

Член-корреспондент АН СССР Е. Ф. ГРОСС и Н. А. КАРРЫЕВ

## ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЭКСИТОНА

В предыдущей работе <sup>(1)</sup> были описаны явления, наблюдаемые нами при поглощении света в кристалле закиси меди в инфракрасной и видимой части спектра. В настоящем сообщении описываются дальнейшие исследования света в закиси меди в видимой части спектра\*.

1. По мере снижения температуры ступенчатое поглощение, как было описано в предыдущей работе <sup>(1)</sup>, смещается в коротковолновую часть спектра, и на сплошном фоне первой ступеньки, сильно ослабевающем при низких температурах, выступает очень узкая линия поглощения, которая при  $-200^\circ$  становится чрезвычайно резкой и тонкой; ее ширина не превышает ширины узких линий в атомных спектрах. Положение ее сильно зависит от температуры, и при охлаждении кристалла  $\text{Cu}_2\text{O}$  она вместе со ступенькой перемещается в коротковолновую часть спектра. При  $-200^\circ$  эта линия расположена при  $\lambda 6125,3 \text{ \AA}$  (см. табл. 1,  $k = 1$ ). На рис. 1 приведена микрофотограмма, показывающая одновременное существование широкой ступеньки и узкой линии на ней.

2. При понижении температуры граница начала сильного поглощения отодвигается в коротковолновую часть спектра, и постепенно открывается серия отдельных линий поглощения, которые при  $-200^\circ$  делаются очень узкими. Нам удалось обнаружить еще 6 узких линий, последовательно сближающихся с увеличением частоты\*\*. Положение линии сильно зависит от температуры, так что вся серия линий смещается в коротковолновую часть спектра при охлаждении кристалла. Расположения этих линий в спектре при  $-200^\circ$  указаны в табл. 1 ( $k$  от 2 до 7).

На рис. 2 приведена микрофотограмма со спектрограммами поглощения  $\text{Cu}_2\text{O}$  при  $-200^\circ$ . Структура края поглощения с узкими линиями выступает здесь с большой отчетливостью. На микрофотограмме видны 5 членов серии ( $k = 2, 3, 4, 5, 6$ ). На рис. 3 изображена схематическая серия всех 7 наблюдаемых дискретных линий и сплошной спектр за ее границей.

Величины коэффициентов поглощения линий различны. Наибольшим поглощением обладают высшие члены серии. При повышении температуры к  $0^\circ$  линии расширяются и становятся незаметными на фоне

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

\*\* Проверочные исследования, выполненные с пластинками  $\text{Cu}_2\text{O}$  разных толщин, лежащих в пределах от 20 до 200  $\mu$ , исследования при разных наклонах пластинок к проходящему пучку света, исследования с пластинками, обе стороны которых были шлифованы карборундом, а также исследования с такими пластинками в рассеянном свете показали, что наблюдаемое явление не связано с интерференцией в пластинках  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

непрерывного поглощения, надвигающегося со стороны коротких волн и сильно возрастающего в интенсивности при повышении температуры. Расширение линий происходит несимметрично, главным образом в длинноволновую часть спектра. Коротковолновая сторона линий при этом остается более резкой.

Система сближающихся узких линий сходится к границе, за которой начинается сплошной спектр поглощения. Граница континуума (см. рис. 3) расположена около  $\lambda 5727,4 \text{ \AA}$  (табл. 1,  $k = \infty$ ). Дискретные

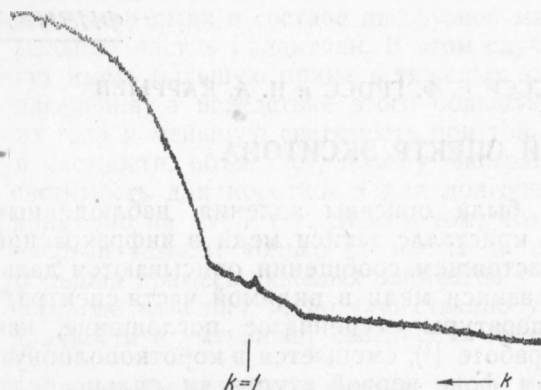


Рис. 1. Микрофотограмма первого члена серии в спектре поглощения  $\text{Cu}_2\text{O}$

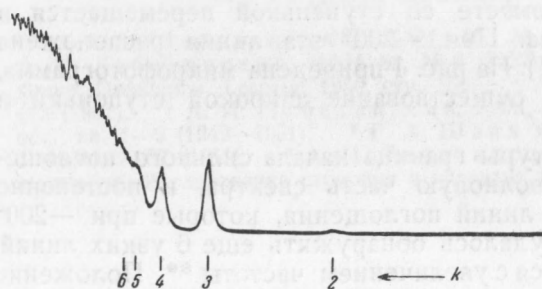


Рис. 2. Микрофотограмма спектра поглощения экситона в решетке  $\text{Cu}_2\text{O}$

и частотами дискретных линий удовлетворяют простому соотношению

$$\Delta\nu_k = \frac{B}{k^2}, \quad k = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots \quad (1)$$

где  $\Delta\nu_k$  — разности в волновых числах между границей серии и  $k$ -й линией спектра;  $B$  — некоторая постоянная, значение которой равно  $785 \text{ см}^{-1}$ ; квантовое число  $k$  принимает значения целых чисел от 1 до 7.

В табл. 1 сопоставлены наблюдаемые на опыте и вычисленные по формуле (1) разности частот  $\Delta\nu_k$ . Как видно из табл. 1, согласие между наблюдаемыми и вычисленными значениями  $\Delta\nu_k$  очень хорошее. Исключение составляет некоторое расхождение между числами для первой линии серии (разности  $\Delta\nu_1$ ). Соотношение (1) и табл. 1 показывают, что серия линий, наблюдающихся в кристалле  $\text{Cu}_2\text{O}$ , имеет водородоподобный характер. Сплошной спектр за границей серии линий следует связывать с отрывом электрона, происходящим в результате фотодиссоциации системы, вызывающей появление серии линий в спектре.

линии с непрерывным спектром за ними образуют последовательность, имеющую вид серии, наблюдаемой в линейчатых спектрах поглощения атома (иона) вблизи границы серии.

Сильное сплошное поглощение, начинающееся сразу же за серией линии, постепенно немного ослабевает при продвижении в коротковолновую часть и достигает некоторого минимума, расположенного при  $-200^\circ$  приблизительно около  $\lambda 5500 \text{ \AA}$ .

Как отмечено выше, наблюдаемая нами совокупность узких линий, сходящихся к границе непрерывного спектра, имеет вид серии в атомных спектрах. Исходя из этого, мы попытались найти закономерность в чередовании узких линий в спектре поглощения закиси меди, аналогичную сериальной. Оказалось <sup>(1)</sup>, что разности  $\Delta\nu$  между частотой границы серии

## Обсуждение результатов

Закономерность в чередовании линий (см. формулу (1)) позволяет считать, что водородоподобная серия узких линий вызвана поглощением света, связанным с образованием экситонов в решетке  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Экситон — представление, введенное Я. И. Френкелем<sup>(2)</sup>, — рассматривается как электрон, взаимодействующий с положительной дыркой в виде квази-водородного атома, который должен характеризоваться водородоподобным спектром энергии. Исследования внутреннего фотоэффекта. В. П. Жузе и С. М. Рывкина в  $\text{Cu}_2\text{O}$  привели их к предположению об экситонном механизме передачи энергии поглощенного света фотоэлектронам<sup>(3)</sup>. В последнее время экситоны в ионных кристаллах были рассмотрены И. М. Дыкманом и С. И. Пекаром<sup>(4)</sup>. В этой работе авторы теоретически исследовали вопрос о поглощении света экситонами\*.

Теория Дыкмана и Пекара дает следующее выражение для частот спектра поглощения экситона

$$\nu_k = \nu_0 - \frac{R'}{k^2}, \quad (2)$$

где  $\nu_k$  — частота  $k$ -й линии поглощения в спектре экситона;  $k$  — квантовое число, принимающее значения целых чисел 1, 2, 3, ...;  $R'$  — величина, определяемая соотношением

$$R' = \frac{R(\mu/m)}{n^2}; \quad (3)$$

$R$  — постоянная Ридберга;  $n$  — показатель преломления;  $m$  — масса электрона в вакууме;  $\mu$  определяется соотношением:  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}$ ,  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — эффективные массы электрона и дырки.

Выражение для  $\nu_0$  не дается теорией Дыкмана и Пекара. При  $k = \infty$  в формуле (2)

$$\nu_\infty = \nu_0.$$

Отсюда следует, что  $\nu_0$  имеет значение границы серии в спектре поглощения экситона, т. е. соответствует энергии фотодиссоциации экситона. Формула (2) может быть написана в следующем виде:

$$\Delta\nu_k = \nu_\infty - \nu_k = \frac{R'}{k^2}, \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

Таким образом, из соотношения (4) видно, что по теории Пекара и Дыкмана разности частот отдельных линий спектра экситона относительно границы серии должны удовлетворять сериальным законам водородоподобного атома. Как показывают данные табл. 1, такая закономерность действительно наблюдается на опыте. Расхождение для первой линии (см. табл. 1,  $k = 1$ ) вызывается, вероятно, отступлениями от водородоподобности нижних уровней экситона с квантовым числом  $k = 1$ .

На основании вышеизложенного нужно сделать заключение, что наблюдаемая нами на опыте водородоподобная серия линий в спектре

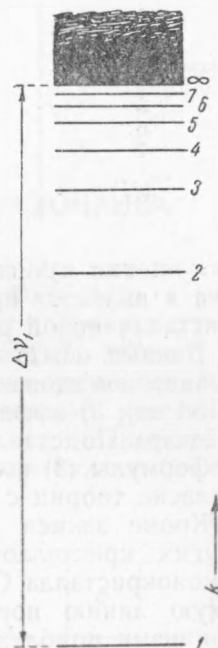


Рис. 3. Схема оптического спектра экситона в решетке  $\text{Cu}_2\text{O}$

\* Авторы благодарны проф. С. И. Пекару за интересные дискуссии их экспериментальных результатов в связи с выводами этой теории.

Положение серии линий в спектре поглощения  $\text{Cu}_2\text{O}$ 

Порядковый № линии $k$	Длины волны $\lambda_k$ в $\text{Å}$	Энергия в эв	Частота $\nu_k$ в $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_k$ в $\text{см}^{-1}$	
				набл.	выч.
1	6125,3	2,0139	16325,7	1134,3	785
2	5792,7	2,1296	17263,2	196,8	196,3
3	5756,6	2,1429	17371,2	88,8	87,2
4	5743,8	2,1477	17410,1	49,9	49,1
5	5738,1	2,1498	17427,5	32,5	31,4
6	5734,1	2,1513	17439,4	20,6	21,8
7	5731,7	2,1523	17446,9	13,1	16,0
..... $\infty$	5727,4	2,1539	17460	0	0

поглощения закиси меди представляет собой оптический спектр экситона и является прямым доказательством существования экситонов в кристаллической решетке.

Данные опыта позволяют определить для  $\text{Cu}_2\text{O}$ : 1) энергию образования экситона (2,014 эв); 2) энергию фотодиссоциации экситона (2,154 эв); 3) эффективную массу электрона по формуле (3) Дыкмана и Пекара. Подставляя  $R = 109678 \text{ см}^{-1}$ ,  $R' = 785 \text{ см}^{-1}$ ,  $n = 2,8$ ,  $\mu_2/m = 1,8$ , из формулы (3) получаем  $\mu_1/m = 0,6$ . Эти числа показывают хорошее согласие теории с опытом.

Кроме закиси меди, мы исследовали поглощение света в ряде других кристаллов около длинноволнового края основной полосы. У монокристалла  $\text{CdS}$  при  $-200^\circ$  мы обнаружили в спектре две линии: узкую линию поглощения при  $\lambda 4869 \text{ Å}$  и более широкую линию с границами приблизительно от  $\lambda 4864$  до  $\lambda 4858 \text{ Å}$ . Обе линии расположены у длинноволнового края основной полосы поглощения решетки  $\text{CdS}$ . Аналогично закиси меди (1), у  $\text{CdS}$  перед узкими линиями с длинноволновой стороны наблюдается ступенчатое поглощение, расположенное в спектре при  $-200^\circ$  приблизительно между  $\lambda 4900 \text{ Å}$  и  $\lambda 4870 \text{ Å}$ . Мы считаем, что узкие линии в спектре  $\text{CdS}$ , так же как и в  $\text{Cu}_2\text{O}$ , связаны с оптическим спектром экситона.

Эти результаты для  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CdS}$  позволяют высказать предположение, что экситонное поглощение около края основной полосы есть общее явление для кристаллов.

Авторы выражают сердечную благодарность акад. А. Ф. Иоффе за дискуссию результатов работы и очень признательны В. П. Жузе за обсуждение работы в связи с исследованиями фотопроводимости закиси меди.

Ленинградский физико-технический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
17 III 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Ф. Гросс и Н. А. Каррыев, ДАН, 84, № 2 (1952). <sup>2</sup> Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 6, 7 (1936). <sup>3</sup> В. П. Жузе и С. М. Рывкин, ДАН, 77, № 2 (1951). <sup>4</sup> И. М. Дыкман и С. И. Пекар, ДАН, 83, № 6 (1952).