

*Р.Нокс*

## **ТЕОРИЯ ЭКСИТОНОВ**

Настоящая монография представляет собой первую в мировой литературе книгу, посвященную последовательному изложению теории экситонов — бестоковых электронных возбуждений в кристаллах (ионных, полупроводниковых, диэлектрических, металлических и др.). Понятие экситона в настоящее время широко используется при анализе оптических, люминесцентных, фотоэлектрических, электрических, спектроскопических и других свойств кристаллов, а также при исследовании процессов переноса энергии.

Книга может служить дополнительным пособием для студентов и аспирантов физико-технических вузов по ряду разделов курса физики твердого тела. Книга представляет также интерес для преподавателей и научных работников (как теоретиков, так и экспериментаторов) — специалистов в области физики твердого тела.

### **ОГЛАВЛЕНИЕ**

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора	7
ГЛАВА I. ВВЕДЕНИЕ	9
§ 1. Обзор	9
ГЛАВА II. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЭКСИТОНА	15
§ 2. Общее рассмотрение в одноэлектронном приближении	15
А. Идеализированная модель изолятора	15
Б. Возбужденные состояния в идеализированной модели кристалла	21
§ 3. Сильная связь. Экситон Френкеля	29
А. Собственные функции и собственные значения	29
Б. Поперечные и продольные экситоны	32
В. Давыдовское расщепление	37
Г. Экситоны Френкеля в твердом аргоне	41
Д. Область применимости	44
§ 4. Слабая связь. Экситон Ванье	45
А. Собственные значения и собственные функции	45
Б. Диэлектрическая постоянная	57
В. Сравнение с экспериментом	60
Г. Границы применимости модели Ванье	66
§ 5. Промежуточные случаи	68
А. Волновые функции и собственные значения энергии	68
Б. Модель «переноса электрона»	70
В. Модель «возбуждения»	75
Г. Мультиплетность пиков поглощения	78
Д. Перспективы дальнейшего исследования	82
§ 6. Влияние внешних статических полей	83
А. Электрические поля	83
Б. Магнитные поля	89

В. Поля напряжений	95
§ 7. Специальные вопросы	96
А. Вторичное квантование и статистика экситонов	96
Б. Эффективное электронно-дырочное взаимодействие	100
В. Связь с коллективными возбуждениями	105
Г. Рентгеновские экситоны	109
ГЛАВА III. ДИСПЕРСИЯ И ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В НЕМЕТАЛЛАХ	110
§ 8. Классическая теория оптических эффектов	110
А. Феноменологическая теория	110
Б. Модель Лоренца	112
В. «Эффекты запаздывания»	114
Г. Методы экспериментального измерения оптических параметров	117
§ 9. Полуклассическая теория поглощения света	118
А. Экситон-фотонное взаимодействие	119
Б. Силы осциллятора для прямых переходов	123
В. Ограниченность квазиклассической теории. «Эффекты запаздывания»	138
Г. Двухэлектронные переходы в твердых телах	142
§ 10. Процессы с участием фононов	143
А. Экситон-фононное взаимодействие	144
Б. Уширение линий	151
В. Сдвиг линий и правило Урбаха	160
Г. Косые переходы	166
§ 11. Аномальные волны и пространственная дисперсия	171
ГЛАВА IV. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ВОПРОСЫ	178
§ 12. Теория переноса энергии экситонами	178
А. Общие замечания	178
Б. Рассеяние экситонов	181
В. Фотопроводимость и фотоэмиссия	185
Г. Захват и диффузия	190
Д. Вклад экситонов в теплопроводность	192
Е. Перенос энергии	193
§ 13. Радиационный распад	197
А. Излучение света свободными экситонами	198
Б. Излучение света «локализованными» экситонами	199
Заключение	201
Литература	204

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Предлагаемая вниманию читателей книга Р. Нокса представляет собой перевод обзора, написанного в качестве приложения 5 к известной серии «Solid State Physics», и является первой попыткой изложить с единой точки зрения современную теорию экситонов. Эта попытка является весьма своевременной, поскольку фундаментальное понятие об экситоне как о бестоковом электронном бозе-возбуждении, введенное Я. И. Френкелем еще в 1931 г., глубоко проникло в современную физику твердого тела и ныне широко используется при обсуждении оптических (поглощение и дисперсия света, люминесценция), фотоэлектрических и других свойств кристаллов.

В предисловии к своей книге Р. Нокс подчеркивает, что основное внимание в ней будет уделено выявлению общих черт, которые характерны для экситонов в различных кристаллах, а не их различий. Это обстоятельство, по-видимому, определило стиль изложения: в книге приводятся во многих случаях лишь результаты расчетов, не носящих общего характера, однако автор по возможности наиболее полно сопоставляет их с данными эксперимента. В то же время достаточно подробно выводятся фундаментальные соотношения теории экситонов, а также обсуждаются используемые в ней важнейшие понятия.

Автору удалось в пределах небольшой книги дать ясное изложение физических идей, лежащих в основе теории экситонов, а также обсудить результаты многих экспериментальных исследований, интерпретация которых требует привлечения представлений об экситонах. Наиболее подробно оказались рассмотренными вопросы электронной структуры экситона в приближении слабой экситон-фононной связи, что, в частности, позволило автору обсудить на основе последовательной многоэлектронной теории такие предельные модели экситонов, как экситон Френкеля и экситон Ванье — Мотта. Представляет интерес также обсуждение случая промежуточной связи, влияния внешних электрического и магнитного полей на экситонные спектры, а также полуклассической теории поглощения света в кристаллах. Большинство же остальных вопросов теории экситонов

рассмотрено менее подробно, и некоторые из них просто упоминаются. В частности, остался нерассмотренным ряд вопросов экситон-фононного взаимодействия (например, приближение сильной связи). Кроме того, в книге отсутствует изложение теории диэлектрической проницаемости кристаллов в экситонной области спектра. Слишком кратко в книге сказано об эффектах, обусловленных учетом пространственной дисперсии. Существующая литература по этому вопросу хотя и указана, но практически использована в очень малой степени. В связи с этим оптические свойства кристаллов, такие, например, как естественная оптическая активность и анизотропия кубических кристаллов, само существование которых обусловлено наличием пространственной дисперсии, выпали из поля зрения автора книги. Этот перечень важных вопросов теории экситонов, которые либо не затронуты в книге, либо лишь освещены слабо, можно было бы продолжить. Однако само наличие таких вопросов отнюдь не следует считать существенным недостатком книги, если учесть ее небольшой объем и то, что это первая в мировой литературе книга, посвященная последовательному изложению теории экситонов. Сколько-нибудь подробное изложение всех даже наиболее важных работ по теории экситонов потребовало бы, по-видимому, ряда монографий.

Поскольку в книге результаты теории анализируются и сопоставляются с многочисленными экспериментальными данными, книга будет полезна не только специалистам в области теории твердого тела, но и экспериментаторам.

Выражаем благодарность автору книги Р. Ноксу за присланный им список опечаток американского издания.

**В. М. АГРАНОВИЧ**



## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

На протяжении примерно двадцати лет после появления известной классической работы Френкеля 1931 г. теория экситонов развивалась спорадически, но в 50-х годах кривая развития резко пошла вверх. Это связано с тем, что за указанный двадцатилетний период оптические свойства твердых тел, и в особенности полупроводников, подверглись интенсивному экспериментальному изучению, так что в результате был накоплен обширный фактический материал. Похоже, что в настоящее время кривая развития теории экситонов вышла на «плато». Это, по-видимому, можно объяснить тем, что внутренняя электронная структура экситонов и наиболее простые черты их поведения уже достаточно хорошо поняты, причем в ряде случаев теория не только качественно, но и количественно согласуется с экспериментом. Для дальнейшего развития теории экситонов нужны эксперименты решающего характера, которые позволили бы сделать окончательные выводы относительно механизма переноса энергии экситонами и особенностей их статистического поведения. Замедление темпа развития теории экситонов создает благоприятный случай для того, чтобы дать обзор современного ее состояния, что мы и попытаемся ниже сделать.

Экситон обычно проявляется как одна из характерных черт спектров поглощения кристаллов. Однако формы этого проявления оказались настолько многообразными, что в различных областях физики твердого тела сложилась даже различная экситонная терминология. В молекулярных кристаллах с экситонами связывают определенное расщепление молекулярных полюсов поглощения. В полупроводниках наличие экситонов может привести к особой форме края основной полосы поглощения, необъяснимой с точки зрения зонной теории, а также к появлению особой структуры дискретных линий, хорошо известным

примером которой является «водородоподобный» спектр  $\text{Si}_2\text{O}$ . В щелочно-галогидных кристаллах экситоны дают интенсивные дублетные полосы, обнаруженные за четыре года до появления работы Френкеля. Более того, об экситонах говорят даже при анализе свойств нормальных и сверхпроводящих металлов. В своем обзоре мы старались изложить теорию экситонов таким образом, чтобы подчеркнуть не различие, а общность черт, присущих экситонам в различных твердых телах.

Автору приятно было бы поблагодарить многих своих коллег, и в особенности проф. Тигардена и проф. Гоулда, за то терпение, с которым они приняли участие в очень полезном для автора обсуждении ряда вопросов, возникших при создании данного обзора. Автор весьма признателен проф. Гоулду и проф. Декстеру за критический просмотр рукописи обзора на различных стадиях его готовности, а также д-ру Клику из исследовательской лаборатории ВМФ США за любезное предоставление перевода ряда статей, опубликованных в Советском Союзе. Часть этой работы финансировалась Отделом научных исследований ВВС США. Наконец, автор в неоплатном долгу перед своей женой, Миртой, чья постоянная поддержка сделала возможной эту работу.

**Р. С. НОКС**

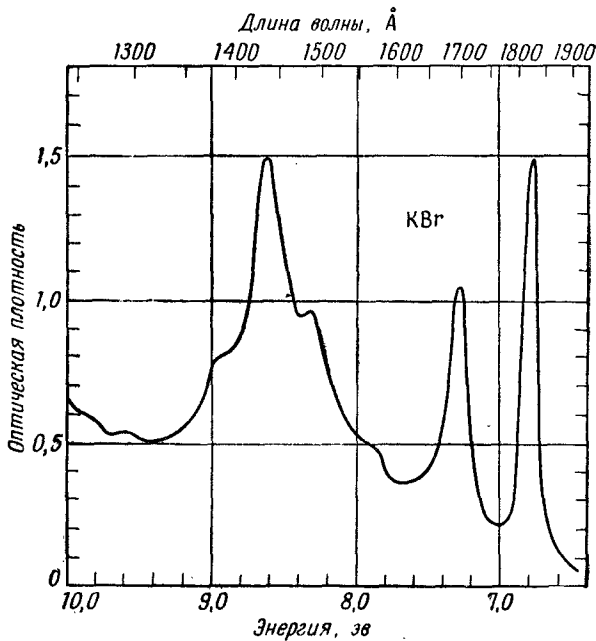
Рочестерский университет,  
Рочестер, шт. Нью-Йорк  
сентябрь 1963 г.

### § 1. Обзор

Основы теории экситонов были сформулированы тридцать лет назад Френкелем, Пайерлсом и Ванье [1—5]. В своих работах эти авторы попытались проанализировать вопросы принципиальной важности: каков механизм поглощения видимого или ультрафиолетового света данной длины волны чистыми изоляторами? куда девается поглощенная энергия? В случае изолированных атомов и молекул ответы на эти вопросы уже были известны. В случае же твердых тел теория даже качественно не могла объяснить экспериментальные факты. Например, как показано на фиг. 1 и 2, в отличие от узких линий атомных спектров в чистых кристаллах наблюдаются линии поглощения, полуширина которых меняется в очень широких пределах (от 0,005 эв в  $\text{Ca}_2\text{O}$  при низких температурах до 0,5 эв в ряде щелочно-галлоидных кристаллов при комнатных температурах). В некоторых твердых телах наблюдаются своеобразные поляризационные зависимости и необычные зависимости от приложенного магнитного поля. Нередки случаи, когда у кристаллов отсутствует излучение после их возбуждения. В связи с последним с целью проверки теоретических представлений о судьбе поглощенной энергии были предприняты многочисленные эксперименты с кристаллами определенного состава, в которых примесь играла роль центров захвата энергии электронного возбуждения.

Процесс поглощения света в твердых телах можно попытаться представить как процесс поглощения света в плотном газе. Такое представление, по-видимому, справедливо в случае примесного поглощения, когда наблюдаются широкие линии и нередко отсутствует излучение. Это фактически свидетельствует о сильном возмущении, испытываемом атомом или молекулярным комплексом в кристалле. В случае же идеального кристалла картина существенно иная. Ее лучше понять, если провести аналогию с фононами. Известно, что нормальные колебания кристалла нельзя описывать амплитудами смещений отдельных атомов. Трансляционная симметрия решетки требует, чтобы правильные нормальные координаты были линейными комбина-

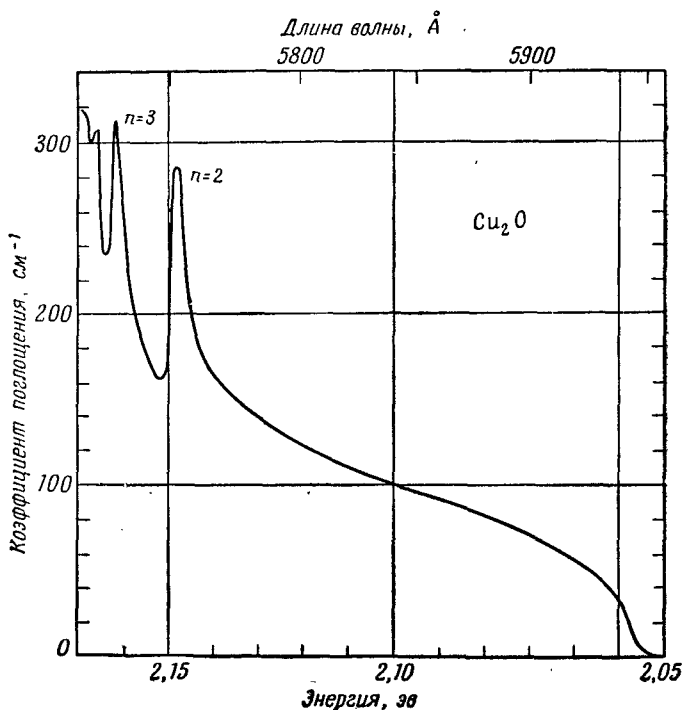
циями этих смещений, так что каждой из них соответствует определенный вектор  $\mathbf{f}$  в пространстве обратной решетки. Так же обстоит дело и с электронными возбужденными состояниями идеального кристалла: их нельзя описывать возбуждениями, локализованными на отдельных молекулах. Такие состояния кристалла были бы вырожденными, причем кратность вырождения была бы равна числу молекул в кристалле. Правильные же стационарные состояния возбужденного кристалла должны быть линейными комбинациями локализованных возбужденных состояний, причем каждое из них будет характеризоваться своим волновым вектором  $\mathbf{K}$ . Сформированные из таких бегущих состояний волновые пакеты, которые Френкель назвал «экситонами», могут бежать по кристаллу как «частицы» электронного возбуждения.



Фиг. 1. Спектр оптического поглощения тонкой кристаллической пленки КВг при температуре жидкого азота. (По данным работы Эби с сотрудниками [6].)

Предполагается, что при поглощении света возникают экситоны с энергией 6,8 и 7,3 эв, а довольно большая ширина пиков обусловлена сильным взаимодействием экситонов с фононами и поверхностью кристалла. Оптическая плотность пропорциональна коэффициенту поглощения, который в пиках имеет порядок величины  $10^6 \text{ см}^{-1}$ .

Волновые свойства экситона, таким образом, являются следствием лишь трансляционной симметрии решетки и не зависят от природы «локализованного возбуждения». В действительности представление о локализованном возбуждении как о возбужденном состоянии отдельного атома, что до сих пор и имелось нами в виду, не всегда является хорошим приближением. Ванье показал, что экситон можно рассматривать с несколько иной точки зрения: а именно, как связанные друг с другом электрон в зоне проводимости и дырку в валентной зоне, которые, однако, могут быть разделены значительным расстоянием. Такая связанная пара может перемещаться по кристаллу, обладая полным волновым вектором  $\mathbf{K}$ . Точки зрения Френкеля и Ванье не столь уж противоречат друг другу, как это может показаться с первого взгляда. Действительно, поскольку возбу-

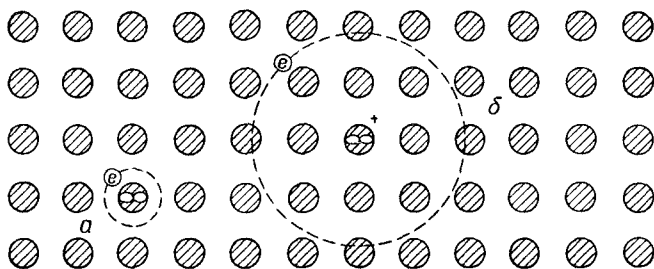


Фиг. 2. Спектр поглощения кристаллов  $\text{Si}_2\text{O}$  при температуре жидкого гелия. (По данным Баумейстера [7].)

Серия линий, начинающаяся с 2,149 эв, и сплошной фон связываются с экситонами. Ширина линий здесь меньше, чем на фиг. 1, из-за меньшего числа фононов в кристалле и меньшей роли поверхностных эффектов, а также из-за малости констант взаимодействия.

жденный атом можно рассматривать как ион и электрон, связанные вместе кулоновским притяжением, экситоны Френкеля и Ванье отличаются друг от друга только величиной радиуса связанного состояния. Эта ситуация изображена на фиг. 3. Позднее мы увидим, что модель, предложенная Ванье, справедлива лишь для экситонов большого радиуса, однако можно себе представить и экситоны с радиусом связанного состояния промежуточной величины. Разумеется, такие связанные состояния, которые охватывают целую область пространства и способны когерентно перемещаться в нем, возможны лишь в твердых телах или в больших по размеру молекулах с упорядоченной структурой.

Несмотря на то что представление об экситонах было введено давно, серьезное внимание на них было обращено лишь в последние несколько лет. Тем не менее сейчас нет ни одной области физики твердого тела, где бы их возможная роль не вызвала бы интереса. Начиная с работы Хилша и Поля [8], были детально изучены спектры основного поглощения света в ионных кристаллах и, в частности, в щелочно-галогидных кристаллах. В большинстве случаев они интерпретируются с помощью экситонов, радиус связанного состояния которых имеет промежуточную величину по сравнению с экситонами Френкеля и Ванье [8—13]. Ранние экспериментальные [14] и теоретические [15, 16] работы советских авторов по исследованию молекулярных кристаллов предшествовали широкому изучению свойств этих кристаллов. Результаты этих исследований представлены в недавно появившихся обзорах Мак-Клюра [17] и Вольфа [18].



Фиг. 3. Два предельных случая экситона малого и большого радиуса.

В обоих случаях полное движение экситона складывается из внутреннего движения электрона вокруг дырки и переносного движения пары как единого целого по кристаллу. Хотя эти два типа экситонов в принципе эквивалентны, для исследования их необходимы разные методы, так как в первом случае движение электрона определяется полем дырки и фактическим распределением потенциала решетки, а во втором — полем дырки и усредненным потенциалом решетки. Первый случай имеет место в КВг, второй — в  $\text{Si}_2\text{O}$ .

Изучение вопроса о переносе энергии электронного возбуждения в таких кристаллах представляет значительный интерес с точки зрения биофизики, изучающей аналогичные процессы в биологических системах. Спектры поглощения кристаллов с ковалентной связью (таких, как Ge, Si и CdS) и ионных кристаллов с большой диэлектрической постоянной (таких, как  $\text{Si}_2\text{O}$ ) тщательно изучались в течение последних десяти лет. Результаты исследований интерпретированы в рамках модели Ванье, более строгая формулировка которой была дана Дрессельхаузом [24] и Эллиоттом [25]. Работы этого направления представлены в обзорах Гросса [19], Уета [20], Никитина [21, 22] и Мак-Лина [23]. В кристаллах инертных газов экситоны, электронная структура которых сходна со структурой экситонов в щелочно-галогидных кристаллах, впервые экспериментально изучались Шнеппом и Дресслером [26], а теоретически подробно проанализированы автором настоящего обзора [27] в рамках модели Френкеля. Наконец, в нормальных металлах обычные экситоны имеют слишком малое время жизни, чтобы их можно было наблюдать экспериментально [28], но в сверхпроводниках [29] вполне могут существовать экситоны, построенные из квазичастиц, с энергией, лежащей внутри энергетической щели.

До сих пор теория экситонов развивалась в двух направлениях, которые мы дальше будем называть теорией «структуры экситона» и теорией «динамики экситона». Задачей теории «структуры экситона» является изучение низколежащих возбужденных состояний идеального кристалла, т. е. нахождение волновых функций и энергии экситонов в зависимости от волнового вектора  $\mathbf{K}$ . Теория «динамики экситонов» ставит своей целью изучение взаимодействия экситонов между собой и с другими частицами и полями. Сюда относятся вопросы о взаимодействии экситонов с фотонами, с дефектами кристаллической решетки: дислокациями, точечными дефектами и т. д. В частности, взаимодействие экситонов с фононами может приводить к рассеянию экситонов, к образованию состояний типа поляронных и даже к появлению поглощения там, где его не должно быть из-за правил отбора. Важное исследование общей проблемы экситон-фононного взаимодействия было проделано Хакеном [30] и Тоедзавой [31]. Забегая вперед, отметим, что при вычислении энергетических уровней системы, вообще говоря, нельзя отбрасывать или рассматривать как малое возмущение экситон-фононное взаимодействие. Так, например, если связанные, но достаточно удаленные друг от друга электрон и дырка по отдельности поляризуют решетку (в такой же степени, как и электронную подсистему), то в принципе может образоваться свя-

занная пара полярон — полярон. Тем не менее существует весьма обширная литература по теории экситонов в кристаллах с закрепленными молекулами.

Гл. II настоящего обзора посвящена теории экситонов в идеальных кристаллах. В § 2 этой главы сформулирована идеализированная модель, положенная в основу последующего рассмотрения и приведены некоторые общие формулы. В § 3 и 4 рассмотрена электронная структура экситонов Френкеля и Ванье. В § 5 обсуждается вопрос о структуре экситонов в кристаллах, к которым неприменима обычная теория. Эффекты, связанные с наличием внешних полей, рассмотрены в § 6. В § 7 кратко обсуждаются некоторые особенности статистического поведения экситонов и связь теории экситонов с общей проблемой многих тел.

Гл. III посвящена проблеме поглощения света в кристаллах. Она начинается с обзора классической теории (§ 8). Далее, § 9 посвящен обсуждению правил отбора для процессов прямого поглощения путем анализа экситон-фотонного взаимодействия. В § 10 рассмотрен ряд важных эффектов, к которым приводит учет экситон-фононного взаимодействия: сдвиг и уширение линий поглощения, нарушение закона сохранения квазиимпульса экситонов. В § 11 дан краткий обзор последних работ, выполненных советскими авторами по теории «аномальных волн» в кристаллах. Наконец, в гл. IV, § 12 и 13, обсуждаются механизмы превращения экситонов в другие виды энергии, а также явления переноса энергии экситонами и связанные с ними вопросы, такие как люминесценция и т. д.



## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЭКСИТОНА

### § 2. Общее рассмотрение в одноэлектронном приближении [32]

#### А. Идеализированная модель изолятора

Характерные черты электронной структуры экситона можно уяснить на очень простой модели изолятора, которую мы и положим в основу изложения материала данной главы. Более тонкие особенности этой структуры, которые проявляются при исследовании свойств конкретных кристаллов, можно легко учесть несложным обобщением этой модели. В дальнейшем мы будем рассматривать совокупность большого числа атомов или ионов, расположенных в элементарных ячейках идеальной решетки Бравэ, определяемой системой векторов вида

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

где  $n_i$  — целые числа, а  $\mathbf{a}_i$  — базисные векторы решетки. Будем предполагать, что кристалл имеет форму параллелепипеда и содержит  $N$  элементарных ячеек. Там, где это не оговорено особо, мы будем использовать граничные условия Борна — Кармана. Радиус-векторы, определяющие положение электронов в кристалле, будем обозначать  $\mathbf{r}_i$ , а ядер —  $\mathbf{X}_I$ . Тогда в отсутствие внешних полей гамильтониан системы имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_I \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M_I} - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_{I < J} \sum \frac{z_I z_J e^2}{|\mathbf{X}_I - \mathbf{X}_J|} - \\ & - \sum_I \sum_i \frac{z_I e^2}{|\mathbf{X}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + H_S. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Первое слагаемое в этом выражении представляет собой оператор полной кинетической энергии ядер ( $\nabla_I$  — градиент в переменных  $\mathbf{X}_I$ ), второе — оператор кинетической энергии всех электронов, третье, четвертое и пятое — операторы энергии кулоновского взаимодействия ядер с ядрами, ядер с электронами и электронов с электронами. В оператор  $H_S$  выделены все слагаемые, зависящие от спинов электронов. Предполагается, что основной вклад в  $H_S$  вносит обычное спин-орбитальное взаимодействие. Наша задача состоит в отыскании собственных функций и собственных значений гамильтониана  $\mathcal{H}$ . Поскольку, однако, эта задача вряд ли решается в общем виде, без каких-

либо упрощающих предположений, мы используем в данной главе два хорошо известных приближения.

Во-первых, мы будем предполагать, что ядра покоятся в равновесных положениях  $\mathbf{R}_I$  идеальной решетки. Тогда оператор кинетической энергии ядер будет равен нулю. Это позволяет разделить переменные ядер и электронов и сначала решить задачу об отыскании электронных состояний и состояний ядер по отдельности, а затем учесть их взаимодействие. Гамильтониан кристалла с закрепленными ядрами имеет следующий вид:

$$\mathcal{H}_0 = - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \sum_i U(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} \sum \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + H_S. \quad (2.2)$$

Здесь  $\sum_i U(\mathbf{r}_i)$  представляет собой сумму третьего и четвертого слагаемых выражения (2.1) при всех  $\mathbf{X}_I = \mathbf{R}_I$ .

Во-вторых, мы будем предполагать, что в нашей задаче применимо одноэлектронное приближение. Именно, будем считать, что решения уравнения

$$\mathcal{H}_0 \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad (2.3)$$

можно представить в виде антисимметризованных произведений ортонормированных функций вида

$$\Phi = \mathcal{A} \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots, \quad (2.4)$$

где  $\mathcal{A} = (n!)^{-1/2} \sum_P (-1)^{p_P} P$ ,  $n$  — полное число электронов,  $P$  — одна из  $n!$  перестановок  $n$  электронов,  $p_P$  — четность такой перестановки, а суммирование производится по всем  $n!$  перестановкам. В отличие от систем, состоящих из малого числа электронов, в теории твердого тела без использования одноэлектронного приближения, по-видимому, обойтись невозможно.

Вычислению энергии основного состояния  $E_0$  твердых тел, в особенности металлов, в последние годы было посвящено много работ и обзоров (см., например, [33, 34]). Но в одноэлектронном приближении найти точное значение  $E_0$  невозможно даже при использовании наилучшей системы функций, удовлетворяющих уравнению (2.4), т. е. системы хартри-фоковских функций. Для этого необходимо в рамках того или иного варианта теории возмущений учитывать смешивание более высоких возбужденных состояний, построенных на одноэлектронных решениях уравнения (2.4). Поправка к энергии Хартри — Фока, найденная таким или другим способом, называется «корреляционной» энергией. В дальнейшем мы будем иметь дело с разностями энергий, характерными для одноэлектронных перехо-

дов, и «корреляционная» энергия (энергия электронно-дырочного взаимодействия) появляется уже в первом порядке. Эффекты, связанные с приближениями более высоких порядков, учитываются введением в электронно-дырочное взаимодействие диэлектрической постоянной. Более подробно этот вопрос рассматривается в § 4 и 7.

Упомянутая выше идеализированная модель изолятора состоит в следующем. Мы будем считать, что каждый атом кристалла можно представить в виде остова и двух вращающихся вокруг него валентных электронов. Остов атома, состоящий из ядра атома и облака остальных электронов, создает некоторый потенциал, в поле которого движутся валентные электроны. Потенциал электронного облака должен быть в принципе вычислен как самосогласованный потенциал, но на практике вместо самосогласованного потенциала можно взять любой другой потенциал, выбранный разумным образом. Гамильтониан такой модели по виду не отличается от  $\mathcal{H}_0$ , но все его слагаемые следует интерпретировать по-иному. Первое слагаемое представляет собой оператор кинетической энергии  $2N$  валентных электронов, третье — оператор их кулоновского взаимодействия между собой, четвертое — оператор их спин-орбитального взаимодействия. Второе слагаемое теперь соответствует оператору кулоновского взаимодействия всех электронов со всеми остовами и остовов между собой (ранее под «остовом» мы понимали «ядро», а под «валентным электроном» — просто «электрон»). Предполагается, что в нулевом приближении основное состояние электронов является синглетным, причем  $2N$  валентных электронов занимают  $N$  пар одноэлектронных состояний, т. е. волновая функция основного состояния имеет вид

$$\Phi_0 = \mathcal{A} \varphi_{i\alpha}(\mathbf{r}_1) \varphi_{i\beta}(\mathbf{r}_2) \varphi_{2\alpha}(\mathbf{r}_3) \dots \varphi_{N\beta}(\mathbf{r}_{2N}), \quad (2.5)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — спиновые квантовые числа ( $m_s = +1/2$  и  $-1/2$ ), а векторы  $\mathbf{r}_i$  включают в себя спиновые переменные<sup>1)</sup>. Поэтому функцию  $\varphi_{i\alpha}$  нужно представлять себе следующим образом:

$$\varphi_{i\alpha} \equiv \varphi_i(x, y, z) \chi_{1/2}(\sigma).$$

Если совокупность функций  $\varphi$  образует систему ортонормированных функций, то  $\Phi_0$  тоже нормирована, а энергия основного состояния в первом порядке довольно просто выражается

<sup>1)</sup> В дальнейшем мы будем использовать эту сокращенную запись аргументов одноэлектронных функций, в обозначения которых входят и спиновые квантовые числа;  $\int d\tau$  будет означать как суммирование по спиновым переменным, так и интегрирование по пространственным координатам. Последнее будет обозначаться  $\int d\mathbf{r}$ .

через матричные элементы, построенные на одноэлектронных функциях:

$$E_0^{(1)} = (\Phi_0, \mathcal{H}_0 \Phi_0) = \sum_i \sum_{\sigma} \int \Phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right) \times \\ \times \Phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) d\tau + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{\sigma} \sum_j \sum_{\sigma'} \left( \int \int \Phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \Phi_{i\sigma'}^*(\mathbf{r}_2) g_{12} \times \right. \\ \times \Phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_1) \Phi_{j\sigma'}(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 - \\ \left. - \int \int \Phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \Phi_{i\sigma'}^*(\mathbf{r}_2) g_{12} \Phi_{i\sigma'}(\mathbf{r}_1) \Phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right). \quad (2.6)$$

В этом выражении  $g_{12} \equiv e^2/|r_1 - r_2|$ , а по переменным  $\sigma$  и  $\sigma'$  производится суммирование по их возможным значениям  $-1/2$  и  $+1/2$ . Второй матричный элемент кулоновского взаимодействия  $g_{12}$  двух электронов (обменное взаимодействие), как обычно, обращается в нуль, если  $\sigma \neq \sigma'$ .

До сих пор мы не конкретизировали вид функций  $\varphi_i$ . Как уже отмечалось выше, в качестве функций  $\varphi_i$  желательно иметь хартри-фоковские решения уравнения Шредингера для всей системы. Поскольку, однако, найти такие решения на практике не удастся, функции  $\varphi_i$  можно выбрать одним из двух известных способов. Первый способ состоит в том, что в качестве функций  $\varphi_i$  берутся блоховские функции  $\psi_{nk}$ , где  $n$  — индекс зоны, а  $\mathbf{k}$  ( $=\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_N$ ) — один из волновых векторов первой зоны Бриллюэна. При втором способе, согласно теории сильной связи, можно выбрать волновые функции изолированных атомов  $\varphi_{lR}$ , где  $l$  — набор квантовых чисел, характеризующих состояния атома, а  $\mathbf{R}$  ( $=\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$ ) — один из векторов решетки, определяющий его местоположение.

В первом случае функции  $\psi_{nk}$  являются решениями одноэлектронного уравнения Шредингера

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{nk} = \varepsilon_{nk} \psi_{nk}, \quad (2.7)$$

где  $V(\mathbf{r})$  — некоторый потенциал, желательно самосогласованный.

Если воспользоваться уравнением (2.7), то выражение (2.6) можно несколько упростить:

$$E_0^{(1)} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \left[ \varepsilon_{m\mathbf{k}} + \int \Psi_{m\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) (U - V) \Psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\sigma'} \left( \int \int \Psi_{m\mathbf{k}\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{m\mathbf{k}'\sigma'}^*(\mathbf{r}_2) g_{12} \Psi_{m\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}_1) \Psi_{m\mathbf{k}'\sigma'}(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 - \right. \\ \left. - \int \int \Psi_{m\mathbf{k}\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{m\mathbf{k}'\sigma'}^*(\mathbf{r}_2) g_{12} \Psi_{m\mathbf{k}'\sigma'}(\mathbf{r}_1) \Psi_{m\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right). \quad (2.8)$$

Здесь индекс  $m$  соответствует заполненной валентной зоне. Для сравнения напомним, что в обычной схеме Блоха энергия равнялась бы просто  $2 \sum_k \varepsilon_{mk}$ .

В случае сильной связи функции  $\varphi_{lR}$  являются решениями уравнения Шредингера для электрона в изолированном атоме

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + u(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \right] \varphi_{lR} = \varepsilon_l \varphi_{lR}, \quad (2.9)$$

где  $u(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  — потенциал, создаваемый остовом атома, центр которого расположен в точке с радиус-вектором  $\mathbf{R}$ . Уравнения (2.9) и (2.10) представлены в форме, наиболее удобной для сравнения их с уравнениями (2.7) и (2.8).

Используя функции  $\varphi_{lR}$ , для  $E_0^{(1)}$  получаем выражение, аналогичное (2.8):

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} = & 2 \sum_R \left[ \varepsilon_l + \int \varphi_{lR}^* (U - \sum_{R'} u(\mathbf{r} - \mathbf{R}')) \varphi_{lR} d\mathbf{r} \right] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_R \sum_{\sigma} \sum_{R'} \sum_{\sigma'} \left( \int \varphi_{lR\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{lR'\sigma'}^*(\mathbf{r}_2) g_{12} \varphi_{lR\sigma}(\mathbf{r}_1) \varphi_{lR'\sigma'}(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 - \right. \\ & \left. - \int \varphi_{lR\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{lR'\sigma'}^*(\mathbf{r}_2) g_{12} \varphi_{lR'\sigma'}(\mathbf{r}_1) \varphi_{lR\sigma}(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right). \quad (2.10) \end{aligned}$$

Здесь индекс  $l$  соответствует основному состоянию изолированного атома.

В уравнении (2.9) не учитывается взаимодействие двух валентных электронов атома между собой. Поэтому это взаимодействие возникает во втором и третьем слагаемых выражения (2.10) как поправка к энергии атома. Левдин [35] вместо уравнения (2.9) при вычислении энергии связи щелочно-галогидных кристаллов в приближении сильной связи использовал уравнения Хартри — Фока для изолированного атома. При таком подходе внутриатомные взаимодействия полностью учтены в  $\varepsilon_l$  и слагаемые с  $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$  во втором и третьем членах выражения (2.10) отсутствуют. Другое очень важное приближение, использованное нами в изложенной выше упрощенной теории сильной связи, состояло в предположении об ортогональности волновых функций атомов, расположенных в различных узлах решетки. Хотя на самом деле ортогональности не существует, тем не менее можно показать, что формула (2.10) остается справедливой и в общем случае, если при этом воспользоваться специальными методами, такими, как метод симметризованной ортогонализации волновых функций Левдина. Подробное обсуждение этой процедуры ортогонализации можно найти в статье Рейтца [36].

Изложенные выше два подхода в описании одноэлектронных состояний отличаются тем, что функции  $\psi_{n\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  соответствуют бегущим волнам и достаточно однородно «размазаны» по кристаллу, тогда как функции  $\varphi_{I\mathbf{R}}$  описывают локализованные состояния. Однако часто отмечается, что основное состояние кристалла, описываемого нашей моделью, т. е. кристалла, состоящего из атомов с заполненными электронными оболочками, одинаково в том и другом подходе. Формально это следует из того факта, что если с помощью системы локализованных функций построить блоховские функции

$$\psi_{I\mathbf{k}} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_{I\mathbf{R}}(\mathbf{r}), \quad (2.11)$$

то антисимметризованные произведения

$$\mathcal{A}\psi_{I\mathbf{k}_1\alpha}(\mathbf{r}_1)\psi_{I\mathbf{k}_1\beta}(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_{I\mathbf{k}_N\beta}(\mathbf{r}_{2N}) \quad (2.12)$$

и

$$\mathcal{A}\varphi_{I\mathbf{R}_1\alpha}(\mathbf{r}_1)\varphi_{I\mathbf{R}_1\beta}(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_{I\mathbf{R}_N\beta}(\mathbf{r}_{2N}) \quad (2.13)$$

тождественно равны друг другу. [В этом можно сразу убедиться, записав выражения (2.12) и (2.13) в виде детерминантов и заметив, что элементы одной матрицы связаны с элементами другой с помощью унитарной матрицы  $U[U_{pq} = N^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_p \cdot \mathbf{R}_q)]$ , детерминант которой равен единице. Ясно, что эта теорема справедлива для любого состояния, волновая функция которого представляется в виде одного детерминанта, т. е. верна для систем с заполненными оболочками при описании их в нулевом приближении.] Отсюда следует, что выражение для энергии  $E_0^{(1)}$  одинаково в представлениях (2.12) и (2.13). Система функций (2.11), построенная на локализованных функциях, пригодна лишь при определенных условиях, в частности в случае малого перекрытия атомных волновых функций. Поэтому, как правило, ее использование при описании валентных зон полупроводников приводит к плохим результатам. Ванье, однако, заметил, что соотношением, обратным (2.11), т. е.

$$a_{n\mathbf{R}} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.14)$$

можно воспользоваться для построения системы локализованных функций из блоховских, для вычисления которых имеются более точные методы, чем те, которые существуют в теории сильной связи. В формуле (2.14) мы использовали для локализованных функций введенное Ванье обозначение  $a$ , чтобы подчеркнуть, что эти волновые функции всегда отличаются от

атомных  $\varphi_{nR}$ , если только функции  $\psi_{nk}$  не совпадают с фигурирующими в левой части формулы (2.11). Свойства симметрии и степень локализованности этих функций были исследованы Слэтером [37], подчеркнувшим важность этого подхода, а также Костером [38] и Коном [39]. Выше мы убедились, что состояния, описываемые функциями

$$\mathcal{A}\psi_{nk_1\alpha}(\mathbf{r}_1)\psi_{nk_1\beta}(\mathbf{r}_2)\cdots\psi_{nk_N\beta}(\mathbf{r}_{2N}), \quad (2.15)$$

и

$$\mathcal{A}a_{nR_1\alpha}(\mathbf{r}_1)a_{nR_1\beta}(\mathbf{r}_2)\cdots a_{nR_N\beta}(\mathbf{r}_{2N}), \quad (2.16)$$

тождественны и, следовательно, энергия  $E_0^{(1)}$  не зависит от того, вычислена она в  $\psi_{nk}$ - или в  $a_{nR}$ -представлении.

### Б. Возбужденные состояния в идеализированной модели кристалла

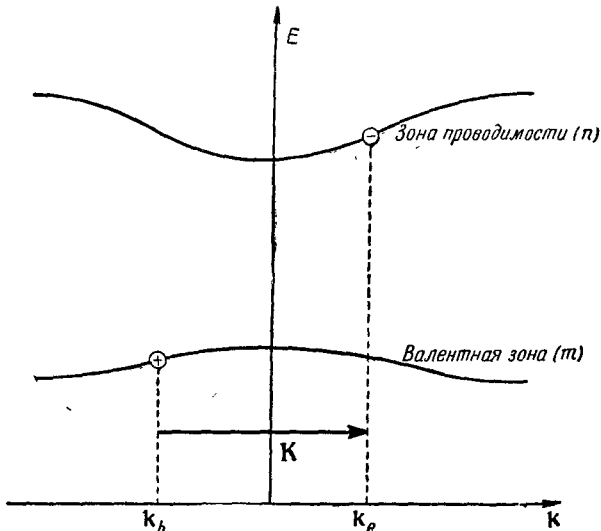
В предыдущем параграфе мы рассмотрели вопрос о том, как с помощью локализованных или блоховских функций в идеализированной модели кристалла могут быть найдены энергия и волновая функция основного состояния, и отметили эквивалентность этих двух подходов в том случае, когда локализованные и блоховские функции выражаются друг через друга. Ниже будет показано, что для возбужденных состояний ни то, ни другое описание не является удовлетворительным. Окончательно формулируя рассматриваемую нами модель, предположим, что самые нижние возбужденные состояния нулевого приближения значительно удалены от основного состояния по энергии. На языке зонной теории это означает, что мы будем предполагать существование достаточно широкой энергетической щели в собственных значениях  $\epsilon_{nk}$ . В частности, мы будем рассматривать зону проводимости (фиг. 4, индекс  $n$ ), вблизи дна которой находился бы избыточный электрон.

Сначала попытаемся описать элементарные возбуждения кристалла как состояния, в которых электрон из некоторого состояния в валентной зоне переведен в одно из состояний зоны проводимости. Это оправдано с двух точек зрения. Во-первых, согласно теореме Купмана (см., например, [40]), эти возбуждения будут принадлежать к самым нижним возбужденным состояниям кристалла, поскольку в приближении, в котором не учитывается никаких корреляций, на их создание требуется минимальная энергия. Во-вторых, в рамках такой модели в любом сколь угодно сильном оптическом возбуждении будет принимать участие лишь один электрон. Поэтому, исходя из вида

волновой функции основного состояния (2.15), мы получаем  $(2N)^2$  волновых функций возбужденных состояний нулевого порядка следующего вида:

$$\Phi_{mn}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{k}_h, \mathbf{k}_e) = \mathcal{A} \psi_{m\mathbf{k}_1\alpha} \psi_{m\mathbf{k}_1\beta} \cdots \psi_{m\mathbf{k}_h\sigma} \psi_{n\mathbf{k}_e\sigma'} \cdots \psi_{m\mathbf{k}_N\beta}. \quad (2.17)$$

Волновая функция (2.17) описывает состояние, в котором электрон валентной зоны со спином  $-\sigma$  и импульсом  $\mathbf{k}_h$  переведен в состояние зоны проводимости ( $n$ ) со спином  $\sigma'$  и импульсом  $\mathbf{k}_e$ . Схематически это состояние изображено на фиг. 4. Полный квазиимпульс такой системы равен  $\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h \equiv \mathbf{K}$ , а собственное значение проекции полного спина на ось квантования равно  $1/2(\sigma + \sigma')\hbar$ . С помощью волновых функций (2.17) легко найти собственные функции определенной мультиплетности. Например, функция  $\Phi_{mn}^{\alpha\alpha}$  отвечает триплетному состоянию, а, беря сумму и разность волновых функций  $\Phi_{mn}^{\alpha\beta}$  и  $\Phi_{mn}^{\beta\alpha}$ , найдем волновые функции другого триплетного состояния и синглетного состояния. В простой схеме Блоха энергия рассматриваемого состояния, отсчитанная от энергии основного состояния, равна  $\varepsilon_{n\mathbf{k}_e} - \varepsilon_{m\mathbf{k}_h}$ . Роль волнового вектора  $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h$  состоит в том, что он характеризует представление, по которому преобразуется



Фиг. 4. Волновые векторы, фигурирующие в волновых функциях нулевого приближения возбужденного состояния кристалла в схеме Блоха.

Нижняя кривая соответствует валентной зоне с одной дыркой, а верхняя — зоне проводимости с одним электроном.



волновая функция всей системы при операциях трансляционной симметрии кристалла. Поэтому волновая функция всего кристалла является линейной комбинацией только тех функций нулевого порядка, которые отвечают одной и той же приведенной величине<sup>1)</sup> волнового вектора  $\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h$ . Матричные элементы оператора  $\mathcal{H}_0$  на волновых функциях (2.17) вычисляются непосредственно, если воспользоваться выражением (2.2). В результате получим

$$\begin{aligned} (m\mathbf{k}_e\mathbf{k}_h | \mathcal{H}_0 | m\mathbf{k}_e'\mathbf{k}_h') = & \delta_{\mathbf{k}_h\mathbf{k}_h'} \delta_{\mathbf{k}_e\mathbf{k}_e'} [E_0^{(1)} + W_n(\mathbf{k}_e) - W_m(\mathbf{k}_h)] + \\ & + \delta_{\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h, \mathbf{k}_e' - \mathbf{k}_h'} [2\delta_M(m\mathbf{k}_e m\mathbf{k}_h' | g | m\mathbf{k}_h n\mathbf{k}_e') - \\ & - (n\mathbf{k}_e m\mathbf{k}_h' | g | n\mathbf{k}_e' m\mathbf{k}_h)], \quad (2.18) \end{aligned}$$

где  $\delta_M = 1$  соответствует синглетным состояниям,  $\delta_M = 0$  — триплетным. Спиновые индексы в этом выражении опущены. Каждое слагаемое в (2.18) имеет четкий физический смысл. Первая скобка представляет собой энергию возбужденного состояния нулевого порядка в приближении, аналогичном использованному при вычислении энергии основного состояния (2.8). При этом  $E_0^{(1)}$  — энергия основного состояния,  $W_n(\mathbf{k})$  — энергия электрона с волновым вектором  $\mathbf{k}$  в зоне проводимости  $n$  с учетом его кулоновского и обменного взаимодействий со всеми остальными электронами валентной зоны  $m$ :

$$\begin{aligned} W_n(\mathbf{k}) = & \varepsilon_n(\mathbf{k}) + (n\mathbf{k} | U - V | n\mathbf{k}) + \\ & + \sum_{\mathbf{k}'} [2(n\mathbf{k}m\mathbf{k}' | g | n\mathbf{k}m\mathbf{k}') - (n\mathbf{k}m\mathbf{k}' | g | m\mathbf{k}'n\mathbf{k})]. \quad (2.19) \end{aligned}$$

Аналогично этому энергия электрона в валентной зоне равна

$$\begin{aligned} W_m(\mathbf{k}) = & \varepsilon_m(\mathbf{k}) + (m\mathbf{k} | U - V | m\mathbf{k}) + \\ & + \sum_{\mathbf{k}'} [2(m\mathbf{k}m\mathbf{k}' | g | m\mathbf{k}m\mathbf{k}') - (m\mathbf{k}m\mathbf{k}' | g | m\mathbf{k}'m\mathbf{k})]. \quad (2.20) \end{aligned}$$

Для одно- и двухэлектронных интегралов мы используем общепринятые обозначения. Например,

$$\begin{aligned} (m\mathbf{k}n\mathbf{k}' | g | m\mathbf{k}''n\mathbf{k}''') = \\ = \int \int \Psi_{m\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_1) \Psi_{n\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}_2) g_{12} \Psi_{m\mathbf{k}''}(\mathbf{r}_1) \Psi_{n\mathbf{k}'''}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (2.21) \end{aligned}$$

Первое и второе слагаемые во второй скобке выражения (2.18) легко интерпретируются только для диагонального матричного

<sup>1)</sup> Если конец волнового вектора лежит вне первой зоны Бриллюэна, из него следует вычесть соответствующее число векторов обратной решетки, чтобы вернуть его в зону.

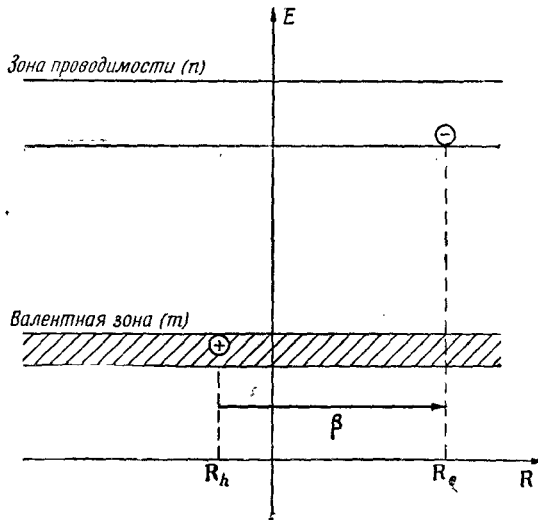
элемента ( $\mathbf{k}_h = \mathbf{k}'_h$  и  $\mathbf{k}_e = \mathbf{k}'_e$ ): это энергия обменного и кулоновского взаимодействий между электроном и дыркой. Обменный интеграл для триплетного состояния равен нулю, поскольку спины электрона и дырки параллельны. Ради простоты спин-орбитальное взаимодействие здесь не учитывалось. Вместо того, чтобы пытаться диагонализировать гамильтониан  $\mathcal{H}_0$  в представлении блоховских функций, рассмотрим нашу задачу с точки зрения локализованных функций.

Волновая функция состояния, в котором электрон со спином  $-\sigma$  переведен из локализованного в точке  $\mathbf{R}_i$  состояния Ванье зоны  $m$  в локализованное в точке  $\mathbf{R}_j$  состояние Ванье зоны  $n$  со спином  $\sigma'$ , имеет следующий вид:

$$\Phi_{mn}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = \mathcal{A} a_{m\mathbf{R}_i\alpha} a_{m\mathbf{R}_i\beta} \dots a_{m\mathbf{R}_i\sigma} a_{n\mathbf{R}_j\sigma'} \dots a_{n\mathbf{R}_j\beta}. \quad (2.22)$$

Схематически это состояние изображено на фиг. 5. В отличие от ситуации, имевшей место для основного состояния, состояния, описываемые функциями (2.17) и (2.22) нулевого приближения, очевидно, не являются тождественными, а одно из них является фурье-компонентой другого:

$$\Phi_{mn}(\mathbf{k}_h, \mathbf{k}_e) = N^{-1} \sum_i \sum_j e^{i(\mathbf{k}'_e \mathbf{R}_j - \mathbf{k}'_h \mathbf{R}_i)} \Phi_{mn}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j). \quad (2.23)$$



Фиг. 5. Радиус-векторы, фигурирующие в волновых функциях нулевого приближения возбужденного состояния кристалла в представлении локализованных функций.

По оси ординат отложена энергия, по оси абсцисс — векторы решетки. Нижняя зона почти заполнена, верхняя — почти пустая.

Для того чтобы найти волновые функции первого порядка возбужденных состояний кристалла в представлении локализованных функций, необходимо диагонализировать матрицу

$$(mn\mathbf{R}_i\mathbf{R}_j | \mathcal{H}_0 | mn\mathbf{R}'_i\mathbf{R}'_j), \quad (2.24)$$

элементы которой имеют достаточно сложный аналитический вид и выражаются через интегралы вида

$$m\mathbf{R}n\mathbf{R}' | g | m\mathbf{R}''n\mathbf{R}''' = \\ = \int \int a_{m\mathbf{R}}^*(\mathbf{r}_1) a_{n\mathbf{R}'}^*(\mathbf{r}_2) g_{12} a_{m\mathbf{R}''}(\mathbf{r}_1) a_{n\mathbf{R}'''}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.25)$$

и

$$W(n\mathbf{R}, n\mathbf{R}') = \left( n\mathbf{R} \left| -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U \right| n\mathbf{R}' \right) + \\ + \sum_{\mathbf{R}''} [2(n\mathbf{R}m\mathbf{R}'' | g | n\mathbf{R}'m\mathbf{R}'') - (n\mathbf{R}m\mathbf{R}'' | g | m\mathbf{R}''n\mathbf{R}')]. \quad (2.26)$$

Первый из этих интегралов — типичный кулоновский интеграл, второй характеризует энергию взаимодействия распределения заряда  $a_{n\mathbf{R}}^* a_{n\mathbf{R}'}$  с остальной частью кристалла. Хотя явное выражение для матричного элемента (2.24) выписывать нет необходимости, важно заметить, что его можно существенно упростить, воспользовавшись трансляционной симметрией кристалла. Если положить  $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_i + \boldsymbol{\beta}$  и  $\mathbf{R}'_j = \mathbf{R}'_i + \boldsymbol{\beta}'$ , то матричный элемент (2.24) будет зависеть лишь от  $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}$ ,  $\boldsymbol{\beta}$  и  $\boldsymbol{\beta}'$ . Это обстоятельство существенно при переходе к «экситонному» представлению, о котором речь пойдет ниже.

Ни одно из рассмотренных выше двух представлений не является удовлетворительным при отыскании истинных возбужденных состояний кристалла. С одной стороны, волновая функция системы должна явно зависеть от волнового вектора  $\mathbf{K}$ , так как полный импульс электронно-дырочной пары должен быть хорошим квантовым числом. Это обстоятельство можно учесть только в представлении блоховских функций. С другой стороны, следует ожидать явной зависимости матричных элементов от  $\boldsymbol{\beta}$  — расстояния между электроном и дыркой, а это наиболее удобно учесть в представлении локализованных функций. Ванье устранил эту трудность, введя третье представление, названное «экситонным» и связанное с двумя предыдущими простым унитарным преобразованием

$$\Phi_{mn}(\mathbf{K}, \boldsymbol{\beta}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{k}} \Phi_{mn}(\mathbf{k} - \mathbf{K}, \mathbf{k}), \quad (2.27)$$

$$\Phi_{mn}(\mathbf{K}, \boldsymbol{\beta}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \Phi_{mn}(\mathbf{R}, \mathbf{R} + \boldsymbol{\beta}). \quad (2.28)$$

Учитывая замечания, сделанные в предыдущем параграфе по поводу трансляционной симметрии кристалла, нетрудно вычислить матричные элементы оператора  $\mathcal{H}_0$  в «экситонном» представлении. В результате получим

$$\begin{aligned} (mn\mathbf{K}\beta | \mathcal{H}_0 | mn\mathbf{K}\beta') &= \delta_{\beta\beta'} E_0^{(1)} + W(n\beta, n\beta') - \\ &- e^{i\mathbf{K}\cdot(\beta-\beta')} W(m\mathbf{O}, m\beta - \beta') + 2\delta_M(n\beta m\mathbf{O} | g | m\mathbf{O}n\beta') - \\ &- (n\beta m\mathbf{O} | g | n\beta' m\mathbf{O}) + \\ &+ \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{O}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} [2\delta_M(n\beta m\mathbf{R} | g | m\mathbf{O}n\mathbf{R} + \beta') - (n\beta m\mathbf{R} | g | n\mathbf{R} + \beta' m\mathbf{O})]. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Кроме обозначений, встречающихся в формулах (2.25) и (2.26), здесь использованы символы  $n\mathbf{O}$ ,  $n\beta$  и  $n\mathbf{R} + \beta$ , характеризующие одноэлектронные состояния в зоне  $n$ , локализованные в произвольно выбранном начале координат и в точках  $\beta$  и  $\mathbf{R} + \beta$ . Из выражения (2.29) для диагонального элемента ясен вклад, вносимый электроном и дыркой, а также их кулоновским и обменным взаимодействиями, в энергию возбуждения кристалла. Решеточная сумма, стоящая в выражении (2.29), будет подробно рассмотрена нами в § 3 и 4.

Для дальнейшего второго и третье слагаемые в правой части выражения (2.29) удобно выразить через модифицированные блоховские энергии. Используя (2.14), (2.19) и (2.26), получаем

$$\begin{aligned} W(n\beta, n\beta') &- e^{i\mathbf{K}\cdot(\beta-\beta')} W(m\mathbf{O}, m\beta - \beta') = \\ &= N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\beta-\beta')} [W_n(\mathbf{k}) - W_m(\mathbf{k} - \mathbf{K})] = \\ &= e^{i\mathbf{K}\cdot(\beta-\beta')/2} N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\beta-\beta')} \left[ W_n\left(\mathbf{k} + \frac{1}{2}\mathbf{K}\right) - W_m\left(\mathbf{k} - \frac{1}{2}\mathbf{K}\right) \right]. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Вторая эквивалентная форма экситонного представления волновой функции, определяемая выражением (2.28), физически соответствует движению по кристаллу связанных вместе, но разделенных расстоянием  $\beta$ , дырки и электрона — пары с полным импульсом  $\mathbf{K}$ . Случай  $\beta = 0$  формально соответствует экситону Френкеля, поскольку  $\Phi_{mn}(\mathbf{R}, \mathbf{R})$  — волновая функция состояния, в котором дырка и электрон с подавляющей вероятностью находятся в одном узле решетки, т. е. атом, расположенный в точке  $\mathbf{R}$ , находится в возбужденном состоянии. Как уже отмечалось, полная энергия системы при этом не зависит от  $\mathbf{R}$ , а ее состояние является  $N$ -кратно вырожденным. Образование линейной комбинации (2.28) снимает это вырождение. Это справедливо и в более общем случае: среднее значение  $\mathcal{H}_0$

в состоянии с волновой функцией  $\Phi_{mn}(\mathbf{R}, \mathbf{R} + \boldsymbol{\beta})$  не зависит от  $\mathbf{R}$  и волновые функции (2.28) соответствуют невырожденным состояниям. Следовательно, для окончательной диагонализации  $\mathcal{H}_0$  остается найти лишь линейные комбинации волновых функций (2.28) с разными  $\boldsymbol{\beta}$ . [В идеальных условиях (см. § 4) вероятность найти электрон и дырку на расстоянии  $\boldsymbol{\beta}$  в данном стационарном состоянии определяется водородной волновой функцией, зависящей от  $\boldsymbol{\beta}$ .] Эти линейные комбинации можно записать в следующем виде:

$$\Psi_{mn\nu\kappa} = \sum_{\boldsymbol{\beta}} U_{mn\nu\kappa}(\boldsymbol{\beta}) \Phi_{mn}(\mathbf{K}, \boldsymbol{\beta}), \quad (2.31)$$

где коэффициенты  $U$  удовлетворяют системе линейных уравнений

$$\sum_{\boldsymbol{\beta}'} (mn\mathbf{K}\boldsymbol{\beta} | \mathcal{H}_0 | mn\mathbf{K}\boldsymbol{\beta}') U_{mn\nu\kappa}(\boldsymbol{\beta}') = E U_{mn\nu\kappa}(\boldsymbol{\beta}), \quad (2.32)$$

а собственные значения  $E$  находятся из обычного секулярного уравнения

$$\det |(mn\mathbf{K}\boldsymbol{\beta} | \mathcal{H}_0 | mn\mathbf{K}\boldsymbol{\beta}') - E\delta_{\boldsymbol{\beta}\boldsymbol{\beta}'}| = 0. \quad (2.33)$$

Наиболее серьезным недостатком изложенного нами метода является предположение о том, что электрон и дырка могут находиться только в двух *вполне определенных* зонах  $m$  и  $n$ . В принципе возможны ведь и такие состояния, когда электрон находится в более высоких зонах проводимости, а дырка — в более низкорасположенных валентных зонах. В идеализированной модели кристалла такие состояния формально можно учесть, включая соответствующие им волновые функции в систему функций нулевого приближения и пытаясь диагонализовать матрицу более общего вида

$$(mn\mathbf{K}\boldsymbol{\beta} | \mathcal{H}_0 | m'n'\mathbf{K}\boldsymbol{\beta}'). \quad (2.34)$$

Поправки к энергиям состояний с волновыми функциями  $\Psi_{mn\nu\kappa}$  можно получить затем по теории возмущений. Это довольно трудная задача, которую нужно решать методами теории многих тел, и к этому вопросу мы еще вернемся в § 7. Здесь же мы отметим, что наиболее существенный эффект, к которому приводит учет высоколежащих состояний, состоит во введении в электронно-дырочное взаимодействие диэлектрической постоянной, так как при наличии высоколежащих состояний возможна поляризация среды электроном и дыркой. Хотя при вычислении поправок к энергии по теории возмущений явный вид матричного элемента (2.34) нам не понадобится, выражение для него может быть полезным в случае вырожденных или слабо вырожденных зон (например, для валентных зон

в щелочно-галогидных кристаллах). Выражение (2.29) в этом случае, очевидно, можно обобщить следующим образом:

$$\begin{aligned}
 (mn\mathbf{K}\beta | \mathcal{H}_0 | m'n'\mathbf{K}\beta') = & \delta_{mm'}\delta_{nn'}\delta_{\beta\beta'}E_0^{(1)} + \\
 & + \delta_{mm'}W(n\beta, n'\beta') - \delta_{nn'}e^{i\mathbf{K}\cdot(\beta-\beta')}W(m\mathbf{O}, m'\beta - \beta') + \\
 & + 2\delta_M(n\beta m'\mathbf{O} | g | m\mathbf{O}n'\beta') - (n\beta m'\mathbf{O} | g | n'\beta' m\mathbf{O}) + \\
 & + \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} [2\delta_M(n\beta m'\mathbf{R} | g | m\mathbf{O}n'\mathbf{R} + \beta') - (n\beta m'\mathbf{R} | g | n'\mathbf{R} + \beta' m\mathbf{O})].
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

Здесь подразумевается, что  $m \neq n'$  и  $m' \neq n$ .

Двухзонная схема хороша лишь в применении к кристаллам с простым базисом. Однако в некоторых случаях она может оказаться полезной при построении экситонных состояний из дырочных состояний, связанных с одной подрешеткой (например, с подрешеткой  $\text{Cl}^-$  в  $\text{NaCl}$ ), и электронных состояний, связанных с другой (например, с подрешеткой  $\text{Na}^+$  в  $\text{NaCl}$ ). Этот вопрос будет рассмотрен в § 5.

В каждом из рассмотренных нами представлений учет спин-орбитального взаимодействия приводит обычно к появлению в диагональных матричных элементах гамильтониана  $\mathcal{H}_0$  двух дополнительных слагаемых, одно из которых соответствует дырке, а другое — электрону. Вид этих слагаемых зависит от симметрии пространственной части волновых функций электрона и дырки, а также и от их спинов. Поэтому для них трудно привести какие-либо общие формулы. Но формально матричный элемент спин-орбитального взаимодействия на волновых функциях локализованных состояний  $\Phi_{mn}^{\alpha\alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$  и  $\Phi_{mn}^{\alpha\alpha}(\mathbf{R}'', \mathbf{R}''')$  можно представить следующим образом:

$$\delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}''} \int a_{n\mathbf{R}'\alpha}^*(\mathbf{r}) h a_{n\mathbf{R}'''\alpha}(\mathbf{r}) d\tau + \delta_{\mathbf{R}'\mathbf{R}'''} \int a_{m\mathbf{R}\alpha}^*(\mathbf{r}) h a_{m\mathbf{R}''\alpha}(\mathbf{r}) d\tau. \tag{2.36}$$

[Напомним, что спин дырки равен  $-1/2$ . В выражении (2.36) мы использовали соотношение  $H_S = \sum_i h(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ .] Наконец, следует заметить, что изложенная в данном параграфе теория основана на предположении, что полный спин является хорошим квантовым числом, т. е. соответствует приближению « $LS$ -связи». Из состояний валентной зоны и зоны проводимости нетрудно построить экситонные состояния и в приближении « $jj$ -связи». Для этого матричные элементы гамильтониана  $\mathcal{H}_0$  [выражения (2.18), (2.24) и (2.29)] необходимо записать в новом представлении. Но и тогда тоже нельзя будет привести общих формул, поскольку результат будет зависеть от конкретных свойств симметрии рассматриваемых состояний.

### § 3. Сильная связь. Экситон Френкеля

Исторически развитие теории электронной структуры экситона происходило не так, как это представлено в § 2. Первоначально Френкель [1] предложил строить волновые функции возбужденных состояний кристалла, исходя из волновых функций основного и возбужденных состояний изолированных атомов. Позднее Слэтер и Шокли [32] с помощью преобразования (2.23) исследовали ту же проблему, исходя из локализованных функций. Наконец, Ванье [5] установил связь между этими двумя подходами. В настоящем параграфе излагается модель экситона Френкеля и основные результаты ее исследования.

#### А. Собственные функции и собственные значения

Сначала, следуя Френкелю, найдем собственные функции и собственные значения энергии кристалла, а затем подробно проанализируем их в свете общих результатов, полученных в § 2. Если не учитывать спинов и считать, что каждый атом обладает всего лишь одним валентным электроном [40—43], то в модели, подобной рассмотренной нами идеализированной модели, основное состояние кристалла описывается следующей волновой функцией нулевого порядка:

$$\Phi_0 = \mathcal{A} \varphi_{0R_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{0R_2}(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_{0R_N}(\mathbf{r}_N), \quad (3.1)$$

где  $\varphi_{0R}(\mathbf{r})$  — волновая функция основного состояния атома, расположенного в точке  $\mathbf{R}$ . Предполагается, что волновые функции атомов, расположенных в различных узлах решетки, не перекрываются. Волновую функцию возбужденного состояния кристалла, когда атом, расположенный в узле  $\mathbf{R}_i$ , находится в  $l$ -ом возбужденном состоянии с волновой функцией  $\varphi_{lR_i}(\mathbf{r})$ , можно представить в виде, аналогичном (3.1):

$$\Phi_l(\mathbf{R}_i) = \mathcal{A} \varphi_{0R_1}(\mathbf{r}_1) \cdots \varphi_{lR_i}(\mathbf{r}_i) \cdots \varphi_{0R_N}(\mathbf{r}_N). \quad (3.2)$$

Ясно, что благодаря трансляционной симметрии кристалла соответствующая энергия

$$E_{ii}^l = \int \Phi_l^*(\mathbf{R}_i) \mathcal{H}_0 \Phi_l(\mathbf{R}_i) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (3.3)$$

не зависит от  $\mathbf{R}_i$  и, следовательно, состояние кристалла является  $N$ -кратно вырожденным. Далее, так как матричные элементы

гамильтониана кристалла на волновых функциях (3.2), соответствующих возбуждению, локализованному в различных узлах решетки <sup>1)</sup>,

$$E_{i' i}^l = \int \Phi_i^*(\mathbf{R}_i) \mathcal{H}_0 \Phi_{i'}(\mathbf{R}_{i'}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \\ = \langle \mathbf{R}_i | \mathbf{0} \mathbf{R}_{i'} | g \rangle \langle \mathbf{0} \mathbf{R}_i | \mathbf{R}_{i'} \rangle - \langle \mathbf{R}_i | \mathbf{0} \mathbf{R}_{i'} | g \rangle \langle \mathbf{R}_{i'} | \mathbf{0} \mathbf{R}_i \rangle \quad (3.4)$$

отличны от нуля, то состояния, описываемые волновыми функциями (3.2), не являются стационарными состояниями системы. Поэтому точно так же, как это делается в случае фононов и электронов в приближении сильной связи, мы должны построить такие линейные комбинации этих функций, которые при трансляции кристалла на целочисленный вектор решетки  $\mathbf{m}$  изменяются лишь на фазовый множитель  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{m}}$ :

$$\Phi_l(\mathbf{K}) = N^{-1/2} \sum_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j} \Phi_l(\mathbf{R}_j). \quad (3.5)$$

Найденным волновым функциям будут соответствовать энергии

$$E_l(\mathbf{K}) = \int \Phi_l^*(\mathbf{K}) \mathcal{H}_0 \Phi_l(\mathbf{K}) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \\ = E_{ii}^l + \sum_{i' \neq i} e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_{i'} - \mathbf{R}_i)} E_{i' i}^l. \quad (3.6)$$

Матричные же элементы гамильтониана, связывающие состояния с разными  $\mathbf{K}$ , будут равны нулю. Заметим, что индекс  $i$  в выражении (3.6) произволен. Этим можно воспользоваться и положить  $\mathbf{R}_i = 0$ . Совокупность величин  $E_l(\mathbf{K})$  определяет «экситонную зону». Ширина этой зоны по порядку величины равна наибольшему из матричных элементов  $E_{i' i}^l$ . В рассматриваемой модели, когда каждый атом имеет лишь один валентный электрон, диагональный матричный элемент  $E_{ii}^l$  равен сумме энергии основного состояния кристалла и энергии, необходимой для возбуждения одного атома (она примерно равна энергии возбуждения изолированного атома). Недиagonальные матричные элементы  $E_{i' i}^l$  определяют вероятность передачи возбуждения от узла  $\mathbf{R}_i$  к узлу  $\mathbf{R}_{i'}$ .

Более общие результаты можно получить в идеализированной модели кристалла с двумя валентными электронами в атоме, если рассматривать введенные Френкелем волновые функции как весьма частный случай выражения (2.22). При этом достаточно лишь локализованные функции  $a_{m\mathbf{R}\sigma}$  заменить на истинные волновые функции изолированного атома  $\varphi_{0\mathbf{R}\sigma}$  и считать, что электрон при возбуждении в состояние с волновой

<sup>1)</sup> Эти матричные элементы Френкелем [1] обозначались  $V_{kl}$ , Пайерлсом [3]  $J_{mn}$ , Геллером и др. [41—43]  $E_{JL}$ .



функцией  $\varphi_{\mathbf{R}_i, \sigma'}$  остается в том же узле решетки  $\mathbf{R}_i$ . Волновая функция такого кристалла, аналогичная введенной Френкелем более простой функции (3.2), имеет вид

$$\Phi_{0l}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_i) = \mathcal{A} \varphi_{0\mathbf{R}_1, \alpha} \varphi_{0\mathbf{R}_2, \beta} \cdots \underbrace{\varphi_{0\mathbf{R}_i, \sigma} \varphi_{\mathbf{R}_i, \sigma'}}_{\substack{\text{Волновая} \\ \text{функция} \\ \text{возбужден-} \\ \text{ного атома} \\ \text{в точке } \mathbf{R}_i}} \cdots \varphi_{0\mathbf{R}_N, \beta'}$$

Экситоном Френкеля будет такое состояние кристалла, которому соответствует волновая функция  $\Phi_{0l}(\mathbf{K}, 0)$  [см. формулы (2.28) и (3.5)]. Матричные элементы (2.24) гамильтониана  $\mathcal{H}_0$ , связывающие экситонные состояния с разными  $l$ , можно получить из выражения (2.29), полагая в нем  $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_j$ ,  $\mathbf{R}_i' = \mathbf{R}_j'$  ( $\beta = \beta' = 0$ ). Окончательный результат можно записать сразу, воспользовавшись выражением (2.35):

$$H_{ll'}(\mathbf{K}) \equiv \int \Phi_{0l}^*(\mathbf{K}) \mathcal{H}_0 \Phi_{0l'}(\mathbf{K}) d\tau_1 \dots d\tau_{2N} = \delta_{ll'} E_0^{(1)} + W_{ll'} + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} [2\delta_M(l00\mathbf{R} | g | 00l'\mathbf{R}) - (l00\mathbf{R} | g | l'\mathbf{R}00)], \quad (3.7)$$

где

$$W_{ll'} = W(l'\mathbf{O}, l\mathbf{O}) - W(0\mathbf{O}, 0\mathbf{O}) \delta_{ll'} + 2\delta_M(l00\mathbf{O} | g | 00l'\mathbf{O}) - (l00\mathbf{O} | g | l'\mathbf{O}00). \quad (3.8)$$

Последнее выражение обращается в нуль, если атомные волновые функции  $\varphi_l$  и  $\varphi_{l'}$  преобразуются по различным представлениям местной группы симметрии кристалла. Так, например, обстоит дело в случае, когда индексы  $l$  и  $l'$  относятся к двум разным  $p$ -функциям в кубическом кристалле. Вектор  $\mathbf{O}$  соответствует положению атома в начале координат. Следовательно, комбинация  $0\mathbf{O}$  означает, что атом в основном состоянии находится в точке  $\mathbf{O}$ , а  $l\mathbf{R}$  — что атом в  $l$ -ом возбужденном состоянии с волновой функцией  $\varphi_l$  находится в точке  $\mathbf{R}$ . Третье слагаемое в выражении (3.7) при  $l=l'$  аналогично второму слагаемому выражения (3.6). Как и в § 2,  $\delta_M=1$  отвечает синглетному состоянию, а  $\delta_M=0$  — триплетному.

Зависящее от волнового вектора  $\mathbf{K}$  слагаемое в (3.7) на первый взгляд представляет собой решеточную сумму. При  $l=l'$  его действительно можно не очень точно интерпретировать как сумму некоторой константы и кинетической энергии экситона. Как правило, вычисление решеточной суммы требует большой

осторожности. Второй член в квадратных скобках выражения (3.7),

$$-(lOOR | g | l'ROO), \quad (3.9)$$

представляет собой обменный интеграл, который можно рассматривать как энергию кулоновского взаимодействия двух электронных облаков с плотностью заряда  $\varphi_l^*(\mathbf{r})\varphi_{l'}(\mathbf{r}-\mathbf{R})$  и  $\varphi_0^*(\mathbf{r}-\mathbf{R})\varphi_0(\mathbf{r})$ . Поскольку с увеличением  $\mathbf{R}$  эффективный заряд каждого облака падает экспоненциально, обменный интеграл также экспоненциально затухает с расстоянием. Существенно иной зависимостью от  $\mathbf{R}$  обладает первый член в квадратных скобках выражения (3.7),

$$2(lOOR | g | OO'l'R), \quad (3.10)$$

который отличен от нуля только в синглетном состоянии. Его можно рассматривать как энергию взаимодействия электронных облаков с плотностью заряда  $\varphi_l^*(\mathbf{r})\varphi_0(\mathbf{r})$  и  $\varphi_0^*(\mathbf{r}-\mathbf{R})\varphi_l(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ . В отличие от обменного интеграла он не равен нулю даже тогда, когда нет перекрытия электронных облаков соседних атомов, и представляет собой сумму энергий взаимодействия между всеми мультипольными моментами этих облаков. Обычно этот член называют энергией «передачи возбуждения», поскольку он является ничем иным как матричным элементом перехода из состояния, в котором первоначально возбужден атом в начале координат, в состояние с возбужденным атомом, расположенным в точке  $\mathbf{R}$ .

Для определения электронной структуры экситона Френкеля в тех или иных кристаллах в принципе достаточно вычислить матрицу (3.7) и диагонализировать ее. Поэтому ниже в данном параграфе мы остановимся на наиболее существенных аспектах этого вычисления.

### Б. Поперечные и продольные экситоны

Рассмотрим, как вычисляется матричный элемент передачи возбуждения в простом, но очень важном случае, когда основное состояние  $\varphi_0$  является  $s$ -состоянием, а три возможных возбужденных состояния, обозначенных индексом  $l$ , являются  $p$ -состояниями. С этой целью разложим  $g=e^2/r_{12}$  в ряд Тейлора по степеням компонент векторов  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}$  (точно так же, как это обычно делается при вычислении вандерваальсова взаимодействия). В силу ортогональности функций  $\varphi_0$  и  $\varphi_l$  вклад в (3.10) даст лишь один член этого ряда, а именно

$$[(\mu_{l0} \cdot \mu_{0l'})R^2 - 3(\mu_{l0} \cdot \mathbf{R})(\mu_{0l'} \cdot \mathbf{R})]R^{-5}, \quad (3.11)$$

где

$$\mu_{i0} = 2^{1/2} e \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \varphi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.12)$$

и

$$\mu_{0i'} = 2^{1/2} e \int \varphi_0^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \varphi_{i'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.13)$$

Следовательно, разность в квадратных скобках в выражении (3.7) на больших расстояниях между атомами падает как  $R^{-3}$ . В нее также входит короткодействующее слагаемое, спадающее с расстоянием примерно как  $e^{-R/d}$ , где  $d$  — характерная величина порядка размера распределений зарядов  $\varphi_i^* \varphi_0$  и  $\varphi_0^* \varphi_{i'}$ . Кроме обменного интеграла (3.9), в короткодействующую часть вносят свой вклад также остальные члены разложения матричного элемента (3.10) в ряд по мультиполям, убывающие с расстоянием между атомами быстрее, чем  $R^{-3}$ .

Ограничимся теперь рассмотрением только кубических кристаллов, пренебрежем короткодействующей частью взаимодействия в решеточной сумме (3.7) и исследуем диполь-дипольную сумму

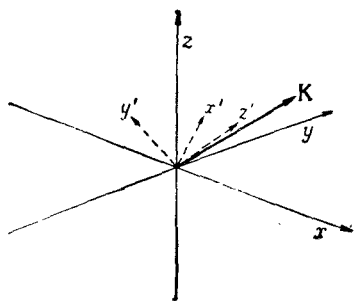
$$\sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} [(\mu_{i0} \cdot \mu_{0i'}) R^2 - 3(\mu_{i0} \cdot \mathbf{R})(\mu_{0i'} \cdot \mathbf{R})] R^{-5}. \quad (3.14)$$

При  $\mathbf{K} = 0$  данная сумма тождественно равна нулю, поскольку в этом случае она представляет собой взаимодействие диполя, расположенного в начале координат, с идеальной кубической решеткой тождественных друг другу диполей (а в случае  $i = i'$  тождественных и с диполем в начале координат). При  $\mathbf{K} \neq 0$  эту сумму можно вычислить методом, развитым Борном и Брэдберном [44], что было подробно проделано для кубических кристаллов Коэном и Кеффером [45]<sup>1)</sup>. Результат для  $0 < Ka \ll 1$ , где  $a$  — постоянная решетки, равен

$$-\frac{4\pi}{3} \rho \mu_{i0} \mu_{0i'} (\delta_{i'} - 3K_i K_{i'} K^{-2}) + O(K^2 a^2), \quad (3.15)$$

где  $\rho$  — плотность узлов решетки, а  $K_i$  и  $K_{i'}$  — проекции вектора  $\mathbf{K}$  на направления векторов  $\mu_{0i}$  и  $\mu_{0i'}$ . При  $\mathbf{K} \rightarrow 0$  величина (3.15) не стремится к какому-либо определенному значению, т. е. при  $\mathbf{K} \rightarrow 0$  ведет себя как неаналитическая функция [45]. Теперь мы должны выбрать наилучшую систему  $\rho$ -функций, с которыми будем работать. Этот выбор в свою очередь зависит

<sup>1)</sup> Для кристаллов более низкой симметрии выражения для диполь-дипольных сумм отличаются от тех, которые получаются в случае кубического кристалла (см. работу Фокса и Ятсива [46]). Другие подробности относительно диполь-дипольных сумм в кубических кристаллах можно найти в работе Демиденко [47] и Пискового [48].



Фиг. 6. Преобразование координат, удобное для описания поперечных и продольных состояний.

Направления осей  $x, y, z$  совпадают с направлениями осей симметрии кристалла. Вектор  $\mathbf{K}$  направлен произвольно. Ось  $z'$  направлена вдоль  $\mathbf{K}$ , ось  $x'$  лежит в плоскости  $xy$ . Оси  $x', y', z'$  взаимно ортогональны.

от ориентации векторов  $\mu_0$ . В случае, когда атом примеси, возбужденный на  $P$ -уровень, помещен в постоянное поле кубической симметрии, три  $p$ -функции можно ориентировать произвольно, лишь бы они при этом оставались ортогональными. Следовательно, в такой задаче величины  $W_{ll'}$  не будут зависеть от нашего выбора. Но тогда ясно, что выражение (3.15) можно максимально упростить, если выбрать  $\varphi_l$  и  $\varphi_{l'}$  параллельными или антипараллельными вектору  $\mathbf{K}$ , т. е. сделать  $p$ -функции «поперечными» или «продольными» по отношению к  $\mathbf{K}$  (как и показано осями  $x', y', z'$  на фиг. 6). Действительно, если не учитывать членов

порядка  $(Ka)^2$ , подобным выбором мы сразу добиваемся диагонализации выражения (3.15). Если  $l=l'$  и  $\varphi_l$  — продольная ( $\varphi_{z'}$ ), то  $K_l=K$ , и выражение (3.15) приобретает вид

$$+\frac{8\pi}{3}|\mu_{l0}|^2\rho + O(K^2a^2) \text{ (продольные } p\text{-экситоны)}. \quad (3.16)$$

Если  $l=l'$  и  $\varphi_l$  поперечна по отношению к  $\mathbf{K}$  ( $\varphi_{x'}$  или  $\varphi_{y'}$ ), то, так как по определению  $K_l=0$ , выражение (3.15) переходит в

$$-\frac{4\pi}{3}|\mu_{l0}|^2\rho + O(K^2a^2) \text{ (поперечные } p\text{-экситоны)}. \quad (3.17)$$

Наконец, если  $l \neq l'$ , и либо  $K_l$ , либо  $K_{l'}$ , либо и  $K_l$  и  $K_{l'}$  равны нулю, то выражение (3.15) становится порядка  $(Ka)^2$ . Итак, *продольные и поперечные экситонные состояния, построенные на  $p$ -функциях, вблизи  $\mathbf{K}=0$  по энергии отстоят друг от друга на величину  $4\pi\rho|\mu_{l0}|^2$ , пропорциональную  $f_{0l}$  — силе осциллятора перехода  $S \rightarrow P$  в атоме. Этот результат в корне отличается от того, что мы получили бы в случае учета лишь короткодействующей части решеточной суммы, которая всегда имеет вид*

$$\delta_{ll'}V_l + O(K^2a^2), \quad (3.18)$$

и весьма напоминает выводы теории сильной связи для электронных зон  $p$ -типа [40]. Поэтому короткодействующие взаимодействия между атомами кристалла никогда не приводят к расщеплению энергий продольных и поперечных экситонов.

Эффект расщепления энергий продольных и поперечных экситонов был обнаружен Геллером и Маркусом [41] и в последние годы неоднократно обсуждался [49—52]. Хотя его проще всего продемонстрировать в модели Френкеля, он имеет место и для любых других разрешенных в дипольном приближении экситонных состояний<sup>1)</sup>. Этот эффект совершенно аналогичен эффекту расщепления продольных и поперечных оптических ветвей вблизи центра ветви фононного спектра, впервые указанному Лиденом, Заксом и Теллером (см., например, [53]). Используя введенное Борном и Хуаном представление о виртуальных осцилляторах, Хопфилд и Томас [52] развили феноменологическую теорию продольных и поперечных экситонов в кубических и одноосных кристаллах. В § 9 мы увидим, что при поглощении света в кристаллах обычно образуются лишь поперечные экситоны. Поскольку при поглощении фотона его волновой вектор равен волновому вектору рожденного экситона, область значений  $\mathbf{K}$  вблизи  $\mathbf{K}=0$  представляет особый интерес из-за малости величины волнового вектора света (порядка  $10^{-3}$  длины вектора обратной решетки).

Как было показано выше, в кубическом кристалле продольные и поперечные экситонные ветви при  $Ka \ll 1$  не «перепутываются» ни при каких направлениях вектора  $\mathbf{K}$ . Но это обстоятельство до некоторой степени «случайно», поскольку оно имеет место лишь тогда, когда поперечные и продольные экситонные состояния преобразуются согласно различным представлениям волнового вектора  $\mathbf{K}$  [54, 55]. В случае кубических кристаллов и достаточно больших  $\mathbf{K}$  это справедливо, если только  $\mathbf{K}$  направлен вдоль одной из осей симметрии высокого порядка. Например, продольный экситон, волновой вектор которого направлен вдоль оси (100), преобразуется согласно  $\Delta_1$ -представлению, тогда как поперечный экситон — согласно  $\Delta_2$ -представлению. Подчеркнем здесь, что в кубических кристаллах смешиванием продольных и поперечных экситонов, вообще говоря, нельзя полностью пренебрегать, поскольку экситоны с большими  $\mathbf{K}$  могут участвовать в «косых» переходах (см. § 10). В некубических кристаллах смешивание возможно даже при малых  $\mathbf{K}$ , если только волновой вектор не направлен вдоль оси симметрии кристалла. Хопфилд и Томас предложили использовать это обстоятельство для экспериментального обнаружения продольных экситонов в гексагональных кристаллах

<sup>1)</sup> Весьма просто влияние дальнедействующего электрического взаимодействия на энергию экситонов при  $\mathbf{K}=0$  можно рассмотреть, используя феноменологические уравнения Максвелла (см. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, М., 1965). — *Прим. ред.*

ZnO [52] и CdS [56]<sup>1)</sup>, поскольку в этих кристаллах при некоторых направлениях  $\mathbf{K}$  имеется слабая примесь состояний поперечных экситонов к состояниям продольных экситонов.

Суммируя результаты этого раздела параграфа, запишем энергию синглетного поперечного экситона Френкеля, отсчитанную от энергии основного состояния:

$$W_{11} - \frac{4\pi}{3} \rho |\mu_{01}|^2 + V_1 + O(K^2 a^2), \quad (3.19)$$

и то же самое для синглетного продольного экситона:

$$W_{11} + \frac{8\pi}{3} \rho |\mu_{01}|^2 + V_1 + O(K^2 a^2). \quad (3.20)$$

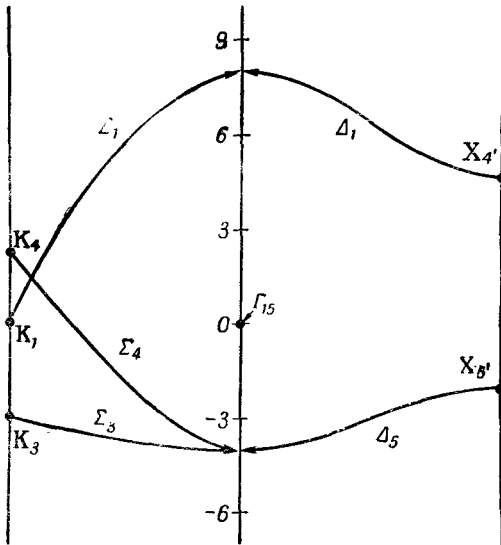
Член, содержащий  $|\mu_{01}|^2$ , в триплетных состояниях отсутствует. Здесь величины  $W_{11}$  и  $V_1$  представляют собой величины  $W_{1l}$  и  $V_l$  [см. формулы (3.8) и (3.18)], вычисленные с помощью одной из трех  $\rho$ -функций. Члены порядка  $K^2 a^2$  в выражениях (3.19) и (3.20) различны, но мы не приводим для них точных выражений, поскольку они сложны и зависят от конкретного вида кубической структуры. Коэффициент при  $K^2 a^2$  можно выразить через эффективную массу экситона  $M^*$ , для которой Геллер и Маркус приводят следующее приближенное выражение:

$$\frac{m}{M^*} = -\delta \left[ \frac{16\pi (3/4\pi)^{2/3}}{45} \right] \frac{e^2 \rho f_{01}}{\epsilon_1 - \epsilon_0}, \quad (3.21)$$

где  $\delta = -1/2$  для поперечных экситонов и  $\delta = +1$  для продольных,  $f_{01}$  — сила осциллятора для перехода  $s \rightarrow p$  в атоме,  $m$  — масса электрона, а  $\epsilon_1 - \epsilon_0$  — энергия возбуждения атома. В этом часто используемом выражении не учитывается вклад короткодействующего взаимодействия в решеточную сумму. Этот вопрос будет рассмотрен ниже. Полную зависимость энергии экситона от  $\mathbf{K}$  можно найти, вычисляя различные решеточные суммы с учетом как короткодействующих, так и дальнедействующих сил. При этом вклад первых в решеточную сумму можно учесть методом Борна и Брэдберна [44], а вторых — методом Коэна и Кеффера [45]. На фиг. 7 приведены результаты расчета решеточной суммы для гранцентрированной кубической решетки с учетом лишь дальнего действия.

Поскольку расщепление уровней продольных и поперечных экситонов связано с учетом дальнего действия, оно отсутствует в случае чистых триплетных состояний [см. выражение (3.7)]. Но это расщепление возможно, если триплетные состояния содержат малую примесь синглетных состояний, обусловленную спин-

<sup>1)</sup> Расщепление термов продольных и поперечных экситонов в CdS наблюдалось также Гроссом и Разбириным [57].



Фиг. 7. Дипольная сумма [выражение (3.14)], вычисленная для бесконечного идеального кристалла с кубической гранецентрированной решеткой. (Из работы Козна и Кеффера [45].)

Обозначения для представлений такие же, как в работе Буккарта, Смолуховского и Вигнера [54].

орбитальным взаимодействием. Некоторую осторожность следует соблюдать при интерпретации данных в тонких кристаллах, так как в кристаллах конечных размеров расщепление вблизи точки  $\mathbf{K}=0$  оказывается значительно менее определенным [45—46].

### В. Давыдовское расщепление [15, 16]

Модель экситона Френкеля широко использовалась в теории возбужденных состояний молекулярных кристаллов. Поскольку структура решетки таких кристаллов (примером которых может служить твердый бензол или антрацен) редко бывает простой, необходимо несколько обобщить теорию Френкеля и на этот случай. Мы ограничимся здесь рассмотрением лишь наиболее простых сторон этой проблемы, поскольку обзоры исследований возбужденных состояний молекулярных кристаллов недавно появились в печати [17, 18].

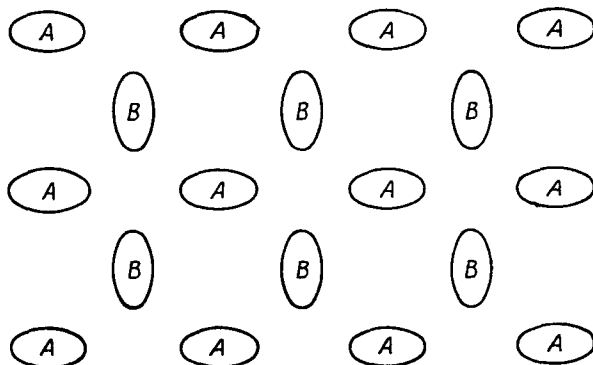
Рассмотрим очень простой кристалл с двумя молекулами в элементарной ячейке, каждая из которых находится в одинако-

вом окружении. Двумерная модель такого кристалла показана на фиг. 8. Молекулы  $A$  и  $B$  одинаковы, но различно ориентированы. Молекула  $A$  помещена в начале координат элементарной ячейки, а молекула  $B$  сдвинута по отношению к ней на базисный вектор  $\mathbf{b}$ . Основное и возбужденные состояния такой системы можно построить так же, как это было сделано в идеализированной модели кристалла. С этой целью рассмотрим молекулярные волновые функции  $\varphi_0$  и  $\varphi_i$ , соответствующие основному и возбужденному состояниям молекулы (так называемые молекулярные «орбиты»), и определим волновую функцию основного состояния кристалла  $\Phi_0$  как антисимметризованное произведение функций  $\varphi_0$  всех молекул обоих видов. Аналогично волновые функции возбужденного состояния кристалла  $\Phi_{0,A}^{\sigma\sigma'}$  и  $\Phi_{0,B}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{R} + \mathbf{b}, \mathbf{R} + \mathbf{b})$  строятся как антисимметризованные произведения тех же самых молекулярных орбит, но с тем отличием, что молекула сорта  $A$  в точке  $\mathbf{R}$  или молекула сорта  $B$  в точке  $\mathbf{R} + \mathbf{b}$  находится в возбужденном состоянии  $\varphi_{0\sigma}\varphi_{i\sigma'}$ . Так как трансляционно-эквивалентными оказываются лишь состояния, в которых возбуждение локализовано либо на молекулах сорта  $A$ , либо только на молекулах сорта  $B$ , в кристалле образуются два различных типа экситонов Френкеля. Волновые функции, соответствующие этим типам, имеют следующий вид:

$$\Phi_{Al}(\mathbf{K}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \Phi_{Al}(\mathbf{R}) \quad (3.22)$$

и

$$\Phi_{Bl}(\mathbf{K}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \Phi_{Bl}(\mathbf{R} + \mathbf{b}). \quad (3.23)$$



Фиг. 8. Идеализированная модель двумерного молекулярного кристалла. Молекулы  $A$  и  $B$  идентичны, но по-разному ориентированы.



Для краткости мы написали  $\Phi_{A_l}(\mathbf{R})$  и  $\Phi_{A_l}(\mathbf{K})$  вместо  $\Phi_{0,A_l}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{R}, \mathbf{R})$  и  $\Phi_{0,A_l}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{K}, 0)$ , опустив несущественные индексы. Среднее значение оператора  $\mathcal{H}_0$ , включающего теперь все взаимодействия между  $4N$  валентными электронами и  $2N$  остовами молекул, определяется выражением (3.7), в котором величина  $W_{ll}$  представляет собой энергию возбуждения одной молекулы в кристалле (независимо от того, какой подрешетке она принадлежит). Таким образом,

$$\int \Phi_{A_l}^*(\mathbf{K}) \mathcal{H}_0 \Phi_{A_l}(\mathbf{K}) d\tau_1 \dots d\tau_{4N} = E_0^{(1)} + W_{ll} + \\ + \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} [2\delta_M(A_l O A O R | g | A O O A l R) - \\ - (A_l O A O R | g | A l R A O O)] \quad (3.24)$$

и

$$\int \Phi_{B_l}^*(\mathbf{K}) \mathcal{H}_0 \Phi_{B_l}(\mathbf{K}) d\tau_1 \dots d\tau_{4N} = \\ = E_0^{(1)} + W_{ll} + \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} [2\delta_M(B_l O B O R | g | B O O B l R) - \\ - (B_l O B O R | g | B l R B O O)]. \quad (3.25)$$

Чтобы упростить обозначения, мы сдвинули координаты в матричных элементах выражения (3.25) на вектор  $-\mathbf{b}$ . Физические выражения (3.24) и (3.25) соответствуют энергиям состояний, в которых экситоны Френкеля «путешествуют» по подрешеткам  $A$  и  $B$ , «не обращая внимания друг на друга». Однако ясно, что локализованное возбуждение может «пожелать» перепрыгнуть с молекулы  $A$  на молекулу  $B$ . Для этого в принципе нет особого запрета: все молекулы тождественны и имеют одинаковое окружение, так что условия для резонанса имеются. Оператор  $\mathcal{H}_0$  содержит все взаимодействия между электронами и поэтому переход между состояниями (3.22) и (3.23) возможен. Матричный элемент этого перехода равен

$$\int \Phi_{A_l}^*(\mathbf{K}) \mathcal{H}_0 \Phi_{B_l}(\mathbf{K}) d\tau_1 \dots d\tau_{4N} = \\ = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} [2\delta_M(A_l O B O R + \mathbf{b} | g | A O O B l R + \mathbf{b}) - \\ - (A_l O B O R + \mathbf{b} | g | B l R + \mathbf{b} A O O)]. \quad (3.26)$$

Обозначим матричные элементы, стоящие в левых частях формул (3.24)–(3.26), как  $E_{AA}^l(\mathbf{K})$ ,  $E_{BB}^l(\mathbf{K})$  и  $E_{AB}^l(\mathbf{K})$ .

Тогда, очевидно, собственные значения оператора  $\mathcal{H}_0$ , отвечающие  $l$ -му возбужденному состоянию молекул, равны

$$\frac{1}{2} [E'_{AA}(\mathbf{K}) + E'_{BB}(\mathbf{K})] \pm \left\{ \frac{1}{4} [E'_{AA}(\mathbf{K}) - E'_{BB}(\mathbf{K})]^2 + |E'_{AB}(\mathbf{K})|^2 \right\}^{1/2}. \quad (3.27)$$

Нормированные и ортогональные линейные комбинации функций  $\Phi_{Al}(\mathbf{K})$  и  $\Phi_{Bl}(\mathbf{K})$ , соответствующие этим собственным значениям, при  $E'_{AA} = E'_{BB}$  имеют очень простой вид

$$2^{-1/2} [\Phi_{Al}(\mathbf{K}) \pm \Phi_{Bl}(\mathbf{K})]. \quad (3.28)$$

Сами же собственные значения в этом случае равны

$$E'_{AA}(\mathbf{K}) \pm E'_{AB}(\mathbf{K}). \quad (3.29)$$

Этот результат можно сопоставить с формулой (1.13), приведенной в обзоре [17].

Поляризация молекулярного перехода  $\varphi_0 \rightarrow \varphi_l$  относительно какой-либо произвольно выбранной оси будет зависеть от ориентации рассматриваемой молекулы. При этом, вообще говоря, величина  $E'_{AA}(\mathbf{K})$  вовсе не обязательно должна совпадать с  $E'_{BB}(\mathbf{K})$ , так как решеточные суммы в формулах (3.24) и (3.25) могут зависеть от ориентаций молекул  $A$  и  $B$  относительно направления вектора  $\mathbf{K}$ . Величина  $E'_{AA}(\mathbf{K})$  не обязательно равна  $E'_{BB}(\mathbf{K})$  даже при  $\mathbf{K}=0$ , если локальная симметрия в узлах  $A$  и  $B$  различна, т. е. если у молекул  $A$  и  $B$  различное окружение. Но даже если  $E'_{AA}(\mathbf{K}) = E'_{BB}(\mathbf{K})$ , уровни энергии кристалла все равно расщепляются из-за наличия  $E'_{AB}$ . Это расщепление, часто сводимое лишь к величине  $E'_{AB}$  [как в выражении (3.29)], поскольку она вносит основной вклад, известно под названием «давидовского расщепления», или «расщепления фактор-группы». Этот эффект свойствен лишь кристаллическому состоянию, поскольку для его проявления необходимо наличие большого числа пар (или групп) молекул, особым образом ориентированных по отношению друг к другу. Оптические переходы в принципе возможны в оба состояния (3.28). Если же в кристалле имеется более чем две (скажем,  $n$ ) неэквивалентных молекул, то давидовский мультиплет может состоять из  $n$  различных уровней. Давидовское расщепление было экспериментально найдено в спектрах поглощения целого ряда кристаллов (например, в бензоле [58], нафталине [59, 60], антрацене [61] и СО [62]). Подробный обзор экспериментальных работ, в которых исследовалась поляризация и ин-

тенсивность наблюдаемых линий, содержится в статьях Мак-Клюра [17] и Вольфа [18].

Использованное нами выше предположение о невырожденности возбужденного состояния молекулы не является серьезным ограничением, наложенным на теорию. В молекулярных кристаллах в силу сравнительно низкой симметрии молекул больше невырожденных возбужденных состояний, представляющих интерес с точки зрения их изучения, чем в случае сферически симметричных атомов. Общая теория в случае вырожденных возбужденных состояний молекул была развита Уинстоном [63].

Отметим, что в последнее время появляется все больше исследований молекулярных кристаллов, в которых делаются попытки обнаружить магнитные эффекты на триплетных экситонах [64—66], поскольку последние обладают ненулевым спином и, как предполагается, достаточно большим временем жизни.

### Г. Экситоны Френкеля в твердом аргоне

Из-за сравнительно сильной связи в основном состоянии, кубической симметрии и довольно большой постоянной решетки ( $\sim 10a_0$ ) долго считалось [3, 44, 83], что инертные газы в твердом состоянии больше всего подходят для изучения френкелевской модели экситона. В 1958 г. автор [27] вычислил энергии возбуждения и зонную структуру низколежащих френкелевских экситонов в твердом аргоне. Ниже будут качественно изложены результаты этих вычислений. Экспериментальные исследования спектров поглощения кристаллов инертных газов проводились лишь в последние несколько лет [27, 67<sup>1</sup>), 68<sup>2</sup>)].

Атом аргона в основном состоянии имеет конфигурацию  $1s^2 \dots 3p^6$ , а его самые нижние возбужденные состояния —  $1s^2 \dots 3p^5 4s ({}^1P, {}^3P)$ . Для основного и возбужденных состояний использовались волновые функции нулевого приближения общего типа (2.5), но вместо двух валентных электронов на атом учитывались все электроны. Если в антисимметризованные произведения подставить точные атомные волновые функции, то найденные таким способом волновые функции оказываются

<sup>1</sup>) В этой работе, по-видимому, впервые получены экспериментальные данные по спектру поглощения твердого аргона (в Корнельском университете в 1957 г.). Правда, одна из обнаруженных сильных полос поглощения (при 9 эв) не была подтверждена в других работах [26, 68].

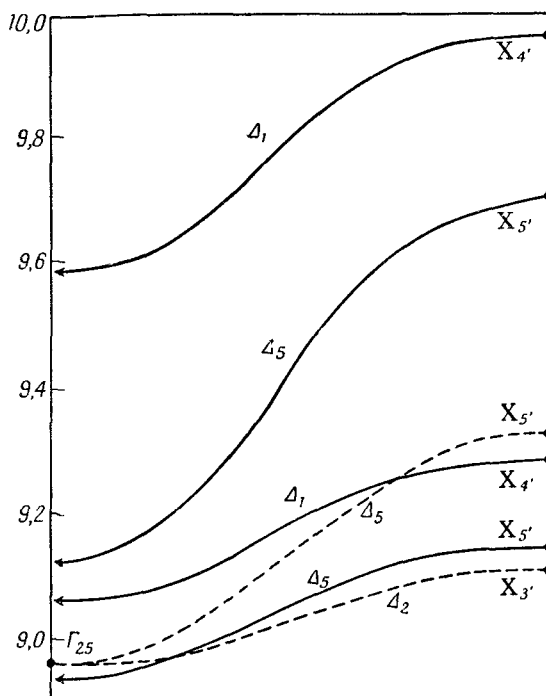
<sup>2</sup>) В частном сообщении Балдини информировал автора о том, что сериям Ванье для примеси Хе в кристаллах более легких инертных газов, по-видимому, соответствуют приведенные массы, характерные для электронов проводимости основного вещества.

ненормированными из-за перекрытия электронных оболочек соседних атомов. Типичные значения интегралов перекрытия в твердом аргоне для ближайших соседей равны  $-0,027$  ( $3p\sigma - 3p\sigma$ ) и  $-0,081$  ( $3p\sigma - 4s\sigma$ ). Поэтому прежде чем подставлять атомные волновые функции в (2.5), для их улучшения использовался разработанный Левдиным [31, 32] метод симметричной ортогонализации. Величина  $W_{ii}$  в формуле (3.7), представляющая собой, как мы видели, энергию возбуждения атома в кристалле, была вычислена с точностью до членов второго порядка по интегралам перекрытия. В результате было найдено, что состояния  $^1P_1$  и  $^3P_1$  атома аргона, энергия которых равна 11,8 и 11,6 эв, в кристаллическом аргоне образуют пару состояний со средней энергией  $9(\pm 1)$  эв. Столь большая погрешность расчета была следствием целого ряда приближений, сделанных при вычислении двухэлектронных и трехцентровых интегралов, а также результатом не совсем обоснованной экстраполяции атомных хартри-фоковских волновых функций на большие расстояния. Было бы иллюзией рассматривать величину сдвига атомных уровней в 2,6 эв просто как величину возмущения, действующего на атом аргона в кристалле. На самом деле возмущения гораздо больше, но вносимые ими аномально большие вклады почти погашают друг друга: положительная и отрицательная поправки к энергии возбуждения атома по отдельности равны +8,3 и -10,9 эв. Примерно половина положительной поправки энергии обусловлена трехцентровыми интегралами. Отсюда ясно, что лишь с большой натяжкой можно считать модель Френкеля наилучшей моделью экситона в подобных кристаллах. На самом деле оказывается, что  $4s$ -электрон вовсе не является сильно связанным.

Согласно данным Балдини [68], область сильного поглощения в твердом аргоне лежит около 12,2 эв. Кроме того, во всех твердых инертных газах линии поглощения оказываются очень близкими к линиям изолированных атомов. Возможной причиной расхождения между экспериментом и изложенной выше теорией может быть слабая сходимость процедуры ортогонализации по методу Левдина для возбужденных состояний; при вычислении  $W_{ii}$  ряд по интегралам перекрытия  $S$  может вообще не сходиться, тогда как в вышеупомянутых расчетах он обрывался с точностью до  $S^2$ . Гоулд, столкнувшийся при расчете примесных центров [69] с аналогичной трудностью, предложил [70] аномально большое перекрытие  $4s$ -функций аргона со своими соседями учитывать методом точной ортогонализации Шмидта. Проведенные им расчеты для примесного центра аргона в твердом неоне [70] показывают, что при таком методе могут получиться несколько большие значения энергии возбу-

ждения и что подобные расчеты в чистом аргоне, возможно, дадут более удовлетворительные результаты. Указание на то, что модель экситона Ванье применима к кристаллам инертных газов по крайней мере столь же хорошо, как и модель экситона Френкеля, появилось недавно в работе Балдини [68] и автора [71].

Во второй части расчетов для кристалла аргона была вычислена структура экситонной зоны. Хотя относительно этой структуры нет никаких экспериментальных данных, ее исследование представляло интерес для выяснения правильности



Фиг. 9. Зависимость энергий экситонов в твердом аргоне от волнового вектора для направления (100). (Из работы Нокса [27].)

Обозначения такие же, как в работе Буккарта, Смолуховского и Вигнера [54]. По оси ординат отложена энергия в электронвольтах, отсчитанная от энергии основного состояния кристалла первого приближения. Приведенные кривые найдены с учетом спин-орбитального взаимодействия. Две зоны, изображенные сплошными линиями и помеченные  $\Delta_5$ , соответствуют поперечным экситонам (нижняя кривая — почти синглетным, верхняя — почти триплетным). Зоны, помеченные  $\Delta_1$ , соответствуют продольным экситонам (верхняя — синглетным, нижняя — триплетным). Пунктирные линии изображают зоны, возникающие из оптически неактивного атомного возбужденного состояния  $^3P_2$ . Из них зона  $\Delta_2$  оказывает влияние на ширину других (поперечных) зон, возникших из состояний  $^3P_1$  и  $^1P_1$ .

предположения Геллера и Маркуса [41] о том, что вклад дальнедействующих взаимодействий (с передачей возбуждения) в величину обратной эффективной массы экситона, вообще говоря, должен быть больше вклада взаимодействий малого радиуса. Но в то время, как для щелочно-галлоидных кристаллов, к которым относились их соображения, в рамках модели Френкеля это справедливо, в твердом аргоне картина как раз обратная. Это происходит из-за аномально большого перекрытия облаков возбужденных  $4s$ -электронов двух соседних атомов ( $S_{4s, 4s} = 0,55$ ). В вычислениях сами интегралы перекрытия явно не фигурируют, но они, однако, определяют интегралы обменного взаимодействия типа (3.13). Другим фактором, определяющим малый вклад дальнедействующих сил, является то, что сила осциллятора перехода  $3p \rightarrow 4s$  в аргоне равна лишь примерно 0,2, тогда как Геллер и Маркус приняли для силы осциллятора в щелочно-галлоидных кристаллах значение, равное 1. При пренебрежении взаимодействиями малого радиуса в аргоне эффективная масса экситона возрастает примерно в 5 раз (и равна при этом 5—25 электронным массам).

Зонная структура экситона Френкеля в аргоне для направления (100) изображена на фиг. 9. Заметим, что, хотя дальнедействующие взаимодействия приводят к расщеплению уровней продольных и поперечных экситонов (состояния  $\Delta_1$  и  $\Delta_3$  не стремятся к  $\Gamma_{15}$  при  $\mathbf{K}=0$ ), взаимодействия малого радиуса все же настолько велики, что способны изменить знак эффективной массы продольного экситона (см. фиг. 7).

#### Д. Область применимости

Сравнительно простое решение задачи об экситоне Френкеля удалось найти благодаря предположению о малом радиусе связанного состояния электрона и дырки. В случае экситона Френкеля нет необходимости в диагонализации матрицы (2.29) относительно  $\beta$ : среди исходных волновых функций нет таких, для которых  $\beta \neq 0$ . Это обстоятельство сильно ограничивает область практической применимости рассматриваемой модели. Формально, конечно, ее можно использовать для исследования любых экситонов, но в случае экситонов большого радиуса пришлось бы учитывать смешивание большого числа взаимодействующих между собой высокоэнергетических атомных состояний. Как уже указывалось в § 4, экситоны большого радиуса логичнее описывать в рамках модели Ванье.

С физической точки зрения ясно, что экситон Френкеля будет хорошим приближением при описании возбужденных состояний гамильтониана  $\mathcal{H}_0$ , если только можно корректно по-

казать, что его уровни энергии лежат значительно ниже других уровней возбужденных состояний кристалла и что он слабо взаимодействует с этими состояниями. Это, по-видимому, справедливо лишь для экситонов в молекулярных кристаллах, поскольку в последних возбуждение молекулы сводится только к перераспределению электронов по молекулярным орбитам без существенного возрастания перекрытия этих орбит с орбитами соседних молекул. В твердом аргоне, несмотря на наличие сильной связи в основном состоянии,  $4s$ -электрон с определенной вероятностью может часть времени находиться в соседних узлах кристаллической решетки. Поэтому вопрос о том, нужно ли учитывать более высокие состояния с  $\beta=0$  или другие состояния с  $\beta \neq 0$ , остается открытым. В приближении Гайтлера — Лондона включение последних означало бы, что  $4s$ -электрону допускается переходить на соседние атомы в состоянии  $Ar^-(3p^6 4s)$  «с переносом заряда». Но практически учесть такие состояния очень трудно из-за больших величин интегралов перекрытия и из-за необходимости в чересчур сложном обобщении метода, изложенного в § 2. Другие возможные подходы рассматриваются в § 4 и 5.

#### § 4. Слабая связь. Экситон Ванье [5, 24, 25]

##### А. Собственные значения и собственные функции

Экситон большого радиуса можно грубо представить себе, если рассмотреть в кристалле только один возбужденный электрон и одну дырку, а остальные валентные электроны и остовы атомов учитывать введением периодического потенциала, определяющего лишь изотропные массы электрона  $m_e^*$  и дырки  $m_h^*$ . Если далее предположить, что электрон и дырка в такой среде взаимодействуют по закону Кулона ( $-e^2/\epsilon r_{eh}$ ), то уравнение Шредингера для системы электрон — дырка будет иметь следующий вид:

$$\left( -\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e^*} - \frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_h^*} - \frac{e^2}{\epsilon r_{eh}} \right) \Psi = E\Psi. \quad (4.1)$$

В этом уравнении  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная. Вопрос о том, какое значение  $\epsilon$  следует выбирать, мы рассмотрим несколько позже. Предполагается, что валентная зона и зона проводимости имеют обычный вид и невырождены. В этом уравнении удобно разделить переменные, представив функцию  $\Psi$  в виде

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = g(\mathbf{R})f(\mathbf{r}), \quad (4.2)$$

где

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_e + \mathbf{r}_h) \quad (4.3)$$

и

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h \quad (4.4)$$

представляют собой радиус-вектор, определяющий среднюю координату системы электрон—дырка, и радиус-вектор их относительного расположения. Если обозначить через  $\mathbf{V}_R = \mathbf{V}_e + \mathbf{V}_h$  и  $\mathbf{V} = 1/2(\mathbf{V}_e - \mathbf{V}_h)$  операторы градиентов по переменным  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{r}$ , то уравнение Шредингера (4.1) можно представить в виде

$$\left[ \frac{1}{8} \left( \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right) p_R^2 - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_h^*} - \frac{1}{m_e^*} \right) \mathbf{p}_R \cdot \mathbf{p} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) p^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} \right] \Psi = E \Psi, \quad (4.5)$$

где  $\mathbf{p}_R = -i\hbar \mathbf{V}_R$  и  $\mathbf{p} = -i\hbar \mathbf{V}$ . Поскольку оператор  $\mathbf{p}_R$  коммутирует с двухчастичным гамильтонианом, функцию  $g(\mathbf{R})$  можно выбрать в виде  $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$ . Подставляя это выражение для  $g(\mathbf{R})$  в (4.5), находим уравнение, которому должна удовлетворять функция  $f$ :

$$\left[ \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\epsilon r} - \frac{\hbar}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right) \mathbf{K} \cdot \mathbf{p} \right] f(\mathbf{r}) = \left[ E - \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{8\mu} \right] f(\mathbf{r}), \quad (4.6)$$

где  $\mu$  — приведенная масса пары электрон—дырка:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}. \quad (4.7)$$

Слагаемое с  $(\mathbf{K} \cdot \mathbf{p})$  аналогично тому, которое появляется в зонной теории, и может быть исключено с помощью преобразования

$$f(\mathbf{r}) = e^{i\alpha \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} F(\mathbf{r}). \quad (4.8)$$

Действительно, подставляя (4.8) в уравнение (4.6), находим, что слагаемое с  $(\mathbf{K} \cdot \mathbf{p})$  можно исключить, если выбрать

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{m_e^* - m_h^*}{m_e^* + m_h^*}. \quad (4.9)$$

При этом функция  $F$  удовлетворяет более простому уравнению

$$\left( \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\epsilon r} \right) F = \left[ E - \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2(m_e^* + m_h^*)} \right] F. \quad (4.10)$$

Представление функции  $f(\mathbf{r})$  в виде (4.8) эквивалентно выбору системы координат, в которой  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$ , а начало



координат совпадает с центром масс электронно-дырочной пары

$$\mathbf{R} \rightarrow \boldsymbol{\rho} = \frac{m_e^* \mathbf{r}_e + m_h^* \mathbf{r}_h}{m_e^* + m_h^*}. \quad (4.11)$$

Решением уравнения (4.10) являются волновые функции водородоподобного атома, эффективный заряд которого равен  $Ze = e/\epsilon$ , а уровни энергий связанных состояний которого для каждого значения  $\mathbf{K}$  равны

$$E_n(\mathbf{K}) = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)}. \quad (4.12)$$

Здесь индекс  $n$  обозначает главное квантовое число. Полная волновая функция системы при этом имеет вид

$$\Psi_{nlm, \mathbf{k}} = e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R} + \alpha \mathbf{r})} F_{nlm}(\mathbf{r}), \quad (4.13)$$

где  $F_{nlm}$  — соответствующим образом модифицированные водородные функции при  $Z \rightarrow 1/\epsilon$ , а вектор  $\mathbf{R} + \alpha \mathbf{r}$  представляет собой координату центра масс  $\boldsymbol{\rho}$  электронно-дырочной пары. Следует заметить, что для каждого состояния водородоподобного атома существует большое число состояний с различными  $\mathbf{K}$ . В случае периодического потенциала  $\mathbf{K}$  пробегает все значения первой бриллюэновской зоны, и мы получаем экситонную зону точно так же, как и в случае экситона Френкеля. Следует подчеркнуть, что эти зоны отвечают состояниям всего кристалла как целого, и их, вообще говоря, нельзя изображать на диаграмме зонной структуры одноэлектронных состояний.

За ноль отсчета энергии в выражении (4.12) была выбрана энергия наименьшего несвязанного состояния электрона и дырки. Величина  $G = \mu e^4 / 2\hbar^2 \epsilon^2$ , экситонная постоянная Ридберга, равна энергии, необходимой для отрыва электрона от дырки в состоянии с  $n=1$ . Это состояние часто называют «основным состоянием экситона», но мы предпочитаем не употреблять этого термина. В данной модели состояние с  $n=1$  — наименьшее *возбужденное* состояние всего кристалла.

Двухчастичная модель хорошо объясняет характерные черты спектров многих кристаллов, но ее недостаток состоит в том, что она не допускает простого обобщения. Поэтому мы вернемся к общему методу § 2 и попытаемся получить изложенные выше результаты с его помощью. Вспомним, что в экситонном представлении матрица полного гамильтониана не была приведена к диагональному виду по отношению к вектору  $\boldsymbol{\beta}$ , который характеризует расстояние между электроном и дыркой в экситоне и который, как мы убедились ранее, является плохим квантовым числом. Экситон Френкеля был найден в

пренебрежении всеми матричными элементами с  $\beta \neq 0$ . Чтобы исследовать экситон Ванье, мы разделим матричный элемент  $(m\mathbf{K}\beta | \mathcal{H}_0 | m\mathbf{K}\beta')$  на две части следующим образом [см. выражения (2.29) и (2.30)]:

$$(m\mathbf{K}\beta | \mathcal{H}_0 | m\mathbf{K}\beta') = \mathcal{H}_{\beta\beta'}(\mathbf{K}) + \mathcal{J}_{\beta\beta'}(\mathbf{K}), \quad (4.14)$$

где

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\beta\beta'}(\mathbf{K}) = & \delta_{\beta\beta'} E_0^{(1)} + e^{i\mathbf{K} \cdot (\beta - \beta')/2} N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\beta - \beta')} \times \\ & \times \left[ W_n \left( \mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{K} \right) - W_m \left( \mathbf{k} - \frac{1}{2} \mathbf{K} \right) \right] - \delta_{\beta\beta'} \frac{e^2}{\beta} \end{aligned} \quad (4.15)$$

и

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{\beta\beta'}(\mathbf{K}) = & - \left[ (n\beta m\mathbf{O} | g | n\beta' m\mathbf{O}) - \delta_{\beta\beta'} \frac{e^2}{\beta} \right] + \\ & + 2\delta_M (n\beta m\mathbf{O} | g | m\mathbf{O} n\beta') + \\ & + \sum_{\mathbf{R} \neq 0} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} [2\delta_M (n\beta m\mathbf{R} | g | m\mathbf{O} n\mathbf{R} + \beta') - \\ & - (n\beta m\mathbf{R} | g | n\mathbf{R} + \beta' m\mathbf{O})]. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Такое разбиение сделано отчасти для того, чтобы собрать в  $\mathcal{H}_{\beta\beta'}$  все члены, о которых нельзя сразу сказать, что они обращаются в нуль при больших значениях  $\beta$ . Подставим теперь  $\mathcal{H}_{\beta\beta'}$  в секулярные уравнения (2.32) и найдем систему новых волновых функций (2.31), а затем рассмотрим  $\mathcal{J}_{\beta\beta'}(\mathbf{K})$ , как возмущение. Как вскоре мы убедимся, на первом этапе такой процедуры получается экситон Ванье — волновые функции экситона и его водородоподобный спектр. Вторая часть этой процедуры, учет  $\mathcal{J}_{\beta\beta'}(\mathbf{K})$ , не была проделана Ванье подробно, поскольку здесь идет речь об учете взаимодействий малого радиуса, не меняющих водородоподобной модели экситона в целом.

Подставляя  $\mathcal{H}_{\beta\beta'}(\mathbf{K})$  в уравнение (2.32), находим

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} U'_{\mathbf{v}\mathbf{K}}(\beta) + \sum_{\beta'} N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\beta - \beta')} \left[ W_n \left( \mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{K} \right) - \right. \\ \left. - W_m \left( \mathbf{k} - \frac{1}{2} \mathbf{K} \right) \right] U'_{\mathbf{v}\mathbf{K}}(\beta') - \frac{e^2}{\beta} U'_{\mathbf{v}\mathbf{K}}(\beta) = E U'_{\mathbf{v}\mathbf{K}}(\beta), \end{aligned} \quad (4.17)$$

где

$$U'_{\mathbf{v}\mathbf{K}}(\beta) = e^{-i\mathbf{K} \cdot \beta/2} U_{\mathbf{v}\mathbf{K}}(\beta). \quad (4.18)$$

Выражение (4.17) представляет собой систему связанных дифференциальных уравнений для  $U'$ , не имеющую простого решения. Но, как показал Ванье, выражения общего вида

$$N^{-1} \sum_{\beta'} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\beta - \beta')} f(\mathbf{k}) g(\beta') \quad (4.19)$$

можно представить в дифференциальной форме следующим образом. Разложим  $g(\beta')$  в ряд Фурье

$$g(\beta') = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{x}} e^{-i\mathbf{x} \cdot \beta'} G(\mathbf{x}), \quad (4.20)$$

где  $G(\mathbf{x})$  — фурье-компонента функции  $g(\beta')$ . Тогда, используя это разложение и то, что  $\sum_{\beta'} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{x}) \cdot \beta'} = N\delta(\mathbf{k} + \mathbf{x})$ , выражение (4.19) можно представить в виде

$$N^{-1/2} \sum_{\mathbf{x}} e^{-i\mathbf{x} \cdot \beta} f(\mathbf{x}) G(\mathbf{x}). \quad (4.21)$$

Как легко проверить, для интересующего нас класса функций (например, разложимых в ряд по компонентам вектора  $\mathbf{x}$ ) выражение (4.21) эквивалентно выражению

$$f(-i\nabla) g(\beta), \quad (4.22)$$

где  $\nabla$  — градиент по переменной  $\beta$ . Тогда отсюда следует, что уравнение (4.17) эквивалентно уравнению

$$\left[ W_n(-i\nabla + \frac{1}{2}\mathbf{K}) - W_m(-i\nabla - \frac{1}{2}\mathbf{K}) - \frac{e^2}{\beta} \right] U' = (E - E_0^{(1)}) U'. \quad (4.23)$$

Чтобы упростить рассмотрение, предположим вначале, что валентная зона и зона проводимости имеют при  $\mathbf{k} = 0$  экстремум, так что

$$W_m = E_m - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (4.24)$$

и

$$W_n = E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}, \quad (4.25)$$

где  $m_h^*$  и  $m_e^*$  считаются положительными. Тогда уравнение (4.23) приобретает вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{\beta} - \frac{\hbar^2}{2i} \left( \frac{1}{m_h^*} - \frac{1}{m_e^*} \right) \mathbf{K} \cdot \nabla \right] U' = \left[ E - E_0^{(1)} - E_G - \frac{1}{8\mu} \hbar^2 K^2 \right] U', \quad (4.26)$$

где  $E_G = E_n - E_m$  — ширина запрещенной зоны, а  $\mu$  — приведенная масса [формула (4.7)]. Полученное уравнение аналогично уравнению (4.6), и, следовательно, его можно упростить, исключив слагаемое с  $(\mathbf{K} \cdot \nabla)$  с помощью преобразования (4.8). Полагая

$$U' = e^{i\alpha \mathbf{K} \cdot \beta} F(\beta), \quad (4.27)$$

находим, что функция  $F$  удовлетворяет уравнению

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{\beta}\right)F = \left[E - E_0^{(1)} - E_G - \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)}\right]F. \quad (4.28)$$

Следовательно, собственные значения матрицы  $\mathcal{H}_{\beta\beta'}$  в аппроксимации Ванье равны

$$E_{\nu\mathbf{K}}^{(0)} = E_0^{(1)} + E_G - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)}, \quad (4.29)$$

где  $E_0^{(1)}$  — энергия основного состояния нулевого приближения,  $E_G = \mu e^4 / 2\hbar^2 n^2$  — энергия образования электронно-дырочной пары в связанном состоянии с волновой функцией  $F_{nlm}(\beta)$ , а  $\nu$  — сокращенное обозначение набора квантовых чисел  $nlm$ . Последнее слагаемое в (4.29) представляет собой кинетическую энергию связанной пары. Волновые функции нулевого приближения состояний с энергиями (4.29) имеют [см. (4.27), (4.18) и (2.31)] следующий вид:

$$\Psi_{\nu\mathbf{K}} = \sum_{\beta} U_{\nu\mathbf{K}}(\beta) \Phi(\mathbf{K}, \beta) = \sum_{\beta} e^{i\alpha'\mathbf{K}\cdot\beta} F_{\nu}(\beta) \Phi(\mathbf{K}, \beta), \quad (4.30)$$

где  $\alpha' = 1/2 + \alpha = m_e^* / (m_e^* + m_h^*)$ . Таким образом,  $|F_{\nu}(\beta)|^2$  есть вероятность того, что система находится в состоянии с волновой функцией  $\Phi(\mathbf{K}, \beta)$ , т. е. вероятность найти электрон вблизи узла, находящегося на расстоянии  $\beta$  от дырки. Хотя функция  $F_{\nu}(\beta)$ , стоящая в выражении (4.30), строго говоря, задана лишь на совокупности точек и принимает всего лишь  $N$  значений, где  $N$  — число узлов кристаллической решетки, выше она вычислялась как непрерывная функция, определенная в каждой точке пространства (водородные функции определены и нормированы во всем пространстве). Это справедливо для кристаллов, размеры которых во много раз больше радиуса экситона (который оценивается в  $\sim 100$  Å), при условии, что функция  $F$  нормирована следующим образом:

$$\sum_{\beta} |F_{\nu}(\beta)|^2 = 1. \quad (4.31)$$

Последнему условию можно удовлетворить, если рассматривать  $F_{\nu}(\beta)$  как произведение величины  $\Omega_0^{1/2}$ , где  $\Omega_0$  — объем элементарной ячейки, на среднее значение водородной волновой функции в элементарной ячейке, положение которой определяется вектором  $\beta$ .

Поскольку матрица  $\mathcal{H}_{\beta\beta'}(\mathbf{K})$  не учитывалась, собственные значения (4.29) можно считать величинами нулевого приближения. Если же ее учесть, мы получим собственные значения энер-

гии в следующем, первом порядке. В выражение (4.29) диэлектрическая постоянная не входит. Как говорилось в § 4, Б (см. также § 7), она появляется в связи с эффектами более высокого порядка, нами еще не рассмотренными. Но прежде чем перейти к учету  $\mathcal{J}_{\text{pp}'}$ ( $\mathbf{K}$ ), определим экситонные состояния в случае более сложной структуры зоны проводимости и валентной зоны.

Наличие вырождения в экстремумах валентной зоны и зоны проводимости приводит, вообще говоря, к анизотропии тензора эффективной массы. В этом случае невозможно путем простого изменения фазы волновой функции [как в (4.27)] при переходе к системе центра масс исключить из уравнений перекрестные члены [такие, как  $(\mathbf{K} \cdot \nabla)$  в уравнении (4.26)]. Но Дрессельхауз [24] заметил, что члены с  $\mathbf{K} \cdot \nabla$  можно рассматривать как возмущение. Предположим, мы отбросили в уравнении (4.26) члены с  $\mathbf{K} \cdot \nabla$ . Тогда  $U'$  оказывается водородной функцией, а соответствующие ей собственные значения энергии равны

$$E_0^{(1)} + E_G - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{8\mu}. \quad (4.32)$$

Выражение (4.29) отличается от выражения (4.32) только последним слагаемым. Член  $(\mathbf{K} \cdot \nabla)$  вносит вклад лишь во втором порядке теории возмущений:

$$-\frac{\hbar^2}{4} \left( \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right)^2 \sum_{\nu' \neq \nu} \frac{|(U'_{\nu'} | \mathbf{K} \cdot \nabla | U'_{\nu})|^2}{E_{\nu'K} - E_{\nu K}} = -\frac{1}{8\mu} \left( \frac{1}{m_h^*} - \frac{1}{m_e^*} \right) \hbar^2 K^2. \quad (4.33)$$

Прибавляя это выражение к (4.32), находим, что последнее слагаемое в нем приводится к виду  $\hbar^2 K^2 / 2(m_e^* + m_h^*)$ . Используя правило сумм стил осцилляторов для водородоподобных состояний, сумму в выражении (4.33), можно представить [24] в замкнутом виде. Вообще же правило сумм менее эффективно, чем в данном случае, при выполнении суммирования во втором порядке.

Рассмотрим значительно более общий случай, когда квадратичная зависимость энергии от волнового вектора в зоне проводимости и валентной зоне имеет вид

$$W_n(\mathbf{k}) = \mathcal{W}_n(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{e0}) = E_n + \sum_{\mu, \nu} \left( \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \right)_{\mu\nu} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_{e0})_{\mu} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_{e0})_{\nu} \quad (4.34)$$

и

$$W_m(\mathbf{k}) = \mathcal{W}_m(\mathbf{k} - \mathbf{k}_{h0}) = E_m - \sum_{\mu, \nu} \left( \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \right)_{\mu\nu} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_{h0})_{\mu} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_{h0})_{\nu}. \quad (4.35)$$

Тогда общее уравнение (4.23) приобретает следующий вид:

$$\left[ \mathcal{W}_n \left( -i\nabla + \frac{1}{2} \boldsymbol{\kappa} \right) - \mathcal{W}_m \left( -i\nabla - \frac{1}{2} \boldsymbol{\kappa} \right) - \frac{e^2}{\beta} \right] U'' = (E - E_0^{(1)}) U'', \quad (4.36)$$

где  $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{K} - \mathbf{k}_{e0} + \mathbf{k}_{h0}$  и  $U'' = e^{-i(\mathbf{k}_{0h} + \mathbf{k}_{0e}) \cdot \mathbf{r}/2} U'$ . Оно переходит в уравнение

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mu, \nu} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial \beta_\mu} \frac{\partial}{\partial \beta_\nu} - \frac{e^2}{\beta} \right] U'' = \\ = \left[ E - E_0^{(1)} - E_G - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mu, \nu} \left( \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right)_{\mu\nu} \kappa_\mu \kappa_\nu \right] U'', \quad (4.37)$$

почти совпадающее с уравнением для водородной функции, если пренебречь перекрестными членами

$$-\frac{1}{4} i\hbar^2 \sum_{\mu, \nu} \left( \kappa_\mu \frac{\partial}{\partial \beta_\nu} + \kappa_\nu \frac{\partial}{\partial \beta_\mu} \right) \left( \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right)_{\mu\nu} U''. \quad (4.38)$$

Если даже и удалось бы решить само уравнение (4.37), то найти поправки, связанные с учетом выражения (4.38), и тем самым в нулевом приближении определить эффективную массу экситона Ванье было бы весьма сложной задачей. При  $\boldsymbol{\kappa} = 0$ , решения уравнения (4.37) можно найти вариационным методом, подобным тому, который использовали Кон и Латтинжер [72, 73]. Проблема отыскания решения уравнения (4.37) во многом сходна с проблемой расчета состояний примесных ловушек в кристалле типа Ge, поскольку здесь также необходимо учитывать смешивание состояний, отвечающих нескольким эквивалентным экстремумам зоны проводимости и валентной зоны. Насколько известно автору, подробные расчеты экситонных состояний с помощью вариационных методов были проделаны только Хопфилдом и Томасом [56] и Уиллером и Диммоком [74]<sup>1)</sup>.

Возвращаясь снова к случаю простейшей формы валентной зоны и зоны проводимости, вычислим в первом порядке матричные элементы гамильтониана  $\mathcal{H}_0$  в нашем новом представлении (4.30). Используя (4.30) и (4.14), находим

$$(mn\nu\mathbf{K} | \mathcal{H}_0 | mn\nu'\mathbf{K}) = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} U_{\nu\mathbf{K}}^*(\beta) U_{\nu'\mathbf{K}}(\beta') [\mathcal{H}_{\beta\beta'}(\mathbf{K}) + \mathcal{J}_{\beta\beta'}(\mathbf{K})]. \quad (4.39)$$

<sup>1)</sup> См. также работу: Жилич и Макаров, Вестник ЛГУ, сер. физ. и хим., 16(3), 22 (1963), — Прим. ред.

Так как матрица  $\mathcal{H}_{\beta\beta'}$  в этом представлении диагональна, то выражение (4.39) равно  $\delta_{\nu\nu'} E_{\nu\mathbf{K}}^{(0)}$  плюс поправка первого порядка, найти которую нетрудно, если воспользоваться выражениями (4.39), (4.30) и (4.16). Она равна

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{\nu\nu'}(\mathbf{K}) = & - \left[ (\nu\mathbf{0}m\mathbf{0} | g | \nu'\mathbf{0}m\mathbf{0}) - \sum_{\beta} F_{\nu}^*(\beta) F_{\nu'}(\beta) \frac{e^2}{\beta} \right] + \\ & + 2\delta_M (\nu\mathbf{0}m\mathbf{0} | g | m\mathbf{0}\nu'\mathbf{0}) + \\ & + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{0}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} [2\delta_M (\nu\mathbf{R}m\mathbf{0} | g | m\mathbf{R}\nu'\mathbf{0}) - (\nu\mathbf{R}m\mathbf{0} | g | \nu'\mathbf{0}m\mathbf{R})]. \end{aligned} \quad (4.40)$$

В этом выражении индексом  $\nu\mathbf{R}$  сокращенно обозначены линейные комбинации

$$\Psi_{\nu\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \sum_{\beta} e^{i\alpha'\mathbf{K} \cdot \beta} F_{\nu}(\beta) a_{n(\mathbf{R}+\beta)}(\mathbf{r}), \quad (4.41)$$

которые выступают как «молекулярные орбиты» возбужденного электрона в кристалле. Подставляя явные выражения для этих линейных комбинаций в выражение (4.40), можно привести последнее к виду, позволяющему интерпретировать его в рамках представлений модели Френкеля. Первый член в выражении (4.40) представляет собой поправку к энергии кулоновского взаимодействия электрона и дырки, обусловленную учетом конечного размера экситона и симметрии кристалла. Легко видеть при этом, что при больших  $\beta$  основную роль играет второй член в квадратных скобках. Второе слагаемое в выражении (4.40) представляет собой энергию электронно-дырочного обменного взаимодействия, входящую в случае экситона Френкеля составной частью в выражение для  $W_{II'}$  (3.8). В силу свойств локализованных функций Ванье произведения  $\Psi_{\nu\mathbf{0}}^* a_{m\mathbf{0}}$  и  $a_{m\mathbf{0}}^* \Psi_{\nu'\mathbf{0}}$  фактически равны нулю вне элементарной ячейки, расположенной в начале координат. Поэтому

$$\begin{aligned} \Psi_{\nu\mathbf{0}}^*(\mathbf{r}) a_{m\mathbf{0}}(\mathbf{r}) = \sum_{\beta} e^{-i\alpha'\mathbf{K} \cdot \beta} F_{\nu}^*(\beta) a_{n\beta}^*(\mathbf{r}) a_{m\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \approx \\ \approx F_{\nu}^*(0) a_{n\mathbf{0}}^*(\mathbf{r}) a_{m\mathbf{0}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (4.42)$$

и матричный элемент обменного взаимодействия с хорошей точностью может быть аппроксимирован выражением

$$2\delta_M F_{\nu}^*(0) F_{\nu'}(0) (n\mathbf{0}m\mathbf{0} | g | m\mathbf{0}n\mathbf{0}). \quad (4.43)$$

Такое «спин-спиновое» взаимодействие, как его иногда называют, заметно отлично от нуля лишь для  $s$ -состояний экситона Ванье, описываемых волновой функцией  $F_{ns}$ . Эллиотт [75], используя известные величины обменных интегралов для иона

$\text{Cu}^+$ , оценил это взаимодействие для  $1s$ -состояния в  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Найденный им порядок величины составил  $0,002$  эв. Используя приближенные волновые функции для  $\text{Cu}$  и  $\text{O}^{2-}$ , Москаленко и Толпыго [76] оценили поправку к энергии кулоновского взаимодействия, а также энергию обменного взаимодействия в  $\text{Cu}_2\text{O}$ , получив для поправок к уровням  $1s$  и  $2s$  значения, равные по порядку величины  $0,01$  эв. Но определить из опубликованных ими результатов, какой вклад в эту поправку вносит обменное взаимодействие, невозможно.

Наконец, последний член в выражении (4.40) аналогичен третьему слагаемому в энергии экситона Френкеля (3.7). Мы видим, таким образом, что расщепление уровней продольных и поперечных экситонов, рассмотренное выше в случае экситона Френкеля, в случае экситона Ванье появляется в первом порядке теории возмущений как поправка к уровням водородоподобного атома<sup>1)</sup>. Для синглетных состояний или для других состояний, содержащих синглетную компоненту, расщепления появляются лишь тогда, когда распределения зарядов  $a_{m0}^* \psi_{v'0}$  и  $\psi_{vR}^* a_{mR}$  обладают дипольным моментом

$$\begin{aligned} \mu &= \int a_{m0}^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_{v0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= \sum_{\beta} e^{-i\alpha' \mathbf{K} \cdot \beta} F_v(\beta) \int a_{m0}^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} a_{n\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (4.44)$$

В силу свойств локализованных функций  $a$  наибольший вклад в сумму (4.44) вносит слагаемое с  $\beta=0$ . В этом случае

$$\mu \approx F_v(0) \int a_{m0}^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} a_{n0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.45)$$

Это выражение отлично от нуля, например, в том случае, если одна зона  $p$ -типа, другая  $s$ -типа, а  $F_v$  — функция связанного состояния [ $F_{ns}(0) \neq 0$ ]. Если же  $F_v(0) = 0$ , а зоны обладают соответствующей симметрией, то, несмотря на то, что локализованные функции Ванье для разных ячеек ортогональны, наличие  $\mathbf{r}$  в интеграле выражения (4.44) приводит к тому, что дипольный момент будет все же отличным от нуля, хотя и малым по величине. Заметной же величины дипольного момента следует ожидать лишь тогда, когда  $F$  — функция  $s$ -типа, а зоны  $m$  и  $n$  обладают подходящей симметрией. Только в этом случае расщепление уровней продольных и поперечных экситонов будет значительным. Так будет всегда, когда переход в экситонное состояние дипольно разрешен.

<sup>1)</sup> В случае экситонов Ванье расщепление рассчитывалось также Рашбой [78].



Некоторая дополнительная зависимость энергии экситона от  $\mathbf{K}$  связана с поправками к энергиям экситона первого порядка, в частности с теми, которые были нами только что рассмотрены. Поэтому утверждение Дрессельхауза [24] о том, что эффективная масса экситона одинакова для всех связанных состояний экситона, не совсем справедливо, поскольку оно основано на рассмотрении только энергии  $E_{\mathbf{v}\mathbf{K}}^{(0)}$  нулевого приближения [см. формулу (4.29)].

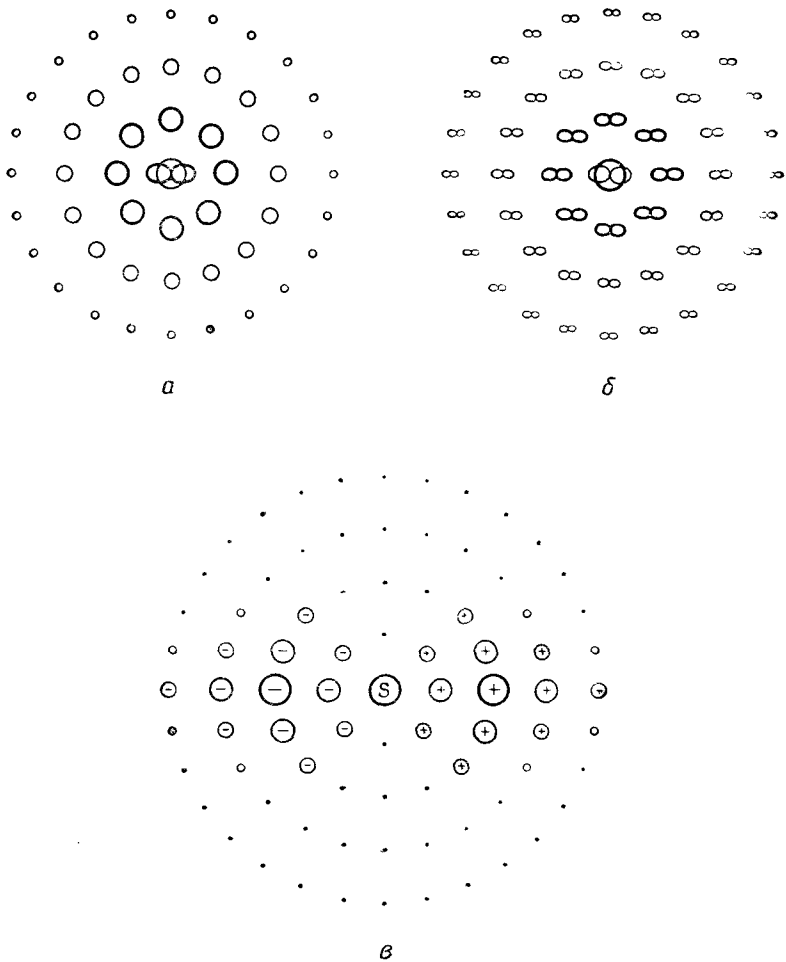
Вопрос о том, какова величина дипольного момента для распределений заряда  $a_{m\mathbf{0}}^* \psi_{\mathbf{v}\mathbf{0}}$  или  $\psi_{\mathbf{v}\mathbf{R}} a_{m\mathbf{R}}$ , требует рассмотрения полной симметрии волновых функций нулевого приближения экситона Ванье. Рассмотрим вначале случай  $\mathbf{K}=0$ , когда выражение (4.30) имеет следующий вид:

$$\Psi_{\mathbf{v}\mathbf{0}} = \sum_{\beta} F_{\mathbf{v}}(\beta) \Phi(0, \beta). \quad (4.46)$$

Симметрия относительно группы вращений каждого антисимметризованного произведения, входящего в  $\Phi(0, \beta)$ , совпадает с симметрией функции  $\bar{a}_{m\mathbf{0}} a_{n\beta}$ , где  $\bar{a}_{m\mathbf{0}}$  — волновая функция дырки, обладающая симметрией состояния, созданного путем удаления электрона из состояния  $a_{m\mathbf{0}}$ . Следовательно, симметрия относительно вращений функции  $\Psi_{\mathbf{v}\mathbf{0}}$  совпадает с симметрией выражения

$$\sum_{\beta} F_{\mathbf{v}}(\beta) \bar{a}_{m\mathbf{0}} a_{n\beta} = \bar{a}_{m\mathbf{0}} \psi_{\mathbf{v}\mathbf{0}}. \quad (4.47)$$

Результаты теоретико-группового анализа симметрии экситонных состояний [78, 79] при  $\mathbf{K}=0$  могут быть суммированы следующим образом: «полный момент количества движения экситона равен сумме моментов количества движения электрона, дырки и их относительного движения». В соотношении (4.47) мы полагали, что вначале волновая функция связанного состояния комбинирует с волновой функцией электрона, а затем происходит спаривание с дыркой. На фиг. 10 мы привели несколько простых примеров того, как можно получить экситонное состояние с полной симметрией  $P$ . На фиг. 10, *а* изображен случай, когда  $s$ -электрон спаривается с  $p$ -дыркой, образуя связанное состояние ( $\psi_{\mathbf{v}\mathbf{0}}$  — функция  $S$ -типа), так что в результате возникает состояние полной симметрии  $P$ . На фиг. 10, *б* представлена ситуация, когда  $p$ -электрон спаривается с  $s$ -дыркой, образуя связанное состояние, описываемое волновой функцией  $s$ -типа ( $\psi_{\mathbf{v}\mathbf{0}}$  — функция  $P$ -типа), так что результирующее состояние имеет полную симметрию  $P$ . Наконец, на фиг. 10, *в* изображен случай, когда  $s$ -электрон спарен с  $s$ -дыркой, волновая функция



Фиг. 10. Схематическое изображение поведения некоторых волновых функций состояний Ванье с полной симметрией  $P$ -типа.

При отражении относительно вертикали каждая волновая функция меняет знак. Относительный размер локализованной орбиты отвечает относительной вероятности обнаружить на ней электрон при условии, что дырка покоится в начале координат. Знаки «+» и «-» соответствуют относительным фазам. Волновые функции на фигурах  $a$  и  $b$  в водородоподобной модели являются функциями  $s$ -типа. Полная симметрия  $P$ -типа этих функций обусловлена в случае  $a$ —дыркой, а в случае  $b$ —электроном. Случай  $a$  соответствует водородоподобной волновой функции  $p$ -типа.

связанного состояния  $p$ -типа, а результирующее состояние снова  $P$ -типа.

Хорошо известно, что в твердых телах атомные квантовые числа в большинстве случаев мало пригодны для описания. Закон сложения угловых моментов квантовомеханических состояний, представляемый в случае, изображенном на фиг. 10, *a*, в виде

$$p \text{ (дырка)} + s \text{ (орбита)} + s \text{ (электрон)} = P \text{ (экситон)},$$

на языке теории групп можно записать следующим образом:

$$\Gamma_m \text{ (дырка)} \cdot \Gamma_v \text{ (орбита)} \cdot \Gamma_n \text{ (электрон)} = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \Gamma_{\alpha} \text{ (экситон)}. \quad (4.48)$$

Это равенство означает, что если электроны и дырки данного типа симметрии спариваются, образуя связанное состояние с данной симметрией, то при этом может получиться  $c_1$  экситонных состояний  $\Gamma_1$ -типа,  $c_2$  состояний  $\Gamma_2$ -типа и т. д. Квантовые числа  $\Gamma_m$  и  $\Gamma_n$  могут определять как точечную симметрию локализованных функций Ванье в зонах  $m$  и  $n$ , так и симметрию блоховских функций в точке  $\mathbf{K}=0$ , если при  $\mathbf{K}=0$  соответствующие им зоны имеют экстремум [80].

В случае  $\mathbf{K} \neq 0$  общее выражение типа (4.48) написать было бы слишком трудно. Но если при  $\mathbf{K}=0$  волновые функции с известной симметрией построены, то их можно, очевидно, построить и в окрестности этой точки, проверяя правильность построения с помощью условий совместности [57].

## Б. Диэлектрическая постоянная

В § 4, А методом, изложенным в § 2, мы нашли выражение для уровней энергии и волновых функций экситона Ванье в нулевом приближении [формула (4.29)]. Диэлектрическая постоянная не входила в эти выражения, хотя на простой двухчастичной модели мы показали, что она в  $\epsilon^2$  раз должна уменьшать энергию связи экситона. Чтобы скорее перейти к сравнению теории Ванье с экспериментом, ниже мы рассмотрим этот вопрос лишь в общих чертах. Мотт [11], по-видимому, первый предложил обобщить модель Ванье на случай диэлектрической среды.

Потенциальная энергия электрона в поле дырки зависит от того, насколько сильно поляризует он решетку при своем движении. Предположим, что электрон находится на малом расстоянии от дырки. Тогда его кинетическая энергия велика, и остальные валентные электроны не успевают подстраиваться к его движению, если частота  $\omega$  вращения электрона вокруг

дырки намного превосходит эффективную резонансную частоту валентных электронов — величину, приблизительно равную  $E_G/h$ . Таким образом, для экситона радиуса  $\beta$  можно ожидать, что потенциал, в котором находится электрон, будет частично кулоновским, если угловая частота вращения электрона  $\omega = (\text{угловой момент}) \times (\text{масса} \times \text{радиус}^2)^{-1} \approx \hbar/\mu\beta^2$  намного превосходит  $E_G/h$ , т. е. если  $\beta \leq (\hbar^2/\mu E_G)^{1/2} \equiv \beta_E$ . Для экситона с эффективной массой  $\mu \approx 1/2m$  в кристалле с  $E_G \approx 2$  эв радиус  $\beta_E \approx 5$  боровским радиусам. Это соответствует экситону атомных размеров. При  $\beta \geq (\hbar^2/\mu E_G)^{1/2}$  относительное движение экситона становится достаточно медленным и валентные электроны успевают следовать за движением электрона. Возникающая при этом поляризация приводит к тому, что кулоновский потенциал становится равным  $-e^2/\epsilon_\infty\beta$ , где  $\epsilon_\infty$  приблизительно равно квадрату показателя преломления. При дальнейшем увеличении радиуса экситона частота вращения электрона настолько уменьшается, что уже все электроны кристалла, а не только валентные, успевают подстраиваться к его движению. Это происходит при частоте  $\omega \approx \hbar/\mu\beta^2$ , сравнимой по порядку величины с частотами оптических колебаний, т. е. когда

$$\frac{\hbar}{\mu\beta^2} \approx \omega_0, \quad (4.49)$$

где  $\omega_0 \approx 3 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ . С помощью этого критерия находим условие, при котором можно использовать низкочастотное значение диэлектрической постоянной:

$$\beta \geq \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega_0}} \equiv \beta_L. \quad (4.50)$$

Для экситона с эффективной массой  $\mu \approx 1/2m$  величина  $\beta_L \approx 56a_0$ .

На фиг. 11 схематически показаны области применимости того или иного вида кулоновского потенциала. На самом деле при малых  $\beta$  эффективный потенциал отклоняется от зависимости вида  $-e^2/\beta$  из-за сил малого радиуса, появляющихся при учете в энергии поправок первого порядка. Но область пространства, где  $\beta \leq \beta_E$ , гораздо меньше области, где волновая функция связанного состояния электрона и дырки отлична от нуля. Поэтому в этой области при определении волновых функций нулевого приближения вполне можно пользоваться потенциалом  $-e^2/\epsilon_\infty\beta$ . Переход от потенциала  $-e^2/\beta$  к потенциалу  $-e^2/\epsilon_\infty\beta$  в случае экситона малого радиуса был исследован Хакеном и Шоттки [80] и Энглертом [81].

Из детального исследования, проведенного Хакеном (см. § 7), следует, что в области радиусов  $\beta \geq \beta_E$  кулоновский

потенциал определяется выражением

$$V(\beta) = -\frac{1}{\varepsilon(\beta)} \frac{e^2}{\beta}. \quad (4.51)$$

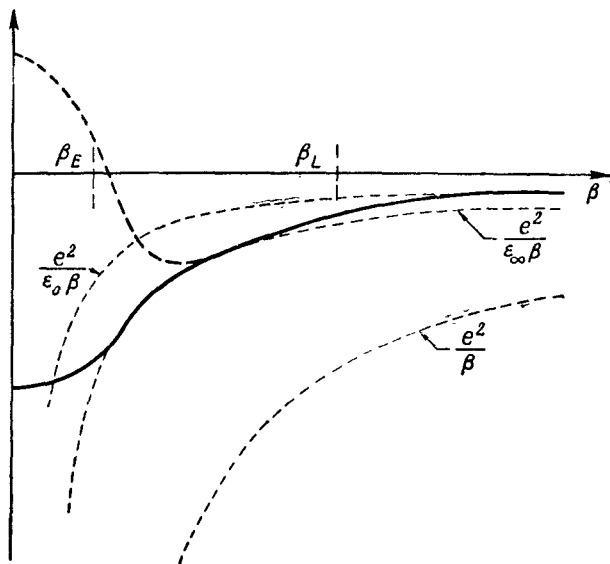
Здесь

$$\frac{1}{\varepsilon(\beta)} = \left[ \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \left( 1 - \frac{e^{-\beta/\rho_e} + e^{-\beta/\rho_h}}{2} \right) \right], \quad (4.52)$$

где

$$\rho_e = \left( \frac{\hbar}{2m_e^* \omega_{LO}} \right)^{1/2}, \quad \rho_h = \left( \frac{\hbar}{2m_h^* \omega_{LO}} \right)^{1/2},$$

а  $\omega_{LO}$  — частота продольного оптического фонона. Следовательно, диэлектрическая проницаемость принимает значение  $\varepsilon_\infty$  при малых  $\beta$  и значение  $\varepsilon_0$  при больших  $\beta$ . Область перехода от  $\varepsilon_\infty$  к  $\varepsilon_0$  тем шире, чем больше значения  $\rho_e$  и  $\rho_h$ . Например, в AgCl, приняв  $m_e^* \sim 0,5m \ll m_h^*$  и  $\omega_{LO} = 3,4 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ , находим, что можно пользоваться статической диэлектрической постоянной для экситонных радиусов, больших чем  $\beta_L \sim 35 a_0$ .



Фиг. 11. Эффективный потенциал взаимодействия электрона с дыркой.

При  $\beta < \beta_E$  он становится некулоновским вследствие конечного радиуса состояний электрона и дырки и из-за различных потенциалов обменного типа. При  $\beta > \beta_E$  потенциал, по-видимому, ведет себя как потенциал кулоновского типа (см. текст).

В силу аналитической сложности уравнения Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2\mu} - \frac{1}{\varepsilon(\beta)} \frac{e^2}{\beta}\right) F = EF, \quad (4.53)$$

где  $\varepsilon(\beta)$  определено выражением (4.52), попыток решить его не предпринималось. Хривнак [82] решил его в частном случае  $\varepsilon_0 = 2\varepsilon_\infty$  и  $m_e^* = m_h^*$ , но только для  $s$ -состояний с малой энергией. Не удивительно, что он получил почти водородные волновые функции, но с длинами затухания несколько большими, чем те, которые в случае  $\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty$  связаны с несколько более высокими уровнями энергии. В том и другом случае это может быть связано с ослаблением «хвоста» кулоновского взаимодействия. Детали проведенного им расчета и сделанные им аппроксимации говорят о том, что, по-видимому, достаточно пригодное решение уравнения (4.53) следует искать численными методами. Но одно качественное заключение можно сделать без всяких вычислений: собственные значения уравнения (4.53) уже не будут вырожденными, как в обычной кулоновской задаче; например, состояния  $F_{2s}$  и  $F_{2p}$  будут, вообще говоря, иметь различные энергии. К такому же эффекту приводят поправки к энергии, которые мы ранее называли «поправками первого порядка». Вычисленное Москаленко и Толпыго [76] расщепление  $2s - 2p$  в  $\text{Si}_2\text{O}$  с учетом только этих поправок составляет 0,0005 эв.

Традиционный способ решения вопроса о диэлектрической постоянной состоит в том, что теоретические значения энергии  $-\mu e^4 / 2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2$  сравниваются с экспериментально наблюдаемыми и в результате определяется постоянная Ридберга экситона. Тогда выбор  $\varepsilon$  позволяет определить  $\mu$  — величину, которую можно найти из других данных, или можно сравнить приемлемые величины  $\varepsilon$  с теми значениями, которые определяют пространственное распределение волновых функций. В § 4, В мы рассмотрим несколько актуальных случаев.

Анизотропия диэлектрической постоянной была учтена в случае одноосных кристаллов в работе Барриоля с сотрудниками [83], а также в работе Хопфилда и Томаса [56]. В оба расчета, основанных на использовании теории возмущений применительно к уравнению Ванье, входили различные параметры анизотропии, и поэтому их нельзя непосредственно сравнить. Во второй из этих работ найдена анизотропия эффективной массы, и поэтому она представляет больший интерес.

### В. Сравнение с экспериментом

Экспериментальной проверке поддаются многие стороны модели экситона Ванье, но наибольший интерес представляет про-

верка вывода о водородоподобном спектре экситона, найденном в предыдущем параграфе. Положение экситонных уровней обычно определяется по спектрам поглощения или отражения. Подробно этот вопрос будет рассмотрен в § 8—10. Здесь же мы по-прежнему будем предполагать, что энергии, определенные по положению пиков поглощения, представляют собой уровни энергии кристалла, отсчитанные от энергии основного состояния. Для того чтобы можно было говорить о наличии у кристалла водородоподобного спектра, необходимо, чтобы по крайней мере три уровня энергии кристалла следовали схеме  $E = E_G - \mu e^4 / 2\hbar^2 n^2 \epsilon^2$  (исключая уровень  $n=1$ , поскольку из-за малости радиуса экситона в этом состоянии велики поправки, найденные по теории возмущений). Кристаллов, уровни возбуждения которых удовлетворяли бы этому требованию, немного.

1) **Закись меди,  $\text{Cu}_2\text{O}$  [84—86].** В этом кристалле наблюдается несколько водородоподобных серий. При  $4,2^\circ \text{K}$  в спектре поглощения имеются «желтая» серия

$$E = 2,1726 - \frac{0,0968}{n^2} \text{ эв} \quad (n = 2, \dots, 6) \quad (4.54)$$

и «зеленая»

$$E = 2,3058 - \frac{0,1540}{n^2} \text{ эв} \quad (n = 2, 3, 4). \quad (4.55)$$

Экспериментальные и расчетные значения уровней энергии приведены в табл. 1. Последние данные по «желтой» серии спектра, полученные Баумейстером [87], были показаны на

Таблица 1

Экспериментальные и вычисленные уровни энергии экситона  
Ванье в  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $4,2^\circ \text{K}$

Уровни энергии вычислены по формулам (4.54) и (4.55);  $\lambda$  — длина волны,  $\text{\AA}$ ;  
 $E$  — энергия, эв.

Зона ( $n$ )	«Желтая» серия			«Зеленая» серия		
	$\lambda_{\text{эксп}}$	$E_{\text{эксп}}$	$E_{\text{выч}}$	$\lambda_{\text{эксп}}$	$E_{\text{эксп}}$	$E_{\text{выч}}$
$\infty$	5707	2,1724	2,1726	5377	2,3057	2,3058
6	5713,2	2,1700	2,1699	—	—	2,3015
5	5716	2,1690	2,1687	—	—	2,2996
4	5722,4	2,1665	2,1665	5401,9	2,2951	2,2962
3	5735,2	2,1617	2,1618	5417,1	2,2887	2,2887
2	5770,6	2,1485	2,1484	5468,1	2,2673	2,2673
1	6125	2,032	2,0758	—	—	2,1518

фиг. 2. Хотя мы в таблице использовали низкотемпературные данные (при  $4,2^\circ\text{K}$ ) Никитина [21], заметим, что Гроссу [19] при  $1,3^\circ\text{K}$  удалось идентифицировать линии в сериях даже с  $n=9$  и  $n=10$ ! Кроме того, Гроссом и Куанг-Ином [88] были обнаружены водородоподобные серии в синей и ультрафиолетовой частях спектра. Они полагают, что эти серии связаны с парами валентных зон и зон проводимости, разделенными запрещенными зонами, ширина которых значительно больше  $2,3\text{ эв}$ .

Состояния с энергиями, определенными формулами (4.54) и (4.55), обладают такой симметрией, что соответствующие им линии поглощения очень слабы. Особенно слабой является линия  $n=1$ , так как соответствующая ей сила осциллятора в первом приближении равна нулю (см. § 9). Тем не менее в желтой серии линия  $n=1$  наблюдается при  $2,032\text{ эв}$  [89], т. е. на  $0,044\text{ эв}$  ниже, чем следовало бы по формуле (4.54). В зеленой серии линия  $n=1$  не обнаружена, хотя она должна располагаться примерно при  $2,11\text{ эв}$ .

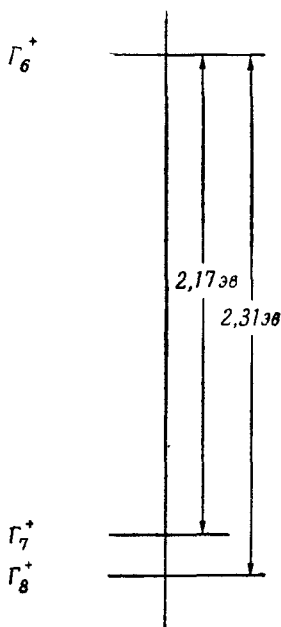
Вследствие некоторой неопределенности в величине диэлектрической постоянной в  $\text{Cu}_2\text{O}$  трудно сколько-нибудь точно оценить величину приведенной массы. Хакен [90] считает, что  $\epsilon=\epsilon_0$  подходит для всех линий, кроме  $n=1$ . Это подтверждается данными по желтой серии. На основе данных по анизотропии поглощения в линии  $n=1$  [90] Эллиотт [74] предложил схему зонной структуры  $\text{Cu}_2\text{O}$  вблизи  $k=0$ . Он исходил из ранее сделанного им предположения [25] о том, что существование двух серий обусловлено экситонными состояниями, образованными двумя валентными зонами и одной зоной проводимости. Эта схема изображена на фиг. 12. Воспользовавшись экспериментальными значениями постоянной Ридберга экситона [формулы (4.54) и (4.55)], равными  $0,0968$  и  $0,1540\text{ эв}$ , находим, что приведенные массы экситона для желтой и зеленой серий равны  $0,00711\epsilon_0^2 m$  и  $0,0113\epsilon_0^2 m$ . Объяснение, предложенное Эллиоттом для факта существования двух водородоподобных серий, не является единственным. В настоящее время известны еще два других возможных объяснения. Мы рассмотрим здесь лишь одно из них, наиболее правдоподобное, которое было дано Никитиным. Он предложил рассматривать эти серии как вибрационные спутники, которые соответствуют одним и тем же чисто электронным состояниям. Частично это предположение основывалось на существовании третьей — «красной» — серии, которая расположена вблизи линии  $n=1$  желтой серии и может быть спутана с этой линией. Павинский и Жилич [91] предположили существование двух дырочных зон, четной и нечетной относительно инверсии, которые по величине кристаллического расщепления были бы сравнимы, скажем, с  $3d$ -зоной  $\text{Cu}^+$ . Спин-



орбитальное и кристаллическое расщепления, несомненно, определяют в какой-то мере расположение двух валентных зон, но хорошее согласие между спин-орбитальным параметром в  $\text{Cu}^{2+}$  и наблюдаемым расщеплением скорее говорят в пользу интерпретации Эллиотта.

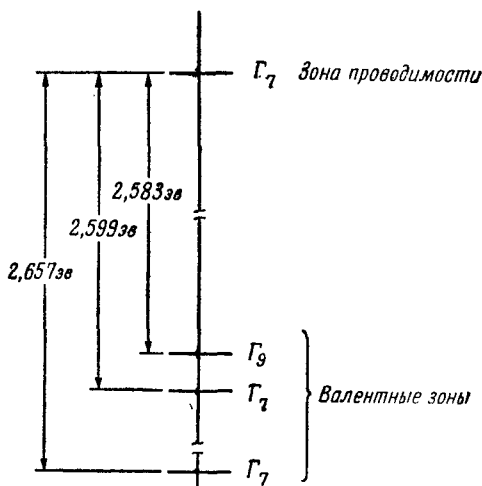
2) **Сернистый кадмий, CdS.** В ранней работе Гросса с сотрудниками [93] указывалось на возможность существования у CdS водородоподобного спектра. Даттон [94] обнаружил эффект дихроизма в спектре отражения и предположил, что он связан с пиками собственного поглощения. Томас и Хопфилд на основе детального исследования тонких кристаллов [52, 56, 95—

97] построили непротиворечивую схему зонной структуры. Их результаты приведены на фиг. 13. С тремя изображенными на фиг. 13 валентными зонами связаны три экситонные серии,



Фиг. 12. Схема зонной структуры  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $k=0$ , предложенная Эллиоттом [75].

Символ  $\Gamma_i^+$  соответствует одному из представлений положительной четности двойной кубической группы (см. [55]).



Фиг. 13. Схема зонной структуры CdS при  $k=0$ , предложенная Томасом и Хопфилдом на основе анализа экситонных спектров.

Обозначения для представлений гексагональной группы  $C_{6v}$  заимствованы из работы Беге [92]. Зона проводимости  $s$ -типа, валентная зона  $p$ -типа. Расщепление валентной зоны вызвано кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием.

обозначенные  $A$ ,  $B$ ,  $C$  в порядке возрастания ширины запрещенной зоны<sup>1)</sup>). Серия  $A$  образована электроном  $\Gamma_7$  и дыркой  $\Gamma_9$ . Ей мы уделим особое внимание, поскольку ее члены 1, 2, 3 и 4 были идентифицированы. Кристалл  $\text{CdS}$  анизотропен, но его анизотропия достаточно мала [56] и ее можно учесть в первом порядке теории возмущений, что приводит к снятию вырождения водородоподобных уровней по  $l$  и  $m$ . Экспериментальные и вычисленные энергии серии  $A$  приведены в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные и вычисленные уровни энергии экситона Ванье в  $\text{CdS}$ , связанного с наименьшей зоной проводимости и наименьшей валентной зоной (согласно Томасу и Хопфилду [56])

Энергии в эв, длины волн в  $\text{\AA}$ . Структура уровня  $1S$  обсуждается в тексте;  $\lambda_{\text{отр}}$  — длина волны, соответствующая линии в спектре отражения (по Даттону [94]).

Зона ( $n$ )	Состояния ( $m$ )	$E_{\text{выч}}$	$E_{\text{эксп}}$	$\lambda_{\text{эксп}}$	$\lambda_{\text{отр}}$
$\infty$	—	2,5826	—	—	—
4	$P_{\pm 1}$	2,5810	—	—	—
	$D_{\pm 2}$	2,5809	2,58094	4803,28	—
	$D_{\pm 1}$	2,5809	—	—	—
3	$P_{\pm 1}$	2,5797	—	—	—
	$D_{\pm 2}$	2,5797	2,57977	4805,46	—
	$D_{\pm 1}$	2,5796	—	—	—
	$P_0$	2,5794	—	—	—
2	$P_{\pm 1}$	2,5761	2,57575	4812,96	4844
	$S$	2,5759	—	—	—
	$P_0$	2,5755	2,57508	4814,21	—
1	$S(L)$	} 2,5556 (средн.)	2,5546	4852,9	—
	$S(T)$		2,5537	4854,6	4874
	$S(\Gamma_8)$		2,5524	4857,0	—

Подробные сведения относительно различных эффективных масс можно найти в работе Томаса и Хопфилда [56]. Чтобы проиллюстрировать сложность картины известного в настоя-

<sup>1)</sup> Относительно экситонных состояний в  $\text{CdS}$  см. также работу С. А. Москаленко и М. И. Шмиглюка, ФТТ, **6**, 3535 (1964), где обращается внимание на необходимость учета расщепления экситонных термов, обусловленного наличием двух одинаковых ионов в элементарной ячейке. В работах [52—56, 91—93] это расщепление не принималось во внимание. — Прим. ред.

щее время спектра CdS, мы привели в табл. 2 некоторые дополнительные подробности относительно уровней 1S. По мере того как будет увеличиваться разрешающая способность приборов и совершенство выращиваемых кристаллов, подобную картину, по-видимому, можно будет наблюдать и в других кристаллах. Напомним, что обозначение 1S соответствует наименьшему состоянию S водородоподобного атома. Различное спаривание электрона  $\Gamma_7$  с дыркой  $\Gamma_9$  с помощью волновой функции связанного состояния 1S приводит к образованию состояний с *полной* симметрией  $\Gamma_3$  (аналогичных состояниям  $P_x$  и  $P_y$ ) и  $\Gamma_6$  (не имеющих простого аналога). Уровню  $\Gamma_6$  в спектре поглощения соответствует очень слабая линия, но уровням  $\Gamma_5$ , поскольку они отвечают дипольно-разрешенным состояниям типа  $P$ , соответствуют интенсивные линии поглощения. Учет дальнего действия, как уже указывалось ранее, существенно меняет энергии этих состояний. Если волновой вектор экситона  $\mathbf{K}$  направлен вдоль оси  $z$  (ось  $c$ ), то состояния  $P_x$  и  $P_y$  эквивалентны и из них можно построить два поперечных экситонных состояния. Если же  $\mathbf{K}$  лежит в плоскости  $xy$ , то одно из состояний  $P$  можно выбрать продольным, а другое поперечным. Из табл. 2 видно, что в CdS уровни продольных и поперечных экситонов ( $L$  и  $T$ ) расщепляются. В том же случае, когда  $\mathbf{K}$  не параллелен плоскости  $xy$ , поперечные экситонные состояния частично смешиваются с продольными. Как мы увидим в § 9, это делает возможным наблюдение уровней продольных экситонов, поскольку из-за смешивания оптический переход в них становится разрешенным. По мере того как угол наклона вектора  $\mathbf{K}$  к плоскости  $xy$  увеличивается, смешивание уменьшается; и при  $|\mathbf{K}| \parallel c$  экситонное состояние становится полностью поперечным. Члены серии  $B$  в CdS образованы зоной проводимости и средней валентной зоной и располагаются при 2,5687 эв ( $n=1$ ) и 2,5909 эв ( $n=2$ ).

3) **Иодид свинца,  $PbI_2$ .** В работе французских авторов [98] в  $PbI_2$  был обнаружен водородоподобный спектр с интенсивными линиями. Четыре линии этого спектра описываются формулой

$$E = 2,5677 - \frac{0,1418}{n^2} \text{ эв.} \quad (4.56)$$

Исключение составляет линия  $n=1$ , лежащая на 0,08 эв выше, чем это следует из формулы (4.56). Приведенный спектр соответствует свету, падающему вдоль оси  $c$  гексагональной решетки  $PbI_2$ . Подобный этому спектр был обнаружен также в  $HgI_2$ . Но в этом кристалле слишком мало хорошо разрешенных линий, чтобы их можно было уложить в водородоподобную серию. Постоянная Ридберга экситона в  $PbI_2$  (0,142 эв) соответствует

приведенной массе  $\mu = 0,010 \epsilon_0^2 m$ . К сожалению, Имаи в недавно выполненной работе [99] не удалось определить положение линий этой серии.

4) **Иодид серебра,  $\gamma$ -AgI.** В  $\gamma$ -фазе AgI был получен водородоподобный спектр с

$$E = 2,987 - \frac{0,222}{n^2} \text{ эв.} \quad (4.57)$$

Линии  $n=1, 2$ , если они вообще существуют в этом кристалле, не наблюдаются, так как они попадают в широкую полосу поглощения, происхождение которой в настоящее время остается неясным. Если линии в  $\gamma$ -AgI соответствуют экситонному поглощению, то постоянная Ридберга экситона  $0,222 \text{ эв}$  соответствует приведенной массе  $0,016 \epsilon_0^2 m$ .

5) **Другие кристаллы.** В настоящем параграфе основным критерием применимости модели Ванье мы считали наличие у кристаллов водородоподобного спектра. Но существуют кристаллы, у которых этот спектр не наблюдается, хотя модель Ванье к ним применима. К кристаллам такого типа, в которых наблюдается лишь несколько низколежащих уровней, относятся ZnO [101, 102], CdSe [103, 104], азиды щелочных металлов [105] и Ge [106, 107]. В Ge постоянная Ридберга экситона с  $K=0$  очень мала ( $\sim 0,0015 \text{ эв}$ ) и его серии в спектре поглощения размыты. В ряде кристаллов (Si [107], SiC [108], AgCl [109] и Ge) обнаружены «непрямые экситоны» — экситоны с  $K \neq 0$ . Хотя в принципе схема энергетических уровней «непрямых экситонов» должна быть такой же, как и у «прямых» экситонов, соответствующие им линии поглощения широки, поскольку в формировании этих линий принимают участие фононы с различными волновыми векторами и энергиями. Этот вопрос рассматривается в § 10, В. Экситоны Ванье наблюдались также в кристаллах GaAs [110], GaSb [111] и ZnSe [112]. О других экспериментах более уместно будет упомянуть в последующих параграфах.

### Г. Границы применимости модели Ванье

Модель Ванье непригодна для описания экситонов малого радиуса. И не только потому, что в этом случае велики поправки теории возмущений и связанные с ними вычислительные трудности. При выводе основных соотношений модели Ванье мы предполагали, что валентные зоны и зоны проводимости в кристалле являются параболическими. Но для всей бриллюэновской зоны это, очевидно, неверно. В случае экситона большого радиуса данное допущение не имело существенного зна-

чения, так как, согласно соотношению неопределенностей, в этом случае при построении волновой функции экситона достаточно ограничиться малой областью  $k$ -пространства. В случае же экситона малого радиуса ( $\beta$  мало) необходимо принимать во внимание большие области бриллюэновской зоны. Поэтому, несмотря на то, что переход от разностного уравнения к дифференциальному по-прежнему можно обосновать, ограничиться в разложении энергии экситонной зоны в ряд по степеням  $k$  членами порядка  $k^2$  уже нельзя. А это приводит к дифференциальному уравнению очень высокого порядка.

Если зоны параболически в  $k$ -пространстве в области с линейными размерами порядка  $\mu/m\epsilon a_0$ , т. е. с размерами порядка обратной величины «боровского радиуса» экситона, то даже наименьшее состояние экситона ( $n=1$ ) будет удовлетворительно описываться водородоподобной моделью, поскольку в этом случае в разложении можно ограничиться членами порядка  $k^2$  (см. обсуждение Коном [72] аналогичной ситуации в теории состояний примесных ловушек, стр. 280). Следовательно, в  $\text{Si}_2\text{O}$  дифференциальное уравнение Ванье справедливо даже для волновых  $1s$ -функций нулевого приближения «желтой» серии, если область параболическости в зоне Бриллюэна составляет  $0,11 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ . Последнее, по-видимому, выполняется, поскольку линейный размер этой области в направлении (100) составляет лишь 15% от расстояния до границы бриллюэновской зоны. В кристаллах же с малой величиной статической диэлектрической постоянной эти условия, очевидно, не выполняются. Москаленко и Толдыго [76] в уравнении Ванье учли члены порядка  $(-iV)^4$ , рассматривая их при вычислении экситонных уровней в  $\text{Si}_2\text{O}$  как малое возмущение. Они нашли, что поправки к энергии первого порядка, о которых упоминалось выше, частично погашают друг друга и окончательные результаты мало отличаются от полученных с помощью простой водородоподобной модели.

Что касается экситонов очень большого радиуса, то в этом случае применимость модели Ванье менее всего вызывает сомнений. Но это верно лишь до тех пор, пока радиус экситона меньше линейных размеров кристалла. В противном случае экситоны будут взаимодействовать с поверхностью и состояния бегущих экситонов (с заданными  $K$ ) будут плохо описывать стационарные возбужденные состояния кристалла. Таким образом, модель Ванье пригодна для описания большинства низколежащих экситонных состояний, существующих, по-видимому, в кристаллах с большой диэлектрической постоянной и, вероятно, пригодна, хотя уже в меньшей степени, для описания более высоких связанных состояний во всех кристаллах.

### § 5. Промежуточные случаи

Как ни странно, электронная структура наинизших возбужденных состояний кристаллов, спектры собственного оптического поглощения которых были изучены одними из первых, а именно щелочногалогидных кристаллов и им подобных, в настоящее время остается наименее ясной. Достаточно сказать, что самая первая формула для энергии возбуждения в этих кристаллах, полученная в 1927 г. на основе явно неверной модели, тем не менее остается до сих пор наилучшей формулой для вычисления этих энергий. В настоящем параграфе рассматриваются модели, с помощью которых была сделана попытка описать промежуточный случай между двумя предельными случаями экситонов малого и большого радиуса. Эти модели будут рассмотрены на примере некоторых щелочно-галогидных кристаллов.

#### А. Волновые функции и собственные значения энергии

В своем обычном виде модели Френкеля и Ванье непригодны для описания наинизших экситонных состояний в щелочногалогидных кристаллах. Модель Френкеля по сути дела исходит из волновых функций возбужденных состояний изолированных атомов. В основном состоянии электронной подсистемы щелочно-галогидного кристалла каждый атом щелочного металла отдает свой электрон атому галоида, и именно эти избыточные электроны в подрешетке галоидов должны легче всего возбуждаться. Но поскольку у отрицательного иона галоидного атома нет связанных возбужденных состояний, то формально модель Френкеля нельзя применять. Наилучшей заменой волновых функций возбужденного атома галоида могли бы быть решения задачи о локализованном возбуждении в реальном кристалле. Однако, как показали расчеты для кристаллического аргона (см. § 3, Г), получить такие решения нелегко из-за большого перекрытия волновых функций возбужденных атомов и его соседей, а также из-за необходимости учета детального хода потенциалов большого числа соседей (в рассматриваемом случае — положительных и отрицательных ионов). С такими же трудностями приходится сталкиваться и в модели Ванье, поскольку из-за сравнительно малой величины диэлектрической постоянной и, следовательно, малой величины боровского радиуса экситона при построении волновой функции экситона необходимо учитывать большие области  $k$ -пространства. Например, принимая эффективную величину статической диэлектрической постоянной в KCl для состояния  $1s$  равной 4,7, а  $\mu \approx$

$\approx 1/2m$ , находим, что обратная величина боровского радиуса экситона равна  $0,25 k_{zB}$ , где  $k_{zB}$  — длина граничного волнового вектора зоны Бриллюэна в направлении (100). Но на основе результатов предыдущих параграфов можно сделать ряд общих заключений, не вдаваясь в подробности внутренней структуры экситона. Именно, энергия экситона всегда будет состоять из постоянного слагаемого, аналогичного  $W_{II}$  в случае экситона Френкеля и  $E_G - \mu e^4/2 \hbar^2 e^2 n^2$  в случае экситона Ванье, представляющего собой энергию, необходимую для создания локализованной связанной пары, и слагаемого, зависящего от  $\mathbf{K}$  и описывающего процесс перемещения пары по кристаллу. При определенных условиях в последнее слагаемое может входить как составная часть энергия расщепления уровней продольных и поперечных экситонов.

Число работ, в которых была предпринята попытка построить строгую теорию промежуточной связи, невелико. Такеути [113] записал исходное уравнение (2.31) с помощью функций Грина, аналогично тому, как это было сделано Лэксом [114], Костером и Слэтером [115] в теории примесных состояний и решеточных колебаний. В результате он получил

$$U(\beta') = \sum_{\beta} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot (\beta - \beta')}}{E - [W_n(\mathbf{k}) - W_m(\mathbf{k} - \mathbf{K})]} V_{\beta\beta}(\mathbf{K}) U(\beta), \quad (5.1)$$

где  $V_{\beta\beta}$  играет роль «возмущения» в полном гамильтониане блоховской задачи и включает в себя как  $\mathcal{J}_{\beta\beta}$ , так и  $-e^2/\beta$  [см. формулы (4.15) и (4.16)]. К сожалению, сравнительно простой вид выражения (5.1) связан с предположением о диагональности  $V$  по отношению к  $\beta$ , что, по-видимому, имеет место лишь при больших  $|\beta|$ , т. е. тогда, когда решение уравнения уже известно. Для получения количественных результатов Такеути пришлось также сделать предположение о параболичности зон и считать  $V$  отличным от нуля лишь в очень узкой области значений  $\beta$ . Так как  $V$  содержит  $-e^2/\beta$ , результаты Такеути оказались неприменимыми в случае экситона Ванье, и он смог найти только правильное значение эффективной массы экситона. Получить же водородоподобный спектр ему не удалось. И все же нам кажется, что, несмотря на все ограничения, с помощью функций Грина можно будет единым образом описать оба предельных случая, может быть, путем включения члена  $-e^2/\beta$  в невозмущенный гамильтониан с заменой матрицы  $V_{\beta\beta}$  на матрицу  $\mathcal{J}_{\beta\beta}$ , учитывающую только взаимодействие малого радиуса. При этом для упрощения учета недиагональных элементов матрицы  $\mathcal{J}_{\beta\beta}$  можно было бы перейти к  $\Psi_{\mathbf{v}\mathbf{k}}$ -представлению.

В большинстве теоретических работ, посвященных исследованию экситонов в щелочно-галлоидных кристаллах, использовались наиболее простые интуитивные модели внутренней электронной структуры экситона, т. е. модели распределения заряда электрона и дырки в низколежащих состояниях. В § 5, Б и В мы изложим модели «переноса электрона» и модель «возбуждения».

### Б. Модель «переноса электрона»

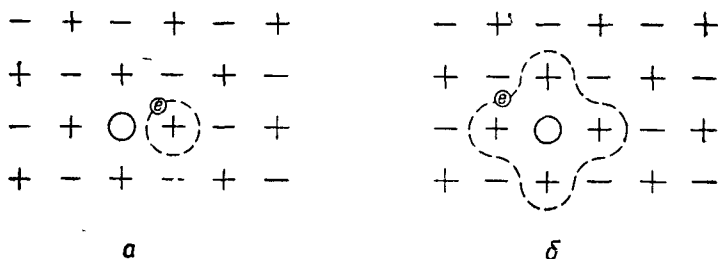
Основываясь на своих ранних исследованиях спектров поглощения щелочно-галлоидных кристаллов, Хилш и Поль [6] предположили, что первичный эффект поглощения фотона заключается в переносе электрона с атома галоида на соседний атом щелочного металла (фиг. 14, а). Эта модель нашла свое подтверждение в двух экспериментальных наблюдениях.

Во-первых, Хилшу и Полю удалось с хорошей точностью предсказать энергию, необходимую для такого переноса, написав для нее выражение

$$E = E_A - E_I + \frac{\alpha_M e^2}{a}, \quad (5.2)$$

где  $E_A$  — энергия сродства электрона к атому галоида (энергия, необходимая для удаления электрона),  $E_I$  — энергия ионизации атома щелочного металла (энергия, выделяемая при возвращении электрона на соседний атом),  $\alpha_M$  — константа Маделунга и  $a$  — расстояние между ближайшими соседними атомами.

Во-вторых, они наблюдали в спектре поглощения дублетные пики, характерные для иона галоидного атома, такие, как КВг (см. фиг. 1). Как и в работе Франка с сотрудниками [116], дублетные пики можно объяснить наличием двух значений срод-



Фиг. 14. Схематическое изображение внутренней структуры экситонов в ранней (а) и более поздней модели (б) переноса электрона в щелочно-галлоидных кристаллах.

В случае б электрон распределен среди ионов щелочного металла — ближайших соседей атома галоида. Считается, что оболочка  $p^6$  последнего имеет одну дырку. В некотором смысле — это экситон Ванье очень малого радиуса.



ства электрона к атому галоида. Дело в том, что удаление электрона из заполненной  $p^6$ -оболочки оставляет  $p^5$ -конфигурацию электронов либо в состоянии  ${}^2P_{1/2}$ , либо в состоянии  ${}^2P_{3/2}$ , причем эти состояния отличаются по энергии на  $\lambda = 3/2\zeta_p$ , где  $\zeta_p$  — обычный параметр спин-орбитальной связи (см., например, [117]). Следует отметить, что подобное влияние спин-орбитального взаимодействия на спектры поглощения щелочно-галоидных кристаллов в настоящее время является наиболее изученной чертой этих спектров. Дублетные пики были обнаружены почти во всех хлоридах, бромиды и иодидах<sup>1)</sup>.

Таблица 3

**Результаты расчета энергий экситона в модели «переноса электрона» для некоторых щелочно-галоидных кристаллов с гранцентрированной кубической решеткой**

$E_A$  — энергия сродства электрона к атому галоида,  $E_I$  — энергия ионизации атома щелочного металла,  $\alpha_M e^2/a$  — абсолютная величина энергии Маделунга на один ион. Четвертый столбец — результат расчета по формуле Вольфа и Херцфельда (5.3). Последний столбец — энергия наблюдаемого наименьшего интенсивного пика поглощения. Все энергии в электронвольтах.

	$E_A$	$-E_I$	$\alpha_M e^2/a$	По формуле Хилша и Поля	По формуле Вольфа и Херцфельда	Наблюдаемый наименьший пик (80° К)
CsF	4,15 <sup>2</sup>	-3,87	8,38	8,7	12,2	9,3
KCl	3,83	-4,32	8,02	7,5	11,0	7,9
NaBr	3,65	-5,12	8,44	7,0	10,6	6,7
RbI	3,14	-4,16	6,88	5,9	8,9	5,7

Хотя эмпирическая формула Хилша и Поля хорошо предсказывает положения пиков поглощения (табл. 3), при более строгом ее выводе в модели «переноса электрона» она приобретает несколько другой вид

$$E = E_A - E_I + \frac{(2\alpha_M - 1)e^2}{a}. \quad (5.3)$$

Третье слагаемое в этой формуле имеет следующее происхождение:  $\alpha_M e^2/a$  — работа, требуемая для удаления одного электрона, еще раз  $\alpha_M e^2/a$  — работа, необходимая для возвращения

<sup>1)</sup> Спектры поглощения в тонких пленках щелочно-галоидных соединений при 80 и 300° К изучались Эби, Тигарденом и Даттоном [6]. До них эти спектры изучались Шнейдером и О'Брайеном [118], Хартманом, Нельсоном и Зигфилдом [119] и Тигарденом [120]. Разрешить дублеты в флуоридах до сих пор не удавалось. Эби с коллегами [6] использовали LiF в качестве матрицы и его спектр поглощения не измеряли. Это было сделано Милграмом и Гивенсом [121] и Онакой [122].

его обратно к положительному иону. Поскольку в последнем случае теряется заряд, его потенциал следует вычесть из энергии Маделунга. Из табл. 3 видно, что эта более точная формула хуже согласуется с экспериментом, чем формула (5.2). Это обстоятельство мы должны рассматривать как эмпирический факт, указывающий на то, что величина  $2\alpha_M - 1$  имеет некоторое эффективное значение (а не вычисленное в рамках рассмотренной простой модели), приближенно равное  $\alpha_M$ . Во всех приведенных в табл. 3 примерах эта эффективная величина отличается от  $\alpha_M$  не более чем на 8%.

В 1930 г. была сделана попытка улучшить простую модель «переноса» [10, 123—125]. Однако лучшего согласия с экспериментом, чем то, которое получается с помощью эмпирической формулы Хилша и Поля, достигнуть не удалось. Клемм [123] учел поляризационную энергию в состоянии с переносом электрона, а Хиппель [10] попытался учесть влияние температуры на энергию перехода. Но пока еще неясно, имеют ли смысл расчеты Клемма в свете современных представлений о процессе переноса электрона, поскольку они существенно базируются на модели, в которой перенос электрона происходит между определенными ионами, образующими реальный диполь (связанный с ионной решеткой). Как мы увидим позднее, весьма вероятно, что распределение заряда в истинном возбужденном состоянии по меньшей мере обладает еще квадрупольным моментом. Если это так, то в расчетах Клемма энергия поляризации завышена. Дыкман [127], например, предположил, что модель «переноса электрона» является мультиполем, образованным дыркой и шестью окружающими ее зарядами с величиной  $-e/6$  каждый.

Мотт [126, 128] и Зейтц [40] обратили внимание на то, что состояние, образовавшееся в результате перехода электрона с галоидного атома на один из ионов щелочного металла, не является стационарным даже в отсутствие трансляционного движения возбуждения. Действительно, рассмотрим, например, решетку типа NaCl, или ее двумерную модель, изображенную на фиг. 14. При переходе электрона к одному из ближайших соседей галоидного атома, т. е. к атому щелочного металла, образуется состояние с такой же энергией, как при переходе на любой другой такой ближайший атом, и поэтому электрон может легко перескакивать вокруг галоидного атома с одного атома щелочного металла на другой. Чтобы строго доказать это, необходимо было бы выписать подробно матричные элементы гамильтониана кристалла, построенные на базисных детерминантных функциях  $\Phi_{ai}(\mathbf{K}, \beta)$  (как в § 2—4), где индекс  $i$  введен для того, чтобы различать локализованные состояния  $a_a$  или  $\Phi_a$ , центры которых расположены на различных атомах в ре-

шетке. Наиболее легко, по-видимому, представить себе экситон Ванье в двухатомной решетке. Он состоит из дырки, расположенной в каком-нибудь узле одной подрешетки, и электрона, распределение заряда которого по узлам другой подрешетки описывается водородной функцией<sup>1)</sup>. Предположим, что эффективный радиус экситона настолько мал, что обычное уравнение Шредингера для водородоподобной системы непригодно для описания наинизшего состояния экситона. Один из таких возможных случаев изображен на фиг. 14, б. Здесь показано, что электрон с равной вероятностью может находиться на каждом из ближайших соседних атомов, но не переходит на атомы другой координационной сферы. Вспомним, что состояние электрона в экситоне Ванье можно описать линейной комбинацией локализованных функций (для  $\mathbf{K}=0$ )  $\psi_v = \sum_{\beta} F_v(\beta) a_{\beta}(\mathbf{r})$  [формула (4.41)]. Подобным же образом рассматриваемый экситон малого радиуса можно довольно хорошо описать с помощью одноэлектронных локализованных функций

$$\psi_1 = (nO)^{-1/2} [a_1(\mathbf{r}) + \dots + a_n(\mathbf{r})], \quad (5.4)$$

где  $a_i(\mathbf{r})$  — локализованная функция (функция Ванье или волновая функция атома), соответствующая  $i$ -му из  $n$  ближайших соседей дырки, а  $O$  — нормировочный множитель, в принципе отличный от единицы из-за перекрытия функций  $a_i$ , соответствующих разным узлам решетки. Водородная функция, описывающая связанное состояние электрона и дырки в экситоне, в этом случае является  $s$ -функцией, резко спадающей с расстоянием.

В случае щелочно-галогидного кристалла наиболее вероятным является переход электрона на наинизшую незаполненную  $s$ -оболочку соседнего иона щелочного металла с образованием нейтрального атома. Например, в случае NaCl

$$a_i(\mathbf{r}) = \psi_{3s}^{\text{Na}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i).$$

Если у атома шесть ближайших соседей, то полное число линейных комбинаций  $a_i$ , определенным образом преобразующихся под действием элементов группы кубической симметрии, равно шести. Одна из линейных комбинаций полностью симметрична и определяется выражением (5.4) при  $n=6$ . Она ведет себя как атомная  $s$ -функция. Три другие преобразуются друг через

<sup>1)</sup> На самом деле картина в случае двухатомной решетки гораздо сложнее. Фактически амплитуда функции Ванье для зоны проводимости отлична от нуля в обеих подрешетках. Но формально можно считать, что эта функция локализована на узлах только одной из подрешеток.

друга как атомные  $p$ -функции, а остальные две — как  $d$ -функции, пропорциональные  $3z^2 - r^2$  и  $x^2 - y^2$ . Комбинируя эти шесть функций с трехкратновырожденной  $p^5$ -функцией дырки, можно получить восемнадцать волновых функций состояний с различной полной симметрией, среди которых имеются две системы вырожденных состояний  $P$ -типа. Последние состояния наиболее интересны, поскольку в них разрешен оптический переход (см. § 9). Распределение заряда в этих состояниях обладает квадрупольным, а не дипольным моментом, как в модели «переноса электрона».

Анализ симметрии состояний с переносом электрона на ближайшие соседние атомы был проведен Оверхаузером в 1956 г. [13]. Он показал, что учет как триплетных, так и синглетных состояний увеличивает число уровней  $P$ -типа с упомянутых выше двух до пяти. При достаточно сильной спин-орбитальной связи оптические переходы разрешены во все пять состояний. Кроме того, он показал, что в аналогичной модели экситона в ионной решетке CsCl (простая кубическая решетка) существует шесть уровней  $P$ -типа. Увеличение числа уровней связано с тем, что в решетке этого типа у каждого атома имеется 8 ближайших соседей и, следовательно, существует 8 различных функций типа (5.4). Одна из них [выражение (5.4) при  $n=8$ ] сферически симметрична. В цезиево-галлоидных кристаллах, большинство из которых обладает решеткой типа CsCl, вблизи наименьшего по энергии пика поглощения наблюдается большее число пиков, чем в случае кристаллов типа NaCl [6, 118—120, 129]. На основании этого Оверхаузер заключил, что модель переноса электрона удовлетворительно согласуется с экспериментом. К мультиплетности пиков поглощения мы еще вернемся в § 5, В и Г.

В рамках модели «переноса» уровни энергии экситона и расстояния между ними вычислялись различными методами. Дыкман и Церцвадзе [130] нашли энергию возбуждения экситона, равную 7,5 эв. Наблюдаемый же пик поглощения при 80° К расположен вблизи 8,0 эв. Волновая функция электрона ими строилась в виде линейной комбинации (5.4) локализованных функций, вычисленных в работе Толпыго и Томасевич [131]. Автору этой книги неизвестны другие расчеты, выполненные этим же методом, которые привели бы к лучшему согласию с экспериментом. Детали расчета в работе этих авторов не приведены. Гудмен и Оуэн [132] обобщили метод, разработанный Оверхаузером, и, кроме рассмотренных им матричных элементов операторов спин-орбитального взаимодействия и интегралов перекрытия, учли также матричные элементы операторов кинетической и электростатической энергии. Авторы дали

лишь качественное описание выполненных ими численных расчетов. В них предполагались отличными от нуля лишь интегралы перекрытия ближайших соседей. Энергия возбуждения ими не рассчитывалась.

Папперт [133] развил метод Оверхаузера еще дальше и применил его к  $\text{NaCl}$ , учтя все наиболее существенные интегралы перекрытия. Наибольшими из них оказались интегралы перекрытия  $3s$ -функций соседних атомов  $\text{Na}$ . Вычисленная им энергия возбуждения равна  $23,2 \text{ эв}$ . Трудности, с которыми пришлось столкнуться Папперту, привели его к выводу, что из-за слабого убывания немодифицированных волновых функций атома щелочного металла с расстоянием использование их в расчетах такого рода вряд ли целесообразно. На это ранее указал также Декстер [134], обративший внимание на тот факт, что использование немодифицированных  $3s$ -функций  $\text{Na}$  приводит к несостоятельности модели «переноса электрона». Именно, в то время как путем линейной комбинации  $3s$ -функций по формуле (5.4) электрон формально распределяется по ближайшим соседям, большая часть (72%) плотности его заряда лежит вне объема, занимаемого центральным ионом  $\text{Cl}^-$ , и вне атомных объемов шести ближайших ионов  $\text{Na}^+$ .

## В. Модель «возбуждения»

Ряд расчетов был выполнен в рамках моделей, которые, взятые вместе, мы будем называть моделью «возбуждения». Как и в модели «переноса электрона», основная задача здесь заключается в составлении одноэлектронной волновой функции, описывающей состояние электрона в потенциальном поле дырки. Последняя, по предположению, покоится в начале координат. Взяв в качестве этого потенциала  $-e^2/er$ , Декстер [12] нашел, что волновая функция электрона на больших расстояниях от дырки имеет вид

$$\psi_v(\mathbf{r}) = F_v(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}), \quad (5.5)$$

где  $F_v(\mathbf{r})$  — водородоподобная волновая функция, записанная с учетом поляризуемости среды, а  $g(\mathbf{r})$  — блоховская функция наимизшего состояния в зоне проводимости (считается, что ему соответствует  $k=0$ ). Связь функции  $g(\mathbf{r})$  с получаемой на основе модели Ванье можно установить, если ограничиться случаем  $\mathbf{K}=0$  и использовать выражение (4.41):

$$\psi_v(\mathbf{r}) = \sum_{\beta} F_v(\beta) a_{\beta}(\mathbf{r}). \quad (5.6)$$

На больших расстояниях функцию  $F_v(\beta)$  можно аппроксимировать функцией  $F_v(\mathbf{r})$ , так как она слабо меняется на расстоя-

ниях порядка размера области локализации функций  $a_{\beta}(\mathbf{r})$ . Следовательно, функция  $\Psi_{v_0}(\mathbf{r})$  приближенно равна

$$F_v(\mathbf{r}) \sum_{\beta} a_{\beta}(\mathbf{r}). \quad (5.7)$$

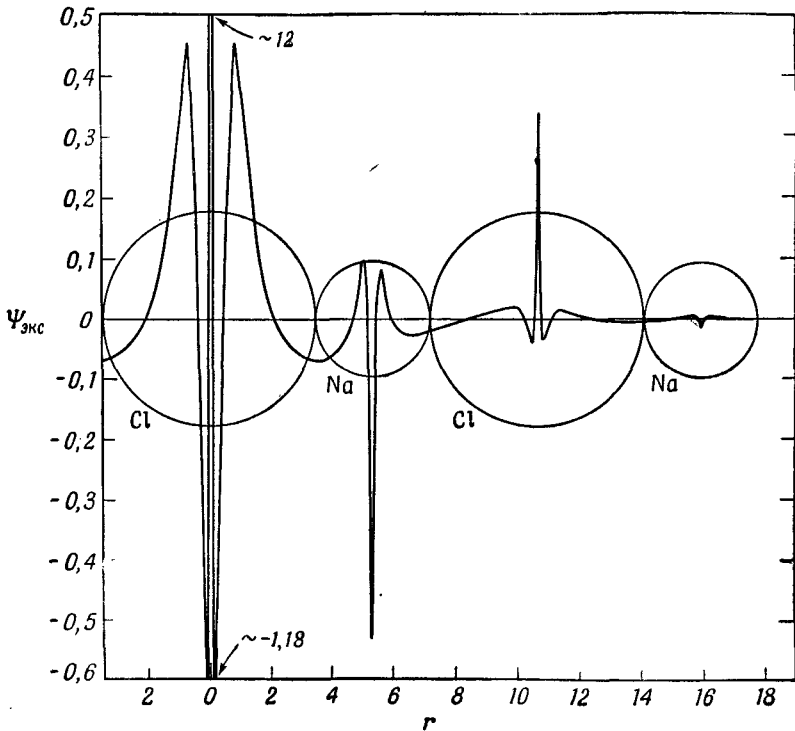
Таким образом, с точностью до нормировочного множителя сумма  $\sum_{\beta} a_{\beta}(\mathbf{r})$  совпадает с функцией  $g(\mathbf{r})$  при  $\mathbf{k}=0$  [см. соотношение (2.11)]. Так же как и модель Ванье, модель «возбуждения» приводит к водородоподобным уровням энергии возбуждения  $E_G - G/n^2$  (см. § 4). Воспользовавшись для функции  $g(\mathbf{r})$  результатами Тиббса [135], а также приняв в качестве волновой функции связанного состояния электрона и дырки в экситоне водородную  $1s$ -функцию с длиной затухания в 3 боровских радиуса (значение, использованное Тиббсом в детальных расчетах  $F$ -центров), Декстер для NaCl нашел, что вычисленные силы осцилляторов [12] и энергия возбуждения нулевого приближения [134] удовлетворительно согласуются с экспериментом. Зависимость использованной им волновой функции от расстояния для направления (100) показана на фиг. 15. Так как  $g(\mathbf{r})$  — функция блоховского состояния в зоне проводимости двухатомного кристалла, а  $a_{\beta}(\mathbf{r})$  содержит примесь волновых функций различных ионов,  $g(\mathbf{r})$  ведет себя как  $4s$ -функция  $\text{Cl}^{2-}$  вблизи ядра атома Cl и как  $3s$ -функция  $\text{Na}^0$  вблизи ядра атома Na. Таким образом, 75% электронной плотности приходится на область внутри объема, занимаемого ионом  $\text{Cl}^{-}$ , и, следовательно, экситон Декстера практически является френкелевским экситоном. Но, строго говоря, это не верно, так как использованная Декстером аппроксимация волновой функции электрона справедлива лишь на далеких от дырки расстояниях. Представляло бы интерес вычислить в этой модели поправку первого порядка к энергии возбуждения.

Муто с сотрудниками [136, 137] для всех кристаллов хлористых щелочных металлов вычислил энергию связи водородоподобного экситона  $1s$ , учитывая отклонение поля от кулоновского на малых расстояниях от начала координат с помощью выражения

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\epsilon} \int \frac{|\Phi_{3p}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (5.8)$$

где  $\epsilon$  — высокочастотное значение диэлектрической постоянной. Рассматривая эффективную массу экситона (фактически электрона, поскольку положение дырки предполагается фиксированным) как вариационный параметр (параметр экранировки был принят равным  $Z_{\text{эф}} = \mu/m\epsilon$ ), они получили для NaCl и KCl

энергии связи 1,81 и 1,83 эв для приведенных масс 1,0 и 0,85  $m$ . И использованные ими длины затухания  $2,25a_0$  и  $2,51a_0$  удивительно близки к значению  $3a_0$ , принятому в расчетах Тиббсом и Декстером. В своих ранних расчетах энергии возбуждения Мутто совершенно не учитывал функцию  $g(r)$ , и поэтому результаты этих расчетов нельзя считать эквивалентными упомянутому выше, ибо его волновые функции, по-видимому, не ортогональны волновым функциям остова атома Cl. Тем не менее результаты его вычислений согласуются с экспериментом, если, как это сделал Мотт [11], энергию запрещенной зоны в хлоридах определять по положению второго главного пика в спектре поглощения, измеренного при комнатной температуре. Такая оценка не совсем правильна с точки зрения современных низкотемпературных данных, согласно которым истинное положение дна



Фиг. 15. Зависимость (ненормированной) волновой функции электрона от расстояния в направлении (100) в модели возбуждения. (Из работы [34].)

Центром возбуждения служит ион  $\text{Cl}^-$ , расположенный в точке  $r=0$ . Вокруг точки  $r=0$  функция обладает кубической симметрией.

зоны проводимости следует скорее связывать с малым «плечом» пика поглощения при более низких энергиях (см. § 12). Позже Мутто с сотрудниками [138, 139] уточнил свою модель так, чтобы учесть истинный характер функции  $g(r)$ , и получил для абсолютной величины энергии первого экситонного уровня в KCl значение  $8,3 \text{ эв}$  (экспериментально наблюдаемая линия поглощения расположена при  $7,9 \text{ эв}$  [118—120]). При оценке им был сделан ряд предположений относительно электронно-дырочного обменного взаимодействия, энергия которого, по-видимому, порядка нескольких десятых электронвольта. Точную величину энергии обменного взаимодействия можно будет установить лишь тогда, когда будут найдены функции Ванье для зоны проводимости в KCl.

Выше при обсуждении модели «возбуждения», которую можно рассматривать как модель экситона Ванье с  $n=1$ , мы оставляли в стороне тот факт, что в спектрах поглощения щелочно-галогидных кристаллов могут наблюдаться экситоны Ванье более высоких серий. Действительно, Фишер и Хилш [129] наблюдали второй слабый пик поглощения в KI и RbI при  $14^\circ \text{ K}$ , отнеся его к состоянию  $n=2$ . Это, несомненно, правильная интерпретация, но находить энергию связи экситона только из уровней  $n=1$  и  $n=2$ , как это сделали авторы, вряд ли целесообразно. Существование экситонов Ванье в твердых телах с широкой запрещенной зоной, по-видимому, было подтверждено Балдини [68] в экспериментах с твердым Хе, обнаружившим серии линий, в которых, однако, уровень  $n=1$  не всегда точно укладывается в серию. Спектры поглощения твердых инертных газов представляют собой поистине замечательный промежуточный случай, ибо в них реализуются как экситоны Френкеля, так и экситоны Ванье! Именно, состояние экситона Ванье с  $n=1$  оказывается состоянием экситона Френкеля, и его уровень почти точно совпадает с энергией возбуждения атома.

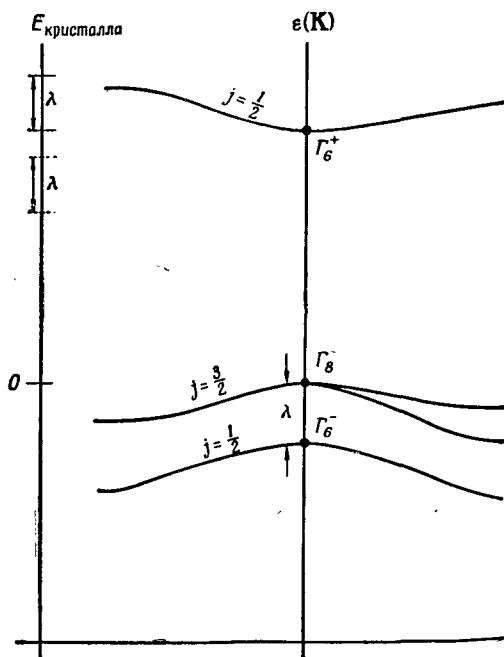
### Г. Мультиплетность пиков поглощения

В § 5,Б мы видели, что расчеты Оверхаузера в модели «переноса электрона» на ближайшие соседние атомы позволяют предсказать большее число длинноволновых полос поглощения в CsCl по сравнению с кристаллами типа NaCl. Но серьезным недостатком данной модели является то, что численные расчеты на ее основе [134, 135] из-за большой диффузности волновой функции электрона дают исключительно плохие результаты. Кроме того, как показали Декстер [134], Иншауспе и автор [140], модель «переноса электрона» и модель «возбуждения» предсказывают одинаковую мультиплетность пиков поглощения, что не



дает оснований предпочесть одну модель другой. По всей видимости, симметрия электронных волновых функций следующих более высоких возбужденных состояний в модели «возбуждения» будет такой же, как и получаемая в приближении ближайших соседей в методе атомных орбит, используемом в модели «переноса электрона». Это неявно подразумевалось в расчетах Осака с коллегами [141, 142], которые при анализе состояний с переносом электрона вычисляли матричные элементы гамильтониана на волновых функциях атомных оболочек  $p^5s$  и  $p^5d$ .

Как уже упоминалось выше, среди всех экситонных уровней, известных в настоящее время в щелочно-галогидных кристаллах, наиболее последовательно объяснено происхождение дублета. Но количественное его изучение не позволяет выбрать ту или иную модель экситона; расщепление дублета определяется видом волновой функции дырки  $p$ -типа, одинаковой во всех рассмотренных в § 5, Б и В, моделях. В любой из изложенных выше



Фиг. 16. Возможная зонная структура щелочно-хлоридного или щелочно-бромидного кристалла.

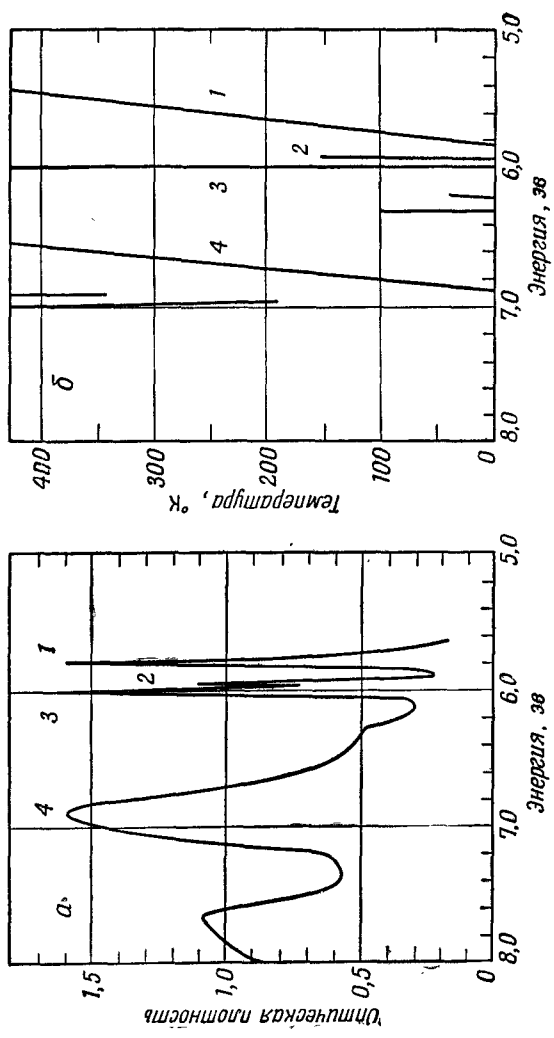
Слева нанесены энергии кристалла как целого; пунктирными линиями отмечено положение экситонных уровней  $\epsilon$   $\mathbf{K}=0$ , сплошными — положение начальных точек зона-зонных переходов,

моделей дублет возникает как результат спин-спинового взаимодействия дырки с электроном, находящимся в состоянии с полносимметричной волновой функцией (5.4) или (5.5) и спин-орбитального взаимодействия дырки. При этом независимо от типа связи, « $LS$ », « $jj$ » или промежуточной связи, возникают два  $P$ -состояния ( $J=1$ ). Дублет можно получить и в рамках модели Ванье, если предположить, что его компоненты соответствуют « $1s$ -экситонам». Но в этой модели он с трудом поддается количественному описанию. Благодаря спин-орбитальному взаимодействию, которое мы до сих пор игнорировали, валентная  $p$ -зона галоида при  $k=0$  расщепляется на две (фиг. 16). Валентная зона « $j=3/2$ » (или  $\Gamma_8^-$ ) лежит выше, и наименьшему экситонному состоянию, построенному из состояний этой зоны и зоны проводимости (которая, по предположению, является зоной типа « $j=1/2$ », или  $\Gamma_8^+$ ), соответствует низкоэнергетическая компонента дублета. Это экситонное состояние можно назвать экситоном ( $3/2, 1/2$ ). Очевидно, что экситон ( $1/2, 1/2$ ) может быть построен из состояний зоны проводимости и наименьшей валентной зоны. Если энергии связи этих двух экситонов почти одинаковы, верхняя компонента дублета из-за того, что она соответствует более широкой запрещенной зоне, будет отстоять от нижней на энергию  $\lambda$ . Следует заметить, что мы говорили об этих двух экситонах так, как если бы доминировала «чистая  $jj$ -связь». Но так как между электроном и дыркой может существовать обменное взаимодействие  $\Delta$ , следует, вообще говоря, рассматривать промежуточную связь. Было найдено [140], что расстояние между компонентами дублета в этом случае равно

$$\delta = 2 \left[ \frac{1}{4} \left( \Delta - \frac{\lambda}{3} \right)^2 + \frac{2}{9} \lambda^2 \right]^{1/2} \geq \left( \frac{8}{9} \right)^{1/2} \lambda \quad (5.9)$$

и при  $\Delta \rightarrow 0$  стремится к  $\lambda$ . (Приведенное выражение перестает быть справедливым, если вблизи дублета расположены уровни других  $P$ -состояний кристалла.) В предельном случае  $LS$ -связи  $\delta \rightarrow \Delta$ , т. е. к разности энергий чисто триплетных и чисто синглетных экситонов. Неравенство (5.9), по-видимому, выполняется [6, 118—120] для большинства хлоридов и бромидов, причем для них  $\delta$  близко к  $\lambda$ . В случае же иодидов оказывается, что расщепление валентной зоны настолько велико, что зоно-зонные переходы из верхней валентной зоны дают пик, расположенный при более низких энергиях, чем экситон ( $1/2, 1/2$ ).

В заключение мы хотели бы обратить внимание на последние работы Фишера и Хилша [128, 143], где по температурной зависимости полос поглощения в  $CsBr$  и  $CsI$  (фиг. 17), кроме дублета галоидного атома, был выделен еще один «дублет»,



Фиг. 17. Аномальная температурная зависимость линий поглощения в CsI.

а — данные при 77° К (из работы Эби, Тигардена, Даттона [6]), б — данные работы Фишера и Хид-ша [129]. Эби с сотрудниками также нашел, что при 300° К структура должна измениться в соответствии с б.

расстояние между компонентами которого такое же, как у дублета  ${}^2P_{1/2, 3/2}$  первого возбужденного уровня нейтрального атома цезия. Эти авторы, используя метод молекулярных орбит для построения волновых функций соответствующих двухатомных молекул, качественно объяснили полученные спектры, допустив, что электрон с иона галоида может переходить в одно из возбужденных состояний в нейтральном атоме цезия.

#### Д. Перспективы дальнейшего исследования

Наличие простого дублета в спектрах хлоридов и бромидов указывает на то, что волновая функция электрона в наименьшем экситонном состоянии имеет простой вид. Независимо от того, близка ли она по виду к использованной Декстером волновой функции электрона в зоне проводимости, к волновой функции, полученной Оверхаузером в методе атомных орбит, к линейной комбинации Муто, к функциям Ванье или к каким-либо другим функциям, несомненно одно: она является полностью симметричной. Это должно привести к упрощению расчета волновой функции электрона в реальном кристалле. Такой расчет с точки зрения полученной информации был бы наиболее полным, и можно было бы попытаться выполнить его хотя бы в рамках модели «переноса электрона», используя сильно затухающие и поляризованные атомные  $s$ -функции щелочных металлов [134]. Это естественно привело бы к введению  $p$ -функций щелочных атомов и, может быть, позволило бы объяснить эксперимент Фишера и Хилша. Но пока самое большее, на что мы можем рассчитывать, — это найти непротиворечивую модель, которая с приемлемой точностью позволила бы вычислить и энергию возбуждения, и силу осциллятора хотя бы одной линии поглощения щелочно-галогидного кристалла.

Недавно Бассани<sup>1)</sup>, используя метод ортогонализированных плоских волн, в довольно грубом приближении вычислил при  $\mathbf{k}=0$  ширину запрещенных зон различных щелочно-галогидных кристаллов и получил хорошее согласие по порядку величин с экспериментальными данными ( $E_G$  примерно на 1 эв больше минимальной энергии экситона, найденной в спектре поглощения). С точки зрения теории экситонов наибольший интерес в работах Бассани представляет то, что энергия Маделунга  $-\alpha_M e^2/a$  в выражение для ширины запрещенной зоны входит всего лишь один раз. Это связано с тем, что волновая функция для валентной зоны была выбрана в приближении сильной связи, «чувствующей» энергию Маделунга только в узлах галогидных атомов, тогда как вол-

<sup>1)</sup> F. Bassani, не опубликовано, 1962 г.

новая функция состояния в зоне проводимости была выбрана подобной плоской волне, «чувствующей» только среднее значение (равное нулю) энергии Маделунга. Расчеты Бассани, по-видимому, — первый определенный шаг к пониманию эмпирического правила Хилша и Поля в рамках модели «возбуждения», поскольку в последней для предсказания энергии возбуждения нужно знать ширину запрещенных зон. Необходимо только показать, что энергия связи экситона не изменяется существенно при учете поправок первого порядка, обусловленных энергией Маделунга.

### § 6. Влияние внешних статических полей

В трех предыдущих параграфах мы изучали экситоны как квантовомеханические состояния изолированного идеального кристалла с полным гамильтонианом  $\mathcal{H}_0$ . Прежде чем перейти к рассмотрению взаимодействия этих состояний с фотонами и фононами, мы исследуем их свойства в поле более простых возмущений. К таковым относятся статические возмущения, вносимые электрическими, магнитными полями и полями напряжений. Действие этих полей фактически сводится к понижению симметрии рассмотренной нами задачи, и поэтому их влияние, вообще говоря, настолько мало, что его можно учитывать в первом порядке теории возмущений. Изучение свойств экситонов во внешних статических полях важно с той точки зрения, что оно позволяет делать заключения о симметрии невозмущенных состояний.

#### А. Электрические поля [56, 144]

Когда кристалл помещен в однородное внешнее электрическое поле, направленное вдоль оси  $z$ , в его гамильтониане появляется дополнительное слагаемое:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - eE \sum_i z_i, \quad (6.1)$$

где  $z_i$  —  $z$ -компонента радиус-вектора  $i$ -го электрона. Будем рассматривать оператор с  $E$  как («штарковское») возмущение и вычислим матричные элементы этого оператора на волновых функциях основного состояния  $\Phi_0$  и экситонных волновых функциях  $\Psi_{\nu k}$ , найденных в предыдущих параграфах. Так как штарковский оператор нечетен относительно инверсии координат всех электронов, его матричные элементы будут отличны от нуля лишь для состояний с различной четностью.

В частности, в основном состоянии среднее его значение равно нулю<sup>1)</sup>. Далее, поскольку вид штарковского оператора не меняется при трансляции координат (за исключением того, что появляется несущественный аддитивный член), он связывает лишь состояния с одинаковой трансляционной симметрией. Таким образом, достаточно рассмотреть лишь матричные элементы вида

$$\int \Psi_{\lambda\kappa}^* \sum_i z_i \Psi_{\lambda'\kappa} d\tau_1 \dots d\tau_{2N} \quad (6.2)$$

и

$$\int \Psi_{\lambda''0}^* \sum_i z_i \Phi_0 d\tau_1 \dots d\tau_{2N}, \quad (6.3)$$

где  $\lambda$  и  $\lambda'$  — квантовые числа состояний, обладающих противоположной четностью, а  $\lambda''$  — квантовое число состояний с отрицательной четностью. Наконец, так как оператор  $\sum_i z_i$  представляет собой сумму одноэлектронных операторов, матричные элементы (6.2) равны нулю, если экситоны  $\lambda$  и  $\lambda'$  не имеют общей дырки или электрона. Воспользовавшись обозначениями § 2, находим, что матричный элемент (6.2) равен

$$\sum_{\beta} U_{\lambda\kappa}^*(\beta) z_{mm'}(\beta) U_{\lambda'\kappa}(\beta), \quad (6.4)$$

где

$$z_{mm'}(\beta) = \int a_{m\beta}^*(\mathbf{r}) z a_{m'\beta}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (6.5)$$

а индексы  $m$  и  $m'$  соответствуют зонным или атомным состояниям, из которых построены экситонные состояния  $\lambda$  и  $\lambda'$ . Если экситоны  $\lambda$  и  $\lambda'$  имеют общую дырку, то  $m$  и  $m'$  определяют состояния электронов. Если же электрон является общим для экситонов  $\lambda$  и  $\lambda'$ , то  $m$  и  $m'$  обозначают состояния дырок. При выводе выражения (6.4) мы пренебрегли всеми двухцентровыми матричными элементами оператора  $z$ . Окончательно матричный элемент оператора штарковского возмущения имеет вид

$$- eE \sum_{\beta} U_{\lambda\kappa}^*(\beta) z_{mm'}(\beta) U_{\lambda'\kappa}(\beta). \quad (6.6)$$

Оценим его в трех интересующих нас случаях: в случае экситона Френкеля, экситона Ванье при  $m \neq m'$  и экситона Ванье при  $m = m'$ .

<sup>1)</sup> Только в кристаллах с центром инверсии, где стационарные состояния характеризуются определенной четностью, — *Прим. ред.*

В случае экситона Френкеля  $U(\beta) = \delta_{\beta 0}$  и матричный элемент штарковского возмущения приобретает вид  $-eE z(0)$ , где  $z(0)$  определяется выражением (6.5) при  $\beta=0$  с функциями  $a$ , замененными на атомные волновые функции  $\varphi$ . Например, для экситонов  $3p^5 4s$  и  $3p^5 4p$  в твердом аргоне матричный элемент равен

$$-eE \int \varphi_{4s}^*(\mathbf{r}) z \varphi_{4pz}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (6.7)$$

По порядку величины он равен  $-eE \cdot 5a_0 \approx -0,3 \cdot 10^{-7} E$  эв, если  $E$  берется в вольтах на сантиметр. Для обычных электрических полей это возмущение слишком мало, чтобы его можно было заметить в твердых инертных газах или щелочно-галогидных кристаллах. Из теории эффекта Штарка в атоме водорода хорошо известно, что для возникновения линейного эффекта Штарка необходимо наличие вырожденных энергетических уровней. Разность же энергии экситонов  $4s$  и  $4p$  может быть порядка десятых электронвольта. Прделав вычисления во втором порядке теории возмущений, нетрудно убедиться, что в тех кристаллах, экситонные состояния которых лучше всего описываются моделью Френкеля или моделью «возбуждения», квадратичный эффект Штарка в спектре поглощения будет таким же, как для свободного атома или молекулы. Следовательно, в этом случае штарковский сдвиг линий поглощения будет мал. В атомных или ионных кристаллах, полуширина линий поглощения которых порядка одной десятой электронвольт, штарковский сдвиг будет незаметен из-за эффекта уширения линий. Что касается молекулярных кристаллов, то автору неизвестны какие-либо эксперименты в этом направлении. В случае экситона Ванье при  $m \neq m'$  (смешивание разных зон) матричный элемент  $z_{mm'}(\beta)$ , определяемый выражением (6.5), от  $\beta$  не зависит. Поэтому мы будем обозначать его просто  $z_{mm'}$ . Выражение (6.4) при этом сводится к

$$z_{mm'} \sum_{\beta} U_{\lambda k}^*(\beta) U_{\lambda' k}(\beta). \quad (6.8)$$

При  $z_{mm'} = 0$  это выражение, очевидно, обращается в нуль. Если же  $z_{mm'} \neq 0$ , то сумма в (6.8) может обратиться в нуль, если функции  $U$  обладают различной симметрией (разные квантовые числа углового момента). Если, например, они обе являются  $1S$ -функциями, то сумма заметно отлична от нуля, хотя и не равна единице, поскольку радиальные части водородоподобных функций экситона различны, если экситоны  $\lambda$  и  $\lambda'$  имеют разные эффективные массы. Но практически выражения (6.8) почти всегда можно заменить на  $z_{mm'} \delta_{\lambda \lambda'}$ , где  $\lambda$  и  $\lambda'$  — квантовые числа волновых функций  $U_{\lambda}$  и  $U_{\lambda'}$ . Оценки

порядка величин в случае экситона Ванье аналогичны тем, которые были проделаны для экситона Френкеля. И в этом случае матричный элемент мал по сравнению с разностью энергий экситонов  $\lambda$  и  $\lambda'$  и, следовательно, будет иметь место малый квадратичный эффект Штарка.

Отсюда ясно, что штарковский сдвиг, сравнимый по величине с шириной линий поглощения, следует искать в кристаллах, у которых имеются почти вырожденные состояния с противоположной четностью. Примером может служить случай вырождения  $2S - 2P$  в водородоподобных экситонных сериях, возникающих из определенных пар валентных зон и зон проводимости. Поэтому рассмотрим теперь случай экситона Ванье при  $m = m'$ , т. е. когда экситоны, связанные штарковским возмущением, построены из одних и тех же зон. С этой целью заменим в выражении (6.5) переменную интегрирования  $\mathbf{r}$  на  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \boldsymbol{\beta}$ . При этом получим

$$z_{mm}(\boldsymbol{\beta}) = \int a_{m\boldsymbol{\beta}}^*(\mathbf{r}') (z' + \beta_z) a_{m\boldsymbol{\beta}}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (6.9)$$

где  $\beta_z$  —  $z$ -компонента вектора  $\boldsymbol{\beta}$ . Интеграл с  $z'$  равен нулю, если кристалл обладает центром инверсии. Ниже для определенности мы рассмотрим случай, когда кристалл имеет центр инверсии. Тогда  $z(\boldsymbol{\beta}) = \beta_z$  и матричный элемент возмущения приобретает вид

$$-eE \sum_{\mathbf{k}} U_{m\nu\mathbf{k}}^*(\boldsymbol{\beta}) \beta_z U_{m\nu'\mathbf{k}}(\boldsymbol{\beta}). \quad (6.10)$$

Если коэффициенты  $U$  как функции квазинепрерывной переменной  $\boldsymbol{\beta}$  вычислены в водородоподобной модели, мы с полным основанием можем заменить выражение (6.10) выражением

$$-eE \int F_{\nu}^*(\mathbf{r}) z F_{\nu'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (6.11)$$

где  $F$  — волновая функция связанного состояния водородоподобной системы, нормированная обычным образом. Выражение (6.11) можно получить и иным способом, а именно рассматривая экситон просто как пару взаимодействующих частиц с эффективными массами. При этом к двухчастичному гамильтониану следует добавить слагаемое

$$-eE \cdot \mathbf{r}_1 + Ee \cdot \mathbf{r}_2 = -eE \cdot \mathbf{r}, \quad (6.12)$$

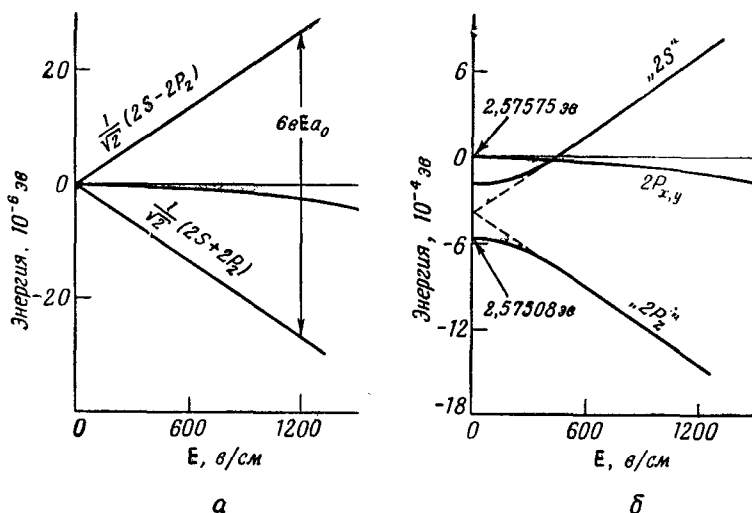
где  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор, определяющий их относительное расположение [формула (4.4)].

По-видимому, первой экспериментальной работой по изучению эффекта Штарка на экситонах была работа Гросса



с сотрудниками [144], использовавшими кристаллы  $\text{Cu}_2\text{O}$  и поля до  $3 \cdot 10^4$  в/см. Существование этого эффекта в  $\text{Cu}_2\text{O}$  ими было показано несколько ранее. В той же работе они обнаружили эффект ионизации экситона электрическим полем [145]. Более точное исследование эффекта Штарка было проделано Томасом и Хопфилдом [97], изучавшими почти вырожденные уровни  $2S$  и  $2P$  одной из экситонных серий в гексагональном кристалле  $\text{CdS}$  (см. § 4, В). На фиг. 18 приведены основные результаты их работ вместе с данными по эффекту Штарка в атоме водорода. Уровни энергии  $\text{CdS}$  даже при  $E=0$  существенно отличаются от уровней энергии водорода. Так как кристаллическое поле не имеет центра инверсии, то состояния  $2S$  и  $2P_z$  в  $\text{CdS}$  смешиваются между собой, а их уровни сдвигаются относительно уровней состояний  $2P_x$  и  $2P_y$ . Взаимодействия малого радиуса, обуславливающие поправки к уровням энергии экситона Ванье, также частично снимают вырождение  $2S-2P$ .

При включении электрического поля, направленного вдоль оси  $z$ , состояния  $2s$  и  $2pz$  атома водорода смешиваются (см., например, [146]) и уровни расходятся линейно на величину  $6eEa_0$ , как показано на фиг. 18, а. В то же время для состоя-



Фиг. 18. Эффект Штарка для уровней с  $n=2$  атома водорода (а) и экситона в  $\text{CdS}$  (б) (см. текст).

Данные в случае б взяты из работ Томаса и Хопфилда [97]. Квантовые числа в случае б характеризуют симметрию водородоподобной волновой функции экситона. Направление оси  $z$  совпадает с осью  $c$ , а оси  $x$  и  $y$  лежат в гексагональной плоскости. Уровни состояний « $2S$ » и « $2P_{xy}$ » разрешаются только при полях свыше  $\sim 800$  в/см.

ний  $2px$  и  $2py$  имеет место лишь небольшой квадратичный эффект Штарка.

Подобное наблюдается и в CdS (фиг. 18, б). При малых полях для невырожденных состояний  $2s$  и  $2pz$  наблюдается квадратичный эффект Штарка. Но когда возмущение, вносимое электрическим полем, по порядку величины становится сравнимым с расщеплением для этих состояний в отсутствие электрического поля, наблюдается квазилинейный эффект Штарка. Заметим, что масштаб на фиг. 18, а и б неодинаков. Так как эффективный борковский радиус экситона в CdS в 29 раз больше борковского радиуса атома водорода, то при полях напряженностью  $1000$  в/см величина  $6eEa_0$  равна  $10^{-3}$  эв. Такое расщепление легко можно было наблюдать в условиях эксперимента Томаса и Хопфилда. Следует подчеркнуть, что эффект Штарка можно изучать не на всяких кристаллах. В случае CdS условия очень благоприятны, поскольку при направлении электрического поля вдоль оси  $c$  из-за свойств симметрии состояний с  $n=2$  в кристалле соответствующие им слабые, резкие линии лежат в сравнительно мало заселенной части спектра поглощения. Рассмотренные выше состояния  $2S$  и  $2P_z$  в CdS являются фактически состояниями продольных экситонов. В экситонном состоянии  $1S$  эффект Штарка слишком мал, чтобы его можно было наблюдать. Что же касается более высоких состояний этих серий, то там эффект Штарка не наблюдается из-за ионизации экситона электрическим полем. Из атомной физики хорошо известно, что эффект ионизации электрическим полем наблюдается лишь при таких полях, когда  $eEd$ , изменение потенциала на расстоянии, равном диаметру орбиты  $d$ , по порядку величины сравнимо с энергией связи частицы на этой орбите. Если это условие выполняется, время жизни состояния по отношению к диссоциации становится очень малым и соответствующая линия поглощения сильно уширяется. Томас и Хопфилд нашли, что в CdS уже при сравнительно слабых полях ( $\sim 500$  в/см) линии поглощения, соответствующие экситонам большого радиуса ( $n \geq 3$ ), уширяются и сливаются друг с другом. Гросс и Захарченя [147] обнаружили, что этот эффект имеет место для желтой серии  $Cu_2O$ , но при более сильных полях ( $\sim 9000$  в/см). Борковский радиус экситона желтой серии в  $Cu_2O$  равен  $\sim 17a_0$ , т. е. вдвое меньше, чем для аналогичного экситона в CdS, а его энергия связи примерно в 4 раза больше, чем у экситона в CdS. Следовательно, для ионизации экситона  $n=3$  необходимо поле, примерно в 8 раз более сильное, чем в CdS. Экспериментальные данные качественно согласуются с этой грубой оценкой. Аллен [148] рассмотрел эффект ионизации электрическим полем, связанным с границами зерен (см. § 12).

### В. Магнитные поля [56, 97, 149—151]

Оператор возмущения, действующий на кристалл в магнитном поле, представляет собой сумму одноэлектронных операторов. Следовательно, с формальной стороны теория возмущений в этом случае полностью аналогична изложенной в § 6, А. Поэтому мы сразу рассмотрим двухчастичную модель экситона Ванье, которой вполне достаточно для объяснения всех обнаруженных до сих пор магнитных эффектов. При наличии магнитного поля с векторным потенциалом  $\mathbf{A}$  уравнение Шредингера для дырки и электрона имеет следующий вид<sup>1)</sup>:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e^*} - \frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_h^*} - \frac{e^2}{\epsilon r_{eh}} + \frac{i\epsilon\hbar}{m_e^* c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_e) \cdot \nabla_e - \frac{i\epsilon\hbar}{m_h^* c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_h) \cdot \nabla_h + \right. \\ \left. + \frac{e^2}{2m_e^{*2} c^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_e) + \frac{e^2}{2m_h^{*2} c^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_h) \right] \Psi = E\Psi. \quad (6.13)$$

Ниже мы будем рассматривать лишь однородное магнитное поле. В этом случае векторный потенциал может быть выбран в виде

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [\mathbf{H}\mathbf{r}]. \quad (6.14)$$

Если теперь перейти к системе центра масс экситона и ввести относительные координаты

$$\boldsymbol{\rho} = \frac{m_e^* \mathbf{r}_e + m_h^* \mathbf{r}_h}{m_e^* + m_h^*}, \quad (6.15)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h, \quad (6.16)$$

а затем совершить каноническое преобразование [152], т. е. представить волновую функцию  $\Psi$  в виде

$$\Psi(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{r}) = \exp\left\{i\left[\mathbf{K} - \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}(\mathbf{r})\right] \cdot \boldsymbol{\rho}\right\} F(\mathbf{r}), \quad (6.17)$$

то мы получим следующее эффективное уравнение Шредингера для функции  $F$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} + \frac{i\epsilon\hbar}{c} \left( \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right) \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \nabla + \right. \\ \left. + \frac{e^2}{2\mu c^2} \mathbf{A}^2(\mathbf{r}) - \frac{2e\hbar}{(m_e^* + m_h^*)c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{K} \right] F = \left[ E - \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)} \right] F. \quad (6.18)$$

<sup>1)</sup> В этом параграфе  $e$  — алгебраическое число, т. е. заряд электрона равный  $-4,8 \cdot 10^{-10}$  ГЭС.

Как и в § 4,  $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ . Кроме невозмущенного гамильтониана, фигурирующего в (4.10), в уравнении (6.18) стоят три дополнительных члена, зависящие от магнитного поля. Первый из них хорошо известен в теории эффекта Зеемана:

$$\frac{ie\hbar}{c} \left( \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right) \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \nabla = -\frac{e}{2c} \left( \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right) \mathbf{H} \cdot \mathbf{L}, \quad (6.19)$$

где  $\mathbf{L} = [\mathbf{r}, -i\hbar\nabla]$  — оператор орбитального момента. Второй член — диамагнитный:

$$\frac{e^2\mathbf{H}^2(x^2 + y^2)}{8\mu c^2}. \quad (6.20)$$

Он записан для того случая, когда поле  $\mathbf{H}$  направлено вдоль оси  $z$ . Третий член возникает из-за квазиэлектрического поля, действующего в системе центра масс экситона, если в лабораторной системе координат приложено магнитное поле  $\mathbf{H}^1$ :

$$-\frac{2e\hbar}{(m_e^* + m_h^*)c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{K} = -\frac{1}{c} \left[ \frac{\hbar\mathbf{K}}{(m_e^* + m_h^*)} \mathbf{H} \right] \cdot \mathbf{r} = -\frac{1}{c} (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) \cdot \mathbf{r}. \quad (6.21)$$

Здесь  $\mathbf{v} \equiv \hbar\mathbf{K}/(m_e^* + m_h^*)$  — скорость экситона. Хотя все вышеприведенные уравнения найдены в предположении о параболической зависимости энергии экситона от  $\mathbf{K}$ , они, по-видимому, справедливы и в более общем случае, но только при этом  $\mathbf{v} = \hbar^{-1}\nabla_{\mathbf{K}}E(\mathbf{K})$ .

Как хорошо известно из атомной спектроскопии, три дополнительных члена можно рассматривать по теории возмущений лишь тогда, когда они малы по сравнению с кулоновским потенциалом  $-e^2/\epsilon r_{eh}^2$ . В противном случае данный вариант теории возмущений неприменим и лучше рассматривать в качестве возмущения потенциал  $-e^2/\epsilon r_{eh}$ . Решением задачи в отсутствие возмущения будет, очевидно, волновая функция, равная произведению волновых функций состояний Ландау для дырки и электрона. Эллиотт и Лудон [150, 151] нашли собственные функции и соответствующие им значения энергии в случае сильного магнитного поля. Результаты их работы представляют значительный интерес с точки зрения теории межзонного магнитного поглощения (магнетоабсорбции) и будут рассмотрены в § 9.

<sup>1)</sup> То, что для экситонов этот член должен существовать, впервые, по-видимому, было отмечено Коренблитом [149], занизившим, однако, при оценке его величину на несколько порядков.

<sup>2)</sup> Это условие получено для примесных состояний в полупроводниках (см. [149]).

Уровни энергии экситонов в магнитном поле изучались в  $\text{Cu}_2\text{O}$  [154—157],  $\text{Ge}$  [158—162],  $\text{CdS}$  [56, 97, 163—165] и  $\text{CdSe}$  [104, 166, 167]. Общий вывод таков, что модель Ванье хорошо описывает экситоны в этих кристаллах. Но на некоторых моментах в интерпретации экспериментальных данных следует, пожалуй, остановиться. Гросс с сотрудниками нашел, что диамагнитный член (6.20) приводит к заметному сдвигу уровня  $n=3$  экситона при полях около 30 кэс. Порядок величины сдвига уровня  $n=5$  согласуется с предсказанным на основании известного из оптических спектров радиуса экситона. В случае атома водорода этот эффект из-за значительно меньшего радиуса орбиты электрона наблюдается лишь для высоких членов серий ( $n \geq 30$ ). Обнаружив существование диамагнитного эффекта, Гросс заметил также, что линейный эффект Зеемана отсутствует, хотя он, казалось бы, должен был наблюдаться благодаря наличию члена с  $\mathbf{H} \cdot \mathbf{L}$  (6.19). Гросс рассматривает это как указание на то, что массы  $m_e^*$  и  $m_h^*$  приблизительно равны. Действительно, в этом случае выражение (6.19) мало. Хопфилд и Томас [52] обратили внимание на то, что в случае магнитного поля, перпендикулярного к волновому вектору экситона, линейный эффект Зеемана для экситонов в  $P$ -состоянии будет подавлен из-за большого расщепления их уровней на уровни продольных и поперечных экситонов. Но их численные оценки не согласуются с наблюдениями Гросса в  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Следует заметить, что выражение (6.19) вносит вклад в зеемановское расщепление только за счет орбитального движения. Для всех состояний, отличных от чисто синглетных, следует учитывать также взаимодействие спинов дырки и электрона с магнитным полем. При этом в гамильтониане (6.13) появляется еще одно дополнительное слагаемое

$$g_e \mu_B \cdot S_e + g_h \mu_B \cdot S_h, \quad (6.22)$$

где  $\mu_B = e\hbar/mc$ , а спины и  $g$ -факторы электрона и дырки обозначены  $S_e$ ,  $S_h$ ,  $g_e$  и  $g_h$ . Для любого данного экситонного состояния эффективная величина  $g$  будет иметь вид

$$g_{\text{эфф}} = a_\mu g_\mu + a_e g_e + a_h g_h, \quad (6.23)$$

где  $a$  — численные коэффициенты, зависящие от симметрии волновых функций дырки, электрона и их относительного движения, а

$$g_\mu \equiv m \left( \frac{1}{m_h^*} - \frac{1}{m_e^*} \right). \quad (6.24)$$

При наличии заметной спин-орбитальной связи может оказаться, что величина  $g_\mu$  не полностью определяется эффектив-

ными массами электрона и дырки, а ее скорее следует рассматривать как подгоночный параметр. Для CdS Хопфилд и Томас составили таблицу эффективных величин  $g$  [56]. Если предположить, что желтая серия в  $\text{Cu}_2\text{O}$  происходит от валентной зоны  $\Gamma_7^+$  и зоны проводимости  $\Gamma_6^+$ , для экситона  $2P(\Gamma_{15}^-)$  мы получим

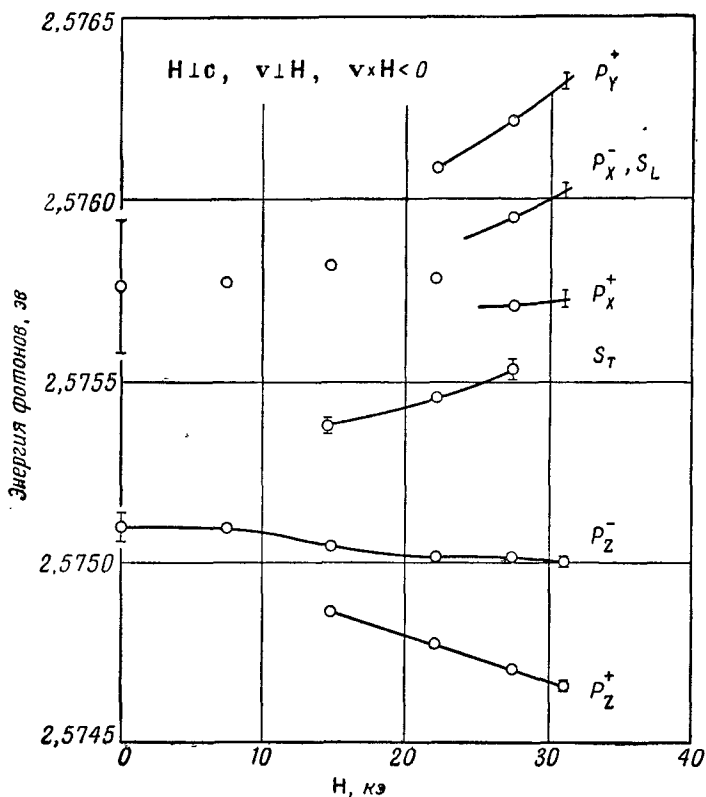
$$g_{\text{эфф}} = \frac{1}{4} \left| 2g_{\mu} - 2g_{\epsilon} + \frac{2}{3} g_h \right|. \quad (6.25)$$

Весьма вероятно, что именно эффективная величина  $g$  обращается в нуль в  $\text{Cu}_2\text{O}$ , так что  $m_e^*$  и  $m_h^*$  не обязательно должны быть одинаковыми. На фиг. 19 показан типичный пример эффекта Зеемана в CdS.

Как уже упоминалось в § 4, В, в германии известны два типа экситонов. Эксперименты с сильными магнитными полями (порядка 40 кГс), выполненные в лаборатории Линкольна, показали, что сдвиг экситонного уровня с  $\mathbf{K}=0$  (в отсутствие поля расположенного при 0,882 эв) зависит от напряженности магнитного поля квадратично, что говорит о диамагнитной природе этого экситонного состояния. Эта работа подтвердила также правильность интерпретации данных относительно края полос поглощения с точки зрения экситона с  $\mathbf{K}=(111)$ , данной Макфарлейном с сотрудниками [106]. Так как энергия связи экситона с  $\mathbf{K}=0$  очень мала, линии водородоподобной серии не разрешаются и положение края запрещенной зоны следует определять иными способами. Группа сотрудников лаборатории Линкольна, используя экстраполированные данные по уровням Ландау, определила, что при низких температурах  $E_G(\mathbf{k}=0) = 0,898$  эв, а при 77° К  $E_G(\mathbf{k}=0) = 0,889$  эв. С другой стороны, Макфарлейн с сотрудниками [106], а также Эдвардс и Лазазера [162] с помощью разработанной Эллиоттом (см. § 9) теории проанализировали кривые поглощения в отсутствие поля и нашли, что  $E_G(\mathbf{k}=0) = 0,883$  эв при 77° К. Эдвардс и Лазазера в ненапряженных образцах обнаружили пики поглощения, которые они попытались связать с переходами между уровнями Ландау. Однако оказалось, что энергии этих пиков при экстраполяции к нулевому полю линейно стремятся к точке, лежащей ниже энергии экситона при  $\mathbf{H}=0$ . Поэтому они рассматривают результаты своей работы, как подтверждение теории Эллиотта и Лудона, в соответствии с которой обычно наблюдаемые в полупроводниках в спектрах поглощения «уровни Ландау» являются уровнями экситонов, каждый из которых отщепляется от соответствующего уровня Ландау в зоне проводимости. Истинное же состояние Ландау должно приводить лишь к слабому поглощению на высокочастотном крае экситонного пика.

Подобные рассуждения применимы и к непрямым экситонам, но экстраполяция уровней Ландау в этом случае является единственным независимым способом определения соответствующей ширины запрещенной зоны. В частности, для косоугольного перехода в Ge в лаборатории Линкольна найдено, что при низких температурах  $E_G = 0,744$  эв.

Возможность наблюдения в Ge экситонов третьего типа была исследована Лэксом [168]. Такой экситон в соответствии

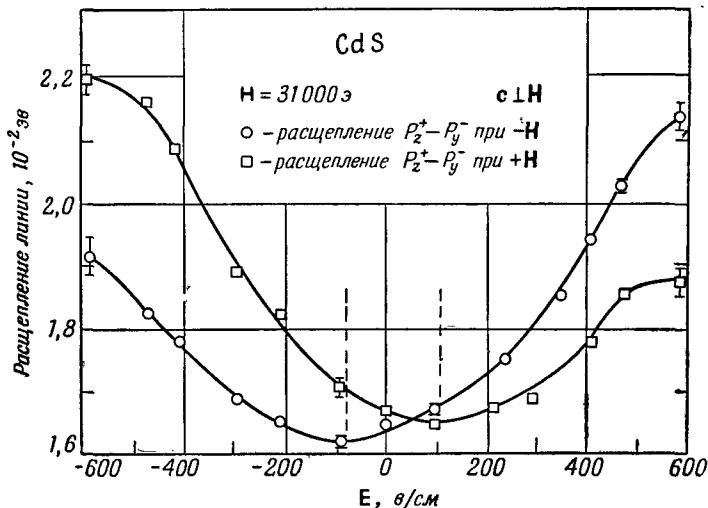


Фиг. 19. Эффект Зеемана для экситонов с  $n=2$  серии «А» в тонком кристалле CdS [97].

Символы  $S$  и  $P$ , как и на фиг. 18, б, относятся к водородоподобной волновой функции экситона,  $L$  и  $T$  соответствуют «продольным» и «поперечным» состояниям, о которых идет речь в тексте. Верхние индексы отвечают расщеплению спиновых состояний в магнитном поле. Расщепление уровней состояний  $P_z^+$  и  $P_u^+$  при  $H=31$  кэ в зависимости от приложенного электрического поля указано на фиг. 20.

с Лэксом имел бы  $K=0$  и был бы образован электроном и дыркой с  $k=(111)$ , т. е. соответствовал бы «прямому (111)-переходу». Лэкс вычислил энергию связи такого экситона, которая оказалась равной 0,005 эв, и высказал предположение, что он будет проявляться в спектре отражения вблизи 2 эв. Экситоны, связанные с «прямым (111)-переходом», упоминались в связи с данными относительно края полос поглощения в других полупроводниках [169].

Исчерпывающий анализ CdS, проделанный Хопфилдом и Томасом, замечателен в следующем отношении. CdS является анизотропным кристаллом, в котором тензор эффективной массы и тензор  $g$  имеют более чем одну компоненту. Этим авторам удалось разумно определить все компоненты этих тензоров и объяснить целый ряд точных экспериментов. Кроме того, они обнаружили некоторые интересные эффекты в магнитном поле, например подавление эффекта Зеемана благодаря расщеплению термов продольных и поперечных экситонов и перераспределение интенсивностей линий поглощения при изменении направления магнитного поля. Последний эффект будет рассмотрен в § 9. Наконец, им удалось заметить влияние лоренцовского



Фиг. 20. Эффект Штарка в магнитном поле в кристалле CdS. (По данным работы Томаса и Хопфида [97].)

Кривая, помеченная квадратиками, дает указанное на фиг. 19 расщепление  $P_z^+ - P_y^+$  как функцию  $E$  при  $H=31 \text{ кэ}$ . При  $E \approx 100 \text{ в/см}$  это расщепление совпадает по величине с тем, которое должно было бы наблюдаться в случае покоящегося экситона в отсутствие электрического поля. Кривая, помеченная кружочками, получена при  $[vH] > 0$ , когда в спектре поглощения наблюдается другая пара магнитных уровней, почти эквивалентная первой.



слагаемого (6.21) на спектр CdS. В постоянном электрическом поле к двухчастичному гамильтониану (6.13) добавляется дополнительное слагаемое (6.12), которое в комбинации с (6.21) определяет оператор полного возмущения

$$-\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}\right) \cdot \mathbf{r}. \quad (6.26)$$

Рассматривая разность энергий состояний  $2P_z - 2P_y$  (фиг. 18, Б) как меру эффективного поля Штарка, Томас и Хопфилд включили магнитное поле напряженностью  $31 \text{ кэс}$ , а затем, меняя  $\mathbf{E}$ , почти скомпенсировали член  $(\mathbf{v}/c) \times \mathbf{H}$ . Как видно из фиг. 20, для такой компенсации требуется поле напряженностью около  $100 \text{ в/см}$ , что соответствует  $v/c \approx 10^{-5}$ . Вычисленная по этому значению скорости эффективная масса равна 1,1 массы электрона, что очень хорошо согласуется с суммой эффективных масс электрона и дырки этого экситона (0, 20 и 0,7 электронных масс). Таким образом, Томас и Хопфилд использовали магнитное поле для изучения не только внутренней структуры экситона, но и его свойств трансляционной симметрии<sup>1)</sup>.

### В. Поля напряжений

С точки зрения изучения свойств экситонов поля напряжений представляют, как правило, меньший интерес, поскольку в основном они оказывают воздействие на одноэлектронные зоны: эффективные массы и степень вырождения этих зон меняются под влиянием давления или при сдвиге. В структуре экситонных спектров напряженных кристаллов эти эффекты приводят к появлению дополнительных особенностей, позволяющих определить симметрию состояний в электронных зонах и найти их эффективные массы. Исключением из этого правила здесь является лишь ряд работ Гросса с сотрудниками [89, 170—173], в которых изучались уровни  $n=1$  и  $n=2$  желтой серии в  $\text{Cu}_2\text{O}$  [75]. Путем деформирования кристалла вдоль некоторых кристаллографических осей авторам этих работ удалось установить симметрию экситона  $1S$  (квадрупольного экситона), что в свою очередь позволило сделать важные выводы относительно зонной структуры  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Из данных по сдвигу уровней прямых экситонов в напряженных образцах Клейнер и Роз [174] нашли деформационный потенциал в Ge, предполагая, что добавки к двухчастичному гамильтониану Ванье, возникающие в поле напряжений, можно рассматривать как

<sup>1)</sup> Феноменологическое рассмотрение этого вопроса проводится в книге В. М. Аграновича и В. Л. Гинзбурга «Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситона», М., 1965. — *Прим. ред.*

возмущение. Томас [175] на основании данных по экситонным уровням в напряженном кристалле CdTe определил симметрию валентной зоны этого кристалла. Подобным же образом изучалось влияние напряжений в кристалле CdSe [176].

### § 7. Специальные вопросы

Хотя в современной теории многих тел экситон оказывается одним из ее частных результатов, развитие теории экситонов происходило независимо от названной теории, примерно так, как это изложено в § 3—5. Цель настоящего параграфа — указать на связь, которая существует между традиционной теорией экситонов и современной теорией многих тел, не вдаваясь в подробности математического аппарата последней<sup>1)</sup>. Нас здесь главным образом будет интересовать оператор электронно-дырочного взаимодействия.

#### А. Вторичное квантование и статистика экситонов

По ряду соображений математический аппарат, в котором используются детерминантные волновые функции, удобнее формализовать в соответствии с методами теории квантованных полей<sup>2)</sup>. Определим вакуумную функцию  $\Phi_0$  как волновую функцию идеального неметалла, валентная зона которого полностью заполнена, и введем оператор уничтожения электрона  $c_{nk}$  (рождения дырки) в зоне  $n$  с волновым вектором  $k$ . Введем также  $c_{nk}^+$  — оператор рождения электрона (уничтожения дырки) в этом состоянии. Тогда, например, волновую функцию  $\Psi_{mn}(k_e, k_h)$  [см. формулу (2.17)] можно представить в виде

$$c_{nk_e}^+ c_{mk_h} \Phi_0. \quad (7.1)$$

Рассматривая электроны в кристалле как «поле частиц», основное состояние которого описывается волновой функцией нулевого приближения  $\Phi_0$ , вычислим энергию этого поля как среднее значение оператора

$$H = \int d\mathbf{r} \Psi^\dagger(\mathbf{r}) H_1(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \Psi^\dagger(\mathbf{r}) \Psi^\dagger(\mathbf{r}') \times \\ \times \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}), \quad (7.2)$$

в котором оператор

$$H_1(\mathbf{r}) = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (7.3)$$

<sup>1)</sup> Из последних обзоров методов теории многих тел см., например, [33].

<sup>2)</sup> Этот параграф по необходимости сокращен. См. [146].

представляет собой эффективный гамильтониан, собственными функциями которого являются блоховские функции. В выражении (7.2)  $\Psi$  — операторы поля, разложенные в ряд по любой полной системе функций. В качестве последней удобно выбрать систему собственных функций одночастичного оператора  $H_1$ :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{nk} \psi_{nk}(\mathbf{r}) c_{nk}, \quad (7.4)$$

$$\Psi^\dagger(\mathbf{r}) = \sum_{nk} \psi_{nk}^*(\mathbf{r}) c_{nk}^\dagger. \quad (7.5)$$

Вычисление среднего значения  $(\Phi_0, H\Phi_0)$  с учетом коммутационных соотношений

$$\begin{aligned} c_{nk} c_{n'k'}^\dagger + c_{n'k'}^\dagger c_{nk} &= \delta_{nn'} \delta_{kk'}, \\ c_{nk} c_{n'k'} + c_{n'k'} c_{nk} &= 0, \\ c_{nk}^\dagger c_{n'k'}^\dagger + c_{n'k'}^\dagger c_{nk}^\dagger &= 0 \end{aligned} \quad (7.6)$$

приводит, если положить  $U=V$ , к выражению (2.8) для энергии  $E_0^{(1)}$ .

Подобным же образом можно определить операторы рождения  $c_{n\mathbf{R}}^\dagger$  и уничтожения  $c_{n\mathbf{R}}$  локализованных одноэлектронных состояний. С помощью этих операторов волновая функция  $\Psi_{mn}(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$  [формула (2.22)] представляется в виде

$$c_{n\mathbf{R}_j}^\dagger c_{m\mathbf{R}_i} \Phi_0. \quad (7.7)$$

Операторы  $c_{n\mathbf{R}}^\dagger$  и  $c_{n\mathbf{R}}$  подчиняются тем же коммутационным соотношениям, что и операторы  $c_{nk}^\dagger$  и  $c_{nk}$ . В этом легко убедиться непосредственно, воспользовавшись соотношением, связывающим системы блоховских и локализованных функций [см. (2.14)]:

$$c_{n\mathbf{R}}^\dagger = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} c_{nk}^\dagger. \quad (7.8)$$

Вычисления, изложенные в § 2, сводились к отысканию таких линейных комбинаций волновых функций (7.1) или (7.7) для двух разных зон, в представлении которых гамильтониан  $H$  был бы диагональным. Результирующее состояние, как было показано, является суперпозицией состояний с одним и тем же полным волновым вектором  $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h$ . Для него было удобно ввести экситонное представление [выражения (2.27) и (2.28)].

Аналогичным образом, в представлении вторичного квантования можно определить оператор рождения экситона

$$b_{\beta\mathbf{K}}^{\dagger} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\beta \cdot \mathbf{k}} c_{n\mathbf{k}}^{\dagger} c_{m, \mathbf{k}-\mathbf{K}}, \quad (7.9)$$

$$b_{\beta\mathbf{K}}^{\dagger} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} c_{n, \mathbf{R}+\beta}^{\dagger} c_{m\mathbf{R}} \quad (7.10)$$

и ему эрмитовосопряженный оператор уничтожения экситона

$$b_{\beta\mathbf{K}} = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} c_{m\mathbf{R}}^{\dagger} c_{n\mathbf{R}+\beta}. \quad (7.11)$$

Оператор (7.9) или (7.10) рождает электрон и дырку с полным волновым вектором  $\mathbf{K}$ , находящиеся на относительном расстоянии  $\beta$  друг от друга. Для простоты записи мы опустили индексы ( $mn$ ) у операторов  $b^{\dagger}$  и  $b$ . Следовательно, оператор рождения экситона общего типа (2.31) имеет вид

$$b_{\nu\mathbf{K}}^{\dagger} = \sum_{\beta} U_{\nu\mathbf{K}}(\beta) b_{\beta\mathbf{K}}^{\dagger}. \quad (7.12)$$

Легко показать, что экситоны являются *почти* бозонами. Если из операторов  $b_{\nu\mathbf{K}}^{\dagger}$  и  $b_{\nu'\mathbf{K}'}$  составить коммутатор, то в результате получится

$$[b_{\nu\mathbf{K}}, b_{\nu'\mathbf{K}'}^{\dagger}] = \delta_{\nu\nu'} \delta_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} + O\left(\frac{\text{Число электронно-дырочных пар}}{N}\right). \quad (7.13)$$

Второй член в правой части соотношения (7.13) возникает из-за интерференции между экситонами и отсутствовал бы, если бы было можно «двукратно возбуждать» узел решетки. Чтобы учесть эту интерференцию, детерминантная волновая функция кристалла с двумя или большим числом экситонов Френкеля должна быть аккуратно нормирована [42, 177]<sup>1)</sup>.

Если число экситонов в кристалле мало по сравнению с  $N$ , оператор числа экситонов ( $\nu\mathbf{K}$ )

$$N_{\nu\mathbf{K}} = b_{\nu\mathbf{K}}^{\dagger} b_{\nu\mathbf{K}} \quad (7.14)$$

имеет собственные значения 0, 1, 2, ... Следовательно, полная энергия кристалла, отсчитанная от основного уровня (вакуум), равна

$$\sum_{\nu\mathbf{K}} b_{\nu\mathbf{K}}^{\dagger} b_{\nu\mathbf{K}} E_{\nu\mathbf{K}}, \quad (7.15)$$

где  $E_{\nu\mathbf{K}}$  — энергия экситона ( $\nu\mathbf{K}$ ).

<sup>1)</sup> Случай, когда уровни энергии атомов кристалла столь сильно разделены, что два возбуждения могут «сосуществовать», был рассмотрен Меррифилдом [178].

Представление вторичного квантования наиболее удобно для исследования взаимодействия экситонов с другими частицами и полями, и мы в последующих параграфах будем им пользоваться. Хотя в этом представлении можно было бы попытаться получить заново результаты § 2, ясно, что каких-либо принципиально новых результатов при этом ожидать нечего, поскольку и здесь основной (и в данное время практически наиболее важной) проблемой остается отыскание хорошей системы одноэлектронных функций, будь то локализованные функции в теории сильной связи или блоховские функции в случае экситона Ванье. Наиболее важные для традиционной теории экситонов диаграммы были подробно рассмотрены Ицуямой [179], Нозирефом и Балканским [180]. Гурмен и Оуэн [32] предложили метод, позволяющий строить формализм вторичного квантования для экситонов с помощью системы неортогональных функций.

То обстоятельство, что экситоны являются почти бозонами, заставляет задуматься о том, каким образом статистика экситонов может проявляться при низкотемпературных фазовых переходах. Если бы экситоны были точно бозонами, то при температуре ниже критической температуры [181]  $T_0 = (1,8 \hbar^2 / M^* k) n^{2/3}$ , где  $M^* = m_e^* + m_h^*$ ,  $k$  — постоянная Больцмана, а  $n$  — плотность экситонов, должна была бы происходить их бозе-эйнштейновская конденсация. Чтобы для экситонов с  $M^* = 2m$  критическая температура равнялась  $4,2^\circ \text{K}$ , плотность экситонов должна быть равна  $n = 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Но при таких плотностях экситоны не обязательно должны вести себя как бозоны [см. коммутационное соотношение (7.13)]. Чтобы убедиться в том, что такие плотности экситонов достижимы, необходимо знать время их жизни. Последнее сильно зависит от их энергии и волнового вектора (§ 10 и 12). В некоторых случаях оно может быть достаточно большим ( $\sim 10^{-6} \text{ сек}$ ). Первыми, по-видимому, исследовали возможность конденсации экситонов Москаленко и другие советские исследователи [182, 183]. Они разработали теорию, аналогичную теории сверхтекучести жидкого гелия, и предложили наблюдать конденсацию экситонов в некоторых «оптико-гидродинамических» явлениях, например в явлении «тепловой сверхпроводимости». Ряд авторов [184] считает, что в мощных потоках фотонов, получаемых в настоящее время с помощью лазеров, такие высокие плотности экситонов вполне достижимы. Исходя из предположения, что состояние, в которое конденсируются экситоны, слабо взаимодействует с решеткой, они указали целый ряд явлений, в которых можно было бы наблюдать конденсацию. В § 9 мы отметим изменения, которые может внести в представление о бозе-эйнштейновской конденсации экситонов сильная экситон-фотонная связь.

### Б. Эффективное электронно-дырочное взаимодействие

Как уже отмечалось в § 4, в твердом теле эффективный потенциал кулоновского взаимодействия избыточного электрона со свободной дыркой на больших расстояниях вероятнее всего ведет себя как  $-e^2/\epsilon r$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная при низких частотах. Хотя строго это предположение обосновано не было, его справедливость следует из трех независимых теоретических соображений. Одно из них наиболее родственно традиционной теории экситонов, и его можно изложить в рамках двузонной модели, непосредственно обобщая затем полученные результаты. Как мы уже заметили в § 2 и 4, для учета поляризации среды электроном и дыркой необходимо принять во внимание более высокие возбужденные состояния кристалла. Такие состояния существуют даже в двузонной модели, когда в кристалле имеются две или более электронно-дырочные пары. Поэтому рассмотрим вслед за Тоядзавой [177] «электронный полярон», возникающий при взаимодействии электрона с электронно-поляризуемой решеткой. Гамильтониан кристалла с одним избыточным зарядом  $q$  в канонических переменных  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{x}$  имеет вид

$$\mathcal{H}_0 + \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{x}), \quad (7.16)$$

где

$$U(\mathbf{x}) = - \sum_l \frac{q|e|}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}_l|} + \sum_l \frac{z_l q|e|}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}_l|} \quad (7.17)$$

— потенциал кулоновского взаимодействия лишнего электрона с остальными частицами кристалла. Наиболее важное свойство оператора  $U(\mathbf{x})$  состоит в том, что он смешивает лишь те состояния кристалла, которые по числу экситонов отличаются на единицу. В частности, матричный элемент между основным состоянием и состоянием с одним экситоном Френкеля равен

$$\int \Phi_0^* U(\mathbf{x}) \Psi_{l\mathbf{k}} d\tau_1 \dots d\tau_N = q \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left[ \frac{\mu_l(\mathbf{x} - \mathbf{R})}{|\mathbf{x} - \mathbf{R}|^3} \right] \equiv e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \Gamma_{l\mathbf{k}}, \quad (7.18)$$

где  $\mu_l$  — матричный элемент (по предположению, отличный от нуля) дипольного момента перехода между основным состоянием и  $l$ -м возбужденным состоянием атома. В случае когда на атом приходится один валентный электрон,

$$\mu_l = \int \varphi_l^*(\mathbf{r}) e \mathbf{r} \varphi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (7.19)$$

Считая экситоны Френкеля бозе-частицами, полный гамильтониан системы (лишний заряд плюс экситоны) можно представить в виде

$$\frac{p^2}{2m} + U_0(\mathbf{x}) + \sum_{\mathbf{IK}} b_{\mathbf{IK}}^\dagger b_{\mathbf{IK}} E_{\mathbf{IK}} + \sum_{\mathbf{IK}} (\Gamma_{\mathbf{IK}} b_{\mathbf{IK}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}} + \Gamma_{\mathbf{IK}}^* b_{\mathbf{IK}}^\dagger e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}}), \quad (7.20)$$

где  $U_0(\mathbf{x})$  — потенциал кулоновского взаимодействия заряда  $q$  со всеми зарядами кристалла, находящегося в основном состоянии, а третий член — гамильтониан кристалла в отсутствие заряда  $q$  [см. выражение (7.15)].

При малых  $K$  величины  $\Gamma_{\mathbf{IK}}$  можно вычислить в континуальном приближении (§ 3, [41]). При этом получается, что с зарядом  $q$  взаимодействуют лишь продольные экситоны, и, следовательно, вторая сумма в выражении (7.20) упрощается. Это упрощение является следствием того факта, что кулоновское взаимодействие по своей природе является продольным и имеет аналог в теории поляронов, где с избыточным электроном взаимодействуют только продольные оптические фононы. Величина  $\Gamma_{\mathbf{IK}}$  в этом случае равна

$$\Gamma_{\mathbf{IK}} = -\frac{4\pi q n_0 \mu_l}{\sqrt{N}} \frac{i}{K} = -q\gamma \frac{i}{K}, \quad (7.21)$$

где  $n_0$  — плотность узлов решетки,  $\gamma = 4\pi\mu_l\Omega_0^{-1/2}$ , а  $\Omega_0$  — объем элементарной ячейки. Тоядзава показал, что  $\gamma$  можно связать с диэлектрической постоянной  $\epsilon_\infty$ , если воспользоваться вариационным методом, примененным Фрелихом с сотрудниками [186] в задаче о поляроне. Он нашел, что

$$\gamma^2 = 2\pi E_{\mathbf{IK}} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right), \quad (7.22)$$

где  $E_{\mathbf{IK}}$  — энергия продольного экситона Френкеля. Используя метод Ли, Лоу и Пайнса [187], Тоядзава «одел» электрон в облако из экситонов. В основном его интересовало взаимодействие экситона Френкеля с примесным центром, и мы еще вернемся к его работе в § 12. Здесь мы рассмотрим результаты применения его метода Хакеном и Шоттки [80] к экситону Ванье. Названные авторы предположили, что внесенные в кристалл дополнительные электрон и дырка взаимодействуют друг с другом по закону  $-e^2/|\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h|$ , а с кристаллом — согласно

четвертому слагаемому в выражении (7.20). Так как  $\Gamma_{iK}$  (для дырки)  $= -\Gamma_{iK}$  (для электрона), полный гамильтониан равен

$$\frac{P_e^2}{2m} + \frac{P_h^2}{2m} + U_0(\mathbf{x}_e) + U_0(\mathbf{x}_h) - \frac{e^2}{|\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h|} + \sum_{iK} b_{iK}^\dagger b_{iK} E_{iK} + \\ + \sum_{iK} [\Gamma_{iK} b_{iK} (e^{iK \cdot \mathbf{x}_e} - e^{iK \cdot \mathbf{x}_h}) + \text{Эрмит. сопр.}]. \quad (7.23)$$

Если вспомнить, что учет потенциала  $U_0$  приводит к замене массы частицы  $m$  на эффективную массу, легко сообразить, что первые пять членов представляют собой гамильтониан экситона Ванье в двухчастичном приближении. Используя произведения волновых функций, найденных Ли, Лоу и Пайнсом, Хакен и Шоттки исключили операторы экситона Френкеля из шестого и седьмого членов выражения (7.23) и нашли дополнительный эффективный потенциал

$$\left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right) \frac{e^2}{|\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h|} \left[1 - \frac{1}{2} (e^{-\rho_e |\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h|} + e^{-\rho_h |\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h|})\right], \quad (7.24)$$

где  $\rho_i = (2m_i E_{iK} / \hbar^2)^{1/2}$ . Подробно с этими вычислениями можно познакомиться в работах Хакена, посвященных проблеме электрон-фононного взаимодействия [188].

На больших расстояниях между электроном и дыркой дополнительный потенциал (7.24) естественно приводит [см. (7.23)] к появлению в потенциале кулоновского взаимодействия константы  $\epsilon_\infty$ , тогда как на малых расстояниях дополнительный потенциал почти постоянен и равен

$$\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right) e^2 (\rho_e + \rho_h). \quad (7.25)$$

В последнем случае диэлектрическая постоянная снова исчезает из выражения для кулоновского потенциала. При расчете Хакен и Шоттки исходили из предположения, что импульсы «одетого» электрона и дырки (пары, образующей экситон) практически равны нулю. Это приближение должно нарушаться при  $|\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h| \leq \rho_i^{-1}$  [188], но при малых  $|\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h|$  оно, очевидно, не очень плохое, поскольку в этом случае константа (7.25) оказывается равной сумме энергий «одетого» электрона и дырки, взятой с обратным знаком. Следовательно, на малых расстояниях между электроном и дыркой вызванная ими поляризация взаимно компенсируется и собственная энергия системы, как и следовало бы ожидать, исключается. В соответствии с основной идеей работы Хакена и Шоттки учет поляризуемости решетки в эффективном взаимодействии может быть осуще-



ствлен аналогично тому, как это было сделано в работе [189]. Именно, для этого достаточно учесть взаимодействие электрона и дырки с бозонными полями различного типа. По предположению, бозоны, взаимодействие которых с электроном и дыркой описывается гамильтонианом, линейным относительно бозе-амплитуд [см. (7.23)], могут отвечать как локализованным состояниям, так и состояниям типа экситонов Ванье. Относительная роль тех или иных бозонных полей количественно определяется величиной констант связи, которые в данной простой модели выражаются через диэлектрическую постоянную. При таком подходе учет поляризуемости решетки осуществляется путем выбора в качестве затравочного кулоновского потенциала в (7.23) выражения  $-e^2/\epsilon_\infty |\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h|$ , а бозонами, с которыми взаимодействуют электрон и дырка, считаются не продольные экситоны, а продольные оптические фононы с частотами  $\omega_{LO}(\mathbf{K})$ . Теория в этом случае аналогична описанной выше, с той лишь разницей, что всюду необходимо произвести замену

$$E_{i\mathbf{K}} \rightarrow \hbar\omega_{LO}(\mathbf{K}),$$

$$\left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right) \rightarrow \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0}\right).$$

Поэтому, в частности, эффективный кулоновский потенциал принимает вид  $-e^2/\epsilon_0 |\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h|$ , когда  $|\mathbf{x}_e - \mathbf{x}_h|$  больше любой из  $\rho_i = \sqrt{2m_i\hbar\omega_{LO}/\hbar^2}$ . Попыток объединения этих двух подходов с целью получить единую картину поведения эффективного кулоновского потенциала, по-видимому, не предпринималось, и, вероятно, из-за того, что это мало дало бы чего-нибудь нового. Лучше всего основные результаты работы Хакена и сравнение их с результатами прежних теорий изложены в обзоре самого Хакена [30].

Другая теория, посвященная эффективной величине диэлектрической постоянной, была разработана Коном [189]<sup>1)</sup>. Кон показал, что два заряда, помещенных в кристалл, на больших расстояниях друг от друга взаимодействуют по закону  $q_1q_2e^2/\epsilon r_{12}$ , где  $\epsilon$  — низкочастотное значение диэлектрической постоянной. Его теория к экситонам непосредственно неприменима, так как он предполагал, что по крайней мере один из зарядов должен быть классическим точечным зарядом. При доказательстве Кон использовал теорию возмущений, взяв в качестве базисных функций блоховские функции [191, 192] и ограничившись в рядах теории возмущений лишь линейными членами по  $q_1$  и  $q_2$ .

<sup>1)</sup> Попытка применить соображения Кона к полярным кристаллам была сделана Неттелем [190].

Отброшенные им члены вносят вклад лишь в короткодействующую часть взаимодействия, но оценка величины радиуса, при которой они становятся существенными, в его работе приведена не была. Расчеты Кона применимы только к тем экситонам, дырка которых захвачена и, следовательно, в некотором смысле выделена среди других дырок, создаваемых при возбуждении системы. В идеальном кристалле это соответствует случаю, когда  $m_h^* \rightarrow \infty$ . Другой расчет, в котором использовался подобный метод, но недостаточно общий, чтобы его можно было применить к экситонам, был проделан Розом и Праттом [193].

Третий подход к проблеме отыскания эффективной диэлектрической постоянной был предложен Энглертом [81], рассмотревшим задачу о поведении малой квантовой системы в слабо диссипирующей среде. Он нашел эффективный гамильтониан для волновой функции экситона с нулевым волновым вектором, построенной из фракций (7.1) с  $\mathbf{k}_e = \mathbf{k}_h \equiv \mathbf{k}$ , используя блоховские функции для простых сферических зон. Его гамильтониан, действующий на волновые функции  $c_{\mathbf{nk}}^+ c_{m\mathbf{k}} \Phi_0$  с различными  $\mathbf{k}$ , имеет вид

$$H(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} - \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, 0)} e^{\mathbf{q} \cdot \nabla \mathbf{k}}. \quad (7.26)$$

Здесь  $V$  — объем системы,  $\sum_{\mathbf{q}}$  — сумма по всем волновым векторам, а  $\epsilon(\mathbf{q}, 0)$  — диэлектрическая проницаемость при нулевой частоте и нулевой температуре [194]

$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 - \sum_s \frac{4\pi e^2}{Vq^2} |\langle s | \rho_{\mathbf{q}} | 0 \rangle|^2 \times \\ \times \left( \frac{1}{E_{s0} + i\eta} + \frac{1}{E_{s0} - i\eta} \right), \end{aligned} \quad (7.27)$$

где  $\sum_s$  — сумма по всем истинным состояниям кристалла,  $\rho_{\mathbf{q}} = \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_j}$  — оператор плотности,  $E_{s0}$  — разность энергий состояния  $s$  и основного состояния, а  $\eta$  — положительная бесконечно малая величина, которую в окончательном результате следует устремить к нулю. Переходя в выражении (7.26) к экситонному представлению (7.9) при  $\mathbf{K} = 0$ , получаем, что эффективный гамильтониан имеет вид

$$- \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{p}}^2 - \sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, 0)} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}}. \quad (7.28)$$

Последнее выражение можно представить следующим образом:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\beta}^2 - \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, 0)} \left\{ \frac{e^2}{\beta} \right\}_{\mathbf{q}}, \quad (7.29)$$

где  $\{e^2/\beta\}_{\mathbf{q}}$  — фурье-компонента  $e^2/\beta$ . Если  $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$  — константа, выражение (7.29) представляет собой двухчастичный гамильтониан, фигурирующий в уравнениях (4.10) и (4.28). Согласно Энглерту, при больших  $\beta$  наибольший вклад в сумму по  $\mathbf{q}$  вносят малые  $\mathbf{q}$  [ср. с (7.25)], и потенциал взаимодействия имеет вид  $-e^2/\varepsilon(0, 0)\beta$ . При малых  $\beta$  все области  $\mathbf{q}$ -пространства вносят в эту сумму сравнимый вклад. Поскольку, однако, область больших  $\mathbf{q}$  имеет больший объем и в ней  $\varepsilon(\mathbf{q}) \approx 1$ , потенциал взаимодействия равен  $-e^2/\beta$ . Экситон Энглерта, его «малая квантовая система», выделен в кристалле в том смысле, что обменное взаимодействие экситона с кристаллом не учитывается, хотя частицы в обеих системах одинаковы (электроны).

Общей чертой изложенных здесь трех теоретических подходов является некоторая выделенность электрона и дырки среди остальных частиц поляризуемой ими системы. Эта выделенность связана не просто с тем, что не учитывается обменное взаимодействие электрона и дырки с кристаллом, а с искусственным построением волновых функций возбужденного кристалла. Желательно, чтобы экситон и его соответствующим образом модифицированный водородоподобный спектр возникали более естественно, как возбуждение и спектр всей системы многих тел.

В настоящее же время основное предположение Кона о перенормировке заряда остается, по-видимому, строго не проверенным. Оно состоит в том [186], что «любая пара введенных в кристалл зарядов, будь то электроны, дырки или такие частицы, как протоны и классические точечные заряды, на достаточно большом расстоянии друг от друга взаимодействует по закону Кулона, в котором, однако, каждый заряд заменен на эффективный

$$Q_{\text{эфф}} = \frac{Q}{\varepsilon^{1/2}},$$

где  $\varepsilon$  — статическая величина диэлектрической постоянной».

### В. Связь с коллективными возбуждениями

В нормальных металлах для возбуждения электронной подсистемы достаточно бесконечно малой энергии. Но в таких металлах существуют коллективные состояния, так называемые плазменные колебания (плазмоны) [195, 196], для возбуждения

которых необходима энергия порядка 10—20 эв. Эти состояния в твердых телах являются аналогом плазменных колебаний в газе свободных электронов. Частота их определяется соотношением  $\omega_P = (4\pi n e^2 / m)^{1/2}$ , которое мы запишем следующим образом:

$$1 = \frac{4\pi n e^2}{m} \frac{1}{\omega_P^2}. \quad (7.30)$$

Здесь  $n$  — пространственная плотность электронов. Уравнение (7.30) — это лишь частный случай общего дисперсионного уравнения для плазменных колебаний в металлах<sup>1)</sup>

$$1 = \frac{4\pi n e^2}{m} \sum_{n', k} \frac{f_{nn'}(k)}{\omega^2 - \omega_{nn'}^2(k)}, \quad (7.31)$$

где  $f_{nn'}(k)$  — сила осциллятора одноэлектронного перехода из занятого состояния  $\psi_{nk}$  в состояние  $\psi_{n'k}$ , расположенное на энергию  $\hbar\omega_{nn'}(k)$  выше состояния  $(nk)$ . Для свободных электронов не существует «более высоких энергетических зон». Поэтому сумму в правой части выражения (7.31) с помощью правила сумм можно привести к виду  $\omega^{-2} \sum_{n', k} f_{nn'}(k) = \omega^{-2}$ , так что уравнение (7.31) приобретает такой же вид, как и уравнение (7.30). Частота  $\omega$ , найденная из уравнения (7.31), представляет собой частоту плазменных колебаний в металле. Из-за большой величины энергии возбуждения заселенность уровней плазменных колебаний в равновесном состоянии ничтожно мала, и плазмоны можно экспериментально обнаружить лишь путем возбуждения быстрыми частицами, например по спектрам энергетических потерь. Тем не менее как виртуальные состояния, определяющие взаимодействие зарядов в металле (включая взаимодействие между самими электронами), они играют исключительно важную роль. Они приводят к экранировке кулоновского взаимодействия, чем собственно и объясняется применимость одноэлектронного приближения в металлах. В противном случае это приближение оказалось бы очень грубым из-за большого возмущения, вносимого дальнедействующим кулоновским взаимодействием.

Хотя в металле вполне можно представить себе обычный экситон (например, как дырку в одной из внутренних оболочек, связанную с одним из электронов проводимости), такие состояния были бы в высшей степени неустойчивыми [197, 198]: электроны проводимости быстро экранировали бы электронно-ды-

<sup>1)</sup> Обзор ранних работ по исследованию колебаний в плазме дается у Пайнса [195], а также в работе Рэймса [196].

рочное взаимодействие и приводили бы к быстрой диссоциации пар за времена порядка  $\omega_p^{-1}$ , т. е.  $\sim 10^{-16}$  сек. Следует, однако, отметить, что, как показал Фридель [199]<sup>1)</sup>, некоторые характерные черты спектров поглощения в металле сходны со спектрами поглощения изолированных атомов. Фридель утверждает, что полная экранировка (скажем, дырки в полосе типа *d* металла) может быть обусловлена одним электроном, волновая функция которого локализована вблизи возбужденного атома. Если бы такое состояние обладало достаточно большим временем жизни, его можно было бы рассматривать как экситон.

В изоляторах и полупроводниках также существуют плазмоны, которые соответствуют электронам заполненной валентной зоны. Частоту их можно грубо оценить по формуле [195, 196, 200]<sup>2)</sup>

$$\hbar\omega = \hbar\omega_p \left[ 1 + \left( \frac{E_G}{\hbar\omega_p} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (7.32)$$

где  $E_G$  — ширина запрещенной зоны, а  $\omega_p$  — плазменная частота, определяемая плотностью валентных электронов.

Тепловым электронам зоны проводимости также соответствуют свои плазмоны. Но их частота значительно меньше в силу малой плотности электронов проводимости. Для описания экситонов, которые, как мы знаем, могут существовать в этих телах, следует ввести возбуждения пар, не учитываемые в обычной теории плазмонов. При этом оказывается, что между двумя указанными типами возбуждений существует принципиальное различие. Ори [200], Гусева и Талуц [201], а позже Нозирес и Балканский [180] проанализировали этот вопрос. Мы здесь изложим лишь основные моменты работы Ори. Волновая функция возбужденного состояния кристалла им была представлена следующим образом:

$$\Psi_{\nu\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum'_{m, n} [u_{m\nu\mathbf{k}}(\mathbf{k}) c_{n\mathbf{k}}^{\dagger} c_{m, \mathbf{k}-\mathbf{k}} + v_{m\nu\mathbf{k}}(\mathbf{k}) c_{m\mathbf{k}}^{\dagger} c_{n\mathbf{k}-\mathbf{k}}] \Psi_0. \quad (7.33)$$

где  $u$  и  $v$  — константы связи, определяемые из общего решения задачи на собственные значения для всего кристалла, а  $\Psi_0$  — волновая функция основного состояния кристалла. Штрих над знаком суммы означает, что суммирование по  $m$  и  $n$  ограничено

<sup>1)</sup> Автор благодарен проф. Коррингу за то, что он обратил его внимание на работу Фриделя.

<sup>2)</sup> Эта формула справедлива лишь, если  $E_G \ll \hbar\omega_p$  и валентная зона и зона проводимости достаточно узкие. В общем случае энергии плазмонов представляют собой энергии возбуждений, определяемые как система решений дисперсионного уравнения. При  $E_G \approx \hbar\omega_p$  плазменные колебания смешиваются с обычными одноэлектронными возбуждениями.

лишь валентными зонами ( $m$ ) и зонами проводимости ( $n$ ). Первое слагаемое в сумме соответствует рождению пары, а второе — ее уничтожению. Путем ряда упрощений, подобных тем, которые были сделаны Такеути (см. § 5, А), Ори получил дисперсионное уравнение, определяющее энергии как экситонов, так и плазмонов. Первые, которым соответствуют  $v \ll u$ , представляют собой состояния, аналогичные состояниям с волновыми функциями  $b_{\nu\mathbf{k}}^{\dagger}\Phi_0$ . То, что это обычные экситоны, следует из того факта, что фурье-компонента, входящая в выражение (7.33), удовлетворяет уравнению типа уравнения Слэтера — Такеути (5.1), а соответствующие собственные значения лежат внутри запрещенной зоны.

Для решения плазмонного типа  $u \approx v$ , а волновая функция имеет характерный для плазмонов вид

$$\Psi_{\nu\mathbf{k}} \approx \sum_{\mathbf{k}} \sum_{m, n} [u_{m\nu\mathbf{k}}(\mathbf{k}) c_{n\mathbf{k}}^{\dagger} c_{m, \mathbf{k}-\mathbf{k}} + u_{m\nu\mathbf{k}}^*(\mathbf{k}) c_{m\mathbf{k}}^{\dagger} c_{n\mathbf{k}-\mathbf{k}}] \Psi_0. \quad (7.34)$$

Собственные значения энергии, соответствующие этим волновым функциям, находятся из дисперсионного уравнения. Состояния с волновыми функциями (7.34) являются плазмонами, поскольку они отвечают «стационарным волнам флуктуаций заряда» [198]. Ори попытался разграничить случаи, когда появляются либо оба типа решений, либо один из них. Но при этом ему пришлось сделать ряд грубых приближений, и без дальнейших уточняющих расчетов часть его результатов использовать нельзя.

В твердых телах с уменьшением ширины запрещенной зоны время жизни экситонов падает. Одновременно увеличивается поляризуемость и диэлектрическая постоянная  $\epsilon$ , следовательно, уменьшается постоянная Ридберга экситона. При этом сильно возрастает вероятность теплового заброса экситона в состояния непрерывного спектра. Ицуяма [179] на одномерной модели показал, что постоянная Ридберга экситона всегда меньше, чем ширина запрещенной зоны. Но чего следует ожидать в трехмерном случае, остается неясным, и вопрос требует дальнейшего исследования. В некоторых случаях выражение для поляризуемости может содержать соответствующие вертикальным переходам энергетические знаменатели, которые могут оказаться большими при наличии в то же время узкой «непрямой» запрещенной зоны. Если бы постоянная Ридберга экситона в этих условиях оказалась больше ширины запрещенной зоны, то при низких температурах мог бы происходить фазовый переход нового типа, в результате которого образовалось бы новое состояние с конечным числом реальных экситонов. Однако сильно зависящие от температуры плазмен-

ные эффекты препятствуют проявлению этого перехода. При малой ширине запрещенной зоны в кристалле будет много свободных электронов и дырок, что приведет к сильной экранировке электронно-дырочного взаимодействия.

Известно, что в сверхпроводниках [29]<sup>1)</sup> также существуют состояния, весьма напоминающие обычные экситоны. Они были подробно исследованы Бардином и Шриффером, но этот вопрос выходит далеко за рамки настоящего обзора. Квазичастицы Бардина — Купера — Шриффера [204, 205] связываются в пары, центр масс которых перемещается с полным волновым вектором  $K$ . Они также могут иметь как продольный (типа плазмонов), так и поперечный характер. Можно ожидать, что при определенных условиях такие связанные пары могут экспериментально проявляться как состояния, энергия которых лежит внутри энергетической щели.

### Г. Рентгеновские экситоны

При облучении кристалла рентгеновскими лучами могут проявляться возбужденные состояния с очень высокой энергией. Среди них — состояния, возникающие при связывании дырки глубокой валентной зоны с одним из электронов проводимости. Благодаря кулоновскому взаимодействию такие связанные состояния, несомненно, будут носить экситонный характер, и их необходимо принимать во внимание при анализе кривых поглощения и излучения в рамках зонной теории. Усложнения, которые вносит в рентгеновскую спектроскопию твердых тел учет этих экситонов, подробно рассмотрены в обзоре Парратта [206].

Рентгеновские экситоны могут обладать энергиями, сравнимыми по величине с энергией связи обычных экситонов. Вследствие того, что эффективная масса дырки таких экситонов, по видимому, очень велика, приведенная масса экситона будет примерно равна эффективной массе электрона. Этот вывод был подтвержден вариационными расчетами Муто [138], проведенными им для щелочно-галогидных кристаллов как в случае обычных, так и в случае рентгеновских экситонов. Этому мало исследованному вопросу физики экситонов посвящен также ряд других, в основном экспериментальных работ Мотта и Коши [207], Кийоно [208], Парратта и Джосема [209] и Йогансона [210].

<sup>1)</sup> Утверждение о том, что такие возбуждения существуют, было впервые высказано Андерсоном [202], а также Боголюбовым, Толмачевым и Ширковым [203].

# III

## ДИСПЕРСИЯ И ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В НЕМЕТАЛЛАХ

### § 8. Классическая теория оптических эффектов

Поскольку экситоны в основном исследовались с помощью оптических или связанных с ними эффектов, ниже мы для удобства приводим краткий обзор макроскопической теории этих эффектов. Далее, так как экситон является одним из осцилляторов, фигурирующих в макроскопической теории оптических эффектов Лоренца, мы в § 8, А дадим обзор этой теории. Цель его — отметить связь теории экситонов с макроскопической теорией. Как оказывается, связь эта состоит в описании возбужденных квантовомеханических атомных состояний с помощью осцилляторов с зарядом  $ef^{1/2}$ , где  $f$  — сила осциллятора.

#### А. Феноменологическая теория

Электрическое и магнитное поля в поляризуемой среде с бесконечно малой магнитной восприимчивостью в отсутствие внешних зарядов удовлетворяют уравнениям Максвелла:

$$\begin{aligned} [\nabla \mathbf{H}] - \frac{1}{c} \frac{\partial (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{E})}{\partial t} &= \frac{4\pi}{c} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E}, \\ [\nabla \mathbf{E}] + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} &= 0, \\ \nabla \cdot (\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{E}) &= 0, \\ \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0, \end{aligned} \quad (8.1)$$

где  $\boldsymbol{\sigma}$  и  $\boldsymbol{\varepsilon}$  — тензоры проводимости и диэлектрической проницаемости. Ради простоты мы рассмотрим ниже только тот случай, когда на полубесконечную изотропную среду или кристалл кубической симметрии из вакуума падает плоская монохроматическая электромагнитная волна. В этом случае в вакууме и в среде мы будем искать решения в виде

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (8.2a)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 e^{-i(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (8.2b)$$

где  $\mathbf{E}_0$  и  $\mathbf{H}_0$  — постоянные комплексные амплитуды полей, а  $\boldsymbol{\kappa}$  — волновой вектор, который, вообще говоря, может быть



комплексным. Мнимая часть этого вектора описывает затухание волны. Подставляя выражения (8.2а) и (8.2б) в (8.1), находим

$$\frac{c\kappa}{\omega} \times \mathbf{H}_0 = -\left(\varepsilon + \frac{4\pi\sigma}{i\omega}\right) \mathbf{E}_0, \quad (8.3а)$$

$$\frac{c\kappa}{\omega} \times \mathbf{E}_0 = \mathbf{H}_0 \quad (8.3б)$$

и

$$\kappa \cdot \mathbf{E}_0 = \kappa \cdot \mathbf{H}_0 = 0. \quad (8.3в)$$

Обычно вводится комплексный показатель преломления  $N = = c\kappa/\omega = n - ik$ , действительная часть которого  $n$  представляет собой обычный показатель преломления, а мнимая часть  $k$  — коэффициент экстинкции. Так как, согласно уравнениям (8.3), три вектора  $\kappa$ ,  $\mathbf{E}_0$  и  $\mathbf{H}_0$  взаимно перпендикулярны, будем считать, что вектор  $\kappa$  направлен вдоль оси  $x$ , вектор  $\mathbf{E}_0$  — вдоль оси  $y$ , а вектор  $\mathbf{H}_0$  — вдоль оси  $z$ . Так как при этом уравнения (8.3) имеют вид

$$N E_{0y} = H_{0z} \quad \text{и} \quad N H_{0z} = \left[\varepsilon + \left(\frac{4\pi\sigma}{i\omega}\right)\right] E_{0y},$$

мы заключаем, что

$$N^2 = \varepsilon + \frac{4\pi\sigma}{i\omega}. \quad (8.4)$$

Выделяя действительную и мнимую часть обеих частей выражения (8.4), находим

$$n^2 - k^2 = \varepsilon$$

и

$$nk = \frac{2\pi\sigma}{\omega}. \quad (8.5)$$

Если  $\sigma$  мало, то  $N$  — действительно и  $n \approx \varepsilon^{1/2}$ . Если  $\sigma$  не вводится как дополнительный независимый параметр,  $N^2$  можно формально рассматривать как комплексную диэлектрическую проницаемость.

Одна из задач теории экситонов состоит в вычислении коэффициента поглощения света в среде, определяемого как относительное уменьшение потока энергии на единице длины в направлении распространения света, в соответствии с соотношением

$$\frac{d}{dx} \langle S_x \rangle = -\mu \langle S_x \rangle, \quad (8.6)$$

где  $\mu$  — коэффициент поглощения,  $\mathbf{S}$  — вектор Пойнтинга,  $\mathbf{S} = c/4\pi [\mathbf{E}\mathbf{H}]$ . Угловые скобки означают усреднение по времени.

Так как

$$\langle S_x \rangle = \frac{c \epsilon E_0 y H_{0z}}{4\pi} e^{-2\omega k x / c}, \quad (8.7)$$

то мы имеем

$$\mu = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi\sigma}{nc}. \quad (8.8)$$

Хотя такой вывод выражения для  $\mu$  является самым прямым выводом, в квантовой механике задача о поглощении часто формулируется с использованием градиента плотности энергии. Поэтому представляет интерес получить выражение (8.8) несколько иным способом. Определим  $\mu$  следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{(\text{Потери энергии в единице объема за единицу времени})}{\text{Поток энергии}} = \\ &= \frac{(\text{Мощность, диссипируемая в единице объема})}{(\text{Плотность энергии})(\text{Скорость переноса энергии})}. \end{aligned} \quad (8.9)$$

Плотность полной энергии электромагнитного поля, включая энергию, запасенную в среде, равна [211, 212]

$$\frac{\epsilon_1 \langle \mathbf{E}^2 \rangle}{4\pi}, \quad (8.10)$$

где  $\epsilon_1$  следует рассматривать не как диэлектрическую постоянную, а как коэффициент пропорциональности. Он сводится к обычной электрической постоянной лишь в той области спектра, где нет заметного поглощения.

Мощность, диссипируемая в единице объема, определяется выражениями  $\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \rangle$  или  $\sigma \langle \mathbf{E}^2 \rangle$ . Если скорость переноса энергии обозначить через  $U_1$ , то

$$\mu = \frac{\sigma \langle \mathbf{E}^2 \rangle}{(\epsilon_1 / 4\pi) \langle \mathbf{E}^2 \rangle U_1} = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon_1 U_1}. \quad (8.11)$$

Для того чтобы по отдельности вычислить  $\epsilon_1$  и  $U_1$ , необходимы более детальные сведения об атомной структуре среды. Но исходя из соображений непрерывности потока энергии [211, 212], можно показать, что даже в области сильного поглощения произведение  $\epsilon_1 U_1$  всегда равно  $nc$ , где  $n$  — действительная часть показателя преломления. Таким образом, выражение (8.11) действительно эквивалентно выражению (8.8).

## Б. Модель Лоренца

В модели Лоренца диспергирующая и поглощающая среда характеризуется набором гармонических осцилляторов с массой  $m$ , зарядом  $e$ , собственной частотой  $\omega_0$  и коэффициентом

затухания  $\gamma$ . При этом уравнение движения каждого осциллятора имеет вид

$$m(\ddot{\mathbf{u}} + \gamma\dot{\mathbf{u}} + \omega_0^2\mathbf{u}) = \mathbf{F} = e\mathbf{E}, \quad (8.12)$$

где  $\mathbf{u}$  — смещение осциллятора из положения равновесия, а  $\mathbf{F}$  — внешняя сила. В частности, роль последней может играть сила электрического поля  $e\mathbf{E}$ . Во внешнем электрическом поле вида (8.2а) уравнение (8.12) имеет следующее решение:

$$\mathbf{u} = \frac{e\mathbf{E}}{m} \left( \frac{1}{\omega_0^2 + i\omega\gamma - \omega^2} \right). \quad (8.13)$$

Вклад каждого осциллятора в дипольный момент среды равен  $e\mathbf{u}$  (предполагается, что нейтральность среды обеспечивается существованием распределенного положительного заряда). Если  $n_0$  — плотность осцилляторов, то комплексная электрическая индукция равна

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \mathbf{E} + 4\pi n_0 e\mathbf{u} = \left[ 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 + i\omega\gamma - \omega^2} \right] \cdot \mathbf{E}, \quad (8.14)$$

где  $\omega_p^2 = 4\pi n_0 e^2/m$ . Величина в квадратных скобках представляет собой квадрат введенного в § 8, А показателя преломления  $N^2$ . Воспользовавшись этим выражением, а также соотношением (8.4), можно найти диэлектрическую постоянную и проводимость среды. Именно

$$\epsilon = \text{Re } N^2 = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \quad (8.15)$$

и

$$\sigma = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{\omega^2\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}. \quad (8.16)$$

Отсюда следует, что выражение для коэффициента поглощения имеет вид

$$\mu = \frac{4\pi\sigma}{nc} = \frac{\gamma}{n(\omega)c} \frac{\omega_p^2\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}. \quad (8.17)$$

Хотя уравнения (8.5) можно решить и получить таким образом явное выражение для  $n(\omega)$ , мы этого делать не будем из-за громоздкости получающихся выражений. Несмотря на то что  $n(\omega)$  заметно меняется в области сильного поглощения, обычно это не принимают во внимание и говорят о «лоренцовой» форме кривой поглощения. Лоренцова форма кривой связана со вторым множителем в правой части выражения (8.17). Ею обладают произведения  $n\mu$  и  $n\omega k$ .

У реальных твердых тел существует много возбужденных состояний. Это обстоятельство в модели Лоренца учитывается с помощью предположения о существовании в каждом узле решетки большого числа классических осцилляторов  $j$ , обладающих различными зарядами  $ef_j^{1/2}$ , где  $f_j$  — сила осциллятора, различными собственными частотами  $\omega_{0j}$  и константами затухания  $\gamma_j$ . Поэтому

$$\epsilon = 1 + \sum_j \frac{f_j \omega_p^2 (\omega_{0j}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_j^2}. \quad (8.18)$$

Аналогичные выражения получаются для  $\sigma$  и  $\mu$ . Для перекрывающихся полос поглощения эта процедура не совсем законна, поскольку в модели Лоренца не учитывается смешивание квантовомеханических состояний. Тем не менее эта модель дает неплохое общее описание оптических свойств кристаллов.

Если частота  $\omega$  близка к частоте изолированного резонанса, то, представляя разность  $\omega_{0k}^2 - \omega^2$  в виде

$$\omega_{0k}^2 - \omega^2 = (\omega_{0k} + \omega)(\omega_{0k} - \omega) \approx 2\omega_{0k}(\omega_{0k} - \omega),$$

можно получить следующее приближенное выражение для лоренцовского фактора:

$$\mu \text{ (вблизи } \omega_{0k}) \approx \frac{\gamma_k}{4n(\omega)c} \frac{\omega_p^2}{(\omega_{0k} - \omega)^2 + 1/4\gamma_k^2}. \quad (8.19)$$

### В. «Эффекты запаздывания»

В связи с тем, что за последнее время появилось много работ по теории экситонов с учетом эффектов «запаздывания», представляет интерес проанализировать некоторые результаты модели Лоренца более подробно<sup>1)</sup>. Пренебрежем пока что затуханием и умножим выражение (8.14) скалярно на вектор  $\mathbf{x}$ . Приняв во внимание уравнение Максвелла (8.3в), получим

$$\left[ 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \right] (\mathbf{x} \cdot \mathbf{E}) = 0. \quad (8.20)$$

Это уравнение выполняется в двух случаях: когда либо квадратная скобка равна нулю, либо  $(\mathbf{x} \cdot \mathbf{E}) = 0$ . В первом случае (рассмотренный Борном и Хуан Кунем случай А) непосредственно видно, что векторы  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{u}$  (вектор смещения осциллятора) параллельны друг другу, и мы, следовательно, имеем дело

<sup>1)</sup> По содержанию этот параграф аналогичен § 8 и 10 монографии Борна и Хуан Куна [53].

с продольной волной. Частота продольной волны  $\omega_L$  определяется из равенства нулю квадратной скобки<sup>1)</sup> в (8.20):

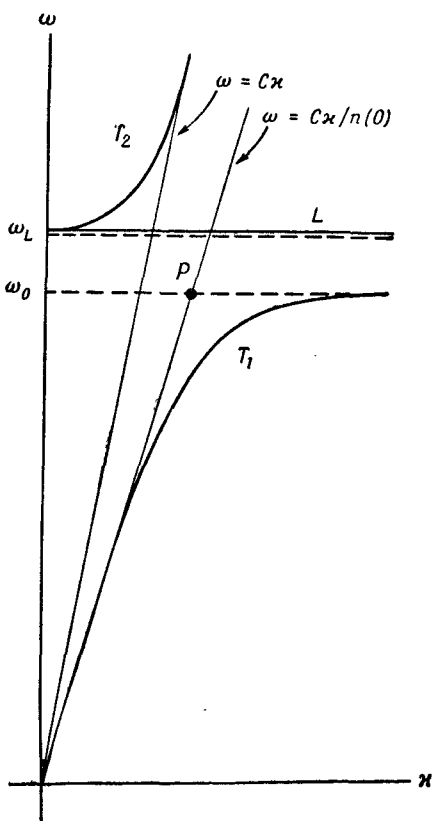
$$\omega_L^2 = \omega_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{\omega_p}{\omega_0} \right)^2 \right]. \quad (8.21)$$

Случай, когда  $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) = 0$  (случай Б), соответствует поперечным волнам, у которых  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{u}$  перпендикулярны вектору  $\mathbf{k}$ . Именно этот случай был рассмотрен в § 8, Б. Используя выражение (8.15) и вспоминая определение  $N$  ( $\equiv c\mathbf{k}/\omega$ ), в отсутствие затухания находим

$$\frac{c^2 \mathbf{k}^2}{\omega^2} = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (8.22)$$

Отсюда видно, что в отличие от продольной волны частоты поперечных волн зависят от  $\mathbf{k}$ , причем довольно сложным образом. Эта зависимость показана на фиг. 21.

Полученные выше результаты физически интерпретируются так же, как и в теории оптических колебаний в ионных кристаллах. Именно, в большой совокупности регулярно расположенных осцилляторов Лоренца с собственной частотой  $\omega_0$  могут распростра-



Фиг. 21. Зависимость «колебательных частот» возможных состояний системы классических осцилляторов Лоренца, взаимодействующих с электромагнитным полем.

Пунктирные линии соответствуют частотам, найденным в пренебрежении запаздывающим взаимодействием между зарядами. Прямая с угловым коэффициентом  $c$  — кривая дисперсии для поперечных фотонов вне кристалла. Прямая с угловым коэффициентом  $c/n(0)$  — кривая дисперсии для низкоэнергетических фотонов в кристалле. Об остальных кривых говорится в тексте.

<sup>1)</sup> Квадратная скобка есть, очевидно, не что иное, как диэлектрическая проницаемость системы. Этот пример — частный случай проявления общего правила, согласно которому частоты поперечных и продольных возбуждений системы находятся как нули и полюсы диэлектрической проницаемости; см. [213].

няться два типа длинноволновых колебаний<sup>1)</sup>. Один из них соответствует продольным волнам, в которых колебания происходят в направлении распространения, другой — поперечным волнам. В продольной волне на каждый осциллятор действует электрическое поле (обусловленное другими осцилляторами), направленное параллельно распространению волны. В силу этого величина коэффициента упругой силы осциллятора возрастает, и частота продольной волны становится больше  $\omega_0$ . В поперечной волне в отсутствие внешнего электромагнитного поля такого электрического поля нет, и изменения собственной частоты осциллятора не происходит. Обойм типам волн на фиг. 21 соответствуют горизонтальные прямые при частотах  $\omega_L$  и  $\omega_0$ . Прямая с угловым коэффициентом  $c$  на фиг. 21 соответствует поперечным световым волнам в пустоте, а область изменения волнового вектора охватывает лишь малую часть первой зоны Бриллюэна. Ясно, что если бы осцилляторы участвовали в поперечной волне с волновым вектором, соответствующим точке  $P$ , то они могли бы излучать фотоны, а излученные фотоны могли бы вновь поглощаться. Это говорит о том, что ни фотоны, ни поперечные волны не являются истинными нормальными колебаниями полной системы (кристалл плюс поле излучений) в данной длинноволновой области. В действительности состояния поперечных фотонов и поперечных волн смешиваются и соответствующие им дисперсионные кривые расходятся вблизи точки  $P$  (возникают ветви  $T_1$  и  $T_2$  смешанных состояний). Частоты новых ветвей определяются как корни уравнения (8.22). При больших  $\kappa$  между фотонами и механическими колебаниями нет резонанса, и они по отдельности являются хорошими нормальными колебаниями системы. Это видно из асимптотического поведения кривых  $T_1$  и  $T_2$ <sup>2)</sup>. При очень малых  $\kappa$  смешивание еще достаточно велико. Например, нижняя ветвь ( $T_1$ ) при  $\kappa=0$  соответствует внешнему постоянному электрическому полю: поскольку осцилляторы Лоренца участвуют в поперечном колебании, их состояния «смешиваются» с поперечными фотонами

<sup>1)</sup> Несмотря на то что взаимодействие между осцилляторами Лоренца здесь не учитывается, общность рассмотрения от этого не уменьшается, поскольку в пределе очень больших длин (очень малые  $k$ ) учет взаимодействия приводит лишь к постоянному сдвигу энергетических уровней. Эффект слабой «пространственной дисперсии» будет рассмотрен в § 11. Нормальные колебания в решетке осцилляторов Лоренца с диполь-дипольным взаимодействием были изучены Фано [49].

<sup>2)</sup> Асимптотой кривой  $T_2$ , как показано на фиг. 21, является прямая с угловым коэффициентом, равным  $c$ . Если учесть другие, более высокие возбужденные состояния системы осцилляторов Лоренца, угловой коэффициент прямой становится равным  $c/n'$ , где  $n'$  — показатель преломления, обусловленный вкладом этих состояний.

бесконечно большой длины волны. Следовательно, процесс поглощения света можно представить себе следующим образом. В постоянном потоке падающих фотонов в диэлектрике устанавливается равновесное состояние, в котором заселенность состояний истинных поперечных световых волн в среде остается постоянной, а распад этих состояний вследствие затухания механической части колебаний (связанной с диссипативной подсистемой) восполняется за счет энергии падающего пучка. Несмотря на то что подобная интерпретация отличается от обычной, согласно которой фотон вначале рождает механическое колебание, а последнее затем затухает, она тем не менее не противоречит теории Лоренца. Более того, она всегда была частью модели Лоренца, хотя наиболее ясная ее формулировка была дана в теории оптических колебаний [53, 214, 215].

Выражение «эффект запаздывания» появилось в теории косвенным образом. Если предположить, что кулоновское взаимодействие является мгновенным, т. е. если положить  $c = \infty$  (в уравнениях Максвелла это соответствует пренебрежению всеми производными по времени), то при вычислении частот нормальных колебаний в системе осцилляторов возможностью излучения можно пренебречь, и это приводит к тому, что частоты нормальных колебаний оказываются равными  $\omega_0$  и  $\omega_L$ . Истинное же решение задачи (обычное решение) находится из полной системы уравнений Максвелла, в которых учтено, что кулоновское взаимодействие распространяется с конечной скоростью. Поэтому-то иногда и говорят, что имеет место «эффект запаздывания».

### Г. Методы экспериментального измерения оптических параметров

Для удобства мы приведем здесь некоторые сведения относительно общепринятых методов прямого измерения оптических параметров. Коэффициент поглощения  $\mu$  определяется путем прямого измерения интенсивностей падающего на слой толщины  $d$  (последний предполагается однородным) и прошедшего пучка света

$$I_{\text{прошед}} = I_{\text{пад}} e^{-\mu d}. \quad (8.23)$$

Величина, пропорциональная  $\mu d$ , часто называется «оптической плотностью среды» и определяется следующим образом:

$$D = \lg \frac{I_{\text{пад}}}{I_{\text{прошед}}} = \frac{\mu d}{2,303}. \quad (8.24)$$

Здесь  $I_{\text{пад}}$  — интенсивность падающего света, а  $I_{\text{прошед}}$  — прошедшего. При измерении  $D$  необходимо делать поправку

на отражение света от реальной поверхности слоя (см., например, [23]). При больших коэффициентах поглощения наличие реальных поверхностей существенно затрудняет интерпретацию оптических эффектов как объемных эффектов. Одним из методов, устраняющих эту трудность, является метод измерения дифференциального поглощения (см., например, [6]). В этом методе измеряется  $D$  двух пленок различной толщины ( $d_2, d_2 > d_1$ ). Разность измеренных значений  $D$  уже гораздо меньше зависит от состояния поверхностей и равна оптической плотности слоя толщины  $d_2 - d_1$ . Условия измерения будут «идеальными», если при этом нет интерференции, обе поверхности слоя совершенно одинаковы и т. д.

Другой метод определения оптических параметров основан на измерении отражательной способности. Его преимущество в том, что он не требует большого числа поправок и может быть использован в случаях, когда величина  $\mu d$  слишком велика, чтобы ее можно было измерять прямым способом. К недостаткам метода относится сложная зависимость отражательной способности от комплексного показателя преломления. В случае нормального падения плоской волны отношение амплитуд отраженной и падающей волн равно

$$r = \frac{n - ik - 1}{n - ik + 1} = \left[ \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \right]^{1/2} e^{i\theta(n, k)}. \quad (8.25)$$

Абсолютная величина  $r$  измеряется непосредственно, а фаза  $\theta(n, k)$  находится из дисперсионных соотношений. Зная  $|r|$  и  $\theta$ , можно найти  $n$  и  $k$ . Хотя во всем интервале частот величина  $|r|$  неизвестна, характер ее поведения при частотах, далеких от тех, при которых вычисляется  $\theta$ , можно оценить приближенно на основании теоретических соображений<sup>1)</sup>.

### § 9. Полуклассическая теория поглощения света

По аналогии с атомными процессами, в которых в результате поглощения фотона атом переходит в возбужденное состояние, поглощение света в чистых кристаллах интерпретируется как исчезновение фотона и рождение экситона (или электронно-дырочной пары, которую можно рассматривать как экситонное состояние в непрерывном спектре). Но уже давно известно, что в идеальном кристалле не может быть поглощения, если при поглощении фотона будут только возникать экситоны. Экситоны в таких условиях скоро снова превратились бы в фотоны с той же самой энергией и волновым вектором, как и

<sup>1)</sup> Приложения и обсуждение этого метода см. в работах [216—218].



у первоначальных фотонов. Для истинного поглощения необходима диссипативная подсистема, так чтобы параллельно с процессами превращения экситонов в свет происходила перекладка энергии экситонов в эту подсистему. В кристаллах с относительно малой концентрацией локальных дефектов такой диссипативной подсистемой может служить фононная подсистема. Кроме того, колебания решетки приводят к уширению линий, и поэтому для описания формы полос поглощения необходимо одновременно учитывать взаимодействие фотонов, экситонов и фононов между собой. Тем не менее изучение элементарного акта

$$(\text{есть фотон, нет экситона}) \rightarrow (\text{нет фотона, есть экситон}) \quad (9.1)$$

представляет значительный интерес, так как вероятность этого процесса всегда определяет интенсивность экситонной линии поглощения. В полуклассической теории молчаливо подразумевается, что переменные системы фотон — экситон — фотон разделяются и матричный элемент перехода «фотон → экситон» входит в выражение для вероятности перехода системы из основного состояния в возбужденное как простой множитель. Изменение чисел заполнения фононной подсистемы при этом не учитывается, и, следовательно, теория не может предсказать ширину линии поглощения. Как мы увидим в § 9, В, состояния, участвующие в переходе (9.1), не всегда являются истинными собственными состояниями полной системы, т. е. дело обстоит так же, как и в случае системы осцилляторов Лоренца и фотонов. Матричный элемент оператора экситон-фотонного взаимодействия играет основную роль при определении истинных состояний системы с учетом «эффектов запаздывания». Эффекты, к которым приводит учет фононов, рассматриваются в § 10.

### А. Экситон-фотонное взаимодействие

Коэффициент поглощения света обычно вычисляется по теории возмущений. При этом роль возмущения играет поле падающего на кристалл внешнего излучения с векторным потенциалом  $\mathbf{A}$ . Полный гамильтониан в этом случае имеет вид ([146], гл. X)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \frac{e}{mc} \sum_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j, t) \cdot \mathbf{p}_j + O(A^2), \quad (9.2)$$

где  $\mathbf{p}_j = -i\hbar \nabla_j$ . Суммирование по  $j$  в упрощенной модели кристалла, изложенной в § 2, производится по всем валентным

электронам, а в реальном кристалле — по всем электронам. В выражении (9.2) опущены члены, квадратичные по  $A^2$ , а также операторы взаимодействия света с остовами атомов. Далее мы будем предполагать частоту света достаточно большой, чтобы можно было пренебречь процессами превращения фотонов непосредственно в фононы. Векторный потенциал электромагнитного поля, рассмотренного в § 8, имеет следующий вид:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{x} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \text{компл. сопр.} \quad (9.3)$$

Хотя потенциал  $\mathbf{A}$ , строго говоря, затухает по мере удаления от поверхности в глубь кристалла, т. е. вектор  $\mathbf{x}$  — комплексный, мы ниже не будем учитывать этого, считая, что размер кристалла, с одной стороны, настолько велик, что свет успевает создать экситон, но, с другой стороны, достаточно мал, чтобы амплитуда векторного потенциала не успевала существенно измениться. Эти два условия, по-видимому, выполняются лишь для света, частота которого близка к частотам слабых полос поглощения. Но обычно считается, что результаты, которые мы изложим в данном параграфе, справедливы и в области сильного поглощения.

Процедура вычисления коэффициента поглощения света атомами в рамках изложенной схемы хорошо известна [146] и обычно переносится на экситоны. Поэтому мы приведем здесь лишь основные результаты. Вероятность того, что за единицу времени кристалл, находящийся в момент  $t=0$  в основном состоянии, под действием возмущения [второй член в выражении (9.2)] перейдет в состояние с волновой функцией  $\Psi_{\mathbf{v}\mathbf{K}}$ , пропорциональна  $|H'_{\mathbf{v}\mathbf{K}, 0}|^2$ , где

$$H'_{\mathbf{v}\mathbf{K}, 0} = \int \Psi_{\mathbf{v}\mathbf{K}}^* \left( -\frac{e}{mc} \mathbf{A}_0 \cdot \sum_j e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}_j} \mathbf{p}_j \right) \Psi_0 d\tau_1 \dots d\tau_{2N}. \quad (9.4)$$

Так как обычно предполагается, что волновая функция основного состояния  $\Psi_0$  преобразуется согласно полносимметричному представлению пространственной группы кристалла, этот матричный элемент отличен от нуля лишь в том случае, если оператор возмущения (стоящий в круглых скобках) и волновая функция  $\Psi_{\mathbf{v}\mathbf{K}}$  имеют общие неприводимые представления. Прежде всего это означает, что векторы  $\mathbf{x}$  и  $\mathbf{K}$  должны либо равняться друг другу, либо отличаться на вектор обратной решетки, умноженный на  $2\pi$ . Далее, так как симметрия функции  $\Psi_{\mathbf{v}\mathbf{K}}$  обычно фиксирована, необходимо установить симметрию оператора возмущения, исследуя его поведение под действием операторов группы волнового вектора  $\mathbf{K}$ . Ясно, что

оператор возмущения содержит члены различных типов симметрии, поскольку его можно представить в виде

$$-\frac{e}{mc} \sum_j \mathbf{A}_0(\xi, \boldsymbol{\kappa}) \cdot \mathbf{p}_j [1 + i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j + \dots], \quad (9.5)$$

где отмечено, что амплитуда  $\mathbf{A}_0$  характеризуется волновым вектором  $\boldsymbol{\kappa}$  и поляризацией  $\xi=1, 2$ . Первое слагаемое в (9.5) ответственно за дипольные переходы, так как оно преобразуется как вектор, направленный вдоль вектора поляризации, а второе — за квадрупольные переходы, поскольку оно преобразуется как тензор  $\sum_j \mathbf{p}_j \mathbf{r}_j$ . В теории атомных спектров этот факт хо-

рошо известен, но в данном случае при его интерпретации следует соблюдать осторожность. Если найдено, что в кубическом кристалле экситон с  $\mathbf{K}=0$  имеет симметрию  $\Gamma_{15}^-$  ( $p$ -типа), то при  $\mathbf{K} \neq 0$  для направления (100) будут существовать состояния с симметрией  $\Delta_1$  и  $\Delta_5$  (см. § 3). Вектор поляризации света, распространяющегося в этом направлении, преобразуется по  $\Delta_5$ -представлению, и, следовательно, могут возбуждаться только  $\Delta_5$ - (поперечные) состояния. Этот факт уже был отмечен в § 3 на основе качественных соображений. Произвольной точке  $\mathbf{K}$ -пространства соответствует лишь один тип симметрии, и поэтому для произвольного вектора  $\mathbf{K}$  нет правила отбора по поляризации. Следовательно, если направление  $\mathbf{K}$  близко к направлению оси симметрии, то можно возбудить «почти продольное» состояние, т. е. такое, которое становится полностью продольным, когда вектор  $\mathbf{K}$  направлен вдоль оси симметрии. Квадрупольные (см., например, [219]) и магнитные дипольные [220] переходы также можно проанализировать с точки зрения соответствующих неприводимых представлений.

Рассмотрим теперь выражение (9.4) более подробно. Используя выражения (9.3) и (2.31), матричный элемент (9.4) можно представить в виде

$$N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \left( -\frac{e}{mc} \right) \mathbf{A}_0(\xi, \boldsymbol{\kappa}) \times \\ \times \int \sum_{\beta} U^*(\beta) \Phi^*(\mathbf{R}, \mathbf{R} + \beta) \sum_j e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} \mathbf{p}_j \Psi_0 d\tau_1 \dots d\tau_{2N}. \quad (9.6)$$

Так как в выражение (9.6) входят только одноэлектронные операторы, не зависящие от спина, оно отлично от нуля лишь для тех возбужденных состояний, которые содержат примесь чисто синглетного состояния. Вычислим (9.6) в случае, когда  $\Phi$  и  $\Psi_0$

суть простые произведения ортогональных функций. Если произвести замену переменной интегрирования  $\mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{R} + \mathbf{r}_j$ , то можно убедиться, что интеграл в (9.6) не зависит от  $\mathbf{R}$ . Используя соотношение (4.41), получаем

$$\left[ N^{-1/2} \sum_{\mathbf{R}} e^{i(\mathbf{x}-\mathbf{K}) \cdot \mathbf{R}} \right] \left( -\frac{e}{mc} \right) A_0(\xi, \mathbf{x}) \mathbf{e}_{\xi\mathbf{x}} \cdot (e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p})_{\nu 0}, \quad (9.7)$$

где в обозначениях § 4

$$(e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p})_{\nu 0} \equiv \int \psi_{n\nu}^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p} a_{m0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (9.8)$$

а  $\mathbf{e}_{\xi\mathbf{x}}$  — единичный вектор поляризации, параллельный вектору  $\mathbf{A}_0(\xi, \mathbf{x})$ . Множитель в квадратных скобках в (9.7) равен  $N\bar{\delta}(\mathbf{x} - \mathbf{K})$ <sup>1)</sup>. Остальные множители аналогичны тем, которые фигурируют в теории поглощения света изолированными атомами. В интеграле (9.8) функция  $a_{m0}$  соответствует начальному состоянию «электрона», участвующего в переходе, а  $\psi_{n\nu}$  — его конечному состоянию. Матричный элемент (9.8) — частный случай матричного элемента более общего вида, стоящего в выражении (9.6). Например, если бы в качестве функции  $\Phi$  вместо простого произведения одноэлектронных функций использовалась точная функция синглетного состояния, то в выражении (9.8) появился бы множитель  $\sqrt{2}$ , который позже дал бы 2, соответственно числу электронов, которые могут принимать участие в рассматриваемом одноэлектронном переходе. Поэтому фактически мы вычисляем «силу осциллятора на 1 электрон».

Возведя матричный элемент (9.8) в квадрат, окончательно находим значение

$$N \frac{e^2}{m^2 c^2} |A_0|^2 \bar{\delta}(\mathbf{x} - \mathbf{K}) |\mathbf{e}_{\xi\mathbf{x}} \cdot (e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p})_{\nu 0}|^2. \quad (9.9)$$

Следовательно, вероятность перехода  $\Phi_0 \rightarrow \Psi_{\nu\mathbf{K}}$  под действием света с непрерывным спектральным распределением интенсивности  $I(\omega)$  [в интервале  $d\omega$ ,  $I(\omega) d\omega = (n\omega^2/2\pi c) |A_0|^2$ ] равна

$$d\omega = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 n c \hbar^2 \omega^2} I(\omega) N \bar{\delta}(\mathbf{x} - \mathbf{K}) |\mathbf{e}_{\xi\mathbf{x}} \cdot (e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p})_{\nu 0}|^2 \delta(\omega - \omega_{\nu 0}) d\omega, \quad (9.10)$$

где  $\omega_{\nu 0} = (E_{\nu\mathbf{K}} - E_0)/\hbar$ , а  $n$  — показатель преломления. Наличие  $\delta$ -функции в этом выражении говорит о том, что изложенная теория описывает лишь полную интенсивность данной линии и только *проинтегрированная* по частотам вероятность перехода в единицу времени не зависит от времени.

<sup>1)</sup> Символ  $\bar{\delta}(\mathbf{k})$  означает «решеточную  $\delta$ -функцию»:  $\bar{\delta}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{l}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{K}_l)$ , где суммирование производится по всем векторам обратной решетки.

Согласно формуле (8.9), коэффициент поглощения света частоты  $\omega$  равен

$$\mu = \frac{d\omega \cdot \hbar\omega \cdot V^{-1}}{I(\omega) d\omega} = \frac{4\pi e^2}{m^2 n c \hbar \omega} n_0 \bar{\delta}(\mathbf{x} - \mathbf{K}) \delta(\omega - \omega_{\nu 0}) | \mathbf{e}_{\mathbf{k}\mathbf{x}} \cdot (e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p})_{\nu 0} |^2, \quad (9.11)$$

где  $n_0 \equiv N/V$  — плотность узлов решетки. Интеграл от коэффициента поглощения (размерности *энергия*  $\times$  *длина*<sup>-1</sup>) равен

$$\int \mu dE = \hbar \int \mu d\omega = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 n c \omega_{\nu 0}} n_0 | \mathbf{e}_{\mathbf{k}\mathbf{x}} \cdot (e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p})_{\nu 0} |^2. \quad (9.12)$$

Две  $\delta$ -функции, фигурирующие в (9.11), соответствуют законам сохранения энергии и импульса системы кристалл плюс фотон. Для фотонов с энергией  $E \approx \hbar\omega$  в среде с показателем преломления  $n$  имеем  $\kappa \approx 5 \cdot 10^5 \text{ нЭ см}^{-1}$ . Для видимого и ультрафиолетового света эта величина настолько мала, что обычно говорят о создании светом экситонов с  $\mathbf{K} = 0$ . Во многих случаях это приближение приемлемо, но, как мы увидим в § 6, если его понимать буквально, можно упустить ряд важных деталей.

Вместе с законами сохранения импульса и энергии последний множитель в (9.11) определяет полную вероятность перехода. Если оператор  $\mathbf{p}$  сам имеет заметный матричный элемент на волновых функциях электрона и дырки, то можно положить  $e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} \approx 1$  и называть этот случай случаем «разрешенного дипольного перехода». Поглощение при этом будет только тогда, когда у вектора  $(\mathbf{p})_{\nu 0}$  будет отличная от нуля проекция на направление вектора поляризации света.

Выше мы всюду предполагали, что электрическое поле в любой точке тела равно приложенному внешнему (макроскопическому) полю, т. е. не учитывали эффектов «локального поля». Ниже, в § 9, Б, п. 1, рассмотрим этот вопрос подробнее.

### Б. Силы осцилляторов для прямых переходов

В найденный выше коэффициент поглощения света входит безразмерный тензор

$$\mathbf{f}_{\nu 0} = \frac{2}{m(E_{\nu\mathbf{K}} - E_0)} (e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p})_{\nu 0} (e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p})_{\nu 0}, \quad (9.13)$$

представляющий собой «силу осциллятора» перехода  $\Phi_0 \rightarrow \Psi_{\nu\mathbf{K}}$ . Например, для света, поляризованного вдоль оси  $z$ , формула

(9.12) при использовании этого тензора приобретает вид

$$\int \mu dE = \frac{2\pi^2 e^2 \hbar}{mnc} n_{0f_{v_0}}, \quad (9.14)$$

где  $f_{v_0}$  —  $zz$ -компонента тензора  $f_{v_0}$ . Если объем элементарной ячейки  $\Omega_0$  измеряется в  $\text{\AA}^3$ , то

$$\int \mu dE = 110 \cdot 10^6 \frac{f_{v_0}}{n\Omega_0} \text{ эв} \cdot \text{см}^{-1}. \quad (9.15)$$

При вычислении сил осциллятора обычно бывает удобно заменить матричный элемент оператора импульса, построенный на волновых функциях  $\Phi_0$  и  $\Psi_{\nu\mathbf{k}}$ , на соответствующий ему матричный элемент дипольного момента. Поэтому в дальнейшем мы иногда будем делать замену

$$\mathbf{p}_{v_0} = \frac{im}{\hbar} (E_{\nu\mathbf{k}} - E_0) \mathbf{r}_{v_0}, \quad (9.16)$$

понимая, что при этом допускается некоторая погрешность, так как волновые функции  $\Phi_0$  и  $\Psi_{\nu\mathbf{k}}$  не являются точными волновыми функциями системы. Далее, для того чтобы к выражению (9.16), которое содержит матричные элементы, построенные на одноэлектронных функциях, и наряду с этим собственные значения энергии всего кристалла, можно было применять общую теорему, связывающую матричные элементы операторов  $\sum_i \mathbf{p}_i$  и  $\sum_i \mathbf{r}_i$ , необходимо сделать ряд дополнительных упрощающих предположений. Выражение (9.16) в случае изолированных атомов, когда используются приближенные волновые функции, по-видимому, не приводит к существенным ошибкам. В том случае, когда множитель  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  может быть аппроксимирован единицей, мы на основе (9.13) и (9.16) получаем более привычное выражение для тензора сил осциллятора переходов, разрешенных в дипольном приближении:

$$\mathbf{f}_{v_0} = \frac{2m}{\hbar^2} (E_{\nu\mathbf{k}} - E_0) \mathbf{r}_{0\nu} \mathbf{r}_{v_0}. \quad (9.17)$$

**1. Случай экситона Френкеля.** В этом случае функция  $\psi_{n\nu}^*$  представляет собой волновую функцию возбужденного состояния электрона в атоме, расположенном в начале координат, так что выражение (9.8) сводится просто к матричному элементу оператора  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{p}$ , построенному на волновых функциях изолированного атома. (Ниже мы будем предполагать, что волновые функции различных атомов не перекрываются.) Следовательно, за исключением того, что в знаменателе формулы (9.13) вместо

энергии возбуждения атома стоит энергия экситона, наше общее выражение для силы осциллятора совпадает с выражением для изолированного атома. Поэтому в модели Френкеля интегральное поглощение в кристалле будет таким же, как в «газе» свободных атомов или молекул с плотностью  $n_0$ . Но остается неясным основной вопрос: какое поле, эффективное или макроскопическое, следует использовать при вычислении интенсивности линий поглощения<sup>1)</sup>. Декстер [43], рассмотревший этот вопрос в предельном случае сильной связи, отметил, что волновые функции  $\Psi_{\text{вк}}$  (являющиеся, как уже говорилось в § 2 при вычислении корреляционной энергии, функциями нулевого приближения) достаточно грубы, чтобы вычислять силы осциллятора с такой же точностью, как энергии возбуждения кристалла (первого порядка). Можно показать, что учет эффективного поля Лоренца вносит некоторый вклад в величину силы осциллятора, вычисленную с помощью волновых функций нулевого приближения, но эта процедура справедлива только тогда, когда  $(4\pi n_0/3)\alpha_a \ll 1$ , где  $\alpha_a$  — поляризуемость атома, и не позволяет учесть обменные эффекты и перекрытие волновых функций.

Одним из следствий использования волновых функций первого порядка является возникновение в выражении для силы осциллятора множителя  $(1 - AE_{\text{вк}}^{-1})$ , где постоянная  $A$  по порядку величины равна ширине экситонной зоны. Такую же поправку получил Гофман [221], воспользовавшийся теорией, развитой в представлении вторичного квантования Аграновичем [222]. В этой теории рассматривается гамильтониан, в котором не учитываются обменные эффекты и перекрытие волновых функций. Тем не менее этот метод может быть пригодным для качественного анализа, если величина  $AE_{\text{вк}}^{-1}$  окажется большой. В твердом аргоне она равна примерно 0,05 и, несомненно, мала

<sup>1)</sup> Выбор полей, фигурирующих в операторе взаимодействия излучения с кристаллом, определяется характером экситонных состояний нулевого приближения. Если волновые функции и энергии этих состояний определены при полном учете кулоновского мгновенного взаимодействия, так что неучтенным оказывается только запаздывающее взаимодействие между зарядами, в качестве возмущающего поля (при отсутствии посторонних зарядов) следует учесть только поперечную часть макроскопического поля в среде. В то же время все макроскопическое поле может быть рассмотрено как возмущающее, если при нахождении экситонных состояний нулевого приближения отсутствует или не учитывается та часть взаимодействия между зарядами в кристалле, которая определяется наличием длинноволнового электрического поля. Именно эти экситонные состояния играют роль состояний невозмущенной задачи при вычислении комплексного тензора диэлектрической проницаемости кристалла (более подробно см. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, М., 1965). — *Прим. ред.*

для большинства молекулярных кристаллов<sup>1)</sup>. По-видимому, наиболее интересным в проблеме вычисления сил осциллятора в молекулярных кристаллах является вопрос об их зависимости от поляризации света при наличии давидовского расщепления. Как было отмечено в § 3, правильные волновые функции  $\Psi_{\nu\kappa}$  для некоторых молекулярных кристаллов содержат примесь других экситонных состояний, построенных из подобных, но по-другому ориентированных локализованных возбужденных состояний. В этом случае  $|\mathbf{e}_{\xi\kappa} \cdot \mathbf{p}_{\nu 0}|^2$  будет функцией коэффициентов смешивания и углов между векторами поляризации света, осями кристалла и направлениями ориентации отдельных молекул в элементарной ячейке. Теория этого вопроса излагается в работе Уинстона [63]<sup>2)</sup>, а сравнение ее с экспериментом — в обзоре Мак-Клюра [17].

**2. Случай экситона Ванье [25, 223].** Эллиотт в подробных расчетах, выполненных в рамках модели экситона Ванье, в основном использовал представление блоховских функций, а не представление локализованных функций, которым мы до сих пор ограничивались [например, в формуле (9.8)]. Но чтобы можно было проводить параллель с экситоном Френкеля или экситонами промежуточной связи, мы здесь по-прежнему будем пользоваться представлением локализованных функций.

Рассмотрим вначале случай дипольно-разрешенных переходов. Компонента радиус-вектора  $\mathbf{r}_{\nu 0}$  по оси  $z$  равна

$$z_{\nu 0} = \int \Psi_{\nu\nu}^*(\mathbf{r}) z a_{m0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\beta} U_{\nu\kappa}^*(\beta) \int a_{\nu\beta}^*(\mathbf{r}) z a_{m0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (9.18)$$

В сумму, стоящую в выражении (9.18), входит слагаемое, соответствующее случаю, когда электрон и дырка находятся в одном узле ( $\beta=0$ ). Если это слагаемое не равно нулю, то оно вносит в сумму основной вклад, а остальные члены можно рас-

<sup>1)</sup> Поправка  $AE_{\nu\kappa}^{-1}$  возникает при учете в экситонной волновой функции состояний, отвечающих возбуждению не одной молекулы, как это имеет место в методе Гайтлера — Лондона, а двух, трех и т. д. Такое уточнение метода Гайтлера — Лондона оказывается существенным в окрестности интенсивных электронных переходов. Так, для второго электронного перехода в антрацене величина  $AE_{\nu\kappa}^{-1} \sim 1/3$ , что влияет на силу осциллятора перехода, а также смещает энергию экситона на несколько тысяч обратных сантиметров. Этот эффект особенно существен при учете смешивания экситонных состояний [см. [222], а также В. М. Агранович, ФТТ, 3, 811 (1961)]. — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> Теория смешивания различных молекулярных конфигураций в кристаллах была развита в работах Крэга [D. P. Craig, Journ. Chem. Soc., 2, 302 (1935)] и В. М. Аграновича [ФТТ, 3, 811 (1961)]. — *Прим. ред.*



смаивать как «двухцентровые» поправки. При этом выражение (9.18) сводится к  $U_{\nu k}^*(0) z_{nm}$ , где матричный элемент

$$z_{nm} = \int a_{n0}^*(\mathbf{r}) z a_{m0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (9.19)$$

практически равен матричному элементу дипольного момента атома и имеет, следовательно, такой же порядок величины. Тогда сила осциллятора на один электрон равна

$$f_{\nu 0} = \frac{2m}{\hbar^2} (E_{\nu k} - E_0) |U_{\nu k}(0)|^2 |z_{nm}|^2. \quad (9.20)$$

Множитель  $|U_{\nu k}(0)|^2$  дает вероятность нахождения электрона на том же узле решетки, где расположена дырка. В модели Френкеля он просто равен единице. В континуальном приближении Ванье этот множитель пропорционален  $|F_{\nu}(0)|^2$ , где  $F_{\nu}$  — волновая функция водородоподобного атома, и, следовательно, отличен от нуля только для состояния  $s$ .

Обращения в нуль матричного элемента (9.19) из-за одинаковой четности функций  $a_n$  и  $a_m$  или из-за свойств их симметрии еще недостаточно для того, чтобы считать переход запрещенным в дипольном приближении, поскольку при обращении его в нуль становится существенным вклад двухцентровых интегралов. Будем для простоты считать, что обе функции  $a_m$  и  $a_n$  полностью симметричны [при этом матричный элемент (9.19) точно обращается в нуль] и оценим величину (9.18). Если  $\beta_0$  и  $-\beta_0$  — радиус-векторы двух ближайших к началу координат соседних атомов<sup>1)</sup>, направленные вдоль оси  $z$ , то

$$z_{\nu 0} \approx [U_{\nu k}(\beta_0) - U_{\nu k}(-\beta_0)] \int a_{n\beta_0}^*(\mathbf{r}) z a_{m0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (9.21)$$

При выводе выражения (9.21) мы воспользовались тем, что матричные элементы оператора  $z$  для рассмотренных двух членов суммы отличаются только знаком. Из найденного выражения видно, что переход может быть разрешен в дипольном приближении, если волновая функция *относительного* движения электрона и дырки имеет отрицательную четность. То есть выражение (9.21) не обращается в нуль, если

$$U_{\nu k}(-\beta_0) = -U_{\nu k}(\beta_0),$$

что выполняется для  $p$ -оболочки.

<sup>1)</sup> Здесь речь идет о кристалле с простой кубической решеткой, но рассмотрение может быть проведено и в более общем случае.

В континуальном приближении расстояние  $\beta_0$  считается настолько малым, что можно заменить

$$\frac{U_{\text{вк}}(\beta_0) - U_{\text{вк}}(-\beta_0)}{2\beta_0} \rightarrow \frac{\partial U_{\text{вк}}(0)}{\partial \beta_z}. \quad (9.22)$$

Тогда выражение для матричного элемента (9.21) сводится к следующему:

$$z_{\nu 0} \rightarrow 2\beta_0 z_{nm}(\beta_0) \frac{\partial U_{\text{вк}}(0)}{\partial \beta_z}, \quad (9.23)$$

где  $z_{nm}(\beta_0)$  — двухцентровый интеграл, стоящий в выражении (9.21). Комбинируя (9.23) и (9.17), находим

$$f_{\nu 0} = \frac{2m}{\hbar^2} (E_{\text{вк}} - E_0) |2\beta_0 z_{nm}(\beta_0)|^2 \left| \frac{\partial U_{\text{вк}}(0)}{\partial \beta} \right|^2. \quad (9.24)$$

Используя теперь известные водородные функции, можно убедиться, что выражение (9.20) отлично от нуля только для  $s$ -оболочек, а (9.24) — только для  $p$ -оболочек. Явный вид этих выражений следующий:

$$f_{\nu 0} \text{ («разрешенный») } = \frac{2m(E_{\text{вк}} - E_0)}{\hbar^2} |z_{nm}|^2 \frac{\Omega_0}{\pi a^3 n^3}, \quad (9.25)$$

$$f_{\nu 0} \text{ («запрещенный») } = \frac{2m(E_{\text{вк}} - E_0)}{\hbar^2} |2\beta_0 z_{nm}(\beta_0)|^2 \frac{\Omega_0}{3\pi a^5} \frac{n^2 - 1}{n^5}, \quad (9.26)$$

где  $n$  — главное квантовое число водородоподобного экситона,  $a = \epsilon \hbar^2 / \mu e^2$  — боровский радиус экситона,  $\Omega_0$  — объем элементарной ячейки (относительно нормировки волновых функций экситона см. § 4, А). Очевидно, что силы осциллятора «запрещенного» перехода меньше сил осциллятора «разрешенных» переходов по крайней мере в  $(\beta_0/a)^2$  раз. Ясно также, что для  $n=1$ , когда волновая функция экситона не может быть  $p$ -типа, «запрещенные» переходы полностью отсутствуют<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Поскольку «разрешенные» и «запрещенные» переходы, как подчеркивалось выше, не что иное, как два различных типа «дипольно-разрешенных» переходов, некоторые авторы [56] называют их оба «разрешенными». Мы согласны с ними, однако предлагаем компромиссное решение: ставить кавычки около этих названий. «Запрещенные» переходы являются запрещенными лишь в том смысле, что одноцентровый элемент равен нулю (в схеме Блоха это эквивалентно тому, что переходы точно при  $\mathbf{k}=0$  запрещены). Во всяком другом смысле они разрешены: для их осуществления не нужны фононы, и они представляют собой процесс поглощения одного фотона с рождением экситона с тем же квазиимпульсом. Никитин (см., например, [224]) называет спектры поглощения, описываемые выражениями (9.25) и (9.26), спектрами *первого* и *второго* классов, а остальные спектры относит к *третьему* классу.

Сильная зависимость сил осциллятора от  $n$ , определяемая выражениями (9.25) и (9.26), легко может быть проверена непосредственно. Так, интенсивности линий «разрешенных» серий для  $n=1, 2, 3$  должны относиться друг к другу как  $1 : 1/8 : 1/27$ .

В  $\text{CuI}$  для пиков  $n=1$  и  $n=2$  было найдено отношение интенсивностей, равное  $1 : 8,1$  [21], а для твердого ксенона  $1/9$  [68], причем в данном кристалле линия  $n=2$  располагалась чуть выше наименьшей, аномально смещенной линии  $n=1$ . Для «запрещенной» серии интенсивности линий должны находиться в отношении  $0 : 3/32 : 8/243$ . В  $\text{Cu}_2\text{O}$  интенсивности линий  $n=2, 3$  желтой [87] и зеленой [225] серии действительно подчиняются этому закону. Гран с сотрудниками [225] сравнил также интенсивности линий  $n=2$  для двух разных серий. Их отношение, согласно (9.26), должно быть равно

$$\frac{f_{2y}}{f_{2g}} = \frac{E_{2y}}{E_{2g}} \frac{a_g^5}{a_y^5} \frac{|z_y(\beta_0)|^2}{|z_g(\beta_0)|^2}. \quad (9.27)$$

Здесь индексы  $y$  и  $g$  соответствуют силам осциллятора для желтой и зеленой серий. Величина первых двух множителей в (9.27), если ее определить по энергиям переходов и энергиям связи двух экситонов<sup>1)</sup> в предположении, что диэлектрическая постоянная у них одна и та же, равна (см. § 4)

$$\frac{2,149}{2,267} \times \frac{0,0969}{0,1540} = \frac{1}{10,8}.$$

Экспериментальное значение величины (9.27), согласно Никитину [21], равно  $1/11$ , что означает, что матричные элементы в (9.27) должны быть практически одинаковыми для обеих серий. Это представляется сомнительным, поскольку матричные элементы должны зависеть от вида функций Ванье рассматриваемых валентных зон.

Абсолютные величины сил осциллятора для многих кристаллов были измерены французскими исследователями. Для простоты мы снова в качестве примера рассмотрим  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Линия  $n=2$  желтой серии  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $4,2^\circ\text{K}$  имеет силу осциллятора  $f_{2y} = 2,8 \cdot 10^{-6}$ . Используя параметры, найденные по спектрам, и подставляя их в выражение (9.26), можно найти величину  $|z_y(\beta_0)|$ . Величину  $\beta_0$  мы примем равной расстоянию между атомами меди  $\beta = 7a_0$ ,  $\Omega_0 = 26,2a_0^3$ ,  $E_{2y} - E_0 = 2,149$  эв,  $a = \epsilon\mu^{-1}a_0 = 16,3 a_0$  и  $n=2$ . В результате находим, что  $|z_y(\beta_0)| = 0,55 a_0$ , т. е. получаем вполне правдоподобную величину

<sup>1)</sup> При фиксированной величине диэлектрической постоянной боровский радиус экситона  $a_i$  для данной серии обратно пропорционален постоянной Ридберга экситона  $G_i$  для этой же серии.

двухцентрового матричного элемента дипольного момента. Следовательно, теория сил осциллятора находится в хорошем количественном согласии с экспериментом.

Рассмотренные выше силы осциллятора относились к переходам из основного состояния кристалла на его дискретные возбужденные уровни. Когда уровни водородоподобного спектра экситона сближаются настолько, что почти сливаются друг с другом, образуя квазинепрерывный спектр, в случае «разрешенного» перехода коэффициент поглощения становится постоянным. Это обусловлено тем, что интенсивность, приходящаяся на одну линию, с ростом  $n$  падает как  $1/n^3$ , а плотность линий возрастает как  $n^3$ . В истинно непрерывном спектре, в зонной модели соответствующем свободной дырке и электрону, а в теории экситонов — непрерывному спектру водородоподобного экситона, вычисленный коэффициент поглощения фотонов с энергией  $E_{\text{вк}} - E_0 = \hbar\omega$  равен

$$\mu = \frac{4\pi\omega |z_{nm}|^2 \varepsilon}{a^2 c n(\omega)} \frac{1}{1 - e^{-2\pi\alpha}}, \quad (9.28)$$

где  $\alpha = (G/\Delta E)^{1/2}$  и  $\Delta E = E_{\text{вк}} - E_0 - E_G$  (энергия относительного движения дырки и электрона за вычетом ширины запрещенной зоны),  $a$  — боровский радиус экситона,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость, входящая в выражение для энергии экситона.  $G = \mu e^4 / 2\hbar \varepsilon^2$  — постоянная Ридберга экситона,  $n(\omega)$  — действительная часть комплексного показателя преломления. При  $\Delta E \rightarrow 0$  выражение (9.28) стремится к постоянной величине, равной коэффициенту поглощения в квазинепрерывном спектре, непосредственно прилегающем к дну зоны проводимости, а при  $\Delta E \gg G$  оно приобретает форму кривой Бардина — Блатта — Холла [226]  $\mu \sim (\Delta E)^{1/2}$ . В последнем случае можно ожидать, что результат будет приближаться к полученному в рамках простой зонной теории, поскольку в этом случае кинетическая энергия относительного движения электрона вокруг дырки превышает энергию кулоновского взаимодействия.

Аналогичные результаты были получены Эллиоттом в случае «запрещенного» перехода. При этом коэффициент поглощения оказывается равным

$$\mu = \frac{4\pi\omega |2\beta_0 z_{nm}(\beta_0)|^2 \varepsilon}{3a^4 c n(\omega)} \frac{1 + \alpha^{-2}}{1 - e^{-2\pi\alpha}}. \quad (9.29)$$

Это выражение при  $\Delta E \gg G$  также имеет форму кривой поглощения для свободных частиц  $\mu \sim (\Delta E)^{3/2}$ , а в квазинепрерывном спектре, примыкающем к дну зоны проводимости, равно постоянной величине.

Если из-за симметрии волновых функций дипольный переход полностью запрещен, как, например, в случае линии  $1s$  желтой серии в  $\text{Cu}_2\text{O}$ , то возможно квадрупольное поглощение. При этом матричный элемент  $(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{p})_{0\nu}$  приблизительно равен  $(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{gr})_{0\nu}$  и в вероятность перехода входит квадрат величины

$$\mathbf{k}\cdot(\mathbf{gr})_{0\nu}\cdot\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}. \quad (9.30)$$

Несмотря на то что диада  $\mathbf{gr}$  содержит три неприводимые части, в полученное нами выражение дает вклад лишь часть  $D_2$  ( $d$ -типа), поскольку вектор  $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\lambda}$  перпендикулярен вектору  $\mathbf{k}$ . Поэтому переходы будут происходить только в те экситонные состояния, полная симметрия которых  $\Gamma$  отвечает одному из неприводимых представлений, на которые разбивается представление  $D_2$  в данном кристалле. В случае кубического кристалла это — симметрия типа  $\Gamma_{12}$  и  $\Gamma'_{25}$ . Но решение вопроса о том, к какому из этих типов симметрии принадлежит наименьшее экситонное состояние, полностью зависит от рассматриваемого кристалла, а в случае модели Ванье — от симметрии зоны проводимости и валентных зон в их экстремумах. Типы симметрии  $\Gamma_{12}$  и  $\Gamma'_{25}$  можно отличить экспериментально, но для этого необходимы точные сведения об анизотропии поглощения. Эллиотт [75] нашел, что экситон  $1s$  в  $\text{Cu}_2\text{O}$  имеет симметрию типа  $\Gamma'_{25}$  и, вероятно, образован зоной проводимости  $\Gamma_6$  и валентной зоной  $\Gamma_7$ . Как известно, линия  $1s$  очень слаба: ее сила осциллятора [227] порядка  $10^{-9}$ . Тем не менее были проведены широкие исследования ее поведения как в магнитном поле [228], так и в напряженных образцах [172, 173].

Читателя, желающего более подробно ознакомиться с вопросом о квадрупольных переходах в напряженных и ненапряженных образцах, мы отсылаем к статьям Эллиотта, а также Черепанова с коллегами [219, 229—231].

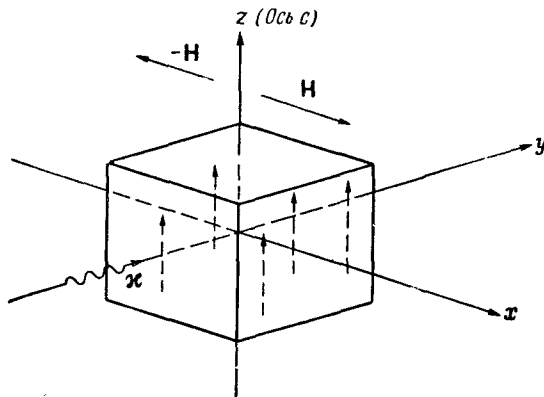
При определенных условиях магнитное поле может существенно изменить интенсивность экситонного поглощения. Мы здесь рассмотрим лишь один эффект, который был обнаружен группой Гросса [232] и независимо от нее Хопфилдом и Томасом [56]. Последние, используя поля в  $31$  кэ, обнаружили в  $\text{CdS}$  пары линий, которые в условиях, когда направление поля, направление распространения света и направление оси  $c$  кристалла были взаимно перпендикулярны, обменивались своей интенсивностью при изменении направления магнитного поля на противоположное (фиг. 22). Когда направление поля было фиксировано, при повороте кристалла на  $180^\circ$  вокруг оси  $c$  обмена интенсивностями у линий не наблюдалось. Однако этот эффект наблюдался при повороте на такой же угол вокруг оси  $y$

(направление распространения света). Поворот вокруг оси  $y$ , очевидно, эквивалентен обращению направления вектора  $\mathbf{k}$  при фиксированных направлениях  $\mathbf{H}$  и оси  $c$ . Можно показать, что этот эффект обусловлен отсутствием у CdS центра инверсии, ибо только в этом случае возможен одновременный вклад дипольного и квадрупольного членов, стоящих в выражении (9.5), в матричный элемент перехода. В этом случае вероятность перехода будет содержать множитель

$$\left| \mathbf{e}_{\mathbf{k}\alpha} \cdot \int \Psi_{n\nu}^* \mathbf{p} (1 + i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}) a_{m\mathbf{O}} d\mathbf{r} \right|^2 \equiv |D_\nu + \kappa_y Q_\nu|^2, \quad (9.31)$$

где учтено, что свет распространяется вдоль оси  $y$ . Соотношение между величинами  $D_\nu$  и  $Q_\nu$  для разных экситонных состояний, вообще говоря, различно. Так, в CdS существуют определенные пары вырожденных состояний  $2P_{xy}$ , для которых вероятности переходов пропорциональны множителям  $|D + \kappa_y Q|^2$  и  $|D - \kappa_y Q|^2$ . Магнитное поле, как показано на фиг. 23, снимает это вырождение. При этом как раз и проявляется разность в вероятностях переходов для этих состояний. При изменении направления магнитного поля на противоположное расщепление по величине остается тем же самым, но уровни этих состояний меняются местами, в силу чего и происходит упомянутое выше перераспределение интенсивностей линий поглощения.

Из выражений для сил осцилляторов видно, что при вращении, которое фактически сводится к изменению знака  $\kappa_y$ , будет происходить перераспределение интенсивностей. Естественно,



Фиг. 22. Геометрия эксперимента по исследованию обращения интенсивностей линий дублета в CdS (см. текст).

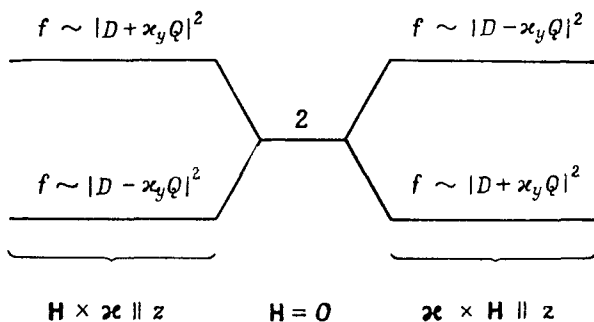
Пунктирные стрелки указывают направление оси  $c$ .

мы в нашем анализе смешанных диполь-квадрупольных переходов не учитываем ряд тонких деталей. Читатель при желании может найти их в работе Хопфилда и Томаса [56].

На практике степень вырождения бывает обычно выше той, о которой мы упоминали. Коэффициенты  $D$  и  $Q$ , как правило, зависят от геометрии, а во многих случаях и от магнитного поля, причем в той степени, в какой поле возмущает волновые функции и энергии состояний кристалла. Некоторые линии поглощения в CdS из-за вырождения состояний различной симметрии соответствуют суперпозиции чисто дипольных, смешанных диполь-квадрупольных и чисто квадратных переходов. Тщательный анализ вероятностей переходов в разной геометрии позволил получить ценную информацию относительно зонной и экситонной структуры кристалла.

Понимая, насколько CdS в этом отношении мог бы оказаться интересным объектом, Томас и Хопфилд тем не менее указывают, что отмеченные аномальные эффекты в этом кристалле до некоторой степени случайны. Просто случайно оказалось, что в CdS квадратная часть матричного элемента перехода сравнима по порядку величины с дипольной частью. Ими были также проанализированы условия наблюдения подобных эффектов и в других кристаллах без центра инверсии.

При очень больших магнитных полях необходим особый подход. Эллиотт и Лудон [150, 151] методом разделения переменных, предложенным для атома водорода Шиффом и Шнейдером [233], нашли в этом случае собственные функции и собственные значения энергии экситона. Их результаты



Фиг. 23. Типичное поведение дублетных линий поглощения в магнитном поле.

Энергия отложена по вертикали.

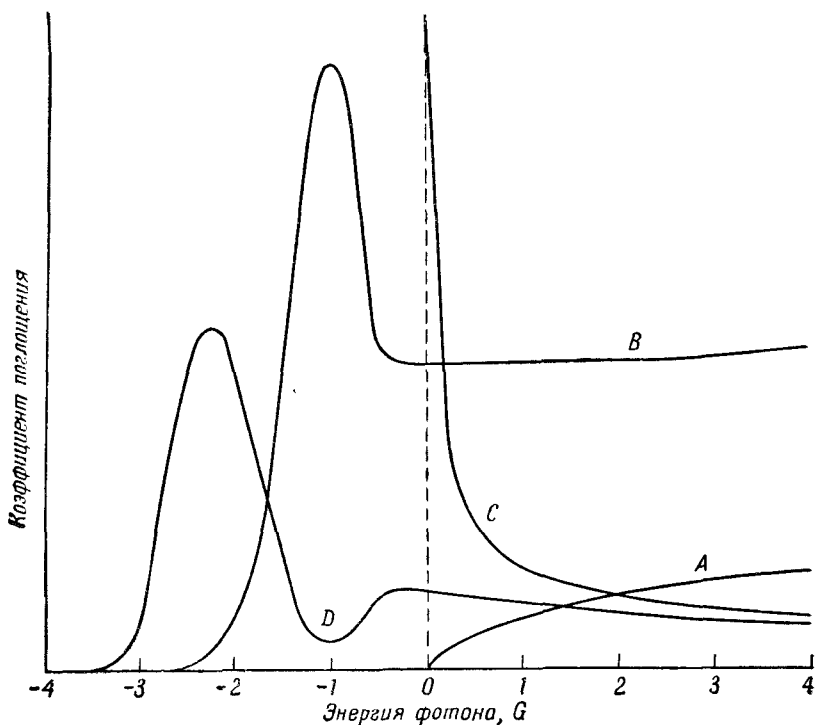
справедливы для достаточно сильных полей таких, что

$$\beta \equiv \frac{e^2 \hbar^3 H_z}{\mu^2 e^3 c} = \frac{e H_z \hbar / \mu c}{2G} \gg 1, \quad (9.32)$$

и сводятся к тому, что волновые функции относительного движения (в цилиндрической системе координат) имеют вид произведений

$$F_v(\mathbf{r}) = \psi(\rho, \varphi) f(z), \quad (9.33)$$

где  $\psi(\rho, \varphi)$  — такая же функция  $\rho$  и  $\varphi$ , как и в отсутствие кулоновского взаимодействия, а  $f(z)$  — решение эффективного уравнения Шредингера, в котором  $V(z)$  представляет собой потен-



Ф и г. 24. Сравнение результатов расчета формы края полосы поглощения для простых зоно-зонных переходов. (Из работы Эллиотта и Лудона [15].)

A — в отсутствие кулоновского взаимодействия и магнитного поля; B — с учетом только кулоновского взаимодействия (нормальный экситонный спектр); C — при наличии только магнитного поля; D — с учетом и кулоновского взаимодействия, и магнитного поля. Предполагается, что ширина экситонных линий равна одной экситонной постоянной Ридберга  $G$ . По оси абсцисс отложена энергия в единицах  $G$ .



циал  $-e^2/\epsilon r$ , усредненный по  $\rho$  и  $\varphi$ . Магнитное поле считается направленным вдоль оси  $z$ . В отсутствие кулоновского взаимодействия функция  $f(z)$ , разумеется, является просто плоской волной  $Se^{ikz}$ . При наличии указанного взаимодействия функция  $f(z)$  является решением довольно сложного дифференциального уравнения, сводимого в разумных аппроксимациях к уравнению Уиттекера. При этом оказывается, что существуют: а) связанные состояния и б) решения, соответствующие непрерывному спектру, находящиеся в таком же отношении к волновым функциям состояний Ландау, как волновые функции кулоновской задачи к плоским волнам. Связанные состояния аналогичны волновым функциям экситонных состояний, и переходы в наименьшее из них, как это показано на фиг. 24, являются сравнительно интенсивными. Кривая  $B$  — теоретическая кривая коэффициента поглощения для «разрешенной» водородоподобной серии, ширина линий которой предполагается равной одной экситонной постоянной Ридберга. Кривая  $D$  — аналогичная кривая, но при магнитном поле такой величины, что параметр  $\beta$  [формула (9.32)] равен 2. Таким образом, в магнитном поле пик сдвигается, а поглощение в непрерывном спектре уменьшается.

От этих кривых резко отличаются кривые, найденные без учета кулоновского взаимодействия. Кривая  $A$  соответствует коэффициенту поглощения для процесса рождения светом пары носителей электрона и дырки. Кривая  $C$  характеризует влияние магнитного поля на коэффициент поглощения [234]. В случае слабо связанных экситонов с небольшой шириной уровня, как это видно из кривой  $B$ , из-за кулоновского взаимодействия невозможно определить положение дна зоны проводимости по спектру поглощения даже в отсутствие магнитного поля. В сильном магнитном поле кулоновское взаимодействие еще более сдвигает пик поглощения свободными носителями от края зоны проводимости на величину, равную нескольким экситонным постоянным Ридберга. К реальным кристаллам расчеты Эллиотта и Лудона неприменимы, так как единственный кристалл, для которого были получены достаточно большие величины  $\beta$ ,  $Ge$  имеет сложную зонную структуру. Но качественно результаты этих авторов, по-видимому, справедливы [162], и их следует принимать во внимание при интерпретации данных по поглощению в магнитном поле на основе уровней Ландау свободных частиц.

**3. Промежуточные случаи.** В случае экситона Френкеля как волновая функция относительного движения электрона и дырки, так и соответствующие локализованные функции экситона с самого начала предполагались известными. В случае экситона

Ванье предполагалось, что волновая функция относительного движения хорошо описывается водородоподобной функцией, и главное внимание было уделено основным характеристикам водородоподобного спектра (Эллиотт) и относительным вероятностям переходов между состояниями, образованными зоной проводимости и валентной зоной (Томас и Хопфилд). Меньше внимания было уделено расчетам абсолютных величин, т. е. вычислению  $z_{nm}$  и  $z_{nm}(\beta_0)$  в выражениях (9.25) и (9.26), поскольку в наиболее интересных кристаллах неизвестны даже блоховские одноэлектронные функции. В случае экситонов промежуточной связи ни волновые функции относительного движения, ни локализованные функции не известны с достаточной точностью. Поэтому сравнение измеренных сил осциллятора с предсказанными может служить лишь для выбора модельных волновых функций.

Единственными работами в этом направлении, известными автору, являются работы по изучению кристалла NaCl [12, 13, 133, 134]. Как уже указывалось в § 5, в качестве орбитальной части волновой функции дырки  $a_{m0}$  берется волновая функция электрона Cl-3p. Вопрос же об орбитальной части волновой функции электрона является спорным, хотя весьма вероятно, что для двух наиболее интересных наинизших экситонных состояний она полностью симметрична. В модели «возбуждения» она выбирается в виде

$$\psi_E = Ce^{-r/\alpha} g(\mathbf{r}), \quad (9.34)$$

где  $g(\mathbf{r})$  — волновая функция состояния с  $\mathbf{k}=0$  в зоне проводимости,  $\alpha$  — длина затухания порядка 2,5—3 боровских радиусов. В модели переноса электрона она имеет вид

$$\psi_T = (6O)^{-1/2} \sum_j \varphi_{\text{Na } 3s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (9.35)$$

где  $O$  — нормировочный множитель, а суммирование по  $j$  производится по всем ближайшим соседям иона Cl<sup>-</sup>, с которым по предположению связана дырка, т. е. по шести ионам Na<sup>+</sup>. По оценке авторов [12, 235] в NaCl сила осциллятора на один электрон для перехода на нижайший уровень дублета равна 0,05. Если воспользоваться волновыми функциями электрона (9.34) и (9.35), то для силы осциллятора можно получить значения 0,06 в первом случае и 0,22 во втором [101, 102]. Следовательно, модель «возбуждения» для расчета сил осциллятора более предпочтительна. Более сложный расчет в модели «переноса электрона» [133] с использованием линейных комбинаций детерминантных волновых функций приводит к значению 0,9. Хотя расчет с помощью функции (9.35) приводит к лучшему согласию с экспериментом, он менее корректен, чем расчет с помощью

детерминантных функций, так как в нем не учитывается перекрытие волновых функций иона  $\text{Na}$  и  $\text{Cl}^-$  (множитель  $O$  дает поправку лишь на перекрытие функций  $3s - 3s$ ). Следовательно, (9.35) не учитывает модуляцию функции  $3s$  вблизи ядра атома  $\text{Cl}$ . С другой стороны, известно, что детерминантные функции ненадежны, поскольку с их помощью нельзя вообще предсказать энергию перехода. Расчет сил осциллятора с помощью волновых функций, предложенных Дыкманом и Цертвадзе [130], не проводился.

Интересной особенностью сил осцилляторов экситонных переходов в щелочно-галогидных кристаллах и кристаллах инертных газов является наблюдающееся иногда обращение отношения интенсивностей линий наименьшего дублета. В аналогичном спектре поглощения атома в случае предельной  $jj$ -связи этот дублет возникает из-за переходов в возбужденные состояния  $\left(\frac{3}{2} \frac{1}{2}\right)$  и  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$ . В тех случаях, когда правило Хунда для взаимного расположения синглетных и триплетных состояний выполняется, переход в  $\left(\frac{3}{2} \frac{1}{2}\right)$  соответствует меньшему значению энергии и является более сильным<sup>1)</sup>. Хотя правило Хунда для экситонов не всегда выполняется [140, 236], похоже, что в  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  [237],  $\text{RbBr}$  и  $\text{KBr}$  [6, 118—120] и  $\text{Kr}$ <sup>2)</sup> имеет место  $jj$ -связь. Но, с другой стороны, данные указанных работ могут свидетельствовать о том, что наименьший «прямой» экситон не связан с электронными состояниями, соответствующими центру зоны<sup>3)</sup>.

Высказывалось мнение [238], что отношение интенсивностей линий дублета в щелочно-галогидных кристаллах должно быть таким же, как и для соответствующих переходов в атоме инертного газа, подобном иону галоида. Но применимость такой модели весьма ограничена из-за предположения о полной тождественности промежуточной связи в этих двух системах.

**4. Другие работы.** В рамках данного обзора мы не имеем возможности углубиться в подробный анализ всех измеренных

<sup>1)</sup> В случае чистой  $jj$ -связи в атоме линия  $\left(\frac{3}{2} \frac{1}{2}\right)$  в 2 раза интенсивнее линий  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$  — верхней компоненты дублета. При приближении к пределу  $LS$ -связи интенсивности линий становятся одинаковыми примерно тогда, когда энергия спин-орбитального взаимодействия и энергия обменного взаимодействия равны друг другу.

<sup>2)</sup> R. S. Knox, Thesis, University of Rochester, 1958 (не опубликовано).

<sup>3)</sup> Это предположение возникло в обсуждении с д-ром Эренрейхом, который полагает, что на его основе можно объяснить ряд данных по спектрам отражения некоторых щелочно-галогидных кристаллов.

в настоящее время спектров поглощения. За исключением спектров щелочно-галогидных кристаллов, они, как правило, интерпретировались в рамках модели Ванье из-за сравнительной простоты ее предсказаний. По этому вопросу существуют хорошие обзоры [19—21], и мы здесь лишь перечислим кристаллы, спектры поглощения которых были измерены и теоретически проанализированы:  $\text{HgI}_2$  [235],  $\text{Cu}_2\text{O}$  (более высокие зоны проводимости) [240], медно-галогидные кристаллы [241—244], ряд смешанных кристаллов типа  $\text{IIA} - \text{IVB}$  [245—247],  $\text{LiF}$  [121, 122], галлиево-галогидные кристаллы [248—250] и кристаллы инертных газов [68, 71].

### В. Ограниченность квазиклассической теории. «Эффекты запаздывания»

Как мы уже отмечали, элементарная теория интенсивности линий поглощения не может предсказать форму кривых поглощения и дисперсии. Процесс поглощения света в этой теории рассматривается как превращение фотона в экситон, который затем переходит в другое возбужденное состояние с достаточно большим временем жизни. Следует заметить [251], что вероятность перехода (9.10) для процесса поглощения содержит множитель  $N$ . То, что такой множитель должен появляться в выражении для вероятности поглощения, вполне понятно. Но точно такой же множитель будет присутствовать и в выражении для вероятности спонтанного испускания. Он возникает вследствие предположения о полной когерентности фотона во всем кристалле и приводит к слишком малому времени жизни ( $\sim 10^{-30}$  сек) экситонного состояния с волновой функцией  $\Psi_{\nu\mathbf{k}}$  в кристалле. Этот парадокс, по-видимому, лучше всего можно объяснить на основе представления о «запаздывании» — квантового аналога теории Лоренца, развитого в работах Фано [49] и Хопфилда [252]<sup>1)</sup>. Эти авторы обратили внимание на то, что ни фотон, ни экситон не являются истинными собственными состояниями *полной* системы кристалл плюс электромагнитное поле.

Чтобы корректно сформулировать эту проблему, а также для удобства последующих ссылок запишем результаты § 9, В в представлении вторичного квантования. В нулевом приближении будем описывать кристалл и поле фотонов амплитудами состояний  $|\dots N_{\nu\mathbf{k}} \dots, n_{\xi\mathbf{k}} \dots\rangle$ , где  $\{N_{\nu\mathbf{k}}\}$  и  $\{n_{\xi\mathbf{k}}\}$  — совокупности чисел заполнения для экситонов и фотонов,  $n_{\xi\mathbf{k}}$  — число фотонов с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и поляризацией  $\xi$ . Гамильтониан полной системы (кристалл плюс электромагнитное поле) с учетом лишь линейного члена их взаимодействия записывается

<sup>1)</sup> См. также работу [222]. — *Прим. ред.*

в виде

$$H = \sum_{\nu, \mathbf{K}} E_{\nu\mathbf{K}} b_{\nu\mathbf{K}}^\dagger b_{\nu\mathbf{K}} + \sum_{\xi, \mathbf{x}} \hbar \omega_{\xi\mathbf{x}} a_{\xi\mathbf{x}}^\dagger a_{\xi\mathbf{x}} + \\ + \sum_{\xi, \nu, \mathbf{K}} [\bar{\delta}(\mathbf{x} - \mathbf{K}) g_\nu(\xi, \mathbf{x}) b_{\nu\mathbf{K}}^\dagger a_{\xi\mathbf{x}} + \text{Эрмит. сопр.}], \quad (9.36)$$

где первый член — оператор энергии экситонов (см. § 7), а второй — гамильтониан поля поперечных фотонов,  $a_{\xi\mathbf{x}}$  и  $a_{\xi\mathbf{x}}^\dagger$  — бозе-операторы рождения и уничтожения фотона ( $\xi, \mathbf{x}$ ). Эти операторы действуют следующим образом (подробнее см. [146], § 48):

$$a_{\xi\mathbf{x}} | \dots N_{\nu\mathbf{K}} \dots, \dots n_{\xi\mathbf{x}} \dots \rangle = \\ = n_{\xi\mathbf{x}}^{1/2} | \dots N_{\nu\mathbf{K}} \dots, \dots n_{\xi\mathbf{x}} - 1 \dots \rangle, \quad (9.37)$$

$$a_{\xi\mathbf{x}}^\dagger | \dots N_{\nu\mathbf{K}} \dots, \dots n_{\xi\mathbf{x}} \dots \rangle = \\ = (n_{\xi\mathbf{x}} + 1)^{1/2} | \dots N_{\nu\mathbf{K}} \dots, \dots n_{\xi\mathbf{x}} + 1 \dots \rangle. \quad (9.38)$$

Операторы рождения  $b_{\nu\mathbf{K}}^\dagger$  и уничтожения  $b_{\nu\mathbf{K}}$  экситона ( $\nu\mathbf{K}$ ), введенные в § 7, действуют на эти же волновые функции аналогичным образом. Константу связи  $g$  можно вычислить следующим способом. Так как матричный элемент оператора экситон-фотонного взаимодействия, входящего в выражение (9.36), на функциях  $| \dots 1_{\nu\mathbf{K}} \dots, \dots n_{\xi\mathbf{x}} - 1 \dots \rangle$  и  $| \dots 0_{\nu\mathbf{K}} \dots, \dots n_{\xi\mathbf{x}} \dots \rangle$  равен

$$n_{\xi\mathbf{x}}^{1/2} g_\nu(\xi, \mathbf{x}) \bar{\delta}(\mathbf{x} - \mathbf{K}), \quad (9.39)$$

то, сравнивая его с тем же самым матричным элементом, записанным в обычном представлении, находим

$$n_{\xi\mathbf{x}}^{1/2} g_\nu(\xi, \mathbf{x}) = -\frac{e}{mc} N^{1/2} A_0(\xi, \mathbf{x}) e_{\xi\mathbf{x}} \cdot (e^{i\mathbf{x}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{p})_{\nu\mathbf{K}, 0}. \quad (9.40)$$

Поскольку величина  $n(2\pi^2 c)^{-1} \omega_{\xi\mathbf{x}}^2 |A_0|^2$  — макроскопическая плотность энергии электромагнитного поля частоты  $\omega_{\xi\mathbf{x}}$ , в представлении вторичного квантования имеет вид  $n_{\xi\mathbf{x}} \hbar \omega_{\xi\mathbf{x}} V^{-1}$ , окончательно находим

$$g_\nu(\xi, \mathbf{x}) = -\frac{e}{mc} \left( \frac{2\pi \hbar c}{\Omega_0 \mathbf{x}} \right)^{1/2} \mathbf{e}_{\xi\mathbf{x}} \cdot (e^{i\mathbf{x}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{p})_{\nu 0}, \quad (9.41)$$

где положено  $V/N = \Omega_0$ , а частота  $\omega$  исключена с помощью соотношения  $\omega = c\mathbf{x}/n$ .

С помощью оператора экситон-фотонного взаимодействия можно вычислить как вероятность испускания, так и вероятность поглощения света, рассматривая при этом испускание как один из возможных механизмов исчезновения экситона. Экситон-фотонное взаимодействие достаточно велико; оно порядка

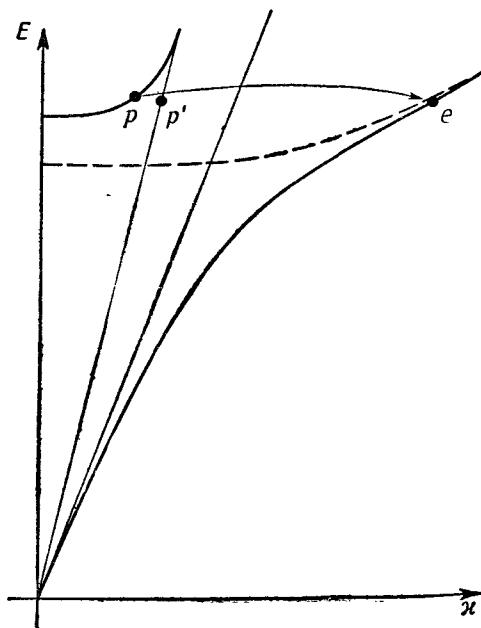
$f^{1/2}(e^2/d)$ , где  $d$  — характерное межатомное расстояние, а  $f$  — сила осциллятора перехода (9.1). В случае сильных переходов оно сравнимо по величине с энергией экситонного (или фотонного) поля. Фано и Хопфилд исключили оператор экситон-фотонного взаимодействия, линейный по бозе-операторам фотонов и экситонов, с помощью унитарного преобразования. В результате они нашли (мы приводим их результаты в упрощенном виде), что возбуждения системы, отвечающие волновому вектору  $\kappa$ , лучше всего описываются волновыми функциями

$$A_{\kappa}^{\dagger} | \dots 0 \dots, \dots 0 \dots \rangle, \quad (9.42)$$

где

$$A_{\kappa}^{\dagger} = c_1(\xi, \kappa) a_{\xi, \kappa}^{\dagger} + c_2(\xi, \kappa) b_{\nu \kappa}^{\dagger} \quad (9.43)$$

— оператор рождения квазичастицы («поляритона»), возникающей в результате смешивания состояний поперечных фотонов и экситонов. Вывод явных выражений для коэффициентов  $c_1$  и  $c_2$  заставил бы нас отклониться далеко в сторону. Мы здесь заметим лишь, что эти коэффициенты полностью определяются величинами  $g_{\nu}$  и «энергетическим знаменателем» — разностью



Фиг. 25. Рассеяние «сильно смешанной» частицы  $p$  (поляритона) с переходом в сравнительно долгоживущее экситонное состояние  $e$ , вероятность возбуждения которого непосредственно внешним фотоном  $p'$  мала.

$h\omega$  и энергии экситона. Поэтому те экситонные состояния и фотоны, энергии которых при одном и том же значении волнового вектора достаточно сильно отличаются, по отдельности являются хорошими собственными состояниями системы. Хотя дисперсионные кривые фотонов и экситонов пересекаются (фиг. 25), существенно смешиваться с поперечным светом будет лишь небольшая часть экситонных состояний. Но именно эти экситонные состояния и могут создаваться фотонами.

Основные представления теории Лоренца можно теперь сформулировать на языке квантовой механики следующим образом: внешний фотон переводит кристалл в возбужденное состояние, описываемое поляритонным пакетом, т. е. суперпозицией состояний  $A_{\mathbf{k}}^{\dagger}|0\rangle$ . Если созданный поляритон не успеет провзаимодействовать с диссипативной подсистемой, то, пройдя через весь кристалл, он вновь превратится в тот же самый фотон. Но благодаря своей экситонной компоненте поляритон может перейти в состояния, связь которых с внешними фотонами значительно слабее (так называемые «безызлучательные» состояния). Переход поляритона в такие состояния может произойти в результате его рассеяния на фононе или точечном дефекте. Следовательно, для истинного поглощения света в кристалле необходимо наличие фононов или других несовершенств решетки. Подобный анализ несколько не обесценивает результаты полуклассической теории (см. § 9, А и Б): просто их можно интерпретировать по-другому [222]<sup>1)</sup>.

Выше было найдено, что вероятность перехода системы в единицу времени в возбужденное состояние под действием света пропорциональна квадрату константы связи экситон-фотонного взаимодействия. Эта же величина является мерой вероятности перехода поляритона в другие доступные долгоживущие состояния, поскольку полная вероятность такого процесса пропорциональна экситонной амплитуде в поляритоне.

Тот факт, что истинные состояния системы вблизи  $\mathbf{K}=0$  не являются чисто экситонными, как уже отмечалось в § 7, А, вносит некоторые изменения в картину бозе-эйнштейновской конденсации экситонов. Если бы конденсация происходила в наинизшее энергетическое состояние вблизи  $\mathbf{K}=0$ , то это означало бы, что возбуждения «сползают» по нижней кривой фиг. 25, конденсируясь, так сказать, вне кристалла, ибо в этой части

---

<sup>1)</sup> Автор здесь, по-видимому, имеет в виду другую работу Аграновича [УФН, 71, 141 (1960)]. Ограниченность полуклассической теории проявляется при рассмотрении тех процессов, которые существенно зависят от формы спектра поляритонов в окрестности точки  $\mathbf{K}=0$  (см. [285] и ниже § 10, Б). — *Прим. ред.*

нижней кривой поляритон фактически является поперечным фотоном. Следовательно, бозе-конденсация может происходить лишь в состоянии верхней ветви фиг. 25 или в другие точки бриллюэновской зоны, из которых невозможен прямой излучательный переход.

### Г. Двухэлектронные переходы в твердых телах [253]

Одним из важных процессов, которые нельзя описать в нулевом одноэлектронном приближении (см., например, [117], гл. 9, 15), является двухэлектронный переход, вызываемый одним фотоном. В атомных спектрах, в особенности в спектрах переходных элементов, эти процессы обнаружены давно, но в твердых телах [254], когда этот процесс соответствует возбуждению двух электронов на двух *различных* атомах, они были открыты лишь в последнее время. В рамках одноэлектронного приближения двухэлектронные переходы становятся возможными при учете поправок первого порядка к волновым функциям нулевого приближения, обусловленных кулоновским взаимодействием, и могут быть названы корреляционными эффектами. Обычно рассматривают корреляционные поправки к *энергиям*. В атомных системах это энергия «конфигурационного взаимодействия», а в молекулярных системах и твердых телах — энергия Ван-дер-Ваальса. Поправкам второго порядка к энергиям соответствуют поправки первого порядка в волновых функциях. Пусть  $\psi_0^{(0)}$  и  $\psi_{ab}^{(0)}$  — волновые функции нулевого приближения основного состояния и состояния с двумя возбужденными электронами, построенные как произведения одноэлектронных функций. Тогда соответствующие волновые функции первого порядка будут иметь следующий вид:

$$\psi_0^{(1)} = \psi_0^{(0)} + \sum_{a', b' \neq 0} \lambda_{0, a'b'} \psi_{a'b'}^{(0)} + \dots \quad (9.44)$$

и

$$\psi_{ab}^{(1)} = \psi_{ab}^{(0)} + \lambda_{ab, 0} \psi_0^{(0)} + \dots \quad (9.45)$$

Здесь  $\lambda$  — коэффициенты смешивания состояний, представляющие собой матричные элементы кулоновского взаимодействия на волновых функциях  $\psi_0^{(0)}$  и  $\psi_{ab}^{(0)}$ , деленные на соответствующие энергетические знаменатели. Матричный элемент оператора электрического диполя на волновых функциях  $\psi_0^{(0)}$  и  $\psi_{ab}^{(0)}$  равен нулю, так как этот оператор равен сумме одноэлектронных операторов [117, 251]. Но соответствующий матричный элемент на функциях  $\psi_0^{(1)}$  и  $\psi_{ab}^{(1)}$  может быть отличен от нуля. Рассмотрим, например, то слагаемое в сумме (9.44), которое соответствует  $a = a'$ . Матричный элемент одноэлектронного оператора на функ-



циях  $\psi_{ab}^{(0)}$  и  $\psi_{ab'}^{(0)}$ , отличен от нуля, если возбужденные состояния  $b$  и  $b'$  обладают соответствующей симметрией. Различные переходы, которые могут происходить при возбуждении одним фотоном двух различных атомов в твердых телах, были подробно рассмотрены Декстером [251].

Образование двух экситонов под действием одного фотона может происходить точно таким же образом. Овандер [255], используя теорию Аграновича [222], пришел к выводу, что вероятность рождения двух экситонов примерно в  $(a/d)^3 f_{bb'}$  раз меньше вероятности рождения одного экситона (разрешенный переход). Здесь  $f_{bb'}$  — сила осциллятора перехода между упомянутыми выше состояниями с волновыми функциями  $\psi_{ab}^{(0)}$  и  $\psi_{ab'}^{(0)}$ ,  $a$  — размер «атомной орбиты», а  $d$  — межатомное расстояние. Овандер считает, что ряд данных по твердому кислороду [256] говорит в пользу двухэкситонного механизма. Мьякава [257] для объяснения обнаруженного Милграмом и Гивенсом [121, 122] в LiF пика поглощения при 25 эв подобным же образом обобщил метод Тоядзавы [177]. Можно надеяться, что в ближайшее время подобные расчеты будут уточнены и это даст возможность сравнивать их с экспериментом. Правда, из-за большого числа различных возбужденных уровней вблизи уровня удвоенной энергии экситона изучать экспериментально двух-экситонный механизм значительно труднее, чем случай возбуждения двух примесных атомов.

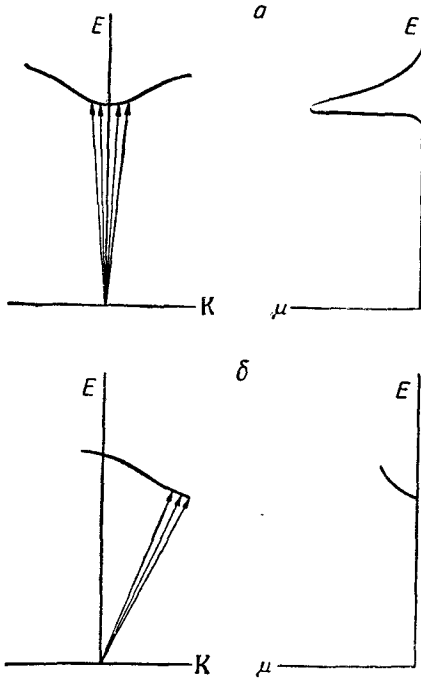
Лудоном [258]<sup>1)</sup> был рассмотрен обратный процесс, поглощение двух фотонов с рождением одного экситона. Но автору настоящего обзора неизвестны какие-либо прямые экспериментальные доказательства существования этого механизма<sup>2)</sup>.

## § 10. Процессы с участием фононов

Если не считать одного частного случая, рассмотренного в § 7, мы пока что нигде явно не учитывали фононов. Недостатком теории, изложенной в § 9, является, главным образом, то, что в ней не учитываются механизмы, приводящие к истинному поглощению света. Эта теория позволяет найти лишь интегральный коэффициент поглощения, соответствующий переходам в изолированное экситонное состояние. Но в идеальном кристалле, атомы которого совершают колебания около положений

<sup>1)</sup> Эта работа является обобщением одноэлектронной теории экситона, развитой Браунштейном [259].

<sup>2)</sup> С современным состоянием теоретических и экспериментальных исследований нелинейных оптических эффектов в кристаллах читатель может познакомиться в обзорах Овандера [УФН, 86, 3 (1965)] и Бонч-Бруевича и Ходового [УФН, 85, 3 (1965)]. — *Прим. ред.*



Фиг. 26. Иллюстрация изменения экситонного спектра поглощения при нарушении правил отбора по квазимпульсу.

На диаграммах *a* показано, как уширяется первоначально дельта-образная линия. На диаграммах *b* показано, как возникает поглощение там, где оно полностью запрещено в идеальном кристалле с покоящимися атомами. На фигуре *E* — энергия экситонного состояния (слева) или соответствующая ей энергия фотона (справа); *K* — обычный волновой вектор,  $\mu$  — коэффициент поглощения в произвольных единицах.

полный гамильтониан кристалла получаем

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_I (\nabla_I \mathcal{H})_0 \cdot \mathbf{u}_I + \frac{1}{2} \sum_I \sum_J \mathbf{u}_I (\nabla_I \nabla_J \mathcal{H})_0 \cdot \mathbf{u}_J + \dots + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{u}}_I^2. \quad (10.1)$$

равновесия, энергия экситонов рассеивается и поглощается фононами. Фононы приводят к уширению и сдвигу положения линий поглощения, предсказываемых элементарной теорией. Это связано с тем, что учет фононов приводит к новым правилам отбора по квазимпульсу, в силу чего оказываются в той или иной степени разрешенными переходы в экситонные состояния, расположенные в окрестности точки  $K = \kappa$ . Доказательством тому служит существование «косых переходов», наблюдаемых в тех случаях, когда экстремум экситонной зоны расположен при  $K \neq 0$  (фиг. 26).

В § 10, А мы рассмотрим экситон-фононное взаимодействие, в § 10, Б и В — сдвиг и уширение линий, в § 10, Г — «косые переходы».

### А. Экситон-фононное взаимодействие [3, 31, 260, 261]

В § 2 мы предполагали, что остовы атомов покоятся в равновесных положениях идеальной решетки. Допустим теперь, что атомы могут испытывать малые смещения из своих равновесных положений. Если обозначить смещение атома *I* через  $\mathbf{u}_I$ , то, разлагая в ряд по этим смещениям, полу-

Индекс «0» означает, что соответствующую величину следует вычислять в равновесных положениях решетки. Последний член в (10.1) представляет собой оператор кинетической энергии атомов кристалла. Ограничиваясь гармоническим приближением (см., например, [53], § 14), запишем волновую функцию всей системы как произведение волновой функции электронной подсистемы, удовлетворяющей уравнению Шредингера с гамильтонианом  $\mathcal{H}_0$ , и волновой функции колебательного состояния кристалла, вычисляемой с помощью оператора кинетической энергии и динамической матрицы, представляющей собой среднее значение  $(\nabla_I \nabla_J \mathcal{H})_0$  при данной электронной конфигурации. Равновесному состоянию решетки соответствует нулевое среднее значение второго члена выражения (10.1). Если концентрация экситонов не слишком велика, динамическая матрица определяется главным образом распределением плотности электронов в основном состоянии. В этом случае фононный спектр не зависит от наличия экситонов. Но это справедливо только для обычных экситонов, т. е. для тех, которые не локализованы на каком-либо узле решетки. При наличии же локализации искажение решетки в районе локализации экситона неизбежно приведет к изменению фононного спектра.

Возвращаясь вновь к выражению (10.1), выразим гамильтониан через нормальные координаты

$$q_{\sigma f} = N^{-1/2} \sum_I \sum_l c_{\sigma l}(\mathbf{f}) e^{i\mathbf{f} \cdot \mathbf{R}_I} M_{I l}^{1/2} u_{I l}, \quad (10.2)$$

где  $\mathbf{f}$  — волновой вектор фонона,  $\sigma$  — номер ветви фононного спектра, а  $c$  — известные коэффициенты перехода к нормальным координатам. Индекс  $l$  в этом выражении следует понимать как номер элементарной ячейки, а суммирование по  $i$  производится по компонентам радиус-векторов всех атомов элементарной ячейки. Так как нормальной координате  $q_{\sigma f}$  соответствует частота  $\omega_{\sigma f}$ , полный гамильтониан приобретает вид

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \sum_{\sigma, \mathbf{f}} \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\sigma f}} \right)_0 q_{\sigma f} + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \mathbf{f}} (\dot{q}_{\sigma f}^+ \dot{q}_{\sigma f} + \omega_{\sigma f}^2 q_{\sigma f}^+ q_{\sigma f}). \quad (10.3)$$

В этом выражении мы опустили все ангармонические члены. Сравнительно простой вид второго слагаемого в (10.3) связан с инвариантностью суммы  $\sum_I \mathbf{u}_I \cdot \nabla_I$  относительно унитарного преобразования типа (10.2). После перехода к представлению вторичного квантования первое и третье слагаемые в (10.3) окажутся диагональными по всем квантовым числам электронов и фононов. Второй же член будет представлять собой

оператор экситон-фононного взаимодействия. В этом можно убедиться, заметив, что оператор  $(\partial \mathcal{H} / \partial q_{\sigma \mathbf{f}})_0$  не обладает полной трансляционной симметрией решетки. При трансляции на вектор решетки  $\mathbf{m}$  этот оператор умножается на  $e^{-i\mathbf{f} \cdot \mathbf{m}}$  и поэтому действует только на те волновые функции электронных состояний (и, в частности, экситонных), полный волновой вектор которых отличается от  $\mathbf{f}$  на вектор обратной решетки, умноженный на  $2\pi$ . Последнее будет более ясно из последующих вычислений. Выразим вначале константу связи  $G$  экситон-фононного взаимодействия через матричный элемент оператора  $(\partial \mathcal{H} / \partial q_{\sigma \mathbf{f}})_0$  на волновых функциях экситонных состояний

$$\int \Psi_{\mathbf{v}\mathbf{K}}^* \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\sigma \mathbf{f}}} \right)_0 \Psi_{\mathbf{v}'\mathbf{K}'} d\tau \equiv \bar{\delta}(\mathbf{f} - \mathbf{K} + \mathbf{K}') \left( \frac{2\omega_{\sigma \mathbf{f}}}{\hbar} \right)^{1/2} G_{\sigma \mathbf{f}}(\mathbf{v}\mathbf{K}, \mathbf{v}'\mathbf{K}'). \quad (10.4)$$

Так как этот матричный элемент отвечает процессу рассеяния экситона  $\mathbf{v}'\mathbf{K}'$  с переходом его в состояние  $\mathbf{v}\mathbf{K}$ , то в представлении вторичного квантования мы можем оператор  $\partial \mathcal{H} / \partial q_{\sigma \mathbf{f}}$  записать в виде суммы, с учетом всех возможных процессов указанного типа, т. е.

$$\sum_{\mathbf{v}\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{v}'\mathbf{K}'} \bar{\delta}(\mathbf{f} - \mathbf{K} + \mathbf{K}') \left( \frac{2\omega_{\sigma \mathbf{f}}}{\hbar} \right)^{1/2} G_{\sigma \mathbf{f}}(\mathbf{v}\mathbf{K}, \mathbf{v}'\mathbf{K}') b_{\mathbf{v}\mathbf{K}}^\dagger b_{\mathbf{v}'\mathbf{K}'}. \quad (10.5)$$

Для окончательного перехода к представлению вторичного квантования введем операторы рождения  $\alpha_{\sigma \mathbf{f}}^\dagger$  и уничтожения  $\alpha_{\sigma \mathbf{f}}$  фонона ( $\sigma \mathbf{f}$ ):

$$q_{\sigma \mathbf{f}} = i \left( \frac{\hbar}{2\omega_{\sigma \mathbf{f}}} \right)^{1/2} (\alpha_{\sigma \mathbf{f}} - \alpha_{\sigma, -\mathbf{f}}^\dagger), \quad (10.6)$$

$$\dot{q}_{\sigma \mathbf{f}} = \left( \frac{\hbar\omega_{\sigma \mathbf{f}}}{2} \right)^{1/2} (\alpha_{\sigma \mathbf{f}} + \alpha_{\sigma, -\mathbf{f}}^\dagger). \quad (10.7)$$

Так как  $\alpha_{\sigma \mathbf{f}}$  и  $\alpha_{\sigma \mathbf{f}}^\dagger$  — обычные бозе-операторы, то действие каждого из них на волновую функцию системы сводится к уменьшению или увеличению числа фононов ( $\sigma \mathbf{f}$ ) на единицу и умножению ее на  $n_{\sigma \mathbf{f}}^{1/2}$  или  $(n_{\sigma \mathbf{f}} + 1)^{1/2}$ , где  $n_{\sigma \mathbf{f}}$  — число фононов ( $\sigma \mathbf{f}$ ). С помощью этих операторов выражение (10.3) можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\mathbf{v}\mathbf{K}} E_{\mathbf{v}\mathbf{K}} b_{\mathbf{v}\mathbf{K}}^\dagger b_{\mathbf{v}\mathbf{K}} + \sum_{\sigma \mathbf{f}} \hbar\omega_{\sigma \mathbf{f}} \left( \alpha_{\sigma \mathbf{f}}^\dagger \alpha_{\sigma \mathbf{f}} + \frac{1}{2} \right) + \\ & + \sum_{\mathbf{v}\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{v}'\mathbf{K}'} \sum_{\sigma \mathbf{f}} \bar{\delta}(\mathbf{f} - \mathbf{K} + \mathbf{K}') iG_{\sigma \mathbf{f}}(\mathbf{v}\mathbf{K}, \mathbf{v}'\mathbf{K}') b_{\mathbf{v}\mathbf{K}}^\dagger b_{\mathbf{v}'\mathbf{K}'} (\alpha_{\sigma \mathbf{f}} - \alpha_{\sigma, -\mathbf{f}}^\dagger). \end{aligned} \quad (10.8)$$

В таком (или эквивалентном) виде экситон-фононный гамильтониан использовался во многих работах, и мы можем считать его имеющим стандартный вид. Следует, однако, подчеркнуть, что гамильтониана взаимодействия, линейного по фононным операторам, может оказаться недостаточно при наличии сильной экситон-фононной связи.

То слагаемое в операторе экситон-фононного взаимодействия (10.8), которое содержит оператор  $\alpha_{\sigma i}^+_{-f}$ , отвечает процессу рассеяния экситона с волновым вектором  $\mathbf{K}'$  и одновременного рождения фонона с волновым вектором  $\mathbf{f} = \mathbf{K} - \mathbf{K}'$ . Член с  $\alpha_{\sigma i}$  описывает процесс, в котором уничтожается фонон с волновым вектором  $\mathbf{f} = \mathbf{K} - \mathbf{K}'$  и экситон с волновым вектором  $\mathbf{K}'$ , а рождается экситон с  $\mathbf{K}$ . Поскольку мы используем шредингеровское представление, оператор экситон-фононного взаимодействия не содержит явно закона сохранения энергии, а зависимость от времени сосредоточена только в волновых функциях, но не в операторах. В выражении (10.8) мы опустили члены, линейные по экситонным операторам, поскольку они описывали бы процессы превращения экситона в большое число фононов и наоборот.

«Константа» связи  $G$  экситон-фононного взаимодействия различна для фононов разного типа. В частности, она зависит от того, является ли фонон акустическим или оптическим. Кроме того, она зависит также от вида волновой функции экситона и была вычислена при различных упрощающих предположениях следующим образом.

**1. Экситон Френкеля.** Подставляя волновую функцию экситона Френкеля в выражение (10.4), а также используя оператор

$$\frac{\partial}{\partial q_{\sigma i}} = \sum_i c_{\sigma i}^*(\mathbf{f}) (M_i N)^{-1/2} \sum_I e^{-i\mathbf{f} \cdot \mathbf{R}_I} \frac{\partial}{\partial u_{Ii}} \quad (10.9)$$

и пренебрегая процессами переброса, находим

$$G_{\sigma, \mathbf{k}' - \mathbf{k}}(v\mathbf{K}, v'\mathbf{K}') = \sum_i c_{\sigma i}(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \left( \frac{\hbar}{2\omega_{\sigma, \mathbf{k}' - \mathbf{K}} M_i N} \right)^{1/2} \times \\ \times \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{K}'} e^{-i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R} - \mathbf{K}' \cdot \mathbf{R}')} \int \Phi_v^*(\mathbf{R}) \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial u_{\sigma i}} \right)_0 \Phi_{v'}(\mathbf{R}') d\tau. \quad (10.10)$$

Здесь мы воспользовались обозначениями, введенными в § 3:  $\Phi_v(\mathbf{R})$  — волновая функция возбужденного состояния кристалла, в котором возбужден атом, расположенный в точке  $\mathbf{R}$ . В сравнительно простых моделях наибольший вклад будут вносить члены с  $\mathbf{R} = 0$  и  $\mathbf{R}' = 0$ . Другие члены будут содержать

трехцентровые интегралы. Член с  $\mathbf{R}=\mathbf{R}'=0$  может иногда оказаться существенным, но при  $\mathbf{v}=\mathbf{v}'$  он в большинстве случаев равен нулю из-за симметрии подинтегрального выражения. Если в выражении (10.10) оставить только наибольшие члены, то оно приобретает следующий вид:

$$\sum_i c_{\sigma i}(\mathbf{K}'-\mathbf{K}) \left( \frac{\hbar}{2\omega_{\sigma, \mathbf{K}'-\mathbf{K}} M_i N} \right)^{1/2} \left[ \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \int \Phi_{\mathbf{v}}^*(\mathbf{R}) \times \right. \\ \left. \times \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial u_{\sigma i}} \right)_0 \Phi_{\mathbf{v}'}(0) d\tau + \sum_{\mathbf{R}' \neq 0} e^{i\mathbf{K}'\cdot\mathbf{R}'} \int \Phi_{\mathbf{v}}^*(0) \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial u_{\sigma i}} \right)_0 \Phi_{\mathbf{v}'}(\mathbf{R}') d\tau \right]. \quad (10.11)$$

В диполь-дипольном приближении (см. § 3) интегралы в (10.11) сводятся к градиентам матричных элементов диполь-дипольного взаимодействия, определяющих в модели Френкеля структуру экситонной зоны. Агранович и Конобев [264] вычислили эти интегралы для молекулярного кристалла с простой кубической решеткой Бравэ. Они предполагали, что дипольные моменты всех молекул направлены вдоль оси  $z$ . В приближении ближайших соседей они нашли

$$G_{\sigma, \mathbf{K}'-\mathbf{K}}(\mathbf{v}\mathbf{K}, \mathbf{v}'\mathbf{K}') = \sum_j c_{\sigma j}(\mathbf{K}'-\mathbf{K}) \left( \frac{\hbar}{2\omega_{\sigma, \mathbf{K}'-\mathbf{K}} M_j N} \right)^{1/2} \times \\ \times \left\{ i \frac{3e^2 f_{\mathbf{v}0} \hbar}{m\omega_{\mathbf{v}0} d^3} [(\mathbf{K}'-\mathbf{K})_j - 3(\mathbf{K}'-\mathbf{K})_j \delta_{jz}] \right\}. \quad (10.12)$$

Здесь  $d$  — постоянная решетки,  $f_{\mathbf{v}0}$  — сила осциллятора перехода с частотой  $\omega_{\mathbf{v}0}$ . Суммирование по  $j$  производится по компонентам  $x, y, z$  радиус-вектора атома в элементарной ячейке. В таком приближении с экситонами взаимодействуют только продольные фононы, поскольку все выражение под знаком суммы зависит лишь от  $j$ -й компоненты вектора  $\mathbf{K}'-\mathbf{K}=\mathbf{f}$ . Заменяя суммы в выражении (10.11) интегралами, их можно вычислить также в континуальном приближении [41]. При этом получаются довольно громоздкие выражения, зависящие не только от разности  $\mathbf{K}'-\mathbf{K}$ . Следовательно, с экситонами будут взаимодействовать также и поперечные фононы. В изотропной среде или в кубических кристаллах при использовании выражения (10.12) следует соблюдать некоторую осторожность. Это выражение связывает экситонные состояния с *параллельными* дипольными моментами перехода и поэтому пригодно лишь для изучения «косых» переходов, в которых одно состояние участвует как промежуточное. В общем же случае выражение (10.12) не является матричным элементом, вычисленным на двух достаточно точных волновых функциях.

Другие подробности относительно константы связи экситон-фононного взаимодействия экситона Френкеля с фононами можно найти в работах Давыдова [265], Хага и Иокота [266], а также Симпсона и Петерсона [267].

**2. Экситон Ванье.** В случае экситона Ванье подход несколько иной: здесь упор делается на то, что электрон и дырка ведут себя почти независимо друг от друга, как две частицы с некоторой эффективной массой. Именно, предполагается, что с колебаниями решетки каждая частица взаимодействует отдельно, т. е. что оператор взаимодействия с фононами записывается в виде

$$\sum_{\sigma f} \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\sigma f}} \right) q_{\sigma f} = \sum_i \delta \mathcal{H}(\mathbf{r}_i). \quad (10.13)$$

Матричный элемент этого оператора на волновых функциях экситонных состояний (2.31) определяется выражением

$$\begin{aligned} \int \Psi_{\nu \mathbf{k}}^* \sum_{\sigma f} \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_{\sigma f}} \right)_0 q_{\sigma f} \Psi_{\nu' \mathbf{k}'} d\tau = \\ = \sum_{\beta} \sum_{\beta'} U_{m\nu\mathbf{k}}^*(\beta) U_{m'\nu'\mathbf{k}'}(\beta') \int \Phi_{mn}^*(\mathbf{K}\beta) \times \\ \times \left[ \sum_i \delta \mathcal{H}(\mathbf{r}_i) \right] \Phi_{m'n'}(\mathbf{K}'\beta') d\tau. \end{aligned} \quad (10.14)$$

Воспользовавшись теперь соотношением (2.27) между экситонным представлением и представлением блоховских функций и выразив (10.14) через матричные элементы одночастичного оператора  $\delta \mathcal{H}(\mathbf{r})$ , получим

$$\begin{aligned} \sum_{\beta} \sum_{\beta'} U_{m\nu\mathbf{k}}^*(\beta) U_{m'\nu'\mathbf{k}'}(\beta') \left[ -N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} e^{i(\beta-\beta')\cdot\mathbf{k}} \Xi_{mm'}(\mathbf{k}-\mathbf{K}', \mathbf{k}-\mathbf{K}) + \right. \\ \left. + N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} e^{i(\beta-\beta')\cdot\mathbf{k} + i\beta'(\mathbf{K}-\mathbf{K}')} \Xi_{nn'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}-\mathbf{K}+\mathbf{K}') \right], \end{aligned} \quad (10.15)$$

где

$$\Xi_{mm'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int \Psi_{m\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \delta \mathcal{H}(\mathbf{r}) \Psi_{m'\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) d\tau \quad (10.16)$$

— обычный матричный элемент, отвечающий процессу рассеяния, построенный на блоховских функциях. Поэтому для получения константы экситон-фононного взаимодействия мы можем воспользоваться уже известными результатами зонной

теории.\* Так, для акустических фононов в теории деформационного потенциала [268]

$$\Xi_{mm'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{\sigma\sigma'} \sum_j c_{\sigma j}^*(\mathbf{f}) \left( \frac{\hbar}{2M_j N \omega_{\sigma\mathbf{f}}} \right)^{1/2} \bar{\delta}(\mathbf{f} - \mathbf{k} + \mathbf{k}') i^{-1} f_j E_{mm'}(\alpha_{\sigma\mathbf{f}} - \alpha_{\sigma, -\mathbf{f}}^+), \quad (10.17)$$

где  $E_{mm'}$  — матричный элемент деформационного потенциала на волновых функциях зон  $m$  и  $m'$ , а  $f_j$  —  $j$ -компонента вектора  $\mathbf{f}$ . В случае оптических фононов в полярных кристаллах можно воспользоваться потенциалом Фрелиха (см., например, [186]). Тогда

$$\Xi_{mm'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{\sigma\sigma'} \sum_j c_{\sigma j}^*(\mathbf{f}) \frac{1}{i} \left[ \frac{2\hbar\omega_{\sigma\mathbf{f}}\pi}{N\Omega_0} \right]^{1/2} \times \times \left( \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right)^{1/2} \frac{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')_j}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} \bar{\delta}(\mathbf{f} - \mathbf{k} + \mathbf{k}') (\alpha_{\sigma\mathbf{f}} - \alpha_{\sigma, -\mathbf{f}}^+). \quad (10.18)$$

Здесь  $\sigma$  — индекс ветви оптических фононов, а суммирование по  $j$  учитывает, как и в случае акустических фононов, только продольные фононы;  $\varepsilon_{\infty}$ ,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная при высоких и низких частотах,  $\Omega_0$  — объем элементарной ячейки. Следует отметить, что нами рассматривался потенциал взаимодействия с фононами «неодетых» частиц. В теориях, претендующих на количественное описание, необходимо учесть поляризацию среды и «одеть» электрон и дырку в поляризационную «шубу» [269]<sup>1)</sup>.

Очень важная особенность полученных выше выражений состоит в том, что  $\Xi$  зависит только от разности  $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ . Это приводит к существенному упрощению вычислений. Полагая

$$\Xi(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \Xi(\mathbf{k} - \mathbf{k}'),$$

получаем для (10.15) следующее выражение:

$$\int \Psi_{i\mathbf{k}}^* \sum_{\sigma\sigma'} \left( \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial q_{\sigma\mathbf{f}}} \right) q_{\sigma\mathbf{f}} \Psi_{v'\mathbf{k}'} d\tau = -q_h(mn\nu\mathbf{K}, m'n'\nu'\mathbf{K}') \Xi_{mm'}(\mathbf{K} - \mathbf{K}') + + q_e(mn\nu\mathbf{K}, m'n'\nu'\mathbf{K}') \Xi_{nn'}(\mathbf{K} - \mathbf{K}'), \quad (10.19)$$

где  $q_h$  и  $q_e$  — коэффициенты порядка единицы, определяемые степенью перекрытия функций Ванье:

$$q_h = \sum_{\beta} U_{m\nu\nu\mathbf{K}}^*(\beta) U_{m'n'\nu'\mathbf{K}'}(\beta) \quad (10.20)$$

<sup>1)</sup> В статье Шульца [269] можно найти ссылки на обзоры, посвященные поляронам.



и

$$q_e = \sum_{\beta} U_{mn\nu\mathbf{K}}^*(\beta) U_{m'n'\nu'\mathbf{K}'}(\beta) e^{i\beta \cdot (\mathbf{K}-\mathbf{K}')}. \quad (10.21)$$

Эти коэффициенты впервые были введены (в других обозначениях) Ансельмом и Фирсовым [260, 261]. В приближении эффективной массы при  $mn = m'n'$  эти коэффициенты являются функциями только  $\mathbf{K} - \mathbf{K}'$  независимо от расположения экстремумов зон проводимости и валентных зон и представляют собой фурье-компоненты функции  $F_{\nu}^*(\beta) F_{\nu'}(\beta)$ . Согласно Тоядзаве, они являются мерой эффективности рассеяния электрона и дырки экситона фононом с волновым вектором  $\mathbf{K} - \mathbf{K}'$ .

Используя теперь выражения (10.17) и (10.18) и сопоставляя выражение (10.19) с (10.4), можно вычислить  $G_{\text{от}}$ . Для экситонов, образованных одной и той же зоной проводимости и валентной зоной ( $n = n'$  и  $m = m'$ ), константа связи с акустическими фононами определяется выражением

$$G_{\text{акуст, } \mathbf{K}' - \mathbf{K}}(\nu\mathbf{K}, \nu'\mathbf{K}') = \left( \frac{\hbar}{2MNu} \right)^{1/2} |\mathbf{K}' - \mathbf{K}|^{1/2} [q_h(m\nu\nu\mathbf{K}, m\nu\nu'\mathbf{K}') E_{mm} - q_e(m\nu\nu\mathbf{K}, m\nu\nu'\mathbf{K}') E_{nn}], \quad (10.22)$$

где  $M$  — масса элементарной ячейки,  $u$  — скорость звука,  $E_{ll}$  — деформационный потенциал  $l$ -й зоны. Здесь мы использовали приближение  $\omega_{\text{акуст, } \mathbf{f}} = uf$ , справедливое для всех  $\mathbf{f}$  вблизи центра первой зоны Бриллюэна. Наконец, в случае взаимодействия экситонов с оптическими фононами

$$G_{\text{опт, } \mathbf{K}' - \mathbf{K}}(\nu\mathbf{K}, \nu'\mathbf{K}') = \left( \frac{2\pi\hbar\omega_0 e^2}{N\Omega_0} \right) \left( \frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)^{1/2} \times \\ \times \frac{1}{|\mathbf{K} - \mathbf{K}'|} [-q_h(m\nu\nu\mathbf{K}, m\nu\nu'\mathbf{K}') + q_e(m\nu\nu\mathbf{K}, m\nu\nu'\mathbf{K}')], \quad (10.23)$$

где  $\omega_0$  — частота продольного оптического фонона при  $\mathbf{f} \sim 0$ . О порядке величины и некоторых свойствах этих констант связи мы еще поговорим несколько позднее.

### Б. Уширение линий

Сразу же после появления известных работ Френкеля Пайерлс [3] опубликовал свои результаты исследования эффектов, связанных с учетом фононов. Он использовал линейный по фононам оператор экситон-фононного взаимодействия (10.8) и разделил все кристаллы на две группы: на «рассеиватели» и «поглощатели» в зависимости от того, справедливо или нет для них приближение, линейное по фононам. Пайерлс показал, что

в таком приближении фотоны в «рассеивателях» не могли бы непосредственно переходить в колебания решетки (распадаться на фононы), поскольку из-за большой энергии фотона процесс распада был бы разрешен в очень высоких порядках теории возмущений (для сохранения энергии потребовалось бы слишком много фононов). «Процесс поглощения» происходил бы, но все фотоны вновь излучались бы почти с первоначальной энергией. Френкель [4] пересмотрел рассмотренный Пайерлсом случай «поглощения» на основе представления о захвате экситонов в решетке и связанном с ним изменении равновесных положений ядер. Тем самым постулируется наличие сильной экситон-фононной связи, выходящей за рамки линейного приближения. Он высказал мысль, что «рассеиватели» в том смысле, какой вложил в это понятие Пайерлс, не могут существовать. И действительно, вплоть до недавнего времени ничего похожего на них не было обнаружено. К обсуждению этих вопросов мы вернемся в § 13. Согласно Френкелю, в большинстве случаев фотон создает волновой пакет возбуждения, который многократно рассеивается фононами и захватывается решеткой, прежде чем выйти из кристалла.

**1. Теория возмущений [260, 261, 264, 267, 270—272].** Сложная задача о вычислении коэффициента поглощения как функции частоты падающего света была подробно проанализирована Тоядзавой [262]. Поле фотонов вне кристалла можно связать со сложным полем внутри него, описывая взаимодействие света с кристаллом полным гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{eR} + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_{eL} + \mathcal{H}_L, \quad (10.24)$$

где  $\mathcal{H}_0$  — гамильтониан электронной подсистемы,  $\mathcal{H}_R$  — оператор энергии поперечных фотонов,  $\mathcal{H}_{eR}$  — оператор электрон-фотонного взаимодействия [третий член выражения (9.36)],  $\mathcal{H}_{eL}$  — оператор электрон-фононного взаимодействия, найденный в § 10, А. Оператор  $\mathcal{H}_{eR}$  или  $\mathcal{H}_{eL}$  можно трактовать как малое возмущение, но получаемые при этом результаты имеют ограниченную применимость. Мы уже знаем (см. § 9, В), что для того, чтобы получить правильное описание возбуждений кристалла в отсутствие  $\mathcal{H}_{eL}$ , первые три члена в гамильтониане (10.24) при больших силах осциллятора необходимо рассматривать совместно. Тем не менее рассмотрение обоих операторов  $\mathcal{H}_{eL}$  и  $\mathcal{H}_{eR}$  по теории возмущений представляет определенный интерес, поскольку оно позволяет получить большую информацию относительно формы полос поглощения. Поэтому рассмотрим векторы состояний вида (фотоны; экситоны; фононы) и вычислим в рамках полуклассической теории излучений вероят-

ность переходов типа

$$|1_{\xi\kappa}; 0; \dots n_{\text{of}} \dots\rangle \rightarrow |0; 1_{\nu\mathbf{K}}; \dots n'_{\text{of}} \dots\rangle. \quad (10.25)$$

Здесь и всюду в данном параграфе  $\kappa$  — волновой вектор падающего света ( $\kappa \approx 0$ ). Переход типа (10.25) аналогичен переходу (9.1), но в отличие от последнего в нем возможны изменения чисел заполнения фоновой подсистемы. Если в операторе экситон-фононного взаимодействия учитываются лишь члены, линейные по смещениям атомов, и не учитываются процессы переброса, это изменение сводится к рождению (или уничтожению) только одного фонона с волновым вектором  $\kappa - \mathbf{K}$  или  $-(\kappa - \mathbf{K})$ . Рассматривая оператор  $\mathcal{H}_{eL}$ , который действует только на функции  $|0; 1_{\nu\mathbf{K}}; \dots n'_{\text{of}} \dots\rangle$  как возмущение, вычислим волновые функции системы в первом порядке и подставим их в выражение для вероятности перехода

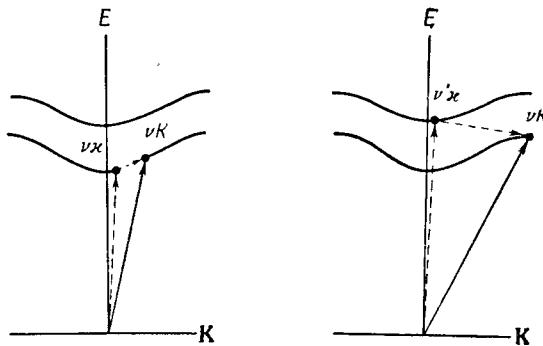
$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} A\nu \sum |\langle 1_{\xi\kappa}; 0; \dots n_{\text{of}} \dots | \mathcal{H}_{eR} | 0; 1_{\nu\mathbf{K}}; \dots n'_{\text{of}} \dots \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_{\nu\mathbf{K}} \pm \hbar\omega_{\text{of}}). \quad (10.26)$$

В этом выражении усреднение по Гиббсу производится по всем начальным состояниям, а суммирование — по всем конечным состояниям. Кроме рассмотренного в § 9 слагаемого, отвечающего бесфононному переходу, мы находим следующие члены:

$$\begin{aligned} & \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\sigma\mathbf{K}} \left| \sum_{\nu'} g_{\nu'}(\xi\kappa) \frac{G_{\sigma, \kappa - \mathbf{K}}(\nu'\kappa, \nu\mathbf{K})}{E_{\nu\mathbf{K}} - E_{\nu'\kappa} + \hbar\omega_{\sigma, \kappa - \mathbf{K}}} \right|^2 \times \\ & \quad \times (\bar{n}_{\sigma, \kappa - \mathbf{K}} + 1) \delta[\hbar\omega - (E_{\nu\mathbf{K}} + \hbar\omega_{\sigma, \kappa - \mathbf{K}})] + \\ & \quad + \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\sigma\mathbf{K}} \left| \sum_{\nu'} g_{\nu'}(\xi\kappa) \frac{G_{\sigma, \mathbf{K} - \kappa}(\nu'\kappa, \nu\mathbf{K})}{E_{\nu\mathbf{K}} - E_{\nu'\kappa} - \hbar\omega_{\sigma, \mathbf{K} - \kappa}} \right|^2 \times \\ & \quad \times \bar{n}_{\sigma, \mathbf{K} - \kappa} \delta[\hbar\omega - (E_{\nu\mathbf{K}} - \hbar\omega_{\sigma, \mathbf{K} - \kappa})], \quad (10.27) \end{aligned}$$

где  $\bar{n}_{\text{of}} = (e^{\hbar\omega_{\text{of}}/kT} - 1)^{-1}$ . В этом приближении теории возмущений<sup>1)</sup> положение линии поглощения, соответствующей прямому

<sup>1)</sup> Вероятность перехода в состояние, волновая функция которого взята в первом порядке теории возмущений, мы вычислили в первом порядке временной теории возмущений с другим оператором возмущения ( $H_{eR}$ ). Следовательно, расчет фактически отвечает второму порядку, и, если его выполнить полностью, мы бы нашли, что интенсивность пика, соответствующего прямому переходу, уменьшилась и перераспределилась по сателлитам так, что полная интенсивность полосы оказалась равной найденной в § 9 интенсивности  $\delta$ -образной полосы. Это частный случай общего правила  $f$ -сумм, сформулированного впервые Пайерлсом [3] для экситонов и известного также в случае других полей (см. [273]). Оно справедливо только для разрешенных изолированных переходов.



Фиг. 27. Внутризонное (а) и межзонное (б) рассеяние экситонов на фонах.

переходу, остается неизменным, но у линии появляется большое число спутников, расположенных при энергиях  $E_{vK} \pm h\omega_{\sigma\Gamma}$ . Поскольку линии-спутники имеют естественную ширину и практически непрерывно распределены, они сливаются в одну размытую полосу поглощения.

Члены в (10.27) с  $v=v'$  отвечают *внутризонным* переходам, члены же с  $v \neq v'$  — *межзонным* переходам. Эти переходы изображены на фиг. 27. Процесс, показанный на фиг. 27, а, приводит к уширению линий, так как рядом с центральной линией близко расположатся линии с энергией  $E_{vK} \pm h\omega_{\sigma, \kappa-K}$ , где  $h\omega_{\sigma, \kappa-K}$  — энергия участвующего в переходе фонана с волновым вектором  $\kappa-K$ . Пунктирная кривая соответствует прямому переходу из основного состояния кристалла в экситонное с волновой функцией  $\Psi_{v\kappa}$ , играющее роль промежуточного состояния. С удалением по энергии от центральной линии энергетические знаменатели в выражении (10.27) уменьшают силу осциллятора линий-спутников, формируя тем самым край полосы поглощения. На фиг. 27, б изображен «косой» переход из промежуточного состояния  $\Psi_{v'\kappa}$  в одно из конечных состояний зоны  $v$  с участием фонана, обладающего достаточно большим волновым вектором<sup>1)</sup>. Такой процесс, возможно, играет важную роль, поскольку соответствующий энергетический знаменатель может оказаться малым. Он конкурирует с прямым переходом в состояние  $\Psi_{v\kappa}$  и может привести к уширению линии, соответствующей зоне  $v'$ . Было высказано предположение [275], что процессы подобного рода ответственны за большую

<sup>1)</sup> Этот переход отличается от «косого» перехода, рассматриваемого в § 10, Г, главным образом тем, что в данном случае дно зоны  $v$  не совпадает с ее краем.

ширину линии  $2s$  в  $\text{Cu}_2\text{O}$ , сравнимую по величине с шириной линии  $1s$ .

Расчеты формы полос поглощения на основе (10.27) очень громоздки, и поэтому обычно теория возмущений в приближении слабой связи с фононами формулируется несколько иначе. Благодаря наличию оператора  $\mathcal{H}_{eL}$  состояние с волновой функцией  $|0; 1_{v\kappa}; \dots n_{\sigma f} \dots\rangle$  имеет конечное время жизни по отношению к переходу в другие состояния с волновой функцией  $|0; 1_{v'K'}; \dots n_{\sigma f'} \dots\rangle$ . Согласно обычной теории возмущений, величина, обратная этому времени жизни, в первом порядке теории возмущений равна

$$\Gamma_{v\kappa} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\sigma v'K'} |G_{\sigma, K'-\kappa}(v'K', v\kappa)|^2 \times \\ \times [(\bar{n}_{\sigma, \kappa-K'} + 1)\delta(E_{v\kappa} - E_{v'K'} - \hbar\omega_{\sigma, K'-\kappa}) + \\ + \bar{n}_{\sigma, K'-\kappa}\delta(E_{v\kappa} - E_{v'K'} + \hbar\omega_{\sigma, \kappa-K'})]. \quad (10.28)$$

В рассматриваемом подходе искомая ширина линии определяется как  $\hbar\Gamma_{v\kappa}$ . Во втором же порядке стационарной теории возмущений можно вычислить также сдвиг уровня экситонного состояния с волновой функцией  $\Psi_{v\kappa}$ :

$$\Delta_{v\kappa} = - \sum_{\sigma v'K'} |G_{\sigma, K'-\kappa}(v'K', v\kappa)|^2 \times \\ \times \left( \frac{\bar{n}_{\sigma, K'-\kappa}}{E_{v'K'} - E_{v\kappa} - \hbar\omega_{\sigma, K'-\kappa}} + \frac{\bar{n}_{\sigma, K'-\kappa} + 1}{E_{v'K'} - E_{v\kappa} + \hbar\omega_{\sigma, K'-\kappa}} \right). \quad (10.29)$$

Суммирование по  $K'$  здесь следует выполнять в смысле главного значения. С помощью формулы (10.28) были вычислены времена жизни как экситона Френкеля, так и экситона Ванье. Случай экситона Френкеля мы рассмотрим в следующем параграфе. Здесь же мы приведем результаты расчета ширины линии экситона Ванье с учетом акустических фононов, когда все вычисления максимально просты. Для экситона Ванье  $1s$ , длина волны которого больше  $\hbar/M^*u \approx 100 \text{ \AA}$ , было найдено [31, 260, 261], что при учете внутризонного рассеяния

$$\Gamma_{v\kappa} = \frac{8(M^*)^2 kT (E_{mm} - E_{nn})^2 \Omega_0}{9\pi\hbar^4 M u}, \quad (10.30)$$

где  $M^* = m_e^* + m_h^*$  — эффективная масса экситона, а остальные обозначения такие же, как в § 10, А. Для экситонов, длина

<sup>1)</sup> Этот способ вычислений подробно обоснован в работе [276].

волны которых меньше  $\hbar/M^*u$ , но больше радиуса экситона, величина  $\Gamma_{\text{вк}}$  зависит от  $\mathbf{K}$  и равна

$$\Gamma_{\text{вк}} = \frac{4M^*kT(E_{mm} - E_{nn})^2 \Omega_0}{9\pi\hbar^3 Mu^2} \frac{|\mathbf{K} - \mathbf{K}_0|^2 + (M^*u/\hbar)^2}{|\mathbf{K} - \mathbf{K}_0|}, \quad (10.31)$$

где вектор  $\mathbf{K}_0$  соответствует минимуму зоны. Выражения (10.30) и (10.31) справедливы лишь в случае высоких температур, а при  $T \rightarrow 0$  линейная зависимость от  $T$  нарушается. Соответствующие выражения для низких температур были получены Тоядзавой. В случае высоких температур для более высоких состояний экситона Ванье аналогичные расчеты были проведены Генкиным [277].

Детального сравнения этих результатов с экспериментом, вообще говоря, проведено не было главным образом из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных, а отчасти из-за того, что теория была развита не настолько, чтобы в ней можно было учесть наличие вырождения и других тонких деталей сложной структуры зон тех кристаллов, где необходимые экспериментальные данные уже были известны. В ранней работе Лергана и Бардина [270, 271] на основе простейшей схемы зон было найдено, что средняя длина свободного пробега экситона лежит в пределах от 100 до 3000 Å. Тоядзава нашел, что его результаты находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными Мартиенсена по щелочно-галоидным кристаллам [278]. Гоулд и автор настоящего обзора попытались аналогичным образом проанализировать данные по кристаллам инертных газов [279]. Было найдено, что согласие имеется только по порядку величины. Заметим, что в Ge для экситона, соответствующего прямому переходу, выражения (10.30) и (10.31) дают для  $\Gamma_{\text{вк}}$  значения  $80 \cdot 10^{-12}$  сек (при  $|\mathbf{K}| = 10^7$  см<sup>-1</sup>) и  $0,8 \cdot 10^{-12}$  сек, тогда как по ширине линии [280] найдено  $\Gamma_{\text{вк}} = (4 - 8) \cdot 10^{-12}$  сек.

В работах Ансельма и Фирсова и в работах Тоядзавы выяснено также, какой вклад вносят в ширину линии оптические фононы. Но здесь мы не будем останавливаться на этом вопросе. Длинноволновые дипольные колебания, по-видимому, менее эффективно рассеивают экситоны, чем акустические фононы, так как предполагаемое чисто электростатическое взаимодействие их с экситоном должно быть слабым (в целом экситон нейтрален). Это можно видеть из выражения (10.23) для константы связи, если учесть, что в разложении величин  $-q_h$  и  $q_e$  по степеням вектора  $\mathbf{K}' - \mathbf{K}$  (равного волновому вектору рассеивающего фонона) первые члены равны  $-1$  и  $+1$ . Рассеяние экситона на фононах становится заметным, когда длина волны фонона приближается к размерам самого экситона. Поэтому ко-

ротковолновые оптические фононы, по-видимому, играют важную роль в уширении упомянутой выше линии  $2s$  в  $\text{Cu}_2\text{O}$  и наверняка существенны в таких процессах, как «косые переходы» (см. § 10, Г).

**2. Общая теория Тоядзавы.** Чтобы выяснить точность тех приближений, которые используются в обычной теории возмущений, Тоядзава [31]<sup>1)</sup> развил теорию, в которой оператор  $\mathcal{H}_{eR}$  учитывается лишь в первом порядке, а оператор  $\mathcal{H}_{eL}$  может быть учтен в принципе как угодно точно. Волновую функцию системы в момент времени  $t$  он вычисляет, рассматривая оператор  $\mathcal{H}_{eR}$  как возмущение:

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}\Psi(0) = \\ &= e^{-i(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{eL} + \mathcal{H}_L + \mathcal{H}_R)t/\hbar} \left[ 1 + (i\hbar)^{-1} \int_0^t dt_1 \mathcal{H}_{eR}(t_1) + \dots \right] \Psi(0). \end{aligned} \quad (10.32)$$

Здесь  $\mathcal{H}_{eR}(t_1)$  — оператор  $\mathcal{H}_{eR}$  в представлении взаимодействия, а  $\Psi(0)$  — волновая функция такого состояния и системы, когда в ней есть фотоны, но нет экситонов, а фононы находятся в равновесном состоянии. В наших обычных обозначениях, следовательно,  $\Psi(0) = | \dots n_{\xi\kappa} \dots ; 0 ; \dots n_{\text{от}} \dots \rangle$ . Обратная величина времени жизни фотона  $\xi\kappa$  определяется как усредненная по Гиббсу вероятность перехода системы в единицу времени в состояние с волновой функцией  $\Psi_f(t) = | \dots n_{\xi\kappa} - 1 \dots ; 1_{\nu\kappa} ; \dots n'_{\text{от}} \dots \rangle$ , отнесенная к одному фотону:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau(\xi\kappa)} &= \frac{1}{tn_{\xi\kappa}} |\langle \Psi_f(t) | \Psi(t) \rangle|^2 = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\nu} \sum_{\nu'} g_{\nu}^*(\xi\kappa) g_{\nu'}(\xi\kappa) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\hbar\omega - E_{\nu\kappa})t/\hbar} \sum_n U_n(t; \nu\nu', \kappa), \end{aligned} \quad (10.33)$$

где  $g$  — константа связи экситон-фотонного взаимодействия, а

$$\begin{aligned} U_n(t; \nu\nu', \kappa) &= \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \times \\ &\times \frac{\text{Sp} e^{-\mathcal{H}_L/\hbar T} (\nu\kappa | \mathcal{H}_{eL}(t_1) \dots \mathcal{H}_{eL}(t_n) | \nu'\kappa)}{\text{Sp} e^{-\mathcal{H}_L/\hbar T}}. \end{aligned} \quad (10.34)$$

<sup>1)</sup> Кроме работ Тоядзавы, этому кругу вопросов посвящены работы Давыдова и Рашбы [281] (слабая связь), Рашбы [282] (сильная связь), Бима [283] (слабая связь) и Веллера [284] (сильная связь).

Подробный вывод выражений (10.33) и (10.34) можно найти в работе Тоядзавы [31]. Коэффициент поглощения света им определяется как величина, обратная длине свободного пробега фотона:

$$\begin{aligned} \mu^{-1} &= (\text{скорость фотона}) \cdot (\text{время жизни фотона}), \\ \mu^{-1} &= \frac{c}{n} \tau(\xi \mathbf{x}). \end{aligned} \quad (10.35)$$

В случае исчезающе малого взаимодействия  $\mathcal{H}_{eL}$  выражение для  $\mu$  сводится к найденному в § 9. Скорость фотона  $c/n$  выбрана в соответствии с выражением для плотности энергии  $n^2 E^2/4\pi$ , использованным при вычислении константы связи  $g$  (см. § 8, А). При  $\mathcal{H}_{eL} \rightarrow 0$  все величины  $U_n$  обращаются в нуль, за исключением величины  $U_0$ , которая в данном случае сводится просто к  $\delta_{vv'}$ . В результате получим

$$\mu(\omega) = \frac{n}{c\hbar^2} |g_v(\xi \mathbf{x})|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\hbar\omega - E_{v\mathbf{x}})t/\hbar}. \quad (10.36)$$

Замечая, что интеграл в этой формуле равен  $2\pi\delta(\omega - E_{v\mathbf{x}}/\hbar)$ , и подставляя сюда выражение для  $g$  (9.41), мы получаем для  $\mu$  выражение (9.11).

Данный метод применим и в случае межзонного рассеяния. Рассмотрим здесь лишь два частных случая — слабой и сильной связи, когда Тоядзаве при некоторых упрощающих предположениях удалось просуммировать ряды в выражении (10.33). Наиболее серьезным является предположение о гладком поведении плотности экситонных состояний при  $\mathbf{K}=0$ . Это допущение столь существенно, что параметр гладкости плотности экситонных состояний оказывается критерием «слабости связи» наряду с энергией взаимодействия. Но когда условия, необходимые для слабой связи, выполняются, кривая поглощения имеет лоренцову форму:

$$\mu_{\text{слаб}}(\omega) = \frac{n}{c\hbar^2} |g_v(\xi \mathbf{x})|^2 \frac{\hbar^2 \Gamma_{v\mathbf{x}}}{[\hbar\omega - (E_{v\mathbf{x}} + \Delta_{v\mathbf{x}})]^2 + 1/4 (\hbar\Gamma_{v\mathbf{x}})^2}, \quad (10.37)$$

где  $\hbar\Gamma_{v\mathbf{x}}$  и  $\Delta_{v\mathbf{x}}$  — ширина и сдвиг экситонного уровня с волновой функцией  $\Psi_{v\mathbf{x}}$ , вычисленные ранее по теории возмущений. В случае сильной связи кривая поглощения имеет гауссову форму:

$$\mu_{\text{сильн}}(\omega) = \frac{n}{c\hbar^2} |g_v(\xi \mathbf{x})|^2 \frac{1}{\pi^{1/2} D_v} \exp\left(-\frac{(\hbar\omega - E_{v\mathbf{x}})^2}{2D_v^2}\right) \quad (10.38)$$



с полушириной  $2^{3/2} |g| 2D_v$ , где

$$D_v^2 = \sum_{\sigma} \sum_{\mathbf{f}} |G_{\sigma\mathbf{f}}(v\mathbf{K} + \mathbf{f}, v\mathbf{K})|^2 (2\bar{n}_{\sigma\mathbf{f}} + 1).$$

Так как константы связи, как правило, не зависят от  $\mathbf{K}$  (см. § 10, А), то  $D_v$  также не зависит от  $\mathbf{K}$ . Если основной вклад в  $D_v^2$  вносит лишь один тип фононов с частотой  $\omega'$ , то  $D_v^2$  имеет характерный вид  $D_v^2 = G'^2 \text{cth}(\hbar\omega'/2kT)$ . Рассмотренный Тоядзавой случай сильной связи возможен лишь тогда, когда  $D_v$  во много раз больше ширины экситонной зоны, и соответствует положению, при котором экситон быстро локализуется в решетке.

Может показаться, что указанные предельные случаи вполне поддаются теоретическому описанию, и остается лишь рассмотреть случай промежуточной связи. На самом же деле даже в случае слабой связи результаты имеют ограниченную практическую применимость. Возвращаясь вновь к фиг. 27, а, рассмотрим температуры, при которых рассеяние происходит в достаточно высокие энергетические состояния экситонной зоны. Ясно, что никакого поглощения, соответствующего переходам в состояния *ниже* экситонного уровня с  $\mathbf{K}=0$ , не будет, ибо там нет никаких экситонных состояний. Следовательно, форма кривой поглощения никогда не будет строго лоренцовой. То, что линия поглощения, отвечающая переходу в минимум экситонной зоны при  $\mathbf{K}=0$ , должна быть асимметричной, разумеется, было уже давно известно, и единственный пункт, который делает теорию Тоядзавы неприменимой, — это его предположение о гладкости плотности экситонных состояний в этой области. Пытаясь устранить эту трудность, Тоядзава [263] недавно обобщил свою теорию и нашел, что вблизи сингулярности производной плотности состояний весьма существенны многофононные процессы. Найденные им новые ширины линий зависят от температуры как  $T^2$ , и поглощение на длинноволновом крае полосы резко падает до нуля на расстоянии от пика, равном примерно  $1/4$  его полуширины.

**3. Другие вопросы.** Когда оператор  $\mathcal{H}_{eR}$  рассматривается как малое возмущение, т. е. в приближении, использованном Тоядзавой, ниже края экситонной полосы поглощение полностью отсутствует. На самом же деле из-за «эффектов запаздывания», связанных в данном случае с более точным, чем по теории возмущений, учетом оператора  $\mathcal{H}_{eR}$ , возникает длинноволновый край экситонной полосы поглощения. Как мы уже видели в § 9, В, ниже края обычной экситонной зоны существуют состоя-

ния, связь которых с фононами количественно, если не качественно, отличается от той, которая имеет место для экситона с  $K=0$ . Расчет поглощения ниже края экситонной полосы был проделан Аграновичем и Конобеевым [285]. Они исходили из модели экситона Френкеля и учитывали взаимодействие экситонов только с акустическими фононами. Результат их расчета формально совпадает с полученными выше, за исключением двух пунктов. Во-первых, энергию экситона они заменили на энергию поляритона, а, во-вторых, скорость переноса энергии, входящую в выражение для коэффициента поглощения, определяли как скорость переноса энергии истинными световыми волнами, распространяющимися в среде. Поэтому вместо  $c/n$  они пользовались групповой скоростью поляритона. Результаты этих авторов справедливы лишь для длинноволнового края экситонной полосы поглощения и будут рассмотрены в § 10, В.

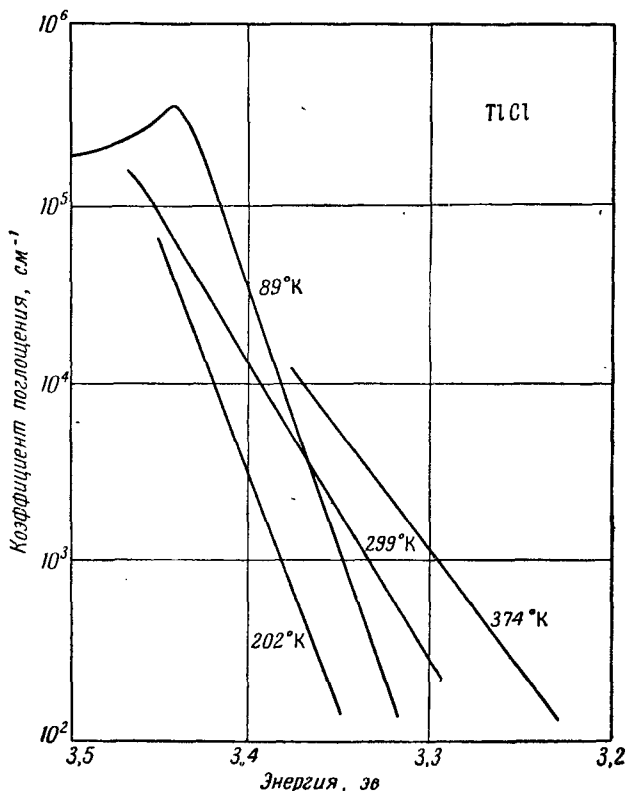
Одним из наиболее известных примеров асимметричной линии поглощения является линия  $n=2$  в  $\text{Cu}_2\text{O}$  (см. фиг. 2). Мы здесь только перечислим различные факторы, которые указывались в качестве причины наблюдаемой асимметрии. Зверев с сотрудниками [286] нашел, что предложенная Тоядзавой [31] асимметричная форма лоренцевой кривой хорошо согласуется с экспериментом. Эта асимметрия возникает из-за слабой зависимости плотности экситонных состояний от энергии вблизи пика поглощения. Эллиотт [275], с другой стороны, полагает, что эта асимметрия вызвана зависимостью константы связи экситон-фононного взаимодействия от энергии экситона. Наконец, Хопфилд [287] рассматривает случай, когда при поглощении фотона система переходит в конечное состояние через промежуточные состояния двух разных типов, которые оба могут вносить заметный вклад. Он указывает, что коэффициент поглощения в таком случае перестает быть аддитивным и что фон, на котором выделяется линия  $n=2$ , при подходящих фазовых соотношениях между матричными элементами может изменить крылья линии, приводя к наблюдаемой асимметрии. Все три перечисленных объяснения представляются правдоподобными, и, вероятно, все три эффекта имеют место. Гораздо труднее было бы, по-видимому, объяснить идеально симметричную форму линии поглощения (если бы она наблюдалась).

### В. Сдвиг линий и правило Урбаха

Наряду с наиболее интересным температурным эффектом, изменением формы линии, обычно наблюдается сдвиг положения линии, который можно отнести за счет фононов. Как правило, с повышением температуры экситонные линии поглощения

кристаллов сдвигаются в сторону более низких энергий. Интересным исключением является  $\text{TlCl}$ , часть спектра которого [248, 249] приведена на фиг. 28. При нормальных температурах ( $\geq 150^\circ\text{K}$ ) край спектра (по-видимому, вместе с пиком) сдвигается в длинноволновую сторону. Это «нормальное» поведение. Но при низких температурах направление сдвига меняется на противоположное.

Расчеты, выполненные в рамках обычной зонной теории, показывают, что ширина запрещенной зоны  $E_G$  с повышением температуры уменьшается. Хотя увеличение постоянной решетки при нагревании, казалось бы, должно было приводить к увеличению  $E_G$ , связанному с тем, что валентные зоны и зоны прово-



Фиг. 28. Аномальная температурная зависимость края поглощения в  $\text{TlCl}$ . (Данные работы [288].)

Для того чтобы проиллюстрировать правило Урбаха [формула (10.40)], коэффициент поглощения нанесен в логарифмическом масштабе.

димости с повышением температуры становятся более узкими, на самом деле так происходит не всегда. Это объясняется двумя другими, более сильными эффектами, возникающими из-за взаимодействия экситонов с фононами и приводящими к уменьшению  $E_G$ : эффектами уширения и сдвига уровней одноэлектронных состояний, в частности тех, которые расположены на краях зоны [276]. Поскольку в модели Ванье экситонные уровни энергии в значительной мере определяются величиной  $E_G$ , можно ожидать, что их температурная зависимость будет определяться температурной зависимостью  $E_G$ . Это находит свое отражение в полученном по теории возмущений выражении (10.29) для  $\Delta_{\text{вж}}$ , совпадающем в случае экситона Ванье с результатом Фэна [290] и, разумеется, отрицательном для наименее экситонных состояний. Например, в  $\text{Cu}_2\text{O}$  в интервале температур от 4,2 до 77° К по температурной зависимости экситонных уровней желтой серии была эмпирически найдена следующая температурная зависимость  $E_G$  [291]:

$$E_G(T) = 2,171(1 - 1,87 \cdot 10^{-5}T - 3,5 \cdot 10^{-7}T^2) \text{ эв.} \quad (10.39)$$

Кроме расчетов по теории возмущений, представленных в предыдущем параграфе, работ, специально посвященных расчету температурного сдвига экситонных пиков поглощения, появилось мало. Хиппель [10]<sup>1)</sup> в рамках упрощенной модели переноса в полярных кристаллах попытался воспользоваться термодинамическими соображениями, но получил несколько неопределенные результаты. Ота [293] в модели Френкеля повторил расчеты Фэна. Другой класс расчетов, которые могут привести к температурной зависимости положения экситонных уровней, — это расчеты в рамках общей теории структуры экситона с учетом поляризуемости среды типа тех, которые были изложены в § 7. В некоторых случаях была найдена зависимость энергии экситона  $1s$  от температуры (см., например, [294]), но обычно в подобных теориях не учитывается взаимодействие с акустическими фононами. Поэтому можно сделать вывод, что количественной теории сдвига линий поглощения пока что не существует. В настоящее время нет также никакого объяснения аномальному сдвигу линий в фиолетовую часть спектра.

Наиболее интересным аспектом вопроса о температурном сдвиге линий поглощения является эмпирическая связь между коэффициентом поглощения и температурой, впервые обнаруженная Урбахом [295] в серебрино-галоидных кристаллах:

$$\mu = \mu_0 e^{\sigma(\hbar\omega_0 - \hbar\omega)/kT}. \quad (10.40)$$

<sup>1)</sup> Краткий обзор этой работы можно найти в статье Хакена [292].

Здесь  $\hbar\omega_0$  — константа, по порядку величины равная энергии пика поглощения, а  $\sigma$  — константа порядка единицы. Несмотря на то что правило Урбаха справедливо лишь для частот  $\omega < \omega_0$ , оно удивительно точно передает зависимость  $\mu$  от температуры в широком интервале изменения последней и в широком интервале (несколько порядков) величин  $\mu(\omega)$ . Последнее видно из табл. 4 и фиг. 28. По этой причине его нельзя рассматривать как случайную удачную аппроксимацию гауссовой или лоренцевой кривой, хотя в настоящее время не существует удовлетворительной теории, посвященной обоснованию этого правила. Мы обсудим здесь четыре работы, в той или иной мере относящиеся к этому вопросу.

Таблица 4

Твердые тела, спектр поглощения которых подчиняется эмпирическому правилу Урбаха (10.40)

Вещество	$\hbar\omega_0$ , эв	$\sigma$	Область справедливости	Литература
AgBr	2,81	1,0	$10^{-2}$ — $30 \text{ см}^{-1}$ ; 100— $650^\circ \text{ К}$	[295, 296]
AgCl	3,33	0,82	$10^{-2}$ — $30 \text{ см}^{-1}$ ; 100— $650^\circ \text{ К}$	[296]
CdS	Различные	2,2	$20$ — $10^4 \text{ см}^{-1}$ ; 90— $340^\circ \text{ К}$	[94]
KBr	6,80	0,79	$10^{-2}$ — $10^4 \text{ см}^{-1}$ ; 80— $1000^\circ \text{ К}$	[297, 298]
KCl	7,76	0,80	$1$ — $200 \text{ см}^{-1}$ ; 273— $500^\circ \text{ К}$	[297]
KI	5,9	0,79	$5$ — $7000 \text{ см}^{-1}$ ; 300— $900^\circ \text{ К}$	[298, 299]
PbI <sub>2</sub>	2,53	1,3	$10$ — $1000 \text{ см}^{-1}$ ; 77— $300^\circ \text{ К}$	[99]
Se (аморфный)	1,8	0,4	$3$ — $400 \text{ см}^{-1}$ ; 140— $300^\circ \text{ К}$	[300] <sup>1)</sup>
TlCl	3,5	0,5	$0,1$ — $10^4 \text{ см}^{-1}$ ; 20— $150^\circ \text{ К}$	[248, 249]
		1,1	$0,1$ — $10^4 \text{ см}^{-1}$ ; выше $150^\circ \text{ К}$	

<sup>1)</sup> Эту работу любезно указал автору проф. Блэки, который вычислил также приведенные в табл. 4 константы.

Декстер [251] подошел к проблеме нахождения спектра зоно-зонного поглощения путем расчета влияния деформации решетки  $\Delta$ , возникающей благодаря ее колебаниям, на ширину запрещенной зоны:

$$E_G(\Delta) = E_G(0) - E_1\Delta.$$

В этом подходе ширина запрещенной зоны является случайной величиной, которая характеризуется функцией распределения  $P(\Delta) = \text{const} \cdot \exp(-B\Delta^2/kT)$ , равной вероятности возникновения

в кристалле деформации  $\Delta$  ( $B$  — некоторое среднее значение константы упругости). Предполагается, что поглощение будет начинаться с энергии  $E_G(\Delta)$  и при  $\hbar\omega > E_G(\Delta)$  будет прямо пропорционально квадратному корню из энергии. Таким образом,  $\mu$  следует определять как среднюю величину вида

$$\mu(\omega) = \text{const} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-B\Delta^2/kT} [\hbar\omega - E_G(0) - E_1\Delta]^{1/2} d\Delta}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-B\Delta^2/kT} d\Delta} \quad (10.41)$$

(по определению, прямые скобки равны нулю, если выражение, стоящее в скобках, отрицательно). Температурная зависимость коэффициента поглощения  $\mu$ , вычисленного Декстером [251], соответствует правилу Урбаха, но в слишком узком интервале температур и значений  $\mu$ . Тоядзава [263, 301] заметил, что среднее значение

$$\mu(\omega) = \text{const} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-B\Delta^2/kT} \delta(\hbar\omega - E_0 - E_1\Delta - E_2\Delta^2) d\Delta}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-B\Delta^2/kT} d\Delta}, \quad (10.42)$$

где  $E_0$  — энергия, отвечающая резкой линии поглощения в отсутствие деформации, воспроизводит правило Урбаха во всем интервале температур и значений  $\mu$ , если только отбросить величину  $E_1$ . Но, как он сам замечает, это невозможно, так как для того, чтобы получить приемлемую величину  $\sigma$  в каждом конкретном случае, величину  $E_2$  следует принять равной нескольким электроновольтам. В то же время известно, что для объяснения уширения главного пика в тех же кристаллах значение  $E_1$  должно быть такого же порядка. По мнению Тоядзавы, это указывает на то, что фононы, формирующие край поглощения, отличаются от фононов, приводящих к уширению основного пика, причем первыми могут быть оптические фононы.

С физической точки зрения предложенный механизм выглядит правдоподобно, и то, что он не приводит к количественному согласию, можно объяснить следующим образом. Во-первых, при описании деформации решетки только относительным изменением объема затушевываются все тонкие детали взаимодействия с фононами, и, во-вторых, ни одно из усреднений, фигурирующих в (10.41) и (10.42), точно не соответствует предсказанному спектру при  $\Delta=0$  [см., например, выражение (9.28) в

случае непрерывного спектра]. Замена  $\delta$ -функции в (10.42) гауссовой или лоренцовой кривой не меняет существенно результата Тоядзавы, а замена корня квадратного в (10.41) на предложенную Эллиоттом функцию, точнее учитывающую форму зоны, не имеет смысла, если не учитывать при этом в духе (10.42) дискретные линии поглощения.

Одна из основных трудностей на пути к пониманию правила Урбаха состоит в реализации экситонных состояний, уровни которых расположены значительно ниже энергии экситона, возникающего в прямом переходе. Как мы уже видели ранее, такими состояниями являются поляритоны (смешанные экситон-фотонные состояния). В упомянутой выше работе Аграновича и Конобеева [285] было показано, что спектр поглощения может простирается гораздо ниже края обычной экситонной полосы поглощения. Но частотная зависимость, найденная ими на основе модели экситона Френкеля, взаимодействующего только с акустическими фононами, существенно отличается от предсказываемой правилом Урбаха<sup>1)</sup>. Нам кажется, что предложенный ими подход было бы интересно развить далее, по крайней мере в двух направлениях: а) учесть процессы второго порядка, соответствующие рассеянию поляритонов на двух оптических фононах в состоянии, близкие к их первоначальному; б) провести аналогичные расчеты с различными константами связи. Хопфилд [287] недавно предложил качественное объяснение, основанное на том, что падающие фотоны создают поляритонные состояния, которые могут термически ионизоваться со скоростью, пропорциональной бoльцмановскому множителю, подобному тому, который фигурирует в правиле Урбаха, но с  $\sigma \equiv 1$ .

Наконец, совершенно другой путь указал Редфилд [302], который изучал влияние сильных случайных электрических полей, созданных примесями в полупроводнике, на край полосы поглощения. В основу расчета им был положен механизм, предложенный независимо Францем [303] и Келдышем [425]. Получающийся экспоненциальный спад края поглощения, согласно Редфилду, будет иметь место и в случае полей, создаваемых колебаниями решетки.

Другим способом реализации состояний, лежащих ниже края полосы прямого перехода, являются рассматриваемые далее «косые» переходы в нижние экситонные состояния. Конкретных примеров «косых» переходов существует достаточно много, но соответствующая частотная зависимость коэффициента

---

<sup>1)</sup> В какой мере частотная зависимость длинноволнового края, обусловленная учетом поляритонов, отличается от предсказываемой правилом Урбаха, остается неясным, ибо в работе [285] общее выражение для длинноволнового края было проанализировано лишь при  $T = 0$ . — *Прим. ред.*

поглощения не имеет ничего общего с предсказываемой правилом Урбаха.

Обоснование правила Урбаха остается одной из важных нерешенных задач теории экситонов. Еще большую сложность для понимания представляет собой выполнение правила Урбаха для спектров поглощения в примесных центрах [297, 304] и аморфных системах [300].

### Г. Косые переходы [23, 25]

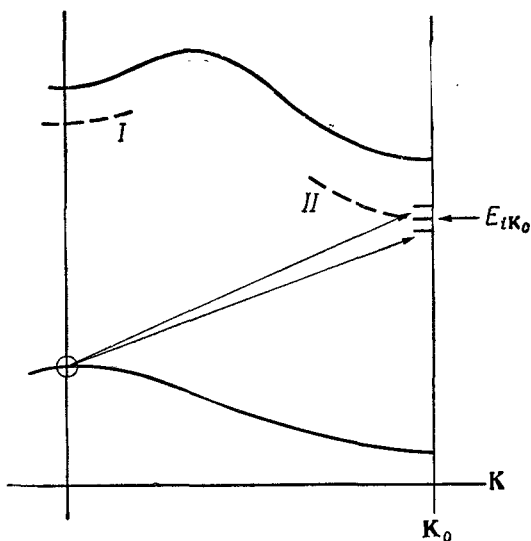
Из-за отсутствия необходимой информации часто предполагалось, что в кристаллах наименьшему возбужденному состоянию соответствует  $\mathbf{K}=0$ . Это предположение делалось почти во всех работах, пока на основе явления циклотронного резонанса не было показано, что в двух наиболее интересных кристаллах, Ge и Si, минимумы зоны проводимости расположены в точках, весьма удаленных от центра бриллюэновской зоны, причем вершина валентной зоны также не совпадает с  $\mathbf{K}=0$ . Наименьшими электронными состояниями оказались электронно-дырочные пары с квазиимпульсом  $(0, \mathbf{k}_c)$ , где вектор  $\mathbf{k}_c$  довольно велик. Для того чтобы фотон мог создать такое возбуждение, необходимо как-то скомпенсировать квазиимпульс  $\mathbf{k}_c$ . Недостающий вектор  $\mathbf{k}_c$  может быть добавлен в результате уничтожения фонона с волновым вектором  $\mathbf{k}_c$  или рождения фонона с вектором  $-\mathbf{k}_c$ . То же самое относится и к экситону, так как экситон (см. § 4), построенный из состояний зон, положение экстремумов которых отличается на вектор  $\mathbf{K}_0$ , будет иметь квазиимпульс  $\mathbf{K}_0$ . В оптическом переходе вектор  $\mathbf{K}_0$  также должен быть передан фононам. Форма полос косых переходов, так же как и форма края поглощения (9.28) прямого перехода, сильно отличается от предсказанной зонной теорией. Основываясь на экспериментальных данных, полученных группой исследователей в Малверне [106, 107], Эллиотт [25] разработал теорию косых экситонных переходов, ставшую основой для интерпретации все возрастающих данных по краю полос поглощения различных кристаллов. Недавно появился исчерпывающий обзор теории косых переходов [23] и ее применения к Ge и Si. Поэтому мы здесь ограничимся лишь качественным изложением теории и обзором ее применения к другим кристаллам.

Изобразим графически экситонные зоны (пунктирные линии) на диаграмме одноэлектронных зон Ge (фиг. 29). Зона  $i$  соответствует экситонным состояниям, построенным из дырок с  $\mathbf{k}=0$  и электронов с  $\mathbf{k}=\mathbf{K}_0$ . Зона  $d$  соответствует «прямым» экситонным состояниям, построенным из дырок и электронов с  $\mathbf{k}\approx 0$ . Кружком отмечено основное состояние кристалла с волновой



функцией  $\Psi_0$ . Рассмотрим теперь возможные переходы из основного состояния в состояния, расположенные в окрестности минимума зоны  $i$ . Два типа таких переходов показаны на фиг. 29 стрелками. Верхняя стрелка проведена в состоянии с энергией  $E_{i\mathbf{k}_0} + \hbar\omega_{\sigma, \mathbf{k}-\mathbf{K}_0}$ . Фотон с такой энергией и практически нулевым волновым вектором  $\mathbf{k}$  рождает экситонное состояние с волновой функцией  $\Psi_{i\mathbf{k}_0}$  и фонон  $(\sigma, \mathbf{k} - \mathbf{K}_0)$ . Аналогично нижняя стрелка соответствует переходу в экситонное состояние с волновой функцией  $\Psi_{i\mathbf{k}_0}$  с одновременным уничтожением фонона  $(\sigma, \mathbf{K}_0 - \mathbf{k})$  при поглощении фотона с энергией  $E_{i\mathbf{k}_0} - \hbar\omega_{\sigma, \mathbf{K}_0 - \mathbf{k}}$ .

Вероятности таких переходов уже были вычислены в § 10, Б. В этом параграфе с помощью оператора экситон-фононного взаимодействия были построены волновые функции первого порядка  $\Psi_{i\mathbf{k}_0}^{(1)}$ , а затем были вычислены вероятности перехода под действием света из основного состояния в возбужденное с волновой функцией  $\Psi_{i\mathbf{k}_0}^{(1)}$ . Полученный результат [выражение (10.27)] в § 10, Б интерпретировался как эффект уширения

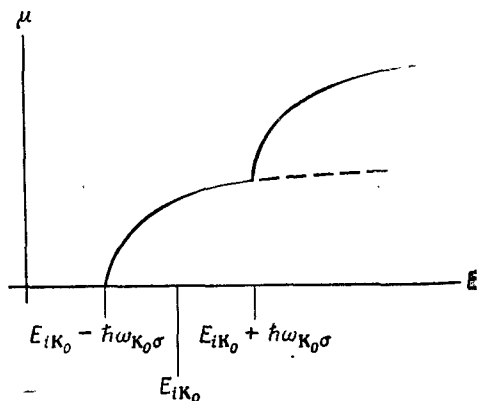


Фиг. 29. Одноэлектронные зоны и соответствующие им экситонные зоны в типичном кристалле, в котором наблюдаются «косые» переходы.

Стрелками показаны два типа переходов с участием фононов. Кружком и пунктирной линией отмечено основное состояние и низколежащие экситонные состояния, расположение которых по отношению к верхнему краю валентной зоны может быть весьма различным. Вектор  $\mathbf{K}_0$  отмечает край бриллюэновской зоны. Цифрами I и II обозначены участки нижней экситонной зоны, соответствующие «прямым» (I) и «косым» (II) переходам.

линий поглощения. В случае же косых переходов «центральная линия» отсутствует и выражение (10.27) описывает весь спектр поглощения. Кроме того, нас здесь, вообще говоря, не должна беспокоить возможность обращения в нуль энергетических знаменателей, поскольку энергия промежуточного состояния с волновой функцией  $\Psi_{v'k}$  не обязательно находится вблизи рассматриваемой энергии поглощения. Одним из таких промежуточных состояний, например, может быть «прямое» состояние с волновой функцией  $\Psi^{dk}$ , другим — прямой экситон, построенный из электронов и дырок с волновыми векторами, примерно равными  $K_0$ .

Рассмотрим качественно, какой спектр поглощения следует ожидать в области частот  $\hbar\omega \sim E_{iK_0}$ . Выше мы упомянули только два типа возможных переходов. Если бы мы рассмотрели произвольную точку  $i$ -й экситонной зоны в окрестности точки  $K_0$ , мы могли бы провести точно такие же рассуждения, поскольку для выполнения закона сохранения квазиимпульса всегда можно найти подходящий фонон. Следовательно, как только энергия падающего фотона достигает  $E_{iK_0} - \hbar\omega_{\sigma K_0}$ , начинается непрерывный спектр поглощения, соответствующий рождению экситонов с одновременным исчезновением фононов, что и изображено на фиг. 30. Когда энергия фотона достигает  $E_{iK_0} + \hbar\omega_{\sigma K_0}$ , начинается новая полоса непрерывного поглощения, соответствующая рождению экситонов с одновременным испусканием фононов  $\sigma K_0$ . Форма этих полосовых спектров может быть найдена следующим образом. Фононы, уча-



Фиг. 30. Двухступенчатый край «непрямой» полосы поглощения.

Ступенька при более низкой энергии соответствует процессу рождения экситона с поглощением фонона. Эта часть края полосы исчезает при низких температурах, когда фононы в кристалле отсутствуют.

ствующие во взаимодействии с экситонами, соответствуют довольно ограниченной области бриллюэновской зоны вблизи точки  $K_0$ , так что фононы, принадлежащие одной ветви колебаний, обладают примерно равными энергиями. По той же причине логично допустить, что и константа связи этих фононов с промежуточным состоянием  $\Psi_{v'k}$  и конечным состоянием также не зависит от  $K$ . Следовательно, если промежуточное состояние не слишком близко к конечному состоянию, величины, квадраты модулей которых фигурируют в выражении (10.27), не зависят от  $K$  и равны константе [в обозначениях Эллиотта  $\sim D|\varphi'(0)|^2$ ], зависящей лишь от типа фонона, участвующего в процессе. Таким образом, энергетическая зависимость выражения (10.27), если положить  $k=0$ , выглядит следующим образом:

$$\sum_{\sigma} \text{const}_{\sigma} \sum_K \{[\bar{n}_{\sigma K}(T) + 1] \delta[\hbar\omega - (E_{iK} + \hbar\omega_{\sigma K})] + \bar{n}_{\sigma K}(T) \delta[\hbar\omega - (E_{iK} - \hbar\omega_{\sigma K})]\}. \quad (10.43)$$

По тем же соображениям  $\bar{n}_{\sigma K}(T)$  тоже практически не зависит от  $K$ . Предполагая, что экситонная зона имеет экстремум в точке  $K_0$

$$E_{iK} = E_G - G_i + \frac{\hbar^2(K - K_0)^2}{2M_i^*},$$

находим

$$\mu(\omega) = \sum_{\sigma} C_{\sigma} \{[\bar{n}_{\sigma K_0}(T) + 1](\hbar\omega - E_G - G_i - \hbar\omega_{\sigma K_0})^{1/2} + \bar{n}_{\sigma K_0}(T)(\hbar\omega - E_G - G_i + \hbar\omega_{\sigma K_0})^{1/2}\}. \quad (10.44)$$

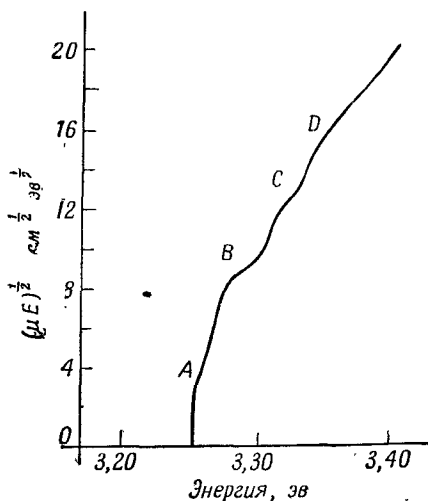
Здесь  $E_G$  — ширина «непрямой» запрещенной зоны, а  $G_i$  — энергия связи «непрямого» экситона. На фиг. 30 изображена функция  $\mu(\omega)$ , определяемая выражением (10.44) с учетом фонона только одного типа. Характерной особенностью такого спектра является исчезновение его низкоэнергетической ступени при низких температурах. Физически это соответствует тому, что фононов, формирующих эту ступень, просто не оказывается. Край спектра поглощения  $\text{AgCl}$  при низких температурах изображен на фиг. 31.

В случае «косых» зоно-зонных переходов было известно [226], что спектр поглощения описывается выражением, аналогичным (10.44), в котором, однако, вместо корней квадратных из круглых скобок стоят квадраты этих скобок. (Другая энергетическая зависимость связана с иной плотностью доступных конечных состояний.) Следовательно, экситоны радикально меняют форму края. В теории Эллиотта квадратичная зависи-

мость возникает при  $\Delta E = \hbar\omega - E_G \gg G_i$ , т. е. при обычном условии, когда справедливо приближение свободных электрона и дырки. Этот предельный случай, а также другие здесь нерассмотренные случаи (например, когда наиболее существенные переходы «запрещены») разобран Мак-Лином [23].

Оставив в стороне тот факт, что использованная выше модель в большинстве практически важных случаев является слишком упрощенной, заметим, что, согласно выражению (10.44), спектр «косого» поглощения можно интерпретировать как наложение пар ступенек, причем расстояние между ступеньками в паре равно удвоенной энергии фонона. Это обстоятельство открывает широкие возможности для исследования структуры зон и спектров фононов, которые можно определять также с помощью других методов. Зная структуру зоны, из соображений симметрии можно определить тип фононов, вносящих основной вклад в выражение (10.44), а соответствующие им энергии  $2\hbar\omega_{\text{фк}}$  можно взять из данных по нейтронной спектроскопии или из расчета нормальных колебаний.

В Ge по спектру поглощения были найдены энергии четырех различных фононов, причем их энергии находятся в исключительно хорошем согласии с данными по рассеянию нейтронов.



Фиг. 31. Ступенчатый край полосы поглощения в AgCl при 4,2° К. (По данным работы [305].)

Ступеньки при данной температуре соответствуют только испусканию фононов. Чтобы облегчить сравнение эксперимента с теорией косых зоно-зонных переходов, по оси ординат отложена величина  $(\mu E)^{1/2}$ .

Кроме того, из спектров поглощения видно, что те два экситонных состояния, энергии которых отличаются на  $0,0010$  эв, взаимодействуют с продольными акустическими фононами. Их следует рассматривать [306] не как состояния Ванье с  $n=1$  и  $n=2$ , а скорее как два состояния с  $n=1$ , возникающие как разные комбинации нескольких возможных состояний с  $n=1$ , построенных из состояний эквивалентных минимумов зоны проводимости и состояний различных ветвей валентной зоны. В Si картина менее ясна, но и в этом кристалле найдены и увязаны с нейтронографическими данными два типа фононов — поперечный акустический и поперечный оптический.

Наконец, интересные примеры «косых» переходов можно найти в спектре  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Выше мы уже отмечали, что «косые» переходы в состояния с большими  $K_0$  могут быть интерпретированы в рамках общих представлений об уширении линий, изложенных в § 10, Б, причем их анализ оказывается намного проще, поскольку отсутствует «центральная линия» и малы энергетические знаменатели. Квадрупольную линию  $1s$  в  $\text{Cu}_2\text{O}$  (при  $K_0=0$ ) почти невозможно наблюдать из-за крайне малого значения силы осциллятора, но в области ее расположения при повышении температуры был обнаружен [307—309] двухступенчатый край. Отсюда следует [275], что вклад в процессы «косого» поглощения на этом крае, по-видимому, вносят только некоторые из оптических фононов, ибо сделанное при выводе выражения (10.44) предположение о постоянстве энергий и константы связи несправедливо для акустических фононов при  $K_0=0$ .

Точно так же, как в Ge и Si [23], косые переходы изучались и интерпретировались в алмазе [310], в SiC [108], AgCl и AgBr [109] и в CdS (вблизи  $K_0=0$ ) [96].

## § 11. Аномальные волны и пространственная дисперсия

В данном параграфе мы кратко изложим суть вопроса, который часто обсуждался на страницах советских журналов, но которому не было уделено никакого внимания в остальной литературе по твердому телу. Речь идет о возможности распространения в кристалле волн двух различных типов с одной и той же энергией и поляризацией. Эти волны отличаются только волновыми векторами, т. е. показателями преломления. Волна с аномально большим волновым вектором называется «аномальной волной». Ниже мы проанализируем, в какой степени эти волны можно рассматривать как фотоны.

Действительная часть показателя преломления в изотропных кристаллах удовлетворяет следующему общему уравнению, которое можно получить из (8.5):

$$n^4 - n^2\varepsilon - 4\pi\sigma\omega^{-2} = 0. \quad (11.1)$$

Из четырех корней этого широко используемого уравнения два корня — мнимые и не соответствуют распространяющимся волнам; два других отличаются только знаком и соответствуют двум физически эквивалентным волнам, распространяющимся в среде в противоположных направлениях. Следовательно, казалось бы, показатель преломления является однозначной функцией частоты, определяемой зависимостью  $\varepsilon(\omega)$  и  $\sigma(\omega)$  от  $\omega$ . В модели Лоренца эти функции имеют частный вид (8.16) и (8.17).

В 1957 г. Пекар [311] заметил, что в экситонной теории дисперсии света в кристаллах такая сравнительно простая картина должна измениться, поскольку в теории экситонов частоты нормальных колебаний системы сами зависят от волнового вектора. В этом случае  $\omega_0$  в выражениях (8.16) и (8.17) следует заменить на  $\omega_0(k) = \omega_0(n\omega/c)$ , и тогда уравнение для  $n^2$  становится уравнением более высокого порядка:

$$n^4 - n^2\varepsilon(\omega, n) - 4\pi\sigma(\omega, n)^2\omega^{-2} = 0. \quad (11.2)$$

[В простейших случаях  $\omega_0(k) = \omega_0(0) + \text{const}(n^2\omega^2/c^2)$ .] Для показателя преломления Пекар нашел новые решения и назвал соответствующие им волны «аномальными волнами»<sup>1)</sup>. Случилось так, что замечание Пекара совпало по времени с появлением работ по сильной экситон-фотонной связи («эффекты запаздывания») и эти два эффекта иногда в литературе смешивались. Однако новые решения не являются *следствием* сильной экситон-фотонной связи. Они возникают благодаря *кривизне* обычной экситонной зоны в области заметного экситон-фотонного взаимодействия, которая в несколько утрированном виде отражена на фиг. 32. Замечание Пекара относится и к модели Лоренца, а также и к квантовомеханическим моделям, если только чисто механические нормальные колебания системы имеют дисперсию, т. е. если их частоты зависят от волнового вектора. Эта зависимость возникает при любой связи между осцилляторами (например, при диполь-дипольном взаимодействии [312]), ибо двухцентровые матричные элементы на локализован-

<sup>1)</sup> Фактически речь здесь идет об учете пространственной дисперсии электрической проницаемости. В средах с пространственной дисперсией (например, в магнитоактивной плазме) могут распространяться несколько волн с данной частотой. См. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика при учете пространственной дисперсии и теория экситонов, М., 1965. — *Прим. ред.*

ных функциях дадут отличную от нуля ширину экситонной зоны. Поэтому пекаровские волны можно рассматривать на основе модели Лоренца, избавляясь тем самым от необходимости устанавливать связь с эффектами «запаздывания», уже учитываемыми в этой модели. Исследованию «аномальных» волн посвящен целый ряд работ советских авторов [51, 313—321].

Чтобы упростить изложение, мы пренебрежем затуханием и предположим, что интересующие нас частоты близки к одной из собственных частот осциллятора  $\omega_{0j}$ . Тогда можно считать, что остальные осцилляторы вносят в диэлектрическую проницаемость постоянный вклад  $\epsilon'(\omega)$ , и написать

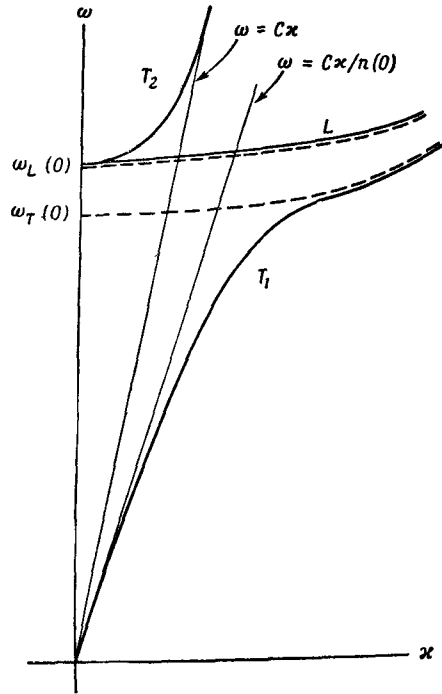
$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \epsilon' + \frac{f_j \omega_p^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2} \approx \\ &\approx \epsilon' + \frac{f_j \omega_p^2}{2\omega(\omega_{0j} - \omega)}. \end{aligned} \quad (11.3)$$

Так как  $\sigma \equiv 0$ , уравнение (11.2) сводится просто к  $n^2 = \epsilon(\omega, n)$ . Если же предположить, что  $\hbar\omega_{0j}$  имеет вид

$$\hbar\omega_{0j} = \hbar\omega_{0j}(0) + \frac{\hbar^2}{2M^*} k^2, \quad (11.4)$$

где  $k = n\omega/c$ , то уравнение (11.2) снова становится квадратным относительно  $n^2$  из-за появления  $n$  в  $\epsilon(\omega, n)$ . Это квадратное уравнение имеет следующее решение:

$$\begin{aligned} n_{\pm}^2 &= \frac{1}{2} \left[ \frac{2M^* c^2}{\hbar\omega} \left( 1 - \frac{\omega_{0j}}{\omega} \right) + \epsilon' \right] \pm \\ &\pm \left\{ \frac{1}{4} \left[ \frac{2M^* c^2}{\hbar\omega} \left( 1 - \frac{\omega_{0j}}{\omega} \right) - \epsilon' \right]^2 + \frac{f_j M^* c^2 \omega_p^2}{\hbar\omega^3} \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (11.5)$$



Фиг. 32. Изменения, которые может внести учет взаимодействия между осцилляторами Лоренца в диаграмму фиг. 21.

Из-за искривления зоны, связанного с зависимостью  $\omega(\mathbf{k})$ , возможно появление «аномальных волн» (см. текст).

В случае положительной массы  $M^*$  эти решения выглядят так, как показано на фиг. 33. Пунктирная кривая соответствует обычному поведению  $n^2$  в модели Лоренца. При этом  $n^2$  стремится к  $\epsilon' + f_j \omega_p^2 \omega_{0j}^{-2}$  при низких частотах, к  $\epsilon'$  при высоких частотах и имеет вертикальные асимптоты при  $\omega_{0j}$ . Новые решения при низких и высоких частотах стремятся к тем же самым значениям, но у них нет вертикальных асимптот. С ростом  $n^2$  они асимптотически приближаются к прямой

$$n^2 = 2M^* c^2 h^{-1} \omega_{0j}^{-2} (\omega - \omega_{0j}).$$

Поскольку при выводе выражения (11.5) использовалось приближенное выражение (11.3) и пренебрегалось затуханием<sup>1)</sup>, оно соответствует сильно упрощенной картине поведения  $n^2$ . Но даже в рамках этих приближений при данной частоте возникают два действительных значения показателя преломления. Численные данные фиг. 33 и аналогичный график для случая отрицательной эффективной массы экситона приведены в работах Пекара [311, 317]. О существовании добавочных волн Пекара можно заключить и из фиг. 32, заметив, что при определенных энергиях в кристалле могут существовать два различных поляритона с одинаковой энергией<sup>2)</sup>.

Были предприняты попытки обнаружить добавочные волны экспериментально [322, 323]. Основная идея экспериментов заключалась в том, что волны одной частоты, но с различными показателями преломления  $n_+$  и  $n_-$ , различными поляризациями  $e_+$  и  $e_-$  и коэффициентами поглощения  $\mu_+$  и  $\mu_-$ , проходя через кристалл толщины  $d$ , должны интерферировать между собой, в результате чего интенсивность света на выходе из кристалла будет равна

$$I = I_+(\omega) e^{-\mu_+ d} + I_-(\omega) e^{-\mu_- d} + 2e_+ \cdot e_- [I_+(\omega) I_-(\omega)]^{1/2} e^{-1/2(\mu_+ + \mu_-)d} \cos \left[ \frac{\Delta n(\omega) d}{c} + \alpha_{+-} \right], \quad (11.6)$$

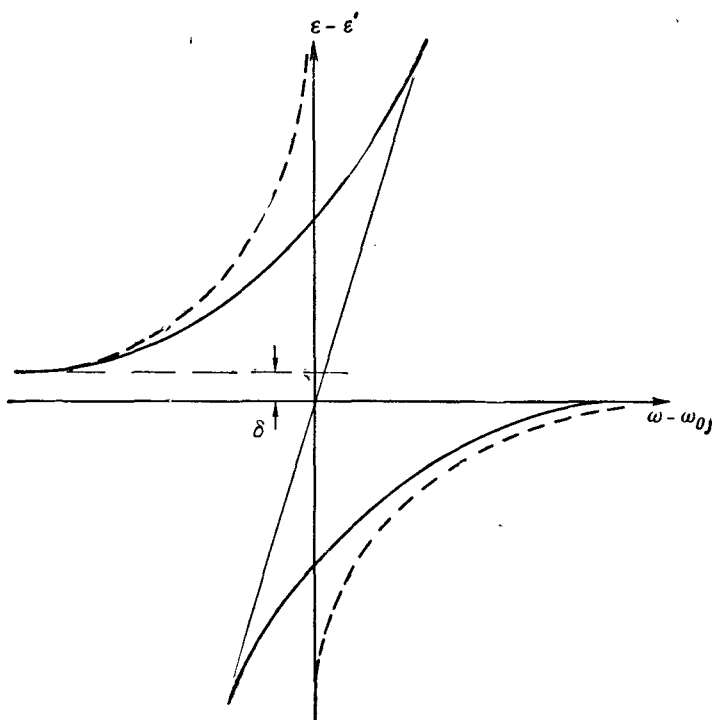
где  $\Delta n(\omega) = n_+(\omega) - n_-(\omega)$ ,  $I_+$  и  $I_-$  — первоначальные интенсивности, а  $\alpha_{+-}$  — начальная разность фаз этих волн. В случае

<sup>1)</sup> Гинзбург [313] обратил внимание на то, что в гиротропной среде «аномальные волны» — эффект первого порядка по волновому вектору. Роль затухания в этом случае может быть менее существенной. — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> На фиг. 32 этим поляритонам отвечает  $\omega > \omega_L(0)$ . Более интересен случай отрицательной эффективной массы экситона, когда область аномальных волн лежит при  $\omega \leq \omega_T(0)$ , т. е. в непосредственной окрестности линии поглощения. — *Прим. ред.*



обычного двойного лучепреломления  $\mathbf{e}_+ \cdot \mathbf{e}_- = 0$ , и третий член в (11.6) отсутствует. В данном же случае мы имеем дело с интерференцией волн одной и той же поляризации, и, следовательно, третий член в (11.6) отличен от нуля. Таким образом, можно ожидать, что оптическая плотность  $D$  слоя при данной частоте будет зависеть от толщины кристалла  $d$  осциллирующим образом. В экспериментах с антраценом [322] и  $\text{Cu}_2\text{O}$  [323] такой эффект осцилляций наблюдался, причем период осцилляций был разным для этих кристаллов. В антрацене он соответствовал  $\Delta n \approx 5$ , а в  $\text{Cu}_2\text{O}$  всего лишь  $\Delta n = 0,003$  при условии, что наблюдаемые осцилляции  $D$  описываются косинусоидальной зависимостью вида (11.6). Эта разница согласуется с тем, что



Фиг. 33. Общий вид решений уравнения (11.4) вблизи  $\omega = \omega_{0j}$  (сплошные кривые).

Угловой коэффициент асимптоты пропорционален эффективной массе экситона  $M^*$ . Пунктирные линии соответствуют решению в отсутствие дисперсии. Величина  $\delta$  равна  $f_j \omega_p^2 / \omega_0^2$  при  $M^* \rightarrow \infty$  (случай Лоренца).

в выражении (11.5) фигурируют величины  $f_j$ <sup>1)</sup>. В антрацене измерялась величина  $D$  как функция  $d$  при фиксированной частоте вблизи частоты разрешенного перехода, тогда как в  $\text{Cu}_2\text{O}$  измерялась как функция толщины кристалла форма квадрупольной линии поглощения. В последнем случае коэффициент поглощения в максимуме линии действительно обнаруживал осцилляции, но из данных [323] не видно, чтобы интегральный коэффициент поглощения линии (или  $D$  при фиксированной частоте) имел точно такую же зависимость. Возможность интерференционных эффектов в каждом случае учитывалась и, по-видимому, исключалась. Оба рассматриваемых кристалла, конечно, анизотропны<sup>2)</sup>. В антрацене это приводит к дополнительным серьезным осложнениям, но в  $\text{Cu}_2\text{O}$  это дало возможность проводить измерения на квадрупольной линии определенной поляризации. Поэтому наблюдаемый в  $\text{Cu}_2\text{O}$  эффект, по-видимому, нельзя отнести за счет небольшой деполяризации света.

Хотя эти данные сами по себе интересны и могут качественно свидетельствовать о существовании аномальных волн, полной теории указанного явления пока еще не существует и ни о каком количественном сравнении с экспериментом в настоящее время не может быть и речи<sup>3)</sup>. В частности, следует вычислить «первоначальные интенсивности»  $I_+$  и  $I_-$  с учетом того, что волны возбуждены одним и тем же потоком фотонов. Отметим [322, 324], что для наблюдения эффекта очень важна когерентность двух волн по всей толщине кристалла. Хотя средняя длина свободного пробега экситона обычно гораздо меньше размеров кристалла, это не исключает возможности наблюдения эффекта, поскольку к эффекту Пекара приводят именно те фотоны, которые проходят весь кристалл без рассеяния.

Аномальные волны — лишь один частный вопрос общей физической оптики, и мы здесь не будем больше на нем останавливаться. Недавно появился критический обзор [325]<sup>4)</sup> лите-

<sup>1)</sup> Такое соответствие имеет место и в том случае, когда речь идет об интерференции обычных волн двойного лучепреломления. Кроме того, следует иметь в виду, что выражение (11.5) непригодно для дипользапрещенных линий ( $f_j=0$ ), какой и является экситонная линия в  $\text{Cu}_2\text{O}$ , исследованная в работе [323]. — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> Кристалл  $\text{Cu}_2\text{O}$  анизотропен лишь при учете пространственной дисперсии. — *Прим. ред.*

<sup>3)</sup> Вопрос о природе обсуждаемых здесь осцилляций остается открытым. Обсуждение экспериментальных данных, полученных в связи с исследованием эффектов в пространственной дисперсии, читатель может найти в книге Аграновича и Гинзбурга «Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситонов», М., 1965. — *Прим. ред.*

<sup>4)</sup> Вопрос об изменениях в соотношениях Крамерса—Кронига, к которым приводит учет аномальных волн, рассматривался Бродиним и Любченко [424].

ратуры по данному вопросу, в котором подчеркивается, что аномальные волны представляют собой лишь один частный аспект общей проблемы пространственной дисперсии, т. е. проблемы изучения влияния зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$  от  $\mathbf{k}$  на спектр поглощения света. Экситоны относятся лишь к одному типу возбуждений, обуславливающих эту зависимость от  $\mathbf{k}$ . Для квадрупольной линии в  $\text{Si}_2\text{O}$ , изученной Горбанем и Тимофеевым, эффект пространственной дисперсии наблюдается уже и в том смысле, что сила осциллятора этой линии пропорциональна квадрату волнового вектора фотона. В ближайшие годы эта область микроскопической физической оптики, несомненно, будет развиваться более интенсивно.

---

[См. также: А. С. Давыдов, ЖЭТФ, 43 1832 (1962); В. Л. Гинзбург, Н. Н. Мейман, ЖЭТФ, 46, 243 (1964). — Прим. ред.]

# IV

## ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ВОПРОСЫ

### § 12. Теория переноса энергии экситонами

#### А. Общие замечания [4, 327, 328]

Сразу же после появления первых работ Френкеля [4] и Франка и Теллера [327] процессы переноса энергии экситонами начали изучать с самых различных точек зрения. Во второй из указанных работ, в частности, рассматривалась возможность переноса энергии с последующим превращением ее в запасаемую химическую энергию — процесс, интересный также и с точки зрения биохимии. Для физики твердого тела интересны другие процессы переноса, в результате которых образуются более простые конечные продукты, такие, как фотоны, фононы или свободные электроны и дырки. Обычно рассматриваются два вопроса: 1) движется ли экситон (т. е. является ли  $K$  хорошим квантовым числом) и 2) (более конкретно) можно ли непосредственно проверить, что экситонные пакеты Френкеля могут переносить энергию из одной точки кристалла в другую?

На первый вопрос можно ответить утвердительно, поскольку некоторые экспериментально наблюдаемые экситонные уровни энергии действительно зависят от волнового вектора в соответствии с предсказаниями теории. Наиболее веским доказательством этого служит эксперимент Томаса и Хопфилда с кристаллами  $CdS$  в поперечном магнитном поле (см. § 6). Другим доказательством являются экспериментальные данные об изменении интенсивности экситонных линий при переключении магнитного поля (см. § 9), а также факт расщепления на уровни продольных и поперечных экситонов (см. § 3, 4), свидетельствующий о наличии состояний с  $K \neq 0$ . Эксперименты по изучению эффекта Зеемана также, хотя и в меньшей степени, свидетельствуют о движении экситонов (в предположении, что закон сохранения квазимпульса выполняется), поскольку они доказывают, что серии Ванье не связаны с примесными уровнями. Возможность дополнительного подтверждения движения экситонов связана с высказанным Гроссом [329] предположением о том, что можно наблюдать энергию отдачи ( $\sim 10^{-4}$  эв), возникающую при поглощении фотона с образованием экситона. Все перечисленные факты относятся лишь к *начальному* состоянию возбуждения. Второй вопрос значительно сложнее, поскольку ответ

на него требует полной информации о поведении экситона в кристалле. Ниже мы рассмотрим наиболее вероятные процессы, которые приводят к изменению состояния экситона.

**1. Рассеяние ( $vK \rightarrow v'K'$ ).** Экситонное или поляритонное состояние, возникающее в результате поглощения света (или, например, как побочный продукт ионизирующего действия частиц или излучения), имеет малое время жизни по отношению к рассеянию в другие экситонные состояния. Поэтому экситон можно рассматривать как пакет, который испытывает многократное рассеяние. В результате рассеяния пакет может перейти в состояния, которые сильно отличаются от его начального. Так как плотность экситонов обычно мала ( $\sim 10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ), то равновесное распределение Больцмана для экситонов в результате их термализации будет устанавливаться за время порядка  $10^{-13} - 10^{-11} \text{ сек}$ , если только наряду с простым процессом рассеяния на фононах нет другого (см. ниже) канала, обуславливающего меньшее время жизни экситонов. Если начальные скорости экситонов  $\hbar\kappa/M^* \approx 5 \cdot 10^4 \text{ см/сек}$  (где  $\kappa$  — волновой вектор света в среде), то их тепловые скорости будут равны  $(3kT/M^*)^{1/2} \approx 4 \cdot 10^6 \text{ см/сек}$ . Эти цифры относятся лишь к прямым экситонам ( $K \approx 0$ ). Следует заметить, что экситон может рассеиваться не только на фононах, но и на точечных дефектах, дислокациях и поверхностях. Более подробно процессы рассеяния рассматриваются в § 12, Б.

**2. Радиационный распад.** С вероятностью, почти равной вероятности поглощения света (10.23), экситонный пакет может спонтанно превратиться в фотон с одновременным испусканием фонона, энергия и квазиимпульс которого обеспечивают выполнение законов сохранения. Недавно Тоядзава [262] провел анализ механизмов такого процесса при различных условиях. Подчеркнем, что здесь речь идет о радиационном распаде движущихся экситонов, а не о том процессе, о котором говорится в п. 4. Радиационный распад рассматривается в § 13.

**3. Диссоциация.** Вторым основным каналом распада экситона является его диссоциация на пару электрон — дырка, что регистрируется как возникновение фотопроводимости. В связанном состоянии экситоны не переносят заряда. Диссоциация, по-видимому, может осуществляться различными путями: при рассеянии на фононах [132], при столкновениях экситонов [305], при рассеянии на дефектах и при ионизации в электрическом поле (см. § 6). В первом случае диссоциация, пороговая энергия которой в обозначениях § 9 равна  $G/n^2 + \Delta E$ , где  $n$  — главное

квантовое число, осуществляется за счет энергии фононов и кинетической энергии экситона. При достаточно высокой плотности экситонов возможны и парные столкновения, приводящие к образованию электронно-дырочных пар с достаточно большими энергиями. Диссоциация, вызванная рассеянием на стационарном дефекте, также может иметь заметную вероятность, если кинетическая энергия экситона превышает энергию его диссоциации на электрон и дырку с малым относительным квазиимпульсом. Экспериментально отличить этот процесс от процесса возбуждения и последующей ионизации самого дефекта во многих случаях, по-видимому, невозможно. Ясно также, что любой из этих процессов диссоциации может сопровождаться процессом «рекомбинационного излучения», который легко спутать с прямым радиационным распадом экситона. В § 12, В диссоциация экситона рассматривается в связи с фотопроводимостью — основным макроскопическим эффектом, к которому она приводит.

**4. Автолокализация экситона («самозахват»).** Этот третий основной канал распада экситонного состояния возникает при наличии сильной экситон-фононной связи, приводящей к локализации возбуждения на каком-либо узле решетки. В этом случае для электронных и колебательных состояний вместо гармонического приближения, рассмотренного в § 10, следует использовать адиабатическое приближение [3, 4, 29]. По аналогии с теорией люминесценции примесных центров следует ожидать существования по крайней мере трех наиболее важных вторичных механизмов распада локализовавшихся состояний: а) люминесценции, наблюдаемой со стоковым сдвигом и поэтому в большинстве случаев отличимой от процессов п. 2; б) безызлучательного перехода, сопровождающегося испусканием фононов («термопик» Зейтца [328]); в) переноса возбуждения благодаря диполь-дипольному, квадруполь-квадрупольному и обменному взаимодействиям — процесса, хорошо известного в теории сенсibilизированной люминесценции [332—335]. В случае «в» для дальнейшей передачи энергии возбуждения имеются две возможности. Во-первых, возбуждение может «перескочить» на другой узел идеальной решетки. В этом случае мы имеем дело с «диффузией» экситонов, подробно рассмотренной Трлифаем [336]. Во-вторых, оно может локализоваться на дефекте (таком, как  $Tl^+$  в ионном кристалле) без возбуждения последнего и тогда снова могут повториться три указанных выше процесса. Именно таков один из возможных механизмов люминесценции, индуцированной возбуждением основного вещества (см., например, работу Тигардена [337]). Но вопрос о том, можно ли та-

кой процесс отличить экспериментально от процесса, указываемого в следующем пункте, остается неясным.

**5. Захват экситона дефектом.** Если сечение захвата экситона дефектом достаточно велико, то экситонный пакет может локализоваться на дефекте даже при не слишком сильной экситон-фононной связи. Предположение о большой вероятности процессов захвата такого типа легло в основу большинства исследований, в которых дефекты рассматривались как «детекторы» экситонов. Захват экситона дефектом при этом означает, что последний просто переходит в одно из своих возбужденных состояний, известные продукты распада которого можно наблюдать экспериментально. Следовательно, это другой источник люминесценции, возникающей при возбуждении основного вещества. Теоретических данных относительно сечений захвата крайне мало<sup>1)</sup>. «Прилипшие» к дефектам экситоны Ванье [338] учитывались при определении эффективных масс и других параметров полупроводников. При анализе вопросов, связанных с переносом энергии экситонами, следует всегда иметь в виду, что о «прилипших» экситонах можно говорить как о возбужденных состояниях дефекта, которые могут создаваться фотоном непосредственно. Захват и «автолокализация» экситонов рассматриваются в § 12, Г.

**6. Другие процессы.** Интересный механизм перехода синглетного экситона в триплетный в магнитном поле, создаваемом оптическим фононом, был предложен Параничевым [341]. Но в молекулярных кристаллах, в которых могут существовать как чисто синглетные, так и чисто триплетные экситоны, поля, возникающие при оптических колебаниях, очень малы. Пикус [342] и Королюк [343] учли вклад экситонов в теплопроводность. Этот вопрос рассматривается в § 12, Д. Наконец, выдвигалось предположение о том, что неоднородные электрические [344, 345] или магнитные [346] поля могут влиять на диффузию экситонов. Но автору неизвестны какие-либо эксперименты такого рода.

## Б. Рассеяние экситонов

В расчете эффективных сечений рассеяния экситона существенную роль играет матричный элемент  $\langle \nu' \mathbf{K}', a' | \mathcal{H}' | \nu \mathbf{K}, a \rangle$ , где  $\nu \mathbf{K}$  — символы начального состояния экситона,  $\mathcal{H}'$  — оператор возмущения, а  $\nu' \mathbf{K}'$  — символы конечного состояния экситона;

<sup>1)</sup> Сечение захвата экситона Френкеля примесью в молекулярном кристалле было вычислено В. М. Аграновичем [Оптика и спектроскопия, 4, 586 (1958)]. — *Прим. ред.*

$a$  и  $a'$  — квантовые числа начального и конечного состояний системы, взаимодействующей с экситоном, скажем фонона или примесного атома. Например, дифференциальное сечение внутризонного ( $v=v'$ ) упругого рассеяния в единицу телесного угла в борновском приближении (см., например, [146], § 39, 40) имеет следующий вид:

$$\sigma_0(\mathbf{K}, \mathbf{K}') = \frac{2\pi\rho(v\mathbf{K}')}{\hbar I_0(\mathbf{K})} |\langle v\mathbf{K}', a | \mathcal{H}' | v\mathbf{K}, a \rangle|^2. \quad (12.1)$$

Двойная черта в этом выражении означает температурное усреднение по состояниям  $a$ , функция  $\rho(v\mathbf{K}')$  — плотность конечных состояний с энергией  $E_{v\mathbf{K}'}$ , а  $I_0$  — начальный поток экситонов. Полное сечение получается путем суммирования дифференциального сечения по всем конечным состояниям  $v\mathbf{K}'$ . Как ранее уже отмечалось, существуют по крайней мере два эффекта, которые ограничивают точность получаемых результатов при вычислении матричных элементов с помощью простых экситонных волновых функций  $\Psi_{v\mathbf{K}}$ .

1. *Поляризационный эффект.* Взаимодействия, приводящие к появлению эффективной диэлектрической постоянной (см. § 7), кроме того, приводят к искажению волновой функции экситона. Практически этот эффект приводит главным образом лишь к перенормировке эффективных зарядов (см. § 7) и масс [347], и мы не будем подробно на нем останавливаться. За подробностями мы отсылаем читателя к работам Хакена [347] и Тулуба [348]. Тулуб обратил внимание на расходимости, возникающие при неучете «поляризационной шубы» экситонов: если воспользоваться результатами обычной теории возмущения, изложенными в § 10, то средняя длина свободного пробега экситона при рассеянии на оптических фононах обращается в бесконечность при  $m_e^* = m_h^*$ . Тулуб, воспользовавшись методом Лоу [352], разработанным им для полярона, получил конечную величину средней длины свободного пробега экситона.

2. *Эффект смешивания чисто экситонных состояний с поперечными фотонами примерно такой же энергии, волнового вектора и поляризации.* Теорию распада экситонных состояний, повидимому, наиболее целесообразно строить на основе представления о поляритонах. При этом выражение для сечения (12.1) остается справедливым и в случае рассеяния поляритона, если только в выражение (9.43) ввести дополнительный множитель, учитывающий вклад в конечное и начальное состояния чисто экситонной компоненты

$$|c_2^*(v\mathbf{K}') c_2(v\mathbf{K})|^2,$$

а при вычислении интенсивности падающего потока  $I_0(\mathbf{K})$  ис-



пользовать начальную групповую скорость поляритона. Такого рода расчеты были проделаны, по-видимому, только в некоторых работах советских авторов [285].

**1. Рассеяние на фононах.** В этом случае роль возмущения играет поле смещений атомов из равновесных положений в решетке. Подробно этот процесс рассеяния рассмотрен в § 10. Рассеяние экситона на фононах характеризуется средней длиной свободного пробега экситона, определяемой выражением  $\tau_{\text{вк}} \nu_{\text{вк}}$ , где  $\nu_{\text{вк}}$  — групповая скорость экситона с волновым вектором  $\mathbf{K}$ . Следовательно, при высоких температурах длину свободного пробега длинноволнового экситона при рассеянии его на акустических фононах можно вычислить, воспользовавшись найденным в § 10 [выражение (10.28)] в приближении высоких температур временем жизни экситона. При этом зависимость средней длины свободного пробега экситона от температуры  $T$ , разности деформационных потенциалов  $E_n - E_m$ , массы атома  $M$ , скорости звука  $u$  и приведенной массы экситона  $\mu$  имеет следующий вид:

$$l \sim \frac{Mu^2}{\mu^2 (E_n - E_m)^2 kT}.$$

При рассеянии на оптических фононах зависимость средней длины свободного пробега экситона от тех же переменных имеет вид

$$l \sim \frac{M}{\mu} e^{\hbar\omega_0/kT},$$

где  $\omega_0$  — частота оптического фонона. Опять-таки из-за отсутствия данных о величине необходимых параметров эти результаты для оценки средней длины свободного пробега экситона в реальных кристаллах почти не использовались. В простой модели антрацена Агранович и Конобеев [264] вычислили среднюю длину свободного пробега термализовавшегося экситона Френкеля и получили для нее значение, равное 20 Å<sup>1</sup>).

Оценки [270, 279] для ионных кристаллов и кристаллов инертных газов показывают, что, по-видимому, порядок величины средней длины свободного пробега экситона при 300 и 20° К в них тот же самый. В щелочно-галогидных кристаллах средняя длина свободного пробега экситона должна, по-видимому, быть примерно на порядок больше, скажем 100 или 200 Å.

**2. Рассеяние на точечных дефектах.** Теоретическому исследованию упругих столкновений экситонов с точечными

<sup>1</sup>) В цитируемой работе была допущена опечатка. Найденная там оценка длины свободного пробега экситона имеет вид  $l \sim 20a$ , где  $a$  — постоянная решетки кристалла. — *Прим. ред.*

дефектами посвящены работы Качлишвили [350—352] и Селиваненко [353]<sup>1)</sup>. Как и в некоторых других явлениях переноса, рассеяние на примесях при низких температурах, когда рассеяние на фононах становится несущественным, является основным механизмом, определяющим среднюю длину свободного пробега экситона. Однако Качлишвили нашел, что средняя длина свободного пробега термализованного экситона Ванье в щелочно-галогидном кристалле равна  $\sim 10^4$  Å при плотности примесей или  $U$ -центров, равной  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Из этого следует, что для рассматриваемого случая рассеяние на точечных дефектах будет доминировать над рассеянием на фононах лишь при температурах ниже 10° К. Правда, в этой оценке учитывалось рассеяние экситонов только на оптических фононах. Неожиданно большое значение средней длины свободного пробега экситона, которое получил Качлишвили, свидетельствует, по-видимому, о том, что упругое рассеяние на точечных дефектах, как правило, мало эффективно. Неупругое рассеяние точечными дефектами и рассеяние поверхностью, несомненно, являются главными причинами остаточного рассеяния в тех случаях, когда рассеяние на фононах становится несущественным.

**3. Рассеяние на дислокациях.** Хривнак [354] вычислил среднюю длину свободного пробега экситонов Ванье в поле краевой дислокации, используя электростатический потенциал, создаваемый полем напряжения (см., например, [366]). Он приводит расчетные значения плотности дислокаций, выше которой рассеяние на дислокациях при низких температурах будет доминировать над рассеянием на фононах. Из-за большого числа параметров, определяющих среднюю длину свободного пробега экситона в каждом конкретном кристалле, мы не будем вдаваться здесь в подробности проведенного им расчета. Эти подробности читатель может найти в работе самого Хривнака. Заметим только, что полученная им длина свободного пробега экситона обращается в бесконечность при  $m_e^* = m_h^*$ , что, по-видимому, связано с мультипликативным представлением волновых функций, использованных при расчете [348]. Влияние дислокаций на форму края поглощения рассматривалось Блэки и Декстером [356] в рамках одноэлектронного приближения. Эту теорию было бы полезно обобщить с учетом экситонных состояний.

**4. Рассеяние на поверхностях.** Так как взаимодействие экситонов с поверхностями кристаллов исследовано очень слабо,

<sup>1)</sup> См. также: Ю. В. Конобеев, О. А. Дубовский, ФТТ, 7, 946 (1965). — *Прим. ред.*

мы воспользуемся случаем обратить здесь внимание читателя на теоретические работы [357, 358], в которых исследовались «поверхностные экситоны»<sup>1)</sup>. Катуль и Залан [359] полагают, что им удалось обнаружить поверхностные экситоны в тетрацене. Вообще говоря, поверхности должны играть большую роль в нарушении когерентности фотона и любых создаваемых им возбуждений, особенно в тех случаях, когда коэффициент поглощения среды настолько велик, что поглощение в основном происходит в приповерхностном слое. При вычислении времени радиационного распада Тоядзава [262] предполагал, что экситоны зеркально отражаются от поверхности.

### В. Фотопроводимость и фотоэмиссия

Мы рассмотрим здесь только те вопросы, которые являются общими для теории экситонов и теории фотопроводимости. Фотопроводимость — один из вопросов физики твердого тела, которому посвящено очень много исследований. Перечень последних работ в этой области можно найти в трудах Корнельской конференции 1961 г. [360]. В силу электрической нейтральности экситона последний не переносит электрического заряда. Среднее значение оператора тока для экситонного состояния

$$\int \Psi_{\nu\kappa}^* \mathbf{J} \Psi_{\nu\kappa} d\tau = 0. \quad (12.2)$$

В случае экситона Ванье оно было вычислено самим Ванье [5], а в случае экситона Френкеля — Зейтцем [352]. Но в реальном кристалле при возбуждении светом экситонов обычно наблюдается фотопроводимость. Это заставляет предполагать, что существует какой-то механизм диссоциации экситонов с образованием носителей тока. В качестве примера кристаллов, в которых возникает фотопроводимость при возбуждении экситонов, можно указать  $\text{Cu}_2\text{O}$  [361, 362],  $\text{HgI}_2$  [363],  $\text{CdS}$  [364] и органические кристаллы [365]. Примерами кристаллов, в которых при тех же условиях наблюдается фотоэмиссия, являются  $\text{BaO}$  [366, 367, 426] и щелочно-галлоидные кристаллы [368, 369]. Ниже мы остановимся на возможных механизмах диссоциации экситонов, приводящих к появлению фотопроводимости и фотоэмиссии.

**1. Диссоциация при рассеянии на фононах.** В чистых кристаллах диссоциация экситонов может происходить благодаря взаимодействию с фононами. По-видимому, единственны

<sup>1)</sup> Обсуждение последних работ по теории поверхностных экситонов см. в книге: В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситонов, М., 1965, а также в работе: В. М. Агранович, О. А. Дубовский, ФТТ, 7, 2885 (1965). — *Прим. ред.*

ми работами, посвященными количественному анализу этого механизма, являются работы Липника [371], а также Гудмена и Оуэна [132]. Липник рассмотрел случай экситона Ванье в неполярных кристаллах и получил следующее выражение для времени жизни экситона по отношению к диссоциации при однофононном столкновении:

$$\tau_d = \frac{(2\pi\hbar^2)^{3/2}}{3^{3/2}\mu (kT)^2} \frac{1}{\sigma_{ph}} e^{\Delta/kT}, \quad (12.3)$$

где  $\mu$  — приведенная масса экситона,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\Delta = G/\hbar^2$  — энергия связи рассматриваемого экситона, а  $\sigma_{ph}$  — среднее значение эффективного сечения связывания пары в экситон, которое обусловлено взаимодействием с фононом. Липник нашел, что это сечение почти не зависит от температуры. В  $\text{Si}_2\text{O}$  время жизни теплового экситона  $1s$ , вычисленное [371] по формуле (12.3) при  $\Delta = 0,15 \text{ эв}$ , составляет  $6 \cdot 10^{-12} \text{ сек}$  при комнатной температуре и  $6 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$  при  $100^\circ \text{ К}$ . Сечение  $\sigma_{ph}$  в  $\text{Si}_2\text{O}$ , так же, как и в  $\text{Ge}$ , оказалось весьма большим — порядка  $10^{-13} \text{ см}^2$ . Липник отмечает отличие рассматриваемой задачи от задачи вычисления сечения захвата электрона примесным центром (см., например, [372]) и обращает внимание на то, что для процесса рекомбинации или диссоциации достаточно уже одной кинетической энергии экситона, так что многофононные процессы можно не привлекать. Им была обнаружена сильная зависимость эффективного сечения от вида выбранной волновой функции состояний в зоне проводимости. В частности, его результаты сильно зависят от того, используются ли для этой цели плоские волны или водородные волновые функции непрерывного спектра. Последние, по-видимому, более предпочтительны.

Расчет Гудмена и Оуэна [132] посвящен анализу экспериментальных данных, полученных Филиппом [366] для  $\text{BaO}$ . Хотя развитая ими теория (в основу которой положено рассмотрение экситонов как пар «одетых» частиц) отличается от теории Липника, так же как и рассматриваемый ими кристалл (ионный), найденные ими результаты по порядку величины совпадают с результатами Липника. Экспериментальное значение энергии активации  $\Delta$  равно  $0,15 \text{ эв}$ , а вычисленное время жизни оказалось  $\tau_d \geq 10^{-11} \text{ сек}$ . Теорию Гудмена и Оуэна можно согласовать с экспериментом, если предположить, что в процессе диссоциации участвуют по меньшей мере два фонона.

Упомянутые выше работы выполнены в рамках моделей, в которых считается, что энергия экситона меньше энергии электрона в любом состоянии зоны проводимости. Естественно, что экситоны с энергией, большей минимального значения ширины запрещенной зоны, будут ионизированы любыми дефектами ре-

шетки. Мы не будем рассматривать этот случай, который имеет место, например, для прямых экситонов в Ge и Si (см. фиг. 29), а также для второго прямого экситона в ионидах.

**2. Ионизация при столкновениях [330, 331].** Два экситона в кристалле обладают такой же энергией, как и пара свободных носителей тока с большой энергией. Чой и Райс [331] показали, что возможность переходов из состояния кристалла с двумя экситонами в состояние со свободной дыркой и электроном в ряде случаев не следует пренебрегать<sup>1)</sup>. Используя, по существу, одноэлектронную модель Френкеля (см. § 3), они нашли следующее выражение для скорости диссоциации в тетрагональном кристалле с  $c \gg a$  ( $c$  и  $a$  — постоянные решетки):

$$\frac{dn}{dt} \approx - \left( \frac{n^2}{Na^6} \right) \cdot 10^{17} \text{ сек}^{-1}, \quad (12.4)$$

где  $n$  — плотность хаотически распределенных по кристаллу экситонов,  $N$  — число элементарных ячеек кристалла. Было бы очень интересно обобщить их теорию на неоднородные распределения экситонов (создаваемые, в частности, высокоинтенсивными когерентными пучками света), в случае которых скорость диссоциации может оказаться значительно более высокой. То, что в правой части выражения (12.4) стоит  $n^2$ , означает, что скорость диссоциации (с образованием носителей) будет квадратично зависеть от интенсивности света, возбуждающего экситоны. Но экспериментальная проверка этой зависимости затруднена из-за рождения носителей на поверхности. Кроме того, как отметили Чой и Райс [331], наблюдаемые фототоки при больших вероятностях рекомбинации электрона и дырки становятся линейными относительно интенсивности возбуждающего света.

Доказательство наличия квадратичной зависимости фототока от интенсивности падающего света в антрацене было дано Сильвером с сотрудниками [374].

**3. Диссоциация на статических дефектах и ионизация дефектов.** Статический дефект решетки не может непосредственно вызвать диссоциацию экситона, уровень энергии которого лежит ниже дна самой нижней зоны проводимости, просто в силу закона сохранения энергии. Энергия, достаточная для разрыва экситона, могла бы быть получена за счет кинетической

<sup>1)</sup> В работах [373—375], по-видимому, наблюдались столкновения триплетных экситонов, о чем можно было судить по флуоресценции, возникавшей благодаря появлению в результате таких столкновений синглетных экситонов.

энергии экситона, но создаваемые светом экситоны обладают малой кинетической энергией. Неупругие процессы диссоциации еще более редки, так как для того, чтобы они осуществлялись, необходимо, чтобы экситон наталкивался на возбужденный дефект, энергия которого переходила бы прямо к экситону. Теоретически диссоциация экситона при столкновении с нейтральными примесями была рассмотрена Липником [371]. Липник пришел к выводу, что при всех концентрациях примесей, лежащих в разумных пределах, основным процессом, приводящим к диссоциации экситона, будет столкновение экситонов с фонами.

Обратимся теперь к вопросу об *ионизации* экситонами примесей — процессу, состоящему в том, что экситон исчезает, отдавая всю свою энергию возбуждения на освобождение электрона или дырки. Наличие этого процесса было показано в опытах Апкера и Тафта [368, 376] по фотоэмиссии щелочно-галлоидных кристаллов. Из анализа спектральной зависимости фотоэмиссии тонких пленок с большой концентрацией *F*-центров Апкер и Тафт заключили, что энергия экситонов передавалась *F*-центрам. Филипп и Тафт [369] на пластинках, вырезанных из монокристалла, подтвердили эти результаты. Они заключили, что эффективное сечение ионизации примесей экситонами меньше  $10^{-14}$  см<sup>2</sup>.

Процессы ионизации *F*-центров экситонами теоретически исследовались Декстером и Геллером [377], Тоядзавой [177] и Трлифаем [378]. Декстер и Геллер исследовали этот процесс с точки зрения оже-перехода в двух центрах и пришли к выводу, что в щелочно-галлоидных кристаллах вероятность такого перехода равна  $10^{12}$  сек<sup>-1</sup>, приняв в этой оценке расстояние между *F*-центром и экситоном, равным расстоянию между ближайшими соседями. Указанные авторы проанализировали также возможность образования *F*-центров из экситона и вакансии. Тоядзава [177] показал, что процесс ионизации *F*-центра более вероятен, чем процесс высвечивания экситона, если концентрация *F*-центров не ниже  $0,5 \cdot 10^{16}$  см<sup>3</sup>. Расчет Тоядзавы выполнен в рамках теории электронного поляритона, о которой шла речь в § 7. Интересно отметить, что в его модели поперечные экситоны не взаимодействуют с электроном *F*-центра. Следовательно, необходимо предположить, что созданный светом поперечный экситон, прежде чем ионизовать *F*-центр, должен в результате столкновений превратиться в продольный экситон. Трлифай [378] вычислил эффективные сечения процессов, столкновения экситона с *F*-центром с образованием 1) *F'*-центра и свободной дырки и 2) свободного электрона и экситона, связанного с вакансией. Насколько известно автору, никакого количе-

ственного сравнения этой теории с экспериментом сделано не было.

Следовало бы, по-видимому, обобщить подобные расчеты на случай ионизации других донорных центров различными типами экситонов, но, если судить по литературным данным, в этом отношении мало что сделано. Что же касается качественного обсуждения процесса ионизации, то оно проводилось неоднократно, особенно в связи с вопросами о переносе энергии экситонами. Этот вопрос рассматривается в § 12, Е.

**4. Общие замечания.** При имеющемся обилии процессов, которые приводят к диссоциации экситона, теряет свой смысл проверка теоремы (12.2) о равенстве нулю тока для экситонных состояний. Проверить же вывод о малости фототока в чистом кристалле для экситона с достаточно большой энергией связи представляет определенный интерес. С этой целью в течение целого ряда лет изучались щелочно-галогидные кристаллы. Первым, кто экспериментально проверил утверждение о малости фототока были Фергюссон [379]. Более широкие исследования были проведены Тейлором и Гартманом [380]. Но Тейлор и Гартман в исследованной ими области спектра фототока не обнаружили. Это означает, что образование носителей тока при поглощении в экситонной полосе отсутствует. Тигарден [381] и Накаи [382] в конце концов установили, что фотопроводимость KI и RbI начинается с энергии, равной ширине запрещенной зоны. Они показали также, что даже при комнатной температуре токи, обусловленные поглощением в наинизшей экситонной зоне, по крайней мере в 30 раз меньше токов, обусловленных зоно-зонными переходами. Аналогичные результаты были получены Кувабарой и Аойаги [383] в KI, KBr и KCl. Положение верхнего края вышеупомянутых запрещенных зон определяется по положению плеча, наблюдающегося у двух наиболее длинноволновых пиков в спектре экситонного поглощения иодидов [6, 118—120]. Эти два пика наблюдаются и в спектре испускания иодидов [369].

В заключение короткого раздела, посвященного фотопроводимости, нам хочется отметить еще две теоретические работы по данному вопросу. В первой из них, а именно в работе Хопфилда [287], содержится утверждение о том, что в случае возникающей за счет диссоциации экситона фотопроводимости в рассматриваемой спектральной области фототок будет функцией только пространственного распределения экситонов, т. е. будет зависеть от коэффициента поглощения. Этот вывод основан на предположении о том, что внутри данной полосы поглощения свет создает примерно одинаковые конечные состояния

независимо от энергии фотона. Форма кривой поглощения в этом случае определяется распределением промежуточных состояний, участвующих в процессе. Хопфилд проанализировал границы применимости и методы экспериментальной проверки этого предположения.

Вторая работа выполнена Дыкманом и Пекаром [384]. Опираясь на теорию аномальных волн (см. § 11), авторы пришли к выводу, что некоторые световые волны могут иметь очень большие амплитуды в областях малых значений показателя преломления, например в окрестности пика поглощения. Следовательно, ионизация примесей на этих частотах будет происходить значительно легче. Это любопытное замечание легло в основу ряда определений, данных Дыкманом и Пекаром, и вызвало ряд возражений против самой теории аномальных волн (см. § 11). Авторы отмечают, что для этого эффекта непосредственное участие экситонов необязательно, и их результат выглядит так, как будто при анализе экспериментов по переносу энергии мы сталкиваемся с каким-то другим неучитываемым фактором.

### Г. Захват и диффузия

Пункты 4 и 5 части А § 12 можно рассматривать как введение к данной части. Здесь мы более подробно обсудим механизмы автолокализации, диффузии экситонов и захвата экситонов дефектами.

**1. Автолокализация экситонов.** Критерии Пайерлса и Френкеля для случая «поглощения» и «локализации» экситонов весьма сходны между собой и равносильны требованию, чтобы константа экситон-фононной связи  $G$  (см. § 10) была больше матричного элемента гамильтониана  $\mathcal{H}_0$ , построенного на волновых функциях возбуждений, локализованных на двух ближайших соседях. В § 3 этот матричный элемент для экситона Френкеля (см. примечание на стр. 30) обозначался  $E_{ii'}$ . Как правило, по порядку величины он равен ширине экситонной зоны. Если говорить с точки зрения времени жизни, то экситон будет локализованным («самозахваченным»), если время  $\tau_i \approx \hbar/G$  значительно меньше времени его перехода  $\tau_j \approx \hbar/E_{ii'}$  с одного узла решетки на другой. Здесь время  $\tau_i$  по порядку величины равно времени релаксации решетки вокруг локализованного возбуждения. При рассмотрении «свободных» (нелокализованных) экситонов большая величина константы экситон-фононной связи означает, что средняя длина свободного пробега такого экситона мала. Поэтому качественно можно утверждать, что если по порядку величины длина свободного пробега экситона рав-



на одной постоянной решетке, то свободный экситон samozахватен, т. е. является фактически локализованным экситоном.

Обычно представление о локализованных экситонах привлекается для объяснения механизмов безызлучательной гибели экситонов в кристалле. Предполагается, что образуются «локализованные» экситоны, которые распадаются на большое число локализованных фононов<sup>1)</sup>, точно так же, как и в случае безызлучательного распада примесных возбужденных состояний. Образно говоря, эти процессы напоминают удар грома в безлюдной пустыне, где никто не может слышать его.

При обсуждении кинетики образования центров окраски, а также диффузии Зейтц [328] широко пользовался представлением о термопиках. Уета и Хираи [386] влиянием термопиков недавно объяснили процесс обесцвечивания  $R$ -центров.

Подробной теории превращения «свободного» экситона в локализованный пока еще не существует. Задача подобной теории состоит в указании четких критериев того, успевает ли созданный светом экситон термализоваться, или же он мгновенно превращается в локализованный экситон. Следует отметить, что в старой работе Дыкмана и Пекара [387] приведен довольно интересный критерий такого рода. Эти авторы показали, что в ионном кристалле в результате взаимодействия оптических фононов с экситонами возможно превращение свободного экситона Ванье в «локализованный», если отношение эффективных масс дырки и электрона  $m_h^*/m_e^*$  либо больше 10, либо меньше  $1/10$ .

**2. Диффузия.** После того как экситон стал локализованным, он может превратиться в свет или перескочить на другой узел решетки. Последний процесс обусловлен резонансной передачей энергии и полностью аналогичен процессу, который имеет место при сенсibilизированной люминесценции, когда возбуждение переходит от одной примеси к другой. В случае экситонов этот механизм был рассмотрен Трлифаем [336], получившим хорошее количественное согласие рассчитанной им величины длины диффузионного смещения экситона с измеренной в антрацене Симпсоном [388].

**3. Захват экситона дефектами.** Прежде всего хотелось бы подчеркнуть, что выражения «экситон, захваченный дефектом» и «возбужденное состояние дефекта» имеют один и тот же смысл. Это обстоятельство позволяет нам избежать утомительного

---

<sup>1)</sup> Для экситонов этот процесс количественно рассматривался Штумпфом [385].

обсуждения электронной структуры захваченного экситона. В большинстве случаев [338, 389] изучение захваченных экситонов проводится с целью определить параметры зоны. Иногда же дефекты в кристалл вводятся для того, чтобы обнаружить миграцию экситонов по кристаллу. В последнем случае различие между понятиями «захваченный экситон» и «возбужденный дефект» несколько больше, чем просто семантическое. В самом деле, если возбужденное состояние дефекта может быть создано светом непосредственно, то рассмотрение примеси как ловушки экситонов теряет свой смысл.

Некоторые типы связанных экситонов теоретически рассматриваются уже давно и заслуживают здесь особого упоминания. Речь идет об  $\alpha$ - и  $\beta$ -полосах [390] поглощения вблизи края основного поглощения, возникающих благодаря экситонам, связанным в первом случае с вакансией отрицательного иона и во втором — с  $F$ -центрами. Расчет в рамках простой модели переноса электрона [390] дает удовлетворительные значения энергий, определяющих положение  $\alpha$ - и  $\beta$ -полос. Расчеты для  $\alpha$ -полосы недавно были обобщены с целью учесть перенос электрона на расстояния, превышающие расстояние до ближайших соседей [391]. Уточнение расчетов для  $\beta$ -полосы [392] в духе теории Оверхаузера позволило учесть точечную симметрию и спин-орбитальное взаимодействие ионов галоида. Фукс предсказал возможность наблюдения спин-орбитального расщепления  $\beta$ -полосы. Но такое расщепление, по-видимому, еще не наблюдалось [393]. Другой пример «связанного экситона» — это линии поглощения, возникающие при избыточном содержании ионов галоида в щелочно-галоидных кристаллах. В тех случаях, когда примесный галоид имеет меньшее сродство к электрону, чем галоид основного вещества, возникает новая полоса поглощения, положение которой [6] можно весьма успешно определить с помощью правила Хилша и Поля (для этого необходимо знать сродство к электрону для примеси и постоянную решетки основного вещества). Наконец, заметим, что любое из возбужденных состояний иона  $Tl^+$  в щелочно-галоидном кристалле также можно рассматривать как «связанный экситон».

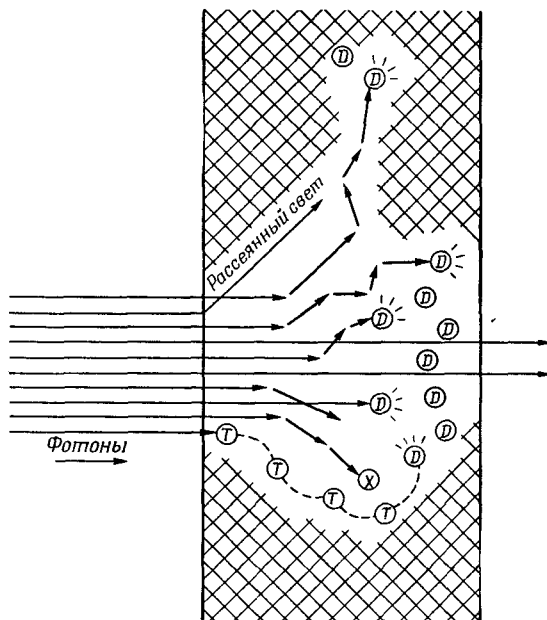
#### Д. Вклад экситонов в теплопроводность

В диэлектриках и полупроводниках перенос тепла осуществляется в основном фононами. Но в полупроводниках с узкой запрещенной зоной энергия, необходимая для возбуждения экситонных состояний, сравнительно мала и уже при обычных (и высоких) температурах их заселенность оказывается достаточно большой. Такие экситонные состояния могут вносить вклад

в тепловой поток (ясно, что при этом не появляется никаких электрических токов). Херринг [394] отметил, что из-за электронов и дырок вклад экситонов в теплопроводность будет подавлен, если энергия возбуждения экситонов такого же порядка, как и ширина запрещенной зоны (т. е.  $G \ll E_G$ ). Это связано с тем, что парным состояниям непрерывного спектра соответствует гораздо большая область фазового пространства. Херринг полагает, что экситоны будут давать заметный вклад лишь тогда, когда  $G \geq \frac{1}{2}E_G$ , что, как мы видели, выполняется редко. Тем не менее для того, чтобы попытаться объяснить данные по теплопроводности InSb [395] и PbTe [396], в рамках обычных теорий переноса были проделаны соответствующие расчеты [342, 343]. Королюк [343], в частности, утверждает, что данные по InSb можно объяснить, если предположить, что в переносе тепла принимают участие экситоны с энергией возбуждения  $0,26 \text{ эв}$  (больше  $0,24 \text{ эв}$  — ширины запрещенной зоны!) и что средняя длина свободного пробега экситонов определяется в основном рассеянием экситонов, а не их диссоциацией. Поскольку, однако, это предположение трудно обосновать, роль экситонов в переносе тепла остается пока еще до конца невыясненной.

## Е. Перенос энергии

**1. Общие замечания.** Будем различать три механизма переноса энергии экситонами. Первый механизм назовем просто «переносом излучения». Он состоит в переносе энергии поляритонном, фотонная компонента которого велика. Такой поляритон создается, как указывалось в § 9, внешним фотоном при падении его на кристалл. Он вносит вклад в поток электромагнитной энергии  $nc E^2/4\pi$  и в отсутствие рассеяния будет двигаться к противоположной поверхности кристалла. Как уже указывалось в § 6, наличие зависимости экситонной компоненты этих волн от волнового вектора может быть установлено по эффекту Штарка в магнитном поле. Второй механизм переноса — это перенос энергии локализованными экситонами путем скачков возбуждения с одного узла решетки на другой — механизм, известный в теории сенсibilированной люминесценции. Теоретически он был рассмотрен Трифаем. Третий механизм — перенос энергии «волновыми пакетами» — включает в себя все остальные экситонные механизмы переноса энергии. Перенос энергии волновыми пакетами осуществляется в интервале между первоначальным актом рассеяния поляритона в состояние, которое не может быть создано светом, и актом его распада в другие состояния (пара свободных носителей, фотон, фононы или локализованный экситон). Большинство исследователей,



Фиг. 34. Различные механизмы переноса энергии экситонами.

Тонкие линии изображают нерассеянные поляритоны (т. е. фотоны в кристалле), жирные стрелки — экситонные волновые пакеты. Пунктирными линиями показан перенос энергии путем скачков возбуждения с узла на узел, который приводит к сенсibilизированной люминесценции. Обозначения: *D* — «детектор», *T* — локализованный экситон, *X* — примесь.

пытавшихся продемонстрировать перенос энергии экситонами, обычно не делало различия между этими механизмами<sup>1)</sup>, хотя они, по-видимому, так или иначе надеялись найти подтверждение существованию переноса энергии волновыми пакетами. Едва ли можно отрицать существование лучистого механизма переноса энергии, поскольку только благодаря ему наблюдается свечение возбуждаемого кристалла. Хотя исследование переноса энергии локализованными экситонами, т. е. переноса энергии путем случайных скачков возбуждения с узла на узел, имеет большой теоретический и практический интерес, механизм переноса энергии волновыми пакетами более близок духу концепции Френкеля о волновом пакете возбуждения, и его следует искать и сравнивать, где это возможно, с механизмом переноса энергии локализованными экситонами.

<sup>1)</sup> См., однако, обзор В. М. Аграновича [Изв. АН СССР, сер. физич., 23, 40 (1959)]. — Прим. ред.

На фиг. 34 схематически изображены все три механизма переноса энергии. Пучок поляритонов, вошедших в кристалл, обедняется за счет рассеяния и превращения поляритонов в экситонные волновые пакеты (жирные стрелки). Лишь малая часть первоначальных возбуждений может пройти через весь кристалл и перенести энергию «лучистым способом». Часть волновых пакетов переходит в состояния «локализованных» экситонов. В кристалле желательно иметь «детекторные» центры, которые обладали бы достаточно большим сечением захвата экситонных волновых пакетов и в случае захвата распались, давая однозначно идентифицируемые продукты распада. Для того чтобы нельзя было спутать экситоны с электромагнитной компонентой потока энергии, желательно также, чтобы детекторы вообще не поглощали фотоны. Но поскольку это нереально, их можно помещать на дальнем конце кристалла, куда поток электромагнитного излучения почти не доходит. Вопрос о переносе энергии экситонами можно сформулировать так: «может ли экситон дойти туда, куда не доходит фотон?»

Ниже мы даем краткий обзор современного состояния экспериментальных исследований по переносу энергии экситонами.

**2. Щелочно-галоидные кристаллы.** Ранние эксперименты Апкера и Тафта [368] показали, что экситоны могут передавать свою энергию  $F$ -центрам (детекторы). В результате ионизации  $F$ -центров наблюдалась фотоэмиссия, и сейчас принято считать, что по крайней мере на малые расстояния экситоны переносят энергию. Если оже-механизм правильно привлечен для объяснения этих экспериментов Декстером и Геллером [377], то такой перенос энергии лучше всего рассматривать как результат ряда «случайных скачков».

Уета и Томура с сотрудниками [397—400]<sup>1)</sup> недавно провели детальное исследование щелочно-галоидных кристаллов с различными точечными детекторами экситонов, такими, как ионы  $Tl^+$ , инородные галоиды и центры окраски. Используя, например,  $U$ -центры как детекторы, Уета с сотрудниками [400] нашел, что перенос энергии в КВг может осуществляться на расстояния порядка 300 Å. Подобные результаты были получены во многих других работах, где исследовалась люминесценция и фототоки в зависимости от длины волны, температуры и концентрации примесей. Критический разбор всех предположений, обычно выдвигаемых при таком анализе, занял бы здесь слишком много места. Тем не менее мы сделаем здесь несколько

---

<sup>1)</sup> Обзор ранних работ сделан Уета [20].

замечаний, которые могут оказаться полезными для тех, кто хотел бы экстраполировать результаты, полученные для щелочно-галоидных кристаллов, на другие кристаллы или планирует другие подобные эксперименты<sup>1)</sup>).

Край полос основного поглощения в щелочно-галоидных кристаллах весьма чувствителен к содержанию примесей. Из этого можно сделать вывод о том, что свет в данной области поглощения эффективно возбуждает примеси и их окружение. К таким примесям, относятся, например, ионы замещения:  $\text{Vr}^-$  в  $\text{KCl}$ ,  $\text{I}^-$  в  $\text{KBr}$  и  $\text{Tl}^+$  в щелочно-галоидных кристаллах. Люминесценция, наблюдавшаяся Токура и Кейфу и интерпретированная ими как сенсibilизированная люминесценция ионов  $\text{Tl}^+$ , характерна для возбуждений  $D$ -полосы<sup>2)</sup> самих примесных центров<sup>3)</sup>.  $D$ -полоса расположена весьма близко к краю полосы основного поглощения кристалла. Поэтому в экспериментах Токура фотоны могли непосредственно возбуждать примесь.

Эксперименты Уета по изучению превращения  $U$ -центров в  $F$ -центры, а также фотопроводимости, обусловленной ионизацией  $U$ -центров подвижными экситонами, свидетельствуют о том, что эти процессы, по-видимому, весьма чувствительны к наличию примесей галоидных атомов:  $\text{Vr}^-$  в  $\text{KCl}$ ,  $\text{I}^-$  в  $\text{KBr}$ , а возможно, что только ими и определяются. Не исключено, что результаты экспериментов Уета обусловлены мгновенным превращением экситонов в локализованные с последующей передачей их энергии детекторам путем резонансного перескакивания возбуждения.

По нашему мнению, при анализе экспериментов по переносу энергии экситонами следует добиваться исключения прочих конкурирующих механизмов переноса, что в случае щелочно-галоидных кристаллов было сделано, по-видимому, не достаточно строго.

**3. Полупроводники.** Благодаря тому, что в большинстве полупроводников экситон-фононное взаимодействие сравнительно слабо (на что указывает малая ширина линий поглощения), образование локализованных экситонов в них маловероятно и перенос энергии, по-видимому, осуществляется экситонными вол-

<sup>1)</sup> Автор приносит искреннюю благодарность проф. Тигардену за информацию и полезное обсуждение этого вопроса.

<sup>2)</sup> См. работу Юстера и Дельбека [401] ( $\text{KI}:\text{Tl}$ ); подобная полоса была обнаружена в  $\text{KCl}:\text{Tl}$  (см. кривые Эби и Тигардена, приведенные в работе Нокса [423]).

<sup>3)</sup> Люминесценция, возникающая в результате возбуждения в  $D$ -полосе, почти во всех отношениях сходна с наблюдаемой Токура (Тигарден и Эдгертон, не опубликовано).

новыми пакетами. Одно время считалось, что фотоэффект в кристаллах CdS частично обусловлен миграцией экситонов. Подтверждение этому видели в наличии фототоков в той области кристалла, которая не освещается внешним световым потоком. Но в дальнейшем было показано, что эти фототоки возбуждаются рассеянным светом [402]. Анализ этих экспериментов был проведен Алленом [403], воспользовавшимся различными вариантами теории рассеяния экситонов, предложенными для GaAs и CdS. Он показал, что для объяснения экспериментальных данных следует предположить, что длина диффузионного смещения экситонов должна быть по крайней мере на три порядка больше теоретической. Это обстоятельство свидетельствует, по-видимому, о том, что доказательства переноса энергии экситонными волновыми пакетами (свободными экситонами) в полупроводниках пока еще не существует.

**4. Органические кристаллы.** Уже давно было установлено [388, 404], что в органических кристаллах перенос возбуждения может происходить путем «скачков» и диффузии экситонов<sup>1)</sup>. Симпсон [388], используя молекулы нафтацена как детекторы, нашел, что длина диффузионного смещения экситона в антрацене равна 460 Å. Изучению миграции энергии в органических кристаллах посвящено много исследований. Но особенно интересным оказалось то обстоятельство, что диффузия триплетных экситонов может происходить столь же быстро, как и синглетных экситонов. Как было отмечено Ниманом и Робинсоном [406], это оказалось возможным благодаря тому, что в некоторых случаях матричный элемент межмолекулярного взаимодействия в триплетном состоянии может оказаться сравнительно большим. Известно, что этот матричный элемент сравнительно велик и в твердом аргоне (см. § 3). Изучение переноса энергии триплетными экситонами в этом кристалле представляло бы значительный интерес, если бы не наличие в нем промежуточной связи.

### § 13. Радиационный распад

Вопрос о радиационном распаде экситонов мы рассматриваем особо не только потому, что ему посвящено много работ, но и потому, что в ближайшем будущем важное значение этого процесса еще больше возрастет в связи с исследованиями в области лазеров. Как отмечалось в § 12, представляет интерес

---

<sup>1)</sup> См. также работу: А. Н. Файдыш, ДАН УССР, № 6 (1955). — *Прим. ред.*

изучить два механизма: высвечивание «локализованных» экситонов и «высвечивание» свободных экситонов.

На протяжении многих лет возможность превращения экситонов в свет обычно не принимали в расчет главным образом потому, что в щелочно-галлоидных кристаллах, на которых были выполнены почти все первые эксперименты, никакого излучения не было обнаружено. В настоящее же время найдено, что излучают как экситоны Френкеля в органических кристаллах, так и экситоны Ванье в полупроводниках, а возможно, и «локализованные» экситоны в щелочно-галлоидных кристаллах.

### А. Излучение света свободными экситонами [262, 407, 408]

По определению, люминесценция свободных экситонов происходит из состояний, близких по энергии к тем, которые участвуют в поглощении света. Поэтому линии излучения свободных экситонов следует искать вблизи края полос поглощения или «края полос излучения». Прямые и непрямые переходы можно изучать отдельно.

В случае прямых переходов трудности, возникающие при сильной экситон-фотонной связи, обойти нельзя, и эту связь следует учитывать явно. Это было проделано только в расчетах Тоядзавы [262]<sup>1)</sup>. Он рассмотрел лишь взаимодействие с акустическими фононами, используя линейный по фононным операторам экситон-фононный гамильтониан, и пришел к выводу, что экситоны на верхней части кривой  $T_1$  (см. фиг. 32) находятся в квазиравновесном состоянии. Для того чтобы экситон мог излучить, он должен «сползти» на более крутую часть кривой  $T_1$ , где возбуждения являются «почти» фотонами. Чтобы достичь этой части кривой, экситоны должны пройти «область перегиба» кривой  $T_1$ , названную Тоядзавой «узким местом», поскольку, как он показал, время прохождения этой области в обычных моделях кристаллов составляет примерно  $10^{-9}$  сек, что на три порядка больше характерного времени рассеяния экситонов на фононах. Как это ясно из содержания § 10, столь медленный переход экситонов в излучательные состояния обусловлен малой плотностью экситонных состояний и слабой экситон-фононной связью в состояниях с малым волновым вектором. Хотя Тоядзава не рассматривал случая прямого возбуждения экситонов ниже «узкого места», из общих соображений

---

<sup>1)</sup> См. также: В. М. Агранович, УФН, 71, 141 (1960); Ю. В. Конобеев, ФТТ, 4, 3634 (1962). — Прим. ред.



ясно, что это «узкое место» обладает «пропускной способностью» в обоих направлениях. Из этого следует, что возбуждения, созданные светом на краю полосы основного поглощения, вопреки обычным представлениям, по-видимому, не успевают термализоваться.

Похоже, что количественной теории радиационного распада экситонов в результате столкновений с фононами в настоящее время не существует. Этот механизм был привлечен Крогером и Мейджером [407] для интерпретации края полосы испускания в CdS. Но в дальнейшем было установлено, что край «зеленой» полосы обусловлен другим — рекомбинационным механизмом, а не механизмом радиационного распада [409, 410]. С другой стороны, ясно, что «синяя» полоса испускания в CdS, линии которой резонансно совпадают с линиями поглощения [95], несомненно обусловлена радиационным распадом свободных экситонов. Подобным же образом в настоящее время продолжается исследование тех же вопросов и в других полупроводниках<sup>1)</sup>.

Гросс [329] предложил определить энергию отдачи экситона путем точного измерения длин волн поглощаемого и испускаемого света.

Экситонная люминесценция органических кристаллов обсуждалась в целом ряде недавно появившихся обзоров [17, 413]. Излучение в результате не прямых переходов может происходить за счет однофононных процессов, обратных непрямым процессам поглощения (см. фиг. 29). По порядку величины время жизни относительно такого радиационного распада при  $T=0^\circ\text{K}$ , согласно Тоядзаве [262], равно  $10^{-6}$  сек, что значительно меньше времени ( $6 \cdot 10^{-5}$  сек), измеренного при  $18^\circ\text{K}$  в Si Хайнсом с сотрудниками [414].

### Б. Излучение света «локализованными» экситонами

Механизмы высвечивания экситонов, локализованных на различных примесях в полупроводниках, стали глубоко и широко изучаться лишь сравнительно недавно, и мы не будем подробно рассматривать их в данной книге, хотя и выделили для этого вопроса настоящий раздел. Основной целью подобных экспериментов является изучение примесей и самих кристаллов, а не экситонов. Поэтому мы здесь ограничимся лишь обсуждением люминесценции из состояний локализованных экситонов.

---

<sup>1)</sup> Особенно подробные данные по спектрам испускания представлены в работах Чойке и Патрика [411], Томаса и Хопфилда [340], Винна и Ван Доорна [412].

Если экситон локализовался, но не успел истратить свою энергию на образование термопика или передать ее примесному центру, то он может люминесцировать, причем спектр люминесценции будет обладать большим стоковским сдвигом. К первым наблюдениям люминесценции в очень чистых кристаллах, в которых было обнаружено излучение такого типа, относятся эксперименты Скивера и Хофштадтера [415] в NaI и Тигардена [417] в KI. В KI, например, при облучении светом с энергией фотонов в 5,9 эв линия испускания расположена при 3,3 эв, причем спектр излучения слабо зависит от предьстории образца и концентрации примесей. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что в KI экситоны являются локализованными, поскольку именно для них характерен столь большой стоковский сдвиг. Оказывается [418], что это же излучение кратковременно усиливается, если кристалл одновременно облучается ультрафиолетовым и красным светом. Тигарден полагает, что этот факт можно объяснить на основе модели, в соответствии с которой сначала ультрафиолетовый фотон создает захваченную дырку и  $F$ -центр, а затем красный свет освобождает электрон, который рекомбинирует с дыркой. Весьма вероятно, что этот эксперимент и ранее проведенный эксперимент по люминесценции захваченных экситонов взаимно дополняют друг друга, ибо электрон может локализоваться на дырке и образовать возбужденное состояние, весьма сходное с тем, которое возникает в результате превращения экситона в локализованный.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разумеется в этой книге мы не могли охватить все разделы теории экситонов. Но прежде, чем сделать последние замечания относительно современного состояния теории экситонов и перспектив дальнейшего развития их исследования, мы упомянем еще два частных вопроса, которые до сих пор оставались нами в стороне. Это теория возникновения экситонов под действием быстрых заряженных частиц и гамма-лучей, а также кинетика установления равновесия в системе дырки — электроны — экситоны. Первая представляет собой часть общей проблемы энергетических потерь частиц в твердых телах (см., например, [144])<sup>1)</sup> и необходима для понимания механизмов переноса энергии электронного возбуждения к центрам люминесценции в сцинтилляторах (см., например, [420]). Вопрос же о кинетике установления равновесия в системе дырки — электроны — экситоны возникает при изучении процессов рекомбинации в полупроводниках, а также при изучении теплопроводности (см. § 12, Д) и особенностей статистики экситонов (см. § 7, А).

В настоящее время можно считать, что в твердых телах почти всех видов электронная структура экситона уже достаточно хорошо понята. В полупроводниках теория экситона Ванье позволяет весьма точно описывать все экситонные состояния, кроме наинизшего, для которого существенны поправки первого порядка из-за обменных и поляризационных эффектов. Но эти поправки малы и в принципе понятны. Теория Френкеля удовлетворительно описывает экситоны в органических системах, где имеет место «случай сильной связи». Менее изученным является случай промежуточной связи, осуществляющийся, например, в щелочно-галлоидных кристаллах и кристаллах инертных газов. В этих кристаллах поправки первого порядка в модели Ванье становятся большими, что с точки зрения модели Френкеля говорит о наличии значительного перекрытия волновых функций возбужденных состояний атомов, расположенных в разных элементарных ячейках. Но и в этом

---

<sup>1)</sup> Один из расчетов такого рода был недавно проделан Лори [419].

случае картина в основном ясна и остается лишь более точно вычислить волновые функции и энергии возбуждений. Что же касается теории электронной структуры возбужденных состояний смешанных кристаллов, то ей до сих пор уделялось мало внимания и ряд экспериментов по сдвигу края полос поглощения в зависимости от состава кристаллов предстоит еще объяснить (см., например, [421, 422]).

Если с исследованием электронной структуры экситонов дело обстоит сравнительно благополучно, то относительно кинетики экситонов этого сказать нельзя, ибо в существующей литературе по этому вопросу нет полного порядка. В частности, константы экситон-фононного взаимодействия вычислены лишь в отдельных работах, причем только для определенных кристаллов и конкретного типа экситонов. В рамках данного обзора мы попытались лишь сопоставить эти вычисления, так как углубиться в детали расчетов и установить область применимости сделанных в каждом случае приближений мы не имели возможности. В дальнейшем, однако, это желательно сделать.

Что же касается других вопросов кинетики экситонов, то мы думаем, что в ближайшие несколько лет будет более широко использована поляритонная концепция, особенно при детальном анализе края полос поглощения. Важнейшей проблемой, как уже упоминалось в § 10, остается объяснение правила Урбаха. Нам представляется, что аномальные волны следует искать не только вблизи экситонных полос поглощения, но и вблизи полос фононного поглощения, поскольку условия для наблюдения фононных аномальных волн могут оказаться более благоприятными из-за большой длины свободного пробега фонона при низких температурах.

В то время как перенос энергии «перескакивающими» локализованными экситонами наблюдается, по-видимому, в некоторых молекулярных кристаллах, прямого доказательства переноса энергии действительно свободными экситонами, по нашему мнению, еще не существует.

При поглощении в нижней экситонной полосе во многих твердых телах возникает фотопроводимость. Ее происхождение можно объяснить диссоциацией экситонов или ионизацией экситонами дефектов. В самом деле, если энергия связи экситона велика (как, например, в щелочно-галогидных кристаллах), то фотопроводимость в чистых кристаллах ничтожна. Исключением из этого правила являются органические кристаллы, в которых фотопроводимость, обусловленная возбуждением в экситонной зоне, должна бы быть очень малой.

Было бы полезным исследовать фотопроводимость кристаллов инертных газов, соединяющих в себе черты щелочно-галог-

идных и молекулярных кристаллов. Поскольку спектры поглощения инертных газов [68] очень похожи на спектры щелочно-галогенидных кристаллов, следует ожидать, что в области длинноволновых экситонных пиков поглощения фотопроводимость будет слабой.

Исключительные возможности для изучения кинетики и статистики экситонов могут возникнуть в связи с использованием лазера с переменной частотой, особенно в ультрафиолетовой области спектра. Используя его мощные световые потоки, можно будет создавать большие плотности свободных экситонов и изучать нелинейные эффекты, такие, например, как столкновения с образованием носителей тока, бозе-эйнштейновская конденсация экситонов и т. д. Кроме того, экситон как динамическая система сам по себе еще будет привлекать внимание исследователей на протяжении нескольких ближайших лет.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И., Phys. Rev., **37**, 17 (1931).
2. Френкель Я. И., Phys. Rev., **37**, 1276 (1931).
3. Peierls R. E., Ann. Phys., **13** (5), 905 (1932).
4. Френкель Я. И., Sow. Phys., **9**, 158 (1936).
5. Wannier G. H., Phys. Rev., **52**, 191 (1937).
6. Eby J. E., Teegarden K. J., Dutton D. B., Phys. Rev., **116**, 1099 (1959).
7. Baumeister P. W., Phys. Rev., **121**, 359 (1961).
8. Hilsh R., Pohl R. W., Zs. Phys., **48**, 384 (1928); **57**, 145 (1929); **59**, 812 (1930).
9. Wolff K. L., Herzfeld K. F., в Handbuch der Physik, Hergb. H. Geiger, K. Scheel, Bd. 20, Berlin, 1928, S. 632.
10. von Hippel A., Zs. Phys., **101**, 680 (1936).
11. Mott N. F., Trans. Farad. Soc., **34**, 500 (1938).
12. Dexter D. L., Phys. Rev., **83**, 435 (1951).
13. Overhauser A. W., Phys. Rev., **101**, 1702 (1956).
14. Обреимов И. В., Прихотько А. Ф., Sow. Phys., **9**, 48 (1936).
15. Давыдов А. С., ЖЭТФ, **18**, 210 (1948).
16. Давыдов А. С., Теория поглощения света в молекулярных кристаллах, Киев, 1951.
17. McClure D. S., Solid State Phys., **8**, 1 (1959).
18. Wolf H. C., Solid State Phys., **9**, 1 (1959).
19. Гросс Е. Ф., Изв. АН СССР, Серия физич., **20**, 89 (1956); Nuovo Cimento, Suppl., **4**, 672 (1956); Усп. физ. наук, **76**, 433 (1962).
20. Ueta M., Progr. Theoret. Phys. Suppl., № 12, 40 (1959).
21. Nikitine S., Phil. Mag., **4**, 1 (1959).
22. Nikitine S., в книге Progress in Semiconductors, eds. A. F. Gibson et al., Vol. 6, New York, 1962, p. 233.
23. McLean T. P., в книге Progress in Semiconductors, eds. A. F. Gibson et al., Vol. 5, New York, 1961, p. 55.
24. Dresselhaus G., Phys. Chem. Solids, **1**, 14 (1956).
25. Elliott R. J., Phys. Rev., **108**, 1384 (1957).
26. Schnepf O., Dressler K., Journ. Chem. Phys., **33**, 49 (1960).
27. Кнох R. S., Phys. Chem. Solids, **9**, 238, 265 (1959).
28. Mott N. F., Proc. Phys. Soc., **A62**, 416 (1949).

29. Bardasis A., Schrieffer J. R., Phys. Rev., **121**, 1050 (1961).
30. Haken H., Fortschr. Phys., **6**, 271 (1958).
31. Toyozawa Y., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), **20**, 53 (1958).
32. Slater J. C., Shockley W., Phys. Rev., **50**, 705 (1936).
33. Thouless D. J., Quantum Mechanics of Many-Body Systems, New York, 1961. (Имеется перевод: Д. Таулес, Квантовая механика системы многих тел, ИЛ, 1963.)
34. The Many-Body Problem, ed. Pines D., New York, 1961.
35. Löwdin P. O., Arkiv. Mat. Astron. Phys., **35**, № 9 (1948).
36. Reitz J. R., Solid State Phys., **1**, 1 (1955).
37. Slater J. C., Phys. Rev., **76**, 1592 (1949); **87**, 807 (1952).
38. Koster G. F., Phys. Rev., **89**, 67 (1953).
39. Kohn W., Phys. Rev., **115**, 809 (1959).
40. Seitz F., Modern Theory of Solids, New York, 1940, sect. 67. (Имеется перевод: Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, М.—Л., 1949.)
41. Heller W. R., Marcus A., Phys. Rev., **84**, 809 (1951).
42. Dexter D. L., Heller W. R., Phys. Rev., **91**, 273 (1953).
43. Dexter D. L., Phys. Rev., **101**, 48 (1956).
44. Born M., Bradburn M., Proc. Cambr. Phil. Soc., **39**, 104 (1943).
45. Cohen M. H., Keffer F., Phys. Rev., **99**, 1128 (1955).
46. Fox D., Yatsiv S., Phys. Rev., **108**, 938 (1957).
47. Демиденко А. А., ФТТ, **3**, 1164 (1961).
48. Писковой В. Н., ФТТ, **4**, 1393 (1962).
49. Fano U., Phys. Rev., **103**, 1202 (1956); **118**, 451 (1960).
50. Бонч-Бруевич В. Л., ФММ, **4**, 546 (1957).
51. Пекар С. И., ЖЭТФ, **35**, 522 (1958).
52. Hopfield J. J., Thomas D. G., Phys. Chem. Solids, **12**, 276 (1960).
53. Born M., Huang K., Dynamical Theory of Crystal Lattices, London, New York, 1954, p. 87 (Имеется перевод: Макс Борн и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1956.)
54. Vouckaert L. P., Smoluchowski R., Wigner E. P., Phys. Rev., **50**, 58 (1936).
55. Koster G. F., Solid State Phys., **5**, 173 (1957).
56. Hopfield J. J., Thomas D. G., Phys. Rev., **122**, 35 (1961).
57. Гросс Е. Ф., Разбирин Б. С., ФТТ, **4**, 207 (1962).
58. Броуде В. Л., Медведев В. С., Прихотьюко А. Ф., ЖЭТФ, **21**, 673 (1951).
59. Прихотьюко А. Ф., ЖЭТФ, **19**, 383 (1949).
60. McClure D. S., Schnepf O., Journ. Chem. Phys., **23**, 1575 (1955).
61. Craig D. P., Hobbins P. C., Journ. Chem. Soc., 539, 2302, 2309 (1955).
62. Dressler K., Journ. Quant. Spectr. Radiative Transfer, **2**, 683 (1962).
63. Winston H., Journ. Chem. Phys., **19**, 156 (1951).
64. Sternlicht H., McConnell H. M., Journ. Chem. Phys., **35**, 1793 (1961).

65. McConnell H. M., Lynden-Bell R., *Journ. Chem. Phys.*, **36**, 2393 (1962).
66. McConnell H. M., Griffith H. O., Pooley D., *Journ. Chem. Phys.*, **36**, 2518 (1962).
67. Nelson J. R., Hartman P. L., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **4** (2), 371 (1959).
68. Baldini G., *Phys. Rev.*, **128**, 1562 (1962).
69. Gold A., *Phys. Chem. Solids*, **18**, 218 (1961).
70. Gold A., *Phys. Rev.*, **124**, 1740 (1961).
71. Кнох R. S., *Radiation Res. Suppl.* **20**, 77 (1963).
72. Kohn W., Luttinger J. M., *Phys. Rev.*, **98**, 915 (1955).
73. Kohn W., *Solid State Phys.*, **5**, 257 (1957).
74. Wheeler R. G., Dimmock J. O., *Phys. Rev.*, **125**, 1805 (1962).
75. Elliott R. J., *Phys. Rev.*, **124**, 340 (1961).
76. Москаленко С. А., Толпыго К. Б., *ЖЭТФ*, **36**, 149 (1959).
77. Рашба Е. И., *ЖЭТФ*, **36**, 1703 (1959).
78. Hopfield J. J., *Phys. Chem. Solids*, **15**, 97 (1960).
79. Balkanski M., des Cloizeaux J., *Journ. Phys. Rad.*, **22**, 41 (1961).
80. Haken H., Schottky W., *Zs. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **16**, 218 (1958).
81. Englert F., *Phys. Chem. Solids*, **11**, 78 (1959).
82. Hrivnak L., *Czech. Journ. Phys.*, **9**, 685 (1959).
83. Barriol J., Nikitine S., Sieskind M., *Compt. Rend.*, **242**, 790 (1956).
84. Hayashi M., Katsuki K., *Journ. Phys. Soc. Japan*, **5**, 381 (1950).
85. Hayashi M., Katsuki K., *Journ. Phys. Soc. Japan*, **7**, 599 (1952).
86. Гросс Е. Ф., Карриев Н. А., *ДАН СССР*, **84**, 261, 471 (1952).
87. Baumeister P. W., *Phys. Rev.*, **121**, 359 (1961).
88. Гросс Е. Ф., Куанг-инь, *ФТТ*, **4**, 261 (1962).
89. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., *ДАН СССР*, **132**, 98 (1960).
90. Haken H., в книге *Halbleiterprobleme*, ed. W. Schottky, Bd. IV, Braunschweig, 1958, S. 1.
91. Павинский П. П., Жилич А. Г., *Вестник Ленинградского университета*, **12**, № 4, Серия физ. и хим., № 1, 50 (1957).
92. Bethe H. A., *Ann. d. Phys.*, **3**, 133 (1929).
93. Гросс Е. Ф., Разбирин Б. С., Якобсен М. А., *ЖЭТФ*, **27**, 1149 (1957).
94. Dutton D. B., *Phys. Rev.*, **112**, 785 (1958).
95. Thomas D. G., Hopfield J. J., *Phys. Rev.*, **116**, 573 (1959).
96. Thomas D. G., Hopfield J. J., Power M., *Phys. Rev.*, **119**, 576 (1960).
97. Thomas D. G., Hopfield J. J., *Phys. Rev. Letters*, **5**, 505 (1960); *Phys. Rev.*, **124**, 657 (1961).
98. Nikitine S., Burckel J., Biellman J., Reiss R., *Compt. Rend.*, **251**, 935 (1960).
99. Imai I., *Phys. Chem. Solids*, **22**, 81 (1961).



100. Perny G., Journ. Chem. Phys., **55**, 650 (1958).
101. Thomas D. G., Phys. Chem. Solids, **15**, 86 (1960).
102. Dietz R. E., Hopfield J. J., Thomas D. G., Journ. Appl. Phys., **32**, 2282 (1961).
103. Гросс Е. Ф., Соболев В. В., ФТТ, **2**, 406 (1960).
104. Wheeler R. G., Dimmock J. O., Phys. Rev., **125**, 1805 (1962).
105. Deb S. K., Journ. Chem. Phys., **35**, 2122 (1961).
106. Macfarlane G. G., McLean T. R., Quarrington J. E., Roberts V., Phys. Rev., **108**, 1377 (1957); Proc. Phys. Soc., **71**, 863 (1958).
107. Macfarlane G. G., McLean T. P., Quarrington J. E., Roberts V., Phys. Rev., **111**, 1245 (1958); Phys. Chem. Solids, **8**, 388 (1959).
108. Choyke W., Patrick L., Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys. (Prague, 1960), 1961, p. 432.
109. Brown F. C., Masumi T., Tippins H. H., Phys. Chem. Solids, **22**, 101 (1961).
110. Sturge M. D., Phys. Rev., **128**, 768 (1962).
111. Johnson E. J., Fan H. J., Bull. Am. Phys. Soc., **7** (2), 185 (1962).
112. Гросс Е. Ф., Суслина Л. Г., Коньков П. А., ФТТ, **4**, 396 (1962).
113. Takeuti Y., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), **18**, 421 (1957); Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), Suppl., **12**, 75 (1959).
114. Lax M., Phys. Rev., **94**, 1391 (1954).
115. Koster G. F., Slater J. C., Phys. Rev., **98**, 1167 (1954).
116. Frank J., Kuhn H., Rollefson G., Zs. Phys., **43**, 155 (1927).
117. Condon E. U., Shortley G. H., The Theory of Atomic Spectra, London, New York, 1953, p. 122. (Имеется перевод: Е. Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров, ИЛ, 1949.)
118. Schneider E. G., O'Bryan H. M., Phys. Rev., **51**, 293 (1937).
119. Hartman P. L., Nelson J. R., Siegfried J. G., Phys. Rev., **105**, 123 (1957).
120. Teegarden K., Phys. Rev., **108**, 660 (1957).
121. Milgram A. A., Givens M. P., Phys. Rev., **125**, 1506 (1962).
122. Onaka R., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 340 (1961).
123. Клемм В., Zs. Phys., **82**, 529 (1935).
124. Born M., Zs. Phys., **79**, 62 (1932).
125. de Boer J., Electron and Emission Phenomena, London, New York, 1935.
126. Mott N. F., Gurney R. W., Electronic Processes in Ionic Crystals, London, New York, 1940, p. 98. (Имеется перевод: Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.)
127. Дыкман И. М., ЖЭТФ, **26**, 307 (1954).
128. Mott N. F., Trans. Farad. Soc., **34**, 500 (1938).
129. Fischer F., Hilsch R., Nachr. Acad. Wiss. Goettingen, II. Math.-Phys. Kl. № 8, p. 241 (1959).

130. Дыкман И. М., Церцвадзе А. А., ЖЭТФ, **34**, 1319 (1958).
131. Толпыго К. Б., Томасевич О. Ф., Укр.ФЖ, **3**, 145 (1958); ФТТ, **2**, 3110 (1960).
132. Goodman B., Oen O. S., Phys. Chem. Solids, **8**, 291 (1959).
133. Pappert R. A., Phys. Rev., **119**, 525 (1960).
134. Dexter D. L., Phys. Rev., **108**, 707 (1957).
135. Tibbs S. R., Trans. Farad. Soc., **35**, 1471 (1939).
136. Muto T., Okuno H., Journ. Phys. Soc. Japan, **11**, 633 (1956); **12**, 108 (1957).
137. Muto T., Oyama S., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 101 (1957).
138. Muto T., Oyama S., Okuno H., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), **20**, 804 (1958).
139. Muto T., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), Suppl., **12**, 3 (1959).
140. Кнох R. S., Inchauspé N., Phys. Rev., **116**, 1093 (1959).
141. Osaka Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 1685 (1959).
142. Osaka Y., Osaka Y. S., Goto F., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 1715 (1962).
143. Fischer F., Zs. Phys., **160**, 194 (1960).
144. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., Рейнов Н. М., ДАН СССР, **97**, 57, 221 (1954).
145. Seitz F., Phys. Rev., **76**, 1376 (1949).
146. Schiff L. I., Quantum Mechanics, New York, 1955, p. 158. (Имеется перевод: Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, 1959.)
147. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., ЖТФ, **28**, 231 (1958).
148. Allen J. W., Nature, **187**, 51 (1960).
149. Коренблит Л. Л., ЖТФ, **27**, 484 (1957).
150. Elliott R. J., Loudon R., Phys. Chem. Solids, **8**, 382 (1959).
151. Elliott R. J., Loudon R., Phys. Chem. Solids, **15**, 196 (1960).
152. Lamb W., Phys. Rev., **85**, 259 (1952).
153. Yafet Y., Keyes R. W., Adams E. N., Phys. Chem. Solids, **1**, 137 (1956).
154. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., ЖТФ, **27**, 1940 (1957).
155. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., Павинский П. П., ЖТФ, **27**, 2177 (1957).
156. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., Сибилев А. И., ФТТ, **4**, 1003 (1962).
157. Гросс Е. Ф., Phys. Chem. Solids, **8**, 172 (1959).
158. Zwerdling S., Roth L. M., Lax B., Phys. Rev., **109**, 2207 (1958).
159. Zwerdling S., Lax B., Roth L. M., Button K., Phys. Rev., **114**, 80 (1959).
160. Zwerdling S., Roth L. M., Lax B., Phys. Chem. Solids, **8**, 397 (1959).
161. Button K., Roth L. M., Kleiner W. H., Zwerdling S., Lax B., Phys. Rev. Letters, **2**, 161 (1959).
162. Edwards D. F., Lazazzera V. J., Phys. Rev., **120**, 420 (1960).

163. Wheeler R. G., Phys. Rev. Letters, **2**, 463 (1959).
164. Wheeler R. G., Dimmock J. O., Phys. Rev. Letters, **3**, 372 (1959).
165. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., Разбирин Б. С., ФТТ, **3**, 3083 (1961).
166. Dimmock J. O., Wheeler R. G., Journ. Appl. Phys., **32**, 2271 (1961).
167. Hopfield J. J., Journ. Appl. Phys., **32**, 2277 (1961).
168. Lax В., Phys. Rev. Letters, **4**, 511 (1960).
169. Gardona M., Harbeke G., Phys. Rev. Letters, **8**, 90 (1962).
170. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., ФТТ, **2**, 1676, 2968 (1960).
171. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., Канская Л. М., ФТТ, **3**, 972 (1961).
172. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., Огемян В. Т., ФТТ, **4**, 1009 (1962).
173. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., Огемян В. Т., Беяница Д. С., ФТТ, **4**, 1660 (1962).
174. Kleiner W. H., Roth L. M., Phys. Rev. Letters, **2**, 334 (1959).
175. Thomas D. G., Journ. Appl. Phys., **32**, 2298 (1961).
176. Chadderton L. T., Parsons R. B., Wardzynski W., Yoffe A. D., Phys. Chem. Solids, **23**, 416 (1962).
177. Toyozawa Y., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), **12**, 421 (1954).
178. Merrifield R. E., Journ. Chem. Phys., **31**, 522 (1959).
179. Izuyama T., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), **22**, 681 (1959).
180. Nozieres P., Balkanski M., Contract AF61(052)-130, Tech. Notes 3, 4.
181. Kittel C., Elementary Statistical Physics, New York, 1958, p. 100. (Имеется перевод: Ч. Киттель, Элементарная статистическая физика, ИЛ, 1960.)
182. Москаленко С. А., Оптика и спектроскопия **5**, 147 (1958); ФТТ, **4**, 276 (1962).
183. Вонсовский С. В., Свирский М. С., ЖЭТФ, **36**, 1259 (1959).
184. Blatt J. M., Boer K. N., Brandt W., Phys. Rev., **126**, 1691 (1962).
185. Casella R. C., Phys. Chem. Solids, **24**, 19 (1963).
186. Fröhlich H., Pelzer H., Zienau S., Phil. Mag., **7**, 41, 221 (1950).
187. Lee T. D., Low F. E., Pines D., Phys. Rev., **90**, 297 (1953).
188. Haken H., Zs. Naturforsch., **9a**, 228 (1954); Nuovo Cimento, **3** (10), 1230 (1956).
189. Kohn W., Phys. Rev., **110**, 857 (1958).
190. Nettel S. J., Phys. Rev., **128**, 2573 (1962).
191. Brueckner K. A., Phys. Rev., **100**, 36 (1955).
192. Goldstone J., Proc. Roy. Soc., **A293**, 267 (1957).
193. Roth L. M., Pratt G. W., Journ. Phys. Chem. Solids, **8**, 47 (1959).
194. Nozieres P., Pines D., Nuovo Cimento, **9**, (10), 470 (1958).
195. Pines D., Solid State Phys., **1**, 367 (1955).

196. Raimes S., Rept. Progr. Phys., **20**, 1 (1957).
197. Mott N. F., Proc. Phys. Soc., **A62**, 416 (1949).
198. Nozieres P., Pines D., Phys. Rev., **109**, 1062 (1958).
199. Friedel J., Proc. Phys. Soc., **65**, 769 (1952); Phil. Mag., **43** (7), 153 (1952).
200. Horie C., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), **21**, 113 (1959).
201. Гусева Г. И., Талуц Г. Г., ФММ, **7**, 658 (1959).
202. Anderson P. W., Phys. Rev., **112**, 1900 (1958).
203. Боголюбов Н. Н., Толмачев В. В., Ширков Д. В., Новый метод в теории сверхпроводимости, М., 1958.
204. Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R., Phys. Rev., **108**, 1175 (1957). (Имеется перевод в сборнике «Теория сверхпроводимости», ИЛ, 1960, стр. 103.)
205. Bardeen J., Schrieffer J. R., в книге Progress in Low Temperature Physics, ed. C. J. Gorter, Vol. 3, New York, 1961, p. 170, 258.
206. Parratt L. G., Rev. Mod. Phys., **31**, 616 (1959).
207. Mott N. F., Cauchois Y., Phil. Mag., **40** (1), 1260 (1950).
208. Kiyono S., Sci. Rept. Tohoku Univ., **36**, 1 (1952).
209. Parratt L. G., Jossem E. L., Phys. Rev., **97**, 916 (1955); Phys. Chem. Solids, **2**, 67 (1957).
210. Johansson P., Arkiv Fys., **18**, 289 (1960).
211. Brillouin L., Congr. Intern. d'Élec. Paris, **2**, 739 (1932).
212. Brillouin L., Wave Propagation and Group Velocity, New York, 1959, Ch. 4, 5.
213. Hubbard J., Proc. Phys. Soc., **A68**, 441 (1955).
214. Толпыго К. Б., ЖЭТФ, **20**, 497 (1950).
215. Huang K., Proc. Roy. Soc., **A208**, 352 (1951).
216. Jahoda F. C., Phys. Rev., **107**, 1261 (1957) (BaO).
217. Philipp H. R., Taft E. A., Phys. Rev., **113**, 1002 (1959) (Ge).
218. Rimmer M. P., Dexter D. L., Journ. Appl. Phys., **31**, 775 (1960) (Ge).
219. Галишев В. С., Черепанов В. И., Радченко Р. В., ФТТ, **3**, 484 (1961).
220. Жилич А. Г., Черепанов В. И., Каргаполов Ю. А., ФТТ, **3**, 1812 (1961).
221. Гофман Р., Вестник Московского университета, Серия III, физ. астр., **III**, 69 (1962).
222. Агранович В. М., ЖЭТФ, **37**, 430 (1959).
223. Dresselhaus G., Phys. Rev., **106**, 76 (1957).
224. Nikitine S., Reiss R., Sieskind M., Compt. Rend., **246**, 3439 (1958).
225. Grun J. B., Sieskind M., Nikitine S., Journ. Phys. Rad., **22**, 176 (1961).
226. Bardeen J., Blatt F., Hall L. H. в книге Photoconductivity Conference, ed. R. G. Breckenridge et al., New York, 1956, p. 146.

227. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., ДАН СССР, **139**, 75 (1961).
228. Гросс Е. Ф., Жилич А. Г., Захарченя Б. П., Варфаломеев А. В., ФТТ, **3**, 1445 (1961).
229. Черепанов В. И., Галишев В. С., ФТТ, **3**, 1085 (1961).
230. Черепанов В. И., Дружинин В. В., Каргаполов Ю. А., Никифоров А. Е., ФТТ, **3**, 2987 (1961).
231. Черепанов В. И., ФТТ, **3**, 1493, 2183, 2604 (1961).
232. Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., Константинов О. В., ФТТ, **3**, 305 (1961).
233. Schiff L. I., Snyder H., Phys. Rev., **55**, 59 (1939).
234. Lax B., Roth L. M., Zwerdling S., Phys. Chem. Solids, **8**, 311 (1959).
235. El Komoss S. G., Phys. Chem. Solids, **23**, 55 (1962).
236. Кнох R. S., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), **24**, 909 (1960).
237. Okamoto Y., Nahr. Akad. Wiss. Goettingen, II. Math.-Phys. Kl., № 14, 275 (1959).
238. Peterson R., Journ. Phys. Chem. Solids, **1**, 284 (1957).
239. Sieskind M., Grun J. B., Nikitine S., Journ. Phys. Rad., **22**, 51 (1961).
240. Grun J. B., Sieskind M., Nikitine S., Phys. Chem. Solids, **21**, 119 (1961).
241. Nikitine S., El Komoss S. G., Reiss R., Ringeisen J., Journ. Chem. Phys., **55**, 665 (1958).
242. Coelho H., Proc. Intern. Conf. Semicond., Prague, 1961, p. 686.
243. Nikitine S., Reiss R., Journ. Phys. Chem. Solids, **16**, 237 (1960).
244. Reiss R., Nikitine S., Compt. Rend., **250**, 2862 (1960).
245. Zollweg R. J., Phys. Rev., **111**, 118 (1958).
246. Reiling G. H., Hensley E. B., Phys. Rev., **112**, 1106 (1958).
247. Saum G. A., Hensley E. B., Phys. Rev., **113**, 1019 (1959).
248. Zinngrebe H., Zs. Phys., **154**, 495 (1959).
249. Tutihasi S., Phys. Chem. Solids, **12**, 344 (1960).
250. Nikitine S., Biellmann J., Sieskind M., Journ. Chem. Phys., **55**, 644 (1958).
251. Dexter D. L., Nuovo Chimento, Suppl., **7**, 245 (1958).
252. Hopfield J. J., Phys. Rev., **112**, 1555 (1958).
253. Dexter D. L., Phys. Rev., **126**, 1962 (1962).
254. Varsanyi F., Dieke G. H., Phys. Rev. Letters, **7**, 442 (1961).
255. Овандер Л. Н., ФТТ, **4**, 294 (1962).
256. Дианов-Клоков В. И., Оптика и спектроскопия, **7**, 621 (1959).
257. Miyakawa T., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 1898 (1962).
258. Loudon R., Proc. Phys. Soc., **80**, 952 (1962).
259. Braunstein R., Phys. Rev., **125**, 475 (1962).
260. Ансельм А. И., Фирсов Ю. А., ЖЭТФ, **28**, 151 (1955).
261. Ансельм А. И., Фирсов Ю. А., ЖЭТФ, **30**, 719 (1956).
262. Toyozawa Y., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), Suppl., **12**, 111 (1959).

263. Toyozawa Y., *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)*, **27**, 89 (1962).
264. Агранович В. М., Конобеев Ю. В., *Оптика и спектроскопия*, **6**, 242 (1959).
265. Давыдов А. С., *Труды Инст. Физ. АН УССР*, **3**, 36 (1952).
266. Haga E., Yokota I., *Busseiron-Kenkyu*, **90**, 50 (1955).
267. Simpson W. T., Peterson D. L., *Journ. Chem. Phys.*, **26**, 588 (1957).
268. Bardeen J., Shockley W., *Phys. Rev.*, **80**, 72 (1950).
269. Schultz T. D., *Phys. Rev.*, **116**, 526 (1959).
270. Leurgans P. J., Bardeen J., *Phys. Rev.*, **87**, 200 (1952).
271. Leurgans P. J., Thesis, University of Illinois, 1952.
272. Давыдов В. И., Шмушкевич Б., *ЖЭТФ*, **10**, 1043 (1940).
273. Van Vleck J. H., *Phys. Rev.*, **74**, 1168 (1948).
274. Lax M., *Journ. Chem. Phys.*, **20**, 1752 (1952).
275. Elliott R. J., *Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys.*, Prague, 1960, p. 408 (1961).
276. Brout R., *Phys. Rev.*, **107**, 664 (1957).
277. Генкин Г. М., *ФТТ*, **3**, 2097 (1961).
278. Martienssen W., *Phys. Chem. Solids*, **2**, 257 (1957).
279. Gold A., Knox R. S., *Journ. Chem. Phys.*, **36**, 2805 (1962).
280. Zwerdling S., Roth L. M., Lax B., *Phys. Chem. Solids*, **8**, 397 (1959).
281. Давыдов А. С., Рашба Е. И., *Укр. ФЖ*, **2**, 226 (1957).
282. Рашба Е. И., *Оптика и спектроскопия*, **2**, 568 (1957).
283. Biem W., *Zs. Phys.*, **164**, 199 (1961).
284. Weller W., *Zs. Naturforsch.*, **16a**, 401 (1961).
285. Агранович В. М., Конобеев Ю. В., *ФТТ*, **3**, 360 (1961).
286. Зверев Л. П., Носков М. М., Шур М. Ю., *ФТТ*, **2**, 2643 (1960).
287. Hopfield J. J., *Phys. Chem. Solids*, **22**, 63 (1961).
288. Tutihasi S., *Phys. Chem. Solids*, **12**, 344 (1960).
289. Radkowsky A., *Phys. Rev.*, **73**, 749 (1948).
290. Fan H. Y., *Phys. Rev.*, **82**, 900 (1951).
291. Nikitine S., Perny G., Sieskind M., *Compt. Rend.*, **238**, 1987 (1954).
292. Haken H., *Fortschr. Phys.*, **6**, 271 (1958).
293. Ohta T., *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)*, **10**, 472, 474 (1953).
294. Заславская И. Г., *ФТТ*, **3**, 2240 (1961).
295. Urbach F., *Phys. Rev.*, **92**, 1324 (1953).
296. Moser F., Urbach F., *Phys. Rev.*, **102**, 1519 (1956).
297. Kobayashi K., Tomiki T., *Phys. Chem. Solids*, **22**, 73 (1961).
298. Martienssen W., *Phys. Chem. Solids*, **8**, 294 (1959).
299. Haupt U., *Zs. Phys.*, **157**, 232 (1959).
300. Gilleo M. A., *Journ. Chem. Phys.*, **19**, 1291 (1951).
301. Toyozawa Y., *Progr. Theoret. Phys. (Kyoto)*, **22**, 445 (1959).
302. Redfield D., *Phys. Rev.*, **130**, 916 (1963).

303. Franz W., Zs. Naturforsch., **13a**, 484 (1958).
304. Mahr H., Phys. Rev., **122**, 1464 (1961); **125**, 1510 (1962).
305. Brown F. C., Masumi T., Tippins H. H., Phys. Chem. Solids, **22**, 101 (1961).
306. McLean T. P., Loudon R., Phys. Chem. Solids, **13**, 1 (1960).
307. Пастернак И., ФТТ, **1**, 970 (1959).
308. Горбань И. С., Тимофеев В. Б., ФТТ, **3**, 3584 (1961).
309. Grun J. B., Sieskind M., Nikitine S., Phys. Chem. Solids, **19**, 189 (1961).
310. Clark C. D., Phys. Chem. Solids, **8**, 481 (1959).
311. Пекар С. И., ЖЭТФ, **33**, 1022 (1957); **34**, 1176 (1958); Phys. Chem. Solids, **5**, 11 (1958).
312. Fano U., Phys. Rev., **103**, 1202 (1956); **118**, 451 (1960).
313. Гинзбург В. Л., ЖЭТФ, **34**, 1593 (1958).
314. Давыдов А. С., Любченко А. Ф., ЖЭТФ, **35**, 1492 (1958).
315. Агранович В. М., Рухадзе А. А., ЖЭТФ, **35**, 982 (1958).
316. Любченко А. Ф., ФТТ **1**, 709 (1959).
317. Пекар С. И., ЖЭТФ, **36**, 451 (1959).
318. Пекар С. И., Цеквава Б. Е., ФТТ, **2**, 261 (1960).
319. Пекар С. И., ЖЭТФ, **38**, 1786 (1960).
320. Пекар С. И., Стрижевский В. Л., ФТТ, **2**, 894 (1960).
321. Цеквава Б. Е., ФТТ, **3**, 1164 (1961); **4**, 501 (1962).
322. Бродин М. С., Пекар С. И., ЖЭТФ, **38**, 74, 1910 (1960).
323. Горбань И. С., Тимофеев В. Б., ДАН СССР, **140**, 791 (1961).
324. Hopfield J. J., Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys., Prague, 1961, p. 443.
325. Гинзбург В. Л., Рухадзе А. А., Силин В. П., ФТТ, **3**, 1835 (1961).
326. Пекар С. И., ФТТ, **4**, 1301 (1962).
327. Frank J., Teller E., Journ. Chem. Phys., **6**, 861 (1938).
328. Seitz F., Rev. Mod. Phys., **26**, 7 (1954).
329. Гросс Е. Ф., ФТТ, **3**, 1899 (1961).
330. Northrup D. C., Simpson O., Proc. Roy. Soc., **A244**, 377 (1958).
331. Choi S. I., Rice S. A., Phys. Rev. Letters, **8**, 410 (1962); Journ. Chem. Phys., **38**, 366 (1963).
332. Cario G., Franck J., Zs. Phys., **17**, 202 (1923).
333. Foerster T., Ann. de phys., **2** (12), 55 (1948).
334. Dexter D. L., Journ. Chem. Phys., **21**, 836 (1953).
335. Klick C. C., Schulman J. H., Solid State Phys., **5**, 97 (1957).
336. Trlifaj M., Czech. Journ. Phys., **6**, 533 (1956); **8**, 510 (1958).
337. Teegarden K. J., U. S. Air Force Tech. Note TN58-917 (1958), не опубликовано.
338. Lampert M. A., Phys. Rev. Letters, **1**, 450 (1958).
339. Haynes J. R. Phys. Rev. Letters, **4**, 361 (1960).
340. Thomas D. G., Hopfield J. J., Phys. Rev., **128**, 2135 (1962).

341. Параничев В. Н., Оптика и спектроскопия, **9**, 117 (1960).
342. Пикус Г. Е., ЖТФ, **26**, 36 (1956).
343. Королюк С. Л., ФТТ, **4**, 790 (1962).
344. Грибников Е. С., Рашба Е. И., ЖТФ, **28**, 1948 (1958).
345. Bierman A., Phys. Rev., **130**, 2266 (1963).
346. Nikitine S., Haken H., Compt. Rend., **250**, 697 (1960).
347. Haken H., Zs. Phys., **155**, 223 (1959).
348. Тулуб А. В., ЖЭТФ, **36**, 1859 (1959).
349. Low F. E., Phys. Rev., **97**, 1392 (1955).
350. Качлишвили З. С., ФТТ, **3**, 2141 (1961) (примесные центры).
351. Качлишвили З. С., ФТТ, **3**, 2864 (1961) (*U*-центры).
352. Качлишвили З. С., ФТТ, **4**, 736 (1962) (*F*-центры).
353. Селиваненко А. С., ФТТ, **3**, 1009 (1961).
354. Hrivnak L., Czech. Journ. Phys., **7**, 390 (1957).
355. Dexter D. L., Seitz F., Phys. Rev., **86**, 964 (1952).
356. Blakney R. M., Dexter D. L., Proc. Phys. Soc. (1955); Rept. Bristol Conf. on Defects in Crystalline Solids, London, 1955, p. 108.
357. Селиваненко А. С., ЖЭТФ, **32**, 75 (1957).
358. Merrifield R. E., Journ. Chem. Phys., **28**, 647 (1958).
359. Katul J., Zahlan A. B., Phys. Rev. Letters, **6**, 101 (1961).
360. Phys. Chem. Solids, **22** (1961).
361. Жузе В. П., Рывкин С. М., ДАН СССР, **77**, 241 (1951).
362. Apfel J. H., Portis A. M., Phys. Chem. Solids, **15**, 33 (1960).
363. Гросс Е. Ф., Каплянский А. А., Новиков Б. В., ЖТФ, **26**, 697 (1956).
364. Гросс Е. Ф., Новиков Б. В., Phys. Chem. Solids, **22**, 87 (1962).
365. Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids, eds. H. Kallman, M. Silver, New York, 1961.
366. Philipp H. R., Phys. Rev., **107**, 687 (1957).
367. Taft E., Philipp H., Arker L., Phys. Rev., **113**, 156 (1959).
368. Arker L., Taft E., Phys. Rev., **81**, 678 (1951).
369. Philipp H. R., Taft E. A., Phys. Rev., **106**, 671 (1957).
370. Taft E. A., Philipp H. R., Phys. Chem. Solids, **3**, 1 (1957).
371. Липник А. А., ФТТ, **3**, 2322 (1961).
372. Lax M., Phys. Chem. Solids, **8**, 66 (1959).
373. Kepler R. G., Phys. Rev., **119**, 1226 (1960).
374. Silver M., Olness D., Swicord M., Jarnagin R. C., Phys. Rev. Letters, **10**, 12 (1963).
375. Kepler R. G., Caris J. C., Avakian P., Abramson E., Phys. Rev. Letters, **10**, 400 (1963).
376. Hebb M. H., Phys. Rev., **81**, 702 (1951).
377. Dexter D. L., Heller W. R., Phys. Rev., **84**, 377 (1951).
378. Trlifaj M., Czech. Journ. Phys., **9**, 446 (1959).
379. Ferguson J. N., Phys. Rev., **66**, 220 (1944).
380. Taylor J. W., Hartman P. L., Phys. Rev., **113**, 1421 (1959).



381. Teegarden K. J., U. S. Air Force Techn. Note TN59-303 (1959), не опубликовано.
382. Nakai Y., Teegarden K. J., Phys. Chem. Solids, **22**, 327 (1962).
383. Kuwabara G., Aoyagi K., Phys. Chem. Solids, **22**, 333 (1962).
384. Дыкман И. М., Пекар С. И., ЖЭТФ, **37**, 510 (1959).
385. Stumpf H., Zs. Naturforsch., **14a**, 659 (1959).
386. Ueta M., Hirai M., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 546 (1959).
387. Дыкман И. М., Пекар С. И., ДАН СССР, **83**, 825 (1952).
388. Simpson O., Proc. Roy. Soc., **A238**, 402 (1956).
389. Thomas D. G., Hopfield J. J., Phys. Rev. Letters, **7**, 316 (1961).
390. Bassani F., Inchauspé N., Phys. Rev., **105**, 819 (1957).
391. Церцвадзе А. А., ФТТ, **3**, 336 (1961).
392. Fuchs R., Phys. Rev., **111**, 387 (1958).
393. Delbecq C. J., Pringsheim P., Yuster P. H., Journ. Chem. Phys., **19**, 574 (1951); **20**, 746 (1952).
394. Herring C., Phys. Chem. Solids, **8**, 543 (1959).
395. Busch G., Schneider M., Physica, **20**, 1084 (1954).
396. Девяткова Е. Д., ЖТФ, **27**, 461 (1958).
397. Tomura M., Kaifu Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 314 (1960).
398. Tomura M., Kaifu Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 1295 (1960).
399. Tomura M., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 1508 (1960); (KI:TI).
400. Ueta M., Hirai M., Ikezawa M., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 593 (1960) (превращение  $U \rightarrow F$ ); **16**, 528 (1961) (фотопроводимость за счет  $U$ -центров).
401. Yuster P. H., Delbecq C. J., Journ. Chem. Phys., **21**, 892 (1953).
402. Broser I., Broser-Warminsky R., Phys. Chem. Solids, **8**, 177 (1959).
403. Allen J. W., Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys., Prague, 1961, p. 435.
404. Wolf H. C., Zs. Phys., **139**, 318 (1954).
405. El-Sayed M. A., Wauk M. T., Robinson G. W., Molecular Phys., **5**, 205 (1962).
406. Nieman G. C., Robinson G. W., Journ. Chem. Phys., **37**, 2150 (1962).
407. Kroger F. A., Meijer H. J. G., Physica, **20**, 1149 (1954).
408. Попов Ю. М., Селиваненко А. С., Оптика и спектроскопия, **9**, 260 (1960).
409. Lambe J., Klick C. C., Dexter D. L., Phys. Rev., **103**, 1715 (1956).
410. Hopfield J. J., Phys. Chem. Solids, **10**, 110 (1959).
411. Choyke W. J., Patrick L., Phys. Rev., **127**, 1868 (1962).
412. Vink A. T., Van Doorn C. Z., Phys. Rev. Letters, **1**, 332 (1962).
413. Hochstrasser R. M., Rev. Mod. Phys., **34**, 531 (1962).
414. Haynes J. R., Lax M., Flood W. F., Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys., Prague, 1961, p. 423.
415. van Sciver W. J., Hofstadter R., Phys. Rev., **97**, 118 (1955).

416. van Sciver W. J., Phys. Rev., **120**, 1193 (1960).
417. Teegarden K. J., Phys. Rev., **105**, 1222 (1957).
418. Teegarden K. J., Weeks R. F., Phys. Chem. Solids, **10**, 211 (1959).
419. Lory J., Compt. Rend., **250**, 3622 (1960).
420. Murray R. B., Meyer A., Phys. Rev., **122**, 815 (1961).
421. Martienssen W., Proc. Intern. Conf. Semicond. Phys., Prague, 1961, p. 760.
422. Taglauer E., Waidelich W., Zs. Phys., **169**, 90 (1962).
423. Кнох R. S., Phys. Rev., **115**, 1095 (1959).
424. Бродин М. С., Любченко А. Ф., Оптика и спектроскопия, **7**, 48 (1959).
425. Келдыш Л. В., ЖЭТФ, **34**, 1138 (1958).
426. Zollweg R. J., Phys. Rev., **111**, 113 (1958).

## О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие редактора перевода . . . . .	5
Предисловие автора . . . . .	7
<b>ГЛАВА I. ВВЕДЕНИЕ . . . . .</b>	<b>9</b>
§ 1. Обзор . . . . .	9
<b>ГЛАВА II. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЭКСИТОНА . . . . .</b>	<b>15</b>
§ 2. Общее рассмотрение в одноэлектронном приближении . . . . .	15
А. Идеализированная модель изолятора . . . . .	15
Б. Возбужденные состояния в идеализированной модели кристалла . . . . .	21
§ 3. Сильная связь. Экситон Френкеля . . . . .	29
А. Собственные функции и собственные значения . . . . .	29
Б. Поперечные и продольные экситоны . . . . .	32
В. Давыдовское расщепление . . . . .	37
Г. Экситоны Френкеля в твердом аргоне . . . . .	41
Д. Область применимости . . . . .	44
§ 4. Слабая связь. Экситон Ванье . . . . .	45
А. Собственные значения и собственные функции . . . . .	45
Б. Диэлектрическая постоянная . . . . .	57
В. Сравнение с экспериментом . . . . .	60
Г. Границы применимости модели Ванье . . . . .	66
§ 5. Промежуточные случаи . . . . .	68
А. Волновые функции и собственные значения энергии . . . . .	68
Б. Модель «переноса электрона» . . . . .	70
В. Модель «возбуждения» . . . . .	75
Г. Мультиплетность пиков поглощения . . . . .	78
Д. Перспективы дальнейшего исследования . . . . .	82

§ 6. Влияние внешних статических полей . . . . .	83
А. Электрические поля . . . . .	83
Б. Магнитные поля . . . . .	89
В. Поля напряжений . . . . .	95
§ 7. Специальные вопросы . . . . .	96
А. Вторичное квантование и статистика экситонов . . . . .	96
Б. Эффективное электронно-дырочное взаимодействие . . . . .	100
В. Связь с коллективными возбуждениями . . . . .	105
Г. Рентгеновские экситоны . . . . .	109
ГЛАВА III. ДИСПЕРСИЯ И ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В НЕМЕТАЛЛАХ . . . . .	110
§ 8. Классическая теория оптических эффектов . . . . .	110
А. Феноменологическая теория . . . . .	110
Б. Модель Лоренца . . . . .	112
В. «Эффекты запаздывания» . . . . .	114
Г. Методы экспериментального измерения оптических параметров . . . . .	117
§ 9. Полуклассическая теория поглощения света . . . . .	118
А. Экситон-фотонное взаимодействие . . . . .	119
Б. Силы осциллятора для прямых переходов . . . . .	123
В. Ограниченность квазиклассической теории. «Эффекты запаздывания» . . . . .	138
Г. Двухэлектронные переходы в твердых телах . . . . .	142
§ 10. Процессы с участием фононов . . . . .	143
А. Экситон-фононное взаимодействие . . . . .	144
Б. Уширение линий . . . . .	151
В. Сдвиг линий и правило Урбаха . . . . .	160
Г. Косые переходы . . . . .	166
§ 11. Аномальные волны и пространственная дисперсия . . . . .	171
ГЛАВА IV. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ВОПРОСЫ . . . . .	178
§ 12. Теория переноса энергии экситонами . . . . .	178
А. Общие замечания . . . . .	178
Б. Рассеяние экситонов . . . . .	181
В. Фотопроводимость и фотоэмиссия . . . . .	185
Г. Захват и диффузия . . . . .	190

---

Д. Вклад экситонов в теплопроводность . . . . .	192
Е. Перенос энергии . . . . .	193
<b>§ 13. Радиационный распад . . . . .</b>	<b>197</b>
А. Излучение света свободными экситонами . . . . .	198
Б. Излучение света «локализованными» экситонами . . . . .	199
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>201</b>
<b>Литература . . . . .</b>	<b>204</b>