

09,03

Оптические свойства и зонная структура слоистого кристалла Tl_2S

© В.М. Белюх¹, А.Д. Данылюк¹, К.Е. Глухов², И.М. Стахира¹

¹ Львовский национальный университет им. Ивана Франко,
Львов, Украина

² Ужгородский национальный университет,
Ужгород, Украина

E-mail: belyukh@electronics.lnu.edu.ua

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2013 г.)

Проведено исследование спектров оптического поглощения слоистого кристалла Tl_2S ($T = 293$ К). Установлено, что край фундаментального поглощения во всех исследованных образцах имеет экспоненциальную форму. В рамках теории функционала плотности впервые выполнены *ab initio* расчеты энергетической зонной структуры Tl_2S . На основе взаимодополняющего анализа результатов оптических измерений и расчета энергетической зонной структуры данного материала предложена модель формирования экспоненциального края фундаментального поглощения слоистого полупроводника Tl_2S .

1. Введение

Исследование свойств слоистых кристаллов важно в первую очередь с точки зрения обнаружения и изучения эффектов, которые проявляются только в низкоразмерных (в данном случае квазидвумерных) системах. Квазидвумерность слоистых кристаллов обусловлена наличием в них двух типов связей: сильной ионно-ковалентной связи между атомами в слое и слабой вандер-ваальсовой связи между слоями. Это приводит к тому, что электроны в таких кристаллах вынуждены двигаться преимущественно в двух направлениях. Поэтому слоистые кристаллы рассматривают как системы со сниженной размерностью. Именно к таким объектам и принадлежит слоистый полупроводник Tl_2S .

Минерал Tl_2S , известный как карлинит, в природных условиях впервые был открыт в американском штате Невада [1]. Синтетический сульфид таллия получают как в виде монокристаллов (см., например, [2,3]), так и в виде химически осажденных пленок [4,5]. Монокристаллы Tl_2S представляют собой мягкое слоистое вещество черного цвета и легко скалываются по плоскости совершенной спайности (0001). Свежесколотые поверхности Tl_2S в случае качественных кристаллов являются почти идеальными объектами для оптических исследований. Первые исследования Tl_2S [6] были связаны с возможностью использования этого материала для детекторов ИК-излучения. Однако вскоре интерес к практическому использованию этого слоистого полупроводника угас по вполне понятной причине: в спектральном диапазоне собственной фотопроводимости Tl_2S конкурентов у кремния нет. И только возросший интерес к низкоразмерным системам [7] возродил исследования Tl_2S . Наиболее полно исследована структура сульфида таллия. Уже первые кристаллографические исследования показали [2,8], что кристаллическая структура Tl_2S подобна структуре типа анти- CdI_2 , но с параметрами решетки a и c , приблизительно в 3 ра-

за бóльшими. Для уточнения параметров кристаллической решетки сульфида таллия авторы [9] выполнили рентгеноструктурные исследования монокристаллов и порошков Tl_2S и получили следующие результаты: тригональная сингония, пространственная группа $R\bar{3}$, $a = 12.150(2)$ Å, $c = 18.190(4)$ Å, $V = 2325.5(7)$ Å³. Исследования фотопроводимости монокристаллов Tl_2S позволили получить температурную зависимость ширины запрещенной зоны и определить термический коэффициент $\partial E_g / \partial T \approx -4.93 \cdot 10^{-4}$ eV/K [10]. Оптические свойства Tl_2S изучены очень мало. В частности, авторы [4], исследуя оптическое поглощение в химически осажденных пленках сульфида таллия (толщина пленок составляла 0.05–1.0 μm), пришли к выводу, что Tl_2S является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 1$ eV. Однако несколько позже [5] эти же авторы, снова изучая оптическое поглощение в химически осажденных пленках сульфида таллия, сделали предположение, что край фундаментального поглощения (КФП) в Tl_2S формируется прямыми запрещенными переходами. Ширина запрещенной зоны, определенная в предположении, что Tl_2S является прямозонным полупроводником, составляет $E_g \approx 1.12$ eV [5]. Как видим, выводы о типе слоистого полупроводника Tl_2S , а также значения ширины запрещенной зоны являются противоречивыми даже в случае результатов, полученных одной группой исследователей. Что касается монокристаллического Tl_2S , то никаких данных о его оптических свойствах нам найти не удалось. Поэтому наши исследования оптических свойств кристаллов Tl_2S в области КФП являются, по-видимому, одними из первых [11].

2. Экспериментальные результаты

Монокристаллы Tl_2S , исследуемые в настоящей работе, выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера. Ось роста находилась в плоскости (0001). Структура полученных монокристаллов исследовалась ме-

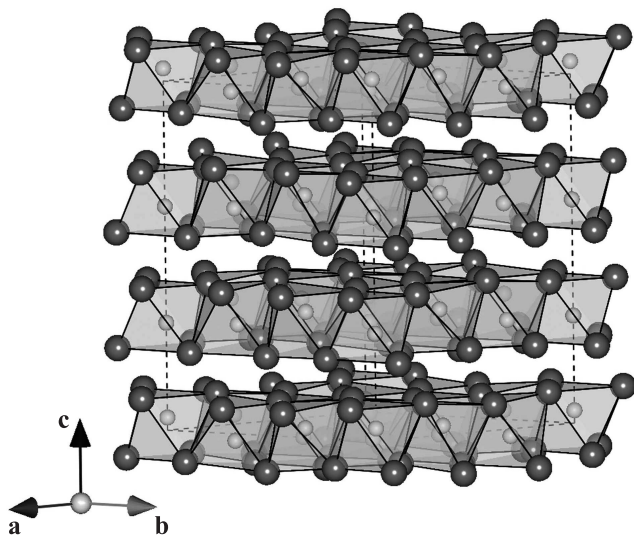


Рис. 1. Гексагональная элементарная ячейка Tl_2S . Большие шары – атомы Tl, маленькие шары — атомы S.

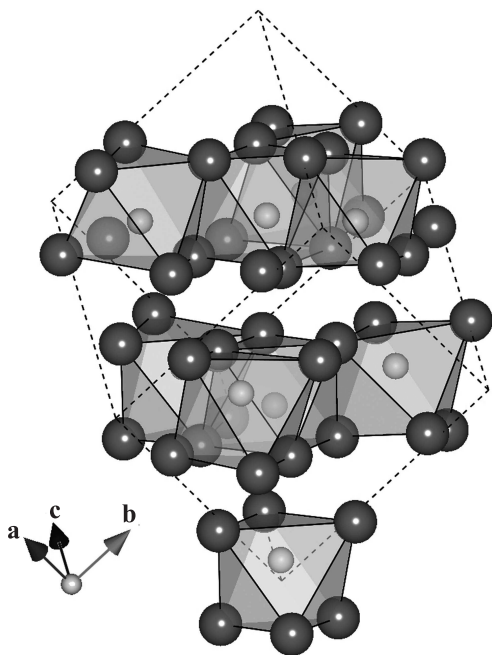


Рис. 2. Ромбоэдрическая элементарная ячейка Tl_2S . Обозначение атомов то же, что на рис. 1.

тодом рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре HZG-4a (излучение $CuK\alpha$ -линии с длиной волны $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). На основе полученных рентгенограмм рассчитаны параметры гексагональной ($a = b = 12.148(4) \text{ \AA}$, $c = 18.183(8) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 2323.8(7) \text{ \AA}^3$, рис. 1) и ромбоэдрической ($a = b = c = 9.269(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 81.878^\circ$, $V = 774.6(7) \text{ \AA}^3$, рис. 2) элементарных ячеек. Полученные значения параметров кристаллической решетки очень близки к значениям, приведенным в [9]. Это дает

основания считать, что исследуемые нами кристаллы Tl_2S вполне соответствуют стехиометрическому составу и имеют свойственную им структуру. Образцы для оптических исследований получали путем скалывания кристаллов Tl_2S по плоскости (0001). Поверхности образцов (диапазон толщин $50\text{--}350 \mu\text{m}$) были достаточно высокого качества и никакой дополнительной обработки не требовали. Оптические измерения выполнялись на спектрофотометре UV3600 Shimadzu при комнатной температуре. Основная проблема, которая встает перед исследователями оптических свойств монокристаллических образцов Tl_2S , — достаточно интенсивное окисление свежесколотых поверхностей в условиях окружающей атмосферы. Поэтому для устранения возможного влияния окисного слоя на результаты исследований все оптические измерения выполнялись приблизительно в течение получаса после скалывания образца. За это время образцы не успевали заметно окислиться; таким образом, влияние окисного слоя не могло быть существенным. На основе экспериментально измеренных спектров пропускания и отражения мы рассчитывали спектры поглощения $\alpha(\hbar\omega)$, решая систему уравнений [12]

$$\begin{cases} T = \frac{(1 - R_0)^2 \cdot \exp(-ad)}{1 - R_0 \cdot \exp(-2ad)}, \\ R = R_0(1 + T \cdot \exp(-ad)), \end{cases} \quad (1)$$

где d — толщина образца, T и R — экспериментально измеренные коэффициенты пропускания и отражения соответственно, а R_0 — коэффициент отражения на границе раздела окружающая среда-образец. Следует отметить, что такая методика определения коэффициента поглощения α полностью учитывает многократное

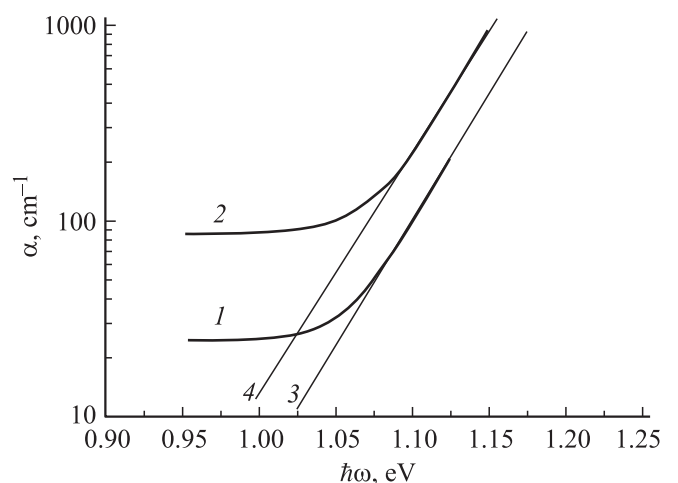


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α монокристаллического Tl_2S при $T = 293 \text{ K}$. 1 — образец №2-10 (толщина образца $d = 325 \mu\text{m}$), 2 — образец №2-10-1 (толщина образца $d = 80 \mu\text{m}$, образец получен скалыванием образца №2-10). 3 и 4 — теоретические экспоненциальные зависимости, подогнанные к экспериментальным спектрам с помощью приблизительно определенных параметров α_0 , ω_0 , σ .

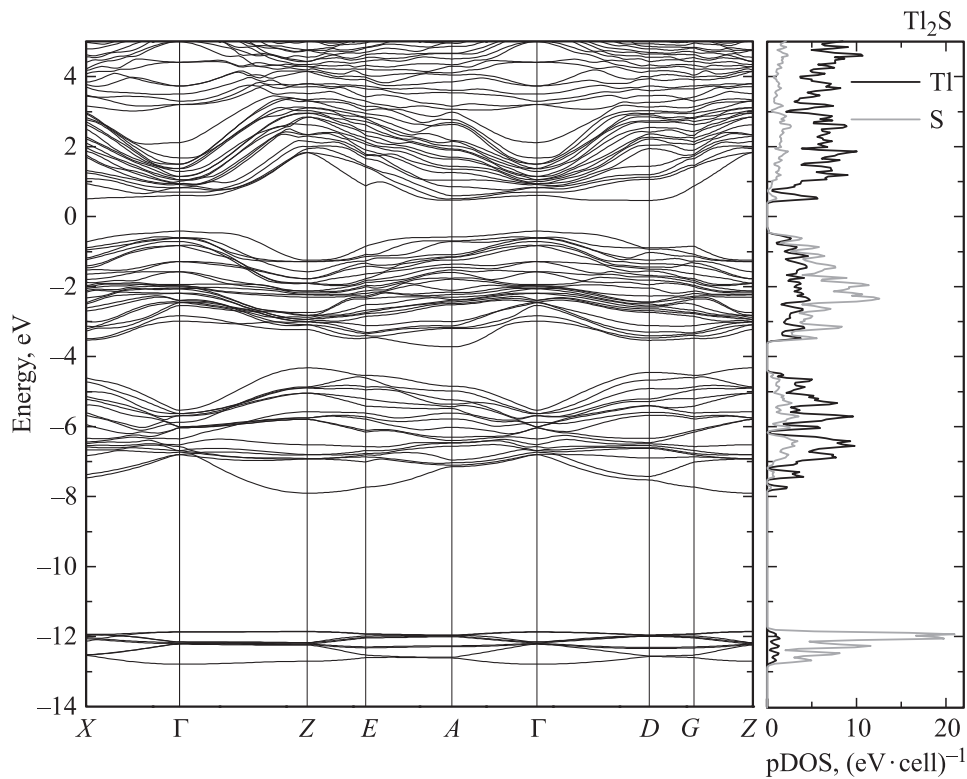


Рис. 4. Энергетическая зонная структура слоистого кристалла Tl_2S вдоль основных направлений симметрии. Справа показана парциальная плотность состояний (pDOS) для ионов S^{2-} и Tl^+ .

отражение электромагнитной волны в образце, которое в наших исследованиях было существенным.

На рис. 3 показаны спектры поглощения двух образцов Tl_2S . Легко заметить, что КФП имеет экспоненциальную форму, т.е. отвечает правилу Урбаха [13]

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

где k — постоянная Больцмана, \hbar — постоянная Планка, α_0 , ω_0 , σ — параметры, которые определяют в процессе подгонки теоретических экспоненциальных зависимостей к экспериментальным спектрам поглощения. Интересно, что на рис. 3 показаны результаты измерений зависимости $\alpha(\hbar\omega)$ фактически одного и того же образца. Отличие только в том, что кривая 2 отображает результаты измерений образца № 2-10-1, полученного скалыванием образца № 2-10. Заметим, что такой подбор образцов для настоящей работы не случаен. Во-первых, для образцов такой толщины, как у № 2-10, достичь больших значений коэффициента поглощения невозможно (рис. 3, кривая 1). Поэтому очень важно было, выполняя измерения на образцах меньшей толщины, показать, что экспоненциальная форма КФП сохраняется и для более высоких уровней поглощения. Как видно, в данном случае достигнут уровень $\alpha \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$ и при этом не наблюдается отклонения от экспоненциальной формы КФП (рис. 3, кривая 2). Что касается более высокого уровня поглощения в этом образце в области

прозрачности непосредственно перед КФП, то объяснить это можно так. В процессе скалывания слоистые кристаллы немного деформируются, и поверхностные слои подвергаются деформации сдвига. Это, естественно, приводит к появлению дефектов в межслоевом пространстве и увеличивает оптическое поглощение. Чем тоньше образец, тем этот эффект сильнее. Во-вторых, такой подбор образцов был необходим, как это станет понятным из дальнейшего изложения, для проверки применимости модели, предложенной для объяснения экспоненциальной формы КФП. Следует заметить, что экспоненциальный характер КФП наблюдался во всех без исключения исследованных нами образцах Tl_2S .

Полученные результаты поставили два важных вопроса.

Во-первых, как в случае экспоненциальной формы КФП на основании результатов оптических исследований определить тип полупроводника: прямозонный или непрямозонный? Дело в том, что в этом случае определить тип полупроводника, только анализируя форму КФП с помощью степенных функций коэффициента поглощения $\alpha^n(\hbar\omega)$ (где $n = 0.5, 1.5, 2$), нельзя. И понятно почему: ни одна из этих функций не аппроксимирует экспериментальный спектр поглощения лучше, чем экспонента.

Во-вторых, какой должна быть методика определения оптической ширины запрещенной зоны в случае экспоненциального КФП? Анализируя публикации, касающи-

еся данной тематики, мы пришли к выводу, что, по-видимому, наиболее обоснованным подходом к решению поставленных вопросов является совместный анализ результатов оптических исследований в области КФП и теоретических расчетов зонной структуры.

3. Зонная структура слоистого кристалла

Ab initio расчеты энергетической зонной структуры Tl_2S выполнены в рамках теории функционала плотности [14,15], реализованного в программном пакете ABINIT [16], с использованием приближения локальной плотности для описания обменно-корреляционного взаимодействия [17]. Периодичность структуры учитывалась через граничные условия на гранях элементарной ячейки. В расчетах использованы атомные нормосохраняющие потенциалы [18] для следующих электронных конфигураций: атом Tl — $[Xe] 6s^2 6p^1$, атом S — $[Ne] 3s^2 3p^4$. Энергия отсечки плоских волн для самосогласованного расчета выбиралась таким образом, чтобы обеспечить полную сходимость энергии сверхъядерки не хуже 10^{-10} Hartree, и равнялась $E_{cut} = 25$ Hartree. При этом базис насчитывал приблизительно 47 500 плоских волн. Плотность сетки k -точек в обратном пространстве для самосогласованного расчета выбиралась из тех же соображений сходимости, и количество специальных точек равнялось 12. Все расчеты выполнены без учета спин-орбитального взаимодействия. На рис. 4 показана энергетическая зонная структура кристалла Tl_2S , а на рис. 5 — первая зона Бриллюэна этого кристалла. Основной особенностью зонной структуры Tl_2S является наличие двух очень близких энергетически минимумов зоны проводимости, расположенных в точках D (0,5, 0,5, 0) и A (0,5, 0, 0) в центрах граней зоны Бриллюэна (рис. 5, 6). Поскольку абсолютный максимум валентной зоны находится в точке Γ (0, 0, 0), Tl_2S — это непрямозонный полупроводник. Ширина непрямой

запрещенной зоны в точках D и A составляет соответственно $E_{gi1} = 0.88$ eV и $E_{gi2} = 0.90$ eV. Таким образом, теоретически рассчитанная ширина запрещенной зоны слоистого кристалла Tl_2S при комнатной температуре равна $E_{gi} = 0.88$ eV.

4. Модель экспоненциального КФП слоистого полупроводника Tl_2S

Вопрос о физической природе экспоненциальной формы КФП, экспериментально обнаруженной при исследовании оптических свойств многих веществ, возник фактически сразу после появления первой публикации по этой тематике [13]. С тех пор было выполнено множество экспериментальных и теоретических исследований, так или иначе связанных с правилом Урбаха. Достаточно назвать обзор [19], написанный более сорока лет назад, и представить, сколько еще работ было опубликовано с того времени. Сейчас наиболее цитируемыми (и, вероятно, наиболее признанными) являются микрополе-вая теория Доу–Редфилда [20], теория кратковременно локализованного экситона Суми–Тойозавы [21], теория тепловых флуктуаций ширины запрещенной зоны Скеттрапа [22]. Строгая теория экспоненциального КФП в неупорядоченных полупроводниках была разработана Бонч-Бруевичем и др. [23]. Следует отметить также работу Лигачева [24], в которой дан весьма обстоятельный критический анализ модели Скеттрапа [22].

В нашем исследовании сделана попытка объяснения экспоненциальной формы КФП слоистого полупроводника Tl_2S на основе взаимодополняющего анализа результатов оптических измерений и расчета энергетической зонной структуры данного материала. Указанная выше основная особенность зонной структуры Tl_2S позволяет предложить физический механизм формирования экспоненциального КФП в кристалле Tl_2S . Результаты моделирования зависимости $\alpha(\hbar\omega)$ показали, что такая форма КФП может быть результатом суперпозиции непрямых переходов электронов $\Gamma \rightarrow D$ и $\Gamma \rightarrow A$ (рис. 6). В этом случае коэффициент поглощения будет равен сумме коэффициентов поглощения, обусловленных непрямыми переходами электронов $\Gamma \rightarrow D$ (α_1) и $\Gamma \rightarrow A$ (α_2) с поглощением и излучением фононов соответственно:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2, \tag{3}$$

где

$$\alpha_1 = \alpha_1^- + \alpha_1^+, \tag{4}$$

$$\alpha_2 = \alpha_2^- + \alpha_2^+. \tag{5}$$

Поскольку при $T > 0$ необходимо учитывать α^- в области $\hbar\omega \geq E_{gi} + E_{ph}$, где E_{ph} — энергия фонона,

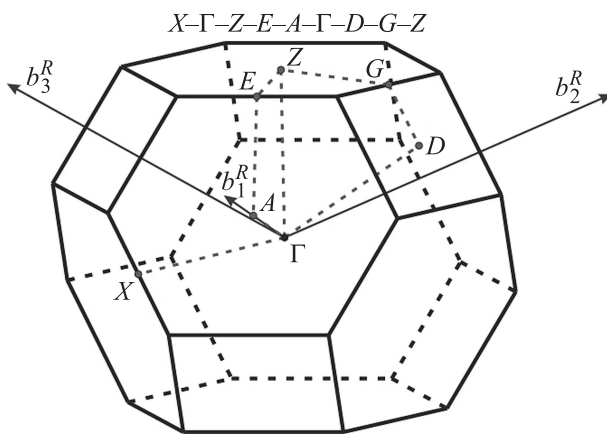


Рис. 5. Точки симметрии и оси симметрии в зоне Бриллюэна слоистого кристалла Tl_2S .

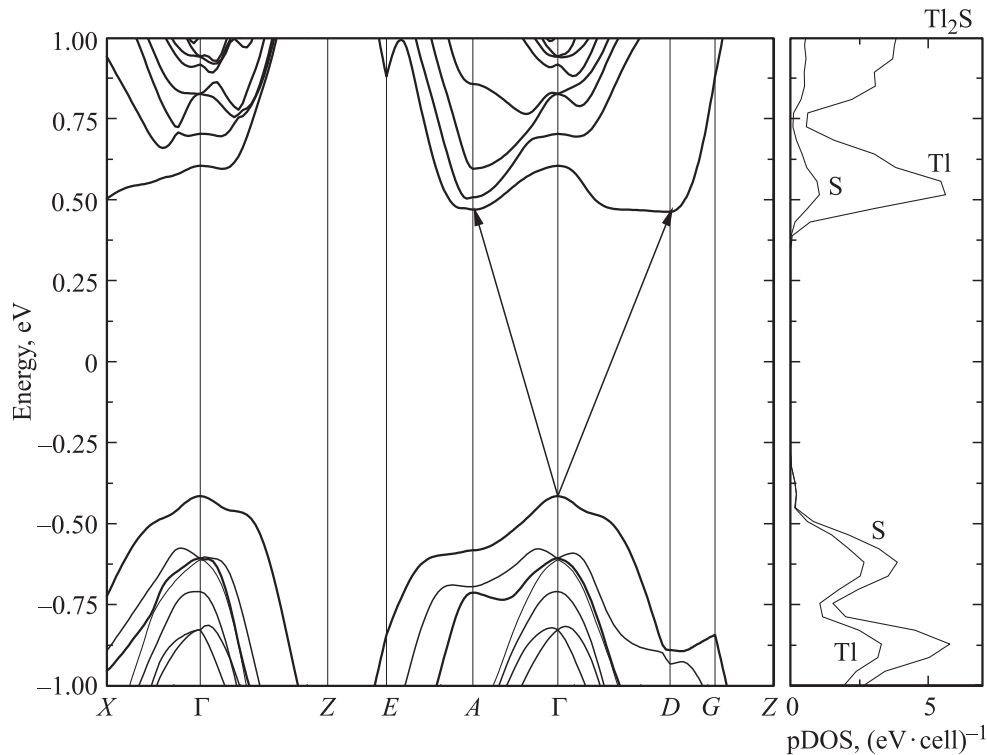


Рис. 6. Фрагмент энергетической зонной структуры слоистого кристалла Tl₂S. Стрелками упрощенно показаны не прямые оптические переходы Γ → D и Γ → A.

формулы (4) и (5) могут быть записаны в виде [12]

$$\alpha_1 = \frac{A_1}{\hbar\omega} \left[\left(\hbar\omega - E_{gi1} - E_{ph1} \cdot \text{th} \frac{E_{ph1}}{2kT} \right)^2 + E_{ph1}^2 \left(1 - \text{th}^2 \frac{E_{ph1}}{2kT} \right) \right], \quad (6)$$

$$\alpha_2 = \frac{A_2}{\hbar\omega} \left[\left(\hbar\omega - E_{gi2} - E_{ph2} \cdot \text{th} \frac{E_{ph2}}{2kT} \right)^2 + E_{ph2}^2 \left(1 - \text{th}^2 \frac{E_{ph2}}{2kT} \right) \right], \quad (7)$$

где A_1 и A_2 – коэффициенты пропорциональности, которые не зависят от частоты ω . Поскольку нас в первую очередь интересовал ответ на вопрос о принципиальной применимости данной модели, мы рассмотрели упрощенную модель только с двумя типами оптических фононов, взаимодействующих с электронами в процессе не прямых переходов. Сразу следует заметить, что численные значения энергий фононов E_{ph1} и E_{ph2} существенного влияния на результаты подгонки теоретических зависимостей $\alpha(\hbar\omega)$ к экспериментальным данным не оказывали. Поэтому энергии фононов E_{ph1} и E_{ph2} мы определили в первом приближении, используя модель одномерной цепочки двух разных атомов: m_a и m_b . Решение дисперсионного уравнения в этом случае дает следующее значение частоты оптических фононов

в начальной точке зависимости частоты колебаний кристаллической решетки от волнового числа $k = 2\pi/\lambda$ [12]:

$$\omega_0^2 = 2\beta \left(\frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b} \right), \quad (8)$$

где $\beta = C_*a$, C_* – упругая постоянная цепочки, a – расстояние между атомами m_a и m_b в этой цепочке. При этом мы рассматривали одномерные цепочки TI–S ($a = 3.09 \text{ \AA}$) и TI–TI ($a = 4.58 \text{ \AA}$). Поскольку механические свойства Tl₂S практически не изучены, в расчетах использовано значение упругой постоянной $C_{11} = 2.0 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ для PbI₂ – структурного аналога Tl₂S [25]. В результате получены значения частот фононных мод колебаний $\omega_1 \approx 1.64 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ и $\omega_2 \approx 1.04 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Соответственно $E_{ph1} \approx 0.0108 \text{ eV}$ и $E_{ph2} \approx 0.0069 \text{ eV}$. Таким образом, в процессе подгонки теоретических кривых к экспериментальным данным использовались четыре параметра: E_{gi1} , E_{gi2} , A_1 и A_2 . При этом на значения E_{gi1} и E_{gi2} накладывалось существенное ограничение: если предложенная модель правильна, то значения E_{gi1} и E_{gi2} для образцов № 2-10 и 2-10-1 должны быть одинаковыми. На рис. 7 и 8 показаны результаты подгонки теоретических зависимостей $\alpha(\hbar\omega)$ к экспериментальным спектрам поглощения. Как видно, теоретические спектры поглощения практически идеально совпадают с экспериментальными данными. Но наиболее существенным в данном случае является то, что такой результат достигнут для одних и тех

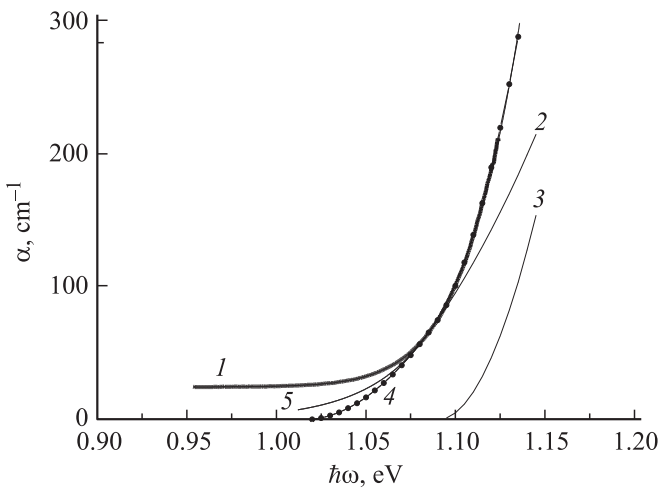


Рис. 7. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α монокристаллического Tl_2S (образец № 2-10) при $T = 293$ К. 1 — экспериментально измеренный спектр поглощения, 2 и 3 — теоретические спектры поглощения, рассчитанные по формулам (6) и (7) для не прямых оптических переходов, 4 (кривая с символами) — суммарный теоретический спектр поглощения (суперпозиция не прямых переходов $\Gamma \rightarrow D$ и $\Gamma \rightarrow A$), 5 — теоретическая экспонента, подогнанная к экспериментальным данным с помощью приблизительно определенных параметров $\alpha_0, \omega_0, \sigma$.

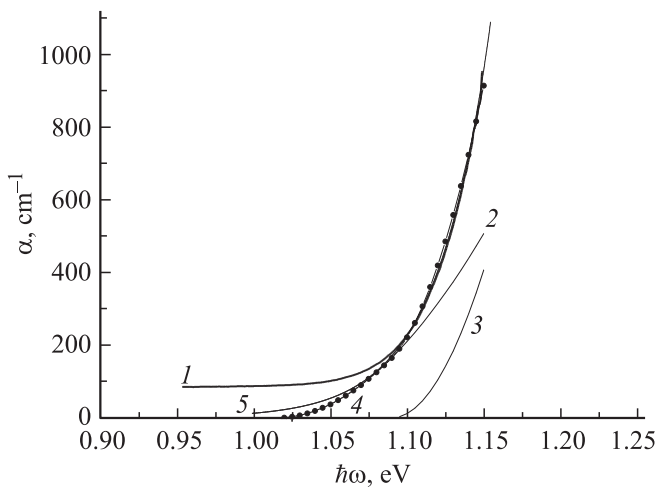


Рис. 8. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α монокристаллического Tl_2S (образец № 2-10-1) при $T = 293$ К. Обозначения те же, что и на рис. 7.

же значений E_{gi1} и E_{gi2} , а именно $E_{gi1} = 1.015$ eV и $E_{gi2} = 1.09$ eV. Такой результат важен еще и потому, что при поверхностном подходе к анализу спектров поглощения образцов № 2-10 и 2-10-1 (рис. 3) легко прийти к выводу, что эти образцы имеют разную ширину запрещенной зоны. Применение же рассматриваемой модели устраняет это противоречие. Кроме того, полученные значения E_{gi1} и E_{gi2} неплохо согласуются со значениями этих величин, полученными с помощью расчетов энергетической зонной структуры Tl_2S . Таким

образом, с учетом модуляции краев зон вследствие тепловых колебаний атомов значение ширины не прямой запрещенной зоны, полученное в рамках такой модели, равно $E_{gi} = 1.015 \pm 0.025$ eV. Понятно, что численные значения коэффициентов пропорциональности A_1 и A_2 в (6) и (7) должны быть в этом случае различными для образцов № 2-10 и 2-10-1. Это вполне закономерно, если учесть, что величину этих коэффициентов определяет, в частности, плотность состояний в зонах. Дело в том, что в процессе скалывания, как отмечалось выше, слоистые кристаллы несколько деформируются. Это приводит к появлению дополнительных дефектов структуры, а следовательно, и к генерации дополнительных энергетических состояний, причем чем тоньше образец, тем больше возникает в нем новых энергетических состояний. Строгий квантово-механический анализ коэффициентов A_1 и A_2 (который мы надеемся впоследствии выполнить) будет, по-видимому, сложным вследствие сложности описания дефектной структуры, возникающей в образцах в процессе скалывания. Все отмеченное выше позволяет использовать данную модель как своеобразную методику определения ширины запрещенной зоны в полупроводниках, у которых экспоненциальный КФП формирует несколько типов не прямых межзонных переходов. При этом возможная неоднозначность в определении E_{gi} устраняется одновременным анализом результатов оптических измерений нескольких образцов разной толщины, у которых ширина запрещенной зоны должна быть приблизительно одинаковой.

5. Заключение

Таким образом, взаимодополняющий анализ результатов оптических исследований в области КФП и расчета энергетической зонной структуры слоистого полупроводника Tl_2S позволил предложить физический механизм формирования экспоненциального КФП в этом кристалле. Результаты моделирования показали очень хорошее согласование теоретических кривых $\alpha(\hbar\omega)$ с экспериментальными спектрами поглощения этого полупроводника. Численные значения зонных параметров E_{gi1} и E_{gi2} , определенные в процессе моделирования, вполне удовлетворительно согласуются со значениями этих величин, полученными с помощью расчетов энергетической зонной структуры Tl_2S . Это дает основания использовать рассмотренную модель как своеобразную методику определения ширины запрещенной зоны в случае экспоненциальной формы КФП в непрямозонных полупроводниках.

Список литературы

- [1] A.S. Radtke, F.W. Dickson. Am. Mineral. **60**, 559 (1975).
- [2] J.A.A. Ketelaar, E.W. Gorter. Z. Kristallogr. **101**, 367 (1939).
- [3] G.A. Gamal, M. Abou Zied, M.K. Gerges, E.M. Galal. Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 5480 (2003).

- [4] V. Estrella, R. Mejia, M.T.S. Nair, P.K. Nair. *Mod. Phys. Lett. B* **15**, 737 (2001).
- [5] V. Estrella, M.T.S. Nair, P.K. Nair. *Thin Solid Films* **414**, 289 (2002).
- [6] A.W. Ewald. *Phys. Rev.* **81**, 607 (1951).
- [7] A.W. Panich. *J.Phys.: Cond. Matter* **20**, 1 (2008).
- [8] Л.И. Ман. *Кристаллография* **15**, 471 (1970).
- [9] G. Giester, C.L. Lengauer, E. Tillmanns, J. Zemann. *J. Solid State Chem.* **168**, 322 (2002).
- [10] I.M. Ashraf, H.A. Elshaikh, A.M. Badr. *Phys. Status Solidi B* **241**, 885 (2004).
- [11] И.М. Стахира, В.М. Белюх, А.Д. Данылюк. *Висник ЛНУ. Сер. фіз.* **43**, 262 (2009).
- [12] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников. Наука, М. (1977). 366 с.*
- [13] F. Urbach. *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B 864 (1964).
- [15] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A 1133 (1965).
- [16] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Ringanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerach, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan. *Comp. Mater. Sci.* **25**, 478 (2002).
- [17] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- [18] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter. *Phys. Rev. B* **58**, 3641 (1998).
- [19] M.V. Kurik. *Phys. Status Solidi A* **8**, 9 (1971).
- [20] J.D. Dow, D. Redfield. *Phys. Rev. B* **5**, 594 (1972).
- [21] H. Sumi, Y. Toyozawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **31**, 342 (1971).
- [22] T. Skettrup. *Phys. Rev. B* **18**, 2622 (1978).
- [23] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эсер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников. Наука, М. (1981). 384 с.*
- [24] В.Л. Лигачев. *ФТТ* **37**, 2229 (1995).
- [25] B. Dorner, R.E. Ghosh, G. Harbeke. *Phys. Status Solidi B* **73**, 655 (1976).