

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

Блецкан Михайло Михайлович



УДК 537.31; 544.225; 548.4

**ВПЛИВ ПОЛІМОРФІЗМУ ТА ДЕФЕКТІВ НА ЕЛЕКТРОННУ
СТРУКТУРУ І ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ХАЛЬКОГЕНІДІВ ОЛОВА**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Ужгород – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізики напівпровідників та в науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор,
Грабар Олександр Олексійович,
професор кафедри фізики напівпровідників,
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
МОН України

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
Ажнюк Юрій Миколайович,
провідний науковий співробітник відділу матеріалів
функціональної електроніки,
Інститут електронної фізики НАН України

доктор фізико-математичних наук, професор,
Стадник Василь Йосифович,
професор кафедри фізики твердого тіла,
Львівський національний університет
імені Івана Франка МОН України

Захист відбудеться “20” травня 2016 р. о 10⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01 при державному вищому навчальному закладі «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України за адресою: 88000, м. Ужгород, вул. Волошина, 54, ауд. № 181.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий “17” квітня 2016 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01

доктор фіз.-мат. наук, проф.



Міца В.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. При взаємодії олова з халькогенами ($X = S, Se$) залежно від співвідношення компонент утворюються бінарні сполуки SnX , SnX_2 і Sn_2X_3 , в яких олово проявляє різну валентність. Так, у монохалькогенідах SnX олово проявляє валентність II (Sn^{2+}), у дихалькогенідах SnX_2 – IV (Sn^{4+}), а сесквісульфід олова Sn_2S_3 ($Sn^{II}Sn^{IV}S_3$) і його аналоги $Pb^{II}Sn^{IV}S_3$, $Sn^{II}Ge^{IV}S_3$ відносяться до сполук зі змішаною валентністю катіонів. Наявність у цих сполуках катіонів з різною валентністю відобразиться, в першу чергу, на електронній структурі цих кристалів, а отже і на їх властивостях. Крім того, враховуючи той факт, що в бінарних і потрійних сполуках, у яких елементи IV групи проявляють валентність II, в утворенні хімічного зв'язку приймають участь тільки p -стани цих катіонів, а s -стани безпосередньої участі в хімічному зв'язку не беруть і вони утворюють неподілену електронну пару, важливим є з'ясування ролі неподіленої електронної пари у формуванні електронної структури даного класу кристалів.

Ще однією характерною особливістю монохалькогенідів олова є їх одностороння область гомогенності на фазовій діаграмі. Внаслідок цієї особливості фізичні властивості кристалів SnS і $SnSe$, особливо пов'язані з явищами переносу, більшою мірою визначаються наявністю власних точкових дефектів (вакансій олова), ніж наявністю залишкових неконтрольованих домішок. Заряджені катіонні вакансії формують p -тип провідності і високу концентрацію (10^{17} – 10^{18} cm^{-3}) носіїв заряду, внаслідок чого кристали SnS і $SnSe$ є низькоомними і слабо фоточутливими. Саме висока концентрація власних точкових дефектів, через їх електричну активність, істотно впливає на фізичні властивості шаруватих кристалів SnS і $SnSe$, і є стримуючим фактором більш широкого їх використання в пристроях фотоніки.

З практичної точки зору важливим є одержання сильно компенсованих кристалів SnS і $SnSe$ з низькою концентрацією носіїв заряду. З цією метою в монохалькогеніди олова необхідно вводити легуючі домішки донорного типу, які б заповнювали вакансії олова й одночасно частково нейтралізували заряд, що в кінцевому результаті приведе до зменшення концентрації дірок і збільшення їх рухливості за рахунок зниження числа заряджених центрів розсіяння. При цьому є можливість не тільки впливати на концентрацію носіїв заряду шляхом легування, але й виявити ефекти, пов'язані з утворенням глибоких локальних рівнів в забороненій зоні цих кристалів. З'ясування природи дефектів і шляхів впровадження домішок в шаруваті кристали SnX дає важливу інформацію про властивості кристалів, сприяє розширенню області їх практичного використання і дозволяє вдосконалювати методи вирощування цих кристалів з заданими властивостями. Для детального розуміння природи фізико-хімічних властивостей, а також для подальшої розробки функціональних пристроїв на їх основі, необхідна інформація про таку фундаментальну характеристику як електронна структура, що і обумовлює актуальність теми дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізики напівпровідників та в науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету. Основні її результати були отримані автором в процесі виконання держбюджетних тем: «Вплив політипізму і поліморфізму на зонну структуру й оптичні властивості кристалів халькогенідів Si, Ge, Sn» (державний реєстраційний номер 0110U002526) та «Одержання, електронна структура й оптичні властивості кристалічних і склоподібних халькогенідів IV групи, активованих елементами I, III, V груп та рідкісноземельними елементами» (державний реєстраційний номер 0113U002363).

Метою даної роботи є детальне теоретичне дослідження методом функціонала густини електронної структури, повної і парціальних густин станів та просторового розподілу електронної густини бездефектних кристалів різних поліморфних фаз монохалькогенідів олова та сполук Sn_2S_3 , PbSnS_3 , SnGeS_3 зі змішаною валентністю катіонів, а також систематичне вивчення впливу власних та домішкових точкових дефектів на електронну структуру і фотоелектричні властивості цих кристалів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **задачі**:

1. У рамках методу функціонала густини в наближеннях LDA і LDA+U провести розрахунки зонних структур, повних та парціальних густин станів відомих поліморфних фаз SnS , SnSe та сполук Sn_2S_3 , PbSnS_3 , SnGeS_3 зі змішаною валентністю катіонів. На основі розрахованих локальних парціальних густин станів встановити природу електронних станів та з'ясувати роль неподіленої електронної пари двовалентних катіонів у формуванні електронної структури цих напівпровідників.
2. Для ромбічних α - і β -фаз SnX провести теоретико-груповий аналіз станів енергетичного спектра з метою визначення симетрії хвильових функцій у високосиметричних точках зони Брилюена, встановити правила відбору для оптичних дипольних переходів та актуальні позиції Викофа.
3. Провести зіставлення теоретично розрахованих повних та парціальних густин станів з наявними експериментальними рентгенівськими та ультрафіолетовими фотоелектронними спектрами кристалів SnS , SnSe і Sn_2S_3 .
4. На основі розрахованих карт розподілу густини електронного заряду дослідити природу формування хімічного зв'язку в бінарних та потрійних халькогенідних напівпровідниках даного класу.
5. Провести вивчення впливу власних та домішкових (заміщення $\text{M} \rightarrow \text{Sn}$, $\text{M} = \text{P}, \text{Sb}, \text{Bi}$) точкових дефектів на електронну структуру і фотоелектричні властивості шаруватих кристалів SnS .
6. Дослідити вплив умов вирощування кристалів тіогерманату олова (SnGeS_3) на їх електричні та фотоелектричні властивості.

Об'єкт дослідження – зонна структура, особливості формування електронних станів валентної зони та зони провідності, природа хімічного зв'язку в кристалах, електропровідність та фотопровідність бездефектних та дефектних напівпровідникових кристалів SnX та $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_3$.

Предмет дослідження – бінарні шаруваті напівпровідникові кристали монокалькогенідів олова та потрійні халькогенідні сполуки $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3$, PbSnS_3 , SnGeS_3 зі змішаною валентністю катіонів.

Методи дослідження. Метод розрахунку електронної структури кристалів SnS , SnSe , Sn_2S_3 , PbSnS_3 , SnGeS_3 , який використовувався в дисертації, базується на теорії функціонала густини (DFT) з використанням наближення локальної густини (LDA) та з врахуванням поправки Хабарда на кулонівську взаємодію (LDA+U) для обмінно-кореляційного функціонала. Практична реалізація даного методу здійснена в програмних пакетах ABINIT та SIESTA. Теоретико-груповий аналіз проводився на основі обчислених хвильових функцій та методу проективного оператора. Для дослідження електричних та фотоелектричних властивостей використовувались стандартні методики вимірювання температурної залежності електропровідності, стаціонарних характеристик фотопровідності, фотоерс та термостимульованого струму.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше в рамках методу функціонала густини в LDA- і LDA+U-наближеннях проведено розрахунки зонної структури, повної та локальних парціальних густин електронних станів, а також просторового розподілу електронної густини бездефектних кристалів трьох поліморфних фаз монокалькогенідів олова, в яких олово проявляє валентність два.
2. На основі теоретико-групового аналізу енергетичних станів тривимірної і двовимірної структур монокалькогенідів олова встановлено генезис зонного спектра і особливості формування давідівських дублетів, а також правила відбору для оптичних дипольних переходів.
3. Розраховані повні та парціальні густини станів у валентній зоні стабільних за нормальних умов ромбічних α -фаз монокалькогенідів олова та сесквісульфіду олова добре корелюють з відомими експериментальними РФЕС і УФЕС спектрами, що дозволило провести ідентифікацію природи наявних смуг у фотоелектронних спектрах.
4. Вперше в рамках теорії функціонала густини в наближеннях LDA та LDA+U з використанням суперкомірок проведено моделювання впливу власних (катіонних V_{Sn} і аніонних V_{S} вакансій, дефектів по Френкелю $\{V_{\text{Sn}}-\text{Sn}_{\text{I}}\}$) та домішкових точкових дефектів ($\text{M} \rightarrow \text{Sn}$, $\text{M} = \text{P}, \text{Sb}, \text{Bi}$) і комплексів типу $\{V_{\text{Sn}}-\text{Sb}_{\text{Sn}}\}$ на електронну структуру SnS , встановлено генезис дефектних станів та оцінено їх глибини залягання в забороненій зоні. Показано, що введення домішок заміщення приводить до генерації в забороненій зоні донорних станів, утворених замішуванням p -орбіталей домішки і обох атомів матриці.
5. Встановлено, що ефективним способом модифікації електричних та фотоелектричних властивостей кристалів SnS є їх легування донорною домішкою Sb . Одним із незвичайних ефектів, які супроводжують введення електроактивної домішки сурми в моноссульфід олова є самокомпенсація її легуючої дії вакансіями олова V_{Sn} , причому явище самокомпенсації супро-

воджується комплексоутворенням. При малих концентраціях домішки Sb (< 0.1 ат.%) основним механізмом компенсації є «заліковування» катіонних вакансій, а при концентраціях домішки ~ 1 ат.% – утворення комплексів типу $\{V_{Sn}-Sb_{Sn}\}$. У кристалах з великим вмістом домішки виявлено об'ємну фотоерс у відсутності зміщення при екранованих омичних контактах, поява якої викликана розділенням фотозбуджених носіїв в області неоднорідного розподілу комплексів типу «власний дефект – домішка».

6. Вперше для кристалів Sn_2S_3 , $PbSnS_3$, $SnGeS_3$ зі змішаною координацією катіонів проведено розрахунки електронних спектрів, які суттєво залежать від того, в якій саме структуроутворюючій одиниці – октаедрі або тетраедрі – наявна неподілена пара. Шляхом порівняння розрахованих повних і парціальних густин електронних станів бінарних сполук SnS , PbS , SnS_2 , GeS_2 та потрійних $Sn^{II}Sn^{IV}S_3$, $PbSnS_3$, $SnGeS_3$ ідентифіковано внески станів двовалентних атомів Sn^{II} і Pb^{II} (зокрема s -станів неподіленої електронної пари) та чотиривалентних атомів Sn^{IV} і Ge^{IV} у кристалічні орбіталі сполук зі змішаною валентністю.

Практичне значення одержаних результатів. Установлені в роботі закономірності зміни електронної будови і хімічного зв'язку бінарних і потрійних халькогенідів олова залежно від хімічного складу і природи легуючої домішки складають основу для розуміння мікроскопічної природи впливу дефектів на фізичні властивості і передбачають шляхи їх цілеспрямованого регулювання й оптимізації. Виявлені закономірності зміни електронних спектрів і фотоелектричних характеристик моноссульфіду олова при введенні домішок V групи можуть служити основою для цілеспрямованого вирощування цих кристалів з заданими властивостями, а здатність кристалів $SnS:Sb$ генерувати фотоерс дозволяє використовувати даний ефект для створення перетворювачів сонячної енергії.

Достовірність одержаних результатів забезпечувалась застосуванням широко апробованих методів розрахунку електронної структури на основі теорії функціонала густини, які характеризуються високим та контрольованим рівнем точності, адекватним вибором умов збіжності самоузгоджених розрахунків, використанням стандартних програмних пакетів. Отримані розрахункові результати добре узгоджуються з експериментальними даними.

Особистий внесок здобувача. Формулювання проблем і постановка задач дисертаційного дослідження, аналіз та обговорення одержаних результатів, формулювання основних наукових положень і висновків здійснювались разом з науковим керівником. У роботах [1, 2, 4–6, 9–15, 17–21, 23] автор особисто проводив усі комп'ютерні розрахунки зонної структури, густин станів і просторового розподілу електронної густини, а також проводив вимірювання електропровідності та фотопровідності досліджуваних кристалів [3, 7, 8, 16, 22]. Теоретико-груповий аналіз для хвильових функцій валентної зони та зони провідності в роботах [6, 9, 10] та підготовка матеріалів до опублікування проводились разом з співавторами наукових публікацій.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідалися на всеукраїнських і міжнародних конференціях, нарадах, семінарах і симпозіумах: Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2011» з міжнародною участю (Київ, Україна, 2011 р.); V Українській науковій конференції з фізики напівпровідників («УНКФН-5») (Ужгород, Україна, 2011 р.); Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2012» з міжнародною участю (Київ, Україна, 2012 р.); Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2012» (Львів, Україна, 2012 р.); Конференции стран СНГ по росту кристаллов (Харьков, Украина, 2012 г.); International meeting «Clusters and nanostructured materials» (CNM-3) (Uzhgorod, Ukraine, 2012); Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2013» з міжнародною участю (Київ, Україна, 2013 р.); Міжнародній конференції молодих вчених та аспірантів «ІЕФ'2013» (Ужгород, Україна, 2013 р.); V науково-практичній конференції «Електроніка та інформаційні технології (ЕЛІТ-2013)» (Львів–Чинадієво–Мукачево, Україна, 2013 р.); International conference of physical chemistry «ROMPHYSICHEM-15» (Bucharest, Romania, 2013); VI Українській науковій конференції з фізики напівпровідників («УНКФН-6») (Чернівці, Україна, 2013 р.); XI Российской конференции по физике полупроводников (Санкт-Петербург, Россия, 2013 г.); VI Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» («ФТТ–2013») (Минск, Беларусь, 2013 г.); Международном симпозиуме «Физика кристаллов 2013» (Москва, Россия, 2013 г.); 16-ой международной научно-практической конференции «Современные информационные и электронные технологии» (СИЭТ-2015) (Одесса, Украина, 2015 г.); 28th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-2015) (Espoo, Finland, 2015).

Публікації. За результатами дисертації опубліковано 23 друковані роботи, в тому числі 6 статей у фахових наукових журналах, 1 патент України на винахід і 16 тез доповідей наукових конференцій.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Об'єм роботи складає 191 сторінку, які містять 74 рисунків і 29 таблиць. Список використаних джерел налічує 183 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, сформульовано мету і завдання роботи, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, а також особистий внесок здобувача. Наведено зв'язок дисертаційної роботи з науковими темами та планами, дані про апробацію та кількість публікацій автора за темою дисертації, а також викладено зміст дисертації за розділами.

Перший розділ дисертації присвячений огляду наявних літературних даних по експериментальному і теоретичному дослідженню основних фізич-

них властивостей монохалькогенідів олова. Приводиться аналіз діаграм стану систем Sn–X і SnX–M (X = S, Se; M = Sb, Bi). За нормальних умов у бінарних системах Sn–X (X = S, Se) існують три стабільні сполуки: SnX, SnX₂, Sn₂X₃. Область гомогенності монохалькогенідів олова є односторонньою, що сприяє наявності в них великої кількості катіонних вакансій (V_{Sn}). Для монохалькогенідів олова характерною особливістю є наявність поліморфізму з відомими трьома α -, β - і γ -модифікаціями. Низькотемпературна α -фаза SnS та SnSe кристалізується в ромбічній структурі типу GeS (просторова група D_{2h}^{16} , $Pcnn$) і відповідно до габітусу й спайності має шарувату структуру. Основними структурними одиницями є деформовані ψ -октаедри $[\text{SnX}_5 \cdot \text{E} \cdot]$ ($\cdot \text{E} \cdot$ – неподілена електронна пара), які, з'єднуючись між собою ребрами, формують гофровані двошарові пакети. При температурі 878 К у SnS та 807 К у SnSe спостерігається фазовий перехід другого роду типу зміщення у високотемпературну β -фазу з ромбічною структурою типу TII (D_{2h}^{17} , $Bmmb$), яка є більш високосиметричною і зберігає шаруватий характер. γ -Фаза формується при епітаксiальному нарощуванні плівок на підігріті свіжі сколи NaCl з кубічною гранецентрованою (O_h^5 , $Fm\bar{3}m$) кристалічною структурою.

У цьому розділі узагальнено наявні в літературі електричні та оптичні властивості, а також електронні структури α -фаз монохалькогенідів олова, розраховані з використанням різних напівемпіричних методів (методом локалізованих орбіт, методом локального псевдопотенціалу, ЛКАО, повнопотенціальним методом лінеаризованих приєднаних плоских хвиль, а також методом функціонала густини). Вказується на розбіжність наявних літературних результатів для таких параметрів як дисперсія зон, місця локалізації абсолютних екстремумів валентної зони і зони провідності, величини енергетичних інтервалів і навіть порядок чергування зон.

Другий розділ присвячений теоретичним *ab initio* розрахункам електронних структур трьох відомих поліморфних α -, β -, γ -фаз SnS та SnSe. На початку цього розділу коротко викладено основні положення теорії функціонала густини (DFT), наведено опис використаних наближень і поправок для обмінно-кореляційної взаємодії, основні параметри та умови розрахунків з використанням програмних пакетів ABINIT та SIESTA. Для обмінно-кореляційної взаємодії використані стандартні наближення локальної густини (LDA), узагальненого градієнта (GGA) та доповнені поправкою Хабарда на кулонівську взаємодію (LDA+U, GGA+U). Всі розрахунки проводились для повністю релаксованих кристалічних структур до досягнення умов мінімуму повної електронної енергії E_{tot} і нульових значень сил, що діють на атоми в елементарних комірках.

З метою аналізу особливостей топології енергетичного зонного спектра на прикладі низько- і високотемпературної фаз моноссульфіду олова проведено теоретико-груповий аналіз станів валентної зони та зони провідності в точках і напрямках високої симетрії відповідних зон Брилюена. В результаті теоретико-групового аналізу отримано симетрії хвильових функцій, пра-

вила відбору для прямих оптичних переходів, актуальні позиції Викофа. З порівняння індукованих зображень, отриманих з відповідних незвідних зображень локальних груп і зонних зображень, отриманих з *ab initio* розрахунків, слідує, що актуальною позицією Викофа є позиція-площина $c(x, \frac{1}{4}, z)$, що містить атоми Sn, S і проходить через зв'язок Sn–S. Оскільки атоми катіонної й аніонної підґраток SnS розташовані в позиціях $c(x, \frac{1}{4}, z)$, то підвищення значення валентного заряду локалізується в околі даної площини. Крім того, позиція-площина $c(x, \frac{1}{4}, z)$ перпендикулярна двошаровим пакетам і її актуальність є проявом шаруватого характеру досліджуваної α -фази SnS.

Враховуючи, що елементарна комірка ромбічного SnS містить два трансляційно-нееквівалентні гофровані двошарові пакети, в електронному спектрі слід очікувати прояв давидівського розщеплення. Дійсно, з аналізу незвідних зображень хвильового вектора в точці Γ групи кристала (D_{2h}^{16}) і групи шару (C_{2v}^7) слідує, що між зображеннями існує наступний зв'язок:

$$\begin{array}{c} \Gamma_1^{\text{шару}} \nearrow \Gamma_1^{\text{кр}} \\ \Gamma_1^{\text{шару}} \searrow \Gamma_4^{\text{кр}} \end{array}, \begin{array}{c} \Gamma_2^{\text{шару}} \nearrow \Gamma_6^{\text{кр}} \\ \Gamma_2^{\text{шару}} \searrow \Gamma_7^{\text{кр}} \end{array}, \begin{array}{c} \Gamma_3^{\text{шару}} \nearrow \Gamma_5^{\text{кр}} \\ \Gamma_3^{\text{шару}} \searrow \Gamma_8^{\text{кр}} \end{array}, \begin{array}{c} \Gamma_4^{\text{шару}} \nearrow \Gamma_2^{\text{кр}} \\ \Gamma_4^{\text{шару}} \searrow \Gamma_3^{\text{кр}} \end{array}.$$

Тобто кожному незвідному зображенню групи симетрії двошарового пакету в зонному спектрі кристала відповідає давидівський дублет.

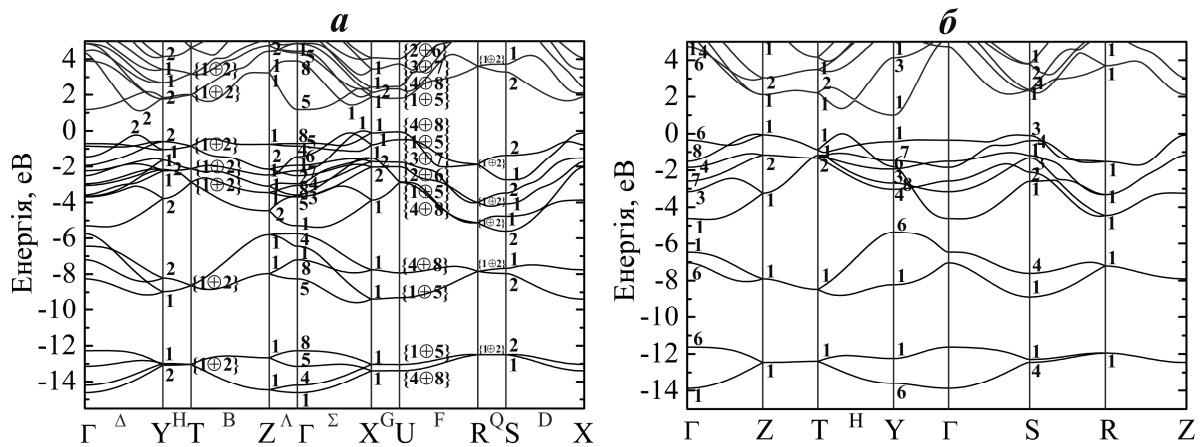


Рис. 1. Зонні структури α - (а) та β -фази (б) SnS.

На рис. 1 наведено зонні структури ромбічних α - і β -фаз SnS, розраховані в LDA+U наближенні. Зонні структури всіх поліморфних фаз SnX подібні між собою і містять три заповнені підзони VBI, VBII, VBIII, а повні ширини валентних зон визначаються відносним розташуванням s - і p -станів аніонів (атоми S, Se) і збільшуються при заміщенні сірки на більш важкий атом селену. Вершина валентної зони α -фази SnX знаходиться в напрямку Σ (симетрії Σ_1), а мінімум зони провідності знаходиться в напрямку Δ (симетрії Δ_2), тобто ромбічні низькотемпературні α -фази SnS та SnSe є непрямо-зонними напівпровідниками з розрахованими в LDA+U-наближенні величинами ширини забороненої зони 1.11 eV для SnS і 1.03 eV для SnSe, що є бли-

зкими до експериментально визначених з аналізу краю фундаментального поглинання (1.095 eV для SnS та 0.902 eV для SnSe). Врахування спин-орбітальної взаємодії в α -SnS і α -SnSe приводить лише до незначного розщеплення двічі вироджених рівнів уздовж напрямків $T \rightarrow Z$ (B), $S \rightarrow X$ (D) зони Брилюена й суттєво не впливає на величину забороненої зони. Високотемпературні β -фази SnS та SnSe також є непрямозонними з ширинами забороненої зони 1.0 eV та 0.75 eV відповідно (перехід із напрямку H в точку Y). У випадку кубічної γ -фази найменший енергетичний перехід є прямим ($L_1 \rightarrow L_2$), де ширина забороненої зони складає 0.66 eV для SnS та 0.64 eV для SnSe. В енергетичному спектрі α -SnS (рис. 1, а) проявляється давидівське розщеплення дисперсійних віток вздовж напрямків Δ , Λ і Σ з максимальною величиною розщеплення 0.7 eV в точці Γ .

Природа формування валентних підзон всіх трьох фаз є майже однаковою, що слідує з аналізу повних та парціальних густин станів. Для прикладу на рис. 2, а наведено густини станів для α -фази SnS, розраховані в LDA+U-наближенні. Аналіз атомних внесків у склад кристалічних орбіталей показав, що найнижча заповнена підзона VBIII утворена переважно із s -станів атомів халькогену з незначною домішкою s -станів катіона по всій підзоні та p - і d -станів катіона лише в її верхній частині. Середня валентна підзона VBII утворена $5s$ -станами неподіленої пари олова й p -станами аніона і відділена щільною від нижньої підзони. Верхню заповнену підзону VBI умовно можна розділити на дві ділянки: сама верхня сформована p -станами халькогену, Sn5 p -станами та Sn5 s -станами неподіленої пари; нижня частина цієї підзони сформована гібридизованими p -станами аніона і p -станами катіона, які забезпечують сильні ковалентні зв'язки Sn–X в ψ -октаедрах $[\text{SnX}_5 \cdot \text{E} \cdot]$. Електронна низькоенергетична структура незаповнених електронних станів формується замішуванням вільних p -станів атомів олова й халькогену з незначною домішкою d -станів Sn.

Основним критерієм правильності й адекватності виконаних нами теоретичних розрахунків зонної структури α -фаз SnX в рамках різних наближень і спрощень служать порівняння теоретично розрахованих повних густин станів з наявними експериментальними спектрами рентгенівської і ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії. Як видно з рис. 2, б, для α -SnS спостерігається добра узгодженість між теоретично розрахованими спектрами $N(E)$ і експериментальними РФЕС, УФЕС спектрами.

З метою встановлення природи хімічного зв'язку в α -, β -, γ -фазах SnX проведено розрахунки просторового розподілу електронної густини $\rho(\mathbf{r})$. З карт розподілу повної електронної густини випливає, що її розподіл в бездефектних шаруватих кристалах SnS та SnSe є анізотропним, що обумовлено відмінністю природи міжатомних взаємодій, які мають комбінований характер, і включають ковалентну, іонну й ван-дер-ваальсову складові. Деформація контурів $\rho(\mathbf{r})$ в напрямку атомів олова вздовж лінії зв'язку Sn–S (Se) і наявність спільних контурів, що охоплюють максимуми електронної густини

на катіон-аніонних зв'язках, відображають ковалентну складову хімічного зв'язку. Іонна компонента визначається частковим переносом зарядової густини від атомів олова до більш електронегативних атомів халькогену й скороченням заряду на ковалентному зв'язку між різними іонами всередині ψ -октаедра $[\text{SnX}_5 \cdot \text{E} \cdot]$.

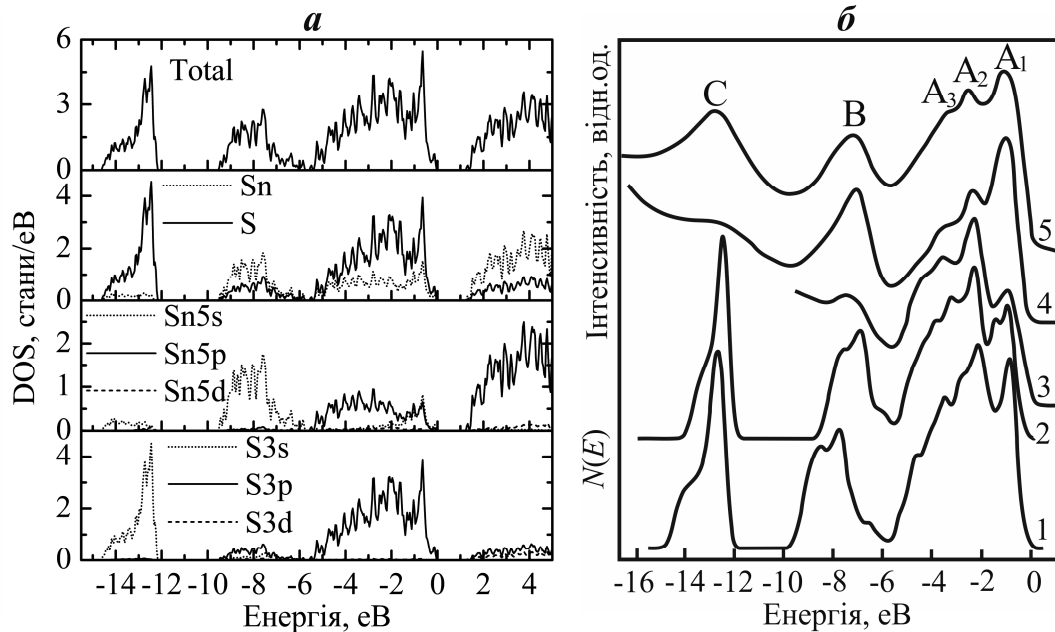


Рис. 2. *a* – Повна та парціальні густини станів α -SnS, розраховані в LDA+U-наближенні; *б* – порівняння розрахованої згладженої повної густини станів $N(E)$ в LDA+U (1), LDA-наближеннях (2) з експериментальними УФЕС (3 – $h\nu = 21.2$ eV, 4 – 40.8 eV) та РФЕС (5 – 1486.6 eV) спектрами α -SnS [1*].

В **третьому розділі** наведено результати квантово-хімічних досліджень електронної структури дефектних кристалів SnS, які містять власні (катіонні та аніонні вакансії, дефекти по Френкелю), домішкові точкові дефекти (ізолювані домішки заміщення $M \rightarrow \text{Sn}$, де $M = \text{P}, \text{Sb}, \text{Bi}$) та комплекси типу $\{\text{V}_{\text{Sn}}\text{-Sb}_{\text{Sn}}\}$. Розрахунки зонної структури та густини станів дефектних кристалів проводились в наближенні суперкомірки $2 \times 2 \times 1$ (32 атоми), отриманої шляхом двократної трансляції уздовж примітивних векторів *a* і *b*.

При наявності ізолюваних вакансій у катіонній підгратці в глибині валентної зони поблизу верху смуги 3s-станів сірки, між S3s- і Sn5s+S3p-подібними зонами, утворюються впроваджені стани вакансій. Їх генезис обумовлений перебудовою електронних станів матриці, визначальну роль у якій відіграють s-стани найближчих до катіонної вакансії атомів сірки. Крім того, у зонному спектрі нестехіометричного SnS вище від верху валентної зони з'являється акцепторний рівень, природа якого пов'язана з 3p-орбіталями атомів S, що оточують вакансію олова, з незначним внеском 5s-, 5p-станів олова, цей локальний рівень віддалений на 0.28 eV від верху валентної зони.

При наявності вакансії сірки в глибині валентної зони впроваджені стани не утворюються, а в фундаментальній щілині нижче від дна зони про-

відності з'являються стани, утворені p -орбіталями атомів олова, що оточують вакансію сірки, і формують глибокий донорний рівень $E_D = 0.34$ еВ. Той факт, що аніонна вакансія створює у фундаментальній щілині більш глибокий рівень, ніж катіонна вакансія, пояснюється більш сильним дефектним потенціалом даного центру.

При введенні домішок заміщення $M \rightarrow Sn$ ($M = P, Sb, Bi$) в SnS останній залишається напівпровідником: усі зв'язуючі стани заповнені, зона провідності незаповнена, при цьому заборонена зона незначно зменшується, а положення і ширини валентних підзон і зони провідності не зазнають істотних змін. У спектрі матриці з'являються нові стани за рахунок взаємодії $P3s$ -, ($Sb5s$ -, $Bi6s$ -) з $3s$ - і $3p$ -орбіталями найближчих атомів сірки: один – нижче від $S3s$ -смуги, а другий – у щілині між зайнятими смугами $S3s$ (VBIII) і $Sn5s+S3p$ (VBII). У забороненій зоні нижче від дна зони провідності індукується локалізований донорний рівень, утворений замішуванням p -атомних орбіталей P (Sb, Bi), Sn, S. Крім того, s - і p -стани P, Sb, Bi беруть активну участь у формуванні валентної зони й зони провідності. Наявність у кристалічній ґратці SnS дефектів типу $\{V_{Sn}-Sb_{Sn}\}$ викликає появу в глибині валентної зони між зайнятими станами $S3s$ -смуги і $Sn5s+S3p$ -смуги двох впроваджених станів, характерних для електронних структур з наявністю лише катіонної вакансії V_{Sn} або лише домішки заміщення Sb_{Sn} . При цьому не спостерігається інверсія типу провідності, тобто кристал SnS:Sb залишається p -типу.

З метою отримання додаткової інформації про вплив домішкових точкових дефектів на електронні властивості SnS:Sb проведено дослідження електропровідності і стаціонарних характеристик фотопровідності легованих кристалів, вирощених методом статичної сублімації. Легування кристалів SnS донорною домішкою Sb у кількості до 1 ат. % викликає різке зменшення темної провідності до $\sigma_T = 10^{-5}-10^{-6}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, а інтегральна фоточутливість при цьому збільшується і досягає $\sigma_{св}/\sigma_T = (2\div 5) \times 10^3$ при освітленості $L = 10^4$ Лк. На температурних залежностях фотопровідності кристалів SnS:Sb виявлено два конкуруючі процеси: в області низьких температур – термоактивація, що переходить у температурне гасіння фотопровідності (ТГФ), по завершенні якого знову відбувається термоактивація. Крім того, в області ТГФ спостерігалися характерні для явища температурного гасіння надлінійні люкс-амперні характеристики фотопровідності. ТГФ є однією з основних ознак двоцентрової моделі рекомбінації в широкозонних фотопровідниках. Оскільки в нелегованих кристалах SnS ТГФ не спостерігається, а має місце тільки в легованих, то це свідчить, що домішка Sb відіграє роль «очутливлюючих» r -центрів повільної рекомбінації.

Кристали SnS:Sb фоточутливі в широкій спектральній області від 0.7 до 2.2 еВ (рис. 3, криві 1, 2). У спектрі фотопровідності кристалів SnS:Sb в області краю фундаментального поглинання (рис. 3, криві 3–5) спостерігаються два максимуми: $h\nu_{max1} = 1.16$ еВ, обумовлений непрямыми зона-зонними переходами $\Sigma_1 \rightarrow \Delta_2$ (рис. 1, а) і більш високоенергетичний

$h\nu_{\max 2} = 1.28$ eВ, викликаний прямими міжзонними переходами $\Delta_2 \rightarrow \Delta_2$. При $T = 100$ К за краєм фундаментального поглинання в спектрах фотопровідності кристалів SnS:Sb виявлено дві смуги домішкової фотопровідності, енергетичне положення максимумів яких становить 0.83 eВ і 0.93 eВ (рис. 3, крива 2). Зі збільшенням температури зразка до $T = 293$ К у спектрі фотопровідності залишається тільки одна довгохвильова домішкова смуга (рис. 3, крива 1). Із порівняння розрахованих енергій залягання донорного й акцепторного рівнів відносно країв дозволених зон й енергетичного положення максимумів домішкових смуг відносно власного максимуму фотопровідності можна зробити висновок про те, що відповідальними за домішковий максимум фотопровідності $h\nu = 0.93$ eВ є акцепторні центри, утворені катіонними вакансіями V_{Sn} , а за максимум з $h\nu = 0.83$ eВ – донорні центри, генеровані домішками заміщення Sb_{Sn} .

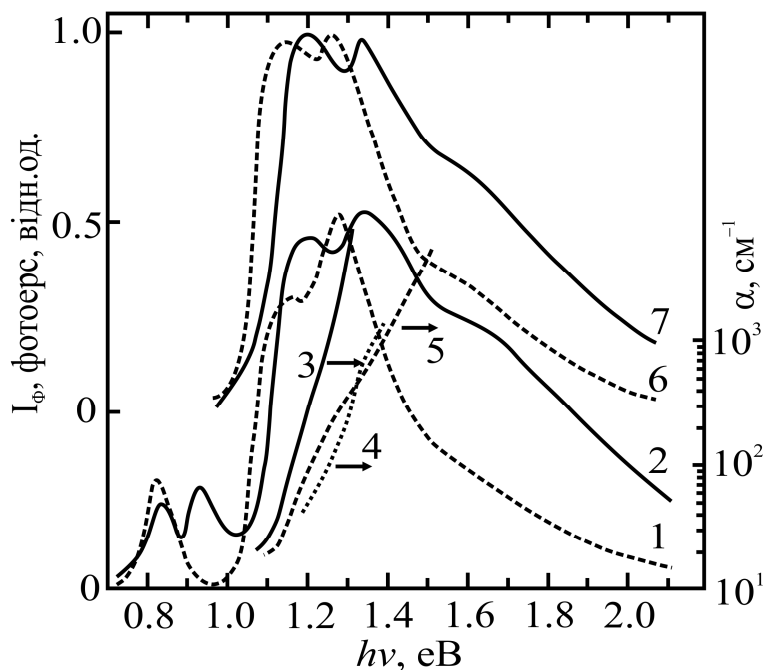


Рис. 3. Спектри фотопровідності (1, 2), фотоерс (6, 7) кристала SnS:Sb і оптичного поглинання (3–5) спеціально неактивованого SnS [2*].

1, 6 – $T = 293$ К; 2, 7 – $T = 100$ К; 3 – для $E \parallel b$; 4 – для $E \parallel c$; 5 – для $E \parallel a$.

В кристалах SnS:Sb виявлена об'ємна фотоерс, яка за абсолютною величиною становить ~ 100 мкВ при освітленні $L = 10^4$ Лк (рис. 3, криві 6, 7). Найбільш імовірною причиною виникнення об'ємної фотоерс є неоднорідний розподіл компенсуючої домішки сурми й структурних дефектів типу $\{V_{\text{Sn}}-\text{Sb}_{\text{Sn}}\}$, які утворюють кластерні скупчення, що приводить до виникнення значних потенціальних бар'єрів в об'ємі кристала, які розділяють надлишкові (нерівноважні) носії заряду внутрішнім електричним полем.

У **четвертому розділі** наведено результати першопринципних розрахунків електронних структур сполук Sn_2S_3 , PbSnS_3 та SnGeS_3 зі змішаною валентністю катіонів. PbSnS_3 та Sn_2S_3 є ізоструктурними і кристалізуються в ромбічній структурі з просторовою групою $Pnma$. Кристалічна структура

побудована з деформованих октаедрів $[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_6]$, ув'язаних між собою спільними ребрами в нескінченні здвоєні ланцюжки, до яких по обидва боки приликають ψ -тетраедри $[\text{M}^{\text{II}}\text{S}_3\cdot\text{E}\cdot]$, доповнені неподіленою електронною парою $\cdot\text{E}\cdot$. В результаті формуються нескінченні стрічки зі здвоєних ланцюжків і ψ -тетраедрів, що простягаються уздовж осі b .

Тіогерманат олова (SnGeS_3) кристалізується в моноклінній структурі, просторова група $P2_1/c$. Атоми Ge, координовані чотирма атомами S, розміщуються в центрі незначно деформованих тетраедрів $[\text{GeS}_4]$, ув'язаних між собою спільними вершинами в нескінченні ланцюжки $(\text{GeS}_3)_n^{2n-}$, що простягаються уздовж осі c . Атоми сірки утворюють навколо атомів олова тетрагонально-пірамідальні координаційні поліедри, які, будучи доповненими неподіленою електронною парою олова, трактується як координаційні ψ -октаедри $[\text{SnS}_5\cdot\text{E}\cdot]$. ψ -Октаедри $[\text{SnS}_5\cdot\text{E}\cdot]$, сполучені між собою спільними ребрами, утворюють зигзагоподібні ланцюжки, витягнуті уздовж осі c , які через мостикові атоми сірки «зшивають» між собою тетраедричні ланцюжки $(\text{GeS}_3)_n^{2n-}$, що приводить до формування гофрованих шарових пакетів.

Зіставлення розрахованих в LDA-наближенні зонних спектрів сполук Sn_2S_3 , PbSnS_3 та SnGeS_3 між собою показує їх якісну схожість (кількість підзон, порядок їх чергування, відносний склад, природа станів, що їх утворюють). З розрахунків електронних структур Sn_2S_3 , PbSnS_3 , SnGeS_3 слідує, що вони є непрямоzonними напівпровідниками з розрахованою шириною забороненої зони $E_{gi} = 0.537$ eV (перехід $\Sigma \rightarrow \text{U}$) для Sn_2S_3 , $E_{gi} = 0.75$ eV (перехід $\Sigma \rightarrow \text{Z}$) для PbSnS_3 та $E_{gi} = 1.22$ eV (перехід $\text{Y} \rightarrow \Gamma$) для SnGeS_3 .

Із порівняльного аналізу повних густин електронних станів та локальних парціальних густин станів бінарних PbS , SnS , SnS_2 , GeS_2 та потрійних сполук Sn_2S_3 , PbSnS_3 , SnGeS_3 вдалося розділити вклади дво- і чотиривалентних атомів-катіонів у кристалічні орбіталі сполук зі змішаною валентністю. Так, найнижча валентна підзона (VBIII) утворена переважно $3s$ -станами з незначною домішкою s -станів Sn^{IV} , Ge^{IV} у її нижню частину й p -, d -станів Sn^{IV} , Ge^{IV} у її верхню частину. Друга зв'язка з восьми валентних зон (VBII) у випадку Sn_2S_3 та SnGeS_3 сформована $3p$ -станами сірки й s -станами катіонів, причому в нижній частині цієї смуги превалює внесок s -станів чотиривалентних атомів, а в її верхній частині – s -станів неподіленої пари двовалентних атомів, а у випадку PbSnS_3 основний внесок у нижню частину середньої заповненої смуги дають $\text{Pb}^{\text{II}}6s$ -стани, а $\text{Sn}^{\text{IV}}5s$ -стани – у верхню та $3p$ -стани сірки по всій підзоні. Сама верхня валентна підзона (VBI) також складається із двох частин: нижня, побудована з $3p$ -орбіталей сірки й p -станів чотиривалентних катіонів; верхня, сформована переважно $3p$ -станами S з незначною домішкою $\text{M}^{\text{IV}}d$ -станів й $\text{M}^{\text{II}}s$ -, p -станів. Вклад s -станів неподіленої пари у вершину валентної зони є характерною особливістю даних потрійних сполук. Зона провідності за вкладом атомних орбіталей має змішаний характер і формується вільними p -станами сірки, s - і p -станами чотиривалентних та p -станами двовалентних катіонів. У SnGeS_3 до цих станів домішуються ще й

d-стани сірки й германію. Особливістю незаповнених зон кристалів Sn_2S_3 та PbSnS_3 є наявність відокремленої підзони, що характерно для всіх політипів дисульфиду олова з октаедричною координацією $[\text{SnS}_6]$.

Для з'ясування природи хімічного зв'язку в потрійних сполуках зі змішаною валентністю виконано розрахунки просторового розподілу електронної густини. Форма ізоповерхні $\rho(\mathbf{r})$ демонструє утворення сильних міжатомних взаємодій між атомами Sn, Pb, Ge з атомами S всередині стрічок та ланцюжків і наявність слабкої взаємодії між атомами сусідніх стрічок і ланцюжків, що відбувається з участю неподіленої пари атомів Sn^{II} та Pb^{II} (рис. 4). В октаедрах $[\text{SnS}_6]$, $\psi\text{-}[\text{SnS}_5\cdot\text{E}\cdot]$ і тетраедрах $[\text{GeS}_4]$, $\psi\text{-}[\text{SnS}_3\cdot\text{E}\cdot]$ ($\psi\text{-}[\text{PbS}_3\cdot\text{E}\cdot]$) ізоповерхні $\rho(\mathbf{r})$ сильно деформовані вздовж напрямків зв'язків Sn–S, Ge–S, Pb–S. Всі три зв'язки мають ковалентну природу і формуються за рахунок обмінного і донорно-акцепторного механізмів. Разом з тим атоми, що належать двом різним стрічкам або ланцюжкам взаємодіють винятково слабо за рахунок ван-дер-ваальсового типу зв'язку.

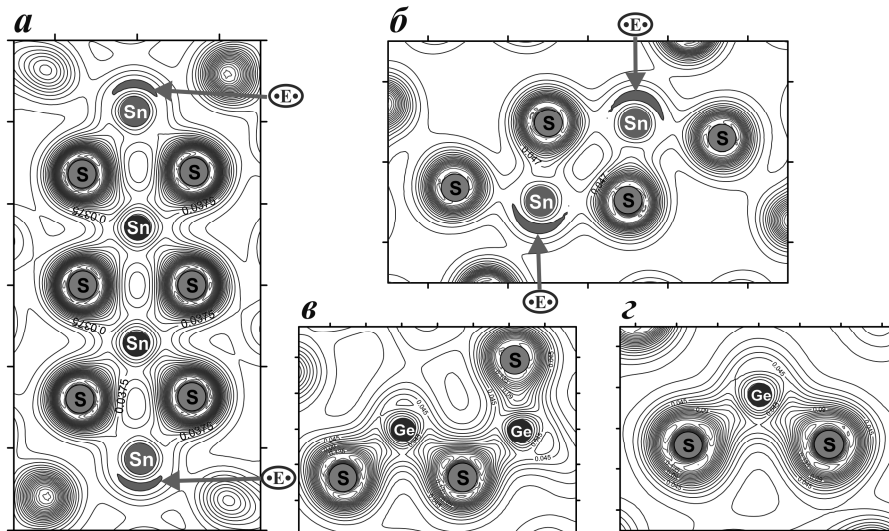


Рис. 4. Карті просторового розподілу електронної густини в кристалах Sn_2S_3 (а) та SnGeS_3 (б–г) у площині, проведеній вздовж зв'язків у стрічці (а), та площинах, які проходять вздовж спільного ребра у здвоєних ψ -октаедрах $[\text{SnS}_5\cdot\text{E}\cdot]$ (б) та тетраедрі $[\text{GeS}_4]$ зі спільними вершинами в напрямку ланцюжків S–Ge–S (в) і перпендикулярно до ланцюжків (г).

На прикладі монокристалів SnGeS_3 досліджено вплив умов вирощування на їх електричні та фотоелектричні характеристики. Монокристали вирощувались по методу Бріджмена з використанням двох швидкостей переміщення фронту кристалізації: 0.1 мм/год (кристали 1 типу) та 0.4 мм/год (кристали 2 типу). Незалежно від умов вирощування кристали мають *n*-тип провідності і проявляють високу fotocутливість у широкій області оптичного спектра 1.7 ÷ 2.7 еВ. Кристали 1 типу виявились більш досконалішими, що дозволило провести поляризаційні вимірювання спектрів фотопровідності в широкому інтервалі температур і ідентифікацію природи наявних максимумів з використанням результатів розрахунку зонної структури. При 100 К у

спектрі фотопровідності в області краю фундаментального поглинання спостерігається одна смуга, енергетичне положення максимуму якої залежить від орієнтації вектора E світлової хвилі по відношенню до кристалографічних осей c і a : $h\nu = 2.42$ eV (непрямий перехід $Y \rightarrow \Gamma$) та $h\nu = 2.45$ eV (прямий перехід в Γ). При кімнатній температурі спектр фотопровідності кристала типу 1 в обох поляризаціях розширюється й зміщується в область менших енергій, відображаючи тим самим зменшення ширини забороненої зони; крім власного максимуму в спектрі появляється домішковий максимум $h\nu = 2.15$ eV, який також виявляє слабку поляризаційну залежність.

Оскільки збільшення швидкості вирощування монокристалів SnGeS_3 супроводжується частковим розупорядкуванням ґратки як за рахунок збільшення концентрації власних точкових дефектів різного типу, так і внаслідок утворення різного роду протяжних дефектів, таких як дислокацій, дефектів упаковки, двійникових границь і границь зерен, це приводить до розширення власної смуги й формуванню двох широких домішкових смуг з максимумами 2.26 і 1.7 eV у спектрі фотопровідності. Таким чином, загальний вигляд спектрів фотопровідності кристала SnGeS_3 залежить не тільки від атомного складу речовини, але і від ступеня впорядкування атомів.

На наявність центрів прилипання в кристалах SnGeS_3 вказують результати вимірювання термостимульованого струму (ТСС). В інтервалі температур 100–400 К на кривих ТСС спостерігаються три піки, форма й температурне положення максимумів яких слабо залежать від швидкості вирощування кристалів. Визначені енергії залягання рівнів прилипання щодо дна зони провідності виявилися рівними 0.21, 0.44 і 0.6 eV. Таким чином, процес рекомбінації в кристалах SnGeS_3 суттєво ускладнений центрами прилипання, нерівноважне заповнення яких позначається на заповненні центрів рекомбінації й, як наслідок, на стаціонарних характеристиках фотопровідності.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Встановлено основні закономірності формування електронної будови поліморфних α -, β -, γ -фаз монохалькогенідів олова, валентна зона яких є подібною і складається з трьох підзон: нижня заповнена підзона сформована переважно s -станами атомів халькогену; середня підзона утворена $5s$ -станами неподіленої електронної пари олова й p -станами халькогену; верхня підзона сформована гібридизацією p -станів аніона і катіона. Важливою особливістю електронної структури α - і β -фаз SnX є істотний внесок $\text{Sn}5s$ -станів неподіленої пари у формування вершини валентної зони.
2. Встановлено, що $\alpha \rightarrow \beta$ фазовий перехід в SnS та SnSe не приводить до кардинальної зміни характеру зв'язування координаційних ψ -октаедрів $[\text{SnX}_5 \cdot \text{E} \cdot]$ в гофрованих двошарових пакетах, а супроводжується тільки зростанням симетрії ромбічної кристалічної ґратки з D_{2h}^{16} до D_{2h}^{17} , що проявляється в перебудові електронної структури, зокрема: зменшенні загальної ширини валентної зони та ширини забороненої зони; зменшенні в

- два рази числа дисперсійних віток у валентній зоні, викликаному зменшенням кількості атомів в елементарній комірці; зміні місць локалізації абсолютних екстремумів верху валентної зони та дна зони провідності, при цьому обидві фази залишаються непрямозонними напівпровідниками.
3. У результаті проведеного теоретико-групового аналізу для α - (D_{2h}^{16}) і β - (D_{2h}^{17}) фаз моноссульфіду олова встановлено симетрію хвильових функцій у високосиметричних точках відповідних зон Брилюена, структури зонних зображень валентних зон та визначено актуальні позиції Викофа $c(x, 1/4, z)$ для α -фази та $c(0, 1/4, y)$, $f(0, y, z)$ для β -фази, що дозволило передбачити місця локалізації максимальної густини валентного заряду і особливості хімічного зв'язку в їх елементарних комірках. Встановлені правила відбору для оптичних дипольних переходів. На основі аналізу давидівського розщеплення в α -SnS досліджено трансформацію зонної структури при переході від двовимірної до тривимірної структури.
 4. Виконані розрахунки просторового розподілу електронної густини в поліморфних фазах монокалькогенідів олова та в сполуках Sn_2S_3 , SnGeS_3 , PbSnS_3 зі змішаною валентністю катіонів дозволили встановити природу хімічного зв'язку в цих сполуках. У випадку шаруватих кристалічних α -, β -фаз SnS і SnSe у гофрованих двошарових пакетах має місце ковалентно-іонний тип зв'язку та ван-дер-ваальсовий міжшаровий зв'язок. Наявність незначного перекриття хвильових функцій, що відносяться до атомів найближчих сусідніх двошарових пакетів, обумовлена станами неподіленої електронної пари олова, спрямованої в напрямку міжшарового простору.
 5. В результаті квантово-хімічного моделювання впливу власних та домішкових точкових дефектів на електронну структуру SnS в наближенні суперкомірки встановлено, що вакансія олова створює в забороненій зоні акцепторний рівень, розташований на 0.28 eV вище від верху валентної зони, природа якого зв'язана з $3p$ -орбіталями атомів сірки, які оточують вакансію олова, з незначним внеском $5s$ -, $5p$ -станів олова. Вакансія сірки формує донорний рівень, утворений p -орбіталями атомів олова, що оточують вакансію сірки, з глибиною залягання 0.34 eV нижче від дна зони провідності. Введення домішкових атомів заміщення $M \rightarrow \text{Sn}$ ($M = \text{P}, \text{Sb}, \text{Bi}$) в матрицю SnS приводить до появи в забороненій зоні станів донорного типу.
 6. Вперше в моноссульфіді олова, активованому Sb, виявлено явище самокомпенсації, викликане одночасною наявністю катіонних вакансій V_{Sn} і домішок заміщення $\text{Sb} \rightarrow \text{Sn}$ (Sb_{Sn}), причиною якого є виникнення двох рівнів протилежно заряджених локалізованих центрів донорного й акцепторного типу. Наслідком цього є зростання питомого опору і поява на кривих температурної залежності фотопровідності кристалів SnS:Sb двох конкуруючих ефектів – термоактивації і температурного гасіння фотопровідності.
 7. Встановлено кореляцію між умовами вирощування кристалів SnGeS_3 із розплаву по методу Бріджмена та їх електричними і фотоелектричними

властивостями. За результатами вимірювань стаціонарних і кінетичних характеристик фотопровідності і термостимульованої провідності визначено параметри центрів прилипання і рекомбінації та встановлено схему локальних рівнів у забороненій зоні, яка включає три центри прилипання з глибинами залягання 0.21, 0.44 і 0.6 еВ, два *r*- і *m*-центри повільної рекомбінації, які відповідають за наявність домішкових смуг у спектрі фотопровідності з максимумами 2.26 і 1.7 еВ, та *s*-центри швидкої рекомбінації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1*. Photoelectron spectra of GeS, GeSe, SnS and SnSe and their relation to structural trends and phase transitions within the average-valence- $<5>$ compounds / P.C. Kemeny, J. Azoulay, M. Cardona, L. Ley // *Nuovo Cimento B.* – 1977. – V. 39, № 2. – P. 709–714.
- 2*. Optical spectra and energy band structure of layer-type $A^{IV}B^{VI}$ compounds / G. Valiukonis, D.A. Guseinova, G. Krivaite, A. Sileika // *Phys. Stat. Solidi (b).* – 1986. – V. 135, № 1. – P. 299–307.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації в наукових фахових виданнях

1. **Блецкан М.М.** Власні та домішкові точкові дефекти й електронно-енергетичні характеристики ромбічного моносульфиду олова / **М.М. Блецкан**, К.Є. Глухов, О.О. Грабар // *Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика.* – 2012. – Вип. 31. – С. 7–18.
2. **Блецкан М.М.** Електронна структура Sn_2S_3 / **М.М. Блецкан**, О.О. Грабар // *Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика.* – 2013. – Вип. 33. – С. 63–70.
3. **Блецкан М.М.** Фотоелектрические свойства кристаллического и стеклообразного $SnGeS_3$ / **М.М. Блецкан**, А.А. Грабар // *Неорганические материалы.* – 2013. – Т. 49, № 11. – С. 1157–1163. (Англійська версія: **Bletskan M.M.** The comparative study of the photoelectric properties of crystalline and glassy $SnGeS_3$ / **M.M. Bletskan**, A.A. Grabar // *Inorganic Materials.* – 2013. – V. 49, № 11. – P. 1071–1077.)
4. **Bletskan M.M.** Electronic structure of Sn_2S_3 compound with the mixed valency of tin / **M.M. Bletskan**, D.I. Bletskan // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* – 2014. – V. 16, № 5-6. – P. 659–664.
5. **Bletskan M.M.** Electronic structure of $PbSnS_3$ and $PbGeS_3$ semiconductor compounds with the mixed cation coordination / **M.M. Bletskan**, D.I. Bletskan, V.M. Kabatsii // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics.* – 2015. – V. 18, №1. – P. 12–19.
6. **Bletskan M.M.** Influence of intrinsic point defects and antimony impurity on the electronic structure and photoelectric properties of tin monosulfide / **M.M. Bletskan**, D.I. Bletskan, A.A. Grabar // *Applied Physics A.* – 2015. – V. 120, № 1. – P. 321–333.

7. Патент України № 106142, МПК F24J 2/12 (2006.01), G01N 21/17 (2006.01), G02B 1/02 (2006.01). Фотоелектричний датчик спостереження для поворотного модуля / Д.І. Блецкан, В.М. Кабацій, **М.М. Блецкан** // № а201300950; Заявл. 28.01.2013; Опубл. 25.07.2014, Бюл. № 14. – 5 с.

Матеріали наукових конференцій

8. **Блецкан М.М.** Влияние примеси сурьмы на фотоэлектрические свойства слоистых кристаллов SnS / **М.М. Блецкан** // Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2011» з міжнародною участю. Київ, Україна, 12–14 квітня 2011 р. – С. 77–79.
9. **Блецкан М.М.** Влияние полиморфизма на электронную структуру SnS / **М.М. Блецкан**, К.Е. Глухов, А.А. Грабар // Збірник тез V Української наукової конференції з фізики напівпровідників («УНКФН-5»). Ужгород, Україна, 9–15 жовтня 2011 р. – С. 254–255.
10. **Блецкан М.М.** Електронна структура ромбічного SnS: *ab initio* моделювання та порівняння з експериментом / **М.М. Блецкан** // Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання–2012» з міжнародною участю. Київ, Україна, 3–5 квітня 2012 р. – С. 171–173.
11. **Блецкан М.М.** Вплив катіонних вакансій та домішки Sb на електронну структуру і фотоелектричні властивості моносольфіду олова / **М.М. Блецкан** // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2012". Збірник тез. Львів, Україна, 19-22 квітня 2012. – С. D38.
12. **Блецкан М.М.** Влияние катионных вакансий и примеси сурьмы на электронную структуру и фотоэлектрические свойства SnS / **М.М. Блецкан**, А.А. Грабар // Конференция стран СНГ по росту кристаллов. Тезисы докладов. Харьков, Украина, 1–5 октября 2012 г. – С. 170.
13. **Bletskan M.M.** Electronic structure of Sn_2S_3 / **M.M. Bletskan** // Materials of international meeting «Clusters and nanostructured materials» (CNM-3'2012). Uzhgorod, Ukraine, 14–17 October 2012. – P. 92.
14. **Блецкан М.М.** Вплив власних та домішкових точкових дефектів на електронно-енергетичні характеристики моноселеніду олова / **М.М. Блецкан** // Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2013» з міжнародною участю. Київ, Україна, 2–4 квітня 2013 р. – С. 122–124.
15. Блецкан Д.І. Електронна структура катіонних вакансій і домішки вісмуту в GeSe і SnSe за даними квантово-хімічних розрахунків і експериментів по фотопровідності / Д.І. Блецкан, **М.М. Блецкан**, В.М. Кабацій // Матеріали V науково-практичної конференції «Електроніка та інформаційні технології (ЕЛІТ)». Львів–Чинадієво–Мукачево, Україна, 29 серпня – 1 вересня 2013 р. – С. 111.
16. Bletskan D.I. Application of $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ -type layered crystals in the modern photonics / D.I. Bletskan, **M.M. Bletskan**, V.M. Kabatsii, O.A. Mykaylo // Inter-

- national conference of physical chemistry «ROMPHYSICHEM-15». Abstract book. Bucharest, Romania, 11–13 September, 2013. – P. 112.
17. Блецкан Д.И. Электронная структура катионных вакансий и примеси сурьмы в GeS и SnS по данным квантово-химических расчетов и экспериментов по фотопроводимости / Д.И. Блецкан, **М.М. Блецкан**, В.Н. Кабаций // XI Российская конференция по физике полупроводников. Тезисы докладов. Санкт-Петербург, Россия, 16–20 сентября 2013. – С.333.
 18. Блецкан Д.И. Влияние собственных и примесных точечных дефектов на электронную структуру и фотоэлектрические свойства сульфидов олова / Д.И. Блецкан, **М.М. Блецкан**, В.В. Фролова // Международный симпозиум «Физика кристаллов 2013». Тезисы докладов. Москва, Россия, 28 октября – 2 ноября 2013 г. – С. 34.
 19. **Блецкан М.М.** Електронна структура сполук типу $M^{II}Sn^{IV}S_3$ зі змішаною валентністю / **М.М. Блецкан**, С.В. Павлюк // Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів «ІЕФ-2013». Тези доповідей. Ужгород, Україна, 20–23 травня 2013 р. – С. 263–264.
 20. **Блецкан М.М.** Електронна структура сполук типу $M^{II}M^{IV}S_3$ зі змішаною валентністю / **М.М. Блецкан**, В.М. Кабаций, І.В. Пазяк // Збірник тез VI Української наукової конференції з фізики напівпровідників («УНКФН-6»). Чернівці, Україна, 30 вересня – 4 жовтня 2013 р. – С. 450–451.
 21. **Блецкан М.М.** Электронная структура $PbSnS_3$ / **М.М. Блецкан** // VI Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела» («ФТТ-2013»). Сборник докладов. Т.2. Минск, Беларусь, 15 – 19 октября 2013 г. – С. 82–84.
 22. Блецкан Д.И. Фотоэлектрический датчик наведения солнечных батарей на Солнце / Д.И. Блецкан, В.Н. Кабаций, **М.М. Блецкан** // 16-я международная научно-практическая конференция «Современные информационные и электронные технологии» (СИЭТ-2015). Одесса, Украина, 25–29 мая 2015 г. – С. 228–229.
 23. Bletskan D.I. The influence of Sb and Bi impurities on the electronic structure and photoelectric properties of GeS and SnS layered crystals / D.I. Bletskan, **М.М. Bletskan**, V.M. Kabatsii // 28th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-2015). Espoo, Finland, 27–31 July 2015. – P. THU-60.

АНОТАЦІЯ

Блецкан М.М. Вплив поліморфізму та дефектів на електронну структуру і фотоелектричні властивості халькогенідів олова. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізикоматематичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, Ужгород, 2016.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню з перших принципів електронної структури, природи хімічного зв'язку відомих поліморфних фаз монохалькогенідів олова та сполук Sn_2S_3 , $PbSnS_3$, $SnGeS_3$ зі змішаною вален-

тністю катіонів. Проведено теоретико-груповий аналіз електронного спектра низько- і високотемпературних ромбічних фаз монохалькогенідів олова, який дозволив встановити симетрію хвильових функцій, отримати структури зонних зображень валентних зон і зон провідності, визначити актуальні позиції Викофа, проаналізувати появу давидівського розщеплення та встановити правила відбору для оптичних переходів. У рамках наближення суперкомірки проведено квантово-хімічне моделювання впливу власних точкових дефектів (вакансії в катіонній та аніонній підгратках) та домішок заміщення ($M \rightarrow \text{Sn}$, $M = \text{P, Sb, Bi}$) на електронну структуру $\alpha\text{-SnS}$. У легованих кристалах SnS:Sb виявлено явище самокомпенсації домішкових атомів сурми дворазово зарядженими вакансіями олова V_{Sn}^{2+} , яке супроводжується різким зростанням питомого опору, появи fotocутливості та фотоерс. Встановлено кореляцію між умовами вирощування кристалів SnGeS_3 та їх електричними і фотоелектричними властивостями.

Ключові слова: халькогеніди олова, поліморфізм, власні та домішкові точкові дефекти, змішана валентність, зонна структура, густина станів, хімічний зв'язок, фотопровідність, фотоерс, термостимульований струм.

АННОТАЦИЯ

Блецкан М.М. Влияние полиморфизма и дефектов на электронную структуру и фотоэлектрические свойства халькогенидов олова. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Государственное высшее учебное заведение «Ужгородский национальный университет» Министерства образования и науки Украины, Ужгород, 2016.

Диссертационная работа посвящена исследованию из первых принципов электронной структуры, природы химической связи известных полиморфных фаз монохалькогенидов олова и соединений Sn_2S_3 , PbSnS_3 , SnGeS_3 со смешанной валентностью катионов. Теоретически рассчитанные энергетические распределения полной плотности состояний в валентной зоне кристаллов SnS , SnSe , Sn_2S_3 сопоставлены с известными рентгеновскими и ультрафиолетовыми фотоэлектронными спектрами, наблюдается качественное и количественное согласие. Проведен теоретико-групповой анализ электронного спектра низко- и высокотемпературных ромбических фаз монохалькогенидов олова, позволивший установить симметрию волновых функций в высокосимметричных точках и направлениях соответствующих зон Бриллюэна, получить структуры зонных представлений валентных зон и зон проводимости, определить актуальные позиции Викофа в элементарных ячейках, проанализировать появление давидовского расщепления и установить правила отбора для оптических переходов.

В рамках приближения суперячейки проведено квантово-химическое моделирование влияния собственных точечных дефектов (вакансии в кати-

онной и анионной подрешетках), примесей замещения ($M \rightarrow \text{Sn}$, $M = \text{P, Sb, Bi}$) и комплексов типа $\{V_{\text{Sn}}-\text{Sb}_{\text{Sn}}\}$ на электронную структуру $\alpha\text{-SnS}$. Установлено, что собственные и примесные точечные дефекты в моносulfиде олова индуцируют появление внедренных состояний в глубине валентной зоны и локальных уровней в запрещенной зоне, определена их природа формирования атомными орбиталями. В легированных кристаллах SnS:Sb обнаружено явление самокомпенсации примесных атомов сурьмы дважды заряженными вакансиями олова V_{Sn}^{2+} , которое сопровождается резким возрастанием удельного сопротивления, появлением фоточувствительности и фотоэдс. Установлена определенная корреляция между условиями выращивания кристаллов SnGeS_3 и их электрическими и фотоэлектрическими свойствами.

Ключевые слова: халькогениды олова, полиморфизм, собственные и примесные точечные дефекты, смешанная валентность, зонная структура, плотность состояний, химическая связь, фотопроводимость, фотоэдс, термостимулированный ток.

ABSTRACT

Blatskan M.M. Influence of polymorphism and defects on the electronic structure and photoelectric properties of tin chalcogenides. – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences, specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics. – Uzhhorod National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Uzhhorod, 2016.

The thesis is devoted to the first-principle investigation of electronic structure and nature of chemical bonds in the known polymorphic phases of tin monochalcogenides and Sn_2S_3 , PbSnS_3 , SnGeS_3 compounds with mixed cation valency. Group-theoretical analysis of the electronic spectra for the low- and high-temperature orthorhombic phases of tin monochalcogenides was performed, allowed one to determine the symmetry of wave functions, to find the structures of band representations of the valence and conduction bands, to determine the actual Wyckoff positions, to analyze the appearance of Davydov splitting and to establish the selection rules for optical transitions. Quantum-chemical modeling of the influence of intrinsic point defects (vacancies in the cation and anion sublattices) and substitutional impurities ($M \rightarrow \text{Sn}$, $M = \text{P, Sb, Bi}$) on the electronic structure of $\alpha\text{-SnS}$ was performed within the supercell approximation. The self-compensation phenomenon of antimony impurity atoms by doubly ionized tin vacancies V_{Sn}^{2+} was detected in Sb-doped SnS crystals, accompanied by a sharp increase of resistivity as well as by an appearance of photosensitivity and photoemf. Some correlation between the growth conditions of the SnGeS_3 crystals and their electrical and photoelectrical properties was established.

Keywords: tin chalcogenides, polymorphism, intrinsic and extrinsic point defects, mixed valence, band structure, density of states, chemical bond, photoconductivity, photoemf, thermostimulated current.

Формат 60x84/16. Папір офс. Гарнітура Times New Roman.
Друк офс. Ум. друк. арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,82.
Тираж 100 шт. Замовлення № 36.

Видавництво «Бреза».
м. Ужгород, вул. Університетська, 21/220. Тел./факс: (0312) 64-37-22
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4815 від 25.02.2015р.
Друк: ФОП Сабов А.М., тел.: 050-43-22-437