









ВПЛИВ ТИСКУ НА ЕЛЕКТРОННИЙ ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СПЕКТР КРИСТАЛУ СУЛЬФІДУ КАДМІЮ ЗІ СТРУКТУРОЮ СФАЛЕРИТ

А. І. Кашуба^{1,*}, Б. Андрієвський², І. В. Семків¹, Г. А. Ільчук¹,
М. Я. Рудиш^{1,3,4,5}, П. А. Щепанський^{1,3,4}, М. С. Каркульовська¹, Р. Ю. Петрусь¹
¹Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна,
*e-mail: Andrii.I.Kashuba@lpnu.ua

²Кошалінський університет технологій, вул. Снядецьких, 2, Кошалін, 75453, Польща

³Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 19, Львів, 79005, Україна

⁴Гуманітарно-природничий університет імені Яна Длугоша в Ченстохові,
ал. Армії Крайової, 13/15, Ченстохова, 42200, Польща

⁵Волинський національний університет імені Лесі Українки, вул. Потапова, 9, Луцьк, 43025, Україна

(Отримано 15 листопада 2021 р.; в остаточному вигляді — 16 грудня 2021 р.; прийнято до друку — 20 грудня 2021 р.;
опубліковано онлайн — 15 лютого 2022 р.)

У межах теорії функціонала густини досліджено вплив тиску на електронну енергетичну структуру кристала CdS. Для розрахунку обмінно-кореляційного потенціалу використано узагальнене наближення градієнта (GGA) та параметризацію Пердю–Берк–Ернцгофа (PBEsol). Розраховано основні рівноважні фізичні параметри кристала CdS зі структурою сфалерит. Досліджено структурні та електронні властивості в діапазоні гідростатичного тиску від 0 до 90 GPa. Обчислено електронну енергетичну структуру й щільність станів за різних тисків. Проведено кореляційний аналіз рівноважних структурних параметрів, модуля об'ємного тиску та найменшої ширини забороненої щільності розрахованих параметрів із наявними експериментальними даними та іншими теоретичними результатами.

Ключові слова: електронна енергетична структура, заборонена зона, тиск, потенціал об'ємної деформації.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.26.1701>

I. ВСТУП

Сульфід кадмію (CdS) є представником кристалічної групи $A^{II}B^{VI}$ та кристалізується в різних структурних типах (сфалерит та вюрцит) за нормальних умов, залежно від умов вирощування [1–3]. Кристали, тонкі плівки та нанокompatитні структури на основі CdS широко використовують в оптоелектронних пристроях. Із цього погляду вивчення структурних властивостей і динаміки електронного спектра кристала CdS під дією зовнішніх тисків становить значний фундаментальний інтерес.

Деякі відомості про вплив тиску на структуру та фундаментальні властивості кристалів групи $A^{II}B^{VI}$ (CdTe, CdSe, CdS) є в окремих експериментальних та теоретичних роботах [4–8]. Зокрема, експериментальні дослідження зміни ширини забороненої зони під тиском 0–3 GPa представлені в [4], теоретично розглянуто вплив тиску (0–280 GPa) на електронну енергетичну структуру CdSe у структурі сфалерит, вюрцит та кам'яної солі — [5]. Зазначимо, що в роботі [5] розрахунок проведено з використанням наближення локальної щільності (LDA). В інших працях [6–8] подано результати вивчення структурних, електронних та теплових властивостей кристала CdS в кубічній структурі. Проте властивості цих матеріалів ще потребують подальших досліджень. Зокрема, ця проблема досі не розв'язана для кристала CdS у структурі сфалерит.

У цій праці подано результати дослідження впливу

тиску (0–90 GPa) на електронні властивості кристала CdS зі структурою сфалерит. Установлено залежність ширини забороненої зони від гідростатичного тиску та потенціал об'ємної деформації, а також похідні першого та другого порядку від тиску для G–G переходу.

II. МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ

Теоретичні розрахунки виконано в межах теорії функціонала щільності (DFT). Для розрахунку властивостей монокристалічного CdS (див. рис. 1) використано кристалову ґратку з наведеними нижче в таблиці 1 параметрами. Для йонних потенціалів — ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта (Vanderbilt) [9]. Для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми застосовано функціонал у наближенні узагальненого градієнта апроксимації (GGA) та параметризації Пердю–Берк–Ернцгофа (Purdue–Burke–Ernzerhof, PBEsol) [10]. Як кореляційний потенціал до границі високої електронної густини використано рівняння Кеperlі–Алдера (Ceperley–Alder) та Гелла–Манна–Брюкнера (Gell–Mann–Brueckner).

Розподіл зарядової густини обчислювали методом спеціальних точок із залученням техніки демпфування заряду. Для кожної кристалічної структури проводили релаксацію позицій йонів на основі розрахованих атомних сил та визначали інтегральне напруження комірки.



Для розрахунків електронного енергетичного спектра CdS використано енергію обрізання плоских хвиль $E_{\text{cut-off}} = 660$ eV. Збіжність загальної енергії становила близько $5.0 \cdot 10^{-6}$ eV/atom. Електронна конфігурація для атомів є такою: Cd — [Kr] $4d^{10}5s^2$, S — [Ne] $3s^23p^4$, де стан [Kr] і [Ne] належать до остова. Інтегрування за зоною Бріллюена виконували по сітці з $4 \times 4 \times 2$ k -точок, отриманих за допомогою схеми Монхорста-Пака (Monkhorst-Pack) [11].

Оптимізували атомні координати й параметри елементарної комірки з використанням методу Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno, BFGS). Оптимізацію продовжували доти, поки сили, що діють на атоми, не стали меншими за 0.01 eV/Å, максимальне зміщення $5.0 \cdot 10^{-4}$ Å, а механічні напруги в комірці — меншими за 0.02 GPa. Ці параметри достатньо малі, щоб привести до високої збіжності повної енергії досліджуваних структур [12–14]. Зонно-енергетичну діаграму побудовано за високосиметричними точками зони Бріллюена (Brillouin zone, BZ) у зворотному просторі X(0.5, 0, 0), R(0.5, 0.5, 0.5), M(0.5, 0.5, 0) та G (0, 0, 0).

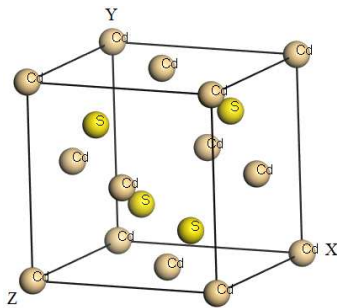


Рис. 1. Вид оптимізованої структури кристала CdS
Fig. 1. View of the optimized structure of the CdS crystal

III. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ОБГОВОРЕННЯ

У таблиці 1 наведені експериментальні та теоретичні значення рівноважних ($p = 0$ GPa) параметрів кристалічної ґратки, а також значення найменшої ширини забороненої зони (E_g) та модуль об'ємного стиску (B_0). Певне перевищення теоретично отриманих значень для параметрів ґратки викликано нехтуванням нульових коливань та переоцінкою значень енергії зв'язку у формалізмі GGA.

На рисунку 2 наведено електронну енергетичну діаграму для кристала CdS із структурою сфалерит уздовж високосиметричних ліній BZ за високих тисків (10 та 50 GPa) (результати дослідження зонно-енергетичної структури кристала CdS із структурою сфалерит за нормальних умов наведено в [15]). Тут енергію відраховано від положення рівня Фермі ($\Delta E = E - E_F$).

Параметр	Ця робота	Літературні відомості
$a = b = c, \text{Å}$	6.013435	5.95 [6]
$V_0, \text{Å}^3$	217.454243	—
$E_{g,0}, \text{eV}$	1.362	0.999 [6]
B_0, GPa	55.54	56.84 [6]
B'_0	2.33	3.98 [6]
α, eV	-1.16	—
E_{BZ}, eV	1.3958 — (1) 1.36315 — (2)	—
$A, \text{eV GPa}^{-1}$	0.01498 — (1) 0.02095 — (2)	$-5.6 \cdot 10^{-3}$ (для структури NaCl) [7]
$C, \text{eV GPa}^{-2}$	$-1.04 \cdot 10^{-4}$ — (1) $-2.79 \cdot 10^{-4}$ — (2)	—
$D, \text{eV GPa}^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	—

Табл. 1. Експериментальні й теоретичні рівноважні структурні параметри ($a, b, c, V_0, p = 0$ GPa) кристала CdS зі структурою сфалерит ($E_{g,0}$ — найменша ширина забороненої щілини, B_0 — модуль об'ємного стиску та його перша похідна від тиску (B'_0), α — потенціал об'ємної деформації, E_{BZ}, A, C, D — коефіцієнти апроксимації (1) та (2))
Table 1. Experimental and theoretical equilibrium structural parameters ($a, b, c, V_0, p = 0$ GPa) of a CdS crystal with sphalerite structure ($E_{g,0}$ — band gap, B_0 — bulk modulus and its pressure derivative (B'_0), α — volume deformation potential, E_{BZ}, A, C, D — approximation coefficients (1) and (2))

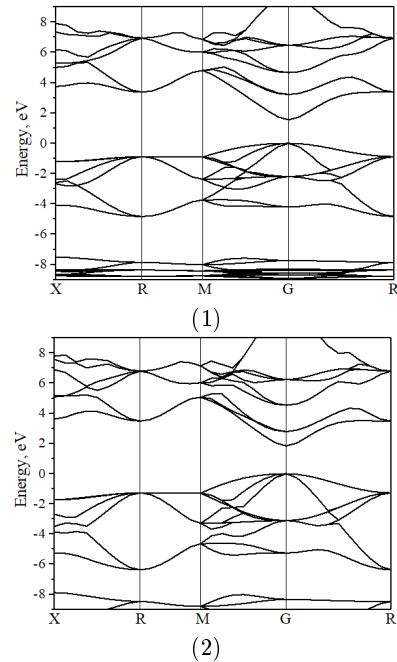


Рис. 2. Електронна енергетична діаграма кристала CdS за тиску 10 GPa (1) та 50 GPa (2)
Fig. 2. Electron-energy structure of a CdS crystal at a pressure of 10 GPa (1) and 50 GPa (2)

Аналіз результатів теоретичних розрахунків електронних енергетичних зон показує, що найменша заборонена щілина локалізована в центрі BZ (точка G). Це означає, що кристали характеризуються прямою енергетичною забороненою щілиною ($E_g^{(dir)}$). У разі прикладання гідростатичного тиску найменша ширина забороненої щілини також формується прямозонними переходами ($E_g^{(dir)}$), локалізованими в G точці зони Бріллюена. Збільшення прикладеного тиску приводить до збільшення значення ширини забороненої щілини (див. рис. 3). Цей теоретичний результат добре зіставляється з відомими експериментальними даними для халькогенідів кадмію [4]. Збільшення ширини забороненої зони з тиском указує на зменшення електропровідності за вищих тисків. Така поведінка є нормальною й спостерігається в інших роботах для різних сполук [4–7].

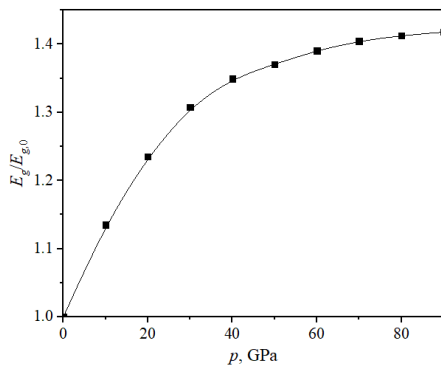


Рис. 3. Розраховані відношення енергетичних проміжків (перехід G–G) до рівноважного значення забороненої зони для кристала CdS як функція тиску

Fig. 3. Calculated ratio of energy gaps (G–G transition) to equilibrium value of bandgap for CdS crystal as function of pressure.

Порівнюючи теоретичні результати з експериментальними даними (див. табл. 1), можна побачити, що розрахунки в наближенні GGA-PBEsol для кристала CdS призводять до занижених значень забороненої щілини. Це заниження є особливістю розрахунків та спостерігається досить часто в науковій літературі [16–18]. Метою роботи є встановити залежності основних енергетичних параметрів від прикладених тисків. Зокрема, функціональну залежність значення ширини забороненої щілини ($E_{g,p}$) від тиску та її коефіцієнтів можна виявити, використавши співвідношення [19]:

$$E_{BZ,p} = E_{BZ} + Ap + Cp^2, \quad (1)$$

де E_{BZ} — енергія в eV, p — тиск у GPa, A і C — похідні від тиску першого та другого порядку відповідно. Розраховані значення E_g^0 , A і C для переходу G–G наведені в таблиці 1. Зазначимо, що кореляція отриманих теоретичних параметрів $E_g(p)$ з функціональною залежністю (1) є невисокою (коефіцієнт детермінації R^2 становить 0.983). З метою знаходження кращої функціональної залежності $E_g(p)$ проведено апроксимацію отриманих значень поліномами вищих

порядків. Зокрема, найкращу збіжність теоретичних параметрів $E_g(p)$ отримано для полінома третього порядку (2) (кубічний сплайн). Коефіцієнт детермінації під час аналізу функціональною залежністю (2) становить 0.999.

$$E_{BZ,p} = E_{BZ} + Ap + Cp^2 + Dp^3. \quad (2)$$

Потенціал об’ємної деформації (α , див. таблиця 1) визначаємо виразом [19]:

$$\alpha = \frac{d E_{g,p}}{d \ln V_p}. \quad (3)$$

На рисунку 4 наведено залежність від тиску прямих та непрямих заборонених щілин для CdS зі структурою сфалерит для різних точок BZ. Зазначимо, що залежність енергії для прямозонних переходів (X–X, R–R, M–M, G–G) від тиску описуємо кубічним сплайном (2) (коефіцієнт детермінації $R^2 > 0.998$). Однак непрямозонні переходи (G–R) точніше описує квадратна залежність (1). Отримані значення лінійного коефіцієнта тиску та потенціалу об’ємної деформації наведено в таблиці 2.

Перехід	Лінійний коефіцієнт тиску	Потенціал об’ємної деформації
X–X	0.00595	–0.33
R–R	0.00945	–0.53
M–M	0.0134	–0.74
G–G	0.02095	–1.16
G–R	0.0023	–0.13

Табл. 2. Розраховані значення лінійного коефіцієнта тиску (в meV/GPa) та потенціалу об’ємної деформації (в eV) енергетичних заборонених зон у кристалі CdS для тисків від 0 до 90 GPa

Table 2. Calculated linear pressure coefficients (in meV/GPa) and volume deformation potentials (in eV) of energy band gaps in CdS crystal for pressures between 0 and 90 GPa

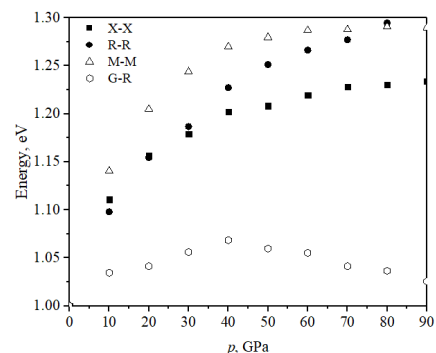


Рис. 4. Розраховані відношення енергетичних проміжків прямих та непрямих заборонених зон до рівноважного їх значення для кристала CdS як функція тиску

Fig. 4. Calculated ratio of direct and indirect band gaps to equilibrium value of them for CdS crystal as function of pressure

Аналіз парціальних внесків окремих станів у функцію повної щільності станів (див. рис. 5) та парціальних внесків окремих зон в електронну щільність дав змогу визначити генезис формування зони провідності та валентних зон кристала CdS із структурою сфалерит. Найнижчі зони від -13 до -11 eV сформовані s -станами S. Формування інших зон, розташованих в інтервалі енергії від -10.5 до -9 eV, походить від внесків d -станів Cd. Така поведінка характерна й для інших сполук групи $A^{II}B^{VI}$ ($A = \text{Cd}, B = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) за нормальних умов ($p = 0$ GPa) [6]. Вершина валентного комплексу переважно сформована з p -станів S із деяким внеском p -станів Cd. Своєю чергою дно зони провідності здебільшого формується p -станами Cd і S, а також s -станами Cd. Враховуючи правила відбору, результати розрахунків зонно-енергетичного спектра та щільності станів, можемо припустити, що найменшу заборонену зону формують прямі $s - p$ переходи. Припускаємо, що прямозонні переходи (локалізовані в точці G BZ) можуть формуватися переходами у зв'язку S-Cd, аналогічна поведінка реалізується із застосуванням тиску 0–90 GPa.

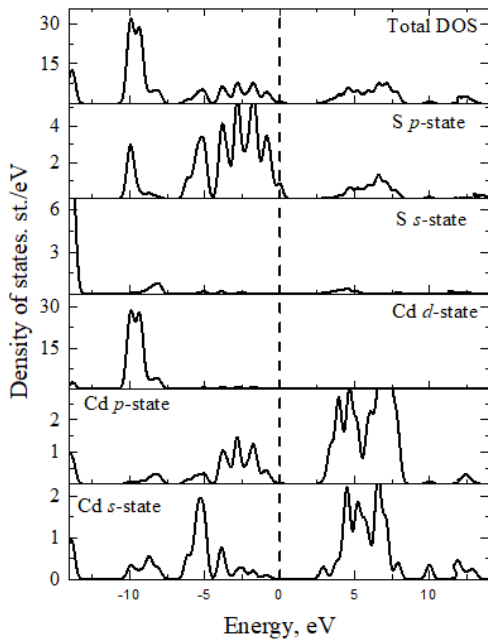


Рис. 5. Щільність станів для кристала CdS при 50 GPa
Fig. 5. Total density of states for CdS crystal at 50 GPa

На рисунку 6 показано вплив гідростатичного тиску на нормований об'єм елементарної комірки та сталої кристалічної ґратки кристала CdS зі структурою сфалерит. Спостерігаємо зменшення об'єму елементарної комірки та її параметрів зі зростанням тиску. Використовуючи обчислені значення модуля об'ємного стиску B_0 залежно від прикладеного тиску (див. рис. 7), виявили, що модуль об'ємного стиску зростає із тиском за параболічним законом (4) (коефіцієнт детермінації R^2 становить 0.999).

$$B_0(p) = 86.42 + 2.33p + 0.13p^2. \quad (4)$$

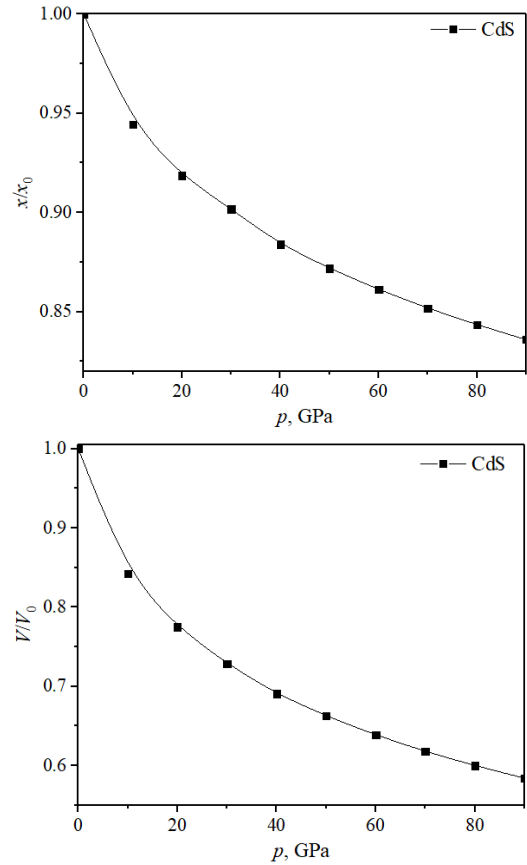


Рис. 6. Залежність відносних параметрів кристалічної ґратки кристала CdS від тиску
Fig. 6. Dependence of relative parameters of the crystal lattice of the CdS crystal on pressure

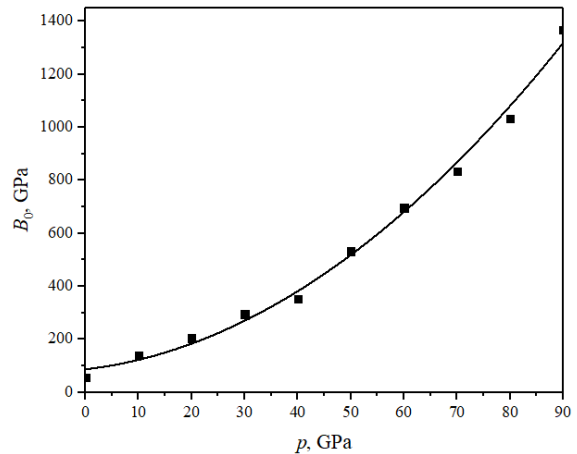


Рис. 7. Залежність модуля об'ємного стиснення від тиску
Fig. 7. Dependence of bulk modulus on pressure

IV. ВИСНОВКИ

Із використанням надійних методів теорії функціонала густини та відомих наближень проведено першопринципні теоретичні дослідження електронного

енергетичного спектра кристала CdS із структурою сфалерит. Установлено, що найменша заборонена щілина локалізована в центрі BZ (тобто в точці G) і не зміщується під час застосування тиску. Отже, найменшу заборонену щілину кристала CdS описуємо прямозонним оптичним переходом. Отримано гарне узгодження теоретичних значень ширини забороненої щілини з відомими експериментальними результатами.

Також розраховано потенціал об'ємної деформації, похідні першого та другого порядку від тиску для прямозонних і непрямоzonних переходів. Виявлено, що залежність прямозонних переходів від тиску точніше описує кубічний сплайн. Натомість залежність

непрямоzonних переходів від тиску є параболічною. Отримані параметри показують хорошу кореляцію з експериментальними та іншими теоретичними результатами.

ПОДЯКА

Робота виконана в межах проекту 0121U108649 Міністерства освіти і науки України. Комп'ютерне моделювання виконано з використанням коду CASTEP у ІСМ Варшавського університету (проект № G81-13) та у WCSS Вроцлавського технологічного університету (проект № 053).

-
- [1] I. O. Oladeji, L. Chow, *Thin Solid Films* **474**, 77 (2005); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.114>.
- [2] W. Mahmood, J. Ali, I. Zahid, A. Thomas, A. ul Haq, *Optik* **158**, 1558 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.01.045>.
- [3] H. Ilchuk, R. Petrus, A. Kashuba, I. Semkiv, E. Zmiiovskia, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **699**, 1 (2020); <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1732532>.
- [4] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, J. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 67 (2004); <https://doi.org/10.1063/1.1638879>.
- [5] O. Zakharov, A. Rubio, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **51**, 4926 (1995); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.4926>.
- [6] S. Ouendadji, S. Ghemid, H. Meradji, F. El Haj Hassan, *Comp. Mater. Sci.* **50**, 1460 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.11.035>.
- [7] P. Cervantes, Q. Williams, M. Côté, O. Zakharov, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **54**, 17585 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.17585>.
- [8] J. J. Tan, Y. Li, G. F. Ji, *Acta Phys. Pol. A* **120**, 501 (2011); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.120.501>.
- [9] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [10] J. P. Perdew *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- [11] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [12] R. Yu. Petrus, H. A. Ilchuk, A. I. Kashuba, I. V. Semkiv, E. O. Zmiiovskia, *Opt. Spectrosc.* **126**, 220 (2019); <https://doi.org/10.1134/S0030400X19030160>.
- [13] M. Y. Rudysh *et al.*, *J. Alloys Compd.* **826**, 154232 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154232>.
- [14] A. V. Franiiv, A. I. Kashuba, O. V. Bovgyra, O. V. Futey, *Ukr. J. Phys.* **62**, 679 (2017); <https://doi.org/10.15407/ujpe62.08.0679>.
- [15] A. I. Kashuba *et al.*, Pressure effect on the electronic spectra of CdSe and CdS (submission to *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2021).
- [16] S. V. Syrotyuk, *Phys. Chem. Solid State* **21**, 695 (2021); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.695-699>.
- [17] S. V. Syrotyuk, M. K. Hussain, *Phys. Chem. Solid State* **22**, 529 (2021); <https://doi.org/10.15330/pcss.22.3.529-534>.
- [18] A. I. Kashuba *et al.*, *Condens. Matter Phys.* **24**, 23702 (2021); <https://doi.org/10.5488/CMP.24.23702>.
- [19] C. M. I. Okoye, *Solid State Commun.* **129**, 69 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2003.09.014>.

INFLUENCE OF PRESSURE ON THE ELECTRONIC ENERGY STRUCTURE OF CADMIUM SULPHIDE CRYSTAL WITH ZINCBLLENDE STRUCTURE

A. I. Kashuba¹, B. Andriyevsky², I. V. Semkiv¹, H. A. Ilchuk¹, M. Ya. Rudysh^{1,3,4,5}, P. A. Shchepanskyi^{1,3,4}, M. S. Karkulovska¹, R. Y. Petrus¹

¹*Lviv Polytechnic National University, 12, Bandera St., Lviv, UA-79046, Ukraine*

²*Koszalin University of Technology, 2, Sniadeckich St., Koszalin 75-453, Poland*

³*Ivan Franko National University of Lviv, 19, Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

⁴*Jan Długosz University in Częstochowa,*

13/15, Armii Krajowej Al., Częstochowa 42-200, Poland

⁵*Lesya Ukrainka Volyn National University, 9, Potapov St., Lutsk, UA-43025, Ukraine*

Cadmium sulfide (CdS) crystal is a representative of $A^{II}B^{VI}$ crystal group and exhibits typical semiconductor behavior. CdS crystal can exist in either zinc-blende or hexagonal (wurtzite) structures under normal conditions, depending on the growth conditions. These crystals remain an important research field because of their wide application in various fields of optoelectronic devices. From this point of view, the

study of structural properties and the dynamics of electronic spectra of CdS crystal under the action of external pressures is of fundamental interest for studying the process of stabilization in compounds.

We have investigated the effect of pressure on the electronic band structure of CdS crystal using the density functional theory. In this approach, the generalized gradient approximation (GGA) and the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBEsol) parameterization were used for the exchange–correlation potential calculation. The ground-state properties were determined for the bulk material (CdS) in zinc blende structure. Structural and electronic properties were studied in the range of hydrostatic pressures between 0 and 90 GPa. The electron band-energy structure and density of states were calculated at different pressures. The equilibrium structural parameters, bulk modules and bandgaps were calculated and compared with the available experimental data and other theoretical results. The effect of pressure on the energy gap, total energy, and lattice parameters of CdS crystal has been determined and compared with other known data.

Key words: electron band structure, bandgap, pressure, volume deformation potential.