ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 4, № 4 (2000) с. 437–447

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 4, No. 4 (2000) p. 437–447

ПАРАМЕТРИ ЕЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ОРТОРОМБІЧНИХ МОНОКРИСТАЛІВ ХЛОРИДУ ІНДІЮ

М. І. Колінько, А. Г. Невідомський
Львівський національний університет імені Івана Франка
кафедра експериментальної фізики, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів–5, 79005
(Отримано 1 вересня 2000 р.; в остаточному вигляді — 28 грудня 2000 р.)

Наведено результати дослідження електронної структури шаруватих кристалів монохлориду індію з використанням методу нелокального псевдопотенціялу, що зберігає норму. Шляхом самоузгодженого розрахунку з перших принципів уперше отримана діяграма дисперсії зон у **k**-просторі. Розглянуто можливий механізм оптичних переходів в околі краю фундаментального поглинання, показана його поляризаційна залежність. Ефективні маси носіїв одержано для найцікавіших точок зони Бріллюена. Показано генетичне походження зон валентного комплексу та нижніх зон провідности.

Ключові слова: хлорид індію, зонна структура, хемічний зв'язок

PACS numbers: 71.25.Tn, 71.20.–e, 61.50.Lt

I. ВСТУП

Моногалогеніди катіонів із зовнішньою ns^2-оболонкою зазвичай кристалізуються у структурі CsCl та (або) у структурі TlI-типу. Хлорид індію є винятком із цього ряду. Для нього відомі дві модифікації [1]. За кімнатної температури — це жовтого кольору кристал із просторовою симетрією $P2_13$, елементарна комірка якого містить 32 формульних одиниці [2]. Упорядкування сполуки в такій структурі, яка є похідною від структури NaCl, рідкісне, якщо не єдине, і її дослідження буде предметом майбутніх студій. Монохлорид індію володіє фазовим переходом першого роду при температурі 120° C. Вище від цієї температури актуальна вже червона модифікація TlI-типу з просторовою групою $Cmcm$ [3]. Цю структуру можна вважати теж похідною від структури кам'яної соли [4], якщо в останній зсунути гіпотетичні подвійні сендвічі, утворені найближчими катіонами та аніонами, перпендикулярно до оси четвертого порядку.

Бібліографія для цієї сполуки доволі скупа. Структурні дослідження кристалів монохлориду індію описано у [2] (кубічна фаза) та [3] (орторомбічний кристал). Вплив стереохемічно активних $5s^2$ одиноких пар моновалентного індію на формування структури низькотемпературної та орторомбічної фаз хлориду індію розглянуто в [5]. Результати обчислень поляризаційної енерґії галогенідів індію [6] підтверджують тезу, що $5s^2$-йони мають тенденцію до спотворенння їх ориґінального центросиметричного впорядкування з переходом до нецентросиметричного. Існування трьох смуг у спектрах комбінаційного розсіювання [7], підтверджене в праці [8], указує на коливання A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, властиві октаедричній симетрії O_h. Ефекти квадрупольних взаємодій хлориду індію в обох структурних модифікаціях вивчали в [9,10]. Спектр валентної зони InCl, отриманий засобами рентґенівської фотоелектронної спектроскопії [11], демонструє структуру, подібну до орторомбічних йодиду та бромиду індію. Спектри поглинання [12] плівкових зразків хлориду індію за азотної температури показали існування екситонного піка при 2.4 eВ. Виявлено [13,14], що система InCl–InBr характеризується неперервним рядом твердих розчинів симетрії $Cmcm$ у всій ділянці складів, а система InCl–InI належить до евтектичного типу. А зважаючи також на те, що сполуки одновалентного індію, взаємодіючи з розплавами солей інших металів, можуть утворювати комплекси різного складу й будови, знання структури InCl необхідне для ефективного та цілеспрямованого пошуку електролітів для рафінування індію в різних середовищах.

Метою нашої роботи було отримати надійні параметри зонно-енерґетичного спектра високотемпературної фази монохлориду індію шляхом теоретичного вивчення з перших принципів, оскільки обмаль фактичного експериментального матеріялу не дозволяє проводити емпіричний розрахунок із параметризацією в традиційному розумінні. Водночас великий інтерес викликають фундаментальні властивості цієї сполуки, такі, як розподіл заряду валентних електронів, механізм переходів поблизу краю фундаментального поглинання, генезис фотоелектронних спектрів. Вивченню цих питань і присвячена наша праця.

II. ТЕХНІКА РОЗРАХУНКІВ

Згідно з [15,16] властивості основного стану взаємодіючої електронної системи в зовнішньому полі визначаються ефективним одноелектронним наближенням, у якому енерґія основного стану системи електронів у зовнішньому потенціялі $V_{\rm ext}$ записується як функціонал електронної густини $\rho(\mathbf{r})$:

$$E[\rho] = \int V_{\rm ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3r + F[\rho], \qquad (1)$$

де функціонал $F[\rho]$ не залежить від $V_{\rm ext}(\mathbf{r})$ і враховує кінетичну, кулонівську та обмінно-кореляційну енерґії електронів:

$$F[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2}\int\int \frac{e^2\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,|} d^3r\, d^3r' + E_{xc}[\rho]. \quad (2)$$

При точному значенні $\rho(\mathbf{r})$ повна енерґія мінімальна й дорівнює енерґії основного стану

$$\delta\left\{E[\rho] - \mu\int d^3r\,\rho(\mathbf{r})\right\} = 0 \quad (3)$$

за умови, що число електронів незмінне:

$$N[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\,d^3r = N. \quad (4)$$

Варіяційний розв’язок рівняння (3) можна отримати шляхом самоузгодженого розв’язку [16] набору одночастинкових рівнянь:

$$\Big\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_i(\mathbf{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,|} + \mu_{xc}(\rho)\Big\}\psi_{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}, \quad (5)$$

де $E_{n\mathbf{k}}$ — множники Лаґранжа, що формують спектр енерґій одночастинкових станів, $\mu_{xc}(\rho)$ — локальний і не залежний від енерґії обмінно-кореляційний потенціял однорідного електронного газу, електронна густина

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{N} |\,\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,|^2. \quad (6)$$

Повний йонний потенціял $V_i(\mathbf{r})$ у цьому методі є сумою кулонівської та l-залежної частин:

$$V_i(\mathbf{r}) = V_{\rm core}(\mathbf{r}) + \sum_l \Delta V_l(\mathbf{r})\hat{P}_l, \quad (7)$$

де потенціял ядра

$$V_{\rm core}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_v}{r}\left[\sum_{i=1}^{2} c_i^{\rm core}{\rm erf}\left[(\alpha_i^{\rm core})^{1/2}r\right]\right], \quad (8)$$

короткодіюча складова

$$\Delta V_l(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_l}\left(A_i + r^2 A_{i+N_l}\right)\exp(-\alpha_i r^2), \quad (9)$$

$\hat{P}_l$ — проекційний оператор для кутового моменту l, Z_v — валентний заряд, α_i, A_i, c_i, — коефіцієнти з праці [17], $N_l = 3$.

У цьому розрахунку як базисну систему функцій використано плоскі хвилі, тому

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_{\mathbf{G}_n} a(\mathbf{G}_n,\mathbf{k})\exp[i(\mathbf{k}+\mathbf{G_n},\mathbf{r})], \quad (10)$$

де $a(\mathbf{G}_n,\mathbf{k})$ — варіяційні коефіцієнти розкладу функцій Блоха за плоскими хвилями, $\mathbf{k}$ — квазіхвильовий вектор із дійсними компонентами, n — дискретний індекс, Ω — об’єм основної області кристала, яка містить N елементарних комірок, $\mathbf{G}_n$ — вектори оберненої ґратки [18].

Рівняння (5) у зображенні плоских хвиль набуває вигляду

$$\langle\mathbf{k}_i|\hat{H}|\mathbf{k}_j\rangle = \frac{\mathbf{k}_i^2}{2}\delta_{\mathbf{k}_i,\mathbf{k}_j} + \sum_\kappa S^\kappa(\mathbf{q})V_i^\kappa(\mathbf{k}_i,\mathbf{k}_j) + V_H + V_{xc}, \quad (11)$$

де $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}+\mathbf{G}_i$, $\mathbf{k}_j = \mathbf{k}+\mathbf{G}_j$, $\mathbf{q} = \mathbf{G}_i - \mathbf{G}_j$.

Структурний фактор йона κ-типу

$$S^\kappa(\mathbf{q}) = \frac{1}{N_s}\sum_\nu \exp(i\mathbf{q}\boldsymbol{\tau}_{\kappa\nu}), \quad (12)$$

де $\boldsymbol{\tau}_{\kappa\nu}$ — радіус-вектор ν-го йона κ-типу в елементарній комірці з N_s йонами.

Згідно з (7) форм-фактор псевдопотенціялу йона κ-типу

$$V_i^\kappa(\mathbf{k}_i,\mathbf{k}_j) = \frac{1}{\Omega'}\int d^3\mathbf{r}\exp(i\mathbf{k}_i\mathbf{r})\Big\{V_{\rm core}^\kappa(\mathbf{r}) + \sum_l \Delta V_l^\kappa(\mathbf{r})\hat{P}_l\Big\}\exp(i\mathbf{k}_j\mathbf{r}), \quad (13)$$

де $\Omega' = \Omega/N_s$ — атомний об’єм.

Аналітичні вирази для складових (13) мають вигляд:

$$\langle\mathbf{k}+\mathbf{q}|V_{\rm core}^\kappa(\mathbf{r})|\mathbf{k}\rangle = -\frac{4\pi e^2 Z_v}{q^2\Omega'} \times \sum_{n=1}^{2} C_n^{\rm core}\exp\left(-\frac{q^2}{4\alpha_n^{\rm core}}\right), \quad (14)$$

$$\langle\mathbf{k}_i|\Delta V_l^\kappa(\mathbf{r})|\mathbf{k}_j\rangle = -\frac{4\pi}{\Omega'}\mathcal{P}_l(\cos\Theta_{\widehat{\mathbf{k}_i\mathbf{k}_j}})\mathcal{T}_l, \quad (15)$$

де

$$\cos\Theta_{\widehat{\mathbf{k}_i\mathbf{k}_j}} = \frac{\mathbf{k}_i\mathbf{k}_j}{k_ik_j}, \quad (16)$$

$$\mathcal{T}_l = \sum_{n=1}^{N_l} \left\{ A_n^l \mathcal{M}_1^l + A_{n+N_l}^l \mathcal{M}_2^l \right\}, \tag{17}$$

$$\mathcal{M}_1^l = \int_0^\infty dr\, r^2\, \mathcal{J}_l(k_i r)\, \exp(-\alpha_n^l r^2) \mathcal{J}_l(k_j r), \tag{18}$$

$$\mathcal{M}_2^l = \int_0^\infty dr\, r^4\, \mathcal{J}_l(k_i r)\, \exp(-\alpha_n^l r^2) \mathcal{J}_l(k_j r), \tag{19}$$

$\mathcal{J}_l$ — сферичні функції Бесселя, $\mathcal{P}_l$ — поліном Лежандра, α_n^{core}, C_n^{core} — коефіцієнти псевдопотенціялу [17] йона сорту κ [19,20].

Потенціял Хартрі в (11) визначаємо з рівняння Пуассона:

$$\Delta V_H(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}), \tag{20}$$

звідки

$$V_H(\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{q}|^2} \rho(\mathbf{q}), \tag{21}$$

де

$$V_H(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega'} \int_{\Omega'} d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r})\, V_H(\mathbf{r}), \tag{22}$$

$$\rho(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega'} \int_{\Omega'} d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r})\, \rho(\mathbf{r}). \tag{23}$$

Останній доданок з (11)

$$V_{xc}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \mu_{xc}(\rho), \tag{24}$$

де обмінно-кореляційний потенціял однорідного електронного газу

$$\mu_{xc} = \epsilon_{xc} - \frac{r_s}{3} \frac{d\epsilon_{xc}}{dr_s}. \tag{25}$$

Вирази для обмінно-кореляційного потенціялу μ_{xc} з урахуванням обміну за Ґаспаром–Коном–Шемом та кореляційного внеску за Кеперлі–Алдером [21] чи Ґелл–Манн–Бракнером [22] відповідно мають вигляд:

$$\mu_{xc}^{CA} = -\frac{0.6193}{r_s} - \frac{-0.1432}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334 r_s}$$
$$\left[1 + \frac{0.5264\sqrt{r_s} + 0.3334 r_s}{3(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334 r_s)}\right]$$
$$\text{для } r_s \geq 1, \tag{26}$$

$$\mu_{xc}^{GMB} = -0.6193/r_s + 0.0311 \ln r_s - 0.0583$$
$$\text{для } r_s < 1. \tag{27}$$

Для першої ітерації самоузгодження стартове секулярне рівняння будували в наближенні Томаса–Фермі. Власні значення та вектори отримували за допомогою швидкої QR-процедури діягоналізації [23], оскільки вихідні матриці були добре обумовлені [24].

За хвильовими функціями валентних станів $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, які обчислюються на кожному кроці самоузгодження, можна розраховувати розподіл заряду електронів

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{e}{\Omega} \sum_n^{N_{vb}} \int_{\text{ЗБ}} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{k}, \tag{28}$$

де загальне число валентних зон

$$N_{vb} = \frac{1}{2} \sum_\alpha Z_\alpha N_\alpha, \tag{29}$$

Ω — об'єм зони Бріллюена, N_α — кількість атомів α-сорту із зарядом Z_α в елементарній комірці.

Оскільки пряме обчислення інтеґрала в (28) потребує значних комп'ютерних ресурсів, для наближеного розрахунку $\rho(\mathbf{r})$ використано метод спеціяльних точок Чеді–Коена [25]. Для базоцентрованої ромбічної ґратки хлориду індію було визначено вісім спеціяльних точок:

$$\mathbf{k}_1^s = \left(\frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}\right), \quad \mathbf{k}_2^s = \left(\frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}\right),$$
$$\mathbf{k}_3^s = \left(\frac{1}{8}, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}\right), \quad \mathbf{k}_4^s = \left(\frac{1}{8}, \frac{3}{4}, \frac{3}{8}\right),$$
$$\mathbf{k}_5^s = \left(\frac{3}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}\right), \quad \mathbf{k}_6^s = \left(\frac{3}{8}, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}\right),$$
$$\mathbf{k}_7^s = \left(\frac{3}{8}, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}\right), \quad \mathbf{k}_8^s = \left(\frac{3}{8}, \frac{3}{4}, \frac{3}{8}\right),$$

де їх координати подано в одиницях $(2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c)$. Вагові множники для всіх точок отримані однакові: $\alpha_i = 0.125$ [26].

Застосовуючи метод спеціяльних точок, зарядову густину обчислювали як

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{2e}{\Omega n_T} \sum_{i=1}^{N_{sp}} \alpha_i \tag{30}$$
$$\times \sum_{n=1}^{N_{vb}} \sum_T \left| \sum_{\mathbf{G}_m} a_n(\mathbf{G}_m, \mathbf{k}_i) \exp(-i\hat{T}\mathbf{G}_m(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_R)) \right|^2,$$

де $\boldsymbol{\tau}_R$ — дробова трансляція (оскільки $Cmcm$ (D_{2h}^{17}) — несиморфна група), N_{sp} — кількість спеціальних точок, n_T — порядок фактор-групи за підгрупою трансляцій просторової групи [27].

Розрахувавши за хвильовими функціями валентних станів $\psi_{n\mathbf{k}}$ електронну густину ρ, обчислювали обмінно-кореляційний потенціял V_{xc} та кулонівський потенціял V_H, які використовувались на наступному етапі уточнення кристалічного потенціялу. Завершення процедури самоузгодження наставало за умови $|\rho^m_{\text{вих}} - \rho^m_{\text{вх}}| < \varepsilon$, оскільки в теорії функціонала електронної густини фундаментальною варійованою функцією є густина $\rho(\mathbf{r})$, та при збігові (із заданою точністю Δ_{max}) власних значень $E(\mathbf{k})$ у кожній із спеціяльних точок після m- та $(m-1)$-ої ітерацій. Відомо також, що вузькі, енерґетично локалізовані зони (в цьому випадку $4s$ зони хлору) зумовлюють сильні осциляції значень $E(\mathbf{k})$ та $\rho(\mathbf{r})$, що погіршує збіжність ітераційного процесу і зумовлює необхідність подавлення осциляцій $\rho(\mathbf{r})$. Використаний із цією метою метод демпфування полягає в зображенні електронної густини на m-тій ітерації у вигляді:

$$\rho^m_{\text{вх}} = (1-\mu)\rho^{m-1}_{\text{вх}} + \mu\rho^{m-1}_{\text{вих}}, \tag{31}$$

де значення оптимізуючого параметра μ загалом задається апріорі й залежить від властивостей досліджуваної системи. У цьому розрахунку значення параметра визначали, виходячи зі значень ρ із двох попередніх ітерацій, умовою мінімізації різниці

$$\left[(1-\mu)\rho^{m-1}_{\text{вх}} + \mu\rho^{m-2}_{\text{вх}}\right] - \left[(1-\mu)\rho^{m-1}_{\text{вих}} + \mu\rho^{m-2}_{\text{вих}}\right] < \varepsilon, \tag{32}$$

а "вхідну" густину заряду на m-й ітерації $\rho^m_{\text{вх}}$ записували через вихідні значення ρ попередніх ітерацій:

$$\rho^m_{\text{вх}} = (1-\mu)\rho^{m-1}_{\text{вих}} + \mu\rho^{m-2}_{\text{вих}}. \tag{33}$$

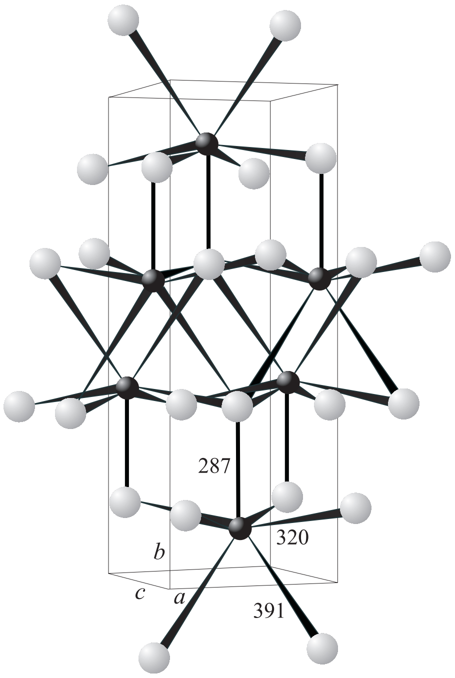

Рис. 1. Кристалічна структура хлориду індію. Йони індію зображені темними кулями, а хлору — світлими. На рисунку вказані відстані (в пм) до сусідів із різних координаційних сфер

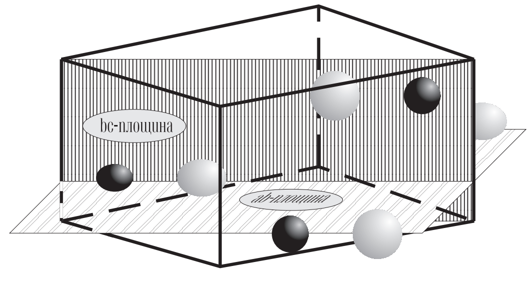

Рис. 2. Примітивна комірка хлориду індію [4]

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Монокристали β-InCl кристалізуються в шаруватій структурі, яка зображена на рис. 1.

Виділена елементарна комірка містить чотири формульних одиниці, а примітивна, яка зображена на рис. 2, — усього дві. Параметри ґратки монокристалів хлориду індію, згідно з [3], становлять: $a = 4.242(2)$, $b = 12.32(1)$, $c = 4.689(4)$ нм. У цих одиницях позиції йонів, що володіють однаковою локальною симетрією C_s, у примітивній комірці такі: $\tau_{1,\text{In}} = (0, -0.38811(8), -0.25)$, $\tau_{1,\text{Cl}} = (0, -0.15475(31), -0.25)$, $\tau_{2,\text{In}} = (0, 38811(8), 0.25)$, $\tau_{2,\text{Cl}} = (0, 0.15475(31), 0.25)$.

Псевдопотенціяли обох йонів, зображені на рис. 3, загасають із відстанню слабко, а особливо сильний "хвіст" є у хлору, що вимагало проведення обчислень на великому плоскохвильовому базисі. Тому стійка щодо збільшення зонно-енерґетична діяграма була одержана після врахування 499 плоских хвиль, що утворили 90 векторних зірок.

Для визначення самоузгодженого потенціялу високотемпературного хлориду індію знадобилось виконати 15 ітераційних циклів. Після чого для визначення зонно-енерґетичної діяграми $E(\mathbf{k})$ значення енерґій були протабульовані в 535 точках, які локалізовані на гранях та високосиметричних лініях незвідної частини зони Бріллюена, зображеної на рис. 4.

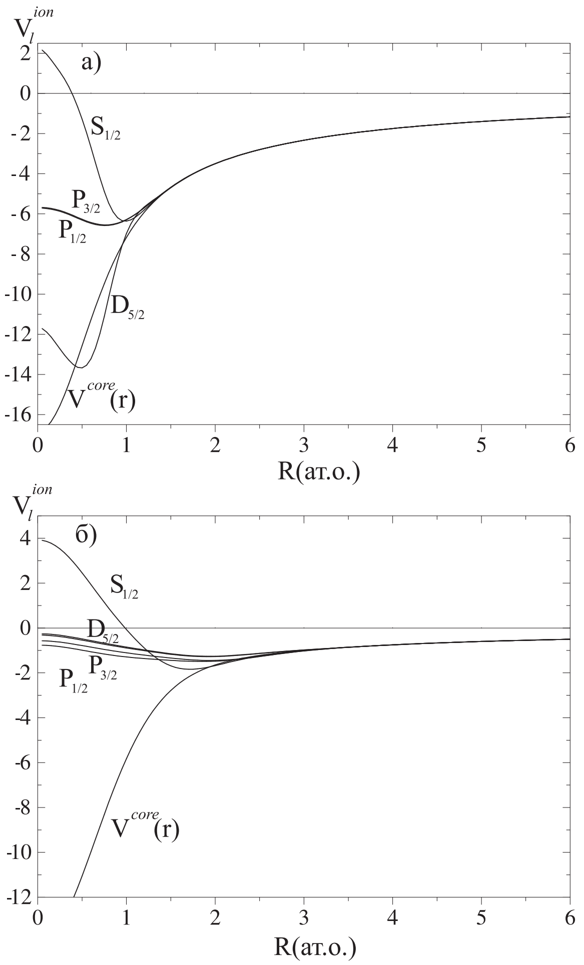

Рис. 3. Псевдопотенціяли хлору (а) та індію (б)

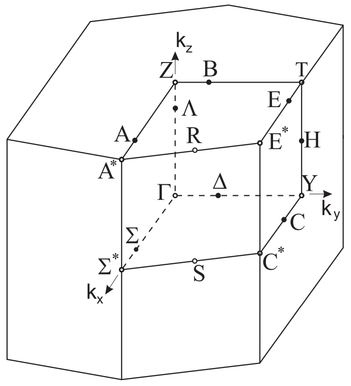

Рис. 4. Зона Бриллюена для кристалів $Cmcm$ симетрії

На рис. 5 розраховану зонно-енерґетичну діяграму зображено вздовж високосиметричних ліній гексагональної зони Бриллюена. Загалом обидві зони, які створюють заборонений проміжок, відзначаються відносно слабкою дисперсією в **k**-просторі. Винятком тут є здебільшого лінії, спрямовані до точки Γ — центра зони Бриллюена. Найбільша дисперсія верхньої валентної зони спостерігається, однак, на відрізку $[\Sigma^*; A^*]$. Зазначимо, що точки Σ^* та C^* є еквівалентними точками так само, як і пара A^* та E^* [28].

Для ідентифікації конкретних зонних станів були залучені як засоби теоретико-групового аналізу, так і методи класифікації плоских хвиль та симетризованих комбінацій блохівських функцій. Додатковий контроль дозволяв здійснювати аналіз абрисів зарядової густини, розрахунок яких проведено для всіх незвідних зображень.

Таблиця містить перелік власних значень енерґії в найважливіших, з огляду на оптичні властивості, точках зони Бриллюена. Зведені в таблиці значення вказують на те, що найменші енерґетичні проміжки забороненого інтервалу на рис. 5 локалізуються віддалеки точки Γ — на ребрах зони Бриллюена. Таке розміщення слід уважати притаманним усім сполукам із родини A^3B^7, незважаючи на їх кристалічне впорядкування. Характерна особливість локалізації найменших зонно-енерґетичних інтервалів на периферії зони Бриллюена як у кубічних [29–31], так і шаруватих [32–34] кристалах, випливає головно з електронної конфіґурації цих десятиелектронних сполук із їхньою надлишковою парою s-електронів металу.

Вершина валентної зони, з якою ми зіставляємо енерґетичну позначку 0 еВ, локалізована в точці Σ^* і, відповідно, в еквівалентній точці C^*. Дно зони провідности розміщене поблизу, в долині на лінії Σ. Значення ж енерґії в точці мінімуму становить 2.390 еВ й ідентифікується зі станом $\Sigma_{1,c}$. Слід також звернути увагу на прогин зони провідности між точками T і Y на лінії H зони Бриллюена. Найменше значення енерґії для стану $H_{3,c}$ нижньої зони провідности практично дорівнює отриманому на лінії Σ і становить 2.395 еВ.

Таким чином, для монокристалів хлориду індію, на відміну від йодиду індію [33], розрахунок строго вказує на існування непрямого каналу переходів в околі краю фундаментального поглинання.

На лінії Σ локалізований також найменший прямий перехід $\Sigma_{4,v} \to \Sigma_{1,c}$ з енерґією 2.49 еВ. Згідно з правилами відбору для кристалів із просторовою симетрією TlI-типу, наведених у [33], цей перехід дозволений для $\mathbf{E}\|\mathbf{b}$-поляризації. Спектр поглинання плівкових зразків хлориду індію з праці [12] справді містить екситонну особливість в околі 2.4 еВ та виразні сходинки перед нею, які автори не пов'язують з інтерференційним ефектом. Слід зазначити, що ці спектри неполяризаційні, виконані в обмеженому інтервалі довжин хвиль і за азотної температури, та, головне, автори [12], досліджуючи цю сполуку поряд із бромидом та йодидом індію, які вони відносять до структури $Cmcm$, про впорядкування InCl не згадують. Для цієї ж поляризації $\mathbf{E}\|\mathbf{b}$ дозволені переходи вздовж усього відрізка Σ^*–S–C^*, значення яких лежать у межах від 2.56 еВ для Σ^* та C^* точок до 2.64 еВ — точка S і які, зважаючи на фактичну бездисперсність обох зон, сформують найбільші за інтенсивністю структури в оптичних спектрах.

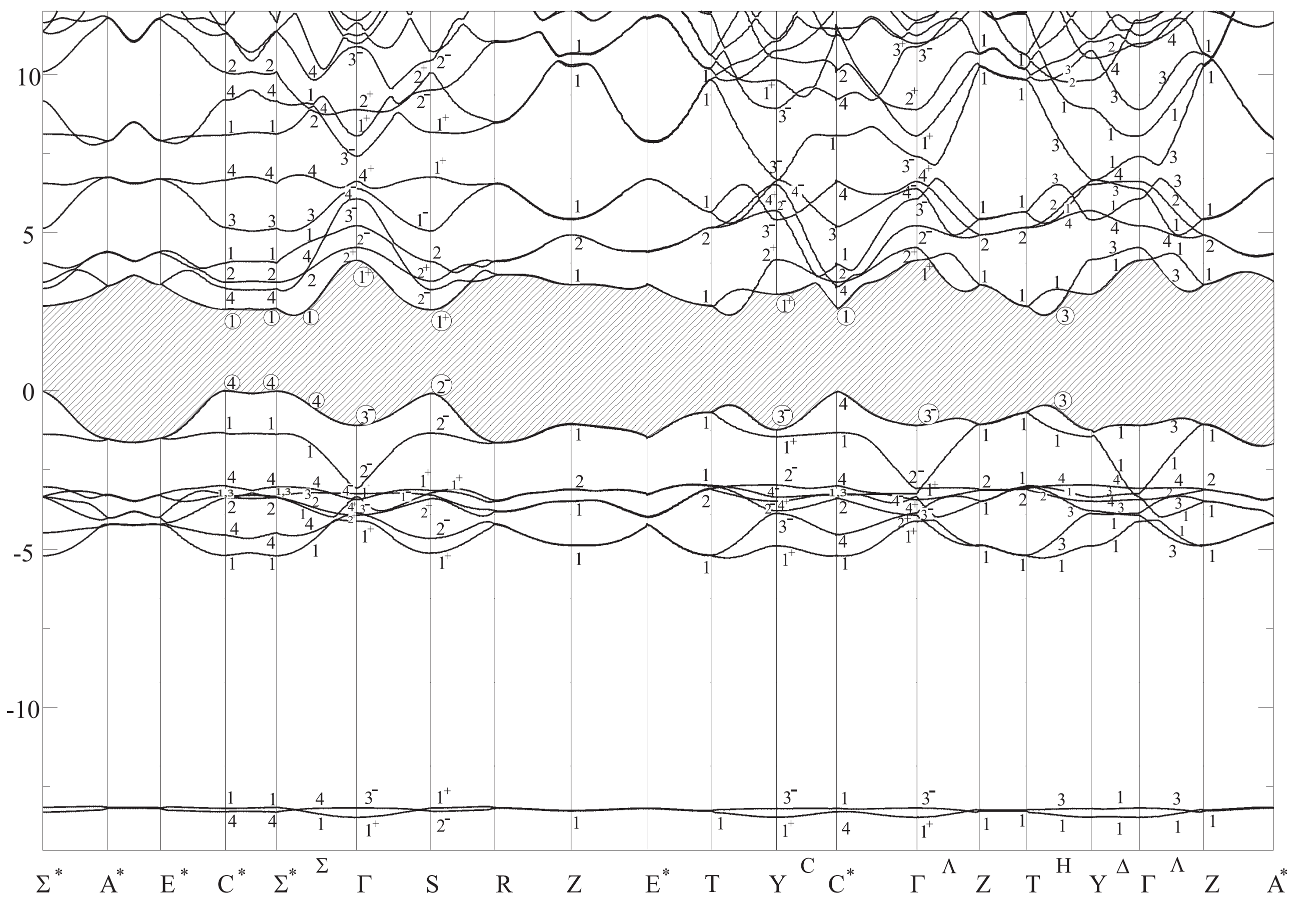

Рис. 5. Зонно-енерґетична діяграма монокристалів хлориду індію

Γ (0;0;0)	Y (0;1;0)	S (0.5;0.5;0)	H (0;1;0.359)	Σ^* (0.56;0;0)	Σ (0.4375;0;0)
$\Gamma^+_{1,v}$ -13.46	$Y^+_{1,v}$ -13.46	$S^-_{2,v}$ -13.28	$H_{1,v}$ -13.35	$\Sigma^*_{4,v}$ -13.30	$\Sigma_{4,v}$ -13.23
$\Gamma^-_{3,v}$ -13.17	$Y^-_{3,v}$ -13.19	$S^+_{1,v}$ -13.17	$H_{3,v}$ -13.22	$\Sigma^*_{1,v}$ -13.15	$\Sigma_{1,v}$ -13.22
$\Gamma^+_{1,v}$ -4.11	$Y^+_{1,v}$ -4.89	$S^+_{1,v}$ -5.12	$H_{1,v}$ -5.27	$\Sigma^*_{1,v}$ -5.20	$\Sigma_{1,v}$ -5.09
$\Gamma^+_{2,v}$ -3.92	$Y^-_{3,v}$ -3.87	$S^-_{2,v}$ -4.65	$H_{3,v}$ -4.95	$\Sigma^*_{4,v}$ -4.52	$\Sigma_{4,v}$ -4.57
$\Gamma^-_{3,v}$ -3.86	$Y^+_{2,v}$ -3.78	$S^+_{2,v}$ -3.40	$H_{3,v}$ -3.25	$\Sigma^*_{2,v}$ -3.38	$\Sigma_{1,v}$ -3.53
$\Gamma^+_{4,v}$ -3.43	$Y^+_{4,v}$ -3.48	$S^-_{1,v}$ -3.29	$H_{2,v}$ -3.13	$\Sigma^*_{1,v}$ -3.32	$\Sigma_{2,v}$ -3.48
$\Gamma^+_{1,v}$ -3.34	$Y^-_{4,v}$ -3.35	$S^+_{1,v}$ -3.21	$H_{1,v}$ -3.04	$\Sigma^*_{3,v}$ -3.30	$\Sigma_{3,v}$ -3.25
$\Gamma^-_{4,v}$ -3.24	$Y^-_{2,v}$ -2.97	$S^+_{1,v}$ -3.14	$H_{4,v}$ -3.00	$\Sigma^*_{4,v}$ -3.01	$\Sigma_{4,v}$ -3.04
$\Gamma^-_{2,v}$ -3.07	$Y^+_{1,v}$ -1.45	$S^-_{2,v}$ -1.33	$H_{1,v}$ -1.04	$\Sigma^*_{1,v}$ -1.34	$\Sigma_{1,v}$ -1.38
$\Gamma^-_{3,v}$ -1.09	$Y^-_{3,v}$ -1.23	$S^-_{2,v}$ -0.08	$H_{3,v}$ -0.45	$\Sigma^*_{4,v}$ 0.00	$\Sigma_{4,v}$ -0.14
$\Gamma^+_{1,c}$ 4.12	$Y^+_{1,c}$ 3.05	$S^+_{1,c}$ 2.56	$H_{3,c}$ 2.395	$\Sigma^*_{1,c}$ 2.56	$\Sigma_{1,c}$ 2.39
$\Gamma^+_{2,c}$ 4.53	$Y^+_{2,c}$ 4.15	$S^-_{2,c}$ 3.20	$H_{1,c}$ 3.09	$\Sigma^*_{4,c}$ 3.24	$\Sigma_{4,c}$ 3.31
$\Gamma^-_{2,c}$ 5.22	$Y^-_{3,c}$ 5.40	$S^+_{2,c}$ 3.46	$H_{4,c}$ 5.24	$\Sigma^*_{2,c}$ 3.43	$\Sigma_{2,c}$ 3.55
$\Gamma^-_{3,c}$ 6.06	$Y^-_{2,c}$ 5.69	$S^-_{2,c}$ 4.08	$H_{1,c}$ 5.30	$\Sigma^*_{1,c}$ 4.04	$\Sigma_{1,c}$ 4.44
$\Gamma^-_{4,c}$ 6.39	$Y^+_{4,c}$ 6.52	$S^-_{1,c}$ 5.05	$H_{2,c}$ 5.37	$\Sigma^*_{3,c}$ 5.15	$\Sigma_{3,c}$ 5.06
$\Gamma^+_{4,c}$ 6.62	$Y^-_{4,c}$ 6.64	$S^+_{1,c}$ 6.76	$H_{3,c}$ 6.26	$\Sigma^*_{4,c}$ 6.60	$\Sigma_{4,c}$ 6.80
$\Gamma^-_{3,c}$ 7.41	$Y^-_{3,c}$ 6.67	$S^+_{1,c}$ 8.17	$H_{3,c}$ 8.85	$\Sigma^*_{1,c}$ 8.08	$\Sigma_{1,c}$ 8.36
$\Gamma^+_{1,c}$ 8.05	$Y^+_{1,c}$ 8.93	$S^-_{2,c}$ 9.50	$H_{1,c}$ 9.80	$\Sigma^*_{4,c}$ 9.18	$\Sigma_{4,c}$ 9.03
$\Gamma^+_{2,c}$ 8.88	$Y^+_{4,c}$ 9.81	$S^+_{2,c}$ 10.07	$H_{2,c}$ 10.03	$\Sigma^*_{2,c}$ 10.08	$\Sigma_{2,c}$ 9.35
$\Gamma^-_{3,c}$ 10.87	$Y^+_{3,c}$ 10.51	$S^-_{2,c}$ 10.42	$H_{3,c}$ 10.24	$\Sigma^*_{4,c}$ 11.33	$\Sigma_{4,c}$ 10.68

Таблиця 1. Зонно-енерґетичні власні значення у високосиметричних та деяких загального типу точках зони Бріллюена для монокристалів хлориду індію.

Переходи з подібною силою осцилятора будуть формуватись у цій же ділянці зони Бриллюена й для двох інших поляризацій світла. Для $\mathbf{E}\|\mathbf{a}$ геометрії найінтенсивніші структури спектрів формуються переходами $4,v \to 4,c$ з енерґією ≈ 3.2 eB уздовж відрізка Σ^*–C^*, а для $\mathbf{E}\|\mathbf{c}$ поляризації такі піки поблизу ≈ 3.4 eB зумовлені $4,v \to 2,c$ переходами. Характерно, що стани $\Sigma^*_{2,c}$–$C^*_{2,c}$ для монокристалів йодиду індію [33] формували найнижчу зону провідности, для InBr — це були стани другої за енерґією зони провідности, для хлориду індію послідовність переходів знову змінилась, і ці стани належать уже до третьої зони провідности. Суттєво, однак, що збільшення ширини щілини для $\mathbf{E}\|\mathbf{c}$ поляризації в цій ділянці супроводжується збільшенням енерґії (≈ 2.8 eB) переходу ($H_{3,v} \to H_{3,c}$), з яким пов'язується пряме екситонне збудження в точці H. Отримана для хлориду індію послідовність переходів в околі краю фундаментального поглинання відрізняється за топологією та характером від розподілів, отриманих для InI [33] та α-TlI [34], що підтвердило висунуте в [19] передбачення про неприйнятність використання зонноенерґетичних діяграм ізоструктурних та ізоелектронних сполук для ідентифікації оптичних спектрів шаруватих сполук із родини A^3B^7.

Дисперсії енерґетичних зон хлориду індію притаманний виразний анізотропний характер. Так, якщо найвища за енерґією валентна зона від центра зони Бриллюена в напрямку точки Y змінюється з коефіцієнтом 0.16 eB·Å, то в напрямку точки Σ^* дисперсія набуває максимального значення 4 eB·Å. Дно зони провідности дисперґує від точки Γ в усі боки (окрім напрямку до точки Z) зі швидкістю більшою, ніж 6.0 eB·Å. Найменш дисперсні ділянки зон локалізовані на відрізку Σ^*–S–C^*, де зміна значень енерґії не перевищує 0.33 eB·Å для верхньої валентної зони і 0.16 eB·Å для нижньої зони провідности. Як бачимо з рис. 5, в околі цього відрізка всі зони валентного комплексу і всі ті зони провідности, переходи на які можуть бути актуальними, демонструють такі ж низькі значення дисперсії. А отже, у цій ділянці зони Бриллюена значення матричних елементів переходів будуть найбільшими, і переходи, які локалізовані поблизу неї, власне й будуть визначати структуру оптичних спектрів. В околі ж переходу $H_{3,v} \to H_{3,c}$ зони є сильнодисперґуючими.

На рис. 6 зображені абриси повної зарядової густини хлориду індію. Перерізи, зроблені перпендикулярно до шарів у двох площинах згідно з рис. 2, відображають притаманний шаруватим галогенідам індію та талію йонно-ковалентний тип зв'язку. Для хлориду індію характерним є виразніше молекулярне зв'язування, про що свідчать зарядові згустки між катіоном та аніоном, порівняно з бромидом та йодидом [4]. З іншого боку, поляризація електронних оболонок молекул у цьому випадку відчутно слабша, що вказує на менший вплив подальших сусідів. Як прояв неподілених $5s$-електронів можна розглядати зарядові згустки позаду катіона.

На рис. 7 показано розподіл зарядової густини для станів $\Sigma_{4,v}$ і $\Sigma_{1,c}$ в околі долини зони провідности. Стан Σ_4 в зображенні блохівських сум має вигляд $\{\frac{1}{\sqrt{2}}(s^1 - s^2) + \frac{1}{\sqrt{2}}(p^1_x - p^2_x) + \frac{1}{\sqrt{2}}(p^1_y - p^2_y)\}$, де індекс зверху вказує номер йона. Його сорт є несуттєвим, оскільки локальна симетрія всіх йонів однакова. Абриси для цього стану з верхньої валентної зони демонструють виразну локалізацію заряду p_y та p_x електронів галогену на зв'язках із катіонами, які належать до суміжного шару. Своєю чергою стан $\Sigma_{1,c}$ теж є делокалізованим π-станом і також байдужий до маніпулювання обмінним коефіцієнтом. Огляд станів найвище розміщеної валентної зони і найнижчої зони провідности приводить, загалом, до висновку про слабку чутливість забороненої зони до обмінного потенціялу. Однак при переміщенні вздовж лінії Σ в напрямку точки Σ^* зв'язувальна взаємодія зменшується й електронний заряд локалізується вже ближче до йонних позицій.

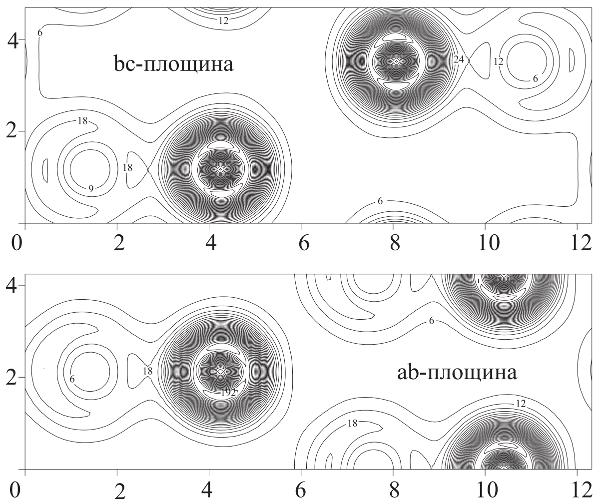

Рис. 6. Розподіл повної електронної густини для монокристалів InCl для перерізів у bc та ab площинах

На рис. 9, де показано розподіл зарядової густини для станів $H_{3,v}$ і $H_{3,c}$, які формують найменший за енерґією зона–зонний прямий перехід для $\mathbf{E}\|\mathbf{c}$ поляризації, спостерігається відмінний характер зв'язування. Абриси вказують на участь sIn, p_yCl, p_zCl орбіталей у формуванні валентної зони та p_yIn, p_zIn, p_yCl, p_zCl — зони провідности, що узгоджується з розкладом H_3 зображення $\{\frac{1}{\sqrt{2}}(s^1 - s^2) + \frac{1}{\sqrt{2}}(p^1_y + p^2_y) + \frac{1}{\sqrt{2}}(p^1_z - p^2_z)\}$. Характер зв'язування в цій точці відмінний: спостерігається лише внутрішньомолекулярна делокалізація заряду, причому зарядове скупчення вказує на зв'язувальну взаємодію за участю p_y-електронів хлору. Це передбачає, що співвідношення власних енерґетичних значень у точках H та Σ^* може бути скореґоване, загалом, шляхом обмінного шкалювання.

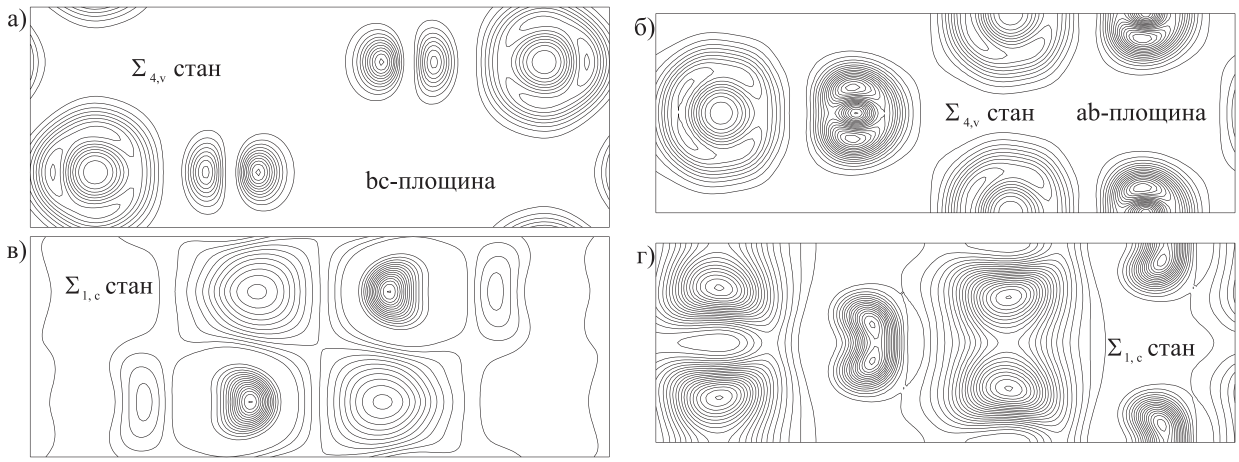

Рис. 7. Розподіл зарядової густини монокристалів хлориду індію для верхньої валентної (а,б) та нижньої провідности (в,г) зон у точці Σ зони Бріллюена для перерізів в bc (а,в) та ab (б,г) площинах

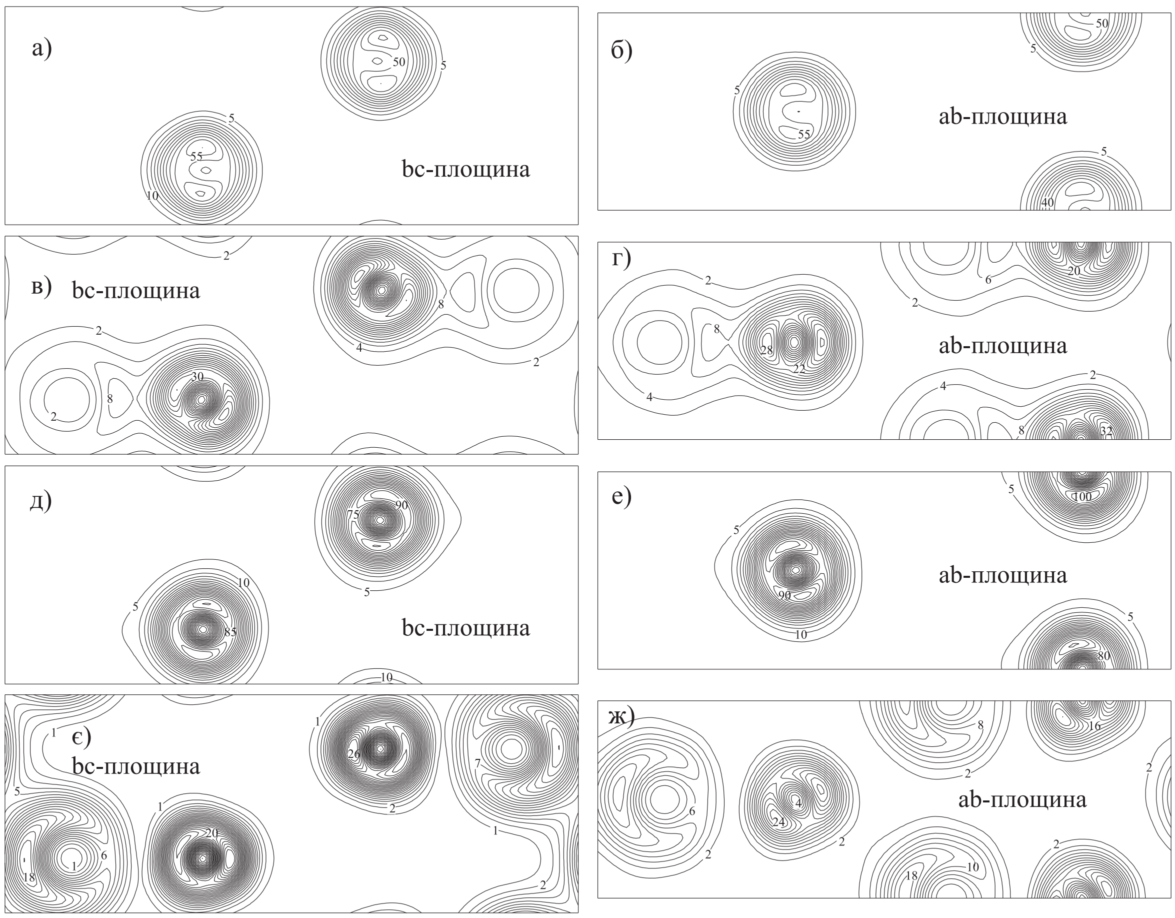

Рис. 8. Абриси електронної густини для підзон валентного комплексу монокристалів InCl: а, б – перша в'язка, в, г – друга в'язка, д, е – третя в'язка, є, ж – четверта в'язка, у площинах bc (а, в, д, є) і ab (б, г, е, ж)

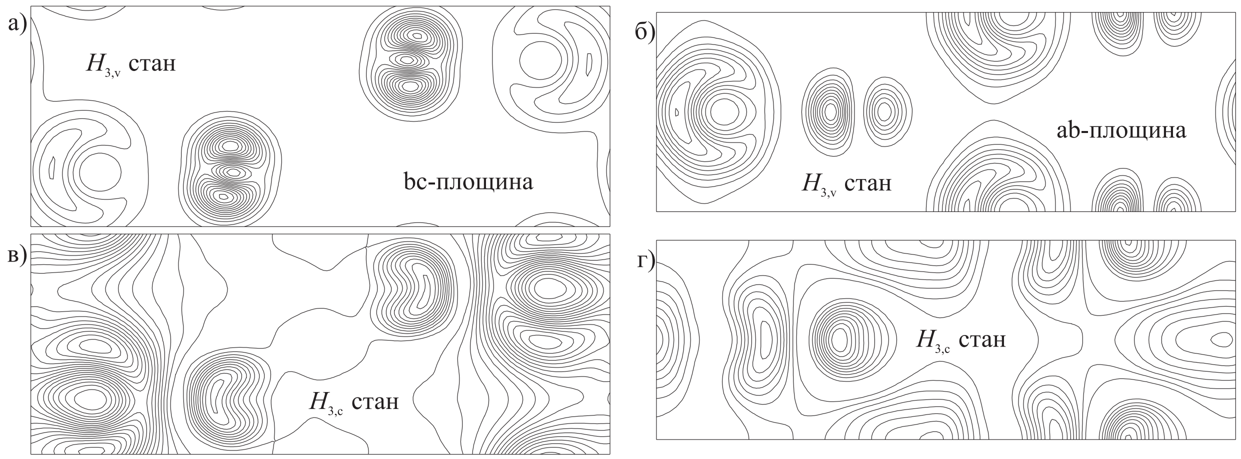

Рис. 9. Розподіл зарядової густини монокристалів InCl для верхньої валентної (а,б) та нижньої провідности (в,г) зон у точці H для bc (а,в) та ab (б,г) перерізів

Зазначимо, що в записі блохівських сум відповідних станів ми опускаємо "заморожені" в ядрі d-доданки. З цієї ж причини на зонно-енерґетичній діяграмі відсутні стани, не пов'язані з s- та p-електронами (незвідні зображення яких Γ_1^-, Γ_3^+, Y_1^-, Y_3^+).

Важливим для аналізу транспортних властивостей та екситонних ефектів є встановлення величин ефективних мас електронів і дірок,

$$m^*(\mathbf{k}_0) = \left.\frac{\hbar^2}{\partial^2 E(\mathbf{k})/\partial \mathbf{k}^2}\right|_{\mathbf{k}_0}.$$

Значення енерґій для різних напрямків в околі $\mathbf{k}_0$ визначали безпосередньо, без залучення техніки $\mathbf{kp}$-збурень. Після належного усереднення за кутами величина діркової маси для точки H в одиницях маси вільного електрона складає $m_h^* = 0.6$. Близьке за величиною значення ми отримали і для електронної ефективної маси $m_e^* = 0.54$. Оскільки поляронні ефекти та електрон-фононна взаємодія в розрахунку не враховані, слід очікувати, що експериментальні значення будуть дещо вищими. Однак сьогодні не відомі якісь результати визначення цих величин із циклотронного резонансу чи вимірювань переносу для монокристалів хлориду індію.

Значення усереднених ефективних мас носіїв у точці Σ^* теж приблизно рівні ($m_h^* = 0.69$, $m_e^* = 0.81$), однак вони демонструють й очікувану анізотропію. Так, у напрямку центра зони Бріллюена і в напрямку точки A значення ефективних мас електрона суттєво різняться і становлять, відповідно, 0.05 і 2.29. На лінії Σ (в долині) отримане значення ефективної маси електрона m_e^*=0.53 є близьким до одержаного в точці H.

Високу анізотропію спостерігаємо в околі точки S. Так, ефективні маси електронів у напрямку точок R і Γ складають, відповідно, 0.56 та 1.19. Для валентної зони в цій точці для напрямків до точок R та Σ^* обчислені ефективні маси становлять 0.32 та 2.21.

Валентний комплекс монокристалів галогенідів металів третьої групи складається звичайно з кількох в'язок енерґетичних зон, розділених часто забороненими проміжками. Вигляд зонно-енерґетичної діяграми хлориду індію показує, що його десять валентних зон можуть бути структуровані так: 2–2–4–2 в порядку зменшення енерґії зв'язку. Обґрунтованість такого розбиття підтверджують абриси парціяльних внесків цих зон у повну електронну густину $\rho(\mathbf{r})$, зображені на рис. 8.

Обидві найнижчі валентні зони, які розміщені поблизу -13 еВ, демонструють виразну локалізацію заряду на хлорних йонах (рис. 8а,б). Незалежно від точки зони Бріллюена у формуванні станів цих двох зон беруть участь лише незв'язані s-електрони хлору. На користь цього свідчить й квазікістяковий характер дисперсії зон.

Утворення наступних двох зон в околі енерґетичної мітки -5 еВ обумовлене участю обох йонів. Як бачимо з рис. 8в,г, характер цих зон визначається зв'язувальною взаємодією всередині молекули. Переважна частка у їх формуванні належить p_y-електронам галогену, хоча, як показує розгляд, при зміні $\mathbf{k}$ в чистому вигляді вони спостерігаються лише на лінії Δ. У решті точок зони Бріллюена виявляється присутність s-електронів металу. Абриси електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ для окремих зображень у площині ΓYTZ $(\mu(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) + \nu\mathbf{b}_3)$ указують також на участь p_z орбіталей аніона, але якщо k_x приймає відмінне від нуля значення, то замість них залучаються p_x-електрони. Важливим є те, що заряд цих зон визначає міжкатіонну взаємодію (в напрямку z на рис. 8в), яка й зумовлює міжшарові зв'язки, що є визначальними для анізотропії механічних та оптичних властивостей цієї сполуки.

Аніонний характер, подібно як це було й у випадку першої, найбільш енерґетично зв'язаної пари зон, притаманний і третій в'язці, яку складають чотири зони в ділянці від -4.1 до -2.8 еВ, що створені p_x-, p_y- p_z-орбіталями хлору, внесок яких у різних $\mathbf{k}$-точках неоднаковий. Однак їхня сума по всій зоні Бріллюена дає s-подібний розподіл зарядової густини, який відображений на рис. 8д,е. Важливим для розуміння оптичних властивостей шаруватих сполук A^3B^7 є те, що заміна галогену (або утворення твердого розчину заміщення) буде найбільше відчуватись у ділянці спектра, обумовленій переходами із цієї в'язки.

Для останньої в'язки з двох зон, які формують вершину валентного комплексу, характерним є (рис. 8є) сильне катіон-катіонне (міжшарове) зв'язування та відносно слабкий внутрішньомолекулярний зв'язок. Зони ці утворені загалом s-електронами індію та p_y-електронами галогену. Чисто катіонних станів при $\mathbf{k}$-табуляції ми не спостерігаємо, хоча внесок s-електронів індію є вагомим в околі точок Σ^* (C^*), S та H. Подібно до другої в'язки, віддалення від лінії Δ супроводжується підмішуванням p_z та p_x електронів хлору.

IV. ВИСНОВКИ

Уперше визначена зонно-енерґетична діяграма високотемпературної фази монокристалів хлориду індію, що кристалізуються в орторомбічній ґратці з просторовою групою $Cmcm$.

Характер розподілу станів для зон, що формують заборонений проміжок, указує на непряму природу краю фундаментального поглинання InCl. Вершини валентної зони знаходяться в точці Σ^* та еквівалентній точці C^*. Дно зони провідности ідентифікується зі станом $\Sigma_{1,c}$ з енерґією 2.39 еВ і знаходиться в долині на лінії Σ зони Бріллюена. Найменший прямий перехід, енерґія якого 2.49 еВ, локалізується також на лінії Σ. Визначено місця локалізації інших актуальних переходів у межах зони Бріллюена та їхні поляризаційні властивості. Розраховані значення енерґетичних проміжків корелюють з експериментальними даними. Отримана зонна діяграма вказує на поляризаційну залежність у послідовності переходів на краю фундаментального поглинання, відмінну від отриманої для ізоструктурних та ізоелектронних броміду та йодиду індію.

Обчислення ефективних мас носіїв виявило їхню приблизну рівність для дірок та електронів після усереднення за кутами. Водночас спостерігається сильна анізотропія їхніх значень залежно від напрямку.

На основі вивчення парціяльних внесків окремих в'язок зон у розподіл зарядової густини визначено їхнє генетичне походження. Показана участь певних груп електронів у зв'язувальних взаємодіях як міжшарових, так і всередині молекул. Природа вершини валентної зони визначена як переважно катіонна.

Отримані результати можуть стати засновком для подальшого аналізу механізмів фазових переходів і прогнозу оптичних властивостей хлориду індію та твердих розчинів заміщення на його основі.

[1] W. Klemm, Z. Anorg. Chem. **152**, 252 (1926).
[2] J. M. van den Berg, Acta Cryst. **20**, 905 (1965).
[3] P. J. M. van der Vorst, G. G. Verschoor, W. J. A. Maaskant, Acta Cryst. B **34**, 3333 (1978).
[4] М. І. Колінько, Журн. фіз. досл. **2**, 70 (1998).
[5] C. P. J. M. Vorst, W. J. A. Maaskant, J. Solid. State Chem. **34**, 301 (1980).
[6] C. P. J. M. Vorst, J. A. J. Basten, J. Solid. State Chem. **37**, 171 (1981). У цій статті, як і у [3], автори помилково відносять орторомбічну β-модифікацію хлориду індію до β-TlI типу. Насправді у йодиду талію більш високосиметрична кубічна фаза є високотемпературною.
[7] J. G. Contreras, J. S. Poland, D. G. Tuck, J. C. S. Dalton **22**, 922 (1974).
[8] С. В. Волков, В. Ф. Козин, И. А. Шека, Н. И. Буряк, Укр. хим. журн. **49**, 1123 (1983).
[9] P. W. Martin, S. R. Dong, J. G. Hooley, J. Chem. Phys. **80**, 1677 (1984).
[10] P. W. Martin, S. R. Dong, J. G. Hooley, Chem. Phys. Lett. **105**, 343 (1984).
[11] L. Porte, Solid State Commun. **42**, 85 (1982). Ніщо не вказує в цій праці на температурні вимірювання (вище від температури фазового переходу) і, ймовірно, мова йде про розподіл електронів для низькотемпературної кубічної фази α-InCl.
[12] A. D. Brothers, F. J. Feuerborn, S. E. Bauer, Phys. Status Solidi B **158** 503 (1990). У цій праці структуру зразків теж не обговорено.
[13] В. А. Смирнов, Л. В. Поволоцкая, Журн. неорг. хим. **8**, 2291 (1979).
[14] В. А. Смирнов, Е. А. Соколова, Высокочистые вещества **5**, 117 (1991).
[15] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
[16] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
[17] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter, Phys. Rev. B. **26**, 4199 (1982).
[18] Передбачається, що на основну область кристала накладено граничні умови Борна-Кармана, а основні вектори трансляції вибираються так, щоб збудована комірка володіла повною точковою симетрією ґратки G_0.
[19] М. І. Колінько, Укр. фіз. журн. **33**, 225 (1991).
[20] У [19] отримані аналітичні вирази для (17) призначено для безпосередніх обчислень.
[21] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
[22] M. Gell-Mann, K. A. Brueckner, Phys. Rev. **106**, 364 (1957).
[23] J. G. F. Francis, Comput. J. **4**, 332 (1964).

[24] Необхідну трансформацію матриць до тридіягонального виду виконували за допомогою процедури ермітових ортоґональних перетворень Хаусхолдера, J. H. Wilkinson, Numer. Math. **4**, 354 (1962).
[25] D. J. Chadi, M. L. Cohen, Phys. Rev. B. **8**, 5747 (1973).
[26] Ця множина точок справджується лише за певного співвідношення між параметрами базоцентрованої ромбічної ґратки, а саме $b > \sqrt{2}a$. В іншому випадку ($a < b < \sqrt{2}a$) дві точки ($\mathbf{k}_7^s$ та $\mathbf{k}_8^s$) мають інші координати.
[27] Передбачається, що підінтеґральна функція в (28) симетризована за $\mathbf{k}$ на точкову групу $T \equiv D_{2h}$.
[28] Щодо позначень: усі точки, які ми виділяємо зірочками, мають ті ж самі характери, що й відповідні лінії, тобто вони не є високосиметричними точками у строгому розумінні. Виділяємо ми їх з огляду на те, що в цих точках, розміщених точно на перетинах ребер зони Бріллюена, локалізовані оптимуми енерґетичних зон, які є важливими для розгляду переходів із найменшою енерґією, актуальних в ділянці краю фундаментального поглинання.
[29] J. Treusch, Phys. Rev. Lett. **34**, 1343 (1975).
[30] K. Heidrich, W. Staude, J. Treusch, H. Overhof, Solid State Commun. **16**, 1043 (1975).
[31] Н. И. Колинько, Физ. тверд. тела **33**, 225 (1991).
[32] J. P. Van Dyke, G. A. Samara, Phys. Rev. B **11**, 4935 (1975).
[33] M. I. Kolinko, J. Phys.: Condens. Matter **6**, 183 (1994).
[34] M. I. Kolinko, I. V. Kityk, A. S. Krochuk, J. Phys. Chem. Solids **53**, 1315 (1992).

PARAMETERS OF THE ELECTRON SPECTRUM OF ORTHORHOMBIC INDIUM CHLORIDE SINGLE CRYSTALS

M. I. Kolinko, A. H. Nevidomskyy
Ivan Franko National University of Lviv, Chair of Experimental Physics,
8 Kyrylo and Mefodiy Str., Lviv UA–79005, Ukraine

The results of a study of the electronic structure of indium monochloride layered crystals are reported. These findings are derived using a norm-conserving nonlocal pseudopotential. For the first time a diagram of band dispersion in the **k**-space has been obtained from the *ab initio* selfconsistent calculations. A possible mechanism of optical transitions near the edge of fundamental absorption was examined and its polarization dependence was shown. The effective masses of charge carriers have been obtained for the most interesting points in the Brillouin zone. The genetic origin of valence bands and lower conduction bands was revealed.