

# Флуктуации энергии при оптических переходах в кристаллах $\text{CuHal}$

© П.М. Валов, В.И. Лейман

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров,  
198095 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: valeri.leiman@omnisp.ru

(Поступила в Редакцию 11 апреля 2001 г.  
В окончательной редакции 30 июля 2001 г.)

В области температур от 80 К до температуры плавления подробно исследованы спектры фундаментального поглощения нанокристаллов  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuBr}$ . Определены температурные зависимости энергии  $E$ , силы осциллятора  $f$  и коэффициента  $\sigma$  температурного уширения спектров оптических переходов в экситонные состояния. Использован новый, основанный на квантовой статистике, подход к расчету формы и температурного уширения спектров поглощения. Кристалл представляется как квантовый статистический ансамбль. В качестве элемента принимается совокупность атомов, участвующих в электронном переходе при поглощении фотона. Флуктуации энергии электронных состояний в элементах ансамбля приводят к температурному уширению спектров оптических переходов. Найдена температурная зависимость коэффициента  $\chi$  термодинамических флуктуаций состояний  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов. В рамках предложенной модели получено теоретическое обоснование правила Урбаха.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 00-15-96750).

Появление новых данных по температурной зависимости спектров поглощения полупроводниковых нанокристаллов (НК)  $\text{CuCl}$  [1] и  $\text{CuBr}$  позволило вновь поднять вопрос об интерпретации формы и температурного уширения спектров оптического поглощения. В результате изучения фазовых переходов плавление–кристаллизация в НК  $\text{CuCl}$  [2] и  $\text{CuBr}$  была определена область температур, в которой возможны исследования спектров фундаментального поглощения этих систем. В НК размером 10 nm и более размерные эффекты еще не сказываются и их параметры близки к параметрам монокристаллов [1,3]. В отличие от  $\text{CuBr}$  полоса поглощения  $Z_3$ -экситона в  $\text{CuCl}$  ниже по энергии полосы  $Z_{1,2}$  [4]. Повышение температуры приводит к положительному смещению энергий экситонных и зона-зонных переходов. Температурное уширение спектров поглощения сопровождается изменением силы осциллятора для оптических переходов. Длинноволновый спад спектров поглощения  $\text{CuHal}$ , как и многих других систем [5], согласуется с правилом Урбаха. Для выяснения температурной зависимости параметров оптических переходов в  $\text{CuHal}$  необходимо определить форму спектров поглощения.

В известных теоретических работах (см., например, [6–12]) расчеты спектров поглощения в основном проводились для области длинноволнового спада с целью теоретического обоснования правила Урбаха. Результаты этих работ не позволяют произвести расчеты всей полосы поглощения с единых позиций и сравнить их с экспериментальными данными.

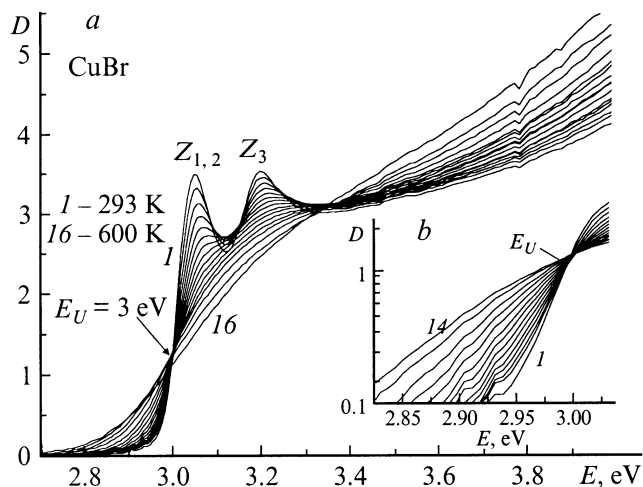
В настоящей работе предложен новый подход к объяснению формы и температурной зависимости спектров поглощения кристаллов. Он основан на применении к кристаллу квантовой статистики Ферми–Дирака. Весь кристалл представляется как квантовый ансамбль, состоящий из малых областей кристалла — элементов

ансамбля. Тепловые колебания кристаллической решетки приводят к флуктуации энергетических состояний в элементе ансамбля и соответственно энергии оптических переходов. С учетом этих флуктуаций рассчитаны формы спектров экситонных и межзонных переходов и определены температурные зависимости параметров оптических переходов в НК  $\text{CuHal}$ . В рамках предложенной модели длинноволновый спад расчетных спектров поглощения согласуется с правилом Урбаха.

## 1. Фундаментальное поглощение НК $\text{CuHal}$

Спектры фундаментального поглощения НК  $\text{CuCl}$  были приведены нами ранее [1]. Аналогичные спектры поглощения НК  $\text{CuBr}$  представлены на рис. 1. Исследования проводились в интервале температур от 300 К до температуры плавления НК. С ростом температуры в обеих системах наблюдается значительное положительное смещение энергии (в  $\text{CuCl}$  несколько сильнее, чем в  $\text{CuBr}$ ) полос поглощения  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов.

Температурное уширение экситонных полос поглощения сопровождается изменением (увеличение для  $Z_{1,2}$ -экситона и уменьшение для  $Z_3$ -экситона) силы осциллятора оптического перехода. На длинноволновом спаде полосы поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона в НК  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuBr}$  при некоторой энергии  $E_U$  проявляется узловая точка, где коэффициент поглощения не зависит от температуры вплоть до плавления НК. В  $\text{CuCl}$  узловая точка расположена при энергии 3.24 eV [1], а в  $\text{CuBr}$  — при 3.00 eV. Ниже энергии  $E_U$  спектры поглощения  $\text{CuCl}$  [1] и  $\text{CuBr}$  (рис. 1) имеют экспоненциальный спад, что согласуется с правилом Урбаха. Форма и наблюдаемое температурное уширение основной полосы



**Рис. 1.** Спектры фундаментального поглощения НК  $\text{CuBr}$  при различных температурах. На вставке в координатах  $E - \lg D$  показана область длинноволнового спада спектра;  $E_V$  — энергия узловой точки в спектрах поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона.

поглощения и длинноволнового спада, скорее всего, определяются одним механизмом. В работе предлагается использовать квантово-статистический подход для расчета спектров поглощения и их температурных изменений.

## 2. Модель

В соответствии с принципами статистической теории [13] большую систему, например кристалл, можно представить как канонический квантовый ансамбль, состоящий из систем меньшего размера — элементов ансамбля (ЭА). Выбор ЭА определяется поставленной задачей — выяснением влияния температуры на спектры оптического поглощения. Тогда в качестве ЭА необходимо принять сокоупность атомов, участвующих в электронном переходе при поглощении фотона. В модели "переноса электрона" [14, с. 70] первичный эффект поглощения фотона заключается в переносе электрона на соседний атом. Тогда в ЭА будут входить атомы первой координационной сферы с возможным влиянием полей атомов второй и третьей координационных сфер.

Возможны два типа элементов, из которых могут состоять квантовые статистические ансамбли: бозоны или фермионы. Мы предполагаем, что в рассматриваемой модели ЭА представляет собой фермион, так как основное взаимодействие в нем определяется электронами. Представленные ЭА в согласии с определением канонического ансамбля практически не взаимодействуют между собой, так как их возбуждение происходит в разное время и в разных точках кристалла. С остальным кристаллом они могут обмениваться энергией, как с термостатом. В результате энергия основного состояния ЭА будет флуктуировать. Каждый ЭА имеет систему энергетических уровней, которая при  $T = 0$  совпадает с

системой уровней кристалла. ЭА не имеют поступательных степеней свободы, так как они являются некоторой частью кристалла.

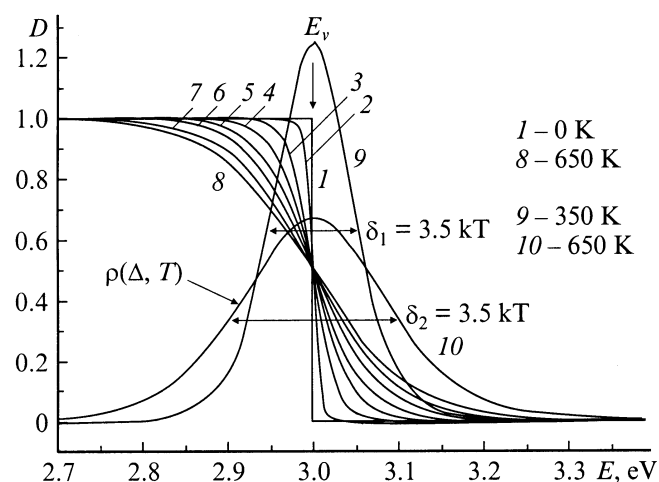
Согласно статистике Ферми–Дирака, распределение энергии  $E$  в ансамбле фермионов в случае отсутствия вырождения определяется зависимостью [13]

$$n(E, T) = \left( e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1 \right)^{-1}. \quad (1)$$

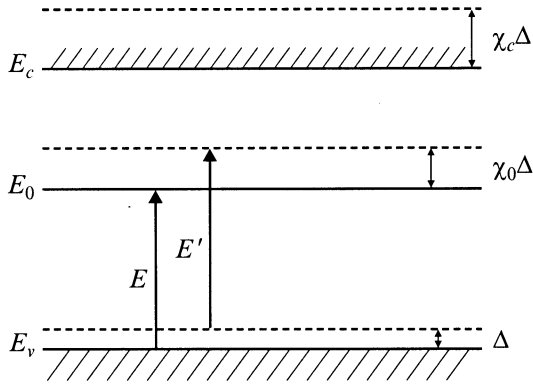
В рассматриваемом ансамбле  $\mu$  представляет собой равновесное положение энергии ЭА (основное состояние кристалла). Как и в металлах при  $T = 0$ , это последний заполненный уровень кристалла, т.е. уровень потолка валентной зоны ( $\mu = E_V$ ). При нагреве кристалла положение уровня  $E_V$  может изменяться в результате расширения решетки.

Согласно термодинамической теории, флуктуационные изменения энергии ЭА могут состоять из двух слагаемых: вклада энтропийной части (перераспределение электронов по уровням в ЭА) и внешней работы (изменение объема ЭА), приводящей к сдвигу энергетических уровней [13, с. 47]. В случае диэлектриков и полупроводников с  $E_g \gg kT$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны) обмен энергией с термостатом не может привести к перераспределению электронов по свободным уровням, как в металлах. Однако в результате тепловых флуктуаций объема ЭА может произойти сдвиг  $\Delta$  энергии  $E$  потолка валентной зоны в ЭА относительно равновесного положения  $E_V$  ( $\Delta = E - E_V$ ). На рис. 2 представлены распределение  $n(E, T)$  при  $\mu = E_V$  в области температур 0–650 К и кривые теплового размытия плотности состояний потолка валентной зоны при 350 и 650 К.

При флуктуации объема ЭА произойдет сдвиг в нем всей системы уровней, в том числе дна зоны проводимости  $E_C$  или локального состояния  $E_0$  в запрещенной зоне



**Рис. 2.** Флуктуационное размытие плотности состояний валентной зоны кристалла (1–8) — расчет по (1); функция распределения вероятности энергетических флуктуаций для уровня потолка валентной зоны (9,10) — расчет по (3) при  $\sigma \Delta = E - E_V$ .



**Рис. 3.** Смещение энергетических уровней в элементе ансамбля при флуктуации его объема.  $E_v$ ,  $E_c$  и  $E_0$  — энергии потолка валентной зоны, дна зоны проводимости и локального уровня соответственно.

(рис. 3). Очевидно, что сдвиг вышестоящих электронных состояний  $\Delta_l$  в ЭА будет пропорционален сдвигу основного состояния  $\Delta$

$$\Delta_l = \chi_l \Delta, \quad (2)$$

где  $\chi_l$  — коэффициент термодинамических флуктуаций состояния  $E_l$ , который определяет, во сколько раз колебания электронного состояния  $l$  больше колебаний основного состояния. Коэффициент  $\chi$  зависит от конфигурации электронного состояния и в общем случае может быть разным при сжатии и растяжении ЭА.

Модуль производной по энергии от распределения (1) дает функцию  $\rho(\Delta, T)$  размытия плотности состояний у потолка валентной зоны кристалла. Другое определение функции  $\rho(\Delta, T)$  — распределение вероятности энергетических флуктуаций  $\Delta$  для основного состояния в ансамбле фермионов в зависимости от температуры кристалла. Такая трактовка производной от (1) обоснована, так как смещение уровней  $\Delta$  связано с тепловыми флуктуациями объема ЭА. Если учесть (2), то можно связать вероятность флуктуаций энергии оптических переходов  $\Delta_{\text{opt}}$  с вероятностью флуктуации  $\Delta$ . Для этого в производной от (1) необходимо произвести замену  $\Delta = \sigma \Delta_{\text{opt}}$ , где  $\sigma$  — некоторый параметр, связанный с коэффициентом  $\chi$  (который будет определен далее). В результате вероятность термодинамических флуктуаций энергии оптического перехода в ЭА будет описываться распределением вида

$$\rho(\Delta_{\text{opt}}, T) = \left( e^{\frac{\sigma \Delta_{\text{opt}}}{kT}} + 1 \right)^{-2} e^{\frac{\sigma \Delta_{\text{opt}}}{kT}} \frac{\sigma}{kT}. \quad (3)$$

При переходе из валентной зоны на локальный уровень  $E_0$  (рис. 3) имеем

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{opt}} &= E' - E = (E_0 + \chi_0 \Delta) - (E_v + \Delta) - (E_0 - E_v) \\ &= (\chi_0 - 1)\Delta. \end{aligned} \quad (4)$$

Из (4) находим упомянутую выше замену в производной от (1)

$$\Delta = \frac{1}{\chi_0 - 1} \Delta_{\text{opt}} = \sigma \Delta_{\text{opt}}, \quad \sigma = \frac{1}{\chi_0 - 1}. \quad (5)$$

Для оптических переходов из валентной зоны в зону проводимости в соотношении (5) для  $\sigma$  необходимо  $\chi_0$  заменить на  $\chi_c$ . В общем случае при переходе из основного состояния 1 в возбужденное состояние 2 коэффициент  $\sigma$  определяется соотношением

$$\sigma = \frac{1}{\chi_2 - \chi_1}, \quad (6)$$

где  $\chi_1$  и  $\chi_2$  — соответствующие коэффициенты для основного и возбужденного состояний. Чем меньше отличаются друг от друга  $\chi_1$  и  $\chi_2$ , тем больше параметр  $\sigma$  и, согласно соотношению (3), тем меньше температурные флуктуации энергии оптического перехода.

### 3. Температурное уширение спектра поглощения локального центра и края зона-зонного поглощения

Для получения температурной зависимости спектров поглощения приведенный спектр плотности состояний  $g(E, T)$ , который при  $T = 0$  определяется некоторой функцией  $g(E, 0)$ , при температурах  $T > 0$  необходимо усреднить (аналогично [6]) по возможным флуктуациям энергии оптических переходов  $\Delta$ , определяемым соотношением (3). (Для упрощения записи индекс "opt" опускаем). Тогда

$$g(E, T) = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\Delta, T) g[(E - \Delta), 0] d\Delta}{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(\Delta, T) d\Delta}. \quad (7)$$

Если плотность состояний на краях зон резко обрывается, то спектр приведенной плотности состояний для края зона-зонных переходов представляет собой ступеньку  $g_1(E, 0) = \text{St}(E_g - E)$  (при  $E < E_g$  функция  $\text{St} = 0$ , а при  $E > E_g$   $\text{St} = 1$ ). Усреднение (7) дает следующее выражение для  $g_1(E, T)$ :

$$g_1(E, T) = \left( e^{\frac{\sigma(E_g - E)}{kT}} + 1 \right)^{-1}. \quad (8)$$

Такая зависимость спектров поглощения при переходах зона-зона была ранее экспериментально обнаружена в системе ZnS (hexagonal) [5].

Для локальных центров плотность состояний можно представить как дельта-функцию  $g_2(E, 0) = \delta(E_0 - E)$ . В результате усреднения (7) спектр плотности состояний  $g_2(E, 0)$  размывается и при некоторой температуре  $T$  определяется соотношением

$$g_2(E, T) = \left( e^{\frac{\sigma(E_0 - E)}{kT}} + 1 \right)^{-2} e^{\frac{\sigma(E_0 - E)}{kT}} \frac{\sigma}{kT}. \quad (9)$$

При  $E_i - E$  (индекс  $i$  обозначает  $g$  или  $0$ ), больших  $2.5kT$ , низкоэнергетический спад поглощения в соотношениях (8) и (9) аппроксимируется соотношением

$$g_i(E, T) \sim e^{-\frac{\sigma(E_i - E)}{kT}}, \quad (10)$$

определяющим правило Урбаха [5]. Необходимо отметить, что для локального центра высокоэнергетический спад спектров поглощения также соответствует правилу Урбаха.

При использовании усреднения (7) возможно определение температурного уширения для произвольного спектра приведенной плотности состояний для оптических переходов.

#### 4. Определение параметров фундаментального поглощения НК $\text{CuHal}$

Ранее было показано [1], что поглощение НК  $\text{CuCl}$  при переходах зона-зона характеризуется двумя ступеньками, связанными с переходами из различных подзон валентной зоны. Поэтому экспериментальные экситонные полосы поглощения были выделены из спектров фундаментального поглощения путем вычитания расчетных кривых поглощения при переходах зона-зона  $\alpha(E, T)$ , представленных в виде суммы двух температурно-уширяющихся ступенек, подобных описываемым соотношением (8)

$$\alpha(E, T) = f_1 \left( e^{\frac{(E_{1g} - E)}{kT}} + 1 \right)^{-1} + f_2 \left( e^{\frac{(E_{2g} - E)}{kT}} + 1 \right)^{-1}, \quad (11)$$

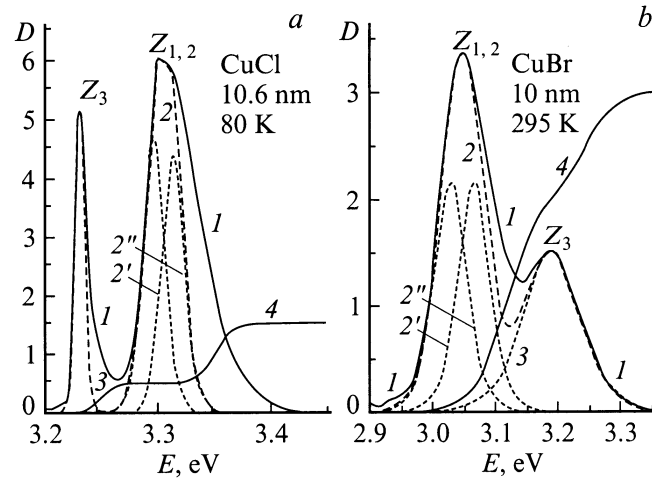
где  $E_{1g}, E_{2g}, f_1$  и  $f_2$  — энергии и силы осциллятора для переходов из нижней и верхней валентной подзоны соответственно. (Коэффициенты  $\sigma$  в соотношении (11) для этих переходов были взяты равными единице). Определение параметров оптических переходов проводилось путем сравнения получившихся экспериментальных экситонных спектров с расчетными.

Экситонные полосы поглощения были рассчитаны с помощью (9) в представлении этого процесса как процесса поглощения локальными центрами. Тогда поглощение ( $\alpha_1(E, T)$  для  $Z_{1,2}$ -экситона и  $\alpha_2(E, T)$  для  $Z_3$ -экситона) представляется соотношениями

$$\alpha_1(E, T) = f_{01} \left( e^{\frac{\sigma_1(E_1 - E)}{kT}} + 1 \right)^{-2} e^{\frac{\sigma_1(E_1 - E)}{kT}} \frac{\sigma_1}{kT}, \quad (12)$$

$$\alpha_2(E, T) = f_{02} \left( e^{\frac{\sigma_2(E_2 - E)}{kT}} + 1 \right)^{-2} e^{\frac{\sigma_2(E_2 - E)}{kT}} \frac{\sigma_2}{kT}, \quad (13)$$

где  $E_1, E_2, f_{01}$  и  $f_{02}$  — энергии и относительные силы осциллятора для переходов в состояния  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов. Как оказалось,  $E_1$  и  $E_2$  зависят от температуры.



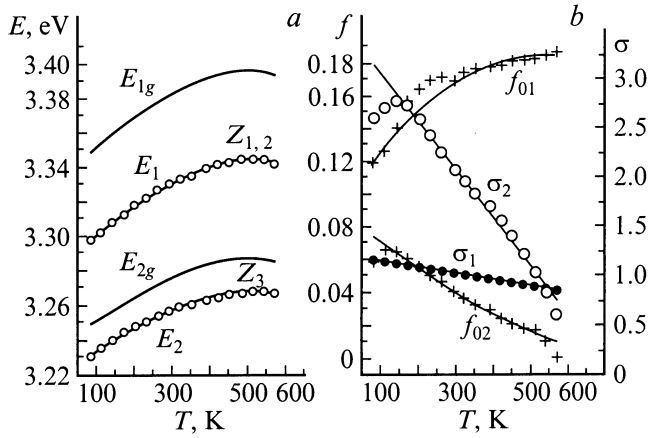
**Рис. 4.** Пример разложения экспериментальных спектров поглощения НК  $\text{CuCl}$  при 80 К (а) и  $\text{CuBr}$  при 293.5 К (б). Спектры экситонного поглощения (кривые 1) получены путем вычитания из экспериментального спектра расчетной кривой зона-зонного поглощения (кривые 4, расчет по (11)). Спектр экситонного поглощения (кривые 2', 2'' и 3) — расчет по (12) и (13).

В соотношениях (12) и (13)

$$\sigma_1 = \frac{1}{\chi_1 - 1}, \quad \sigma_2 = \frac{1}{\chi_2 - 1}, \quad (14)$$

где  $\chi_1, \chi_2$  — соответствующие коэффициенты термодинамических флуктуаций для состояний  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов.

На рис. 4 приводится пример выделения из фундаментального поглощения НК  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuBr}$  кривых экситонного поглощения и расчета экситонных полос, представленных как поглощение локальных центров. Из экспериментальных кривых поглощения  $D(E, T)$  сначала вычиталось поглощение зона-зона (кривые 4), рассчитанное по (11). Оставшееся экситонное поглощение (кривые 1) аппроксимировалось соотношениями (12) и (13). По длинноволновому спаду поглощения экситонных полос подбирались соответствующий параметр  $\sigma_1$  (для  $Z_{1,2}$ -экситона) и  $\sigma_2$  (для  $Z_3$ -экситона). По совпадению расчетных и экспериментальных кривых в области максимума подбирались энергии ( $E_1$  и  $E_2$ ) и силы осциллятора ( $f_{01}$  и  $f_{02}$ ). Полоса поглощения  $Z_{1,2}$ -экситона (кривые 2) состоит из двух перекрывающихся полос (кривые 2' и 2'') с расщеплением 0.017 eV (для  $\text{CuCl}$ ) и 0.036 eV (для  $\text{CuBr}$ ), которые рассчитывались по (12) с одинаковыми параметрами  $\sigma_1$ . Экспериментальные спектры несколько уширены по сравнению с расчетными со стороны высоких энергий. Это может быть связано с различием при сжатии и растяжении термодинамических коэффициентов  $\chi$ , определяющих, согласно (5), параметры  $\sigma$ . Возможно и влияние наложения энергии экситона на зонные состояния. При повышении температуры расхождение между расчетными и экспериментальными спектрами уменьшается.



**Рис. 5.** Температурные зависимости энергий  $E_{1g}$  и  $E_{2g}$  (переходов зона-зона),  $E_1$  и  $E_2$  (максимумов полос поглощения для  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситона) (a) и сил осцилляторов  $f_{01}$  и  $f_{02}$ , а также параметров  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  (точки — подбор параметров при расчете, сплошные кривые — экстраполяция соотношениями (17) и (19)) (b) для НК CuCl.

Для каждой температуры отдельно рассчитывались спектры экситонного поглощения с подбором параметров  $f_0$ ,  $\sigma$ ,  $E_1$  и  $E_2$ . В результате были получены параметры для всех температур и их аппроксимирующие зависимости. Результаты для НК CuCl представлены на рис. 5. Параметры температурного сдвига экситонных переходов  $E_1$  и  $E_2$  аппроксимируются соотношениями

$$E_1 = E_{01}(1 + Q(T)), \quad E_2 = E_{02}(1 + 0.9Q(T)), \quad (15)$$

$$Q(T) = 0.65kT - 115(kT)^3, \quad (16)$$

где  $E_{01} = 3.282$  eV и  $E_{02} = 3.217$  eV. Сила осциллятора  $f_{01}$  для оптических переходов в состояние  $Z_{1,2}$ -экситона возрастает в 1.5 раза (рис. 5, b) при нагреве кристалла от 80 до 573 К (начало плавления). Для переходов в состояние  $Z_3$  параметр  $f_{02}$  при изменении температуры от 83 до 150 К незначительно возрастает, а затем уменьшается с ростом температуры до нуля. Температурные зависимости параметров  $f_{01}$  и  $f_{02}$  аппроксимируются соотношениями

$$f_{01} = 0.086(1 + Q_1(T)), \quad f_{02} = 0.087(1 - Q_2(T)), \quad (17)$$

$$Q_1(T) = 72kT - 220(kT)^{1.5}, \quad Q_2(T) = 22kT - 1700(kT)^3. \quad (18)$$

Большая часть температурных зависимостей параметров  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  (рис. 5, b) линейно спадает с ростом температуры и приближенно может быть представлена как

$$\sigma_1 = 1.22 - 7.5kT, \quad \sigma_2 = 3.55 - 57kT. \quad (19)$$

Температурный сдвиг энергии зона-зонных переходов аналогичен (15)

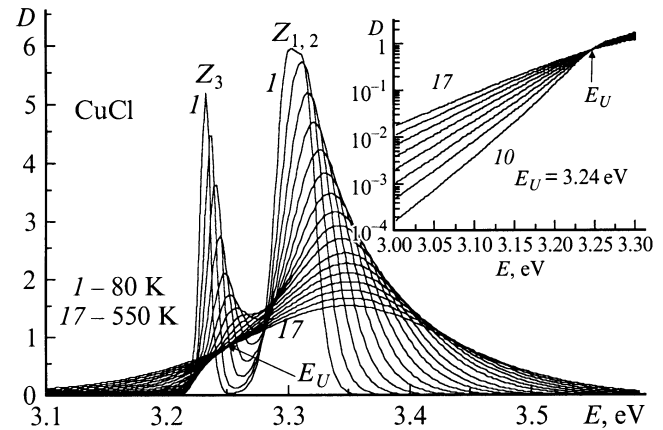
$$E_{1g}(T) = E_{01g}(1 + Q(T)), \quad E_{2g}(T) = E_{02g}(1 + Q(T)), \quad (20)$$

где параметры  $E_{01g} = 3.333$  eV и  $E_{02g} = 3.236$  eV. Приближенный подбор сил осцилляторов для зона-зонных переходов привел к соотношениям

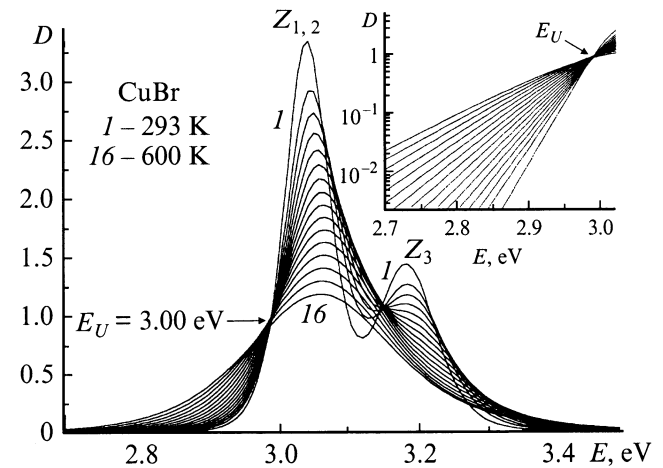
$$f_1(T) = 1.50 + 3.73kT, \quad f_2(T) = 0.58 - 7.4kT. \quad (21)$$

Соотношения, описывающие температурные изменения параметров оптических переходов для НК CuBr, аналогичны полученным для CuCl.

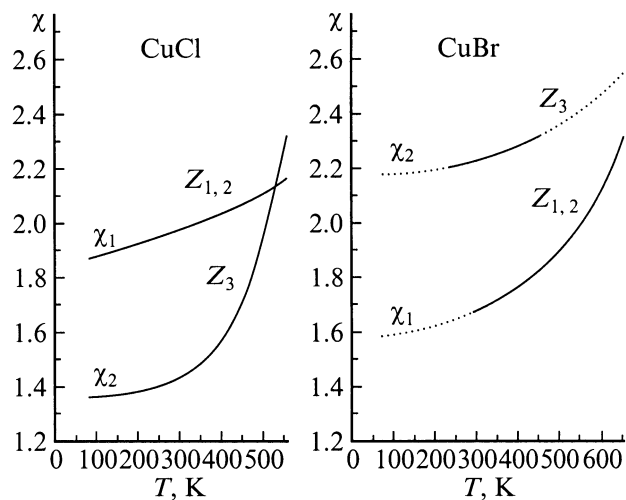
Результаты расчета всех спектров экситонного поглощения с учетом зависимостей (15)–(21) для НК CuCl и CuBr приведены на рис. 6 и 7. Температурные изменения расчетных полос поглощения и длинноволнового спада хорошо согласуются с экспериментальными спектрами НК CuCl [1] и CuBr (рис. 1). Проявление



**Рис. 6.** Спектры поглощения локального центра с параметрами  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов в НК CuCl.



**Рис. 7.** Спектры поглощения локального центра с параметрами  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов в НК CuBr.



**Рис. 8.** Температурная зависимость коэффициентов термодинамических флуктуаций  $\chi$  для энергетических состояний  $Z_{1,2}$ - и  $Z_3$ -экситонов в НК CuCl и CuBr.

узловой точки в расчетных спектрах (рис. 6 и 7) на спаде экситонного поглощения при энергии  $E_U$  определяется температурным сдвигом энергии  $E_1$  состояния  $Z_{1,2}$ -экситона в исследуемых системах. Ниже энергии  $E_U$  ход поглощения в расчетных спектрах согласуется с правилом Урбаха (вставки на рис. 6 и 7).

Согласно соотношениям (5), из зависимостей  $\sigma(T)$ , полученных для НК CuCl и CuBr, можно определить температурные изменения коэффициентов термодинамических флуктуаций  $\chi$  для экситонных состояний. Получившиеся температурные зависимости для  $\chi$  близки к экспоненциальным

$$\chi = \chi_0 + a_1 \exp(a_2 kT). \quad (22)$$

Соответствующие параметры для  $Z_{1,2}$ -экситона в CuCl следующие:  $\chi_0 = 1.64$ ,  $a_1 = 0.2$  и  $a_2 = 20$ . В CuBr  $\chi_0 = 1.55$ ,  $a_1 = 0.026$  и  $a_2 = 60$ . Для  $Z_3$ -экситона в CuCl  $\chi_0 = 1.35$ ,  $a_1 = 0.005$  и  $a_2 = 110$ . В CuBr эти параметры были определены в узком интервале температур, и их ориентировочные значения составляют  $\chi_0 = 2.14$ ,  $a_1 = 0.025$ ,  $a_2 = 50$ . На рис. 8 представлены графики зависимостей  $\chi$  экситонных состояний в НК CuCl и CuBr (область неопределенных значений  $\chi$  для CuBr указана пунктиром). Чем больше энергетическое расстояние между состоянием валентной зоны и соответствующим экситонным состоянием, тем больше коэффициент  $\chi$ . В НК CuCl с ростом температуры флуктуации состояния  $Z_3$ -экситона возрастают значительно сильнее, чем флуктуации состояния  $Z_{1,2}$ -экситона. Амплитуда флуктуаций состояний  $Z_{1,2}$  почти в 2 раза ( $\chi_1 = 1.8$  при 80 К) больше, чем колебания основного состояния. В случае CuBr энергия перехода в состояние  $Z_3$  больше, чем в  $Z_{1,2}$ , и соответственно флуктуации состояния  $Z_3$  больше. При максимальной температуре (перед плавлением) амплитуды колебаний состояний  $Z_3$ -экситона более чем в 2 раза

превышают амплитуду колебаний основного состояния кристалла.

Таким образом, предложенная модель расчета температурного уширения спектров поглощения, основанная на применении к кристаллу квантовой статистики Ферми–Дирака, показала свою эффективность в случае НК CuCl и CuBr. Впервые удалось определить температурные зависимости параметров оптических переходов в экситонные состояния. Форма линии экситонного поглощения достаточно хорошо описывается в представлении термодинамических флуктуаций энергетических состояний кристалла. Узловая точка на длинноволновом спаде спектров поглощения НК CuHal, наблюдаемая также во многих системах [5], обусловлена температурным сдвигом энергии экситонных состояний. Длинноволновый спад поглощения расчетных спектров экситонного поглощения согласуется с правилом Урбаха. Параметр  $\sigma$  в соотношении Урбаха получил иную интерпретацию, чем ранее (см., например, [11,12]). Параметр  $\sigma$  определяется разностью флуктуаций основного и возбужденного состояний при оптическом переходе.

Приведенная плотность состояний для края межзонных переходов в кристаллах CuHal, как и в ZnS [5], хорошо описывается четкой ступенькой (при  $T \rightarrow 0$ ). При возрастании температуры ступенька размывается в сторону запрещенной зоны, а спад поглощения также согласуется с правилом Урбаха.

Предложенная модель интерпретации формы и температурного уширения спектров поглощения может быть применима и для примесных центров ( $F$ -центров). Возможен также расчет температурного уширения края поглощения неупорядоченных систем (расплавов, аморфных диэлектриков или оксидных стекол). Во всех случаях спад поглощения при высоких температурах будет соответствовать правилу Урбаха.

## Список литературы

- [1] П.М. Валов, Л.В. Грачева, В.И. Лейман, Т.А. Неговорова. ФТТ **36**, 6, 1743 (1994).
- [2] П.М. Валов, В.И. Лейман. ФТТ **41**, 2, 310 (1999).
- [3] A.I. Ekimov. Physica Scripta **T39**, 217 (1991).
- [4] M. Cordona. Phys. Rev. **129**, 1, 69 (1963).
- [5] M.V. Kurik. Phys. Stat. Sol. (a) **8**, 1, 9 (1971).
- [6] D.L. Dexter. Nuovo Chimento, Suppl. **7**, 245 (1958).
- [7] D.L. Dexter. Phys. Rev. Lett. **19**, 1383 (1967).
- [8] H. Sumi, Y. Toyozava. J. Phys. Soc. Jap. **31**, 2, 342 (1971).
- [9] В.Д. Каган. ФТТ **17**, 9, 2578 (1975).
- [10] А.С. Иоселевич. ЖЭТФ **81**, 4, 1508 (1981).
- [11] M. Schreiber, Y. Toyozava. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 5, 1528; 1537; 1544 (1982).
- [12] A.V. Sherman. Phys. Stat. Sol. (b) **145**, 1, 319 (1988).
- [13] Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. Мир, М. (1975). 382 с.; L.A. Girifalco. Statistical Physics of Materials, John Wiley and Sons, N.Y.–Toronto (1973).
- [14] Р. Нокс. Теория экситонов. Мир, М. (1966). 220 с.; R.S. Knox. Theory of excitons. Acad. Press, N.Y.–London (1963). 210 p.