

## МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 535.341; 535.342; 535.343.2; 538.958

DOI: <https://doi.org/10.30970/eli.12.14>

### МОЖЛИВИЙ ФІЗИЧНИЙ МЕХАНІЗМ ФОРМУВАННЯ ЕКСПОНЕНЦІАЛЬНОГО КРАЮ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛИНАННЯ У НЕПРЯМОЗОННИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ

В. Белюх, Б. Павлик, Г. Данилюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна  
[belyukh@electronics.lnu.edu.ua](mailto:belyukh@electronics.lnu.edu.ua)*

На підставі спільного аналізу результатів оптичних досліджень шаруватих напівпровідників  $\text{Ti}_2\text{S}$  і  $\text{GaSe}$  і розрахунків енергетичної зонної структури цих кристалів запропоновано фізичний механізм формування експоненціального краю фундаментального поглинання (КФП) у непрямозонних напівпровідниках. Результати моделювання показали хороше узгодження теоретичних спектрів оптичного поглинання,  $\alpha(\hbar\omega)$ , з експериментальними спектрами цих сполук. Чисельні значення зонних параметрів, визначені в процесі моделювання, цілком задовільно узгоджуються із значеннями цих величин, одержаних із розрахунків енергетичних зонних структур  $\text{Ti}_2\text{S}$  і  $\text{GaSe}$ . Це дає підстави використовувати запропоновану модель як своєрідну методику визначення ширини забороненої зони у непрямозонних напівпровідниках у разі експоненціальної форми КФП. Висловлене припущення про можливу універсальність такого фізичного механізму формування КФП у непрямозонних напівпровідниках.

*Ключові слова:* край фундаментального поглинання, правило Урбаха, непрямозонні напівпровідники, ширина забороненої зони.

#### Вступ.

Питання про фізичну природу експоненціальної форми КФП, яка була експериментально спостережена при дослідженні оптичних властивостей багатьох речовин (правило Урбаха), виникло фактично одразу ж після появи першої публікації з цієї тематики [1]. З того часу було виконано дуже багато експериментальних і теоретичних досліджень так чи інакше пов'язаних з правилом Урбаха (ранній період цих досліджень докладно проаналізований в огляді [2]). На сьогоднішній день найбільш цитованими (і, мабуть, найбільш визнаними) є мікропольова теорія Доу-Редфілда (Dow-Redfield) [3], теорія короткочасно локалізованого екситона Сумі-Тойозави (Sumi-Toyozawa) [4], теорія теплових флуктуацій ширини забороненої зони Скеттрапа (Skettrup) [5]. Теорія експоненціального КФП у невпорядкованих напівпровідниках була розроблена В. Л. Бонч-Бруевичем та ін. [6]. Варто відзначити також і працю В. О. Лігачова [7], в якій виконаний ґрунтовний критичний аналіз моделі Скеттрапа. Слід зауважити, що переважна більшість таких теорій спрямована на пояснення експоненціальної форми так званого “догвохвильового хвоста” КФП, тобто спектральної ділянки, яка передує оптичним перехо-

дам “зона-зона”. Власне, саме тому практично у всіх таких фізичних механізмах, запропонованих для пояснення експоненціальної форми КФП, “зона-зонні” переходи електронів не розглядають. У цьому разі вважають (явно чи неявно), що прямі чи непрямі переходи електронів із валентної зони в зону провідності починають діяти або на фоні дії таких фізичних механізмів, або вже після закінчення їх дії. Однак, у багатьох дослідженнях оптичних властивостей речовин експоненціальна форма КФП спостережена практично у всьому спектральному діапазоні досліджень (аж до значень коефіцієнта поглинання  $\alpha \sim 10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) [2, 8-10]. Наприклад, автори праці [9] експериментально показують наявність експоненціальної форми КФП майже у всьому спектральному діапазоні їх досліджень монокристалів  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Однак надалі аналіз форми КФП вони виконують, застосовуючи степеневі функції коефіцієнта поглинання,  $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/n} = f(\hbar\omega)$  (де  $n=0,5; 1,5; 2; 3$ ). Але ж цілком очевидно, що у разі експоненціальної форми КФП жодна із цих функцій не апроксимує експериментальний спектр поглинання краще, ніж експонента. Власне, саме такі невідповідності і спонукали нас до пошуку дещо іншого підходу для пояснення експоненціальної форми КФП у непрямозонних напівпровідниках.

Спільний аналіз результатів оптичних досліджень і розрахунків енергетичної зонної структури кристала  $\text{Tl}_2\text{S}$ , застосований для пояснення експоненціального характеру КФП цього шаруватого непрямозонного напівпровідника, дав змогу запропонувати фізичний механізм формування КФП [11]. Однак, детальніші *ab initio* розрахунки енергетичної зонної структури  $\text{Tl}_2\text{S}$ , виконані у рамках теорії функціоналу густини, дали змогу дещо уточнити модель формування експоненціального КФП у кристалічному  $\text{Tl}_2\text{S}$ . Саме це і стало поштовхом для з’ясування можливої універсальності такої моделі формування КФП у непрямозонних напівпровідниках. Для цього були виконані оптичні дослідження не тільки кристала  $\text{Tl}_2\text{S}$ , але й іншого шаруватого кристала пластинчатого типу  $\epsilon\text{-GaSe}$ . Форма КФП у кристалі  $\epsilon\text{-GaSe}$  також виявилась близькою до експоненціальної. Аналогічний взаємодоповнюючий аналіз результатів оптичних досліджень і розрахунків енергетичної зонної структури підтвердив, що така форма КФП у непрямозонному напівпровіднику  $\text{GaSe}$  також може бути успішно пояснена за допомогою моделі, яка докладно проаналізована у цій праці.

#### **Експериментальні дослідження оптичних властивостей шаруватих кристалів $\text{Tl}_2\text{S}$ та $\epsilon\text{-GaSe}$ у ділянці КФП.**

Кристали  $\text{Tl}_2\text{S}$  і  $\text{GaSe}$  були вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера. Багаторічна практика вирощування таких монокристалів показує, що у цьому разі одержують переважно політип  $\epsilon\text{-GaSe}$ . Зразки для оптичних досліджень одержували шляхом сколювання кристалів  $\text{Tl}_2\text{S}$  і  $\text{GaSe}$  по площині спайності (0001). Поверхні одержаних зразків були доброї якості і ніякої додаткової обробки (механічної чи хімічної) не потребували. Товщина зразків  $\text{Tl}_2\text{S}$  знаходилась в межах 0,02-0,4 мм, а площа – 40-70  $\text{мм}^2$ . Оптичні вимірювання цих кристалів виконували на спектрофотометрі UV3600 Shimadzu і, частково, на значно модифікованому і удосконаленому спектрофотометрі ИКС-12 [12]. Відповідно, товщина зразків  $\epsilon\text{-GaSe}$  становила 0,025 – 0,05 мм, а площа – 40-100  $\text{мм}^2$ . Оптичні вимірювання виконували на двопробному спектрофотометрі СФ-10. З огляду на порівняно невелику площу зразків доводилось застосовувати діафрагми для вимірювання спектрів пропускання на цьому спектрофотометрі. Для упевненості в коректності одержаних результатів вимірювання виконували, використовуючи діафрагми різних розмірів.

На основі експериментально виміряних спектрів пропускання і відбивання розраховували спектри поглинання,  $\alpha(\hbar\omega)$ , розв'язуючи таку систему рівнянь [13]:

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \frac{(1 - R_0)^2 \cdot \exp(-\alpha d)}{1 - R_0 \cdot \exp(-2\alpha d)} \\ R = R_0 (1 + T \cdot \exp(-\alpha d)) \end{array} \right\}, \quad (1)$$

де  $d$  – товщина зразка,  $T$  і  $R$  – експериментально виміряні коефіцієнти пропускання і відбивання відповідно, а  $R_0$  – коефіцієнт відбивання на межі поділу „оточуюче середовище – зразок”. Слід відзначити, що така методика визначення коефіцієнта поглинання  $\alpha$  повністю враховує багатократне відбивання електромагнітної хвилі в зразку, яке в наших дослідженнях було суттєвим.

#### Модель експоненціального КФП непрямозонних напівпровідників.

Короткий опис фізичних властивостей шаруватого кристала  $Tl_2S$  і достатньо повний перелік посилань наведений в [11], і тому немає потреби це повторювати у цій праці. Результати розрахунків спектральних залежностей  $\alpha(\hbar\omega)$  монокристалічного  $Tl_2S$ , виконаних на основі виміряних спектрів пропускання і відбивання показали, що КФП у всіх виміряних зразках має експоненціальну форму, тобто відповідає правилу Урбаха [1]:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{\sigma(\hbar\omega - \hbar\omega_0)}{kT}\right] \quad (2)$$

де  $k$  – стала Больцмана;  $\hbar$  – стала Планка;  $\alpha_0$ ,  $\omega_0$ ,  $\sigma$  – параметри, які визначають у процесі припасування теоретичних експонент до експериментальних спектрів поглинання.

В основу пояснення експоненціальної форми КФП шаруватого напівпровідника  $Tl_2S$  був покладений взаємодоповнюючий аналіз результатів оптичних вимірювань і розрахунку енергетичної зонної структури даного матеріалу. Наявність декількох мінімумів зони провідності шаруватого кристала  $Tl_2S$ , які є енергетично дуже близькі, дала змогу, як вже було зазначено, запропонувати фізичний механізм формування експоненціального КФП у кристалі  $Tl_2S$  [11]. Однак, детальніші розрахунки структури енергетичних зон дають змогу уточнити фізичний механізм формування експоненціального КФП у шаруватому напівпровіднику  $Tl_2S$ . Як і у праці [11], *ab initio* розрахунки енергетичної зонної структури  $Tl_2S$  були виконані в рамках теорії функціонала густини [14, 15], реалізованого в програмному пакеті ABINIT [16] з використанням наближення локальної густини для опису обмінно-кореляційної взаємодії [17]. На рис.1 показано фрагмент енергетичної зонної структури шаруватого кристала  $Tl_2S$ . Зокрема, виявилось, що абсолютний мінімум зони провідності розташований не у т. D (0,5; 0,5; 0), а у точці, яка знаходиться на лінії D-A (для зручності умовно позначена як A'). При цьому у т. D є локальний мінімум, який ледь вирізняється на фоні великого енергетичного плато в околі т. D. Оскільки абсолютний максимум валентної зони розташований у т. Г (0; 0; 0), то  $Tl_2S$  – це непрямозонний напівпровідник. Ширина непрямой забороненої зони в точках A' (на лінії D-A), D і A становить відповідно  $E_{g1} = 0,82$  еВ,  $E_{g2} = 0,878$  еВ і  $E_{g3} = 0,884$  еВ. Таким

чиним, теоретично розрахована ширина забороненої зони шаруватого кристала  $\text{Ti}_2\text{S}$  за кімнатної температури дорівнює  $E_{gi} = 0,82$  еВ. Отже, у цьому разі експоненціальна форма КФП у кристалі  $\text{Ti}_2\text{S}$  може бути наслідком суперпозиції трьох непрямих оптичних переходів електронів  $\Gamma \rightarrow A'$ ,  $\Gamma \rightarrow D$  і  $\Gamma \rightarrow A$ .

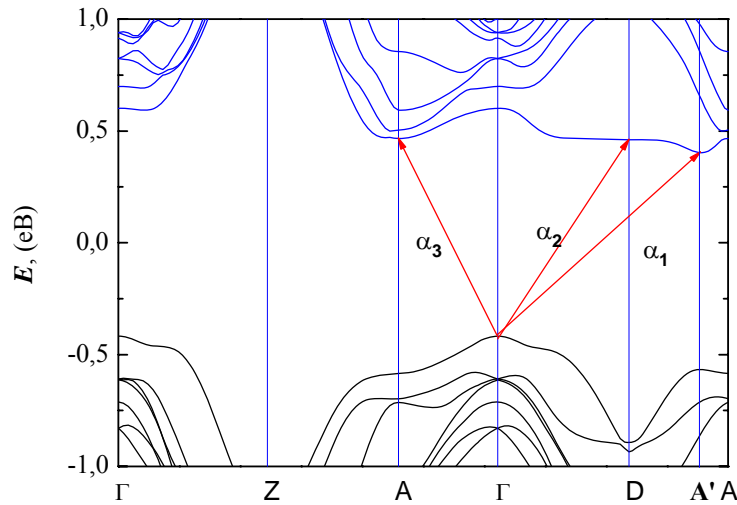


Рис. 1. Фрагмент енергетичної зонної структури шаруватого кристала  $\text{Ti}_2\text{S}$ . Стрілками спрощено показані непрямі оптичні переходи  $\Gamma \rightarrow A'$  (на лінії D-A),  $\Gamma \rightarrow D$  і  $\Gamma \rightarrow A$ .

Тому коефіцієнт поглинання дорівнює сумі коефіцієнтів поглинання, зумовлених непрямими переходами електронів  $\Gamma \rightarrow A'$  ( $\alpha_1$ ),  $\Gamma \rightarrow D$  ( $\alpha_2$ ) і  $\Gamma \rightarrow A$  ( $\alpha_3$ ) з поглинанням ( $\alpha^-$ ) і випромінюванням ( $\alpha^+$ ) фононів відповідно:

$$\alpha = \sum_{j=1}^3 \alpha_j, \quad (3)$$

$$\text{де } \alpha_j = \alpha_j^- + \alpha_j^+. \quad (4)$$

Оскільки при  $T > 0$  необхідно враховувати  $\alpha^-$  в області  $\hbar\omega \geq E_{gi} + E_{ph}$ , то формула (4) може бути записана у такому вигляді [13]:

$$\alpha_j = \frac{A_j}{\hbar\omega} \left[ \left( \hbar\omega - E_{gij} - E_{phj} \cdot th \frac{E_{phj}}{2kT} \right)^2 + E_{phj}^2 \cdot \left( 1 - th^2 \frac{E_{phj}}{2kT} \right) \right], \quad (5)$$

де  $A_j$  – коефіцієнти пропорційності, які не залежать від частоти,  $E_{gij}$  – ширина непрямой забороненої зони для відповідних оптичних переходів,  $E_{phj}$  – енергії фононів. Оскільки нас цікавила, насамперед, принципова застосовність такої моделі, то ми розглянули непрямі оптичні тільки з трьома типами оптичних фононів, які взаємодіють з електронами

у процесі непрямих переходів. Одразу ж слід зауважити, що числові значення енергій фононів  $E_{phj}$  суттєво не впливали на результати припасування теоретичних залежностей  $\alpha(\hbar\omega)$  до експериментальних даних. Тому енергії фононів  $E_{ph1}$ ,  $E_{ph2}$  і  $E_{ph3}$  ми визначили у першому наближенні, використавши модель одновимірного ланцюжка двох різних атомів:  $m_a$  і  $m_b$ . Методика розрахунку енергій фононів докладно описана у праці [11], тому наводимо лише відповідні значення:  $E_{ph1} \approx 0,0163$  еВ,  $E_{ph2} \approx 0,0108$  еВ і  $E_{ph3} \approx 0,0067$  еВ. Таким чином, у процесі припасування теоретичних кривих до експериментальних даних ми використовували по три параметри  $E_{gij}$  і  $A_j$ . Для повної коректності порівняння з результатами, одержаними в [11], ми протестували модель на тих самих зразках, що і у праці [11]. На рис. 2 і 3 показані результати припасування теоретичних залежностей  $\alpha(\hbar\omega)$  до експериментальних спектрів поглинання.

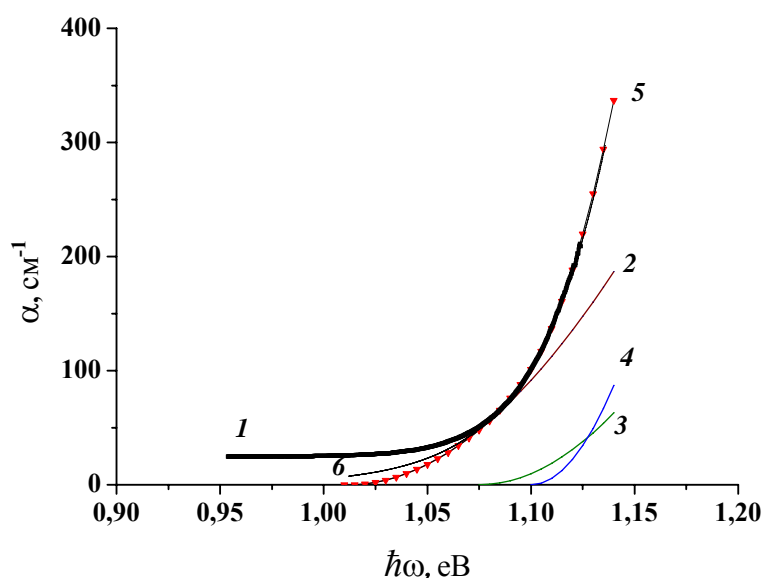


Рис. 2. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання  $\alpha$  монокристалічного  $Tl_2S$  (зразок № 2-10,  $d=325$  мкм) за  $T=293$  К: 1 – експериментально виміряний спектр поглинання; 2, 3 і 4 – теоретичні спектри поглинання, розраховані за формулою (5) для непрямих оптичних переходів; 5 (крива з символами) – сумарний теоретичний спектр поглинання (суперпозиція непрямих переходів  $\Gamma \rightarrow A'$ ,  $\Gamma \rightarrow D$  і  $\Gamma \rightarrow A$ ); 6 – теоретична експонента, припасована до експериментальних даних за допомогою приблизно визначених параметрів  $\alpha_0$ ,  $\omega_0$ ,  $\sigma$ .

Як бачимо, теоретичні спектри поглинання практично ідеально збігаються з експериментальними даними. Але найважливішим у даному разі є те, що такий результат для обох зразків досягнуто для одних і тих самих значень  $E_{gi1}$ ,  $E_{gi2}$  і  $E_{gi3}$ , а саме  $E_{gi1} = 1,012$  еВ,  $E_{gi2} = 1,08$  еВ і  $E_{gi3} = 1,10$  еВ. Нагадаємо, це важливо тому, що зразок № 2-10-1 одержаний шляхом сколювання зразка № 2-10 (див. [11]). Окрім того, одержані значення  $E_{gi1}$ ,  $E_{gi2}$  і  $E_{gi3}$  непогано узгоджуються із вище наведеними значеннями цих величин, отриманих із розрахунків енергетичної зонної структури  $Tl_2S$ . Таким чином, значення ширини

непрямої забороненої зони шаруватого напівпровідника  $Tl_2S$ , отримане в рамках такої моделі, за кімнатної температури становить  $E_{gi} = (1,012 \pm 0,002)$  еВ (точність вказана за результатами моделювання без врахування флуктуацій країв зон внаслідок теплових коливань атомів). Зрозуміло, що числові значення коефіцієнтів пропорційності  $A_j$  у формулі (5) повинні бути у цьому разі різними для зразків № 2-10 і № 2-10-1. Це цілком закономірно, якщо врахувати, що величину цих коефіцієнтів визначає, зокрема, густина станів у зонах. Річ у тому, що у процесі сколювання шаруваті кристали дещо деформуються. Це призводить до появи додаткових дефектів структури, а відповідно і до генерації додаткових енергетичних станів. Причому, чим менша товщина зразка, тим сильніше він деформується і тим більше виникає в ньому нових дефектів.

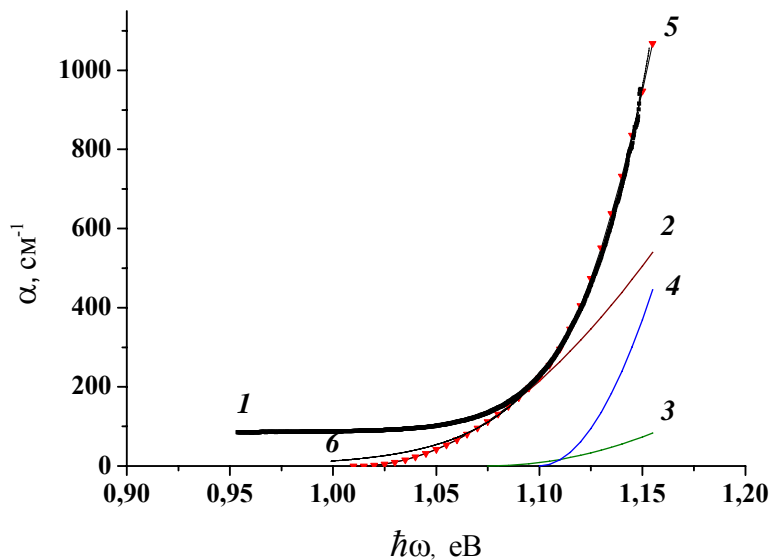


Рис. 3. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання  $\alpha$  монокристалічного  $Tl_2S$  (зразок № 2-10-1,  $d=80$  мкм) за  $T=293$  К. Позначення ті самі, що і на рис.2.

Слід наголосити також ще на одній важливій обставині. Якщо порівнювати якість припасування до експериментальних даних теоретичних спектрів поглинання,  $\alpha(\hbar\omega)$ , одержаних на основі моделі з двома непрямыми оптичними переходами [11], з якістю припасування у цій праці, то очевидно, що вона практично ідентична. Це спонукає до висновку, що для повної завершеності запропонованої моделі потрібен додатковий квантово-механічний аналіз коефіцієнтів пропорційності  $A_j$  у формулі (5) для того чи іншого непрямого оптичного переходу. Не виключено, що якийсь із непрямих переходів у відповідності з правилами відбору може виявитись забороненим. У такому разі буде необхідне подальше удосконалення моделі. Для відповіді на питання про можливу універсальність такого механізму формування КФП у непрямозонних напівпровідниках ми

застосували такий самий підхід і до аналізу результатів оптичних досліджень іншого шаруватого кристала пластинчатого типу  $\epsilon$ -GaSe.

Не зупиняючись докладно на аналізі фізичних властивостей GaSe (див., наприклад, [18]), зазначимо лише таке. Кристал GaSe належить до напівпровідників групи  $A^3B^6$ , які володіють шаруватою структурою, зумовлену різними типами хімічного зв'язку у шарах (іонно-ковалентний зв'язок) і між шарами (ван-дер-ваальсовий зв'язок). З огляду на це кристал GaSe фактично являє собою набір так званих тетрашарів Se-Ga-Ga-Se [19]. У залежності від типу пакування окремих шарів і кількості їх в елементарній комірці кристали GaSe можуть мати структуру, що відповідає різним політипним модифікаціям. На сьогоднішній час виявлено чотири варіанти взаємної орієнтації шаруватих пакетів один відносно одного, тобто чотири політипи:  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\epsilon$ - і  $\delta$ -GaSe [20]. Як було зазначено вище, форма КФП у кристалі  $\epsilon$ -GaSe за результатами наших досліджень також виявилась дуже близькою до експоненціальної. Аналогічний взаємодоповнюючий аналіз був виконаний на основі результатів оптичних вимірювань кристалічного  $\epsilon$ -GaSe (наші дослідження) і теоретичних розрахунків енергетичної зонної структури цього шаруватого напівпровідника, одержаних у праці [21]. У праці [21] атоми Ga і Se були представлені у вигляді псевдопотенціалів Труллера-Мартінса (Trouiller-Martins). Крім зовнішніх  $4s$ - і  $4p$ -електронів, у розрахунок також були включені  $3d$ -електрони галію. Такий підхід дає змогу точніше відтворити довжини міжатомних зв'язків і постійних ґратки. Для опису обмінно-кореляційної взаємодії було застосоване наближення локальної густини. При обчисленні двовимірних систем автори [21] використовували 2D сітку  $k$ -точок із загальним числом точок, рівним 13. Для моделювання об'ємного GaSe була використана 3D сітка з 34  $k$ -точок. Енергія відсічки плоских хвиль була прийнята рівною 20 Хартрі. Після проведення структурної оптимізації були отримані дисперсійні залежності енергії електронів. Побудову графіків виконували уздовж напрямків К-Г-М-К' першої зони Брілюена. Обчислення були виконані для структур, що містять один, два, три і чотири тетрашари GaSe. На рис. 4 наведені результати обчислень для структури, що містить один тетрашар GaSe. На відміну від об'ємного кристала, максимум валентної зони окремого тетрашару селеніду галію знаходиться не в точці Г, а трохи зсунутий до точок К і М. На рис.4 для зручності ці точки максимумів умовно позначені як  $\Gamma_1$  і  $\Gamma_2$ . Автори [21] зазначають, що при виключенні з розгляду  $3d$ -електронів атомів галію, зона провідності має три близьких за енергією мінімуми і при цьому дно зони знаходиться в точці М (рис.4). Саме такий спосіб дослідження динаміки модифікації зонної структури кристалічного GaSe за умови зростання кількості тетрашарів дає змогу проаналізувати перебування зонної структури при переході від моделі кристала у вигляді набору плоских тетрашарів, які не взаємодіють між собою (розрахунок зонної структури для одного шару), до моделі звичайного кристала, в якій не враховані особливості зв'язку між атомами, властиві шаруватим кристалам. Відтак, якщо розглядати кристал GaSe у вигляді набору шарів, які дуже слабо взаємодіють між собою, то за основу слід взяти розрахунок зонної структури для одного або двох тетрашарів.

Наявність декількох мінімумів зони провідності шаруватого кристала GaSe (у точках М, Г і К першої зони Брілюена), які є енергетично дуже близькі, а також двох ідентичних максимумів валентної зони (у точках  $\Gamma_1$  на лінії Г-М і  $\Gamma_2$  на лінії Г-К), дає змогу запропонувати фізичний механізм формування КФП у кристалі GaSe. Як показали результати моделювання, форма КФП у кристалі GaSe може бути наслідком суперпозиції

шести непрямих оптичних переходів електронів  $\Gamma_1 \rightarrow M$ ,  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma$  і  $\Gamma_1 \rightarrow K$  (і, відповідно,  $\Gamma_2 \rightarrow M$ ,  $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma$  і  $\Gamma_2 \rightarrow K$ ) (рис.4).

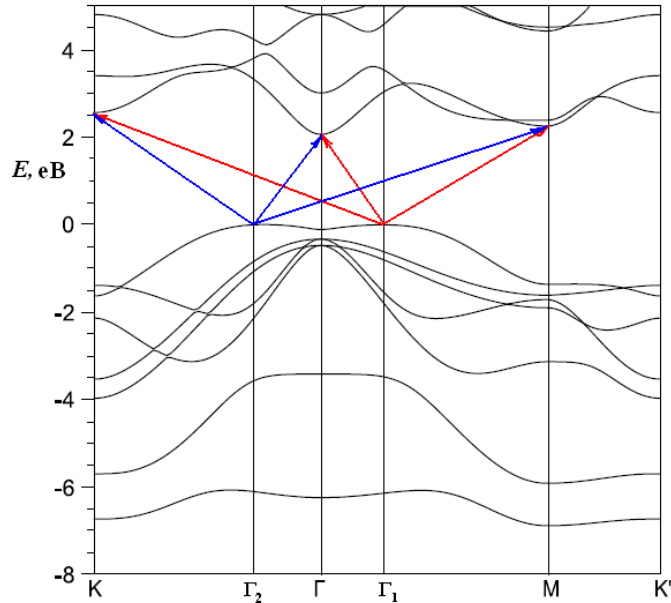


Рис. 4. Енергетична зонна структура кристала GaSe (розрахунок виконаний для одного тетрашару) [21]. Стрілками спрощено показані непрямі оптичні переходи  $\Gamma_1 \rightarrow M$ ,  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma$  і  $\Gamma_1 \rightarrow K$  (і, відповідно,  $\Gamma_2 \rightarrow M$ ,  $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma$  і  $\Gamma_2 \rightarrow K$ ).

Тому коефіцієнт поглинання дорівнює сумі коефіцієнтів поглинання, зумовлених непрямими переходами електронів  $\Gamma_1 \rightarrow M(\alpha_1)$ ,  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma(\alpha_2)$  і  $\Gamma_1 \rightarrow K(\alpha_3)$  [а також  $\Gamma_2 \rightarrow M(\alpha_4)$ ,  $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma(\alpha_5)$  і  $\Gamma_2 \rightarrow K(\alpha_6)$ ] з поглинанням і випромінюванням фононів відповідно:

$$\alpha = \sum_{j=1}^6 \alpha_j. \quad (6)$$

Зрозуміло, що  $\alpha_j$  визначаємо за формулою (5). Як і у випадку з  $Tl_2S$ , числові значення енергій фононів  $E_{phj}$  суттєво не впливали на результати припасування теоретичних залежностей  $\alpha(\hbar\omega)$  до експериментальних даних. Тому енергії фононів  $E_{ph1}$ ,  $E_{ph2}$  і  $E_{ph3}$  ми визначили у першому наближенні, використавши модель одновимірного ланцюжка двох різних атомів:  $m_a$  і  $m_b$  (див. [11]). При цьому ми розглядали одновимірні ланцюжки Ga – Ga (відстань між атомами  $a = 2,485 \text{ \AA}$ ), Ga – Se ( $a = 2,383 \text{ \AA}$ ) і Se – Se ( $a = 4,766 \text{ \AA}$ ). Міжатомні відстані взяті із праці [19]. У розрахунках було використане значення константи пружності  $C_{11} = 10,3 \cdot 10^{10} \text{ Па}$  [18]. У результаті були одержані такі значення частот фононних мод коливань  $\omega_1 \approx 2,97 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ ,  $\omega_2 \approx 2,83 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$  і  $\omega_3 \approx 3,87 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$ . Відповідно  $E_{ph1} \approx 0,0196 \text{ eV}$ ,  $E_{ph2} \approx 0,0186 \text{ eV}$  і  $E_{ph3} \approx 0,0255 \text{ eV}$ . Таким чином, у процесі припасуван-



ня теоретичних кривих до експериментальних даних ми використовували по три параметри  $E_{gij}$  і  $A_j$ . Причому на значення  $E_{gij}$  для перевірки застосовності моделі наклали суттєве обмеження: якщо запропонована модель правильна, то значення  $E_{gi1}$ ,  $E_{gi2}$  і  $E_{gi3}$  повинні бути однаковими щонайменше за результатами припасувань модельних кривих до експериментальних спектрів поглинання одного зразка, але вимірюваного у різних вимірювальних конфігураціях. На рис.5 показаний спектр поглинання кристалічного GaSe (зразок №1), проаналізований за допомогою запропонованої моделі формування КФП. Як бачимо якість припасування теоретичної кривої 5, яка є результатом суперпозиції непрямих оптичних переходів, до експериментального спектра поглинання (крива 1, рис.5) є навіть кращою, ніж точність апроксимації цього спектра експонентою (крива 6).

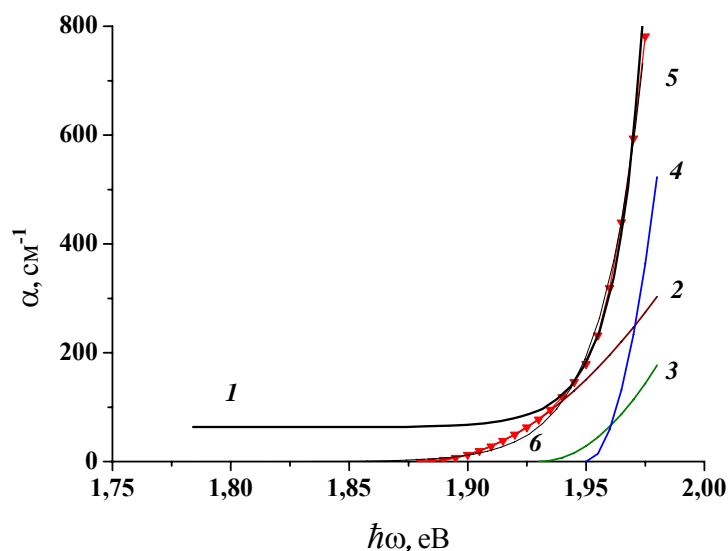


Рис. 5. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання  $\alpha$  монокристалічного GaSe (зразок №1,  $d=43$  мкм) за  $T=293$  К: 1 – експериментально виміряний спектр поглинання; 2, 3 і 4 – теоретичні спектри поглинання, розраховані за формулою (5) для непрямих оптичних переходів; 5 (крива з символами) – сумарний теоретичний спектр поглинання [суперпозиція непрямих переходів  $\Gamma_1 \rightarrow M$ ,  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma$  і  $\Gamma_1 \rightarrow K$  (і, відповідно,  $\Gamma_2 \rightarrow M$ ,  $\Gamma_2 \rightarrow \Gamma$  і  $\Gamma_2 \rightarrow K$ )]; 6 – теоретична експонента, припасована до експериментальних даних за допомогою приблизно визначених параметрів  $\alpha_0$ ,  $\omega_0$ ,  $\sigma$ .

Подібні результати одержані і для інших зразків GaSe. Зауважимо, що криві 2, 3 і 4 (рис.5) є фактично сумою двох кривих внаслідок парності зазначених непрямих переходів. На нашу думку найважливішим у даному разі є те, що таку якість припасування досягнуто для одних і тих самих значень  $E_{gi1}$ ,  $E_{gi2}$  і  $E_{gi3}$  (а саме,  $E_{gi1} = 1,88$  eВ,  $E_{gi2} = 1,93$  eВ і  $E_{gi3} = 1,95$  eВ) у всіх випадках. Тобто, практично однакова точність апроксимації експериментальних спектрів поглинання теоретичними кривими досягнута як для різних зразків, так і для різних конфігурацій вимірювань. Таким чином, значення ширини непрямой забороненої зони, отримане в рамках такої моделі, за кімнатної температури становить  $E_{gi} = (1,880 \pm 0,002)$  eВ (точність вказана за результатами моделювання без вра-

хування флуктуацій країв зон внаслідок теплових коливань атомів). Якщо порівнювати це значення із значеннями  $E_{gi}$ , одержаними в праці [21], то слід зауважити таке. Значення ширини непрямої забороненої зони, одержане в цій праці у випадку одного тетрашару, становить  $E_{gi} = 2,38$  еВ, а для двох тетрашарів –  $E_{gi} = 1,75$  еВ. Як бачимо значення  $E_{gi}$ , одержане нами із застосуванням пропонованої моделі, займає проміжне положення між цими двома значеннями  $E_{gi}$ . Стосовно ж значень  $E_{gi}$ , одержаних в експериментальних дослідженнях, то вони знаходяться в межах  $1,95 \div 2,03$  еВ (за  $T=293$  К) [18, 22]. Дещо менше значення  $E_{gi}$ , одержане нами в рамках пропонованої моделі, не повинно викликати занепокоєння оскільки, власне кажучи, є необхідним наслідком застосування саме такого фізичного механізму для пояснення експоненціальної форми КФП у непрямозонних напівпровідниках. Очевидно, що у цьому разі ширину непрямої забороненої зони автоматично визначає найменше значення  $E_{gi}$  у формулі (6). У цьому, власне, і полягає наша методика визначення ширини забороненої зони у непрямозонних напівпровідниках.

Слід наголосити ще на одній дуже важливій обставині. У процесі моделювання ми намагалися досягнути якнайкращого припасування модельної кривої саме до експериментального спектра поглинання, а не до експоненти. Як було зазначено, форма КФП кристалічного GaSe у наших дослідженнях є близькою до експоненціальної, але не є ідеальною експонентою. Крім того, очевидно, що і з математичної точки зору сума кривих (5) не може повністю збігтися з експонентою у всьому спектральному діапазоні вимірювань КФП. Саме це і дає нам підстави припустити можливу універсальність пропонованого фізичного механізму формування КФП у непрямозонних напівпровідниках. Іншими словами, на нашу думку, фізичний механізм, який ґрунтується на суперпозиції непрямих переходів, може бути цілком застосовний для аналізу КФП, форма якого відрізняється від експоненціальної. Однак, основна вимога залишається незмінною: це спільний аналіз результатів оптичних вимірювань в ділянці КФП і розрахунків енергетичної зонної структури досліджуваного напівпровідника.

### Висновки.

Таким чином, взаємодоповнюючий аналіз результатів оптичних досліджень шаруватих напівпровідників  $Tl_2S$  і GaSe і розрахунків енергетичної зонної структури цих кристалів дав змогу запропонувати фізичний механізм формування експоненціального КФП у непрямозонних напівпровідниках. Суть цього механізму полягає у послідовній активації непрямих переходів електронів із валентної зони у зону провідності при зростанні енергії квантів падаючого на зразок електромагнітного проміння. Тому коефіцієнт поглинання  $\alpha$  визначають як суму коефіцієнтів поглинання, зумовлених відповідними непрямыми переходами електронів з поглинанням ( $\alpha^-$ ) і випромінюванням ( $\alpha^+$ ) фонових:

$$\alpha = \sum_{j=1}^n \alpha_j, \quad (7)$$

де  $\alpha_j$  визначають за формулою (5). Кількість  $n$  таких непрямих переходів електронів, задіяних у формуванні КФП, залежить від енергетичної зонної структури конкретного напівпровідника. Іншими словами, таке накладання (суперпозиція) непрямих “зоназонних” переходів електронів і формує експоненціальний КФП у непрямозонних напів-

провідниках. Така модель дала нам змогу пояснити експоненціальну форму КФП кристалів  $\text{Ti}_2\text{S}$  і  $\text{GaSe}$  у всьому спектральному діапазоні вимірювань. Результати моделювання показали дуже хороше узгодження теоретичних спектрів оптичного поглинання,  $\alpha(\hbar\omega)$ , з експериментальними спектрами цих сполук. Чисельні значення зонних параметрів, визначені в процесі моделювання, цілком задовільно узгоджуються із значеннями цих величин, одержаних із розрахунків енергетичних зонних структур  $\text{Ti}_2\text{S}$  і  $\text{GaSe}$ . Це дає підстави використовувати запропоновану модель як своєрідну методику визначення ширини забороненої зони у непрямозонних напівпровідниках у разі експоненціальної форми КФП. За результатами досліджень оптичних властивостей шаруватого напівпровідника  $\text{GaSe}$  висловлене припущення про можливу універсальність такого фізичного механізму формування КФП у непрямозонних напівпровідниках. Однак, для перевірки цього припущення необхідні подальші дослідження оптичних властивостей інших напівпровідників.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // Phys. Rev. – 1953. – Vol. 92, № 5. – P. 1324.
2. Kurik M. V. Urbach rule // Phys. Status Solidi A. – 1971. – Vol. 8, № 1. – P. 9–45.
3. Dow J. D., Redfield D. Toward a Unified Theory of Urbach's Rule and Exponential Absorption Edges // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 5, № 2. – P. 594–610.
4. Sumi H., Toyozawa Y. Urbach-Martienseen Rule and Exciton Trapped Momentarily by Lattice Vibrations // J. Phys. Soc. Jpn. – 1971. – Vol. 31, № 2. – P. 342–358.
5. Skettrup T. Urbach's rule derived from thermal fluctuations in the band-gap energy // Phys. Rev. B. – 1978. – Vol. 18, № 6. – P. 2622–2631
6. Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Кайнер Р. и др. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. – М.: Наука, 1981. – 384 с.
7. Лигачев В. Л. Фононные флуктуации и эффект псевдолегирования в неоднородных аморфных полупроводниках I. Модель Скеттрапа и морфология полупроводника // Физика твердого тела. – 1995. – Vol. 37, № 8. – P. 2229–2237.
8. Abay B., Güder H.S., Yoğurtçu Y.K. Urbach-Martiensen's tails in layered semiconductor  $\text{GaSe}$  // Solid State Communications – 1999. – Vol. 112, № 9. – P. 489–494.
9. Kenny N., Kannefurf C. R., Whitmore D. H. Optical absorption coefficients of vanadium pentoxide single crystals // J. Phys. Chem. Solids – 1966. – Vol. 66, № 8. – P. 1237–1246.
10. Bodo Z., Hevesi I. Optical Absorption near the Absorption edge in  $\text{V}_2\text{O}_5$  Single Crystals // Phys. Stat. Solidi. – 1967. – Vol. 20, № 3. – P. K45–K49.
11. Belyukh V.M., Danylyuk A.D., Glukhov K.E., Stakhira I.M. Optical Properties and Band Structure of a Layered  $\text{Ti}_2\text{S}$  Crystal // Physics of the Solid State. – 2013. – V. 55, № 11. – P. 2317–2323.
12. Биленький Б. Ф., Данилюк Ю. В. Осветительная приставка с криостатом к однолучевым инфракрасным спектрометрам // ПТЭ. – 1980. – Т. 4. – С. 235–237.
13. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 366 с.
14. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. B. – 1964. – Vol. 136, № 3. – P. 864–871.

15. *Kohn W., Sham L. J.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev. A.* – 1965. – Vol. 140, № 4. – P. 1133–1138.
16. *Gonze X., Beuken J. M., Caracas R. et al.* First-principles computation of material properties: the ABINIT software project // *Computational Materials Science B.* – 2002. – Vol. 25, № 3. – P. 478–492.
17. *Payne M. C., Teter M. P., Allan D. C. et al.* Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients // *Rev. Mod. Phys.* – 1992. – Vol. 64, № 4. – P. 1045–1097.
18. *Fernelius N.C.* Properties and bibliography of GaSe // *Materials Directorate Wright Laboratory.* – 1994. – 113 p.
19. *Kuhn A., Chevy A., Chevalier R.* Crystal Structure and interatomic Distances in GaSe // - *Phys. Stat. Solidi (a).* – 1975. – Vol. 31, № 2. – P. 469-475.
20. *Terhell J.C.J.M.* Polytypism in the III-VI layer compounds // *Progr. Cryst. Growth and Characterization* – 1983. – Vol. 7, № 1-4. – P.55-110.
21. *Rybkovskiy D. V., Vorobyev I. V., Osadchy A. V. et al.* Ab Initio Electronic Band Structure Calculation of Two-Dimensional Nanoparticles of Gallium Selenide // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics.* – 2012. –V. 7, № 1. – P. 65–67.
22. *Minder R., Ottaviani G., Canali C.* Charge transport in layer semiconductors // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1976. –V. 37, № 4. – P. 417–424.

#### A POSSIBLE PHYSICAL MECHANISM FOR THE FORMATION OF THE EXPONENTIAL FUNDAMENTAL ABSORPTION EDGE IN INDIRECT GAP SEMICONDUCTORS

**V. Belyukh, B. Pavlyk, H. Danylyuk**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
107 Tarnavsky St., UA-79017 Lviv, Ukraine  
[belyukh@electronics.lnu.edu.ua](mailto:belyukh@electronics.lnu.edu.ua)*

Based on a mutually complementary analysis of the results of optical studies of layered semiconductors  $\text{Ti}_2\text{S}$  and GaSe and calculations of the energy band structure of these crystals, a physical mechanism is proposed for the formation of the exponential fundamental absorption edge (FAE) in indirect gap semiconductors. The essence of this mechanism is the sequential activation of indirect transitions of electrons from the valence band to the conduction band with increasing energy of quanta of electromagnetic radiation incident on the sample. Thus, the absorption coefficient  $\alpha$  is defined as the sum of the absorption coefficients due to the corresponding indirect transitions of electrons with absorption and emission of phonons. The number of such indirect transitions of electrons depends on the energy band structure of a particular semiconductor. The resulting superposition of indirect transitions leads to the formation of an exponential FAE. Such a model allowed us to explain the exponential shape of the FAE of  $\text{Ti}_2\text{S}$  and GaSe crystals in the entire spectral range of measurements. The simulation results showed a good agreement between the theoretical optical absorption spectra and the experimental spectra of these semiconductors. The numerical values of the band parameters determined during the simulation are in satisfactory agreement with the values of these parameters obtained from calculations of the energy band structures of  $\text{Ti}_2\text{S}$  and GaSe crystals. This gives grounds to use

the proposed model as a peculiar method for determining the band gap,  $E_{gi}$ , in indirect gap semiconductors in the case of an exponential shape of the FAE. Based on the results of studies of the optical properties of a layered GaSe semiconductor, an assumption was made about the possible universality of such a physical mechanism for the formation of the FAE in indirect gap semiconductors. However, to verify this assumption, further studies of the optical properties of other semiconductors are necessary.

*Key words:* fundamental absorption edge, Urbach rule, indirect gap semiconductors, band gap.

*Стаття: надійшла до редакції* 15.10.2019,  
*доопрацьована* 20.10.2019,  
*прийнята до друку* 25.10.2019