ISSN 2224-087X. Електроніка та інформаційні технології. 2020. Випуск 14. С. 65–76
Electronics and information technologies. 2020. Issue 14. P. 65–76

МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 535.341; 535.342; 535.343.2; 538.958 DOI: https://doi.org/10.30970/eli.14.6

ВПЛИВ ОДНОВІСНОГО ТИСКУ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО Tl_2S У ДІЛЯНЦІ КРАЮ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛИНАННЯ. II. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ

В. Белюх, Б. Павлик, Г. Данилюк

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна
belyukh@electronics.lnu.edu.ua

Для аналізу результатів досліджень впливу одновісного тиску на оптичні властивості монокристалічного Tl_2S застосована модель формування експоненціального краю фундаментального поглинання (КФП). Це дало змогу дослідити динаміку зміни ширини непрямої забороненої зони, E_{gi}, цієї сполуки і визначити баричний коефіцієнт, який становить $\partial E_{gi}/\partial p \approx -1{,}07\cdot10^{-8}$ еВ/Па ($p\|c$). *Ab initio* розрахунки енергетичної зонної структури Tl_2S для випадків зменшення параметра c елементарної комірки кристала Tl_2S на 0,5; 1,5; 5 і 10%, показали, що у межах 5%-ї відносної деформації є залежність $E_{gi}=f(\varepsilon)$ є лінійною. Деформаційний коефіцієнт ширини забороненої зони, визначений для області лінійності залежності $E_{gi}=f(\varepsilon)$, становить $\partial E_{gi}/\partial c \approx 3{,}6\cdot10^{-2}$ еВ/Å ($p\|c$). Одержана із цих розрахунків динаміка зміни деяких зонних параметрів цілком відповідає динаміці зміни цих величин, яка одержана із теоретичного аналізу оптичних спектрів поглинання деформованого кристала Tl_2S. Такий взаємодоповнюючий аналіз результатів досліджень впливу одновісного тиску на властивості монокристалічного Tl_2S довів застосовність фізичного механізму формування експоненціального КФП у непрямозонних напівпровідниках для дослідження оптичних властивостей таких матеріалів. Одночасно підтверджений висновок про те, що експоненціальна форма КФП у кристалічному Tl_2S не спричинена особливостями взаємодії між шарами у цьому шаруватому напівпровіднику, а зумовлена енергетичною зонною структурою кристала Tl_2S.

Ключові слова: край фундаментального поглинання, правило Урбаха, непрямозонні напівпровідники, сульфід (I) талію Tl_2S, одновісний тиск.

Вступ.

У першій частині цієї праці [1] були представлені експериментальні результати досліджень впливу одновісного тиску ($p\|c$) на оптичні властивості монокристалічного Tl_2S у ділянці КФП. Було показано, що експоненціальний характер КФП зберігається навіть за умови багатократних і тривалих дій одновісного тиску на зразки Tl_2S. Такі результати дали підстави зробити висновок, що експоненціальна форма КФП у кристалічному Tl_2S не спричинена особливостями взаємодії між шарами у цьому шаруватому напівпровіднику, а зумовлена властивостями самих шарів Tl_2S. Цей висновок цілком узгоджується з раніше запропонованим нами фізичним механізмом формування експоненціального КФП у непрямозонних напівпровідниках [2,3]. Однак,

© Белюх В., Павлик Б., Данилюк Г., 2020

тільки ґрунтовний теоретичний аналіз мав дати остаточну відповідь про застосовність цього механізму для вивчення впливу одновісного тиску ($p \| c$) на оптичні властивості монокристалічного Tl_2S. Саме такий аналіз і виконаний у другій частині цієї праці.

Застосування фізичного механізму формування експоненціального КФП у непрямозонних напівпровідниках для аналізу впливу одновісного тиску на оптичні властивості монокристалічного Tl_2S.

Нагадаємо, що 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 α визначають як суму коефіцієнтів поглинання, зумовлених відповідними непрямими переходами електронів з поглинанням (α^-) і випромінюванням (α^+) фононів:

$$\alpha = \sum_{j=1}^{n} \alpha_j \,, \tag{1}$$

де α_j визначають за формулою [4]:

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

У цій формулі A_j – коефіцієнти пропорційності, які не залежать від частоти, E_{gij} – ширина непрямої забороненої зони (indirect energy gap) для відповідних оптичних переходів, E_{phj} – енергії фононів. Кількість n таких непрямих переходів електронів, задіяних у формуванні КФП, залежить від енергетичної зонної структури конкретного напівпровідника (зокрема, для Tl_2S $n = 3$). Іншими словами, таке накладання (суперпозиція) непрямих "зона-зонних" переходів електронів і формує експоненціальний КФП у непрямозонних напівпровідниках.

У процесі аналізу раніше одержаних експериментальних результатів [1] у всіх випадках ми намагалися досягнути найкращої якості припасування теоретичних залежностей $\alpha(\hbar\omega)$ до експериментальних спектрів поглинання. Як було зазначено раніше [2], чисельні значення енергій фононів, E_{phj}, на якість припасування суттєво не впливали. Отже, процес припасування зводився до пошуку такого набору параметрів A_j і E_{gij}, за якого якість припасування була би найкращою. Окрім цього, в усіх випадках ми намагались з'ясувати наскільки знайдений той чи інший набір параметрів A_j і E_{gij} для кожного експериментального спектра поглинання є однозначним. На рис. 1, 2 і 3, як приклад, показані результати припасувань для спектрів поглинання, одержаних на різних етапах досліджень зразка № 2-5 [1]. Як бачимо, теоретичні спектри поглинання практично ідеально збігаються з експериментальними даними. Слід особливо наголосити на тому, що і у вихідному (as grown) зразку № 2-5 (рис. 1), і на проміжному етапі досліджень (рис. 2), і, нарешті, на завершальному етапі (рис. 3), показана принципова застосовність моделі формування експоненціального КФП для аналізу результатів оптичних вимірювань у монокристалічному Tl_2S.

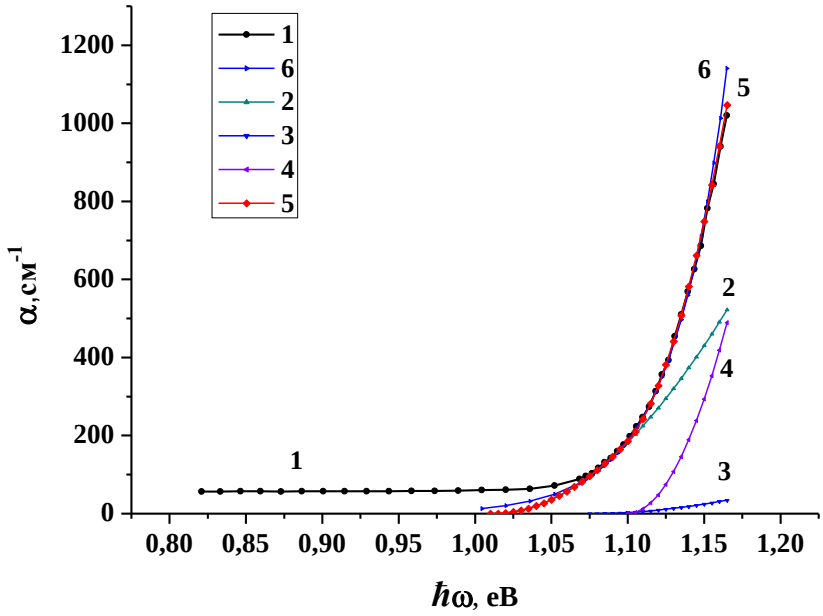

Рис. 1. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання, $\alpha(\hbar\omega)$, монокристалічного Tl_2S (зразок № 2-5, товщина зразка d=55±1 мкм) за T=293 K: 1 – експериментально виміряний спектр поглинання (див. рис. 1, спектр 1 у праці [1]); 2, 3 і 4 – теоретичні спектри поглинання, розраховані за формулою (2) для непрямих оптичних переходів; 5 – сумарний теоретичний спектр поглинання (суперпозиція непрямих переходів Γ→A', Γ→D і Γ→A); 6 – теоретична експонента, припасована до експериментальних даних за допомогою приблизно визначених параметрів α_0, ω_0, σ (докладніше див. праці [2,3]).

За результатами моделювання одержана динаміка зміни зонних параметрів Tl_2S (табл. 1). У цій таблиці $\Delta E_{gi} = E_{gi1} - E_{gi0}$, де E_{gi0} – це ширина забороненої зони недеформованого зразка. Очевидно, що у даній моделі параметр E_{gi0} тотожний E_{gi1} недеформованого кристала. Підкреслимо, що значення зонних параметрів E_{gi1}, E_{gi2} і E_{gi3}, наведені у табл. 1, визначені за умови найкращої якості припасування теоретичних залежностей $\alpha(\hbar\omega)$ до експериментальних спектрів поглинання. Причому, відхилення навіть на 0,001÷0,002 еВ у значеннях цих параметрів істотно погіршувало якість припасування. Фактично це вказує на однозначність визначення наборів E_{gi1}, E_{gi2} і E_{gi3} для кожного експериментального спектра $\alpha(\hbar\omega)$. Саме тому модельна точність визначення зонних параметрів становить ± 0.002 еВ.

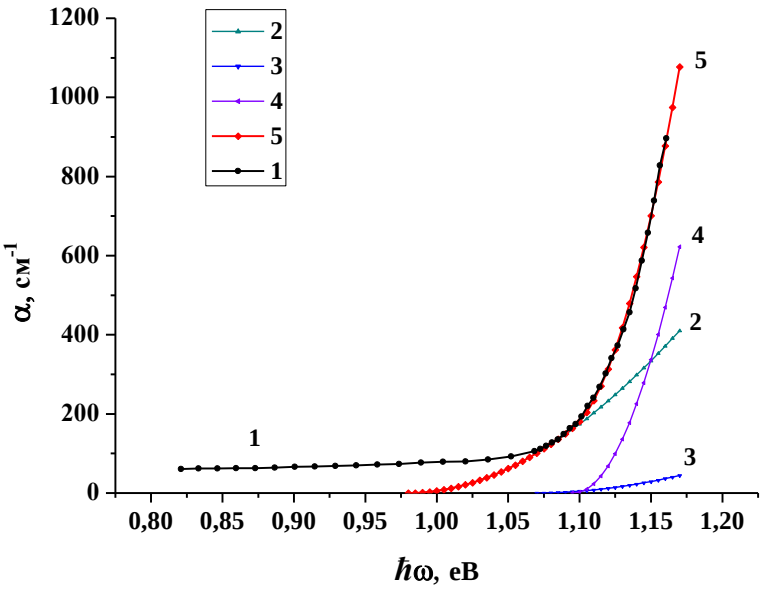

Рис. 2. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання, $\alpha(\hbar\omega)$, монокристалічного Tl_2S (зразок № 2-5) за T=293 К: 1 – експериментально виміряний спектр поглинання (див. рис. 1, спектр 4 у праці [1]); 2, 3 і 4 – теоретичні спектри поглинання, розраховані за формулою (2) для непрямих оптичних переходів; 5 – сумарний теоретичний спектр поглинання (суперпозиція непрямих переходів Γ→A', Γ→D і Γ→A) (див. [3]).

За результатами теоретичного аналізу першого етапу досліджень (рис. 1 у праці [1]) побудована залежність ширини забороненої зони E_{gi} (нагадаємо, що ця величина тотожна E_{gi1}) шаруватого напівпровідника Tl_2S від прикладеного одновісного тиску, $E_{gi}=f(p)$, (рис. 4). Як бачимо, у межах тисків 0÷3 МПа ця залежність є майже лінійною. Значення баричного коефіцієнта ширини забороненої зони, визначене за цією залежністю, становить $\partial E_{gi}/\partial p \approx -1{,}07\cdot10^{-8}$ еВ/Па ($p\|c$). Стосовно одержаного значення баричного коефіцієнта для кристала Tl_2S слід зазначити таке. На перший погляд це значення може видатись занадто великим. Однак, як показав ґрунтовний аналіз результатів впливу всебічного (гідростатичного) і одновісного тиску на фізичні властивості шаруватих кристалів [5], залежності баричних коефіцієнтів ширини забороненої зони від величини і виду тиску у таких матеріалах мають здебільшого складний характер. Наприклад, у шаруватому кристалі пластинчатого типу GaS баричний коефіцієнт $\partial E_{gd}/\partial p$ за температури 5 К є додатним за умови одновісної деформації ($p\|c$) і від'ємним за умови гідростатичного тиску і T=300 К [5]. Іншими словами, значення баричного коефіцієнта для випадку одновісної деформації (зазвичай, за умови $p\|c$) може істотно відрізнятись від баричного коефіцієнта у разі гідростатичного тиску не тільки величиною, але й знаком.

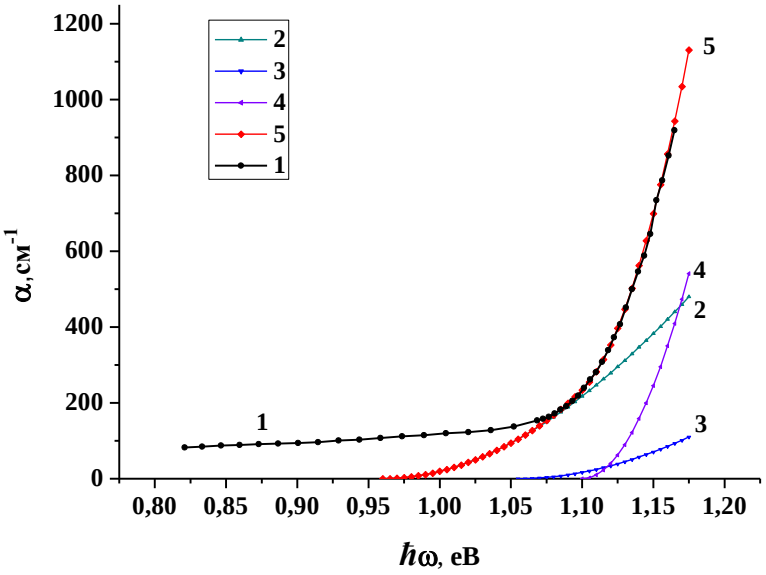

Рис. 3. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання, $\alpha(\hbar\omega)$, монокристалічного Tl_2S (зразок № 2-5) за T=293 K: 1 – експериментально виміряний спектр поглинання (див. рис. 3, спектр 7 у праці [1]); 2, 3 і 4 – теоретичні спектри поглинання, розраховані за формулою (2) для непрямих оптичних переходів; 5 – сумарний теоретичний спектр поглинання (суперпозиція непрямих переходів Γ→A', Γ→D і Γ→A) (див. [3]).

Результати моделювання спектрів поглинання кристалічного Tl_2S, виміряних у процесі досліджень впливу одновісного тиску на оптичні властивості цього матеріалу, поставили важливе питання: чи відповідає одержана динаміка зміни зонних параметрів E_{gi1}, E_{gi2} і E_{gi3} (табл. 1) можливим змінам енергетичної зонної структури, спричиненим такою деформацією? Власне, у вже згадуваній праці [5] дуже ґрунтовно показано важливість аналізу модифікації енергетичної зонної структури під впливом тиску – одновісного чи всебічного.

Модифікація енергетичної зонної структури монокристалічного Tl_2S в умовах одновісної деформації.

З огляду на напрям ($p||c$) і порівняно невеликі значення одновісного тиску, які ми використовували у дослідженнях оптичних властивостей кристалічного Tl_2S, слід припустити, що єдиним можливим наслідком впливу тиску на параметри елементарної комірки (які, власне, і використовують у розрахунках енергетичної зонної структури) могло бути лише зменшення параметра c. Однак зрозуміло, що внаслідок слабкості ван-дер-ваальсового зв'язку між шарами відстані між атомами в елементарній комірці уздовж кристалографічної осі c будуть змінюватись непропорційно.

Таблиця 1.

Значення параметрів енергетичної зонної структури Tl_2S, одержані у процесі припасування теоретичних залежностей $\alpha(\hbar\omega)$ до експериментальних спектрів поглинання

№ рисунку і відповідного спектра $\alpha(\hbar\omega)$ у праці [1]	E_{gi1}, еВ	E_{gi2}, еВ	E_{gi3}, еВ	Відносне зменшення ширини забороненої зони, $\lvert\Delta E_{gi}\rvert / E_{gi0}$, %
Рис. 1, спектр 1	1,012	1,075	1,100	0
Рис. 1, спектр 2	1,000	1,072	1,097	1
Рис. 1, спектр 3	0,990	1,069	1,096	2,5
Рис. 1, спектр 4	0,980	1,067	1,095	3,5
Рис. 2, спектр 3	0,985	1,070	1,097	2,5
Рис. 2, спектр 4	0,980	1,068	1,096	2,7
Рис. 2, спектр 5	0,970	1,066	1,095	3,5
Рис. 2, спектр 6	0,988	1,068	1,098	2
Рис. 3, спектр 3	0,970	1,065	1,098	3,2
Рис. 3, спектр 4	0,960	1,060	1,097	4
Рис. 3, спектр 5	0,950	1,052	1,096	6
Рис. 3, спектр 6	0,955	1,055	1,099	5,2
Рис. 3, спектр 7	0,960	1,055	1,100	3,5

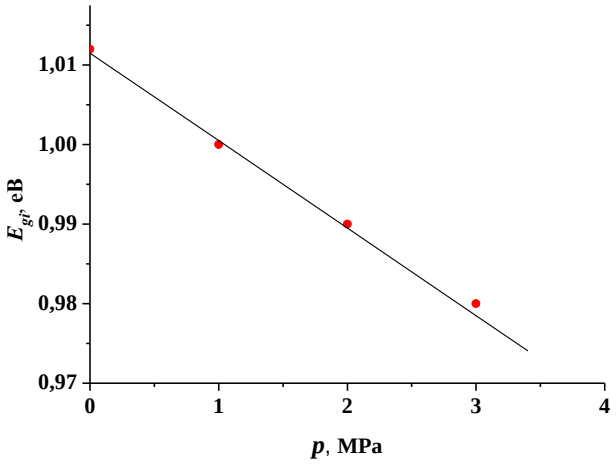

Рис. 4. Залежність ширини забороненої зони монокристалічного Tl_2S від прикладеного одновісного тиску, $E_{gi}=f(p)$ ($p \| c$).

А саме, відстані між атомами Tl у ван-дер-ваальсових щілинах будуть зменшуватись сильніше, ніж відстані між атомами всередині шарів (див. рис. 1 у праці [2]). Окрім того, з огляду на все ту ж слабкість зв'язку між шарами, можливе і деяке зміщення шарів один відносно одного під дією одновісного тиску. Це дещо змінює початкові пропорції в елементарній комірці, і, можливо, внесло би певні зміни у результати розрахунків зонної структури. Однак, очевидно, що врахування таких особливостей в рамках обраного методу розрахунку енергетичної зонної структури якщо і можливе, то значно ускладнить такі обчислення. Тому в розрахунках зонної структури такими змінами в структурі елементарної комірки довелось знехтувати, як, наприклад, нехтують відхиленням атомів від рівноважних положень внаслідок теплових коливань.

Отже, саме тому були виконані розрахунки зонної структури монокристалічного Tl_2S для випадків зменшення параметра *c* елементарної комірки на 0,5; 1,5; 5 і 10%. Зауважимо, такий вибір значень відносної деформації зразка Tl_2S уздовж кристалографічної осі *c* не є випадковим. Зокрема, у праці [6] одержані подібні значення відносної деформації за умови дії приблизно такої ж величини одновісного тиску. Як і у працях [2, 3], *ab initio* розрахунки енергетичної зонної структури Tl_2S були виконані в рамках теорії функціонала густини (density functional theory - DFT) [7, 8], реалізованого в програмному пакеті ABINIT [9] з використанням наближення локальної густини для опису обмінно-кореляційної взаємодії [10]. На рис. 5 показаний фрагмент зонної структури з динамікою зміни двох верхніх валентних зон і двох нижніх зон провідності для 5 і 10%-ї відносної деформації ε ($\varepsilon=|\Delta c|/c_0\cdot 100\%$, де $\Delta c = c - c_0$). Легко зауважити, що при 5%-й відносній деформації чітко окреслені два енергетично дуже близькі мінімуми зони провідності у т. A' (на лінії D-A) і т. A. Разом з тим, на фоні досить великого плато в околі т. D ледь помітно вирізняється і локальний мінімум у цій точці. Отже, моделюючи результати оптичних досліджень навіть у разі таких великих деформацій, можна впевнено говорити про суперпозицію трьох непрямих переходів, Γ→A, Γ→A' і Γ→D (рис. 5.). У разі 10%-ї відносної деформації зонна структура зазнає ще більших змін. Тепер вже чітко окреслені абсолютний мінімум в околі т. A і локальні мінімуми на лініях Γ–D і Γ–Z. Таким чином, застосовність моделі експоненціального КФП для аналізу впливу одновісного тиску на оптичні властивості Tl_2S з точки зору модифікації зонної структури цього шаруватого кристала аж до 5%-ї відносної деформації не викликає сумнівів. Ця модель вочевидь застосовна і для більших деформацій, однак слід уточнити напрям непрямих оптичних переходів та їх кількість. Значення зонних параметрів, визначені із розрахунків зонної структури, наведені в табл. 2. Легко зауважити, що попри певну відмінність у кількісних значеннях зонних параметрів, є дуже хороша кореляція у динаміках зміни E_{gi1},E_{gi2} і E_{gi3}, визначених із оптичних досліджень впливу одновісного тиску (табл. 1) і розрахунків зонної структури шаруватого кристала Tl_2S у межах 5%-ї відносної деформації (табл. 2).

Одержані результати дають змогу для області лінійності залежності $E_{gi}=f(\varepsilon)$ (рис. 6) визначити деформаційний коефіцієнт ширини забороненої зони, який становить $\partial E_{gi}/\partial c \approx 3{,}6\cdot 10^{-2}$ еВ/Å ($p\|c$). У даному разі ми обмежились 5%-ю відносною деформацією, тому що, по-перше, досліджувані нами зразки таких великих деформацій не зазнавали, по-друге, при більших змінах параметра *c* починається вже складніша перебудова зонної структури і залежність $E_{gi}=f(\varepsilon)$ стає нелінійною.

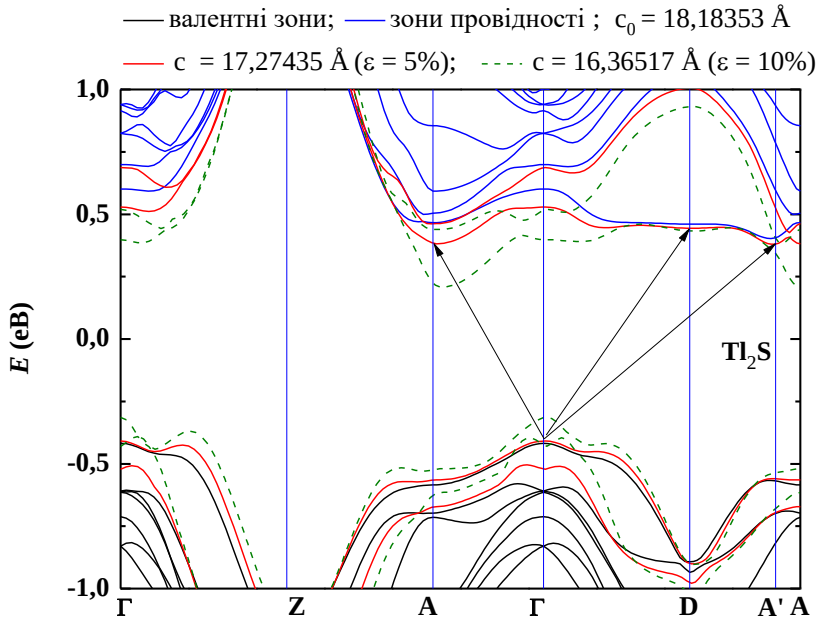

Рис. 5. Модифікація енергетичної зонної структури шаруватого кристала Tl_2S під впливом одновісного тиску. Стрілками спрощено показані непрямі оптичні переходи Γ→A' (на лінії D-A), Γ→A і Γ→ D.

Таблиця 2.
Значення параметрів E_{gi1}, E_{gi2} і E_{gi3}, одержані із розрахунків енергетичної зонної структури Tl_2S

Відносне зменшення параметра *c*, **ε** ,%	E_{gi1}, еВ	E_{gi2}, еВ	E_{gi3}, еВ	Відносне зменшення ширини забороненої зони $\lvert\Delta E_{gi}\rvert / E_{gi0}$, %
0	0,8209	0,8784	0,8841	0
0,5	0,8176	0,8758	0,8784	0,4
1,5	0,8113	0,8451	0,8708	1,2
5,0	0,7885	0,7908	0,8525	4
10,0	0,5213	0,7168	0,7467	36,5

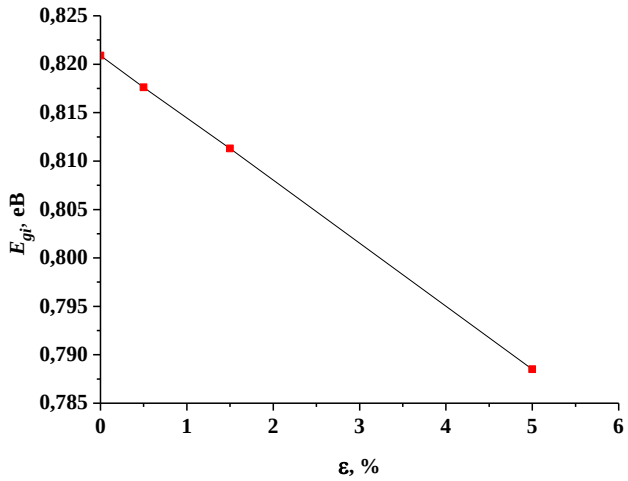

Рис. 6. Залежність ширини забороненої зони E_{gi} монокристалічного Tl_2S від відносної зміни параметра *c* елементарної комірки, $E_{gi}=f(\varepsilon)$.

Як бачимо, динаміка зміни ширини забороненої зони, визначена як із досліджень впливу одновісного тиску на оптичні властивості кристалічного Tl_2S (рис. 4), так і з розрахунків енергетичної зонної структури (рис. 6), є майже ідентичною. З огляду на певні розбіжності у кількісних значеннях зонних параметрів (див. табл. 1 і 2), може виникнути питання стосовно коректності вибору методу розрахунку. Тому доцільно порівняти наші результати з результатами інших дослідників. До публікації нашої праці [2], де вперше виконані розрахунки енергетичної зонної структури Tl_2S як об'ємного кристала (bulk Tl_2S), ніяких інших публікацій на цю тему ми не знайшли. Однак, у останні роки були опубліковані декілька праць [11-13] з результатами розрахунків зонної структури Tl_2S. Зокрема, у праці [11] наведені діаграми структури зон і густини станів Tl_2S, але без зазначення методу розрахунку. За даними авторів [11] ширина непрямої забороненої зони кристалічного Tl_2S становить E_{gi} = 0,80 eB. У теоретичній праці [12] виконані розрахунки зонних діаграм так званих TM-Tl_2S структур (transition metal doped Tl_2S), тобто, легованого перехідними металами Tl_2S. У цій праці *ab initio* розрахунки енергетичної зонної структури Tl_2S також були виконані в рамках теорії функціонала густини з врахуванням поляризації спіна [14-17]. Для функціонала обмінно-кореляційної взаємодії Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE exchange–correlation functional) [18, 19] було використане узагальнене градієнтне наближення (GGA - generalized gradient approximation). Однак, у [12] розрахунки виконані для одного ізольованого шару Tl_2S, який розглядали як двовимірну (2D) структуру (two-dimensional material). Зрозуміло, що у порівнянні з об'ємним кристалом це принципово інша ситуація. У праці [3] ми вже аналізували на прикладі розрахунків енергетичної зонної структури кристала GaSe [20] динаміку зміни зонних параметрів таких сполук у разі зміни кількості моношарів, для якої виконують розрахунок. Подібний результат одержаний і в [12], де значення ширини тепер уже прямої забороненої зони (E_{gd} = 1,37 eB) виявилось значно більшим, ніж для

об'ємного кристала. У праці [13], за такою ж методикою як і в [12], виконані розрахунки енергетичної зонної структури Tl_2S як об'ємного кристала. Результати розрахунків такі: Tl_2S непрямозонний напівпровідник з $E_{gi} = 0{,}90$ еВ. Отже, порівнюючи результати наших розрахунків зонної структури з представленими у цих працях, можна впевнено говорити і про правильний вибір методу розрахунку, і про досить добре узгодження кількісних значень зонних параметрів.

Висновки.

Теоретичний аналіз результатів досліджень впливу одновісного тиску на оптичні властивості монокристалічного Tl_2S із застосуванням моделі формування експоненціального КФП дав змогу дослідити динаміку зміни ширини непрямої забороненої зони, E_{gi}, і визначити баричний коефіцієнт, який становить $\partial E_{gi}/\partial p \approx -1{,}07\cdot10^{-8}$ еВ/Па ($p\|c$). Для з'ясування відповідності одержаної динаміки зміни зонних параметрів E_{gi1}, E_{gi2} і E_{gi3} можливим змінам зонної структури, спричиненим такою деформацією кристала, в рамках теорії функціонала густини були виконані *ab initio* розрахунки енергетичної зонної структури Tl_2S для випадків зменшення параметра c елементарної комірки кристала Tl_2S на 0,5; 1,5; 5 і 10%. Встановлено, що у межах 5%-ї відносної деформації ε залежність $E_{gi}=f(\varepsilon)$ є лінійною. Деформаційний коефіцієнт ширини забороненої зони, визначений для області лінійності залежності $E_{gi}=f(\varepsilon)$, становить $\partial E_{gi}/\partial c \approx 3{,}6\cdot10^{-2}$ еВ/Å ($p\|c$). Одержана із цих розрахунків динаміка зміни зонних параметрів E_{gi1}, E_{gi2} і E_{gi3} цілком відповідає динаміці зміни цих величин, яка одержана із теоретичного аналізу оптичних спектрів поглинання деформованого кристала Tl_2S. Таким чином, взаємодоповнюючий аналіз результатів досліджень впливу одновісного тиску на оптичні властивості монокристалічного Tl_2S і розрахунків модифікації енергетичної зонної структури цього кристала, зумовленою такою деформацією, переконливо показав застосовність фізичного механізму формування експоненціального КФП у непрямозонних напівпровідниках для дослідження оптичних властивостей таких матеріалів. Одночасно підтверджений висновок про те, що експоненціальна форма КФП у кристалічному Tl_2S не спричинена особливостями взаємодії між шарами у цьому шаруватому напівпровіднику, а зумовлена його зонною структурою.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Белюх В., Павлик Б., Данилюк Г.* Вплив одновісного тиску на оптичні властивості монокристалічного Tl_2S у ділянці краю фундаментального поглинання. I. Експеримент // Електроніка та інформаційні технології. – 2020. – Випуск 13. – С. 126–136.
2. *Belyukh V.M., Danylyuk A.D., Glukhov K.E., Stakhira I.M.* Optical Properties and Band Structure of a Layered Tl_2S Crystal // Physics of the Solid State. – 2013. – V. 55, № 11. – P. 2317–2323.
3. *Белюх В., Павлик Б., Данилюк Г.* Можливий фізичний механізм формування експоненціального краю фундаментального поглинання у непрямозонних напівпровідниках // Електроніка та інформаційні технології. – 2019. – Випуск 12. – С. 133–145.
4. *Уханов Ю. И.* Оптические свойства полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 366 с.
5. *Беленький Г. Л., Салаев Э. Ю., Сулейманов Р. А.* Деформационные явления в

слоистых кристаллах // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 115, № 1. – С. 89–127.

6. *Логвиненко А. А., Спитковский И. М., Стахира И. М.* Особенности взаимодействия атомов в слоистых кристаллах // Физика твердого тела. – 1974. – № 9. – С. 2743–2745.
7. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. B. – 1964. – Vol. 136, № 3. – P. 864–871.
8. *Kohn W., Sham L. J.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. A. – 1965. – Vol. 140, № 4. – P. 1133–1138.
9. *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.
10. *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 // Reviews of Modern Physics. – 1992. – Vol. 64, № 4. – P. 1045–1097.
11. *Chia X., Ambrosi A., Sofer Z. et al.* Anti-MoS_2 Nanostructures: Tl_2S and Its Electrochemical and Electronic Properties // ACS Nano – 2016. – Vol. 10, № 1. – P. 112(A)–123(L).
12. *Song N., Wang Y., Yu W. et al.* Electronic, magnetic properties of transition metal doped Tl_2S: First-principles study // Applied Surface Science. – 2017. – V. 425, № 7. – P. 393–399.
13. *Shen S., Liang Y., Ma Y. et al.* Tl_2S: Metal-Shrouded Two-Dimensional Semiconductor // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – V. 20, № 21. – P. 14778–14784.
14. *Kresse G., Hafner J.* Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B – 1993. – V. 47, № 1. – P. 558–561.
15. *Kresse G., Hafner J.* Ab initio // Phys. Rev. Rev. B. – 1994. – Vol. 49, № 20. – P. 14251–14269.
16. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energycalculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, № 16. – P. 11169–11186.
17. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computational Material Science. – 1996. – Vol. 6, № 1. – P. 15–50.
18. *Perdew J. P., Wang Y.* Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 45, № 23. – P. 13244–13249.
19. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // Physical Review Letters. – 1996. – Vol. 77, № 18. – P. 3865–3868.
20. *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.

ISSN 2224-087X. Електроніка та інформаційні технології. 2020. Випуск 14

THE EFFECT OF UNIAXIAL PRESSURE ON THE OPTICAL PROPERTIES OF SINGLE-CRYSTAL Tl_2S IN THE REGION OF FUNDAMENTAL ABSORPTION EDGE. II. THEORETICAL ANALYSIS

V. Belyukh, B. Pavlyk, H. Danylyuk

Ivan Franko National University of Lviv,
107 Tarnavsky St., UA–79017 Lviv, Ukraine
belyukh@electronics.lnu.edu.ua

This is the second part of the article (the first part was published in the previous issue of the journal) devoted to the study of the effect of uniaxial pressure on the optical properties of a Tl_2S layered crystal. In this part, a theoretical analysis of the experimental results is carried out using the model of the formation of an exponential fundamental absorption edge (FAE) in indirect-gap semiconductors. This made it possible to study the dynamics of changes in the width of the indirect band gap, E_{gi}, of this semiconductor and to determine the pressure coefficient, which is $\partial E_{gi}/\partial p \approx -1{,}07\cdot10^{-8}$ eV/Pa ($p\|c$). The accuracy of determining the values of the band parameters in the course of the simulation was no worse than ± 0.002 eV. To clarify the correspondence of the obtained dynamics of changes in the band parameters E_{gi1}, E_{gi2} and E_{gi3} to possible changes in the band structure caused by such a deformation of the crystal, *ab initio* calculations of the energy band structure of Tl_2S were performed within the framework of the density functional theory for cases of a decrease in the parameter c of the unit cell of a Tl_2S crystal by 0,5; 1,5; 5 and 10%. It was found that within 5%-th relative deformation ε, the dependence $E_{gi}=f(\varepsilon)$ is linear. The deformation coefficient of the indirect band gap, determined for the region of linearity of the dependence $E_{gi}=f(\varepsilon)$, is equal to $\partial E_{gi}/\partial x \approx 3{,}6\cdot10^{-2}$ eV/Å ($p\|c$). The dynamics of changes in the band parameters E_{gi1}, E_{gi2} and E_{gi3} obtained from these calculations fully corresponds to the dynamics of changes in these quantities obtained from a theoretical analysis of the optical absorption spectra of a deformed Tl_2S crystal. Thus, a mutually complementary analysis of the results of studies of the effect of uniaxial pressure on the optical properties of Tl_2S single crystal and calculations of the modification of the band structure of this crystal due to such deformation has shown the applicability of the physical mechanism of the formation of exponential FAE in indirect-gap semiconductors to study the optical properties of such materials. At the same time, the conclusion was confirmed that the exponential character of the FAE in crystalline Tl_2S is due to its band structure, and not to the peculiarities of the interaction between the layers in this layered semiconductor.

Key words: fundamental absorption edge, Urbach rule, indirect-gap semiconductors, tallium (I) sulfide Tl_2S, uniaxial pressure.

Стаття: надійшла до редакції *10.10.2020,*
доопрацьована *15.10.2020,*
прийнята до друку *20.10.2020*