНА СО СПЕКТРОМ АТОМА ВОДОРОДА. СВОБОДНЫЕ И ПОЛЯРИЗУЮЩИЕ ЭКСИТОНЫ

Возбуждение экситона в кристаллической решетке под воздействием квантов света может быть представлено схемой, изображенной на рис. 6, а. Рядом (рис. 6, б) изображена энергетическая схема атома водорода, масштаб которой уменьшен в  $\frac{R}{R'}$  раз для сравнения с энергетической схемой

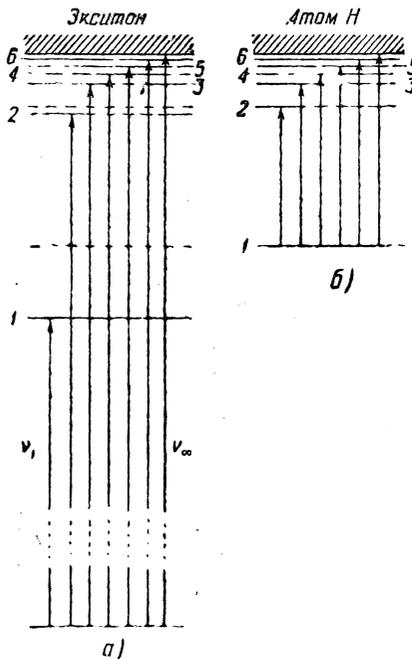


Рис. 6. Схема уровней экситона и атома водорода.

$\nu_1 = 2,023 \text{ эв}$ ;  $\nu_\infty = 2,164 \text{ эв}$ . Частота первого члена серии экситона определяет наименьшую энергию образования экситона. Как видно из схемы рис. 6, а, экситон может быть создан в возбужденных состояниях, для чего требуются большие энергии.

Из вышеизложенного следует, что сравнение спектра экситона со спектром атома водорода нужно производить не по частотам  $\nu_n$ , а по разностям  $\Delta\nu_n$  между частотой границы серии  $\nu_\infty$  и частотами  $\nu_n$  линий серии экситона:

$$\Delta\nu_n = \nu_\infty - \nu_n.$$

Из сравнения чисел последнего столбца таблицы I видно, что имеют место значительные отступления от водородоподобности у первого члена

\*) Если бы число экситонов в состоянии с квантовым числом  $n = 1$  было достаточно велико, то могла бы наблюдаться серия переходов из состояния экситона  $n = 1$  в возбужденные состояния с квантовыми числами  $n = 2, 3, 4, \dots$ . Эта серия линий, подобная серии Лаймана атома водорода, должна лежать в инфракрасной части спектра. Возможно, что у некоторых кристаллов с очень узкой запрещенной зоной концентрация экситонов, возбужденных термически, может быть достаточно большой, чтобы можно было наблюдать эту «инфракрасную серию» экситона.

экситона. Сопоставление обеих схем показывает, что имеет место существенное различие между схемой возбуждения экситона с основного уровня в кристалле

$$\nu_n = \nu_\infty - \frac{R'}{n^2}$$

$$(n = 1, 2, 3, 4, \dots)$$

и схемой возбуждения атома водорода с основного (нормального) состояния атома водорода

$$\nu_n = R \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$(n = 2, 3, 4, \dots).$$

В отличие от атома водорода для создания экситона, т. е. для образования в кристалле дырки, связанной с электроном в систему, подобную невозбужденному атому водорода, необходимо затратить энергию  $\nu_1$  — энергию образования экситона в одноквантовом состоянии  $n = 1$  (\*). Теория не дает этой величины, но  $\nu_1$  может быть определена экспериментально из спектра экситона так же, как и величина  $\nu_\infty$  фотодиссоциации экситона. Для закиси меди

серии экситона  $n = 1$  \*). Отсюда следует, что кулонов закон взаимодействия между дыркой и электроном в кристалле, как диэлектрической среде, введенный Моттом<sup>18</sup>,

$$V = - \frac{e^2}{rn_0^2},$$

где  $n_0$  — показатель преломления, не выполняется для малых орбит экситона. Соответствующие уровни энергии лежат глубже, чем водородные, как это видно на схемах рис. 6.

Первый член серии экситона в  $\text{Cu}_2\text{O}$  выделяется не только положением, но и своей исключительной узостью, резкостью и чрезвычайно малой интенсивностью по сравнению с другими членами серии. Для того чтобы хорошо его наблюдать, необходимо брать толстые пластинки  $\text{Cu}_2\text{O}$ . На рис. 4, *a* и *b* представлены спектрограммы, полученные с пластинками  $\text{Cu}_2\text{O}$  толщиной 0,5 и 1,7 мм. Первый член серии  $n = 1$  виден здесь совершенно отчетливо. Здесь же видна «ступенька» и линии эмиссии на ее краях, о которых говорилось выше. На рис. 4, *в* представлена спектрограмма первого члена серии рядом с участком спектра сравнения железа, откуда видно, что ширина первого члена серии сравнима с шириной атомных линий Fe. Очень слабое поглощение у первого члена серии и его малая ширина показывают, что переход из основного уровня кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  на первый уровень экситона имеет очень малую вероятность и запрещен правилами отбора. Сильное поглощение в других линиях серии экситона показывает, что в заиси меди с гораздо большей вероятностью образуются экситоны в возбужденных состояниях.

По представлениям Я. И. Френкеля<sup>4</sup> в кристалле могут быть экситоны двух основных типов, названные им «свободными» и «прилипшими». Эти два типа экситонов были рассмотрены в последнее время А. С. Давыдовым<sup>30</sup> для случая молекулярных кристаллов («свободные» и «локализованные» экситоны) и И. М. Дыкманом и С. И. Пекаром<sup>31</sup> и И. М. Дыкманом<sup>32</sup> для ионных кристаллов («неполяризующие» и «поляризующие» экситоны).

В экситонах первого типа возбуждение настолько быстро передается в кристалле от ячейки к ячейке, что взаимодействие электрона и дырки с колебаниями ионов не может осуществиться. Экситон не вызывает инерционной поляризации кристалла. Так как в этом случае нет взаимодействия экситона с колебаниями ионов, линии спектра возбуждения свободного, неполяризующего экситона остаются узкими.

В экситонах второго типа передача энергии от ячейки к ячейке решетки происходит медленно. Экситон создает локальную инерционную поляризацию кристалла и подобно полярону может двигаться по кристаллу вместе с нею. Вследствие взаимодействия с колебаниями ионов решетки линии спектра возбуждения «локализованного», «поляризующего» экситона расширяются в широкие полосы.

По вычислениям Дыкмана и Пекара<sup>31</sup> неполяризующие экситоны образуются в ионных кристаллах, в которых отношение эффективных масс электрона и дырки  $\frac{\mu_1}{\mu_2}$  невелико  $\left(\frac{1}{10} < \frac{\mu_1}{\mu_2} < 10\right)$ . Спектр возбуждения экситонов этого типа образует водородоподобную серию узких линий.

\*) Следует заметить, что отнесение линии  $n = 1$  к спектру экситона условно. Эта линия возникает от переходов электронов в пределах одной элементарной ячейки кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Поэтому формула (2) к такому переходу неприменима. В связи с этим возникает вопрос, можно ли эту линию относить к спектру экситона.

Поляризующие экситоны существуют только в тех ионных кристаллах, у которых  $\frac{\mu_1}{\mu_2}$  велико или, наоборот, мало ( $\frac{\mu_1}{\mu_2} > 10$  или  $\frac{\mu_1}{\mu_2} < \frac{1}{10}$ ).

Спектр возбуждения поляризующих экситонов не образует водородоподобной серии и состоит из широких полос шириной порядка десятых долей электрон-вольта. Этот случай осуществляется у щелочно-галогидных кристаллов. Обнаруженные Хильшем и Полем широкие полосы поглощения в этих кристаллах, расположенные в ультрафиолетовой части спектра, могут быть интерпретированы как экситонные полосы. Вычисления Дыкмана<sup>32</sup> экситонного поглощения света в кристалле КСl дали хорошее согласие с опытом.

Очень малая ширина не только первой, но и других линий желтой серии экситона в кристалле закиси меди приводит к заключению, что экситон в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$  быстро перемещается, мигрирует по кристаллу, т. е. является свободным, не поляризующим экситоном.

#### § 6. ЗЕЛЕНАЯ СЕРИЯ ЭКСИТОНА В КРИСТАЛЛЕ $\text{Cu}_2\text{O}$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ $T = 77,3^\circ \text{K}$ (ЖИДКИЙ АЗОТ)

Дальнейшие исследования были направлены на более глубокое изучение явлений, обнаруженных при поглощении света в закиси меди и описанных выше.

Было, прежде всего, интересно продвинуться дальше в область сплошного поглощения закиси меди за границу серии узких линий экситона. Исследование этой области представляет большие трудности из-за очень большого коэффициента поглощения. Даже сквозь сравнительно тонкие пластинки  $\text{Cu}_2\text{O}$  свет в этой области длин волн практически почти не проходит. Все же при очень большой экспозиции уже в первых наших опытах мы обнаружили<sup>12</sup> неоднородность в сплошном спектре поглощения  $\text{Cu}_2\text{O}$  за границей желтой серии экситона. Сильное сплошное поглощение, начинающееся сразу же за серией линий, постепенно немного ослабевает при продвижении в коротковолновую часть и достигает некоторого широкого минимума, расположенного при  $T = 77,3^\circ \text{K}$  приблизительно около  $5500 \text{ \AA}$  ( $2,25 \text{ эв}$ ). Это указывало на какую-то неоднородную структуру свободной зоны в кристалле закиси меди. Поэтому мы, совместно с Б. П. Захарченя, предприняли<sup>33</sup> новые исследования этого явления. Для того чтобы продвинуться дальше в область сплошного поглощения и глубже изучить явление, необходимо было уменьшить поглощение света в исследуемых образцах  $\text{Cu}_2\text{O}$ , т. е. получить пластинки  $\text{Cu}_2\text{O}$  возможно более тонкими. Осторожной полировкой удавалось довести пластинки закиси меди до толщины около 20 микрон.

В спектре поглощения тонких пластинок  $\text{Cu}_2\text{O}$  при температуре жидкого азота ( $T = 77,3^\circ \text{K}$ ) за минимумом поглощения с коротковолновой стороны от желтой серии открывается новая, «зеленая» серия узких линий, сходящихся в коротковолновую сторону к границе, за которой наблюдается сплошное поглощение. Нам удалось наблюдать на спектрограмме четыре линии второй серии. Первые члены серии хорошо наблюдаются и визуально. Поглощение света в линиях зеленой серии значительно больше, чем в линиях желтой серии, и они более широкие. Измерения показали, что частоты  $\nu_n$  этих четырех линий также хорошо удовлетворяют сериальной закономерности водородоподобного атома:

$$\nu_n = \nu_\infty - \frac{B}{n^2} = \left( 18507 - \frac{1246}{n^2} \right) \text{ см}^{-1} \quad (2)$$

$$(n = 2, 3, 4, 5, \dots).$$

Мы не могли обнаружить при температуре жидкого азота ни визуально, ни на спектрограммах линию, которую можно было бы интерпретировать как первый член  $n = 1$  зеленой серии.

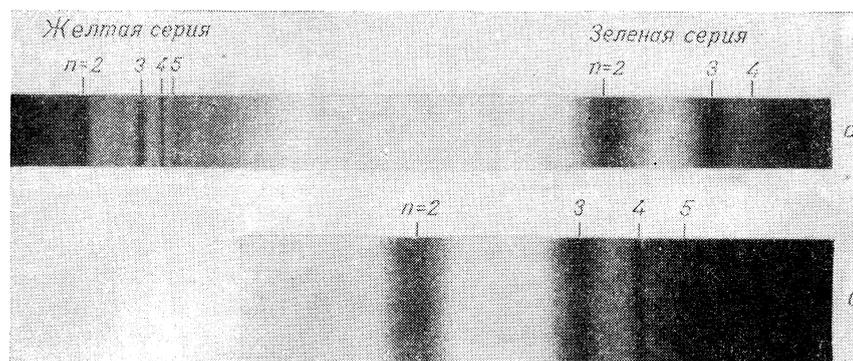


Рис. 7. Спектрограммы желтой и зеленой серий в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$  (а) и увеличенной зеленой серии (б) при  $T = 77,3^\circ \text{K}$ .

На рис. 7 приведен участок спектра, на котором видны обе серии и представлена зеленая серия в увеличенном виде.

Таблица II

Положение линий зеленой серии экситона в спектре поглощения  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $T = 77,3^\circ \text{K}$

Квантовые числа $n$	Длины волн $\lambda_n$ в $\text{Å}$	Энергия в эв	Частоты $\nu_n$ в $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_n$ в $\text{см}^{-1}$	
				набл.	выч.
1	—	—	—	—	1246
2	5496	2,255	18 195	312	311
3	5444	2,277	18 369	138	138
4	5426	2,284	18 429	78	77
5	5419	2,287	18 454	53	50
·	·	·	·	·	·
·	·	·	·	·	·
·	·	·	·	·	·
$\infty$	5404	2,294	18 507	0	0

В таблице II приведены частоты  $\nu_n$  линий зеленой серии, а также разности  $\Delta\nu_n$  между частотами  $\nu_\infty$  границы серии и частотами  $\nu_n$  наблюдаемых линий

$$\Delta\nu_n = \nu_\infty - \nu_n = (18507 - \nu_n) \text{ см}^{-1}.$$

Разности  $\Delta\nu_n$ , полученные из эксперимента, сопоставлены в таблице II со значениями  $\Delta\nu_n$ , вычисленными из соотношения

$$\Delta\nu_n = \frac{B}{n^2} = \frac{1246}{n^2} \text{ см}^{-1}$$

$$(n = 2, 3, 4, 5).$$

Как видно из таблицы II, частоты второй серии также очень хорошо удовлетворяют серийной закономерности водородоподобного атома. Граница зеленой серии смещена относительно границы желтой серии

в сторону больших частот на величину  $\delta = 0,130$  эв. Мы полагаем, что вторая водородоподобная серия в закиси меди вызывается так же, как и первая серия, экситонами в кристаллической решетке  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Одним из возможных объяснений появления двух серий в спектре поглощения может служить предположение о существовании двух налегающих свободных зон в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$ , как представлено на рис. 8. Каждая серия сходится к своей зоне проводимости.

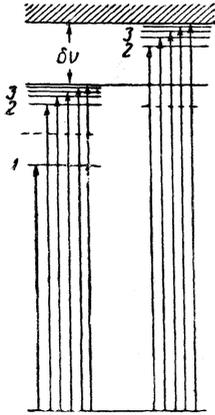


Рис. 8. Возможная схема возбуждения желтой и зеленой серий в  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Обращает на себя внимание, что разность частот границ желтой и зеленой экситонных серий  $\delta = 0,130$  эв в пределах ошибок измерений совпадает с энергией одной из полос инфракрасного поглощения в  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>10</sup>, равной 0,138 эв. Возможно, что эти полосы инфракрасного поглощения принадлежат колебаниям решетки  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Зеленую серию в закиси меди наблюдали также Хайяши и Катуки<sup>28</sup>, которые тоже относят ее к экситону. Желтую же (первую) серию в  $\text{Cu}_2\text{O}$  Хайяши и Катуки связывают с поляроном (self-trapped electron), что является ошибочным по следующим соображениям:

- 1) Энергия диссоциации полярона порядка десятых электрон-вольта<sup>34</sup>, и поэтому спектр поглощения света поляроном должен быть расположен в инфракрасной области, а не в видимой части, как желтая серия в  $\text{Cu}_2\text{O}$  с энергией возбуждения порядка 2 эв.
- 2) По своей поляризационной природе полярон тесно связан с колебаниями решетки, и поэтому оптический спектр его возбуждения должен состоять в основном из одной широкой полосы, как у  $F$ -центров<sup>34,35</sup>, а не из очень узких линий, как у желтой серии.
- 3) При понижении температуры поглощение света, вызванное поляронами, должно очень сильно уменьшаться, так как концентрация поляронов в кристалле убывает по показательному закону<sup>34</sup>. Ничего подобного не наблюдается у желтой серии  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

#### § 7. СПЕКТР ЭКСИТОНА В $\text{Cu}_2\text{O}$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ $T = 4,2^\circ \text{K}$ (ЖИДКИЙ ГЕЛИЙ)

##### Новые линии

Для того чтобы более тщательно исследовать серии экситона, были предприняты новые опыты с поглощением света в кристалле закиси меди при более глубоком охлаждении кристалла до температуры жидкого гелия  $T = 4,2^\circ \text{K}$ . В этих новых опытах, в которых кроме Б. П. Захарченя, принял участие Н. М. Рейнов, применялся спектральный прибор большей дисперсии. Дисперсия призмного спектрографа, использованного в этих исследованиях, составляла приблизительно 7 Å/мм, в области спектра около  $\lambda = 5800 \text{ Å}$ , т. е. в три раза превышала дисперсию ранее применявшегося спектрографа.

При охлаждении кристалла закиси меди до температуры жидкого гелия наблюдались<sup>36</sup> следующие явления. Ширина линий поглощения как желтой, так и зеленой серии при понижении температуры до  $T = 4,2^\circ \text{K}$  убывала, и линии становились значительно уже, чем при температуре жидкого азота. Обе серии линий смещались дальше в коротковолновую часть спектра.

При  $T = 4,2^\circ \text{ К}$  была обнаружена <sup>36</sup> еще новая граница (ступенька), расположенная при  $\lambda = 5841 \text{ \AA}$  (2,1219 эв), где сплошное поглощение претерпевает скачок, и еще одна очень слабая линия на этой ступеньке при  $\lambda = 5817 \text{ \AA}$  (2,1306 эв).

Таблица III  
Положение линий желтой и зеленой серий экситонов  
в  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $T = 4,2^\circ \text{ К}$

Квантовые числа $n$	Желтая серия			Зеленая серия		
	длины волн $\lambda_n$ в $\text{\AA}$	энергия в эв	частоты $\nu_n$ в $\text{см}^{-1}$	длины волн $\lambda_n$ в $\text{\AA}$	энергия в эв	частоты $\nu_n$ в $\text{см}^{-1}$
1	6095,8	2,0332	16 404,7	5817	2,131	17 191
2	5770,8	2,1477	17 328,6	5469	2,266	18 285
3	5735,0	2,1611	17 436,8	5419	2,287	18 454
4	5722,8	2,1657	17 473,9	5402	2,294	18 512
5	5716,8	2,1618	17 492,3	5394	2,298	18 539
6	5713,1	2,1694	17 503,6	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
$\infty$	5706,6	2,1719	17 523,3	5380	2,303	18 587

В таблице III приведены длины волн линий поглощения желтой и зеленой экситонных серий в  $\text{Cu}_2\text{O}$  при температуре  $T = 4,2^\circ \text{ К}$ . Частоты линий как желтой, так и зеленой серии при  $T = 4,2^\circ \text{ К}$  (кроме первых членов) хорошо удовлетворяют водородоподобной сериальной зависимости:

$$\text{для желтой серии } \nu_n = 17\,523,3 - \frac{780,7}{n^2} \text{ см}^{-1};$$

$$n = 1, 2, 3,$$

$$\text{для зеленой серии } \nu_n = 18\,587 - \frac{1200}{n^2} \text{ см}^{-1};$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

При температуре жидкого гелия в спектре поглощения кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  мы обнаружили <sup>36</sup> еще 7 слабых тонких линий поглощения, расположенных между линиями желтой серии экситона, как показано на рис. 9. Частоты новых линий указаны в таблице IV.

На рис. 10 представлены фотографии членов желтой серии, между которыми видны эти более слабые линии, наблюдающиеся при  $T = 4,2^\circ \text{ К}$ . Новые линии соответствуют различным коэффициентам поглощения и поэтому не могут быть выявлены с достаточной отчетливостью одновременно на одной спектрограмме. На рис. 10 поэтому представлены три спектрограммы *a*, *b* и *c*, которые (для выявления новых линий) получены с разными экспозициями: 20 минут, 5 минут и 5 секунд соответственно. Новые линии на рис. 10 отмечены стрелками.

Обращает на себя внимание характерное распределение интенсивности членов первой серии, которое особенно ясно выступает у члена

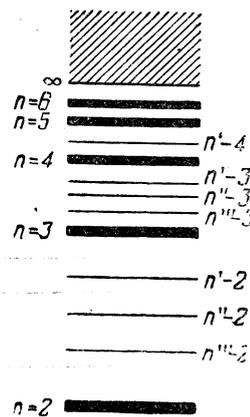


Рис. 9. Схема расположения слабых линий поглощения между членами желтой серии экситона при  $T = 4,2^\circ \text{ К}$ .

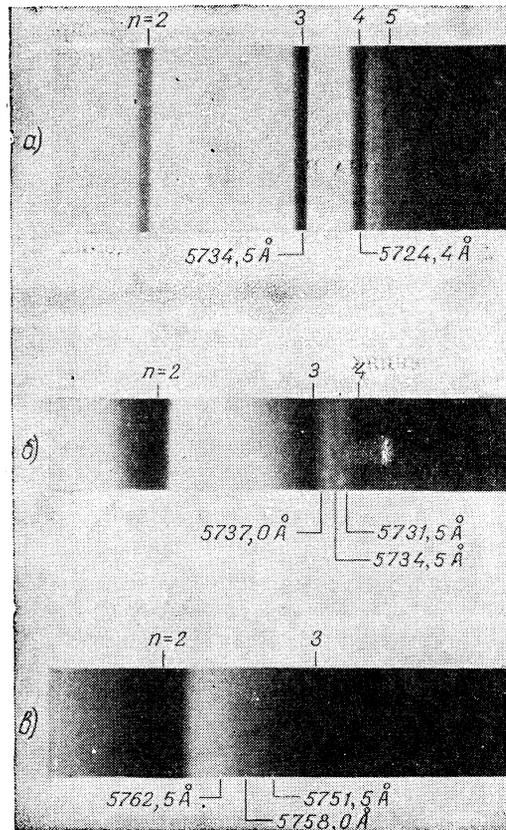


Рис. 10. Спектрограммы членов желтой серии при  $T = 4,2^\circ \text{K}$  со слабыми линиями между ними, полученные при экспозициях: а) 20 минут, б) 5 минут, в) 5 секунд.

Таблица IV  
Положение новых линий в спектре экситона в  $\text{Cu}_2\text{O}$   
при  $T = 4,2^\circ \text{K}$  и  $T = 1,3^\circ \text{K}$

обозначения	$T = 4,2^\circ \text{K}$		$T = 1,3^\circ \text{K}$	
	длины волн в Å	частоты в $\text{см}^{-1}$	длины волн в Å	частоты в $\text{см}^{-1}$
$n''' - 2$	5758,7	17 365,0	5758,8	17 367,1
$n'' - 2$	5753,2	17 381,6	5752,2	17 383,7
$n' - 2$	5746,3	17 402,5	5745,1	17 406,1
$n''' - 3$	5731,8	17 446,5	5731,8	17 446,5
$n'' - 3$	5729,0	17 455,0	5729,5	17 453,5
			5728,0	17 458,1
$n' - 3$	5726,5	17 462,7	5727,3	17 460,2
			5726,5	17 462,7
			5726,0	17 464,2
			5725,4	17 466,0
$n' - 4$	5719,8	17 483,1	5719,3	17 484,7
			5718,1	17 488,3
			5714,7	17 498,7
			5713,9	17 501,2

$n = 2$  на фотографии рис. 10, в, полученной с наименьшей экспозицией. Здесь хорошо видно, что поглощение света распределено около линии очень несимметрично: постепенно спадая в сторону длинных волн, оно резко обрывается в сторону коротких волн.

#### § 8. СПЕКТР ЭКСИТОНА В $\text{Cu}_2\text{O}$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ $T = 1,3^\circ \text{K}$ (ЖИДКИЙ ГЕЛИЙ)

Дальнейшие исследования спектра поглощения кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  были предприняты со спектрографом с дифракционной решеткой, дающим дисперсию около  $4 \text{ \AA}/\text{мм}$ . Кроме того, кристалл  $\text{Cu}_2\text{O}$  охлаждался до еще более низких температур, которые можно достичь испарением жидкого гелия при низких давлениях.

При температуре  $T = 1,3^\circ \text{K}$ , когда линии спектра экситона становятся еще более узкими, можно было заметить<sup>37</sup> намеки, по-видимому, на тонкую структуру первых четырех членов желтой серии экситона, начиная со второго.

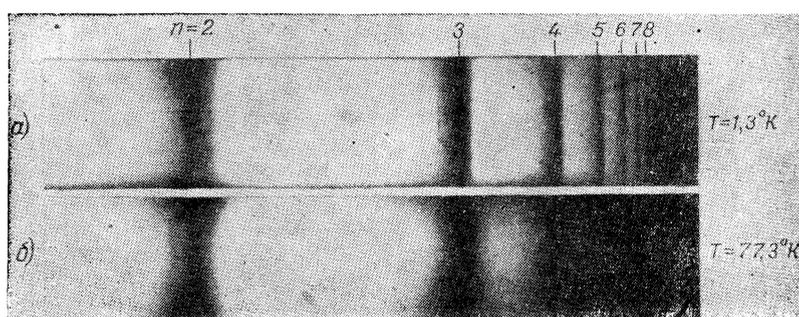


Рис. 11. Спектрограммы желтой серии экситона в  $\text{Cu}_2\text{O}$  при: а)  $T = 1,3^\circ \text{K}$ ; б)  $T = 77,3^\circ \text{K}$ .

При  $T = 1,3^\circ \text{K}$ , благодаря сужению линий и очень сильному ослаблению сплошного спектра, мы смогли хорошо наблюдать<sup>37</sup> высшие члены желтой серии экситона вблизи границы серий до ее 9-го члена включительно\*).

На рис. 11 приведена спектрограмма желтой серии экситона при  $T = 1,3^\circ \text{K}$ . С нею сопоставлена спектрограмма той же серии при температуре  $T = 77,3^\circ \text{K}$ , полученная с той же пластинкой  $\text{Cu}_2\text{O}$  толщиной 160 микрон. Из этих спектрограмм видно, как сильно ослабляется при

\*) Обращают на себя внимание величины орбит экситона, которые должны соответствовать высшим членам серии ( $n \cong 10$ ), наблюдаемым на опыте при  $T = 1,3^\circ \text{K}$ . Для таких больших квантовых чисел радиусы орбит экситона в кристалле огромны. Принимая  $\mu_1 = \mu_2 = m$ , получаем для радиусов орбит электрона и дырки в экситоне

$$r_n \text{ экситон} = 2r_{1\text{H}} \cdot n^2 n_0^2 \cong n^2 n_0^2 \text{ \AA},$$

где  $r_{1\text{H}}$  — радиус первой орбиты в атоме водорода,  $n_0$  — показатель преломления кристалла. Полагая  $n_0^2 \cong 6$  и  $n = 10$ , получаем

$$r_{10} \text{ экситон} = 600 \text{ \AA}.$$

переходе от  $T=77,3^\circ\text{K}$  к  $T=1,3^\circ\text{K}$  сплошной спектр, налагающийся на серию, и как сужаются линии серии при температуре  $T=1,3^\circ\text{K}$ .

Таблица V  
Положение членов желтой серии экситона в  $\text{Cu}_2\text{O}$   
при  $T=1,3^\circ\text{K}$

Квантовые числа $n$	Наблюдаемые значения частот $\nu_n$ в $\text{см}^{-1}$	Вычисленные значения частот $\nu_n$ в $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu$ в $\text{см}^{-1}$
1	16 406,8	16 814,0	407,2
2	17 331,3	17 346,9	15,6
3	17 438,3	17 445,6	7,3
4	17 477,3	17 480,1	2,8
5	17 494,4	17 496,1	1,7
6	17 504,5	17 504,8	0,3
7	17 510,0	17 510,0	0
8	17 513,4	17 513,4	0
9	17 515,8	17 515,8	0
.	.	.	.
.	.	.	.
$\infty$	.	17 524,5	.

В таблице V (второй столбец) приведены измерения наблюдаемых нами членов желтой серии экситона при  $T=1,3^\circ\text{K}$ . Измерения относятся к серединам линий серии, без учета их тонкой структуры.

Сужение линий поглощения при  $T=1,3^\circ\text{K}$  позволяет измерить линии серии, в особенности ее высшие члены ( $n=7$  и  $n=8$ ), с относительно большой точностью. Измерения этих членов серии, для которых водородоподобность должна хорошо соблюдаться, можно использовать для вычислений постоянных  $\nu_\infty$  и  $R$  сериальной зависимости частот\*). Получается выражение

$$\nu_n = 17\,524,5 - \frac{710,5}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

Вычисленные по этой формуле значения частот желтой серии представлены в третьем столбце таблицы V. Разности  $\Delta\nu$  между наблюдаемыми и вычисленными значениями частот показывают отклонения от водородоподобности. Из таблицы V видно, что отклонения наблюдаются не только у первого члена серии  $n=1$ , но заметны и на других линиях серии  $n=2, 3, 4, 5$ , причем величина этих отклонений убывает с увеличением квантовых чисел. Таким образом, чем меньше орбиты у экситона, тем больше отклонения от водородоподобности. Это может быть связано, с одной стороны, с тем, что пренебречь микроструктурой кристалла и рассматривать его макроскопически как среду с некоторой диэлектрической постоянной можно только для больших орбит экситона. С другой стороны, отступления для малых орбит могут объясняться тем, что дырка в кристалле не есть точечный заряд.

При  $T=1,3^\circ\text{K}$  мы обнаружили<sup>37</sup> еще новые линии, расположенные между членами серии  $n=4$  и  $n=5$  и между  $n=5$  и  $n=6$  сверх тех линий, которые мы наблюдали<sup>36</sup> при  $T=4,2^\circ\text{K}$ . Кроме того, из-за сужения линий при  $T=1,3^\circ\text{K}$  некоторые из наблюдаемых нами ранее слабых линий между членами желтой серии распались на несколько

\*) Эти вычисления были выполнены Б. П. Захарченя.

очень узких тонких линий. Все наблюдаемые нами при  $T = 4,2^\circ \text{K}$  и  $T = 1,3^\circ \text{K}$  линии, расположенные между членами желтой серии экситона, сопоставлены в таблице IV\*).

Как показывают наши исследования эффекта Штарка у желтой серии экситона<sup>38, 43</sup> (см. § 9), линии, наблюдающиеся между членами серии экситона при температуре жидкого гелия (табл. IV), появляются под влиянием электрического поля и при температуре жидкого азота и усиливаются в интенсивности при возрастании поля. Поэтому они могут быть отнесены к запрещенным электронным переходам, появляющимся под влиянием внешнего электрического поля.

В настоящее время еще трудно дать определенное толкование уровням энергии, между которыми происходят такие запрещенные переходы. Здесь возможны различные предположения.

Вероятно, существование этих уровней связано с неполной водородоподобностью энергетической схемы экситона. В связи с этим возникает вопрос: не правильнее ли представлять экситон подобным не атому водорода или позитронию, а более сложному атому? В свободных атомах (например, щелочных металлов) водородоподобными являются только уровни с большими квантовыми числами. В экситоне же, вследствие больших радиусов орбит электронов в кристалле, достаточно хорошая водородоподобность уровней энергии может наблюдаться и при меньших квантовых числах, что находится в хорошем согласии с опытом.

Оптический спектр возбуждения экситона может быть тогда усложнен и будет более походить на спектр сложного атома (или иона), чем на простой спектр атома водорода.

Отступления от водородоподобности в структуре экситона должны приводить к снятию вырождения относительно квантового числа  $l$  (определяющего орбитальный момент количества движения) и к возникновению новых уровней в энергетической схеме экситона. Появление новых запрещенных линий в спектре экситона между членами желтой серии нужно связывать тогда с нарушениями правил отбора  $\Delta l = \pm 1$ .

## § 9. ЭФФЕКТ ШТАРКА НА ЛИНИЯХ СПЕКТРА ЭКСИТОНА

### а) «Однородное» электрическое поле

Хорошо известно, что расщепление линий атомных спектров в магнитном и электрическом полях оказывает большую помощь при анализе сложных спектров. Мы предприняли поэтому исследование воздействия внешних электрического и магнитного полей на линии экситонных серий в закиси меди. Эти исследования, интересные сами по себе, могли дать возможность, как мы полагали, разобраться в сложном спектре закиси меди и помочь интерпретации новых линий, обнаруженных нами при температуре жидкого гелия.

Известно, что расщепление линий спектра водорода в эффекте Штарка очень велико. Поэтому можно было ожидать, что и влияние электрического поля на спектр экситона будет значительным.

Известно, далее, что расстояние  $\Delta$  между двумя крайними подуровнями, на которые расщепляется терм с квантовым числом  $n$  в эффекте Штарка, равно:

$$\Delta = Bn(n-1)F,$$

\*) В области первого члена серии  $n = 1$  при температуре жидкого гелия мы заметили слабую неясно выраженную линию при  $\lambda = 6039 \text{ \AA}$  (2,0523 эв).

где  $F$  — напряженность электрического поля,  $B$  — некоторый коэффициент. Отсюда следует, что расщепление  $\Delta$  в эффекте Штарка приблизительно пропорционально  $n^2$ , т. е. тем больше, чем больше диаметр орбиты электрона. Этот эффект должен играть особенно большую роль у экситона, так как орбиты электрона в экситоне в  $n_0^2$  раз больше, чем в атоме водорода ( $n_0$  — показатель преломления; для  $\text{Cu}_2\text{O}$   $n_0 \cong 2,5$ ). Поэтому следовало ожидать большого эффекта Штарка у экситона.

При наложении электрического поля на кристалл закиси меди мы действительно обнаружили<sup>38</sup> новые явления, приводящие к очень большим изменениям в спектре экситона.

В первой стадии наших опытов мы вели исследования на желтой серии экситона при температуре жидкого азота ( $T=77,3^\circ \text{K}$ ). Для изучения

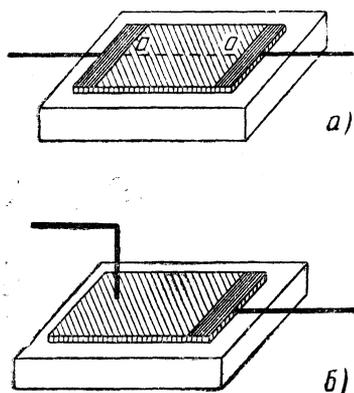


Рис. 12. Вид электродов для изучения эффекта Штарка в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$ : а) линейные электроды для получения «однородного» электрического поля, б) острие, при помощи которого получено неоднородное поле.

эффекта Штарка мы пользовались двумя источниками напряжения (20 и 70 киловольт), подаваемого на электроды, закрепленные на пластинках  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 12, а). Изучение поведения линий поглощения экситона в электрическом поле велось при помощи призмного спектрографа с дисперсией в желтой части спектра  $7 \text{ \AA/мм}$  \*)

В пластинках  $\text{Cu}_2\text{O}$ , с которыми мы работали, нам удалось<sup>38</sup> проследить влияние электрического тока на 5 членах желтой серии экситона ( $n = 1, 2, 3, 4, 5$ ). Наибольшие изменения, как и следует ожидать по теории эффекта Штарка, претерпевают высшие члены серии с квантовыми числами  $n = 5, 4$  и 3. Влияние электрического поля обнаруживается сначала только на линии  $n = 5$  и делается заметным уже при сравнительно слабых полях (приблизительно  $5 \text{ кВ/см}$  \*\*). По мере возрастания электрического поля линии  $n = 5$  сначала расширяется, а затем приблизительно при  $6 \text{ кВ/см}$  становится заметным триплет, появляющийся на ее месте.

При большем поле становится заметным расширение линии  $n = 4$ , и между членами серии  $n = 4$  и  $n = 5$  появляется новая линия, которая соответствует линии  $n' - 4$ , наблюдающейся между этими членами серии экситона при температуре жидкого гелия<sup>38</sup> (таблица IV). Далее, при увеличении поля приблизительно до  $8 \text{ кВ/см}$  вместо линии  $n = 4$  появляются 2 компоненты, которые образуют триплет вместе с возрастающей по интенсивности линией  $n' - 4$ . Расстояние между компонентами триплета возрастает с увеличением приложенного поля. При этом компоненты триплета расширяются с увеличением поля.

При возрастании поля в интервале  $8-10 \text{ кВ/см}$  между членами серии  $n = 3$  и  $n = 4$  появляются еще 3 новые линии, которые соответствуют линиям  $n' - 3$ ,  $n'' - 3$  и  $n''' - 3$ , обнаруженным нами при температуре жидкого гелия (табл. IV).

Дальнейшее возрастание электрического поля приводит к очень большим изменениям в спектре экситона. Линии  $n'' - 3$  и  $n''' - 3$  воз-

\*) Влияние электрического поля на спектр экситона наблюдали также А. А. Калинин и Л. Г. Федорович<sup>58</sup>.

\*\*\*) О средней величине электрического поля мы могли судить только по приложенной разности потенциалов и расстоянию между электродами.

растают по интенсивности и при увеличении поля расширяются и отодвигаются вместе от линии  $n = 3$  серии экситона в фиолетовую часть спектра. Член серии  $n = 3$ , наоборот, по мере возрастания поля смещается в красную часть спектра и, расширяясь, сливается с широкой полосой, появляющейся с длинноволновой стороны от линии  $n = 3$  и возрастающей по интенсивности с увеличением поля. Эта полоса по положению в спектре соответствует линиям  $n' - 2$  и  $n'' - 2$ , наблюдающимся при температуре жидкого гелия (табл. IV). Одновременно с этой полосой, при возрастании поля между членами серии экситона  $n = 3$  и  $n = 2$  появляется еще одна хорошо наблюдаемая широкая новая линия, которая соответствует линии  $n''' - 2$ , наблюдающейся в жидком гелии (табл. IV).

Нам удалось заметить только небольшое расширение и некоторое ослабление интенсивности члена серии  $n = 2$  под влиянием электрического поля порядка  $20-25$  кВ/см. Даже при максимальных полях порядка  $50$  кВ/см, применяемых в наших опытах, мы не могли заметить каких-либо изменений у первого члена серии экситона  $n = 1$ , несмотря на его исключительную узость.

Наряду с вышеуказанными изменениями в спектре экситона мы обнаружили очень интересное явление. По мере возрастания электрического поля высшие члены серии экситона вместе со своими компонентами расширяются и вместе со своими спутниками (новыми линиями) слабеют и постепенно исчезают: сначала член серии  $n = 5$ ; затем, при большем поле,  $n = 4$ ; затем, при еще большем поле,  $n = 3$ . Одновременно, при постепенном исчезновении каждого члена серии, на его место со стороны границы серии надвигается сплошной спектр. Нам удавалось наблюдать, что при достаточно сильных полях от всей серии экситона оставались практически только два первых члена  $n = 1$  и  $n = 2$  \*). Это явление исчезновения высших членов серии экситона под влиянием электрического поля мы объясняем вырыванием электрона полем с уровнем экситона, т. е. ионизацией (диссоциацией) экситона электрическим полем.

Этот эффект в экситоне подобен явлению ионизации атома водорода в сильном электрическом поле, предсказанному впервые Оппенгеймером<sup>39</sup> и обнаруженному у атома водорода в работах Рауша фон Траубенберга<sup>40</sup>. Теория явления для атома водорода была развита Ланчосом<sup>41</sup>. Возможность разрушения экситона электрическим полем была рассмотрена Зейтцем<sup>42</sup>. Чтобы наблюдать ионизацию атома водорода электрическим полем, необходимы, как показывают опыты Рауша фон Траубенберга, поля порядка  $10^6$  в/см. Для экситона величина критического поля, при котором происходит исчезновение из спектра некоторой линии серии из-за ионизации полем, как показывают наши опыты, уменьшается до величины порядка  $10^4$  в/см вследствие больших орбит электрона и дырки в экситоне и влияния диэлектрической постоянной кристалла. Согласно расчетам Ланчоса критическое электрическое поле для ионизации атома водорода с уровня с квантовым числом  $n$  меняется как  $1/n^4$  (как квадрат энергии ионизации уровня). Отсюда видно, что ионизация электрическим полем, как и следует ожидать, будет происходить легче с уровнями с большими квантовыми числами (исчезают

\*) По внешним проявлениям исчезновение высших членов серии экситона при возрастании поля можно, казалось бы, истолковать как результат нагревания кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  электрическим током, возрастающим при увеличении поля. Однако это не так. Специальными опытами было установлено, что исчезновение высших членов серии до  $n = 3$  включительно при нагревании кристалла связано с очень большим смещением всей серии линий, в том числе и первых членов  $n = 1$  и  $n = 2$  в красную часть спектра, чего не наблюдается в электрическом поле.

легче линии в спектре у границы серии), что действительно наблюдается на опыте как у атома водорода, так и у экситона.

Наблюдавшиеся нами изменения в спектре экситона, происходящие под влиянием возрастающего электрического поля, схематически представ-

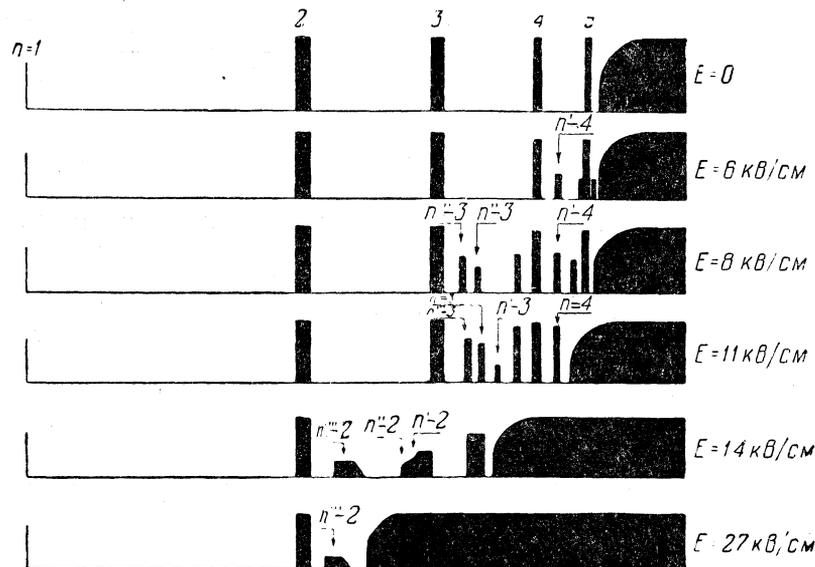


Рис. 13. Схематическое изображение изменений в спектре желтой серии экситона в кристалле  $\text{Si}_2\text{O}$ , происходящих под влиянием возрастающего внешнего электрического поля при  $T = 77,3^\circ \text{K}$ .

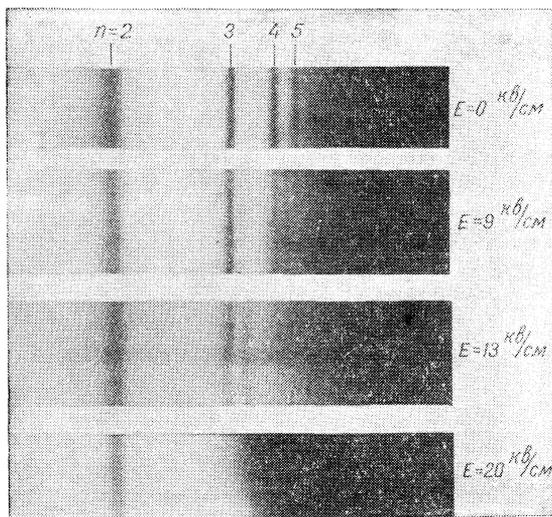


Рис. 14. Спектрограммы эффекта Штарка в «однородном» электрическом поле  $E$  на линиях желтой серии экситона в кристалле  $\text{Si}_2\text{O}$  при  $T = 77,3^\circ \text{K}$  (при различных величинах  $E$ ).

случаях одинаково, что не оставляет сомнений в их тождественности. Как уже отмечено выше, новые линии мы рассматриваем как «запрещенные» линии, возникающие вследствие появления под влиянием

лены на рис. 13. На рис. 14 приведены спектрограммы эффекта Штарка в спектре экситона кристалла  $\text{Si}_2\text{O}$ , на которых видны расширения членов серии экситона, их разделение на отдельные компоненты, появление новых линий и постепенное исчезновение высших членов серии при увеличении поля. «Новыми» линиями мы называем здесь те 7 линий, которые появляются и при отсутствии внешнего электрического поля при охлаждении кристалла до температуры жидкого гелия (табл. IV). Хотя длина волн этих линий в жидком азоте и жидком гелии из-за неодинаковости температур различна, но их расположение относительно членов серии в обоих

электрического поля запрещенных правилами отбора переходов между уровнями экситона в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Мы исследовали также состояние поляризации линий экситона в электрическом поле. Опыты показали, что в спектре экситона в электрическом поле наблюдаются (как и обычно в явлении Штарка) и компоненты, поляризованные параллельно полю ( $\pi$ -компоненты), и компоненты, поляризованные перпендикулярно полю ( $\sigma$ -компоненты). Так, линия  $n''' = 3$  поляризована параллельно полю, а линия  $n'' = 3$  поляризована перпендикулярно полю. Наблюдаются также  $\pi$ - и  $\sigma$ -компоненты у члена серии  $n = 4$ . Результаты поляризационных исследований нужно рассматривать как предварительные, так как эти явления требуют более детального изучения со спектральным прибором большей дисперсии.

Количественные определения величин смещения линий спектра экситона в электрических полях очень трудны, так как определение напряжения поля, действующего в кристалле, сопряжено с очень большими погрешностями из-за существующего в пластинках  $\text{Cu}_2\text{O}$  падения потенциала у электродов. Кроме того, распределение поля в пластинках  $\text{Cu}_2\text{O}$  часто неоднородно (см. ниже). Выбрав пластинки закиси меди, в которых электрическое поле было сравнительно однородно, и расщепление Штарка одинаково по всей длине щели спектрографа, мы произвели количественные измерения смещений линий экситона в зависимости от среднего напряжения электрического поля  $E$ , определяемого из разности потенциалов и расстояния между электродами (табл. VI). На

Таблица VI

Смещение линий экситона в  $\text{Cu}_2\text{O}$  в электрическом поле  $E$ 

$n = 3$		$n''' = 3$		$n = 4$		$n' = 4$	
$E$ кв/см	$\Delta\lambda$ в Å	$E$ кв/см	$\Delta\lambda$ в Å	$E$ кв/см	$\Delta\lambda$ в Å	$E$ кв/см	$\Delta\lambda$ в Å
10	+0,4	9	0	7	+1,0	7	0
14	+1,2	12	-0,7	12	+1,8	10	-0,5
18	+2,1	14	-1,1	13	+2,0	12	-0,9

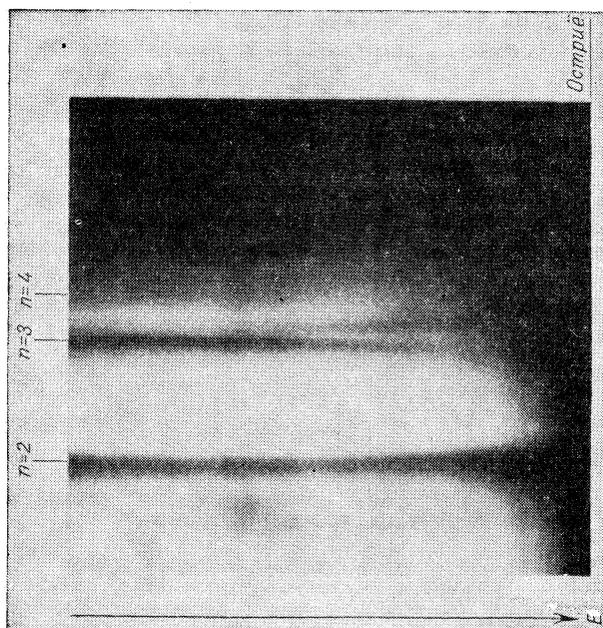
основании этой таблицы можно получить представление о величинах смещения линий экситона в электрическом поле. Из этих данных нельзя, однако, заключить о закономерностях, которым подчиняются смещения линий в поле: является ли зависимость смещения от поля линейной, как в атоме водорода, или квадратичной. Для решения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования со спектрографом большей дисперсии и при более глубоком охлаждении кристалла.

Результаты описанных выше опытов показывают, что эффект Штарка на линиях экситона в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$  сильно отличается от штарковского расщепления линий атома водорода. Это указывает на недостаточность водородоподобной модели экситона, предложенной Моттом.

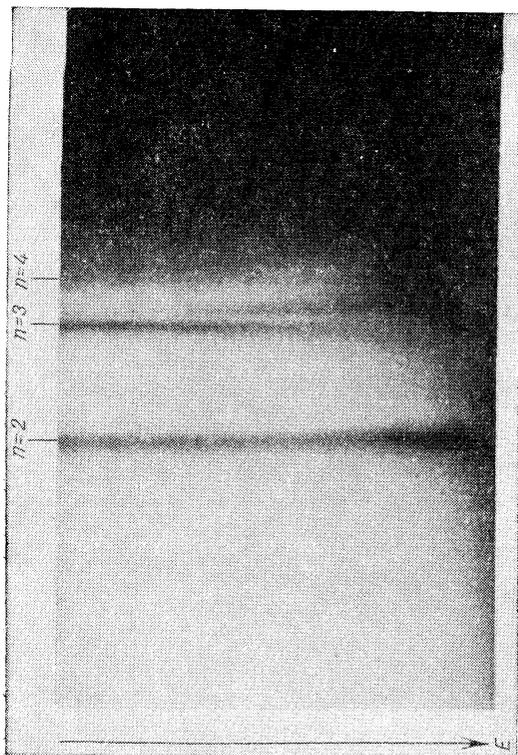
#### б) Неоднородное электрическое поле

Вышеописанные наблюдения влияния внешнего поля на линии спектра поглощения  $\text{Cu}_2\text{O}$  мы проводили в «однородном» \*) электрическом поле. Для того чтобы более тщательно исследовать обнаруженные

\*) Насколько это возможно достичь в кристаллах  $\text{Cu}_2\text{O}$  с электродами, показанными на рис. 12, а.



a)



б)

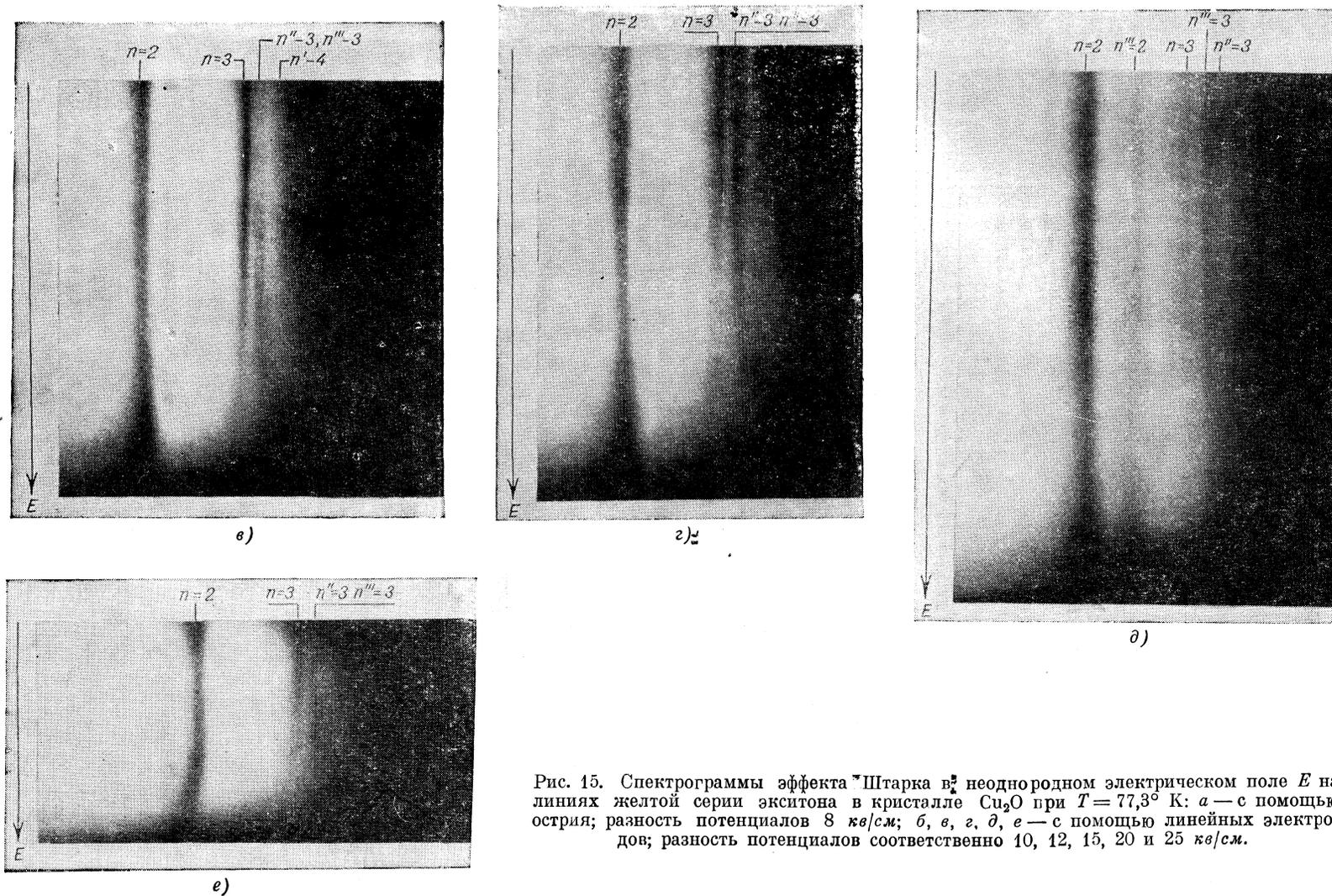


Рис. 15. Спектрограммы эффекта Штарка в неоднородном электрическом поле  $E$  на линиях желтой серии экситона в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $T = 77,3^\circ \text{K}$ :  $a$  — с помощью острия; разность потенциалов  $8 \text{ кВ/см}$ ;  $б, в, г, д, e$  — с помощью линейных электродов; разность потенциалов соответственно  $10, 12, 15, 20$  и  $25 \text{ кВ/см}$ .

нам явления, лучше и удобнее проследить поведение линий экситона в постепенно нарастающем электрическом поле, и для того, чтобы достичь больших полей, мы предприняли исследования явления Штарка в неоднородных электрических полях<sup>43</sup>.

Как известно, наблюдение эффекта Штарка в неоднородных полях в атомных спектрах производится по способу Ло-Сурдо<sup>44</sup> у катода разрядной трубки, где имеет место сильное падение потенциала и большие градиенты электрического поля. Для создания сильных неоднородных электрических полей с большими градиентами в кристалле закиси меди мы воспользовались острием. Один из электродов, при помощи которых к пластинке  $\text{Cu}_2\text{O}$  прикладывалась разность потенциалов, был линейным и достаточно длинным, другой представлял собою острие. Схема электродов показана на рис. 12, б. При таком расположении электродов падение потенциала должно было сосредоточиваться около острия, где поле должно было быть сильным и неоднородным.

Заставляя свет проходить через кристалл  $\text{Cu}_2\text{O}$  вблизи острия и проектируя острие на щель спектрографа, мы могли наблюдать спектр поглощения экситона в области сильного электрического поля около острия. При помощи этого метода мы смогли наблюдать<sup>43</sup> в спектре экситона характерную картину расщепления линий в электрическом поле, подобную той, которая наблюдается в атомных спектрах по способу Ло-Сурдо. На рис. 15, а приведена фотография спектра экситона  $\text{Cu}_2\text{O}$  в неоднородном электрическом поле, полученном при помощи острия (разность потенциалов между электродами равна  $8 \text{ кВ/см}$ ).

Еще более отчетливую картину явления Штарка в неоднородном поле нам удалось наблюдать в особых случаях. Исследуя явление Штарка в различных образцах  $\text{Cu}_2\text{O}$  с электродами, как показано на рис. 12, а (без острия), мы обнаружили на спектрограмме, что расщепление линий экситона в некоторых образцах неодинаково вдоль линии  $aa$ , проектируемой на щель спектрографа. Это указывало на неоднородность электрического поля в некоторых пластинках  $\text{Cu}_2\text{O}$  вдоль линии  $aa$ , связанную с какими-то особенностями структуры пластинок.

В одной из таких пластинок  $\text{Cu}_2\text{O}$  эти свойства были особенно ярко выражены, и явление Штарка было очень большим. На рис. 15, б, в, г, д, е приведены спектрограммы, полученные нами с этой пластинкой  $\text{Cu}_2\text{O}$  при разности потенциалов на электродах соответственно 10; 12; 15; 20; и  $25 \text{ кВ/см}$ .

Очень сильные электрические поля, получающиеся в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$  по методу неоднородного электрического поля, позволили нам установить новые факты, ускользавшие от наблюдения в «однородных» электрических полях. Нам удалось обнаружить влияние электрического поля на второй и первый члены серии экситона ( $n=2$  и  $n=1$ ). В сильных полях линия  $n=2$  ослабляется по интенсивности, немного расширяется и смещается в красную часть спектра, как это видно на рис. 15, е по загибу конца линии  $n=2$  на нижнем крае спектрограммы.

Мы не могли заметить даже в сильных электрических полях ни смещения, ни расщепления первого члена серии экситона  $n=1$ , несмотря на его чрезвычайную узость. Только на нижнем крае спектра, соответствующем областям кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$ , расположенным около острия, где поле наиболее сильно, мы обнаружили значительное возрастание интенсивности линии  $n=1$ . В этом отношении поведение линии  $n=1$  в электрическом поле подобно линиям, запрещенным правилами отбора.

Как видно из спектрограмм рис. 15, в спектре экситона в неоднородном электрическом поле выступают с особенной отчетливостью и наглядностью все характерные черты явления Штарка.

1) Появление компонент линий серии и возрастание расстояний между ними с увеличением поля.

2) Смещение линий в красную и фиолетовую части спектра при возрастании поля.

3) Расширение линий с ростом поля.

4) Появление новых запрещенных линий, возрастание их интенсивности и их смещение в красную или фиолетовую части спектра при увеличении поля.

5) Постепенное исчезновение высших членов серии экситона при возрастании поля.

Явления эти настолько характерны и настолько сходны с расщеплением линий в спектрах свободных атомов в электрическом поле, что не оставляют сомнений в том, что здесь имеет место явление Штарка, хотя, насколько нам известно, до сих пор это явление никогда не наблюдалось в спектрах кристаллов во внешнем электрическом поле.

#### § 10. ЭФФЕКТ ЗЕЕМАНА НА ЛИНИЯХ ЖЕЛТОЙ СЕРИИ ЭКСИТОНА

Как известно, расщепление спектральных линий свободных атомов в магнитном поле зависит от результирующего орбитального момента количества движения электронов  $L$ , результирующего вектора спина  $S$  и полного момента количества движения  $J$ , но не зависит от значений главных квантовых чисел  $n$  (правило Престона). Отсюда следует, что расщепление Зеемана не зависит от радиусов электронных орбит (главных квантовых чисел  $n$ ). Поэтому нужно ожидать, что зеемановское расщепление линий спектра экситона, в отличие от явления Штарка, будет такого же порядка величины, как и расщепление линий в атомных спектрах. Расстояние между крайними компонентами нормального триплета в атомных спектрах составляет

$$\Delta\nu = \frac{H}{10\,700} \text{ см}^{-1},$$

где  $H$  — напряженность магнитного поля. В полях около 30 000 эрстед зеемановское расщепление составляет всего около  $3 \text{ см}^{-1}$  или приблизительно  $1 \text{ \AA}$  для видимого света.

Экспериментальные исследования эффекта Зеемана на линиях экситона были выполнены нами со спектрографом с дифракционной решеткой с дисперсией  $4 \text{ \AA/мм}$ . Исследования велись как в неполяризованном свете, так и в поляризованном с применением поляризующих призм, пропускающих свет с электрическим вектором, направленным перпендикулярно или параллельно направлению магнитного поля. Все эти опыты производились при температуре жидкого азота ( $T = 77,3^\circ \text{ K}$ ).

В этих условиях нами было обнаружено <sup>45</sup> расщепление первого члена  $n = 1$  желтой серии экситона в магнитном поле. Наиболее отчетливую картину зеемановского расщепления мы получили при исследовании явления в поляризованном свете. При таком положении поляризующей призмы-анализатора, когда электрический вектор перпендикулярен направлению магнитного поля ( $\sigma$ -компоненты), зеемановское расщепление первого члена желтой серии экситона имеет вид дублета, составляющие которого расположены симметрично относительно положения линии  $n = 1$  при отсутствии магнитного поля. При другой поляри-

зации ( $\pi$ -компоненты) наблюдается линия поглощения, расположенная на том же месте, что и при отсутствии поля.

На рис. 16 приведены фотографии зеемановского расщепления первого члена желтой серии экситона. Величина расщепления зависит от напряженности магнитного поля  $H$ . В таблице VII приведены численные значения расстояний между составляющими дублета  $\sigma$ -компонент, полученные нами при магнитных полях 26 000 и 32 000 эрстед. Из данных таблицы VII видно, что численные значения зеемановского расщепления у экситона получаются такие же, как и для свободных атомов. Расщепление  $\Delta\nu$ , как и должно быть при эффекте Зеемана, пропорционально магнитному полю  $H$ .

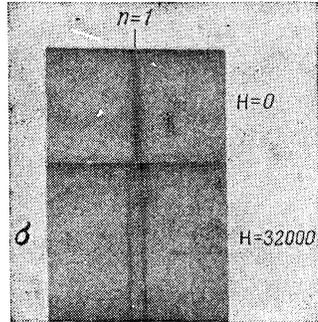


Рис. 16. Спектрограмма расщепления Зеемана ( $\sigma$ -компонента) первого члена желтой серии экситона в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $T = 4,2^\circ \text{K}$  в магнитном поле 32 000 эрстед.

В опубликованной недавно работе Самойлович и Коренблит<sup>25</sup> рассмотрели магнитооптические свойства экситона. Принимая для экситона представления Мотта (модель квазипозитрония), авторы вывели формулу для зеемановского расщепления в спектре экситона для случая сильных полей, когда имеет место эффект Пашена-Бака:

$$\left. \begin{aligned} \Delta\nu &= \frac{\Delta m e H}{M 2\mu c} \Delta m_l; \\ \Delta m_l &= 0, \pm 1, \dots, \end{aligned} \right\} (3)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $c$  — скорость света;  $H$  — величина магнитного поля;  $M = \mu_1 + \mu_2$ ;

$\Delta m = \mu_1 - \mu_2$ ;  $\mu = \frac{\mu_1 \mu_2}{M}$ , где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — эффективные массы электрона и дырки.

Зеемановское расщепление линий экситона, с одной стороны, и оптический спектр экситона без влияния магнитного поля, с другой стороны, дают возможность определить эффективные массы  $\mu_1$  и  $\mu_2$  электрона и дырки в отдельности. В самом деле, расщепление Зеемана позволяет определить величину  $\left(\frac{1}{\mu_1} - \frac{1}{\mu_2}\right)$ , постоянная же серийная зависимости линий экситона (без поля) позволяет вычислить приведенную массу экситона, а следовательно, величину  $\left(\frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}\right)$ , откуда определяются  $\mu_1$  и  $\mu_2$ .

Таким образом эффективные массы электрона и дырки могут быть определены только из одних спектроскопических данных.

Если полагать, что наблюдаемое нами зеемановское расщепление  $\Delta\nu$  первого члена желтой серии экситона в  $\text{Cu}_2\text{O}$  есть расщепление нормального триплета и что к нему можно применять формулу (3), то, пользуясь данными для  $\mu$ , полученными из оптического спектра экситона, можно вычислить эффективные массы электрона и дырки в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Они оказались равными  $\mu_1 = 0,54$  и  $\mu_2 = 0,60$ .

Таким образом значения эффективных масс электрона и дырки, определенные спектроскопически, не расходятся сильно с данными, полученными с помощью других способов определения этих величин.

Таблица VII  
Величина зеемановского расщепления первого члена желтой серии экситона в  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\sigma$ -компоненты)

$H$ в эрст	$\Delta\lambda$ в Å	$\Delta\nu$ в $\text{cm}^{-1}$	$\frac{\Delta\nu}{H} 10^5$
26 000	0,9	2,4	92
32 000	1,1	2,9	91

### § 11. ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КРАЯ ОСНОВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ У ДРУГИХ КРИСТАЛЛОВ

Существование двух водородоподобных серий в спектре поглощения закиси меди ставит естественный вопрос — наблюдается ли подобная структура края основного поглощения у других кристаллов? Спектры поглощения кристаллов около длинноволновой границы основного поглощения с большой дисперсией и при низких температурах исследованы еще очень мало. Имеются данные всего для нескольких кристаллов. Так, в спектре сернистого кадмия у края поглощения при температуре жидкого гелия ( $4,2^\circ \text{K}$ ) была обнаружена <sup>45</sup> сложная структура, состоящая из группы 11-ти узких линий и 4-х более широких полос (рис. 17). Частоты этих линий и полос сопоставлены в таблице VIII (скобками указаны края полос). Спектр поглощения CdS почти так же сложен, как у закиси меди, что указывает на большое число электронных уровней в кристалле CdS. Картина осложняется еще тем, что сложная структура края поглощения CdS зависит от состояния поляризации поглощаемого света.

Далее, нашими опытами с Б. С. Разбировым и М. А. Якобсон было установлено <sup>47</sup>, что группа тонких слабых узких линий с длинноволновой стороны от полос сильного поглощения очень изменчива от кристалла к кристаллу. Число линий, их частоты, интенсивность и ширина различны для различных кристаллов, как это видно из рис. 18. Наоборот, полосы сильного поглощения устойчивы и почти не меняют своего положения от кристалла к кристаллу.

Опытами с кристаллами CdS различных толщин было установлено, что эти полосы усиливаются с толщиной, а тонкие изменчивые линии не меняются по интенсивности при изменении толщины кристалла в 100—1000 раз.

Далее, при продолжительном прокаливании кристалла тонкие линии исчезали из спектра, а полосы оставались. Эти опыты показывают, что тонкие линии связаны с уровнями электронов, расположенными у поверхности кристалла, и вызываются, вероятно, примесями или дефектами решетки на поверхности. Полосы сильного поглощения, наоборот, связаны с объемом кристалла и соответствуют уровням основной решетки CdS. Мы связываем их происхождение с экситонами в кристалле CdS, что подтверждается обнаруженной нами с Б. С. Разбировым <sup>48</sup> водородоподобной сериальной зависимостью между частотами этих полос.

Кроме того, мы обнаружили у некоторых кристаллов CdS сильные искажения линий спектра, как это видно на рис. 19. Мы выяснили специальными опытами, что эти явления вызваны неоднородными деформациями кристаллов CdS, приклеенных к стеклянным пластинкам, возникающими при их охлаждении из-за неодинаковости коэффициентов термического сжатия кристаллов CdS и стеклянных подложек.

Таблица VIII  
Положение линий и полос около края основного поглощения в спектре кристалла CdS

Длина волны в Å	Частоты в см <sup>-1</sup>	Энергия эв
4889,5	20 452	2,5348
4870,8	20 530	2,5448
4869,2	20 537	2,5454
4868,2	20 541	2,5459
4867,1	20 546	2,5465
4866,2	20 549	2,5469
4865,6	20 552	2,5472
4864,9	20 555	2,5476
4863,5	20 561	2,5483
4861,8	20 567	2,5492
4858,0	20 585	2,5512
4854,2	20 601	2,5532
4853,5	20 603	2,5536
{ 4836	{ 20 679	{ 2,563
{ 4820	{ 20 748	{ 2,572
{ 4817	{ 20 759	{ 2,573
{ 4815	{ 20 770	{ 2,574
{ 4809	{ 20 793	{ 2,577
{ 4800	{ 20 832	{ 2,582
{ 4793	{ 20 862	{ 2,586
{ 4791	{ 20 872	{ 2,587

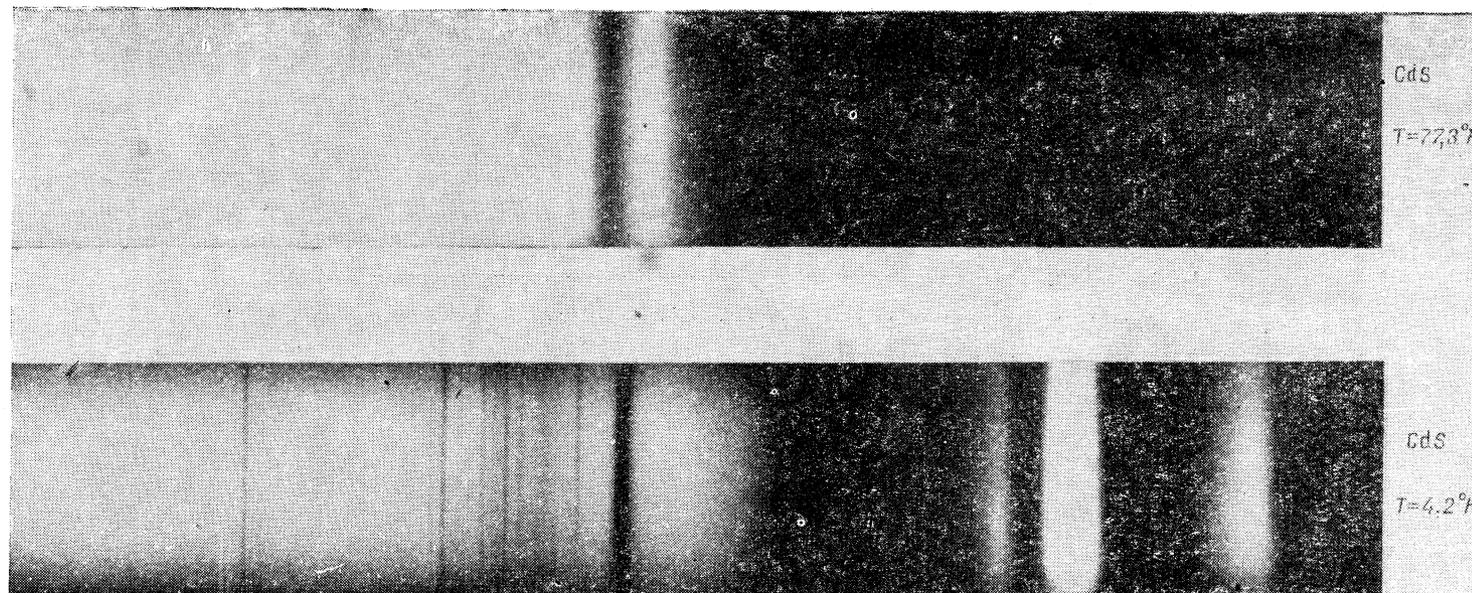


Рис. 17. Спектрограммы структуры края основного поглощения в кристалле CdS при  $T = 4,2^\circ \text{K}$ ; и  $T = 77,3^\circ \text{K}$ .

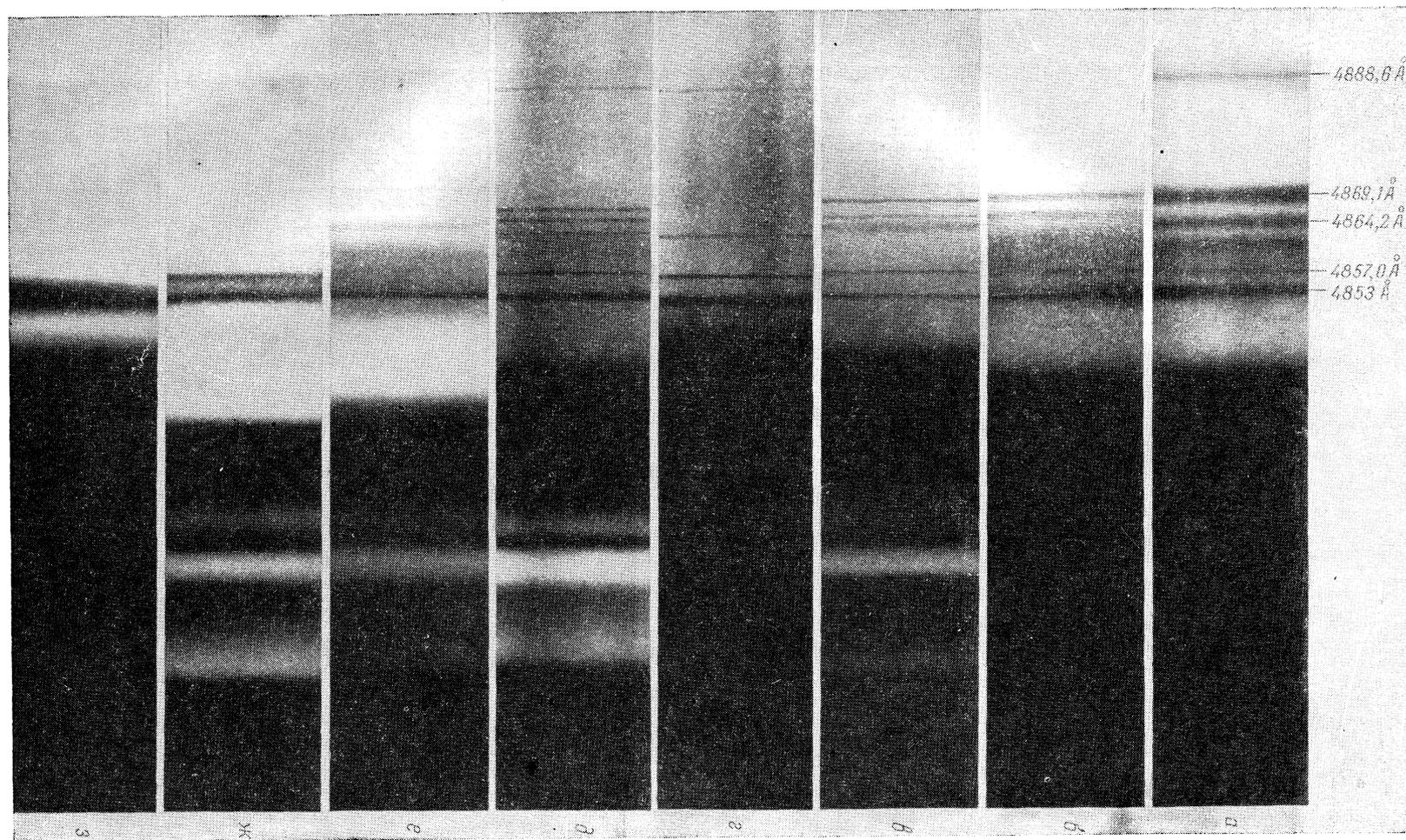


Рис. 18. Разнообразие в линейчатых спектрах поглощения различных кристаллов CdS.

Далее обнаружена структура края поглощения у кристалла подстой ртути ( $\text{HgI}_2$  \*). У этого кристалла наблюдается при  $T = 77,3^\circ \text{K}$  узкая интенсивная линия  $\lambda = 5330 \text{ \AA}$  с длинноволновой стороны от края основного поглощения, который расположен при  $T = 77,3^\circ \text{K}$  около  $\lambda = 5255 \text{ \AA}$ . При температуре жидкого водорода Никитиным с сотрудниками была обнаружена эта же узкая линия у  $\lambda = 5298 \text{ \AA}$  и еще ряд слабых линий около края поглощения.

Интересные результаты были получены Никитиным и Перни<sup>50</sup> с кристаллом иодистого свинца ( $\text{PbI}_2$ ). При температуре жидкого гелия ( $T = 4,2^\circ \text{K}$ ) они обнаружили группу из четырех узких линий у края поглощения этого кристалла:  $\lambda_1 = 4947 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_2 = 4896 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_3 = 4858 \text{ \AA}$  и  $\lambda_4 = 4845 \text{ \AA}$  с границей сплошного поглощения около  $\lambda = 4829 \text{ \AA}$ .

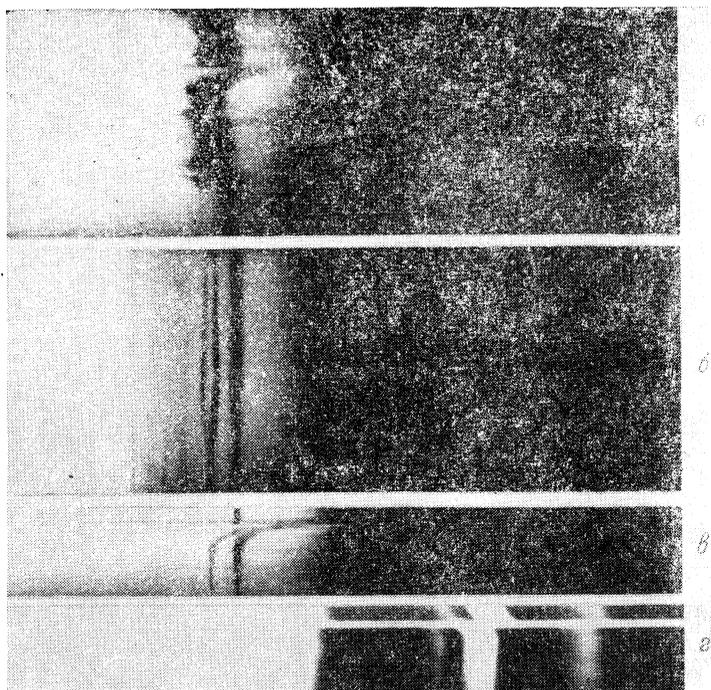


Рис. 19. Спектры сильно неоднородных кристаллов  $\text{CdS}$ .

Изучение свойств спектра экситона, описанных в предыдущих главах, и в особенности водородоподобный спектр поглощения у кристаллов  $\text{Cu}_2\text{O}$  приводит естественно к вопросу о явлениях, в которых могли бы проявляться другие свойства экситона. Изучение спектра поглощения дает сведения главным образом о процессе возникновения экситонов в кристалле, о их зарождении под влиянием света. Не менее интересны явления, связанные с жизнью экситонов в кристаллической решетке, с их передвижением, миграцией по кристаллу, а также процессы исчезновения, аннигиляции экситонов.

Сразу же после обнаружения спектра экситона в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$  нами были сделаны попытки обнаружить излучение водородоподобной серии в люминесценции  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Появление водородоподобной серии в излуче-

\*) В работе Никитина, Кутюр, Зискинда и Перни<sup>49</sup>, а также в опытах Б. П. Захарченя и автора.

нии указывало бы прямо на аннигиляцию экситона через излучение света, т. е. на процесс обратный возбуждению экситонов под воздействием светового кванта. В случае  $\text{Cu}_2\text{O}$  опыт дал отрицательный результат. Излучение водородоподобной серии не было нами обнаружено, хотя известная люминесценция в близкой инфракрасной части спектра наблюдалась с большой интенсивностью.

Опыты с другими кристаллами, поставленные в нашей лаборатории в Физико-техническом институте в Ленинграде, показали, что при низких температурах сложная структура края основного поглощения наблюдается не только в поглощении, но и в испускании. Этот интересный факт был обнаружен нами в исследованиях, выполненных вместе с М. А. Якобсон и А. А. Капелянским, сначала у кристаллов  $\text{CdS}^{51}$  и  $\text{HgI}_2^{52, 53}$ , а затем был подтвержден исследованиями с В. В. Соболевым и Б. С. Разбириным и Р. Шахматовым на кристаллах

$\text{CdSe}^{54}$  и  $\text{CuI}$  и  $\text{CuBr}$ .

Оказалось, что при возбуждении кристалла ультрафиолетовым светом ртутной лампы ( $\lambda = 3665 \text{ \AA}$ ) наблюдается излучение, спектр которого состоит из узких линий. Некоторые из этих линий почти совпадают с соответствующими линиями поглощения. Таким образом, излучение люминесценции здесь имеет резонансный характер. Состояние поляризации линий люминесценции монокристаллов одинаково с состоянием поляризации соответствующих линий поглощения.

В люминесценции кристаллов  $\text{CdS}$  Грийо обнаружил<sup>55</sup> группу узких линий, которая образует водородоподобную серию.

На рис. 20 представлены спектры поглощения и излучения монокристаллов  $\text{HgI}_2$ . Небольшое смещение линий излучения по отношению к линиям поглощения можно отнести за счет изменения равновесного состояния кристаллической решетки, которое должно произойти к моменту излучения после поглощения ею света.

В последнее время результаты наших исследований по люминесценции были подтверждены наблюдениями других авторов.

Нам представляется, что излучение линий в люминесценции, почти совпадающих в спектре с сильными линиями поглощения, по-видимому,

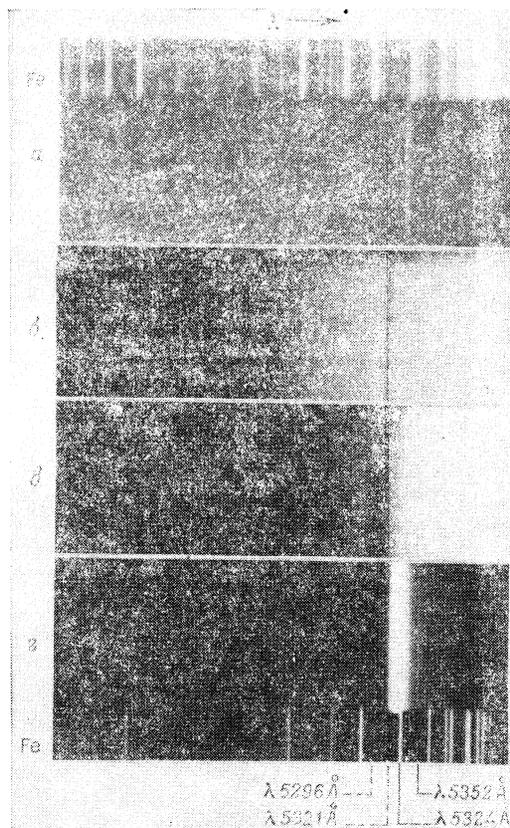


Рис. 20. Спектрограммы поглощения и люминесценции монокристаллов  $\text{HgI}_2$  в области края основного поглощения кристаллов ( $T = 4,2^\circ \text{ K}$ ): *a* — люминесценция, малая экспозиция; *b* — поглощение при малом коэффициенте поляризованного поглощения в линиях; *c* — поглощение при большом коэффициенте поглощения; *g* — люминесценция, большая экспозиция.

можно, рассматривать как спектр излучения экситона. Наиболее убедительным свидетельством в пользу этого является наблюдение в люминесценции CdS трех линий, которые наблюдаются в поглощении и частота которых удовлетворяет<sup>48</sup> водородоподобной зависимости (см. выше). Появление этих линий в люминесценции подтверждает предположение, что эти линии вызваны аннигиляцией экситона с излучением света.

Излучение линий экситона наблюдается при облучении кристалла светом из области сплошного поглощения (как при возбуждении линиями ртутной лампы  $\lambda\lambda$  3660, выделенных с помощью «черного» фильтра Вуда, так и при возбуждении сплошным спектром лампы накаливания). Это приводит к мысли, что возможны два механизма возбуждения экситонов в кристалле. Один прямой с возбуждением электрона и дырки из заполненной зоны без их отрыва друг от друга на уровни экситона через непосредственное поглощение световой или тепловой энергии (рис. 21, процесс *a*). Другой, косвенный, сначала с отрывом электрона от дырки и переводом его в свободную зону через поглощение света из области основной полосы, и затем рекомбинации его с дыркой в не заполненную зону, а на уровни экситона (рис. 21, процесс *b*).

В связи с этим возникает мысль, что непосредственная рекомбинация электрона и дырки в кристалле вообще маловероятна. Рекомбинация электрона и дырки происходит в кристалле не непосредственно, а через промежуточное образование экситона. Свободные электрон и дырка в кристалле, приближаясь друг к другу, сначала образуют экситон и могут существовать некоторое время связанными в экситонном состоянии, а затем происходит их рекомбинация с уровнем экситона в заполненную зону. В связи с этим следует отметить, что переход зона — зона с излучением света, как известно, запрещен правилами отбора.

Кроме опытов по люминесценции нами были выполнены некоторые исследования по фотопроводимости, которые установили связь фотоэлектрических явлений со структурой края основного поглощения.

Нами были получены<sup>56</sup> данные (при  $T = 77,3^\circ \text{K}$ ) для спектров поглощения ряда кристаллов:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , у которых структура края основного поглощения вовсе не наблюдается, и кривая поглощения у края имеет монотонный ход. Обращает на себя внимание, что у последних кристаллов отсутствует (или очень слаб) внутренний фотоэлектрический эффект. Наоборот, у кристаллов, где наблюдается экситонная структура края поглощения с узкими сильными линиями ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ ) внутренний фотоэффект очень сильный, и его спектральная кривая имеет максимум, расположенный на краю поглощения, там, где наблюдаются экситонные линии поглощения.

Отсюда можно сделать заключение, что для возникновения большого внутреннего фотоэффекта необходимо, по-видимому, существование структуры у длинноволнового края основного поглощения с резкими, сильными, дискретными линиями поглощения. Это указывает на связь спектра экситона с фотоэлектрическими явлениями: в кристаллах, где светом могут возбуждаться экситоны, может возникнуть сильный внутренний фотоэффект.

Этот вывод подтверждается обнаруженной нами с А. А. Каплянским и Б. В. Новиковым<sup>52, 53, 57</sup> тонкой структурой кривой спектрального распределения внутреннего фотоэффекта у кристаллов  $\text{HgI}_2$  и  $\text{CdS}$  с узкими пиками фототока, соответствующими тонким линиям поглощения.

Опыты приводят и здесь к двум возможным процессам возникновения фототока, связанным с экситонным механизмом фотопроводимости в соответствии с двумя возможными путями образования экситонов в кристалле (рис. 21, *a* и *b*).

Описанные выше результаты исследования спектров поглощения кристаллов различных соединений еще очень скудны, чтобы на их основании можно было бы сделать общие выводы. Все же они позволяют, по нашему мнению, высказать некоторые заключения.

Те немногочисленные данные по спектрам поглощения кристаллов, которые имеются показывают, что между спектрами различных кристаллов нет явного подобия. Хорошо выраженные водородоподобные серии линий (как у закиси меди) около края поглощения в спектрах кристаллов, как правило, не наблюдаются. В некоторых случаях спектры кристаллов состоят всего из двух-трех линий (при температуре жидкого азота).

Объяснение этому можно искать в том, что экситоны в некоторых кристаллах могут быть поляризуемыми, а тогда, по теории Дыкмана и Пекара<sup>31</sup>, частоты спектра экситона не должны удовлетворять серийной зависимости водородоподобного атома. Нужно, однако, заметить, что в этом случае линии экситона должны быть широкими. Далее, из теории Дыкмана и Пекара следует, что в некоторых случаях нижние состояния экситона могут быть неполяризуемыми, а верхние, более возбужденные состояния, — поляризуемыми. Это приведет к тому, что первые (длинноволновые) линии экситона будут узкими, а следующие (коротковолновые) — широкими, причем водородоподобность спектра не будет выполняться. Так как широкие линии верхних состояний, налагаясь друг на друга, могут слиться с областью сплошного поглощения кристалла, на опыте, в основном, будут наблюдаться лишь первые узкие линии экситона. Результаты теории Дыкмана и Пекара<sup>31</sup> получаются из рассмотрения экситонов Мотта с учетом взаимодействия электрона и дырки с колебаниями ионов. Отсюда получается поляризуемый экситон и его отступления от водородоподобности. Неполяризуемый экситон по теории Дыкмана — Пекара должен быть водородоподобным. Вряд ли можно сомневаться в том, что экситоны в кристалле  $\text{CuO}_2$  неполяризуемые. При разборе спектра поглощения кристалла закиси меди было отмечено, что и в спектре неполяризуемого экситона  $\text{Cu}_2\text{O}$  наблюдаются отступления от водородоподобности.

На основании всего имеющегося в настоящее время экспериментального материала нам кажется, как это уже отмечено выше, что экситон следует рассматривать как систему, похожую более на сложный атом, чем на атом водорода. Дырку в кристалле нельзя представлять, как точечный заряд. Сложное строение экситона, а следовательно, и структура края поглощения зависят от вещества, от атомов и ионов, образующих кристаллическую решетку, и, очевидно, связано со структурой кристалла.

Оптический спектр возбуждения экситона может быть тогда усложнен и будет более походить на спектр сложного атома (или иона), чем на спектр атома водорода. Это ясно выступает как в закиси меди, так и еще яснее в спектрах других исследованных кристаллов.

Представление об экситоне, как о водородоподобной системе дырки и электрона, нужно рассматривать только как первое приближение, правильно, но схематично передающее лишь самые общие черты явления.

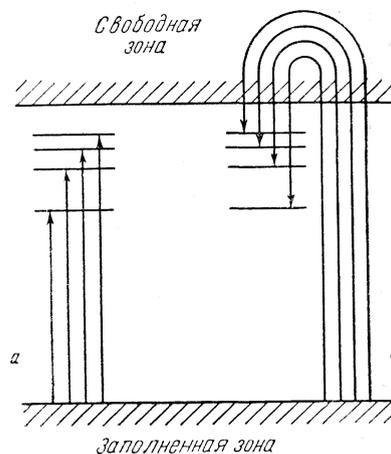


Рис. 21. Два механизма возбуждения экситонов в кристалле.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе, ЖЭТФ **6**, 737 (1936).
2. B. Gudden und R. Pohl, Zeits. f. Phys. **17**, 331 (1923); **18**, 199 (1923).
3. B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, Berlin, 1928.
4. J. Frenkel, Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931); Я. И. Френкель, ЖЭТФ **6**, 647 (1936); Phys. Zeits Sow. Union **9**, 158 (1936).
5. В. П. Жузе и С. М. Рывкин, ЖЭТФ **20**, 152 (1950).
6. В. П. Жузе и С. М. Рывкин, Сборник, посвященный семидесятилетию академика А. Ф. Иоффе, М., 1950, стр. 216; ДАН СССР **76**, 241 (1951); Изв. АН СССР, сер. физ. **16**, 93 (1952).
7. L. Arker and E. Taft, Phys. Rev. **79**, 964 (1950); **81**, 698 (1951); **82**, 814 (1951).
8. М. Пигарев и С. Голуб, Sow. Phys. **6**, 603 (1934).
9. G. Mönch, Zeits. f. Phys. **78**, 728 (1932).
10. Е. Ф. Гросс и Н. А. Каррыев, ДАН СССР **84**, 261 (1952).
11. M. Hayashi and K. Katsuki, J. Phys. Soc., Japan **5**, 381, № 5 (1950).
12. Е. Ф. Гросс и Н. А. Каррыев, ДАН СССР **84**, 471 (1952).
13. И. В. Обреимов и А. Ф. Прихотько, Sow. Phys. **1**, 203 (1932); **9**, 34; 48 (1936). И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько и К. Г. Шабалдас, ЖЭТФ **6**, 1062 (1936). И. В. Обреимов и К. Г. Шабалдас, J. of Phys. **7**, 168 (1943).
14. А. Ф. Прихотько, J. of Phys. **8**, 257 (1944); ЖЭТФ **19**, 383 (1949). И. В. Обреимов, А. Ф. Прихотько и И. В. Родникова, ЖЭТФ **18**, 409 (1948).
15. Э. В. Шпольский и Л. А. Климова, Изв. АН СССР, сер. физ. **18**, 673 (1954).
16. P. H. Yuster and C. J. Delbec, J. Chem. Phys. **21**, 892 (1953); R. Pringsheim, Zeits. f. Phys. **136**, 573 (1954).
17. G. H. Wannier, Phys. Rev. **52**, 191 (1937).
18. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **167**, 384 (1938).
19. J. Slater and W. Shockley, Phys. Rev. **50**, 705 (1936).
20. F. Franck and E. Teller, J. Chem. Phys. **6**, 859 (1938).
21. F. Seitz, Trans. Faraday Soc. **35**, 74 (1939). F. Seitz, J. Chem. Phys. **6**, 150 (1938). F. Seitz, The Modern Theory of Solids, New York, 1940.
22. F. Seitz, Imperfections in Nearly Perfect Crystals., New York 1952, стр. 25; F. Seitz, Rev. Mod. Phys. **23**, 328 (1951).
23. W. R. Heller and A. Marcus, Phys. Rev. **84**, 808 (1951).
24. А. И. Ансельм и Ю. А. Фирсов, ЖЭТФ **28**, 1951 (1955).
25. А. Г. Самойлович и Л. Л. Коренблит, ДАН СССР **100**, 43 (1955).
26. А. Г. Самойлович и М. В. Кононова, ДАН СССР **101**, 55 (1955).
27. R. Peirls, Ann. d. Phys. **13**, 905 (1932).
28. M. Hayashi and K. Katsuki, J. Phys. Soc., Japan **7**, 599, № 6 (1952).
29. S. Nikitine, G. Perny et M. Sieskind, C. R. **238**, 67 (1954). S. Nikitine, L. Couture, M. Sieskind et G. Perny, C. R. **238**, 1786 (1954). S. Nikitine, M. Sieskind et G. Perny, C. R. **238**, 1987 (1954). S. Nikitine, R. Reiss et G. Perny, C. R. **240**, 505 (1955). S. Nikitine, C. R. **240**, 1415 (1955).
30. А. С. Давыдов, Изв. АН СССР, сер. физ. **12**, 608 (1948); Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, 1951.
31. И. М. Дыкман и С. И. Пекар, Труды Ин-та физики АН УССР, вып. 3, 92 (1952).
32. И. М. Дыкман, Труды Ин-та физики АН УССР, вып. 5, стр. 48 (1954).
33. Е. Ф. Гросс и Б. П. Захарченя, ДАН СССР **90**, 745 (1953).
34. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, Москва, 1951.
35. F. Seitz, Rev. Mod. Phys. **26**, 27 (1954).
36. Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя и Н. М. Рейнов, ДАН СССР **92**, 265 (1953).
37. Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя и Н. М. Рейнов, ДАН СССР **99**, 231 (1954).
38. Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя и Н. М. Рейнов, ДАН СССР **97**, 57 (1954).
39. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **31**, 66 (1928).
40. H. Rausch, V. Traubenberg, Zeits. f. Phys. **54**, 307 (1929); **56**, 254 (1929); **62**, 289 (1930); **71**, 291 (1931).
41. S. Lanczos, Zeits. f. Phys. **62**, 518 (1930); **68**, 204 (1931).
42. F. Seitz, Phys. Rev. **76**, 1936 (1949).
43. Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя и Н. М. Рейнов, ДАН СССР **97**, 221 (1954).
44. A. Lo Surdo, Rend. d. Linc. **22**, 665 (1913).
45. Е. Ф. Гросс, Б. П. Захарченя, Н. М. Рейнов, ДАН СССР **99**, 527 (1954).
46. Е. Ф. Гросс и М. А. Якобсон, ЖТФ **25**, 364 (1955); ДАН СССР **102**, 485 (1955).

47. Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин, М. А. Якобсон, ЖТФ 27, 207, 1149 (1957).
  48. Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин, ЖТФ 27, 1398 (1957).
  49. S. Nikitine, L. Couture, M. Sieskind et G. Perny, C. R. 238, 1786 (1954); S. Nikitine et M. Sieskind, C. R. 240, 1324 (1955).
  50. S. Nikitine et G. Perny, C. R. 240, 64 (1955).
  51. Е. Ф. Гросс, М. А. Якобсон, ЖТФ 26, 1369 (1956).
  52. Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, Б. В. Новиков, ЖТФ 26, 697 (1956).
  53. Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, Б. В. Новиков, ДАН 110, 761 (1956).
  54. Е. Ф. Гросс, В. В. Соболев, ЖТФ 26, 1622 (1956).
  55. E. Grillo, M. Grillo, G. Pesteil, A. Zmerli, C. R. 242, 1794 (1956).
  56. Е. Ф. Гросс и М. Л. Белле, ЖТФ 25, 948 (1955).
  57. Е. Ф. Гросс, А. А. Каплянский, Б. В. Новиков, ЖТФ 26, 913 (1956).
  58. А. А. Калиняк, Л. Г. Федорович, ДАН СССР 96, 1137 (1954).
-