

## ТЕМПЕРАТУРНИЙ ЗСУВ ЕКСИТОННОЇ СМУГИ В $PbI_2$

Досліджено вплив згинних хвиль на температурну поведінку екситонної смуги поглинання в шаруватих кристалах. На основі розрахунків енергетичного спектра, виконаних для конкретного шаруватого напівпровідника  $PbI_2$  методом псевдопотенціалу, визначено ефективні маси вільних носіїв заряду, які використано для обчислення значень функції екситон-фононного зв'язку. Показано, що різнознакова температурна динаміка зсуву піка смуги поглинання та існування точок інверсії пов'язані з конкурентним впливом двох механізмів релаксації енергії екситону – на згинних хвилях і на граткових фононах.

The bending waves influence on the temperature behavior of an exciton absorption bands in layer crystals had been investigated. Effective mass of the current carriers in the layer semiconductor  $PbI_2$  had been computed and used to obtain the values of the exciton-phonon interaction function by the pseudopotential method energy spectra calculations. It was shown, that the different signs of the temperature dynamics of an exciton absorptions peak shift and existence of the inversion points is related with the concurrent influence of two exciton energy relaxation mechanisms – on both the bending waves and the lattice phonons.

### Вступ

Шаруваті напівпровідники – унікальні кристалічні структури для вивчення механічних і електричних властивостей різкоанізотропних кристалів оптичними методами. Різний порядок сил взаємодії між атомами в межах шарового пакета і між ними приводить до специфічних аномалій в електронному та коливному спектрах шаруватого кристала. До найбільш яскравих і надійно встановлених особливостей таких кристалів слід віднести різку анізотропію ефективних мас носіїв заряду, а також появу низькоенергетичних мод у коливному спектрі кристала [1]. До останніх належать низькоенергетичні оптичні фонони та згинні хвилі (мембранні коливання шарових пакетів) в акустичній гілці фононного спектра. Оптичні спектри кристалів в екситонній області частот чітко виявляють вплив цих факторів на механізм взаємодії світла з шаруватими кристалами. Це проявляється, зокрема, в різкій відмінності температурних зсувів екситонної смуги поглинання світла. По-перше, в шаруватому кристалі відбувається зміщення екситонної смуги в області низьких температур ( $T < 50$  К), яке відсутнє в ізоτροпних кристалах для цих температур. По-друге, всі інші спектральні характеристики (півширина, симетрія смуги та максимум поглинання) залишаються практично незмінними в цій області

температур. По-третє, у різних шаруватих кристалах напрямок зсуву може бути різним, тоді як в ізоτροпних короткохвильовий зсув смуги поглинання взагалі відсутній. Аномалії температурного зсуву екситонної смуги поглинання пояснюються в рамках моделі згинних хвиль [2], функція  $V_2$  екситон-фононної взаємодії з якими може бути як додатною, так і від'ємною, що пов'язано з анізотропією ефективних мас електрона і дірки:  $V_2 \sim (m_e - m_h)$ .

Внаслідок цього, в залежності від співвідношення ефективних мас носіїв заряду для певного напрямку поширення світла (паралельно чи перпендикулярно до шарового пакета), можливі різні напрямки зміни положення енергетичного рівня екситону. Цей механізм релаксації енергії світлової хвилі якісно повністю пояснює увесь наявний на сьогодні експериментальний матеріал по температурному зсуву екситонних смуг у шаруватих напівпровідниках [3]. Проте кількісна картина не завжди достовірно узгоджується з експериментальними результатами. Наприклад, встановлені в [4] співвідношення між ефективними масами носіїв заряду в  $PbI_2$  ( $m_e^{\parallel} \approx m_h^{\parallel}$ ,  $m_e^{\perp} \ll m_h^{\perp}$ ) свідчать про відсутність або ж слабку екситон-фононну взаємодію для випадку поширення світла у площині шарового пакета і сильну в перпендикулярному напрямку. Водночас експериментально

спостережувана картина зсуву екситонної лінії в різних геометріях досліду практично однакова [5]. До того ж спостерігається і значний розкид даних по значеннях ефективних мас носіїв струму, отриманих різними авторами для одного й того самого кристала.

Мета даної роботи – обчислення ефективних мас носіїв струму для конкретного шаруватого кристала, виходячи з вигляду енергетичного спектра його електронної системи, а вже на цій основі дослідити температурний генезис форми смуги екситонного поглинання і характер температурного зміщення її максимуму для різних геометрій досліду. Як приклад вибрано шаруватий напівпровідник  $PbI_2$ , для якого наявний численний експериментальний матеріал по оптичних спектрах поглинання.

**Форма смуги екситонного поглинання**

Коефіцієнт поглинання  $K$  світла частоти  $\omega$  екситоном з енергією  $E_0$  визначається [6] уявною частиною запізнюючої функції Гріна:

$$K(\omega) = D_0 \frac{\Gamma(\omega)}{[\omega - E_0 - \Delta(\omega)]^2 + \Gamma^2(\omega)}, \quad (1)$$

де  $D_0$  – константа екситон-фотонної взаємодії, а  $\Delta(\omega) + i\Gamma(\omega) = M(\omega)$  – масовий оператор екситонів, величина якого повністю визначається механізмами релаксації енергії екситонного збудження і, зокрема, характером екситон-фононної взаємодії.

При розгляді механізмів дисипації екситонної енергії в шаруватому кристалі слід враховувати додатково, поряд з традиційною лінійною, ще й нелінійну по фононах екситон-фононну взаємодію. Це пов'язано зі специфікою кристалічної будови шаруватого кристала, який можна уявити собі як набір шарових пакетів, нанизаних на вісь, перпендикулярну до площини пакета (вісь  $c$ ). Кожен шаровий пакет являє собою один або декілька моношарів атомів (наприклад, для  $PbI_2$  це I-Pb-I). Взаємодія між атомами в шарі сильна (ковалентна, іонна або іонно-ковалентна), а між шарами – слабка (Ван-дер-Ваальсова). Внаслідок істотної відмінності цих взаємодій, при розгляді пружних властивостей таких структур слід враховувати можливість деформаційних ефектів згину шаруватого пакета. Саме це й зумовлює появу додаткових акустичних коливань – згинних хвиль (*bending wave*) з квадратичним законом дисперсії. Крім того, деформаційний потенціал, що описує взаємодію носіїв заряду в напівпровіднику з акустичною хвилею коливань атомів ґратки, тепер повинен враховувати зміну об'єму кристала, спри-

чинену не тільки пружною деформацією ґратки, але і деформацією згину шару. Оскільки ж остання приводить до зміни об'єму кристала лише у квадратичному наближенні по зміщенню атомів, то взаємодія екситонів зі згинними хвилями описується уже нелінійним по фононах доданком [7]:

$$V = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} V_1(\vec{q}) a_{\vec{k}+\vec{q}}^+ a_{\vec{k}}^- \varphi_{\vec{q}} + \sum_{\vec{k}_1, \vec{q}_1, \vec{q}_2} V_2(\vec{q}_1, \vec{q}_2) a_{\vec{k}+\vec{q}_1+\vec{q}_2}^+ a_{\vec{k}}^- \varphi_{\vec{q}_1} \varphi_{\vec{q}_2}. \quad (2)$$

Перший доданок в (2) описує традиційну, лінійну по фононних операторах, екситон-фононну взаємодію, а другий – нелінійну взаємодію екситонів зі згинними хвилями, де  $V_1$  і  $V_2$  – функції зв'язку екситонів з фононами відповідної гілки спектра коливань атомів,  $a_{\vec{k}}^+$  і  $a_{\vec{k}}^-$  – оператори народження і знищення екситону з енергією  $E_{\vec{k}}$  та імпульсом  $\vec{k}$ ,  $\varphi_{\vec{q}} = b_{\vec{q}}^- + b_{-\vec{q}}^+$ , а  $b_{\vec{q}}^+$  і  $b_{\vec{q}}^-$  – оператори народження і знищення фононів з енергією  $\Omega_{\vec{q}}$  та квазіімпульсом  $\vec{q}$ .

При врахуванні обох механізмів релаксації енергії масовий оператор екситонів набуває вигляду [8]:

$$M(\omega, T) = M_1(\omega, T) + M_2(T), \quad (3)$$

де

$$M_1(\omega, T) = \sum_{\vec{q}} V_1^2(\vec{q}) \left( \frac{n_{\vec{q}}}{\omega - E_{\vec{k}} - M_2(\vec{q}) + \Omega_{\vec{q}} + i\eta} + \frac{1 + n_{\vec{q}}}{\omega - E_{\vec{k}} - M_2(\vec{q}) - \Omega_{\vec{q}} + i\eta} \right), \quad (4)$$

$$M_2(T) = \sum_{\vec{q}} V_2(\vec{q}, -\vec{q})(1 + 2n_{\vec{q}}) \quad (5)$$

доданки, зумовлені, відповідно, лінійною і нелінійною взаємодією екситонів із фононами. Тут  $n_{\vec{q}} = [\exp(\Omega_{\vec{q}} / k_B T) - 1]^{-1}$  – числа заповнення фононів при температурі  $T$ ,  $k_B$  – постійна Больцмана. Як випливає з (5), затухання екситонного збудження зумовлене виключно лінійною екситон-фононною взаємодією, тоді як квадратичний по фононах механізм релаксації спричиняє додатковий зсув смуги екситонного поглинання. При цьому напрямок цього зсуву повністю залежить від знака константи нелінійної екситон-фононної взаємодії, а тому в одному випадку він може підсилювати лінійний механізм зміщення, а в іншому – нівелювати його.

**Розрахунок ефективних мас**

Обчислення ефективних мас носіїв струму в кристалі PbI<sub>2</sub> проводився на основі розрахунку енергетичного спектра електронної системи, оскільки компоненти тензора обернених ефективних мас

$$\frac{1}{m_{\alpha\beta}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\vec{k}_0)}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \quad (6)$$

визначаються похідними другого порядку від енергії одноелектронного стану  $E_n(\vec{k})$  по декартових координатах хвильового вектора електрона  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$  у точці екстремуму зони  $\vec{k}_0$ . У системі координат головних осей кристала, де вісь Oz||c, маємо:

$$\frac{1}{m^{\parallel}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\vec{k}_0)}{\partial^2 k_z}, \quad (7)$$

$$\frac{1}{m^{\perp}} = \frac{1}{\hbar^2} \left( \frac{\partial^2 E_n(\vec{k}_0)}{\partial^2 k_x} + \frac{\partial^2 E_n(\vec{k}_0)}{\partial^2 k_y} \right).$$

Розрахунок закону дисперсії електронів проводився методом псевдопотенціалу з використанням несингулярного "з перших принципів" псевдопотенціалу [9]. Без урахування спин-орбітальної взаємодії він записується у формі:

$$\begin{aligned} V_{ps}^{ion}(\vec{r}) &= \sum_l |l\rangle V_l^{ion}(\vec{r}) \langle l| = \\ &= \sum_l |l\rangle \left( V_{core}(\vec{r}) + \Delta V_l^{ion}(\vec{r}) \right) \langle l|, \end{aligned} \quad (8)$$

де

$$V_{core}(\vec{r}) = -\frac{Z_v}{r} \left| \sum_{i=1}^2 C_i^{core} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha_i^{core}} r) \right| \quad (9)$$

далекодіюча кулонівська ( $l$ -незалежна), а

$$\Delta V_l^{ion}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^3 (A_i + r^2 A_{i+3}) \exp(-\alpha_i r^2) \quad (10)$$

близькодіюча ( $l$ -залежна) частини іонного псевдопотенціалу, параметри якого розраховані у [9] для більшості хімічних елементів.

Енергії зонних станів  $E_n(\vec{k})$  знаходяться як власні значення псевдогамільтоніана

$$H_{ps}(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{ps}(\vec{r}), \quad (11)$$

визначені на системі псевдохвильових функцій  $|\Phi_{n\vec{k}}\rangle \equiv \sum_{\vec{g}} a_n(\vec{g}) |\vec{k} - \vec{g}\rangle$  із розв'язку секулярного рівняння

$$\det \left\| \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{g}')^2 - E_n(\vec{k}) \right] \delta_{\vec{g}, \vec{g}'} + \langle \vec{k} - \vec{g}' | V_{ps} | \vec{k} - \vec{g} \rangle \right\| = 0.$$

Тут  $\langle \vec{k} - \vec{g}' | V_{ps} | \vec{k} - \vec{g} \rangle = V_L(q) + V_{NL}(\vec{K}, \vec{K}')$  – матричні елементи псевдопотенціалу  $V_{ps}(\vec{r})$ , визначені у базисі плоских хвиль  $|\vec{k} - \vec{g}\rangle$ , нормованих на об'єм кристала  $\Omega$ ,  $V_L(q)$  та  $V_{NL}(\vec{K}, \vec{K}')$  – їх локальна та, відповідно, нелокальна частини [10],  $\vec{g}$  – вектор оберненої ґратки,  $\vec{K} = \vec{k} - \vec{g}$ ,  $q = |\vec{g}' - \vec{g}|$ .

Нами встановлено аналітичний вигляд форм-факторів атомних псевдопотенціалів для Pb та I, записаних для випадку  $q \cdot \vec{K} \cdot \vec{K}' \neq 0$  у формі (8)-(10):

$$\begin{aligned} v_L(q) &= \frac{1}{\Omega_a} \left[ -4\pi Z_v \sum_{i=1}^2 \frac{C_i^{core}}{q^2} \exp\left(-\frac{q^2}{4\alpha_i^{core}}\right) + \right. \\ &\left. + \sqrt{\pi^3} \sum_{i=1}^3 \left( \frac{A_i}{\alpha_i^{3/2}} + \frac{A_{i+3}}{\alpha_i^{5/2}} \left( 3 - \frac{q^2}{2\alpha_i} \right) \right) e^{-\frac{q^2}{\alpha_i}} \right], \end{aligned}$$

$$v_{NL}(\vec{K}, \vec{K}') = \frac{3\sqrt{\pi^3} \cos \theta}{\Omega_a} \times$$

$$\begin{aligned} &\times \left\{ \left[ \sum_{i=1}^3 \frac{A_i}{\sqrt{KK'}\alpha_i} I_{3/2}(K, K') e^{-\frac{K^2+K'^2}{4\alpha_i}} + \right. \right. \\ &+ A_{i+3} \left( \frac{J_1(K-K') - J_1(K+K')}{(KK')^2} + \right. \\ &+ \frac{J_2(K-K') + J_2(K+K')}{KK'} - \\ &- \frac{J_3(K-K') + J_3(K+K')}{K^2 K'} + \\ &\left. \left. + \frac{J_3(K-K') - J_3(K+K')}{K'^2 K} \right) \right]_{l=1} - [\dots]_{l=0} \right\}, \end{aligned}$$

де  $\theta$  – кут між векторами  $\vec{g}$  і  $\vec{g}'$ ,  $I_{3/2}(z)$  – модифікована сферична функція Бесселя, а

$$J_1(z) = \frac{1}{\sqrt{\alpha_i}} \exp\left(-\frac{z^2}{4\alpha_i}\right),$$

$$J_2(z) = \frac{2\alpha_i - z^2}{4\alpha_i^{5/2}} \exp\left(-\frac{z^2}{4\alpha_i}\right),$$

$$J_3(z) = \frac{z}{2\alpha_i^{3/2}} \exp\left(-\frac{z^2}{4\alpha_i}\right).$$

Неекраниваний "голий" псевдопотенціал іонів

$$\begin{aligned} & \langle \vec{k} - \vec{g}' | V_{ps}^b | \vec{k} - \vec{g} \rangle = \\ & = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(\vec{g} - \vec{g}') [v_L^{\alpha}(q) + v_{NL}^{\alpha}(\vec{K}, \vec{K}')] \end{aligned} \quad (12)$$

дозволяє знайти енергії зонних станів без урахування ефектів екранування й обмінно-кореляційної взаємодії. Тут

$$S_{\alpha}(\vec{g} - \vec{g}') = N_{\alpha}^{-1} \sum_j \exp[-i(\vec{g} - \vec{g}', \vec{\tau}_j)]$$

структурний фактор ґратки (індекс  $j$  нумерує атоми сорту  $\alpha$  всередині елементарної комірки, позиції яких визначаються векторами  $\vec{\tau}_j$ ,  $N_{\alpha}$  – їх кількість).

В рамках лінійної теорії екранування у наближенні локальної густини заряду до (12) слід додати Фур'є-образ потенціалу Хартрі

$$V_H(\vec{g}) = \frac{4\pi\epsilon^2}{g^2} \rho(\vec{g}), \quad (13)$$

а обмінно-кореляційна взаємодія може бути описана введенням відповідного потенціалу, наприклад, у наближенні  $X_{\alpha}$  [11]:

$$V_{xc}^{\alpha}(\vec{r}) = \alpha V_x^S(\vec{r}). \quad (14)$$

Тут

$$V_x^S(\vec{r}) = -\frac{3\epsilon^2}{2} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (15)$$

обмінний потенціал Слетера,  $\alpha$  – параметр, значення якого лежать у межах від 0,7 до 1,  $\rho(\vec{g})$  – Фур'є-образ щільності розподілу псевдозаряду  $\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{n,\vec{k}} |a_{n\vec{k}}(\vec{r})|^2$ , (підсумовування про-

водиться по всіх заповнених зонах  $n$  та станах  $\vec{k}$  першої зони Брілюена),  $\epsilon^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ .

У першому порядку теорії збурень у базисі плоских хвиль

$$|\varphi_{n\vec{k}}\rangle = a_{n\vec{k}}(0) |\vec{k}\rangle + \sum_{\vec{g} \neq 0} a_{n\vec{k}}(\vec{g}) |\vec{k} - \vec{g}\rangle,$$

де  $a_{n\vec{k}}(0)$  та

$$a_{n\vec{k}}(\vec{g}) = \frac{\langle \vec{k} - \vec{g} | V_{ps} | \vec{k} \rangle}{T_{\vec{k}} - T_{\vec{k} - \vec{g}}} a_{n\vec{k}}(0), \quad (\vec{g} \neq 0)$$

члени, відповідно, нульового і першого порядків,

а  $T_{\vec{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m$  – енергія вільного електрона ( $T_{\vec{k}} \neq T_{\vec{k} - \vec{g}}$ ).

Тоді у першому порядку по  $\langle \vec{k} - \vec{g} | V_{ps} | \vec{k} \rangle$  (13) набуває вигляду:

$$V_H(\vec{g}) = \frac{16\pi\epsilon^2}{g^2\Omega} \sum_{n,\vec{k}} |a_{n\vec{k}}(0)|^2 \frac{\langle \vec{k} - \vec{g} | V_{ps} | \vec{k} \rangle}{T_{\vec{k}} - T_{\vec{k} - \vec{g}}}. \quad (16)$$

Внаслідок слабкості псевдопотенціалу очікується, що  $a_{n\vec{k}}(\vec{g}) < a_{n\vec{k}}(0)$  при  $\vec{g} \neq 0$ . Це дозволяє знайти

$$\begin{aligned} V_x^S(\vec{g}) = & -\frac{\sqrt[3]{6}\epsilon^2}{\sqrt[3]{\pi\Omega} [\sum_{n,\vec{k}} |a_{n\vec{k}}(0)|^2]^{2/3}} \times \\ & \times \sum_{n,\vec{k}} |a_{n\vec{k}}(0)|^2 \frac{\langle \vec{k} - \vec{g} | V_{ps} | \vec{k} \rangle}{T_{\vec{k}} - T_{\vec{k} - \vec{g}}}. \end{aligned} \quad (17)$$

Отже, псевдопотенціал визначається як самоузгоджений за величиною  $\sum_{n,\vec{k}} |a_{n\vec{k}}(0)|^2$  розв'язок рівняння

$$\begin{aligned} & \langle \vec{K}' | V_{ps} | \vec{K} \rangle = \langle \vec{K}' | V_{ps}^b | \vec{K} \rangle + \\ & + \left[ \frac{16\pi}{q^2\Omega} - \frac{\sqrt[3]{6}}{\sqrt[3]{\pi\Omega} [\sum_{n,\vec{k}} |a_{n\vec{k}}(0)|^2]^{2/3}} \right] \times \\ & \times \sum_{n,\vec{k}} |a_{n\vec{k}}(0)|^2 \frac{\langle \vec{K}' | V_{ps} | \vec{K} \rangle}{T_{\vec{K}} - T_{\vec{K}'}} \end{aligned} \quad (18)$$

$\langle \vec{K}' | V_{ps} | \vec{K} \rangle^{(0)} = \langle \vec{K}' | V_{ps}^b | \vec{K} \rangle$  з нульовим наближенням. Величини коефіцієнтів  $a_{n\vec{k}}(0)$  знаходяться в кожній точці  $\vec{k}$  на кожному етапі ітераційної процедури пошуку розв'язків секулярного рівняння, що містить їх як параметри самоузгодження як компоненти відповідних власних векторів одноелектронного псевдогамільтоніану в базисі плоских хвиль.

На основі одержаного у такий спосіб енергетичного спектру здійснено розрахунок компонентів тензора обернених ефективних мас, які визначаються частинними похідними  $\text{grad}_{\vec{k}} E_n(\vec{k})$  за декартовими координатах вектора  $\vec{k}$ . Проте  $\text{grad}_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) = \hbar \vec{u}_n(\vec{k})$ , де  $\vec{u}_n(\vec{k})$  – швидкість електрона, що знаходиться у стані  $\vec{k}$   $n$ -ї зони:

$$\bar{u}_n(\bar{k}) = \int \Psi_{n\bar{k}}^*(\bar{r}) \frac{\hbar}{im_0} \bar{\nabla}_{\bar{k}} \Psi_{n\bar{k}}(\bar{r}) d^3\bar{r}.$$

У базисі плоских хвиль [12]

$$\bar{u}_n(\bar{k}) = \frac{\hbar}{m_0} \sum_{\bar{g}} |a_{n\bar{k}}(\bar{g})|^2 (\bar{k} - \bar{g}), \quad (19)$$

отже,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_n(\bar{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = & \frac{\hbar^2}{m_0} \sum_{\bar{g}} \{ |a_{n\bar{k}}(\bar{g})|^2 \delta_{\alpha\beta} + \\ & + (k_\alpha - g_\alpha) \frac{\partial}{\partial k_\beta} |a_{n\bar{k}}(\bar{g})|^2 \}, \end{aligned} \quad (20)$$

де  $m_0$  – маса вільного електрона. Для плоских хвиль

$$\sum_{\bar{g}} |a_{n\bar{k}}(\bar{g})|^2 = 1, \quad (21)$$

так що остаточно

$$\frac{1}{m_{\alpha\beta}} = \frac{1}{m_0} \left\{ \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\bar{g}} (k_\alpha - g_\alpha) \frac{\partial}{\partial k_\beta} |a_{n\bar{k}}(\bar{g})|^2 \right\}. \quad (22)$$

Псевдопотенціал [9] є таким, що зберігає норму псевдохвильових функцій, отже, умова (21) для них задовольняється. Тоді для розрахунку ефективних мас можна використовувати (22), розуміючи під  $a_{n\bar{k}}(\bar{g})$  відповідні компоненти власного вектора псевдогамільтоніана (18). Похідні у (22) визначалися чисельним диференціюванням, а підсумовування по  $\bar{k}$ -станах першої зони Брілюєна здійснювалось методом спеціальних точок [13], вибираючи множину

$$\left\{ \left(0, 0, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{3}, 0, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{3}, 0, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}\right) \right\}$$

точок її незвідної частини з відповідними ваговими множниками  $w_i = \{1/9, 1/3, 1/3, 1/9, 1/9\}$ .

Розрахований у такий спосіб енергетичний спектр PbI<sub>2</sub> узгоджується з результатами розрахунків методами емпіричного псевдопотенціалу [14] та сильного зв'язку [15]. Обчислені на його основі ефективні маси електрона з найнижчої зони провідності та дірки з найвищої валентної зони разом з експериментально визначеними в [15] значеннями наведені в таблиці 1. Як видно із зіставлення, теоретичні значення ефективних мас дірки істотно занижені порівняно з експериментальними, проте зазначені у [7] співвідношення виконуються; має місце також сильна анізотропія ефективних мас електрона.

Таблиця 1. Розраховані й експериментально визначені [4] (в дужках) значення ефективних мас електрона і дірки.

$m_e^{\parallel} / m_0$	$m_e^{\perp} / m_0$	$m_h^{\parallel} / m_0$	$m_h^{\perp} / m_0$
1,12 (1,25)	0,18 (0,25)	0,22 (1,1)	0,46 (1,1)

### Енергетичне положення екситонного піка в PbI<sub>2</sub>

Для дослідження спектральних характеристик екситонної смуги поглинання розглянемо шаруватий напівпровідник із ковалентним типом зв'язку між атомами шарового пакета, в якому реалізується тривимірний анізотропний екситон із квадратичним законом дисперсії:

$$E(y) = E_0 + Ly^2. \quad (23)$$

Тут  $L = \pi / (2am_{ex})$  ширина екситонної зони,  $a$  – постійна ґратки,  $y = aq/\pi$  – безрозмірний квазіімпульс екситону маси  $m_{ex} = m_e + m_h$ . Врахуємо два механізми релаксації енергії екситону: їх взаємодію з оптичними фононами, закон дисперсії яких  $\Omega_y = \Omega_1$ , та зі згинними хвилями акустичної гілки коливаль, для яких  $\Omega_y = \Omega_2 y^2$ . Перша взаємодія лінійна за фононами із функцією екситон-фононного зв'язку

$$\begin{aligned} V_1^2(y) = F_0 \Omega_1 \left[ \frac{1 - \alpha_e y^2}{(1 + \alpha_e y^2)^2} - \frac{1 - \alpha_h y^2}{(1 + \alpha_h y^2)^2} \right]^2 \equiv \\ \equiv F_0 \Omega_1 F_1(y), \end{aligned} \quad (24)$$

друга – нелінійна з функцією зв'язку

$$\begin{aligned} V_2(y, -y) = \pm f_0 \Omega_2 m_0 \left( \frac{1}{m_e (1 + \alpha_e y^2)^2} - \right. \\ \left. - \frac{1}{m_h (1 + \alpha_h y^2)^2} \right) y \equiv f_0 \Omega_2 F_2(y) y. \end{aligned} \quad (25)$$

Тут  $F_0$  і  $f_0$  – константи, відповідно, лінійної і нелінійної екситон-фононої взаємодії,

$$\alpha_i = \left( \frac{\pi a_{ex} m_i}{2am_{ex}} \right)^2 \quad (i = e, h), \quad a_{ex} = \frac{\varepsilon m_{ex}}{2m_e m_h},$$

$\varepsilon$  – діелектрична проникність кристала, знак плюс у (25) відповідає поширенню світла у площині шарового пакета, мінус – у перпендикулярному напрямку. Здійснюючи у (4, 5) перехід від суми по  $\bar{q}$  до інтеграла в межах першої зони Брілюєна у циліндричній системі координат, одержано вигляд залежності від частоти і температури дійсної

$$\Delta(\omega, T) = \Delta_1(\omega, T) + \Delta_2(\omega, T) \quad (26)$$

і уявної

$$\begin{aligned} \Gamma(\omega, T) = \Gamma_0 + \frac{\pi}{2} F_0 \Omega_1 [F_1(q_+) n_1 + \\ + F_1(q_-) (1 + n_1)] \end{aligned} \quad (27)$$

частин масового оператора (3), де

$$\Delta_1 \equiv F_0 \Omega_1 [n_1 I(\omega + \Omega_1) + (1 + n_1) I(\omega - \Omega_1)],$$

$$\Delta_2 \equiv f_0 \Omega_2 \int_0^1 [1 + 2n_2(y)] F_2(y) y^2 dy,$$

$q_{\pm} = \sqrt{w - M_2(T) \pm \Omega_1}$ ,  $w = (\omega - E_0)/L$ ,  $\Gamma_0$  – радіаційна ширина екситонного рівня, а інтеграл

$$I(A) \equiv \int_0^1 \frac{F_1(y) y dy}{A - E_0 - \Delta_2 - Ly^2},$$

береться як головне значення.

Аналіз спектральних і температурних залежностей смуг поглинання у обох напрямках поширення світла у кристалі PbI<sub>2</sub> проводився числовими методами з використанням розрахованих нами ефективних мас при наступних значеннях параметрів:  $\Omega_1 = 120 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Omega_2 = 0 \text{ см}^{-1}$ ,  $\varepsilon = 11,1$ ,  $\Gamma_0 = 4,5 \text{ см}^{-1}$ ,  $F_0^{\parallel} = 0,35$ ,  $f_0^{\parallel} = 0,0002$ , як постійна ґратки використовувались значення  $a^{\parallel} = 4,557 \text{ \AA}$  і  $a^{\perp} = 9,697 \text{ \AA}$ .

На рис.1 зображено  $S(\omega) = F_0 \Omega_1 K(\omega) / D_0$  (безрозмірна функція форми смуги екситонного поглинання) для ряду температур у випадку поширення світла в площині шарового пакета. Видно, що при зростанні температури максимум смуги поглинання зсувається спочатку в бік більших енергій, а потім – у протилежний. При цьому відбувається також розширення смуги поглинання і зменшення висоти її піка (рис.2), проте температурні зміни цих параметрів починаються при  $T > 40 \text{ К}$ , що істотно не відрізняється від поведінки цих спектральних характеристик і у випадку ізотропних напівпровідників. Тобто, вплив нелінійної екситон-фононої взаємодії і, зокрема, згинних хвиль на півширину смуги поглинання і висоту її піка незначний.

Зовсім інша картина спостерігається для температурного зсуву положення максимуму смуги екситонного поглинання. Внаслідок монотонної поведінки функції  $\Gamma(\omega)$  в області дна екситонної зони, положення максимуму функції (1) за шкалою частот визначається з рівняння

$$\omega_m(T) = E_0 - \Delta_1(\omega_m, T) - \Delta_2(T). \quad (28)$$

В загальному випадку положення максимуму і його залежність від температури визначається двома чинниками: лінійним механізмом релаксації екситонів на ґраткових оптичних фонах ( $\Delta_1$ ) і нелінійною взаємодією екситонів зі згинними хвилями ( $\Delta_2$ ). Функція  $\Delta_1(\omega, T)$  детально досліджена як теоретично, так і експериментально, і має наступний характер: положення максимуму

смуги поглинання незмінне в області низьких температур, а при високих температурах ( $T > 60 \text{ К}$ ) зсувається лінійно при зростанні  $T$  і завжди у довгохвильову область спектра. У випадку розсіювання екситонів на згинних хвилях з'являється зсув смуги поглинання і в області низьких температур ( $T < 40 \text{ К}$ ). Напрямок цього зсуву визначається лише знаком функції екситон-фононої взаємодії  $V_2$ , який, згідно з (25), різний для різних напрямків і, крім того, залежить від співвідношення величин ефективних мас носіїв струму в даному шаруватому кристалі. Очевидно, реальна температурна залежність положення піка екситонного поглинання визначається конкуренцією вказаних двох механізмів релаксації, що зумовлює немонотонність функції  $\omega_m(T)$  і появу її екстремуму.

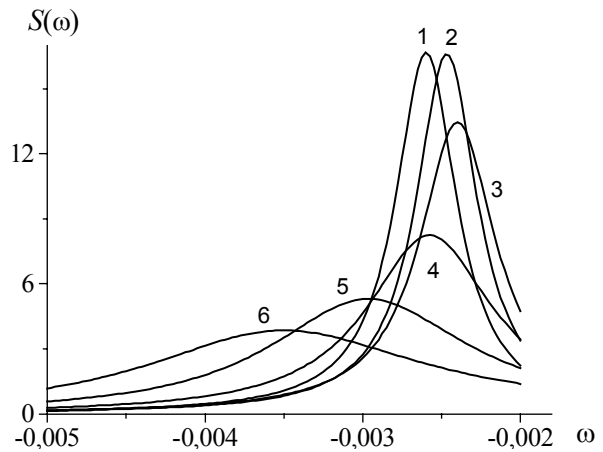


Рис.1. Форма смуги екситонного поглинання  $S(\omega)$  для різних температур: 0 К (1), 20 К (2), 40 К (3), 60 К (4), 80 К (5), 100 К (6).

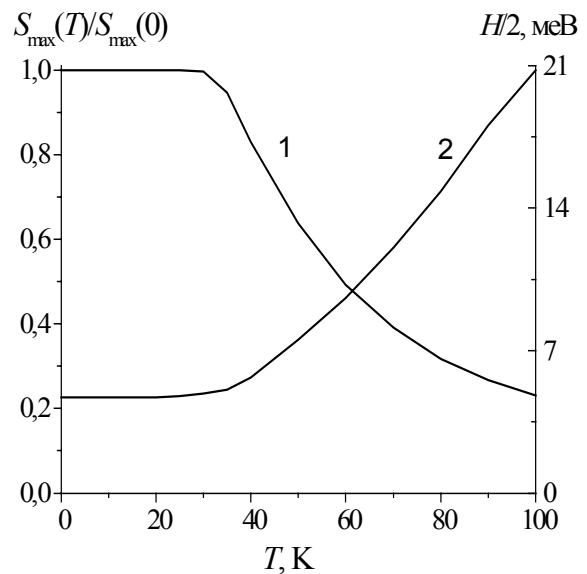


Рис.2. Температурні залежності нормованої величини максимуму (1) та півширини  $H(T)/2$  (2) екситонної смуги поглинання.

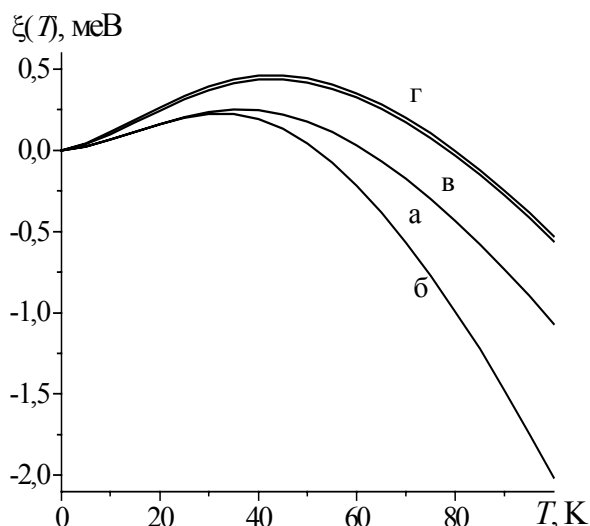


Рис.3. Температурне зміщення піка екситонної смуги поглинання при різних значеннях параметрів:  $F_0^{\parallel} = 0,35$ ,  $f_0^{\parallel} = 0,0002$ ,  $\Omega_1 = 120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_2 = 60 \text{ cm}^{-1}$  (а),  $F_0^{\parallel} = 0,5$ ,  $f_0^{\parallel} = 0,0002$ ,  $\Omega_1 = 120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_2 = 60 \text{ cm}^{-1}$  (б),  $F_0^{\parallel} = 0,35$ ,  $f_0^{\parallel} = 0,0003$ ,  $\Omega_1 = 120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_2 = 60 \text{ cm}^{-1}$  (в),  $F_0^{\parallel} = 0,35$ ,  $f_0^{\parallel} = 0,0002$ ,  $\Omega_1 = 120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Omega_2 = 120 \text{ cm}^{-1}$  (г).

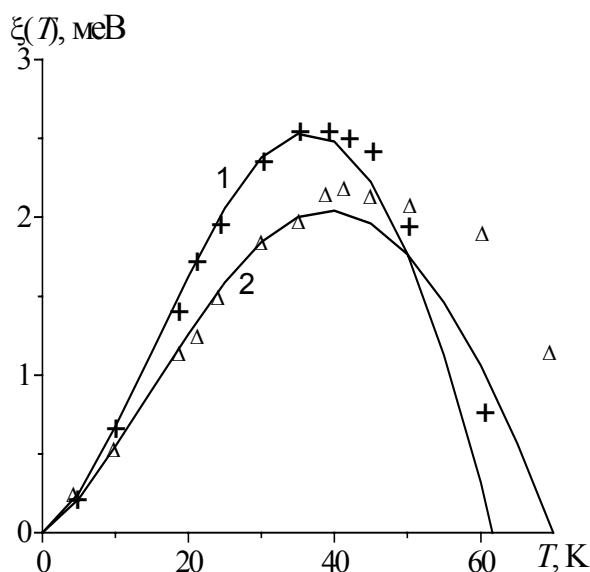


Рис.4. Температурні залежності розрахованих (суцільні криві) і виміряних [5] (+ і Δ) величин зсуву піку смуги екситонного поглинання при поширенні світла у площині шарового пакету (1) і перпендикулярно до нього (2).

На рис.3а зображено температурну залежність приросту  $\xi(T) = \omega_m(T) - \omega_m(0)$  зсуву екситонної смуги для тих самих значень параметрів, що й у випадку, показаному на рис.1. Аналіз впливу інших значень цих параметрів на величину  $\xi(T)$  дозволяє стверджувати наступне. Зміна величини лінійної екситон-фононної взаємодії  $V_1$  істотно впливає на

високотемпературний ( $T > 40 \text{ K}$ ) характер зміщення екситонного рівня, причому збільшення константи зв'язку  $F_0$  приводить до підсилення температурної залежності зсуву рівня у довгохвильову область спектра (рис.3б). Зміна величини зв'язку  $V_2$  екситонів зі згинними хвилями у шаруватому кристалі істотно впливає на низькотемпературну поведінку зміщення екситонної смуги, збільшення константи зв'язку  $f_0$  зумовлює зростання величини максимуму в залежності  $\xi(T)$  (рис.3в). Зміна величини дебайвської енергії акустичного фону аналогічна впливу  $f_0$ , тільки з протилежним знаком дії: зменшення  $\Omega_2$  спричинює збільшення величини зміщення екситонної смуги в короткохвильову область спектра, та зростання величини максимуму (рис.3г).

Температурні залежності величини зсуву екситонної смуги для різних кристалографічних напрямків у PbI<sub>2</sub> зображено на рис.4. Для знаходженні  $\xi(T)$  використано розраховані нами значення ефективних мас і підібрані з міркувань найкращого збігу з даними вимірювань [5] параметри екситон-фононної взаємодії  $F_0^{\parallel} = 3,2$ ,  $f_0^{\parallel} = 0,0033$ ,  $F_0^{\perp} = 9,1$  і  $f_0^{\perp} = 0,004$ .

### Висновки

Добре накладання розрахованих температурних залежностей зсуву екситонної смуги поглинання на експериментальні криві (рис.4) засвідчує, що

- обчислені нами з перших принципів ефективні маси вільних носіїв заряду для PbI<sub>2</sub> дозволяють значно точніше описати кількісно температурну поведінку екситонних смуг поглинання, ніж отримані в [4];

- температурний генезис екситонних смуг в області низьких температур зумовлений механізмом релаксації енергії екситону на згинних хвилях, а в області високих – на звичайних граткових фонуах;

- однаковий низькотемпературний зсув екситонних смуг у короткохвильовий бік спектра для різних геометрій досліду пов'язаний із розсіянням екситонів на згинних хвилях, для яких, з одного боку, функція екситон-фононної взаємодії (25) має протилежні знаки ( $V_2^{\parallel} > 0$ ,  $V_2^{\perp} < 0$ ), а з іншого – виконуються нерівності протилежного знаку для величин ефективних мас електрону і дірки, так що  $F_2^{\parallel} < 0$ , бо  $m_e^{\parallel} > m_h^{\parallel}$ , а  $F_2^{\perp} > 0$ , бо

$m_e^\perp < m_h^\perp$ . Це в підсумку приводить до

однакового напрямку зсуву:  $V_2^\parallel < 0$ ,  $V_2^\perp < 0$ ;

- коефіцієнти температурного зсуву істотно залежать від геометрії досліду ( $d\xi^\parallel/dT \gg d\xi^\perp/dT$ ): відмінність у величинах температурного зсуву для різних геометрій досліду відображає анізотропію розсіяння екситонів на фонах і визначається як анізотропією ефективних мас носіїв струму, так і різницею пружних констант кристалу;

- порівняння кутів нахилу залежності  $\xi(T)$  свідчить про те, що в області низьких температур екситони розсіюються на згинних хвилях значно ефективніше при поширенні вздовж шарового пакета внаслідок істотної різниці ефективних мас носіїв струму ( $m_e^\parallel \gg m_h^\parallel$ ,  $f_0^\parallel \leq f_0^\perp$ ), тоді як в області високих температур більша ефективність розсіяння екситонів на граткових фонах вздовж шару зумовлена різницею констант екситон-фононої взаємодії ( $m_e^\perp \leq m_h^\perp$ ,  $F_0^\perp \gg F_0^\parallel$ ).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бродин М.С., Блонский И.В. Экситонные процессы в слоистых кристаллах. - Киев: Наук. думка, 1986.
2. Brodin M.S., Blonskii I.V., Nitsowich B.M. Anisotropic Exciton Scattering by Bending Waves in Layer Crystals // Phys. stat. sol. (b). - 1983. - **117**, No.2. - P.99-103.
3. Бродин М.С., Блонский И.В., Ніцович Б.М., Ніцович В.В. Динамические эффекты в многокомпонентном газе квазичастиц. - Киев: Наук. думка, 1990.
4. Minder R., Ottaviani G. Transport in Layer Semiconductors // J. Phys. Chem. Sol. - 1976. - **37**, No.2. - P.417-424.
5. Бродин М.С., Блонский И.В., Григорчук Н.И. и др. Нелинейное экситон-фононное взаимодействие и его анизотропия в слоистых кристаллах // УФЖ. - 1987. - **32**, №3. - С.394-399.
1. Давыдов А.С. Теория твердого тела. - М.: Наука, 1976.
2. Ніцович Б.М. Электрон-фононное взаимодействие в слоистых полупроводниках // ФТТ. - 1986. - **28**, №8. - С.2424-2427.
3. Кач Н.В. О роли линейного и квадратичного взаимодействия экситонов с акустическими фонами в формировании экситонной полосы поглощения света // УФЖ. - 1979. - **25**, №12. - С.1785-1789.
4. Bachelet G.B., Hamann D.R., Schlüter M. Pseudopotentials that work: From H to Pu // Phys. Rev. B. - 1982. - **26**, No.8. - P.4199- 4228.
5. Cohen M.L., Chelikowsky J.R. Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors. - Berlin: Springer-Verlag, 1988.
6. Достижения электронной теории металлов / Под ред. П. Цише, Г. Леманна. - М.: Мир, 1984.
7. Немошкаленко В.В., Антонов В.В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела: Зонная теория металлов. - Киев: Наук. думка, 1985.
8. Evarestov R.A., Smirnov V.P. Special Points of the Brillouin Zone and Their Use in the Solid State Theory // Phys. stat. sol. (b). - 1983. - **119**, No.1. - P.9-40.
9. Schlüter M., Schlüter I.Ch. Electronic structure and optical properties of  $PbI_2$  // Phys. stat. sol. (b). - 1973. - **57**, No.4. - P.1652-1663.
10. Bordas J., Robertson J., Jakobsson A. Ultraviolet properties and band structure of  $SnS_2$ ,  $SnSe_2$ ,  $CdI_2$ ,  $PbI_2$ ,  $BiI_3$ , and  $BiOI$  crystals // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1978. - **11**, No.12. - P.2607-2621.