

## ФОНОННІ АНОМАЛІЇ ЕКСИТОННИХ СПЕКТРІВ У ШАРУВАТИХ КРИСТАЛАХ

Об'єктом дослідження є шаруваті кристали типу GaSe, InSe, GaTe, MoS<sub>2</sub>, фононний спектр яких має цілий ряд особливостей і, зокрема, наявність низькоенергетичних оптичних фононів. Причому дисперсія цих фононів може бути істотною і мати різний характер. Проведено розрахунок масового оператора екситон-фононної системи та коефіцієнта поглинання світла для різних дисперсійних законів оптичного фонона. Виявлено вплив знака ефективної маси фонона на екситонну смугу поглинання шаруватих кристалів, який зумовлює різнознакову динаміку зсуву максимуму поглинання та зміну асиметрії кривої поглинання

The investigation is concerned with layer crystals of the GaSe, InSe, GaTe, MoS<sub>2</sub> - type and other inorganic semiconductors, whose phonon spectrum has a great number of peculiarities, among them the availability of low-energy optical phonons. In this case the dispersion of these phonons can be essential and vary in character. The mass operator of the exciton-phonon system and the light absorption coefficient for different dispersion laws of optical phonons have been calculated. The influence of the sign of the phonon "effective mass" on the exciton absorption band of layer crystals, which causes the opposite in sign dynamics of the absorption maximum shift, and the change of the absorption curve asymmetry have been determined.

### Вступ

Кристалічну структуру шаруватих напівпровідників можна розглядати як періодичне повторення однотипних за будовою шаруватих пакетів в напрямку нормалі до площини шару [1]. Кожний такий пакет являє собою елементарний сендвіч, який складається із декількох моношарів металу і металоїду. Наприклад, у кристалах типу PbJ<sub>2</sub> шаруватий пакет утворено трьома елементарними моношарами J-Pb-J (тобто моношар атомів Pb знаходиться між двома моношарами J), у кристалах типу GaSe шаруватий пакет є чотирирядним сендвічем і має вигляд Ga-Se-Se-Ga. Прикладом кристалу, шаруватий пакет якого має один моношар, є графіт. Важливою особливістю структури низькорозмірних систем є існування політипізму в шаруватих кристалах, що пов'язане з наявністю трансляційно-нееквівалентних шаруватих пакетів. У залежності від типу стикування окремих шаруватих пакетів, які можуть бути зсунуті один відносно іншого або повернуті відносно головної осі кристала, виникають різноманітні політипні модифікації кристала. Так, модифікація 2H-PbJ<sub>2</sub> має в елементарній комірці кристала один, а 4H-PbJ<sub>2</sub> – два шаруватих пакета. Це приводить до істотних відмінностей оптич-

них характеристик екситонних спектрів для різноманітних модифікацій кристала.

Іншою важливою особливістю фононного спектра шаруватих кристалів є наявність низькоенергетичних оптичних фононів ("Rigid Layer") [2], що відповідають коливанням шаруватих пакетів відносно один одного. Велика відмінність між пружними постійними у межах шарів і між ними дає підставу для поділу коливань атомів ґратки на внутрішньо - та міжшарові. Крім того, деякі з міжшарових коливань характеризуються законом дисперсії, що відповідає оптичним фононам. Походження таких коливань пов'язане з наявністю декількох трансляційно-нееквівалентних шаруватих пакетів, що входять до елементарної комірки кристала. Наприклад, GaSe містить в елементарній комірці два пакета атомних рядів, зсунутих один відносно одного у площині шаруватого пакету. Отже, вздовж напрямку головної осі гексагональної зони Бріллюена акустична гілка фононів, що відповідає трансляційним зміщенням атомів в одному шаруватому пакеті, зазнає Давидовського розщеплення і породжує гілку коливань з оптичним законом дисперсії. Зазначенні особливості фононної підсистеми є причиною виникнення аномалій у температурних залежностях ряду фундаментальних характеристик

шаруватих кристалів у області дуже низьких температур [3]. Природно, що і в динамічних властивостях екситонів, зокрема в екситон-фононній взаємодії, також слід очікувати особливостей. Вони, в першу чергу проявляються в температурній залежності форми екситонної смуги поглинання, тобто в процесах, де проходить перетворення енергії світла в енергію ґратки. Як показано в [4], саме існування в коливному спектрі шаруватих кристалів цілого набору низькоенергетичних оптичних фононів (НОФ) зумовлює появу температурних змін інтегральної інтенсивності поглинання, оскільки деякі з них можуть брати участь у непрямих міжзонних фотопереходах. Використання моделі непрямого фотопереходу за участю НОФ дозволило однозначно пояснити цілий ряд температурних аномалій інтегрального поглинання в шаруватих кристалах GaTe, GaSe, InSe [5].

Метою роботи є вивчення впливу дисперсії оптичного фонона на характер формування кривої екситонного поглинання. Річ у тому, що НОФ у шаруватих кристалах (навіть в одному і тому самому кристалічному політіпі) можуть мати різну залежність енергії від квазіімпульсу. Відомо, що традиційна ширина фононної зони не перевищує 1/10 енергії оптичного фонона, причому величина енергії фонона зменшується при зростанні квазіімпульсу. Для цілого ряду шаруватих напівпровідників (наприклад, GaSe, MoS<sub>2</sub> [2]) трапляються НОФ з додатним знаком дисперсії (енергія фонона збільшується при зростанні квазіімпульсу), а ширина їх енергетичної зони може навіть у два рази перевищувати початкову енергію оптичного фонона.

#### Функція форми смуги екситонного поглинання

Коефіцієнт поглинання  $K(\omega)$  електромагнітно-го випромінювання з частотою  $\omega$  шаруватим кристалом в області дна найнижчої екситонної зони  $E_0$  визначається стандартним способом [6]:

$$K(\omega) = 2\pi |T_0|^2 \Gamma(\omega) \{ [\omega - E_0 - \Delta(\omega)]^2 + \Gamma^2(\omega) \}^{-1}, \quad (1)$$

де  $T_0$  – матричний елемент оператора екситон-фотонної взаємодії,  $\Delta(\omega)$  і  $\Gamma(\omega)$  – дійсна і уявна частини масового оператора, який містить всю інформацію щодо екситон-фононної взаємодії і має такий вигляд:

$$M(\omega) = \sum \sum |V(q)|^2 \{ n_q(\omega - E_q + v_q + i\tau)^{-1} + (1+n_q)(\omega - E_q - v_q + i\tau)^{-1} \}. \quad (2)$$

Тут  $V(q)$  – функція екситон-фононної взаємодії, а  $n_q = [\exp(v_q/k_B T) - 1]^{-1}$  – щільність розподілу фо-

нонів по енергіях  $v_q$  при заданій температурі кристала  $T$ .

Кількісні дослідження екситонних спектрів поглинання з допомогою (1) і (2) проводились у багатьох роботах і багатьма авторами [6]. Аналіз одержаних результатів дозволяє зробити такі висновки щодо температурної залежності спектральних характеристик екситона. Внаслідок розсіяння екситонів на фононах смуга поглинання розширюється при зростанні температури. При цьому інтегральна інтенсивність смуги визначається квадратом матричного елемента оператора екситон-фотонної взаємодії; а її максимум зсувається з ростом температури. Напрямок зсуву визначається лише знаком ефективної маси екситона (для позитивної спостерігається зміщення смуги поглинання тільки в довгохвильову частину спектра); інтенсивність піка поглинання зменшується з ростом температури. Стосовно форми смуг, відзначається загальний характер кривих екситонної смуги поглинання – їх асиметрія, тобто відхилення їх від лоренцевих кривих. Вона зумовлена залежністю реальної частини масового оператора екситон-фононної системи від частоти і знака ефективної маси екситона. При додатній ефективній масі форма смуги має вигляд горба із затягнутим крилом у бік більших енергій, для екситонів з від'ємною ефективною масою асиметрія смуги змінюється на протилежну.

Увесь аналіз температурного генезису смуг екситонного поглинання світла зазвичай проводиться для оптичних фононів в ейнштейнівській моделі, де нехтується залежністю енергії фонона від квазіімпульсу. Нашою ж метою було дослідження змін оптичних характеристик спектрів екситонного поглинання при врахуванні різних типів дисперсійності оптичних фононів.

#### Поглинання світла у PbJ<sub>2</sub>

Розглядаємо просту модель релаксації екситонного збудження на коливаннях атомів ґратки – ізольована ізотропна параболічна зона  $E_k = E_0 + \hbar^2 k^2 / (2m_{ex})$  енергій для екситонів, що розсіюються на оптичних фононах з різною залежністю їх енергії від квазіімпульсу:

$$v_q = v_0 - Aq^2.$$

Функцію екситон-фононної взаємодії у випадку оптичної гілки коливань атомів ґратки кристала вибираємо у традиційному для екситонів великого радіусу вигляді:

$$|V(q)|^2 = f_0 v_q [I_e(q) - I_h(q)]^2 / q^2 = f_0 v_q J(q) / q^2, \quad (3)$$

де  $f_0$  – константа екситон-фононої взаємодії. Інтеграл перебиття хвильових функцій носіїв заряду у випадку найнижчого збудженого стану екситона мають вигляд [6]:

$$I_\alpha(q) = [1 + (a_{ex} q m_\alpha / 2m)^2]^{-2}, \quad (4)$$

де  $\alpha$  – індекс електрона ( $e$ ) або дірки ( $h$ ),  $a_{ex}$  – радіус екситона,  $m_e$  і  $m_h$  – ефективні маси, відповідно, електрона і дірки;  $m$  – маса вільного електрона.

Перейдемо в (2) від підсумовування за квазіімпульсом  $q$  до інтегрування по безрозмірній змінній  $y = qa/\pi$  ( $0 \leq y \leq 1$ ), а також введемо безрозмірну енергію, яку будемо вимірювати в одиницях ширини екситонної зони  $L$  ( $E_y = E_0 + Ly^2$ ). Наприклад, безрозмірна температура  $\theta = k_B T / L$ , безрозмірна енергія фонона  $\nu_0 = \nu_0 / L$ , безрозмірна дисперсія оптичного фонона  $\nu_y = \nu_0 - \xi y^2$ .

"Ширина" фононої зони може мати різні знаки:  $\xi > 0$  для класичного оптичного фонона (енергія спадає при зростанні квазіімпульсу),  $\xi < 0$  для фонона зі зростаючою енергією і  $\xi = 0$  для ейштейнівської моделі. Після введення усіх цих позначень масовий оператор набуває вигляду:

$$M(w, \theta) = f_0 \int J(y) \nu_y \{n_y(\theta) / [w + \nu_0 - (1 + \xi)y^2 + i\tau] + [1 + n_y(\theta)] / [w + \nu_0 - (1 + \xi)y^2 + i\tau]\} dy.$$

Безрозмірна частота  $w = (\omega - E_0) / L$  відлічується від дна екситонної зони, а числа заповнення фононів залежать як від імпульсу, так і від температури:

$$n_y = \{\exp[(\nu_0 - \xi y^2) / \theta] - 1\}^{-1}. \quad (5)$$

Із тотожності [7]

$$(X + i\tau)^{-1} = P(X)^{-1} - \pi \delta(X),$$

отримаємо для уявної частини масового оператора:

$$\Gamma(w) = \pi f_0 \nu_0 \int J(y) [1 - (\xi / \nu_0) y^2] \{\delta[(w + \nu_0) / (1 + \xi) - y^2] n_y / (1 + \xi) + \delta[(w - \nu_0) / (1 - \xi) - y^2] (1 + n_y) / (1 - \xi)\} dy.$$

Використовуючи властивості дельта-функції, остаточно отримаємо:

$$\Gamma(w) = \pi f_0 \nu_0 \{J(Y_+) [1 - (\xi / \nu_0) (Y_+)^2] n_y / 2(1 + \xi) Y_+ + J(Y_-) [1 - (\xi / \nu_0) (Y_-)^2] (1 + n_y) / 2(1 - \xi) Y_-\}, \quad (6)$$

де введено позначення

$$(Y_\pm)^2 = (w \pm \nu_0) / (1 \pm \xi). \quad (7)$$

Аналогічно реальна частина масового оператора приводиться до вигляду:

$$\Delta(w) = f_0 \nu_0 \int J(y) [1 - (\xi / \nu_0) y^2] \{n_y / [(Y_+)^2 - y^2] (1 + \xi) + (1 + n_y) / [(Y_-)^2 - y^2] (1 - \xi)\} dy. \quad (8)$$

За допомогою (6) і (8) обчислюємо уявну та дійсну частини масового оператора для фіксованої

температури, але для різних значень частоти, а потім за допомогою (1) розраховуємо форму смуги екситонного поглинання світла шаруватим кристалом для різних типів дисперсії низькоенергетичного оптичного фонона. Як напівпровідник будемо розглядати кристал типу  $PbJ_2$ , в якому реалізуються різні гілки дисперсійної залежності НОФ і який має такі характерні параметри:  $L = 10^4 \text{ см}^{-1}$ ,  $T_0 = 0,2$ ,  $f_0 = 0,4$ ,  $m_e = 1,4m$ ,  $m_h = 0,8m$ ,  $a_{ex} = 30 \text{ \AA}$ , параметр ґратки  $a = 5,6 \text{ \AA}$ . Обчислення проводимо при температурі кристала  $\theta = 0,012$ , нульовій енергії фонона  $\nu_0 = 0,012$  для різних дисперсій фонона  $\xi_1 = 0,006$ ,  $\xi_2 = 0$ ,  $\xi_3 = -0,006$ .

Аналізуючи (1), можна стверджувати, що екситонна смуга поглинання розташована в області дна екситонної зони  $E_0$  і зсунута на величину  $\Delta$  в бік менших енергій. Це означає, що затухання екситона в цій області згідно з (5) зумовлене лише процесами розсіяння екситонів із знищенням фонона, тобто величиною  $Y_+$  ( $Y_+ \neq 0$  для  $w > -\nu_0$ , а  $Y_- \neq 0$  для  $w > \nu_0$ ). Звідси випливає, що у випадку від'ємної дисперсії фонона ( $\xi > 0$ ) збільшення  $\xi$  приводить до зменшення затухання  $\Gamma(w)$ . Висота ж максимуму смуги поглинання (яка, згідно з (1), визначається  $K_{\max} \approx 1 / \Gamma(w_{\max})$ , тобто значенням  $\Gamma$ ) повинна при цьому зростати. І навпаки, для додатної дисперсії ( $\xi < 0$ ) зростання "ширини" фононої зони приводить до збільшення величини затухання екситона, що й зумовлює зменшення висоти піка поглинання. Це підтверджують і результати розрахунку форми смуги поглинання, які наведено на рис. 1, 2 для різних законів дисперсії оптичного фонона. У випадку бездисперсійного оптичного фонона ( $\xi = 0$ ) крива екситонного поглинання світла зображається (суцільна крива на рисунках) дзвоноподібною кривою зі слабо вираженою короткохвильовою асиметрією, праве крило якої зтягнуте у бік більших енергій (хрестиком зображено півширину кривої). Для від'ємної дисперсії ( $\xi = 0,006$ ) крива екситонного поглинання (пунктирна крива на рис. 1), окрім збільшення висоти піка поглинання, ще й зсувається в бік менших енергій. Зсув максимуму вліво приводить до зменшення півширини смуги поглинання і підсилює її правосторонню (коротко-хвильову) асиметрію.

Зовсім інша динаміка формування смуги поглинання у випадку розсіяння екситона на оптичних фононах з додатною дисперсією фонона. На рис. 2 наведено криву (пунктиром) екситонного поглинання для  $\xi = -0,006$ , з якої видно, що зміна знака дисперсії фонона приводить до зменшення

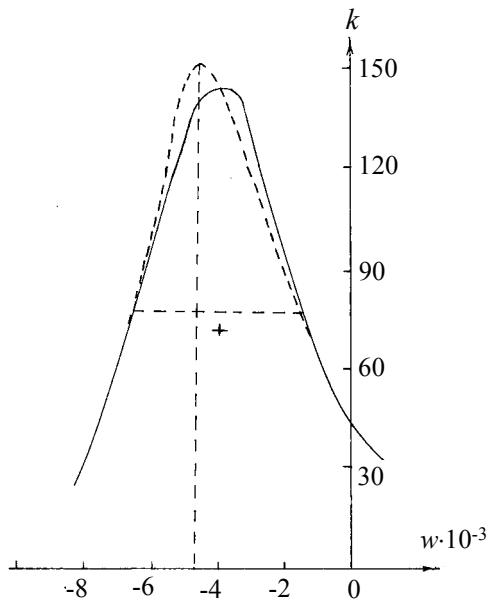


Рис. 1. Крива екситонного поглинання світла, для різних дисперсій фонона: суцільна крива –  $\xi=0$ , пунктир –  $\xi=0,006$ .

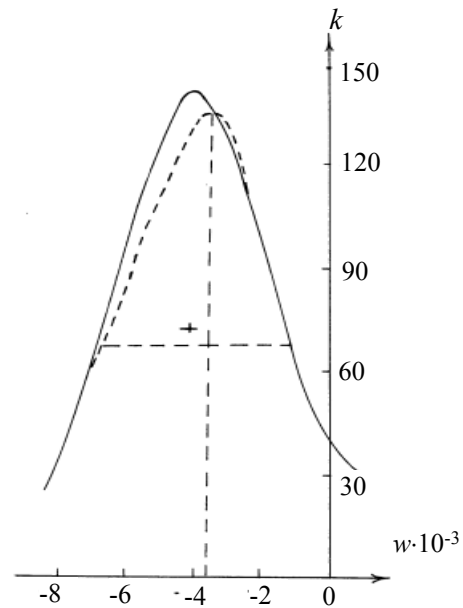


Рис. 2. Крива екситонного поглинання світла для різних дисперсій фонона: суцільна крива –  $\xi=0$ , пунктир –  $\xi=-0,006$ .

максимуму поглинання, його зсуву у бік більших енергій, зростання напівширини смуги поглинання та зміни знака асиметрії кривої (тепер більш витягнутим стає ліве, довгохвильове, крило).

Отже, НОФ у шаруватих кристалах істотно впливають на формування екситонної смуги поглинання світла. Оскільки величина затухання екситонного збудження визначається і величиною енергії оптичного фонона, то у випадку від'ємної дисперсії фонона збільшення  $\xi$  приводить до зменшення затухання  $\Gamma(w)$ , величина ж максимуму смуги поглинання при цьому збільшується. Навпаки, для додатної дисперсії зростання "ширини" фононної зони приводить до збільшення величини затухання екситона, що й зумовлює зменшення висоти піка поглинання.

Зменшення "ширини" фононної зони оптичного фонона у випадку  $\xi > 0$ , окрім збільшення висоти піка поглинання, ще й зсуває його в бік менших енергій. Цей рух піка вліво зумовлює зменшення півширини смуги поглинання і підсилює її правосторонню (короткохвильову) асиметрію. Зміна ж знака дисперсії фонона приводить до зменшення максимуму поглинання (що й очікувалось), зсуву його в бік більших енергій, збільшення напівширини кривої поглинання та зміни знака асиметрії кривої (тепер більш витягнутим стає ліве, довгохвильове крило).

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Литовченко В.П. Основы физики полупроводниковых слоистых систем. - Киев: Наук. думка, 1980.
2. Бродин М.С., Блонский И.В. Экситонные процессы в слоистых кристаллах. - Киев: Наук. думка, 1986.
3. Бродин М.С., Блонский И.В., Ницович Б.М., Ницович В.В. Динамические эффекты в многокомпонентном газе квазичастиц. - Киев: Наук. думка, 1990.
4. Nitsowich B.M., Pestryakov G.M. Temperature behavior of the integral intensity of extion absorption // Phys. Stat. Sol. - 1983. - **115**, №2. - P.K87-K91.
5. Ницович Б.М. Электрон-фононное взаимодействие в слоистых полупроводниках // ФТТ. - 1986. **28**, №8. - С.1385-1389.
6. Давыдов А.С. Теория твердого тела. - М.: Наука, 1973.
7. Давыдов А.С. Квантовая механика. - М.: Физматгиз, 1963.