

## ВПЛИВ ТИСКУ НА ЕЛЕКТРОННИЙ СПЕКТР ГАЛОГЕНІДІВ ІНДІЮ І ТАЛІЮ

О.В. БОВГИРА, М.В. ОХРИМЧУК, А.В. ФРАНІВ

УДК 538.915  
© 2010

Львівський національний університет ім. І. Франка, фізичний факультет  
(Вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів 79005; e-mail: bovgyra@gmail.com)

На основі самоузгоджених розрахунків методом псевдопотенціалу проведено теоретичне вивчення структурних і електронних властивостей кристалів галогенідів індію і талію у широкому діапазоні зміни зовнішнього тиску. Підтверджено визначальну роль надлишкової  $ns^2$ -електронної пари катіона у формуванні структури та стабілізації сполук, що містять катіони зі зниженою валентністю. Визначено значення граничних тисків фазових переходів у високосиметричний структурний тип CsCl і переходів напівпровідник–метал. Встановлено послідовність структурних фазових переходів у кристалах InCl.

логенідів індію і талію становлять фундаментальний інтерес для вивчення процесу стабілізації сполук зі зниженою валентністю та ролі “одинокі” інертної  $s$ -електронної пари іона металу.

Іншим аспектом, що привертає увагу дослідників, є вивчення структурних фазових переходів діелектрик–метал або напівпровідник–метал, індукованих різними зовнішніми факторами: зміною температури, тиску, хімічного складу. Експериментальні дані показують, що природа переходу є різною у різних типах матеріалів, як результат було запропоновано декілька механізмів таких переходів. Наприклад: а) перехід з перекриттям енергетичних зон, викликаний зникненням забороненої зони між валентною зоною і зоною провідності; б) перехід в антиферромагнетику типу “порядок-непорядок”; в) зміна просторової симетрії кристала, яка приводить до зміни його зонної структури; г) перехід Мотта, металічний стан при якому проходить через втрати кореляції між електронами; д) переходи, що включають сильну електрон-фононну взаємодію (поляронні ефекти).

Найпростіший з вищеописаних – це перехід з перекриттям енергетичних зон. Зникнення забороненої енергетичної зони проходить плавно без порушення неперервної зміни об’єму кристала, числа вільних носіїв заряду, провідності та інших параметрів. На практиці найбільш чіткі приклади переходів із перекриттям енергетичних зон було отримано в експериментах з високим тиском. Тут зникнення забороненої зони проходить через розширення і повне перекриття електронних зон, зумовлене зменшенням міжатомної відстані.

Метою цієї роботи є теоретичне вивчення структурних і електронних властивостей орторомбічних моногалогенідів індію і талію у широкому діапазоні зміни зовнішнього тиску. Це включає в себе визначення рівноважних параметрів ґратки, об’ємного модуля пружності; значення граничних тисків фазових переходів у високосиметричний структурний тип. Розрахунок дисперсії електронного спектра при зміні тиску

### 1. Вступ

Утворення сполук типу  $A^{III}B^{VII}$  часто пов’язано зі здатністю катіона перебувати у валентному стані +1. Ці сполуки відрізняються від звичайних типу  $A^N B^{8-N}$  тим, що найбільш віддалена  $s$ -орбіталь катіона А має конфігурацію завершеної оболонки. У так званих “десятиелектронних” сполуках ця інертна пара  $s$ -електронів катіона утворює валентну зону разом з аніонними  $p$ -станами, тоді як найнижчі за енергіями зони провідності утворені катіонними  $p$ -станами. У результаті електронні властивості цих напівпровідників відрізняються від інших іонних чи ковалентних сполук: мала заборонена зона розташована на межах зони Бріллюена з переважно внутрішньокатіонним екситоном;  $s$ -електронна пара катіона зумовлює велике статичне екранування і сильну електрон-фононну взаємодію.

Присутність  $ns^2$ -катіонної електронної пари приводить до нестандартного аніонного оточення і такого структурного впорядкування, в якому катіони розташовуються незвичайно близько один до одного. Такі структури часто демонструють температурний і баричний поліморфізм, що вказує на існування конкуруючих енергетично близьких розв’язків рівняння основного стану.

З цього погляду вивчення структурних властивостей та динаміки електронного спектра, зокрема під впливом зовнішнього тиску, шаруватих кристалів га-

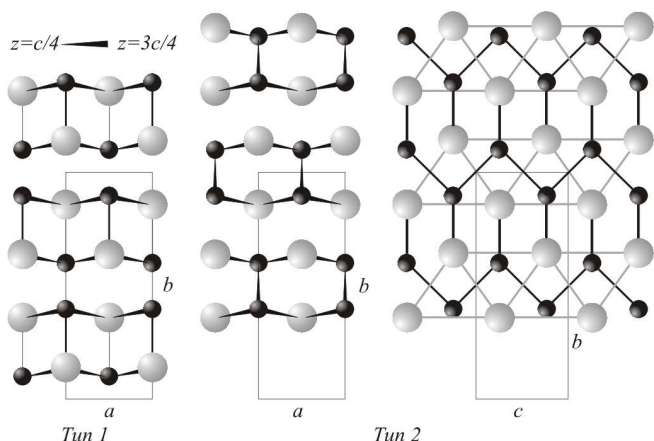


Рис. 1. Проекція структури кристалів III-типу у площинах  $(a, b)$  та  $(b, c)$  при організації шарів згідно з типами I (NaCl) і II (CsCl) [6]. Атоми металу зображено темними кулями, а галогену – світлими

дозволить визначити умови переходу досліджуваних сполук у металічний стан.

## 2. Кристалічна структура

Кристали InCl за нормальних умов кристалізуються у кубічній ґратці із просторовою симетрією  $P2_13$ , елементарна комірка якого містить 32 формульних одиниці [1, 2].

Структура InCl – це деформована версія структури NaCl, у якій грань кубічної елементарної комірки вдвічі довша, ніж у недеформованому NaCl. У хлориді натрію шари  $\text{Na}^+$  і шари  $\text{Cl}^-$  є паралельними до перерізу (111). Якщо розглянути іон  $\text{Na}^+$  у такому шарі, то він октаедрично оточений трьома іонами  $\text{Cl}^-$  у кожному із сусідніх шарів  $\text{Cl}^-$ . У другій сфері він оточений дванадцятьма іонами  $\text{Na}^+$ , які формують кубооктаедрон, шість з яких лежать в його власному шарі, і по три в кожному сусідньому шарі  $\text{Na}^+$ . Всі відстані Na–Na є однаковими.

При нормальному тиску галогеніди індію (InI, InBr) і йодид талію кристалізуються у шаруватій орторомбічній структурі III-типу з просторовою несиморфною групою симетрії  $D_{2h}^{17}$  (Cmcm) [2–5].

Кристали InCl переходять в орторомбічну фазу за температури  $120^\circ\text{C}$ .

Елементарна комірка цих кристалів містить чотири формульні одиниці, а примітивна – дві формульні одиниці.

Розглянуту структуру (координаційне число (к.ч.) дорівнює 7) можна вважати проміжною між стру-

ктурами типу NaCl (к.ч.=6) і CsCl (к.ч.=8). На рис. 1 проілюстровано два випадки, коли будову кристалів III-типу розглядають сформованою із шарів NaCl тип (I) або ж із шарів CsCl тип (II).

Шар типу I (NaCl) складається з двох підшарів атомів In і атомів галогенів із зв'язком найближчих аніонів та катіонів. Кожний іон має чотирьох сусідів у другій координаційній сфері (рис. 1). У цьому випадку кристал неначе збудований з шарів деформованих кубів, вершини яких по чергово займають іони In та іони галогена.

З цієї точки зору структура складається із шарів кам'яної солі, зсунутих на  $(1/4, 1/4, 0)$ , а по відношенню до гіпотетичної батьківської структури (зі сталою ґратки  $a$ ).

Внутрішнім зв'язком шару типу II (CsCl) є зв'язок катіон-катіон, де кожний атом металу зв'язаний з двома подібними атомами (кут між зв'язками дорівнює  $80^\circ$ ). Атоми металу утворюють у площині  $(b, c)$  кристала катіонні ланцюжки, з якими пов'язана сильно виражена анізотропія оптичних властивостей.

## 3. Теоретичні розрахунки

Розрахунки повної електронної енергії кристалів проводили самоузгоджено у наближенні функціонала локальної густини, електронні енергії та густини визначено з рівнянь Кона–Шема [7].

Для опису обмінно-кореляційного потенціалу використано метод узагальненої градієнтної апроксимації (GGA). У даній роботі застосовано представлення цього потенціалу у вигляді Пердю–Бурке–Ернзергофа (PBE) [8]. Для опису іонних потенціалів використовували ультрам'які псевдопотенціали Вандербілта [9]. Для представлення цих псевдопотенціалів вимагається менший базис плоских хвиль, ніж у випадку нормозберігаючих псевдопотенціалів, що скорочує час машинних розрахунків. Критерієм збіжності процедури самоузгодження, тобто різниці електронних енергій на послідовних ітераціях, встановлено величину  $\Delta E < 2 \cdot 10^{-6}$  eV.

Перед розрахунком основних властивостей електронного спектра, таких, як повна енергія, дисперсія електронних станів у k-просторі, розподіл густини станів проводили оптимізацію (релаксацію) позицій іонів в елементарній комірці та параметрів ґратки досліджуваних кристалів. Збіжність релаксаційної процедури вважають досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми, ставали меншими за 0,05 eV/Å та об'ємне напруження було меншим за 0,1 ГПа.

## Експериментальні та теоретичні рівноважні структурні параметри кристалів в орторомбічній фазі

Кристал	InI		InBr		InCl		TlI	
	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.
a	4,75	4,815	4,46	4,45	4,242	4,242	4,57	4,66
b	12,76	12,811	12,39	12,09	12,32	12,320	12,92	12,99
c	4,91	4,921	4,73	4,63	4,689	4,689	5,24	5,31
y/b (In,Tl)	0,40	0,407	0,38	0,401	0,388	0,112	0,37	0,375
y/b (I,Cl)	0,14	0,147	0,16	0,153	0,155	0,155	0,11	0,121
$V_0, \text{\AA}^3$	148,80	151,77	130,69	124,57	122,53	245,05	154,7	160,7
$E_0, \text{eV}$	–	–3765,0	–	–3862,2	–	–3952,1	–	–3400,1
$B_0, \text{ГПа}$	–	21,2	–	22,8	–	26,30	–	20,9
$B'_0, \text{ГПа}$	–	6,7	–	4,1	–	9,6	–	7,6

Рівноважний об'єм  $V_0$  (об'єм елементарної комірки, за якого повна енергія мінімальна), об'ємний модуль стиску  $B_0$  та його похідну по тиску  $B'_0$  знаходили шляхом апроксимації методом найменших квадратів рівняння стану третього порядку Бірча–Мурнагана [10, 11] до отриманих залежностей повної енергії від об'єму елементарної комірки кристала.

У таблиці наведено експериментальні та розраховані значення рівноважних параметрів ґратки і позицій іонів в елементарній комірці кристалів, параметри основного стану:  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B_0$  та  $B'_0$ .

Розраховані значення параметрів ґратки кристалів відрізняються від експериментальних параметрів у межах 3,1 %, а позиції іонів відрізняються від відповідних експериментальних даних не більше ніж на 4,2 %. Певну переоцінку теоретично отриманих параметрів  $a$ ,  $b$  і  $c$  ґратки зумовлено нехтуванням нульових коливань та завищенням величини енергії зв'язку у межах формалізму апроксимації локальної густини.

Всі орторомбічні сполуки TlI-типу чітко розділяються на структурній діаграмі (рис. 2), де наведено залежність щільності пакування структури від відношення параметрів ґратки  $c/a$ . Із параметром ґратки  $a$  пов'язані катіон-аніонні зв'язки, тоді як величина параметра  $c$  є визначальною для взаємодій вздовж катіонних ланцюжків.

Тобто, менше значення  $c/a$  відображає менші міжкатіонні відстані у порівнянні з відстанями від катіонів до найближчого аніонного оточення. При нормальному тиску значення  $c/a$  у кристалі TlI є значно вищим, ніж у моногалогенідах індію. Відношення  $c/a$  в InI зменшується із зростанням тиску, тоді як в InBr (при тиску, вищому за 4 ГПа) та TlI зростає. Це вказує на те, що вздовж осі  $c$  кристал InI володіє винятково високою стисливістю. При зростанні тиску міжкатіонні відстані у розглянутих моногалогенідах зменшуються значно швидше, ніж довжини катіон-

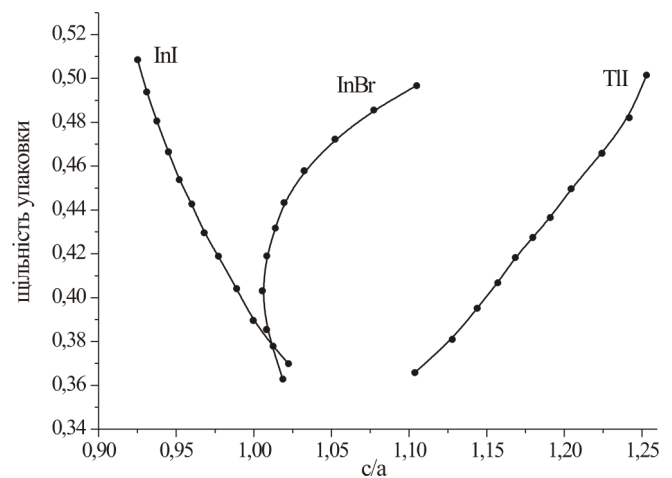


Рис. 2. Залежність щільності пакування кристалічних структур від відношення  $c/a$

аніонних зв'язків. Проте форма координаційного поліедра довкола катіона змінюється незначно.

На рис. 3 зображено залежність теоретичних параметрів ґратки InI, InBr, TlI від прикладеного зовнішнього гідростатичного тиску. Варто відзначити добре узгодження отриманих структурних параметрів із експериментальними даними [5]. Зміна параметрів ґратки зі зростанням тиску є анізотропною. Кристалічна структура є більш стисловою у  $(b, c)$ -площині, яка містить катіонні ланцюжки In–In (Tl–Tl).

Для вивчення можливості структурних переходів було обчислено також залежності повних енергій досліджуваних сполук від об'єму елементарної комірки у кубічному структурному типі CsCl. Для кристала InI структура TlI-типу стає менш стабільною, ніж CsCl-типу при значенні  $V/V_0 = 0,65$ , тобто при тиску 19 ГПа.

Аналогічно відбувається і в кристалі InBr, в якому, проте, значення тиску структурного переходу є значно меншим (3,2 ГПа, тобто  $V/V_0 = 0,73$ ). Ці

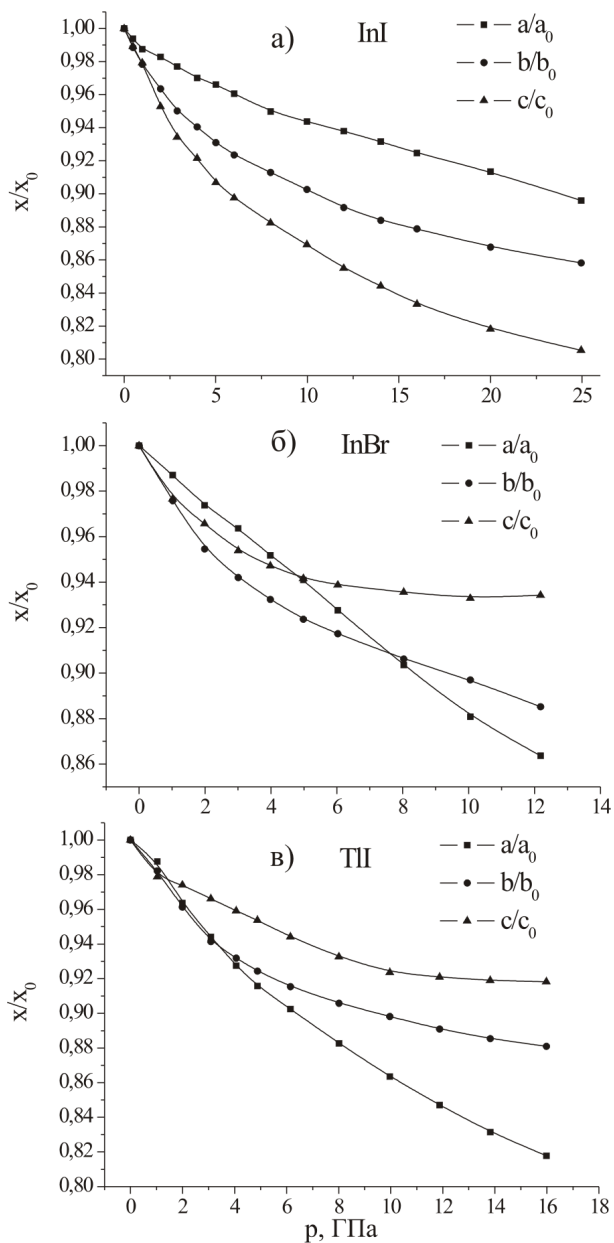


Рис. 3. Залежність відносних параметрів ґратки InI, InBr і ТІ від тиску

значення добре узгоджуються із експериментальними даними тиску переходу у високосиметричну фазу: 3,5 ГПа [12]. Для орторомбічного ТІ перехід у структурний тип CsCl відбувається при тиску 0,5 ГПа ( $V/V_0 = 0,91$ ), що узгоджується із даними експерименту [13].

Із рис. 4 бачимо, що для кристалів InCl характерними є два структурні переходи: перший перехід відбувається із деформованої кубічної фази (група симетрії

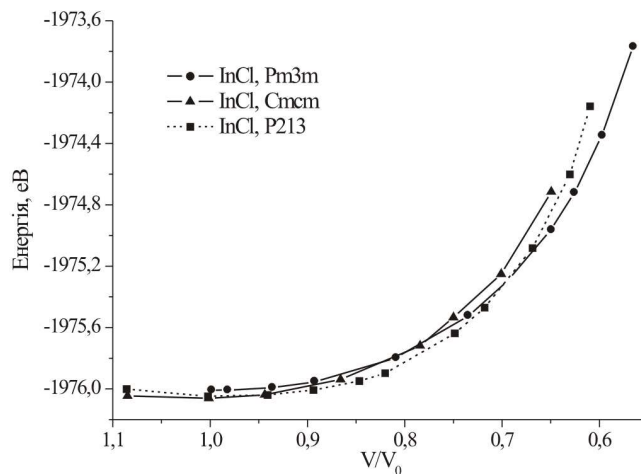


Рис. 4. Повна енергія з розрахунку на одну формульну одиницю кристалів InCl у трьох структурних типах

метрії  $P 2_13$ ) у структурних ТІ-типу (група симетрії  $Cmcm$ ) при значенні  $V/V_0 = 0,94$ , тобто при тиску 0,7 ГПа; другий перехід – у високосиметричну фазу CsCl (група симетрії  $Pm3m$ ) при тиску 14,5 ГПа ( $V/V_0 = 0,7$ ).

На основі отриманих структурних параметрів ґратки при різних тисках проведено вивчення баричних змін зонно-енергетичного спектра кристалів InI, InCl, InBr, ТІ.

Розрахунки виконано у базисі 4136 плоских хвиль (гранична кінетична енергія  $E_{cut} = \frac{1}{2}G_{max}^2 = 300$  еВ). Вибір такого великого базису плоских хвиль у випадку ультрам'яких псевдопотенціалів зумовлено включенням у розрахунок зонної структури  $4d$  орбіталей індію та  $5d$  талію. Після того як самоузгоджений потенціал було визначено, для чого знадобилось виконати 8 ітераційних циклів, для отримання зонно-енергетичної діаграми значення енергій протабульовано у 126 точках, які локалізовані на гранях та високосиметричних лініях  $1/8$  незвідної частини зони Бріллюена.

Порівнюючи зонно-енергетичні параметри кристалів йодидів індію і талію, отримані із використанням ультрам'яких псевдопотенціалів, із даними попередніх розрахунків на основі нормозберігаючих псевдопотенціалів, потрібно відзначити їх добре узгодження.

Розгляд зонних діаграм показує, що зони, які формують заборонений проміжок, демонструють доволі слабку дисперсію за винятком напрямків до центра зони Бріллюена. Найменші енергетичні проміжки забороненої зони локалізовано здала від точки Г. Це

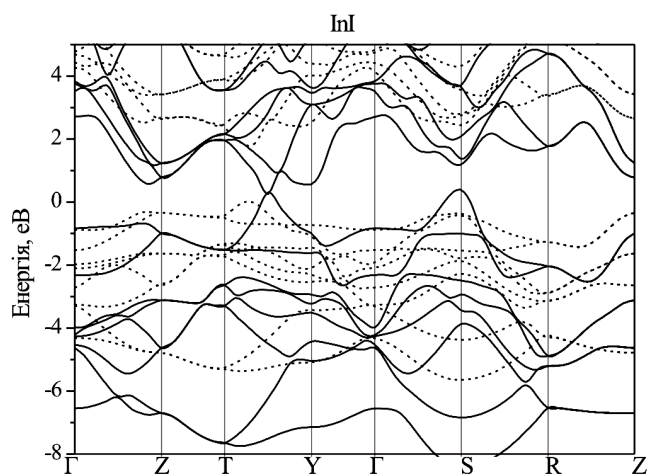


Рис. 5. Зонно-енергетична діаграма InI під тиском: *a* – 0 ГПа (пунктирні лінії); *б* – 16 ГПа (суцільні лінії)

притаманно усім сполукам з родини  $A^{III}B^{VII}$ , як кубічним, так і орторомбічним, і впливає, головним чином, із електронної конфігурації цих “десятиелектронних” сполук з їх надлишковою *s*-електронною парою металу.

Порівнюючи отримані теоретичні результати із експериментальними даними, потрібно пам’ятати про заниження величини ширини забороненої зони при розрахунках у наближенні локальної густини.

Виявлено, що внаслідок зближення іонів при деформації ґратки зростає дисперсія електронних зон у **k**-просторі та зменшується ширина забороненої щілини. При тиску 16 ГПа (рис. 5) уздовж високосиметричних ліній зони Бріллюена  $T \rightarrow Y$  та  $\Gamma \rightarrow Z$ , які характеризують взаємодії вздовж *c*-осі кристала, незаповнені  $p_z$ -стани In у зоні провідності зміщуються із станами найвищої валентної зони, що походять від *s*-орбіталей In. Така взаємодія приводить до зникнення прямої забороненої щілини на лінії  $T \rightarrow Y$ , тобто металізації зв’язків In–In уздовж кристалічної осі *c*. Величина прямої забороненої щілини зменшується одночасно зі скороченням міжкатионної відстані, що вказує на визначальну роль  $5s^2$ -орбіталей індію у фазовому переході кристала у металічний стан.

Ці міркування підтверджуються розрахунками енергетичних параметрів одновимірних зигзагоподібних ланцюжків, сформованих молекулами InI. Вектор трансляції у такій модельній структурі відповідає параметру *c* ґратки тривимірного кристала. Дослідження показали, що зростання *sp*-гібридизації орбіталей індію приводить до сильних зв’язуючих взаємодій і перетину валентної зони та зони провідності

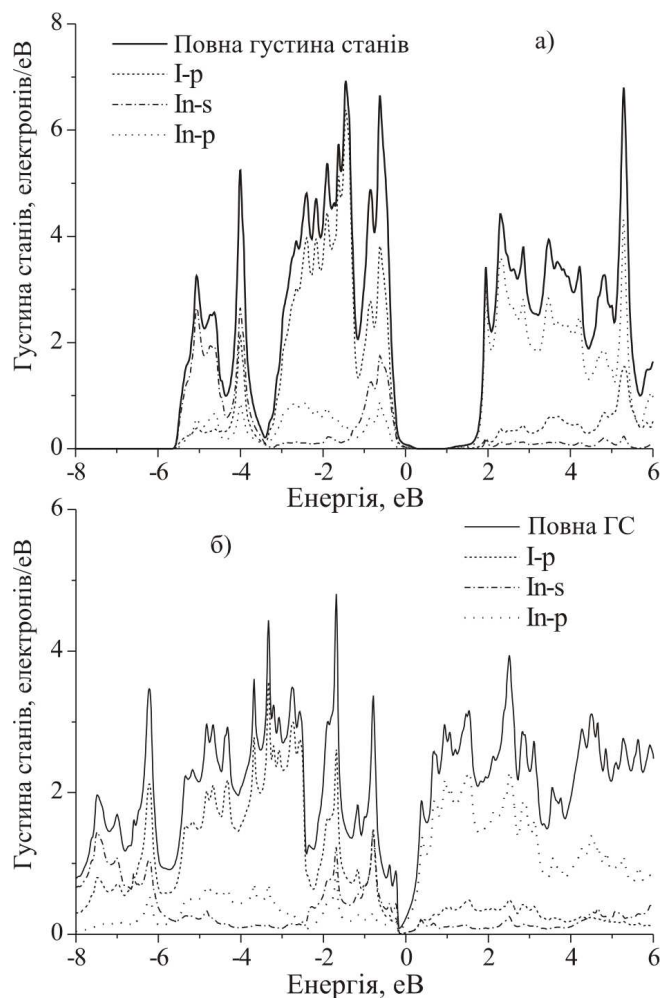


Рис. 6. Розподіл повної густини станів та парціальних внесків окремих орбіталей у зонну структуру InI: *a* – нормальні умови; *б* – під тиском 16 ГПа

сті при тиску 15 ГПа. Однак у реальній структурі кристала присутні також додаткові взаємодії катіона з аніонами, що формують тригональну призму. Уздовж лінії  $\Gamma \rightarrow Z$ , внаслідок впливу електронних орбіталей  $I^-$ , перекриття станів зони провідності з валентними станами не відбувається.

Зростання катионного *s-p* змішування, що приводить до зв’язуючої взаємодії і зменшення ширини забороненої зони, підтверджується і під час розгляду залежностей густини електронних станів (рис. 6).

Зазвичай, в електричному полі катіони слабше поляризуються, ніж аніони. Але катіони з конфігурацією  $ns^2$  характеризуються більшою поляризованістю порівняно з катіонами такого ж радіуса з конфігурацією інертного газу. Ймовірно, це пов’язано з меншою різницею енергій між  $^1S$  і  $^1P$  станами. Припу-

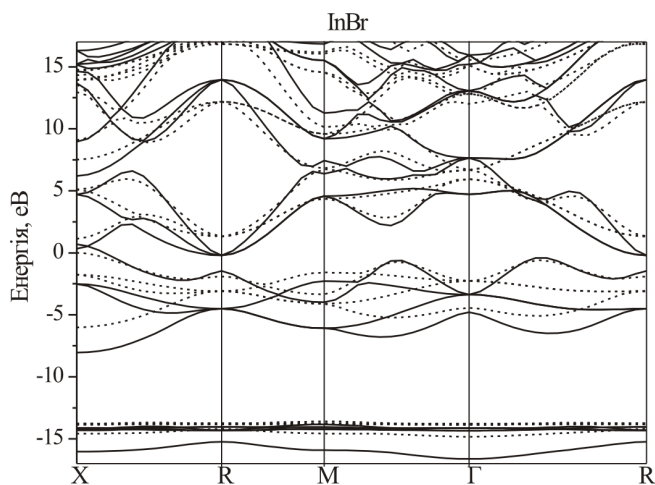


Рис. 7. Зонно-енергетичні діаграми InBr у структурі CsCl-типу під тиском: 3,2 ГПа (пунктирні лінії), 6,5 ГПа (суцільні лінії)

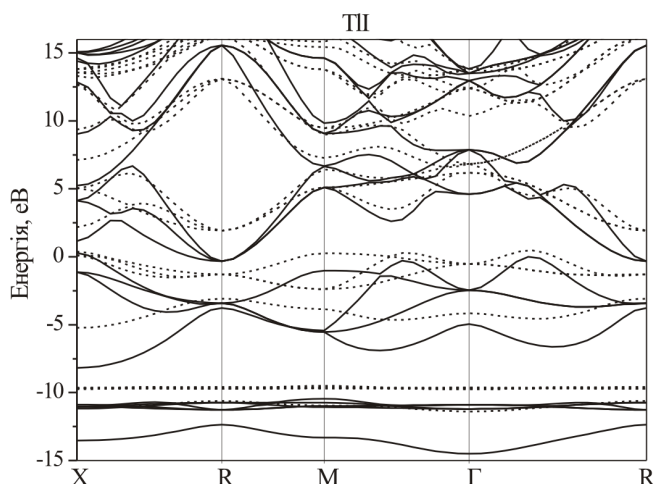


Рис. 8. Зонно-енергетичні діаграми TI у кубічній структурі CsCl-типу під тиском: 0,5 ГПа (пунктирні лінії), 14 ГПа (суцільні лінії)

скають можливість *sp*-гібридації одинокої пари  $5s^2$  під впливом деформацій її координаційного восьмигранника. Таким чином, між іонами виникає диполь-дипольна взаємодія. Пониження енергії внаслідок цієї взаємодії компенсує зростання енергії внаслідок деформації ґратки.

Результати обчислень поляризаційної енергії галогенідів індію [14] підтверджують тезу, що  $5s^2$ -іони мають тенденцію до спотворення їх оригінального центросиметричного впорядкування з переходом до нецентросиметричного.

Скорочення міжкатіонних відстаней приводить до сильнішої взаємодії між станами In ( $5s$ )/In ( $5p$ ) та I ( $5p$ ) і, отже, до подальшого зростання зв'язуючої

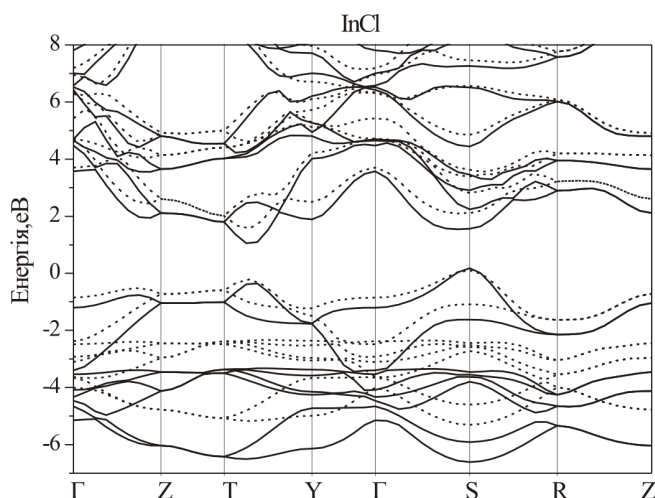


Рис. 9. Зонно-енергетичні діаграми InCl в орторомбичній фазі під тиском: 0,7 ГПа (пунктирні лінії), 6,5 ГПа (суцільні лінії)

взаємодії між катіонами. Цей ефект є достатньо сильним, щоб компенсувати невідгдану електростатичну та структурну ситуацію, яка виникає зі зростанням зовнішнього тиску, і тому лише при дуже високому тиску відбувається фазовий перехід кристала InI із низькосиметричного типу TI у високосиметричний структурний тип CsCl. На основі розрахунків повної енергії кристала InI у кубічній фазі CsCl граничне значення тиску фазового структурного переходу оцінено у 19 ГПа. Таким чином, перехід InI у металічний стан передує фазовому переходу у структуру CsCl-типу. Після цього структурного переходу сполука залишається надалі металічною, проте на перший план виходять взаємодії катіона з аніоном, тоді як взаємодії In-In вже не відіграють визначальної ролі.

Розрахунки залежності повних енергій монокристалів InBr і TI від об'єму елементарної комірки у кубічному структурному типі CsCl (просторова група симетрії  $Pm\bar{3}m$ ) показали, що дана фаза стає більш енергетично вигідною у InBr при тиску 3,2 ГПа, а в TI при 0,5 ГПа.

На рис. 7 і 8 наведено розраховані зонно-енергетичні діаграми бромиду індію та йодиду талію у кубічній структурі після фазового переходу. Із розгляду діаграм випливає, що на відміну від InI у кристалах InBr і TI перехід у металічний стан відбувається після фазового переходу у структурний тип CsCl. Граничні тиски переходів у металічний стан для InBr становлять 6,5 ГПа, а для TI – 14 ГПа.

На рис. 9 представлено зміну зонної діаграми кристала InCl в орторомбичній фазі TI-типу під впливом

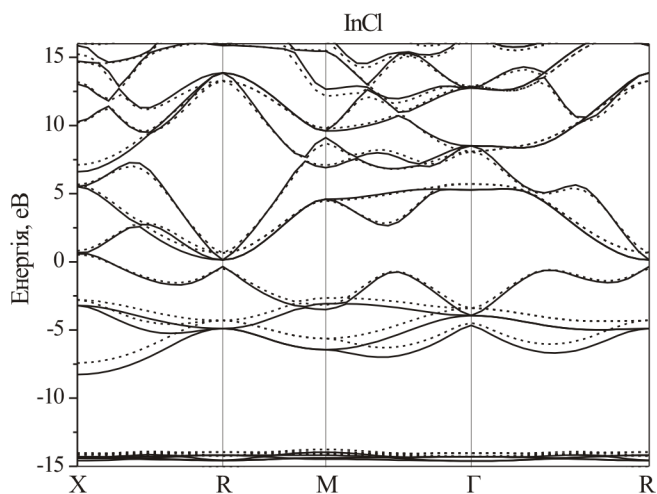


Рис. 10. Зонно-енергетичні діаграми InCl у кубічній фазі CsCl-типу під тиском: 14,5 ГПа (пунктирні лінії), 17,5 ГПа (суцільні лінії)

тиску. Прямі і непрямі енергетичні щілини зменшуються при зростанні тиску.

Перехід у металічний для кристалів InCl відбувається вже у високосиметричній фазі CsCl-типу (у цю фазу InCl переходить при тиску 14,5 ГПа). Тиск переходу у металічний стан становить 17,5 ГПа (рис. 10).

#### 4. Висновки

У межах теорії функціонала електронної густини із використанням ультрам'яких псевдопотенціалів проведено теоретичні дослідження структурних та електронних властивостей моногалогенідів індію і талію під дією зовнішнього тиску.

Виявлено, що у разі зростання зовнішнього тиску завдяки розширенню електронних зон відбувається делокалізація валентних станів у низькосиметричній структурі, яка приводить до підсилення зв'язуючої взаємодії між катіонами і зменшення відстані між ними. Роль надлишкової  $ns^2$  електронної пари іона металу змінюється із незв'язуючої у зв'язуючу. Розподіл електронних станів і зв'язуюча взаємодія між катіонами приводять до високого значення тиску фазового переходу у кристалі InI в електростатично та структурно вигіднішу високосиметричну фазу CsCl-типу. Фазовому структурному переходу передують також перехід InI у квазіодновимірний металічний стан, а у кристалах InBr і TlI перехід у металічний стан відбувається вже після переходу у високосиметричну фазу.

Встановлено, що у кристалах InCl спостерігаються два структурні переходи: із фази NaCl-типу в орторомбічну фазу TlI-типу, а вже далі у фазу CsCl-типу.

1. J.M. Van den Berg, *Acta Cryst.* **20**, 905 (1996).
2. P.J. Van der Vorst, G.G. Verschoor, and W.J.A. Maaskant, *Acta Cryst. B* **34**, 3333 (1978).
3. R.E. Jones and D.P. Templeton, *Acta Crystal.* **8**, 847 (1955).
4. N.C. Stephenson and D.P. Mellor, *Australian J. Research A* **3**, 581-584 (1950).
5. T. Staffel and G. Meyer, *Annorg. Allg. Chem.* **574**, 114 (1989).
6. M.I. Kolinko, *Phys. Rev. B* **55**, 4007 (1997).
7. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1965); W. Kohn and W. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
8. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
9. David Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
10. F. Birch, *J. Geophys. Res.* **83**, 1257 (1978).
11. R.E. Cohen, O. Gulseren, and R.J. Hemley, *Amer. Mineralogist.* **85**, 338 (2000).
12. U. Haussermann, P. Berastegui, S. Carlson, J. Haines, and J.-M. Leger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4624 (2001).
13. G.A. Samara, L.C. Walters, and D.A. Northrop, *J. Phys. Chem. Solids.* **28**, 1875 (1967).
14. H.P. Beck, G. Lederer, and Z. Anorg, *Allg. Chem.* **619**, 897 (1993).

Одержано 18.03.10

#### СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ГАЛОГЕНИДОВ ИНДИЯ И ТАЛЛИЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДАВЛЕНИЯ

О.В. Бовгыра, М.В. Охримчук, А.В. Франив

#### Резюме

На основе самосогласованного расчета методом псевдопотенциала проведено теоретическое исследование структурных и электронных свойств кристаллов галогенидов индия и таллия в широком диапазоне изменения внешнего давления. Подтверждено определяющую роль лишней  $ns^2$  электронной пары катиона в формировании структуры и стабилизации соединений, содержащих катионы с пониженной валентностью. Определены значения граничных давлений фазовых переходов в высокосимметрический структурный тип CsCl и переходов полупроводник–металл. Установлена последовательность структурных фазовых переходов в кристаллах InCl.

PRESSURE EFFECT ON ELECTRON SPECTRA  
OF INDIUM AND THALLIUM HALOGENIDES

*O.V. Bovgyra, M.V. Ohrymchuk, A.V. Franiiv*

Ivan Franko Lviv National University, Faculty of Physics  
(8, Kyrylo and Mefodii Str., Lviv 79005, Ukraine;  
e-mail: [bovgyra@gmail.com](mailto:bovgyra@gmail.com))

S u m m a r y

The structural and electronic properties of indium and thallium halogenides have been studied theoretically in a wide pressure

range using self-consistent calculations within the pseudopotential method. The crucial role of a cation  $ns^2$  electron pair in the structure formation and the stabilization of compounds with low-valence cations has been confirmed. The limiting values of pressure that induce phase transitions into a high-symmetry structure of the CsCl type and into a metallic state have been determined. The sequence of structural phase transitions in InCl crystals has been found.