

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

На правах рукопису

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:
Грабар Олександр Олексійович
доктор фізико-математичних наук, професор

Ужгород – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМ Sn–X, SnX–M (X = S, Se; M = Sb, Bi), КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ МОНОХАЛЬКОГЕНІДІВ ОЛОВА (Літературний огляд).....	15
1.1. Область гомогенності монокалькогенідів олова. Відхилення від стехіометрії	15
1.1.1. Область гомогенності SnS.....	16
1.1.2. Область гомогенності SnSe.....	19
1.2. Діаграми стану систем напівпровідник SnX–домішка	20
1.2.1. Система SnS–Sb	21
1.2.2. Система SnS–Bi	21
1.3. Поліморфізм монокалькогенідів олова.....	23
1.3.1. Кристалічна структура стабільної α -фази SnX	23
1.3.2. Фазовий $\alpha \rightarrow \beta$ перехід в SnX, індукований температурою.....	28
1.3.3. Кубічна γ -фаза моносульфідів олова	31
1.4. Електропровідність і рухливість носіїв струму в монокалькогені- дах олова.....	32
1.5. Електронна структура монокалькогенідів олова	37
1.5.1. Структура енергетичних зон α -SnS	37
1.5.2. Структура енергетичних зон α -SnSe.....	41
1.6. Край фундаментального поглинання кристалів SnS і SnSe.....	46
Висновки до розділу 1.....	53
РОЗДІЛ 2. ВПЛИВ ПОЛІМОРФІЗМУ НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ МОНОХАЛЬКОГЕНІДІВ ОЛОВА	54
2.1. Метод розрахунку електронної структури і густин станів	55

2.2. Теоретико-груповий аналіз симетрії хвильових функцій низько- та високотемпературної фаз монокалькогенідів олова	63
2.2.1. Теоретико-груповий аналіз низькотемпературної α -фази моноссульфіду олова	64
2.2.2. Теоретико-груповий аналіз високотемпературної β -фази моноссульфіду олова	75
2.3. Структура енергетичних зон низькотемпературних α -фаз монокалькогенідів олова	78
2.3.1. Тривимірна зонна структура α -SnX	78
2.3.2. Двовимірна зонна структура шаруватого кристала α -SnS	85
2.3.3. Порівняння теорії та експерименту	87
2.4. Зонна структура високотемпературних ромбічних β -фаз SnS та SnSe	89
2.5. Зонна структура кубічних γ -фаз SnS та SnSe	92
2.6. Розподіл електронної густини	92
Висновки до розділу 2.....	104
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ВЛАСНИХ ТА ДОМІШКОВИХ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ НА ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОСУЛЬФІДУ ОЛОВА	105
3.1. Методика розрахунку електронних структур дефектних кристалів SnS	107
3.2. Вплив власних точкових дефектів на електронну структуру і густину станів кристала SnS.....	112
3.2.1. Електронна структура SnS з катіонними і аніонними вакансіями.....	113
3.2.2. Дефекти по Френкелю	116
3.3. Вплив домішок V групи Періодичної системи на електронну структуру і густину станів кристалів SnS	117
3.4. Дефект типу $\{V_{Sn}-Sb_{Sn}\}$	121

3.5. Карти електронної густини дефектних кристалів SnS.....	123
3.6. Електричні та фотоелектричні властивості моносульфиду олова, активованого сурмою	127
Висновки до розділу 3.....	137
РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК ЗІ ЗМІШАНОЮ ВАЛЕНТНІСТЮ ТИПУ $M^{II}M^{IV}S_3$.....	
4.1. Кристалічна структура сполук типу $M^{II}M^{IV}S_3$	139
4.1.1. Кристалічна структура Sn_2S_3 та $PbSnS_3$	139
4.1.2. Кристалічна структура $SnGeS_3$	141
4.2. Електронна структура ізоструктурних напівпровідників Sn_2S_3 і $PbSnS_3$ зі змішаною координацією катіонів	144
4.3. Зонна структура кристала $SnGeS_3$	150
4.4. Просторовий розподіл густини валентного заряду.....	153
4.5. Електричні та фотоелектричні властивості кристалів $SnGeS_3$	158
4.5.1. Одержання кристалів $SnGeS_3$	158
4.5.2. Методика дослідження електричних та фотоелектричних влас- тливостей	159
4.5.3. Електропровідність на постійному струмі	160
4.5.4. Спектри фотопровідності	160
Висновки до розділу 4.....	170
ВИСНОВКИ	171
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	173

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

DFT (ТФГ) – теорія функціонала густини;

LDA (НЛГ) – наближення локальної густини;

GGA (НУГ) – наближення узагальненого градієнта;

ПГ – просторова група;

ЗБ – зона Брилюена;

НЗ – незвідне зображення;

ЗЗ – заборонена зона;

ВЗ – валентна зона;

ЗП – зона провідності;

РФЕС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;

УФЕС – ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія;

ФП – фотопровідність;

ЛАХ – люкс-амперна характеристика;

ТАФ – температурна активація фотопровідності;

ТГФ – температурне гасіння фотопровідності;

ТСС – термостимульований струм.

ВСТУП

Актуальність теми. Важливою задачею сучасної хімії й фізики твердого тіла та напівпровідникового матеріалознавства є вивчення проявів змішаної валентності. Наявність в сполуках катіонів з різною валентністю відобразиться, в першу чергу, на електронній структурі кристалів, а значить і на їх фізико-хімічних властивостях. 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+}). 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. Крім того, враховуючи той факт, що в бінарних і потрійних сполуках, у яких елементи IV групи проявляють валентність II, в утворенні хімічного зв'язку беруть участь тільки p -стани цих катіонів, а s -стани безпосередньої участі в хімічному зв'язку не беруть і вони представляють неподілену електронну пару. В зв'язку з цим важливим є також 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. Катіонні вакансії, будучи електрично зарядженими, 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 монокристалі 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.

Фундаментальні дослідження шаруватих кристалів і тонких шарів монокристалів олова стимулювали перспективні прикладні розробки, зокрема, створення сонячних комірок [1–4], бар'єрів Шоткі [5–7], фотовольтаїчних детекторів [8], ефективних тонкоплівкових термоелементів [9] та гетероструктур SnS_2/SnS реалізованих за допомогою оптичного контакту і плазмохімічним осадженням з парової фази [10, 11], а підвищений інтерес до вивчення сполук Sn_2S_3 і PbSnS_3 викликаний створенням детекторів та генераторів інфрачервоного випромінювання на базі гетероструктур $\text{Sn}_2\text{S}_3/\text{CdTe}$, $\text{Sn}_2\text{S}_3/\text{GaSb}$ [12] та наностержнів PbSnS_3 для фотовольтаїки [13]. У зв'язку з цим важливим є вивчення окрім корисних в практичному відношенні властивостей, їх електронних структур, які у значній мірі обумовлюють ці властивості. 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 наперед 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» (номер державної реєстрації 0110U002526) та «Одержання, електронна структура й оптичні властивості кристалічних і склоподібних халькогенідів IV групи, активованих елементами I, III, V груп та рідкісноземельними елементами» (номер державної реєстрації 0113U002363).

Мета й задачі дослідження. 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 монокхалькогенідів 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 $M \rightarrow \text{Sn}$, $M = \text{P, Sb, Bi}$) 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 $M^{\text{II}}M^{\text{IV}}\text{S}_3$.

Предмет дослідження – бінарні шаруваті напівпровідникові кристали монохалькогенідів 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 еле-

- ктронної густини бездефектних кристалів трьох поліморфних фаз монохалькогенідів олова, в яких олово проявляє валентність два.
2. На основі теоретико-групового аналізу енергетичних станів тривимірної і двовимірної структур монохалькогенідів олова встановлено генезис зонного спектра і особливості формування давидівських 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 монохалькогенідів 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 $\{V_{Sn}-Sn_I\}$) та домішкових точкових дефектів ($M \rightarrow Sn$, $M = P, Sb, Bi$) і комплексів типу $\{V_{Sn}-Sb_{Sn}\}$ 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 супроводжується 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 контак-

тах, 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 $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3$, 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 моносульфідів 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 резуль-

татів, 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 физи-

ки 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 [14–19], 1 патент України на винахід [20] і 16 тез доповідей наукових конференцій [21–36].

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.

В першому розділі дисертації наведено огляд літературних даних, в якому узагальнено результати досліджень діаграм станів систем Sn-X та SnX-M (де $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$), проведений опис та аналіз кристалічних структур усіх відомих поліморфних модифікацій моносульфідів та моноселенідів олова. В цьому розділі також узагальнено основні результати по дослідженню електричних властивостей, зонних структур, розрахованих різними методами, та краю оптичного поглинання кристалів SnS та SnSe .

В другому розділі наведено опис методу функціонала густини з використанням різних наближень і поправок для обмінно-кореляційної взаємодії, основні параметри та умови розрахунків. За результатами проведеного теоретико-групового аналізу для низько- та високотемпературних фаз моносульфідів олова наведено результати по симетрії хвильових функцій, правилах відбору для оптичних переходів, актуальних позиціях Викофа. Для всіх поліморфних фаз моносульфідів та моноселенідів олова проведено розрахунки зонних структур, повних та парціальних густин електронних станів і просторового розподілу густини валентного заряду. Для низькотемпературних α -фаз SnS та SnSe проведено зіставлення розрахованих повних густин станів

$N(E)$ з відомими експериментальними рентгенівськими та ультрафіолетовими фотоелектронними спектрами. Наявність давидівського розщеплення в електронних спектрах пояснено за допомогою аналізу симетрії хвильових функцій та зонних спектрів у двовимірній та тривимірній моделях. Проведено аналіз природи хімічного зв'язку на основі розрахованого просторового розподілу густини валентного заряду в 3D та 2D зображеннях.

В третьому розділі описано наближення суперкомірки для розрахунку електронних структур дефектних кристалів, з використанням якого проведено моделювання впливу різних типів власних (катіонні та аніонні вакансії, Френкелівського) та домішкових (катіонні домішки заміщення P, Sb, Bi→Sn та комплексу $\{Sb_{Sn}-V_{Sn}\}$) точкових дефектів на електронну структуру моносουλфіду олова. В цьому ж розділі приведені основні результати дослідження стаціонарних характеристик фотопровідності та фотоерс кристала SnS:Sb.

В четвертому розділі узагальнено результати розрахунків електронної структури сполук Sn_2S_3 , $PbSnS_3$ і $SnGeS_3$ зі змішаною валентністю катіонів. Розраховані повна та $S3p$ -парціальна густини станів кристала Sn_2S_3 зіставлені з відомими фотоemisійними спектрами. Для різних кристалографічних площин побудовані карти розподілу електронної густини, на підставі чого проведено аналіз характеру хімічного зв'язку в даних сполуках. В останньому параграфі цього розділу узагальнено результати комплексного дослідження електричних та фотоелектричних властивостей кристалів $SnGeS_3$.

РОЗДІЛ 1
ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМ Sn–X, SnX–M (X = S, Se; M =Sb, Bi),
КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА,
ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ
МОНОХАЛЬКОГЕНІДІВ ОЛОВА
(Літературний огляд)

1.1. Область гомогенності монокалькогенідів
олова. Відхилення від стехіометрії

Переважає більшість напівпровідникових сполук має вузьку область гомогенності і на звичайній діаграмі стану її, як правило, не зображають. Разом з тим існують напівпровідникові сполуки, у тому числі і сполуки типу $A^{IV}B^{VI}$, які мають широкі області гомогенності, в межах яких відбувається неперервна зміна складу при збереженні одного й того ж типу кристалічної структури, за рахунок утворення власних точкових дефектів – катіонних вакансій. Для цілеспрямованої зміни властивостей сполук $A^{IV}B^{VI}$ важливо знати границі областей гомогенності. Ширина області гомогенності цієї або іншої сполуки, перш за все, визначається характером хімічного зв'язку. Для сполук із жорстким ковалентним зв'язком, який має напрямлений характер, наприклад для сполук $A^{III}B^V$, слід очікувати вузької області гомогенності. Збільшення ступеню іонності в сполуках приводить до збільшення області гомогенності і саме з цієї причини в сполуках типу $A^{IV}B^{VI}$ вона відносно велика.

Експериментально встановити область гомогенності є досить складним завданням із-за малого відхилення граничних складів фаз на основі сполуки від стехіометричного. В зв'язку з цим для побудови областей гомогенності використовують посередні методи, як експериментальні, так і розрахункові, що базуються на ідентифікації і кількісній оцінці власних точкових дефектів у певному температурному інтервалі [37].

Найбільш поширеними методами, які використовують для побудови областей гомогенності є методи, що базуються на відпалі зразків при заданих

температурах з послідовним гартуванням і вимірюванням фізичних величин, зв'язаних з концентрацією точкових дефектів. Такими величинами є параметри кристалічної ґратки, густина, а за умови якщо дефекти заряджені – концентрація носіїв заряду. Саме за допомогою цих методів були визначені концентрації дефектів у моносульфіді та моноселеніді олова і встановлені області гомогенності для цих сполук.

1.1.1. Область гомогенності SnS. У системі олово–сірка встановлено існування трьох стабільних бінарних сполук (рис. 1.1) [38]: моносульфід олова (SnS), дисульфід олова (SnS_2), які плавляться конгруентно, та сесквісульфід олова (Sn_2S_3), що плавиться по перитектичній реакції. Ще дві сполуки зі змінною валентністю (Sn_3S_4 і Sn_4S_5), про які повідомляється в роботах [39–42], можуть існувати як метастабільні фази. Максимальну точку плавлення (1154 ± 2 K) SnS має при тиску парів сірки $3.34 \cdot 10^3$ Па, а SnS_2 (1143 K) – при тиску парів сірки $4 \cdot 10^6$ Па [43].

В інтервалі температур 858–875 K для SnS спостерігається ефект, що відповідає поліморфному перетворенню [40, 44]. Дослідження фазового перетворення кристалів SnS у діапазоні температур $295 \div 1000$ K методами рентгенівської й нейтронної дифракції [45, 46] показали, що ці кристали зазнають структурний перехід з низькотемпературної ромбічної α -фази ($B16$, пр. гр. $Pbnm$) у високотемпературну β -фазу з ґраткою типу ТІІ ($B33$, пр. гр. $Stct$). Перехід $\alpha \rightarrow \beta$ є перетворенням 2-го роду типу зміщення. Перехід здійснюється неперервним зміщенням атомів Sn і S уздовж напрямку [100]. Перехід зв'язаний з м'якою модою на границі зони Брилюена β -фази.

Для сполуки Sn_2S_3 між кімнатною температурою й перитектичною точкою плавлення встановлено існування чотирьох α -, β -, γ - і δ -фаз (рис. 1.1) [47]. Низькотемпературна α -фаза Sn_2S_3 близька до стехіометричного складу, у той час як високотемпературні β -, γ - і δ -фази Sn_2S_3 можуть містити надлишок як сірки, так і олова [47]. Перитектична температура плавлення Sn_2S_3 рівна 1018 K згідно [41] і 1033 K згідно [47].

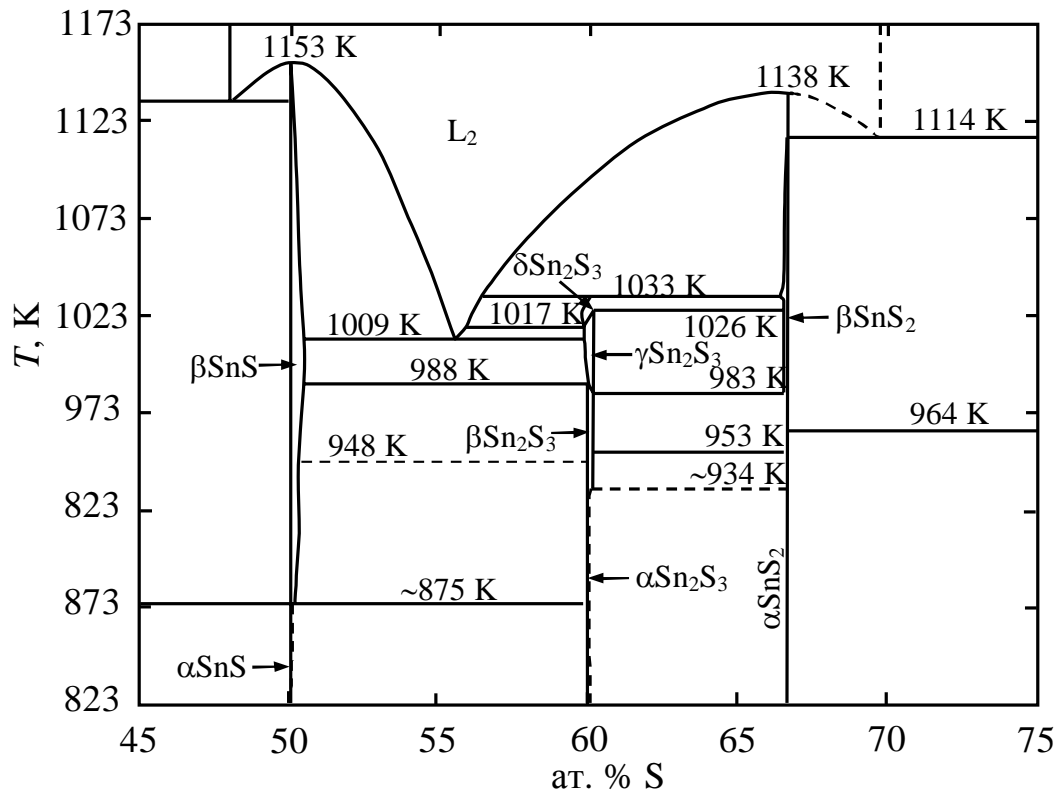


Рис. 1.1. Діаграма стану системи Sn–S в інтервалі 45–75 ат. % сірки [38].

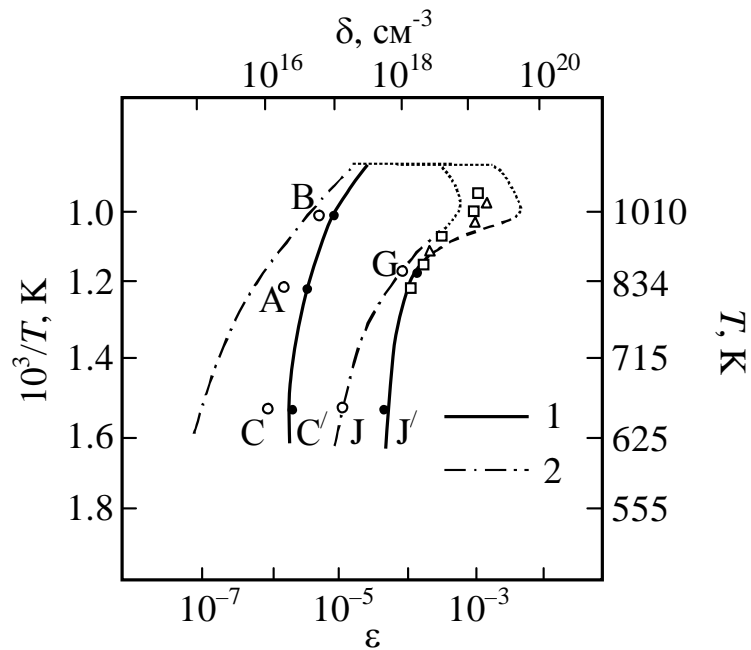


Рис. 1.2. Область гомогенності моносульфіді олова [48]

(δ – надлишок сірки відносно стехіометрії, ат/моль)

- 1 – розрахунок з врахуванням існування, крім заряджених вакансій олова, електронейтральних вакансій $[V_{Sn}]$ і асоціатів $[(V_{Sn} V_{Sn})^*]$;
 2 – розрахунок за даними вимірювань холівської концентрації дірок (300 K) із співвідношення $V_{Sn}=P_X/2$; 3 – [49].

На відміну від сполуки Sn_2S_3 для моносulfіду олова характерним є відхилення від стехіометричного складу. Дані про граничну розчинність надлишкових компонент і можливих механізмах дефектоутворення в сполуці SnS викладені в роботах [48, 49]. Зауважимо, що точне визначення малих областей гомогенності неможливо здійснити звичайними методами аналітичної хімії або дифракцією рентгенівських променів. Однак, беручи до уваги, що ряд фізичних властивостей, зокрема електропровідність і ефект Холла в області існування сполук SnS , SnSe змінюється на кілька порядків, ці методи і були використані авторами [48, 49] для встановлення області гомогенності. Результати вимірювання ефекту Холла дозволяють встановити тип і концентрацію вільних носіїв заряду і можуть бути зв'язані з точним хімічним складом сполуки за допомогою рівнянь хімії дефектів, за умови якщо за допомогою інших додаткових вимірювань і загальних міркувань встановити які саме дефекти наявні в даній сполуці і якою мірою відбувається їхня асоціація.

Визначені на основі даних ефекту Холла (після відпалу зразків в інтервалі температур 625–1010 К при фіксованих тисках сірки) границі області гомогенності моносulfіду олова наведені на рис. 1.2. Видно, що моносulfід олова має вузьку область гомогенності, розташовану на боці надлишку сірки (~0.05 ат.%) відносно стехіометричного складу [48, 49]. В області гомогенності SnS хімічним методом вивчено тиск парів S при температурах 833, 880, 940, 1010, 1069 К і при різному вмісту сірки [49]. Аналіз цих даних проведений за допомогою рівнянь, які зв'язують тиск парів, ефективні маси, густини станів електронів і дірок, енергію утворення станів і т.д. Експериментальні точки співпадають з розрахунковими кривими, якщо припустити, що єдиним або переважним типом дефектів є двократно заряджені вакансії олова (V_{Sn}^{2+}). Автори [49] розглядають і деякі інші типи дефектів, наприклад, однократно заряджені вакансії олова, але вважають їх менш імовірними. Межі області гомогенності SnS розраховані також на основі квазіхімічного підходу із врахуванням електронейтральних вакансій $[V_{\text{Sn}}^*]$ і асоціатів $(V_{\text{Sn}} \cdot V_{\text{Sn}})^*$. Із

рис. 1.2 видно, що внесок електронейтральних дефектів зсуває межі області гомогенності в сторону більшої концентрації надстехіометричних атомів S.

1.1.2. Область гомогенності SnSe. *p-T-x* – діаграма стану системи Sn–Se вивчена в роботах [50–52]. У цій системі встановлено існування двох стабільних хімічних сполук: моноселенід олова (SnSe) і диселенід олова (SnSe₂). На відміну від системи Sn–S в рівноважній системі Sn–Se не існує сполуки Sn₂Se₃, про що свідчать дані рентгеноструктурних та месбауерівських досліджень [53, 54].

Моноселенід олова плавиться конгруентно при 1153 ± 5 K [53]. Відомі дві поліморфні модифікації цієї сполуки: низькотемпературна α -модифікація (структурний тип SnS) при 807 K переходить у високотемпературну ромбічну β -модифікацію зі структурою типу TII [46]. Фазове перетворення в SnSe відноситься до фазових переходів другого роду.

Моноселенід олова має вузьку область гомогенності ($10^{-8} - 10^{-4}$ ат. % Se), розташовану на боці надлишку селену відносно стехіометричного складу (рис. 1.3) [55]. Твердий SnSe сублімує інконгруентно, тобто склад пару не відповідає складу кристала.

Із аналізу областей гомогенності монохалькогенідів олова (рис. 1.2, 1.3) випливає, що лінія солідусу досить широка для того, щоб змінювати в необхідному і досить широкому діапазоні всі основні електрофізичні параметри кристалів, і надзвичайно вузька, щоб відхилення складу реальних кристалів від стехіометричного могло бути з задовільною точністю визначено сучасними методами кількісного аналізу.

Дефектна підсистема формується в основному при високих температурах – температурах росту і термічної обробки кристалів, а більшість з існуючих експериментальних методик визначення меж області гомогенності, таких, як метод заморожених рівноваг, метод першого кристала та ін., базується на дослідженнях кристалів, охолоджених до кімнатної температури. При побудові за результатами низькотемпературних вимірів високотемпературної лінії солідусу виникає потреба в цілому ряді припущень, правомірність яких

наперед не очевидна. Внаслідок цього величина похибки, що виникає, не контролювана. До таких припущень належать ступінь ефективності гартування високотемпературного стану дефектів, переважний тип цих дефектів у кристалах, одержаних за даних конкретних умов, їх зарядовий стан, характер взаємозв'язку між концентрацією носіїв і сумарною концентрацією дефектів.

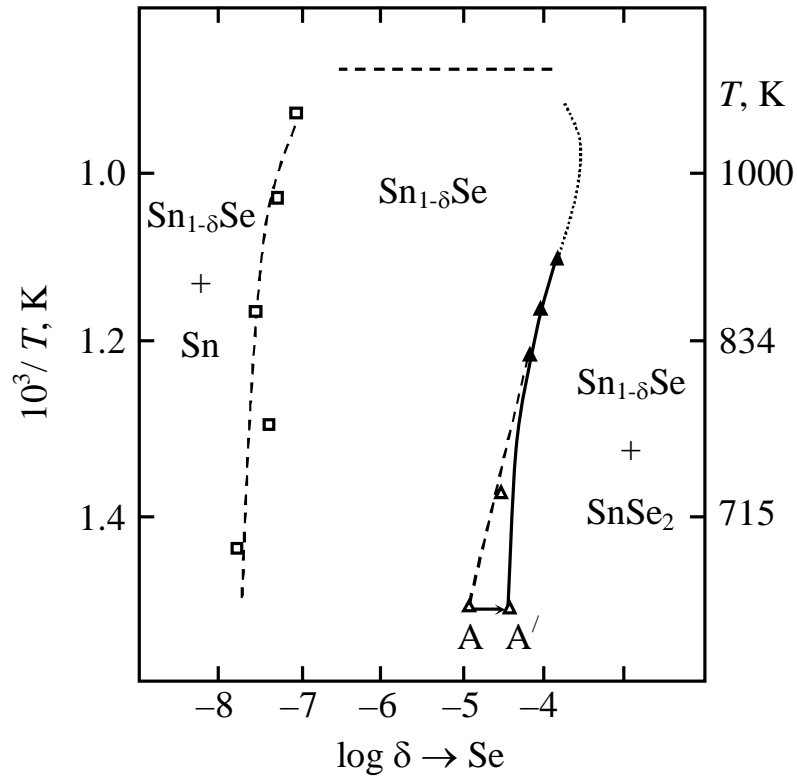


Рис. 1.3. Область гомогенності моноселеніду олова [55]

(δ – надлишок селену відносно стехіометрії, ат/моль)

При встановленні положення ліній солідусу шляхом високотемпературних електрофізичних досліджень, синхронних з термічною обробкою кристалів, виникає потреба у використанні для аналізу результатів вимірів цілого ряду зонних та інших параметрів напівпровідників, відносно високотемпературних значень яких немає прямих надійних даних. Неконтрольована точність цих даних робить невизначеною похибку в розрахунку ліній солідусу.

1.2. Діаграми стану систем напівпровідник SnX–домішка

Одержання матеріалів з наперед заданими властивостями базується на необхідності дослідження діаграм стану систем напівпровідник-домішка, в

яких компонентами виступають вирощуваний матеріал і легуюча домішка. Характер взаємодії в таких системах вивчають з використанням методів фізико-хімічного аналізу: дослідження термодинамічної рівноваги в складних системах, вивчення характеру хімічного зв'язку, вивчення розчинності компонентів у рідкому і в твердому станах.

1.2.1. Система SnS–Sb. Діаграма стану потрійної системи Sn–S–Sb по розрізу SnS–Sb (рис. 1.4) побудована авторами [56] з використанням даних ДТА, рентгенофазового і мікроструктурного аналізів та вимірювань мікротвердості. Досліджувані зразки отримували прямим сплавленням елементарних олова, сірки і сурми, взятих у відповідних співвідношеннях і після гомогенізуючого відпалу на протязі 200 годин при 623 К загартовували в крижаний воді. Діаграма стану системи SnS–Sb евтектичного типу, евтектика зміщена в бік Sb (96 мол.% Sb) і кристалізується при 888 К. Ліквідус розрізу SnS–Sb складається в основному із кривої первинної кристалізації β -фази (β -твердий розчин на основі високотемпературної модифікації SnS). Поліморфне $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення в твердих розчинах на основі SnS спостерігається при 848 К. Область твердих розчинів на основі $\text{SnS}_{(1-x)}\text{Sb}_x$ за даними мікроструктурного аналізу досягає 2 мол. %.

Вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС сплавів із області твердих розчинів показали, що вони є напівпровідниками *p*-типу провідності, тобто при введенні сурми в моносульфід олова інверсія типу провідності не спостерігається. Дослідження температурних залежностей електропровідності сплавів $\text{SnS}_{(1-x)}\text{Sb}_x$ ($x = 0.5; 1.0$ і 1.5 мол.%) показали напівпровідниковий характер провідності, а енергія активації зменшується від 1.2 еВ (для складу із вмістом 0.5 мол. % Sb) до 1.05 еВ (для складу із вмістом 1.5 мол.% Sb) [56].

1.2.2. Система SnS–Bi. При введенні в кристалічну ґратку сполуки SnS домішки вісмуту авторами [57] досліджено розчинення по двом різним розрізам потрійної системи Sn–S–Bi, а саме SnS–Bi (рис. 1.5, а) і SnS–Bi₂S₃ (рис. 1.5, б). В обох випадках має місце утворення твердого розчину заміщення, яке зв'язане з впровадженням домішкових атомів вісмуту в катіонну

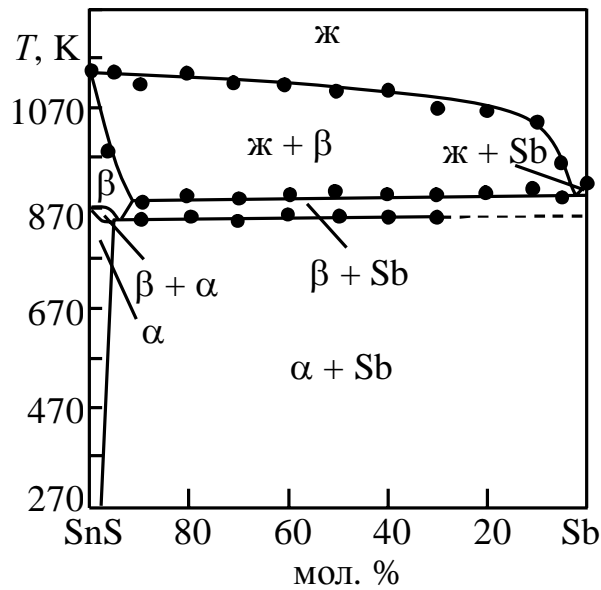


Рис.1.4. Діаграма стану системи SnS–Sb [56].

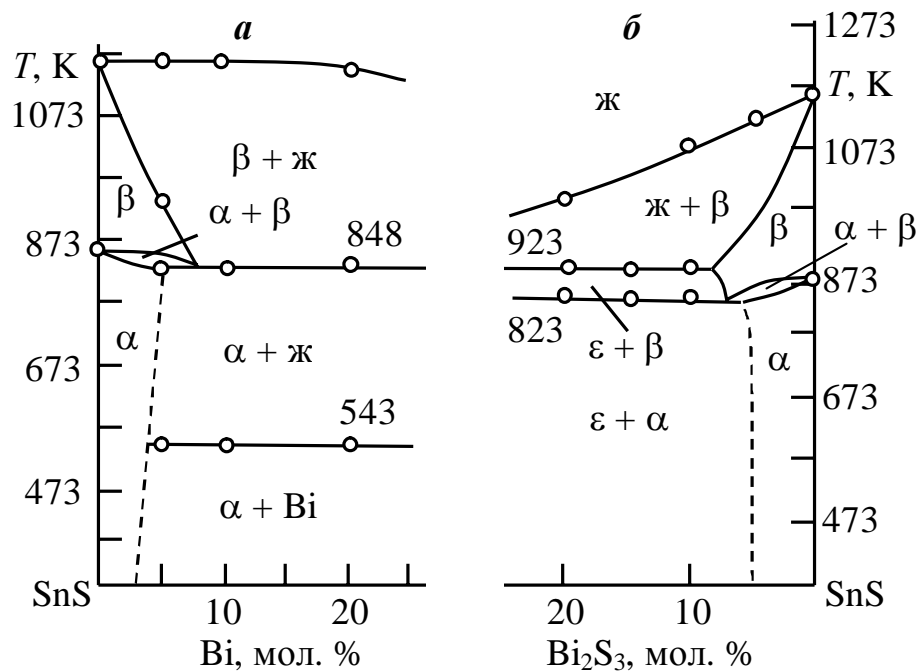


Рис.1.5. Діаграми стану систем SnS–Bi (а) і SnS–Bi₂S₃ (б) поблизу сполуки SnS [57].

підґратку моносulfіду олова, але концентраційні інтервали цих твердих розчинів відмінні. Так, у системі SnS–Bi має місце утворення твердих розчинів на основі SnS, границя яких при 300 К доходить до 3 мол. % Bi. Натомість по розрізу SnS–Bi₂S₃ область твердого розчину зі сторони SnS простягається до 5 мол.% Bi₂S₃.

1.3. Поліморфізм монохалькогенідів олова

1.3.1. Кристалічна структура стабільної α -фази SnX . При нормальних умовах моноссульфід і моноселенід олова кристалізуються в ромбічній структурі типу GeS (B16), яка є бінарним аналогом структури чорного фосфору. Відомо, що при визначенні структури монокристалів дифракційними методами деякі просторові групи мають однакові рентгенівські закони загасання [58], тому із усіх 230 просторових груп дифракційними методами можна однозначно ідентифікувати тільки 61 групу. В інших випадках допускаються від двох до шести варіантів просторових груп симетрії кристала. Так, для просторової групи D_{2h}^{16} існує шість установок: $Pnma$ (a, b, c), $Pmnb$ ($a, b, c \rightarrow b, a, -c$), $Pbnm$ ($a, b, c \rightarrow c, a, b$), $Pcmn$ ($a, b, c \rightarrow -c, b, a$), $Pmcn$ ($a, b, c \rightarrow b, c, a$), $Pnam$ ($a, b, c \rightarrow a, -c, b$). Саме з цієї причини при встановленні кристалічної структури стабільної за нормальних умов фази монохалькогенідів олова різними групами авторів вибрано відмінні установки в рамках просторової групи D_{2h}^{16} – ($Pmcn$) [59], ($Pbnm$) [45, 60], ($Pnma$) [61], ($Pcmn$) [40, 62], і системи кристалографічних осей (табл. 1.1). Натомість, оскільки реальні кристали SnS і SnSe виростають у вигляді тонких пластин з атомногладкими поверхнями (001), де осі a і b перебувають у площині шарового пакета, а вісь c перпендикулярна до площини (001), то для опису анізотропії їх фізичних властивостей доцільно використовувати установку $Pcmn$ ($c > a > b$), що суттєво спрощує інтерпретацію експериментальних оптичних, електричних, фотоелектричних та інших властивостей. У зв'язку з цим опис низько- (α) і високотемпературних (β) фаз SnS і SnSe нами проведено в рамках установок $Pcmn$ (D_{2h}^{16}) і $Bmmb$ (D_{2h}^{17}) відповідно.

Відповідно до габітусу й спайності низькотемпературна ромбічна α -фаза SnX має яскраво виражену шарувату структуру. Структура $\alpha\text{-SnX}$ є похідною від структури чорного фосфору, у ромбічній комірці якого половина атомів замінена атомами олова, а інша половина атомами халькогену (рис. 1.6) [63].

Таблиця 1.1.

Параметри кристалічних структур відомих поліморфних форм SnS та SnSe.

Фаза	T, К	Сингонія, просторова група	Параметри елементарної комірки, Å			Атом	Координати атомів			Позиція Викофа	Література
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>		
α -SnS		Ромбічна, $D_{2h}^{16}, Pmcn$	3.99	4.34	11.20	Sn	0.25	0.115	0.118	4c	[59]
						S	0.75	0.522	0.15	4c	
α -SnS		Ромбічна, $D_{2h}^{16}, Pcmn$	4.340	3.980	11.180						[40]
α -SnS	295	Ромбічна, $D_{2h}^{16}, Pbnm$	4.334	11.200	3.987	Sn	0.1198	0.1194	0.25	4c	[60]
						S	0.4793	0.8508	0.25	4c	
α -SnS		Ромбічна, $D_{2h}^{16}, Pnma$	11.180	3.982	4.329	Sn	0.11937	0.25	0.1194	4c	[61]
						S	0.1493	0.75	0.5201	4c	
α -SnS	295	Ромбічна, $D_{2h}^{16}, Pbnm$	4.336	11.143	3.971	Sn	0.1199	0.1194	0.25	4c	[45]
						S	0.4787	0.8511	0.25	4c	
β -SnS	905	Ромбічна, $D_{2h}^{17}, Cmc21$	4.148	11.480	4.177	Sn	0.0	0.120	0.25	4c	[46]
						S	0.0	0.349	0.25	4c	

β -SnS	1000	Ромбічна, $D_{2h}^{17}, Cmc21$	4.128	11.48	4.173	Sn	0.0	0.1251	0.25	4c	[45]
						S	0.5	0.8503	0.25	4c	
γ -SnS		Кубічна, $O_h^5, Fm\bar{3}m$	6.0			Sn	0.5	0.5	0.5	4b	[67]
						S	0.0	0.0	0.0	4a	
γ -SnS		Кубічна, $O_h^5, Fm\bar{3}m$	5.80			Sn	0.5	0.5	0.5	4b	[68]
						S	0.0	0.0	0.0	4a	
α -SnSe	295	Ромбічна, D_{2h}^{16}, Pcm	4.46	4.19	11.57	Sn	0.103	0.25	0.118	4c	[62]
						Se	0.479	0.25	0.855	4c	
α -SnSe	295	Ромбічна, $D_{2h}^{16}, Pbnm$	4.445	11.501	4.153	Sn	0.1035	0.1185	0.25	4c	[60]
						Se	0.4819	0.8548	0.25	4c	
α -SnSe	295	Ромбічна, $D_{2h}^{16}, Pbnm$	4.445	11.501	4.153	Sn	0.1032	0.1186	0.25	4c	[45]
						Se	0.4818	0.8551	0.25	4c	
β -SnSe	825	Ромбічна, $D_{2h}^{17}, Cmc21$	4.310	11.705	4.318	Sn	0.0	0.120	0.25	4c	[46]
						Se	0.0	0.356	0.25	4c	
β -SnSe	829	Ромбічна, $D_{2h}^{17}, Cmc21$	4.293	11.62	4.282	Sn	0.0	0.1248	0.25	4c	[45]
						Se	0.25	0.8558	0.25	4c	
γ -SnSe		Кубічна, $O_h^5, Fm\bar{3}m$	5.99			Sn	0.5	0.5	0.5	4b	[67]
						S	0.0	0.0	0.0	4a	

Автори [64] описали структуру низькотемпературної α -фази монохалькогенідів олова у вигляді тригональних пірамід, у вершинах яких перебувають атоми катіона (Sn). Піраміди з'єднуються між собою ребрами S–S (Se–Se) у двошарові пакети, паралельно площині (001) (рис. 1.7, *a*). У цій моделі сусідні двошарові пакети зв'язані між собою більш далекою взаємодією $\text{Sn}\cdots\text{S}$ (Se), що доповнює координацію Sn до деформованого октаедра, а також взаємодією $\text{Sn}\cdots\text{Sn}$ [64]. Виходячи з позиції 3:3 координації атомів олова в халькогенній упаковці, допуск октаедричного оточення Sn халькогеном (внаслідок спорідненості з типом NaCl) указує на сильну деформацію відповідних координаційних октаедрів $[\text{SnX}_6]$ (рис. 1.7, *a*), тому таке представлення кристалічної структури α -фази SnX є малоімовірним.

Враховуючи, що електронна конфігурація валентних електронів атомів олова $4d^{10}5s^25p^2$ і сірки $3s^23p^4$ (селену $4s^24p^4$), у сполуці SnS сірка є більш електронегативним елементом і забирає два електрони від атома олова, що приводить до електронної конфігурації $3s^23p^6$ для S і $4d^{10}5s^25p^0$ для Sn. Таким чином, ступінь окиснення олова в SnS рівна II. У цьому стані два $5p$ -електрони беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, в той час як два $5s$ -електрони утворюють неподілену пару. Ця неподілена електронна пара не приймає безпосередньої участі в утворенні хімічного зв'язку, але вона суттєво впливає на несиметричне розташування атомів сірки навколо атома олова, яке в кінцевому підсумку приводить до утворення деформованих ψ -октаедрів $[\text{SnS}_5\bullet\text{E}\bullet]$, де $\bullet\text{E}\bullet$ – неподілена електронна пара. Ці координаційні ψ -октаедри атомів Sn, з'єднуючись між собою ребрами, формують гофровані двошарові пакети в площині XY (рис. 1.7, *b*). Кожен гофрований шар складається з двох атомних моношарів олова і сірки, відстань між якими складає 0.33 \AA , що значно менше відстані між двома гофрованими шарами 2.93 \AA , які входять до складу пакета (рис. 1.8, *a*).

Так як неподілена електронна пара атома Sn розташована на межі гофрованого двошарового пакета, то прилеглі границі сусідніх двошарових пакетів виявляються сильно негативно перезарядженими (аніони халькогену

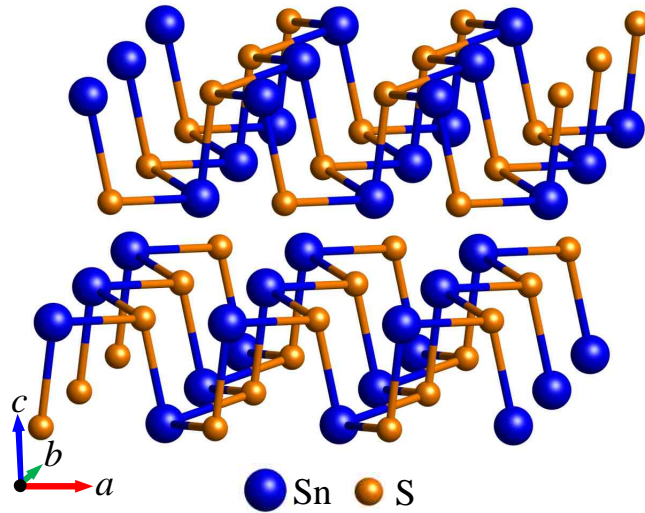


Рис. 1.6. Кристаллічна структура ромбічної α -фази SnS.

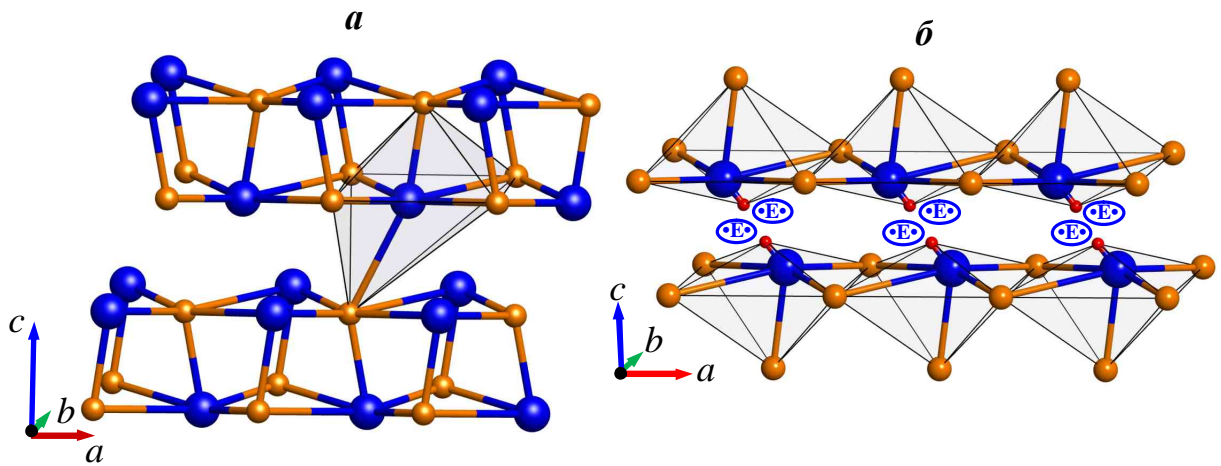


Рис. 1.7. Модель укладки октаедрів у кристалічній структурі низькотемпературної ромбічної α -фази SnS згідно [64] (а) та реальна укладка ψ -октаедрів $[\text{SnS}_5 \bullet \text{E} \bullet]$ (б) ($\bullet \text{E} \bullet$ – неподілена електронна пара).

відштовхують ψ -електронні пари), що приводить до наявності досить досконалої спайності кристалів по (001). Рис. 1.7, б ілюструє укладання координаційних ψ -октаедрів $[\text{SnS}_5 \bullet \text{E} \bullet]$, з'єднаних між собою ребрами у двошарові пакети. Зв'язки між Sn і S усередині двошарових пакетів носять переважно ковалентний характер. Зв'язок між двошаровими пакетами слабкий й здійснюється ван-дер-ваальсовими силами. Шаруватий характер структури α -фази пояснює пластинчастий габітус кристалів з розвиненими гранями (001), кристаліграфічна вісь c перпендикулярна до цієї грані.

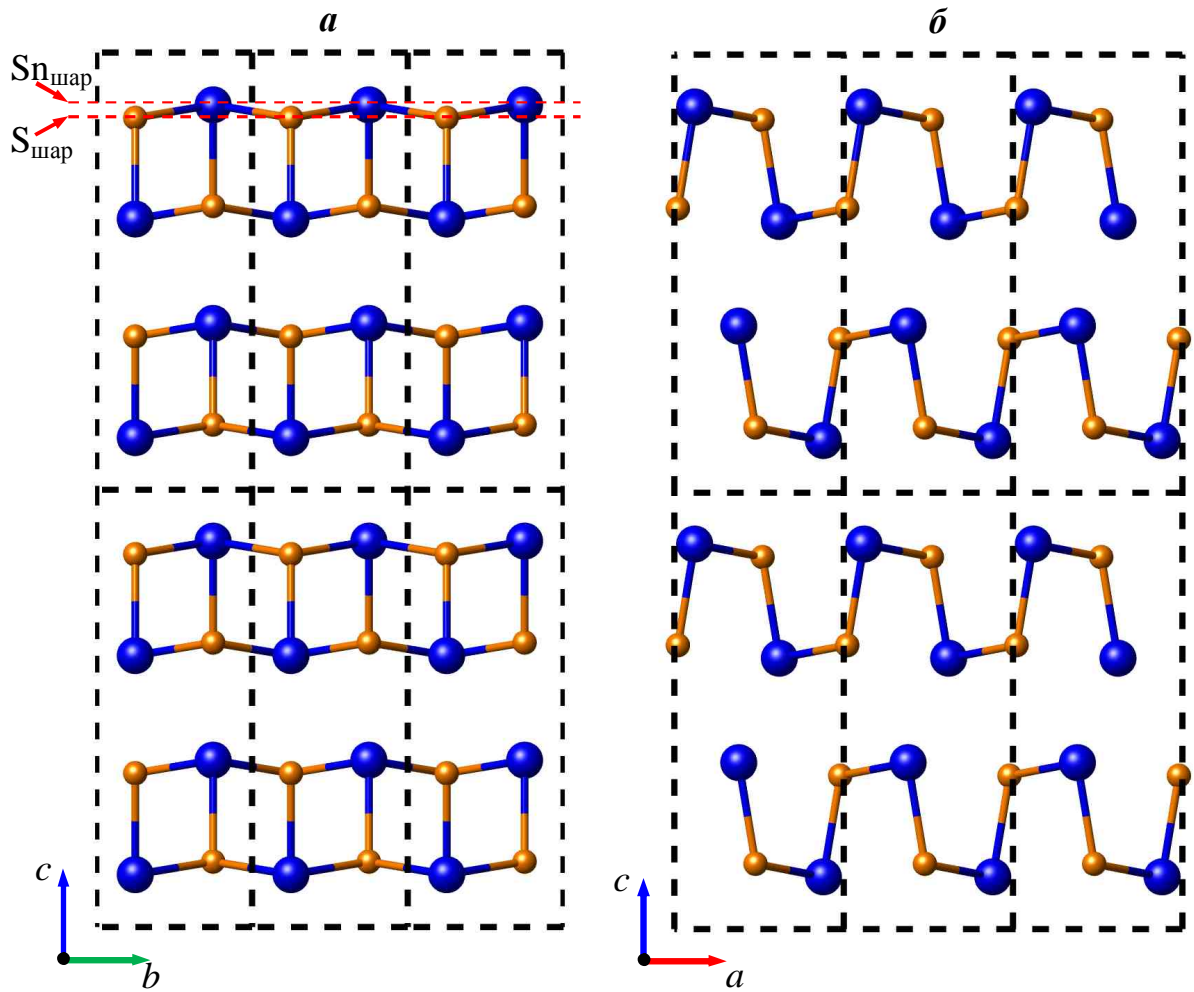


Рис. 1.8. Проекція структури α -SnS на площину YZ (а) та XZ (б).

1.3.2. Фазовий $\alpha \rightarrow \beta$ перехід в SnX , індукований температурою. В процесі нагрівання при температурі 878 К у SnS і 807 К у SnSe відбувається фазовий перехід другого роду з низькотемпературної ромбічної α -фази (B16, $P6_{3}/mm$) у високотемпературну β -фазу (B33, Bmm) зі структурою типу ТП, яка зберігається аж до температури плавлення [45, 46, 65, 66]. При нагріванні параметри ґратки a і b неперервно наближаються до одного й того самого значення, а при критичній температурі T_c має місце інверсія відношення осей a/b з $a/b > 1$ на $a/b < 1$ (рис. 1.9). Фазовий $\alpha \rightarrow \beta$ перехід у монохалькогенідах олова супроводжується незначними змінами об'єму: $\Delta V = 0.8 \%$ (878 К) для SnS і $\Delta V = 0.2 \%$ (807 К) для SnSe [65]. Дослідження високотемпературних фазових переходів $\alpha \rightarrow \beta$ в SnS і SnSe методом нейтронного розсіювання [45] показали, що ці переходи близькі до фазових переходів другого роду типу змі-

щення. Подібний висновок зроблений на підставі аналізу температурних залежностей двох параметрів порядку: координати x , що характеризує зміщення атомів олова в низькосиметричній фазі уздовж осі a , і величини відхилення співвідношення осей a/b від одиниці ($a/b < 1$) [45]. Кристалічна структура і проєкції структури β -фази SnS наведені на рис. 1.10.

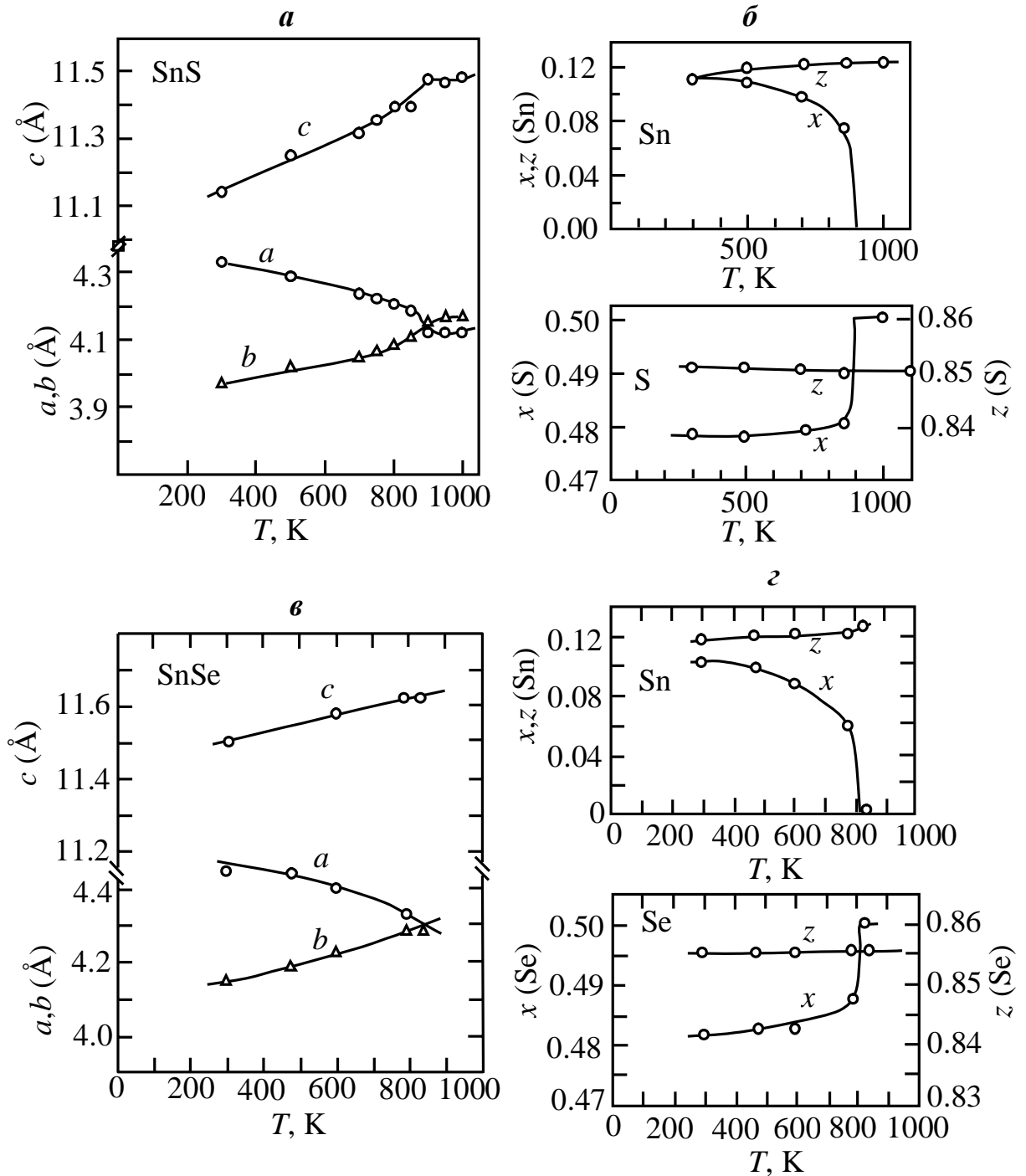


Рис. 1.9. Температурна залежність параметрів кристалічної ґратки (a , b) і координат атомів Sn і S, Se (x , z) в SnS і SnSe [45].

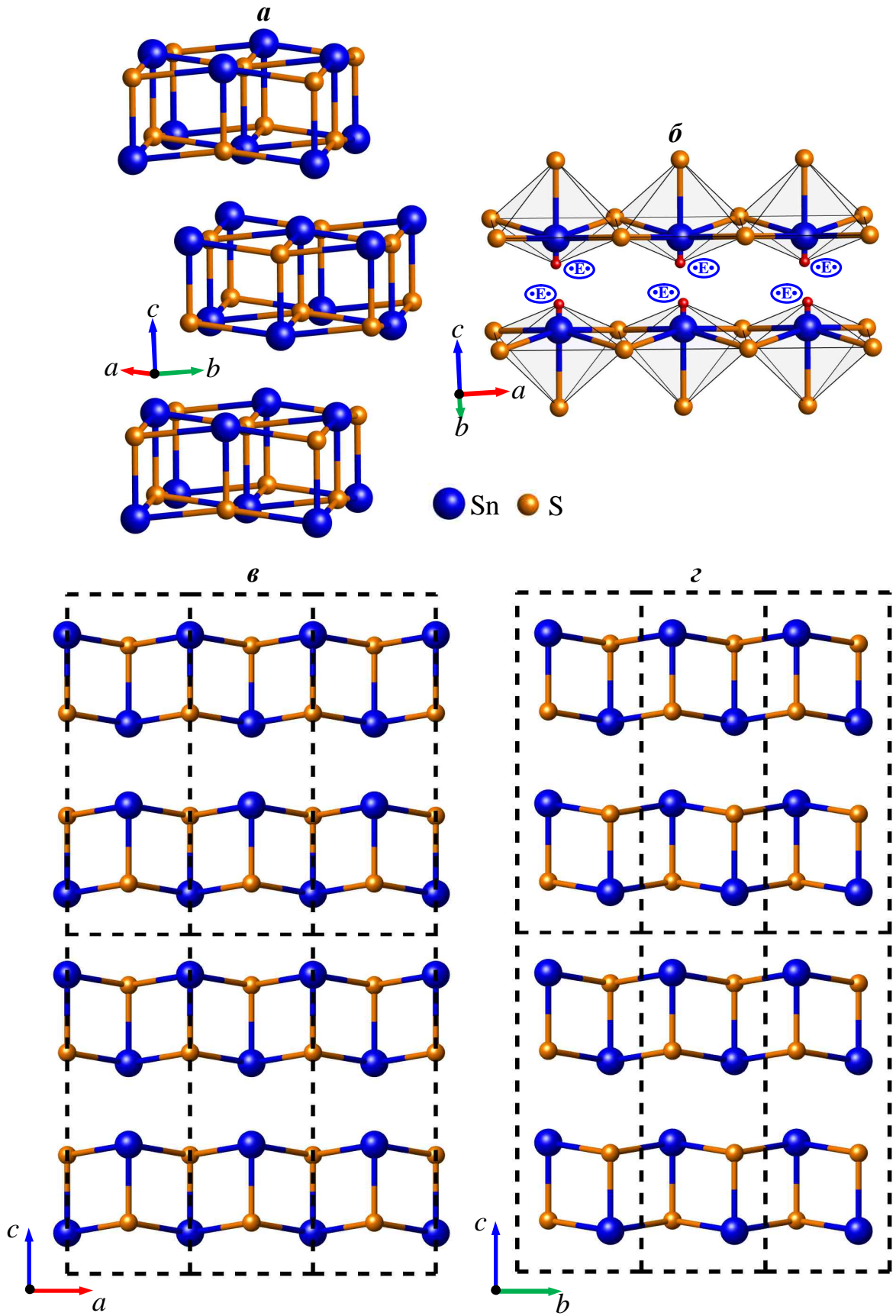


Рис. 1.10. Кристалічна структура (а), укладка ψ -октаєдрів $[\text{SnS}_5 \cdot \text{E} \cdot]$ (б) та проєкції структури на площини XZ (а) і YZ (б) у високотемпературній ромбічній β -фазі SnS ($Bmmb$).

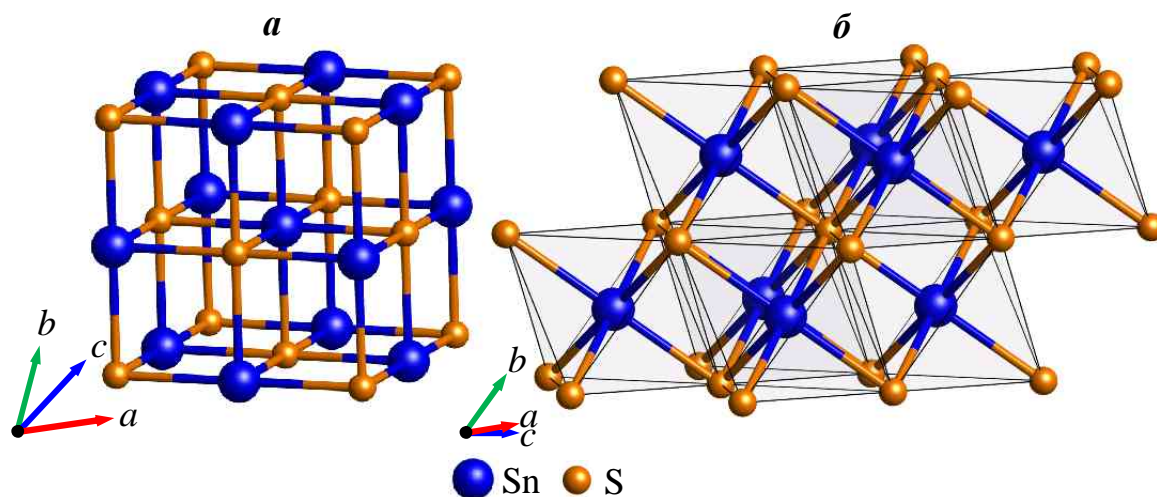


Рис. 1.11. Кристалічна структура (а) та укладка октаедрів $[\text{SnS}_6]$ (б) в кубічній γ -фазі $Fm\bar{3}m$ SnS.

1.3.3. Кубічна γ -фаза моноссульфіду олова. Крім ромбічних α - і β -фаз для монохалькогенідів олова відома ще й кубічна γ -фаза [67, 68], параметри ґратки якої наведені в табл. 1.1, яку одержують у вигляді тонких плівок. Необхідно відзначити, що на формування кубічної фази суттєво впливають умови осадження плівок [67, 68]. Кубічна фаза формується при епітаксiаль-ному нарощуванні на свіжі сколи NaCl-підкладки, температура якої складає $T_{\text{під}} = 423$ К для SnS та 473 К для SnSe [67].

В кристалічній структурі кубічної фази γ -SnS (структурний тип NaCl, просторова група O_h^5 , $Fm\bar{3}m$) з ґранецентованою кубічною ґраткою Браве (рис. 1.11) кристалографічна комірка містить $Z = 4$ формульні одиниці SnS, а примітивна – одну формульну одиницю SnS. Можливі два еквівалентні описи структури: атом Sn знаходиться в позиції Викофа a , а атом S – в позиції Викофа b – Sn(a)S(b) або навпаки, Sn(b)S(a). Структура задається значенням одного параметра – постійної кубічної ґратки, так як атоми розташовані в позиціях Викофа, які не містять вільних параметрів. У структурі кубічного γ -SnS дві симетрично нееквівалентні позиції a і b є фізично еквівалентними, тобто мають одну і ту ж локальну групу симетрії і одну і ту ж орієнтацію елементів симетрії відносно ґратки Браве.

1.4. Електропровідність і рухливість носіїв струму в монохалькогенідах олова

Монохалькогеніди олова належать до числа напівпровідникових сполук, електричні властивості яких визначаються нестехіометричністю складу. Основними типами власних точкових дефектів у цих кристалах є хаотично розподілені вакансії в катіонній підгратці, кожна з яких діє як двічі заряджений акцептор. Аналіз літературних даних показує, що концентрація катіонних вакансій в реальних кристалах SnS і SnSe істотним чином залежить від методу і умов вирощування кристалів, та їх післяростової термообробки, що в кінцевому рахунку відображається на значеннях електропровідності, концентрації носіїв та їх рухливості (табл. 1.2). Як видно з табл. 1.2 кристали SnS і SnSe незалежно від методу вирощування є низькоомними.

Таблиця 1.2.

Електричні параметри монокристалів SnS та SnSe.

Сполука	Метод вирощування	Провідність, σ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$	Концентрація носіїв, p , см^{-3}	Рухливість носіїв, μ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	Енергія активації локальних рівнів, eV	Термічна ширина забороненої зони, eV	Література
SnS	З розплаву		$1\text{--}3 \cdot 10^{18}$	90–100			[39]
	Сублімації	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$2.68 \cdot 10^{15}$	48			[74]
	Бріджмена-Стокбаргера	$\sigma_{\parallel} = 1.93 \cdot 10^{-1}$ $\sigma_{\perp} = 6.3 \cdot 10^{-2}$	$5.07 \cdot 10^{13}$		$E_{a\parallel} = 0.091$ $E_{a\perp} = 0.075$	$E_{g\parallel} = 1.106$ $E_{g\perp} = 0.564$	[72]
	Сублімації	$1.12 \cdot 10^{-3}$	$6.78 \cdot 10^{20}$	$12.17 \cdot 10^{-4}$	0.2022		[77]
SnSe	З розплаву		$10^{17}\text{--}5 \cdot 10^{18}$	115			[70]
	Анти-Бріджмена		$9.72 \cdot 10^{17}$	154			[71]
	Сублімації	$4.9 \cdot 10^{-1}$	$2.48 \cdot 10^{16}$	125			[74]
	ХТР (транспортер NH_4Cl)	$\sigma_{\parallel} = 2.18 \cdot 10^{-1}$ $\sigma_{\perp} = 4.7 \cdot 10^{-6}$	$1.934 \cdot 10^{16}$	214.41	0.06 0.22		[76]
	Бріджмена-Стокбаргера	$\sigma_{\parallel} = 4.42 \cdot 10^{-3}$ $\sigma_{\perp} = 6.9 \cdot 10^{-3}$	$3.52 \cdot 10^{12}$	$\mu_{\parallel} = 7835.9$ $\mu_{\perp} = 7274.7$		$E_{g\parallel} = 0.98$ $E_{g\perp} = 0.25$	[73]
	Сублімації	$5.54 \cdot 10^{-3}$	$8.53 \cdot 10^{20}$	$86.76 \cdot 10^{-4}$	0.1856		[77]

Зупинимось докладніше на аналізі результатів дослідження електричних властивостей шаруватих кристалів SnS і SnSe. Вперше електричні властивості кристалів моносulfіду олова і вплив на них відпалу вивчено в серії робіт [39, 69, 70]. Монокристали SnS, отримані з використанням двократної дистиляції при 1233 К із зонної плавки, мали *p*-тип провідності з концентрацією дірок $(1-3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. У відповідності до шаруватої структури моносulfіду олова, автори [39] виявили анізотропію електричних властивостей в залежності від кристалографічного напрямку вимірювання. При кімнатній температурі електропровідність, виміряна вздовж шарів (σ_{\parallel}), у шість разів перевищувала електропровідність, виміряну в напрямку перпендикулярному до шарів (σ_{\perp}). Ці ж автори [39] встановили також наявність анізотропії холівської рухливості в кристалах SnS не тільки при вимірюваннях вздовж та поперек шарів ($\mu_a / \mu_c = 5.5 \pm 0.5$), але і в самому двошаровому пакеті ($\mu_a / \mu_b = 1.15 \pm 0.1$), де μ_c – рухливість, виміряна у напрямку осі *c*, а μ_a і μ_b – відповідно вздовж осей *a* і *b*.

Холівська рухливість у кристалах SnS, виміряна вздовж шарів, при $T = 300 \text{ К}$ складає $90-100 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Стала Холла не залежала від температури в інтервалі 20–600 К, тоді як рухливість носіїв збільшується зі зменшенням температури, досягаючи максимального значення $\mu_{\text{max}} = 1000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при $T = 50 \text{ К}$, а подальше зниження температури зразка приводить до зменшення рухливості (рис. 1.12). В інтервалі температур 200–600 К рухливість дірок змінюється за законом $T^{2.2}$, що вказує на розсіювання на коливаннях ґратки як на основний механізм розсіювання носіїв. В області низьких температур 20÷50 К рухливість дірок пропорційна $T^{1.5}$, що вказує на переважне розсіювання носіїв на іонізованих залишкових домішкових атомах, сумарна концентрація яких визначена спектроскопічним аналізом, в досліджуваних кристалах SnS не перевищувала $< 2.5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-3}$. Гартування зразків, незалежно від часу витримки збільшує концентрацію дірок, що автори [39] пояснюють дисоціацією взаємодіючих при низьких температурах дірок і заряджених

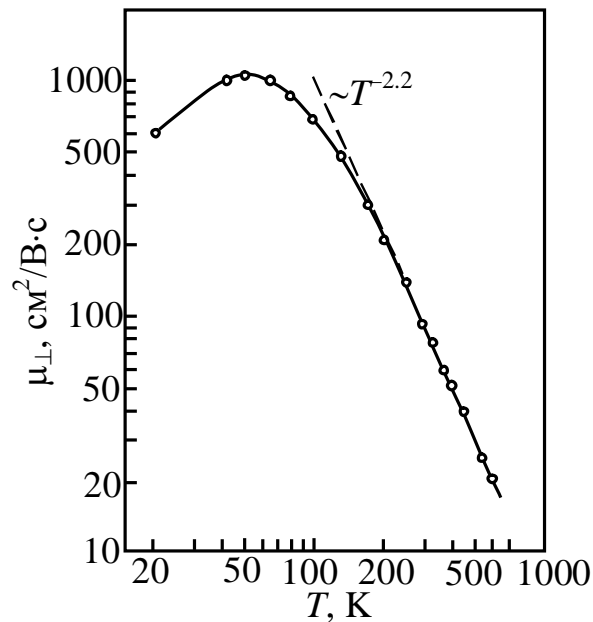


Рис. 1.12. Температурна залежність холівської рухливості дірок в кристалі SnS, виміряної уздовж шарів [39].

вакансій в підгратці олова. Енергія дисоціації складає 1.4 або 2.1 еВ, в залежності від величини заряду вакансії.

Дослідження електропровідності, концентрації та рухливості носіїв заряду в монокристалах SnSe *p*-типу провідності, вирощених із газової фази методом анти-Бріджмена, в широкому інтервалі температур 30–300 К провели автори [71]. Результати цих досліджень наведені на рис. 1.13. При кімнатній температурі концентрація дірок в кристалах SnSe рівна $9.72 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а їх рухливість $\mu = 154 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Як видно з рис. 1.13 з підвищенням температури зразка від 30 до 100 К концентрація носіїв і електропровідність кристалів SnSe слабо залежать від температури. При подальшому підвищенні температури вище 100 К концентрація носіїв майже не змінюється, натомість електропровідність різко зменшується, що викликано різким зменшенням рухливості носіїв (рис. 1.13, крива 3). На температурній залежності рухливості носіїв заряду спостерігаються дві чітко виділені ділянки, на яких $\mu \sim T^{-1/3}$ при $T < 130 \text{ К}$, а при $T > 130 \text{ К}$ – $\mu \sim T^{-2.25}$.

Враховуючи, що шаруваті кристали монохалькогенідів олова характеризуються анізотропією хімічного зв'язку, це істотним чином повинно проявитись на анізотропії їх електричних властивостей. Дослідження

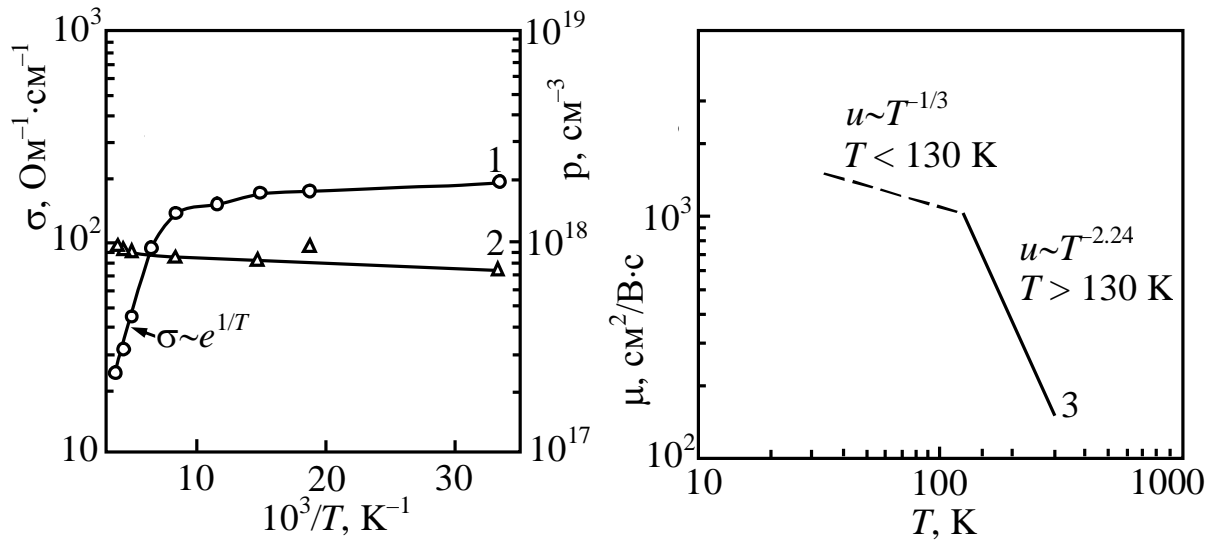


Рис. 1.13. Температурна залежність електропровідності (1), концентрації (2) та рухливості (3) носіїв заряду кристала SnSe [71]

електричних властивостей кристалів SnS і SnSe, вирощених модифікованим методом Бріджмена-Стокбаргера [72, 73] і сублімації [74, 75], підтвердили наявність в них анізотропії електропровідності і холівської рухливості дірок. На рис. 1.14 і 1.15 наведені температурні залежності електропровідності і рухливості, виміряні уздовж і поперек шарів в кристалах SnS і SnSe, вирощених різними методами. Найбільш докладно в широкому інтервалі температур (141–523 K) анізотропію електропровідності і рухливості дірок в монокристалі олова вивчено Нассарі [72, 73]. Проаналізуємо ці результати на прикладі кристала SnS. Як видно з рис. 1.14 на кривій $\log \sigma = f(10^3/T)$ можна умовно виділити три ділянки з різними механізмами провідності. В області температур 141–334 K з підвищенням температури зростає електропровідність повільно зростає як в напрямку шарів, так і перпендикулярно до шарів з енергіями активації $E_{a\parallel} = 0.091$ eV та $E_{a\perp} = 0.075$ eV, внаслідок збільшення концентрації носіїв (рис. 1.14), викликаних термоіонізацією акцепторних центрів (V_{Sn}^{2+}). При нагріванні кристала SnS вище температури 334 K спостерігається зменшення електропровідності в шарі, що зумовлено зменшенням концентрації дірок (крива 3, рис. 1.14). Це перехідна ділянка від домішкової до власної провідності. Про наявність ділянки власної провідності вказує різке зрос-

тання σ в інтервалі температур 416–523 К зі значеннями термічної енергії забороненої зони $E_{g\parallel} = 1.106$ еВ (близьким до оптичного $E_g^{opt} = 1.08$ [39]) та $E_{g\perp} = 0.564$ еВ.

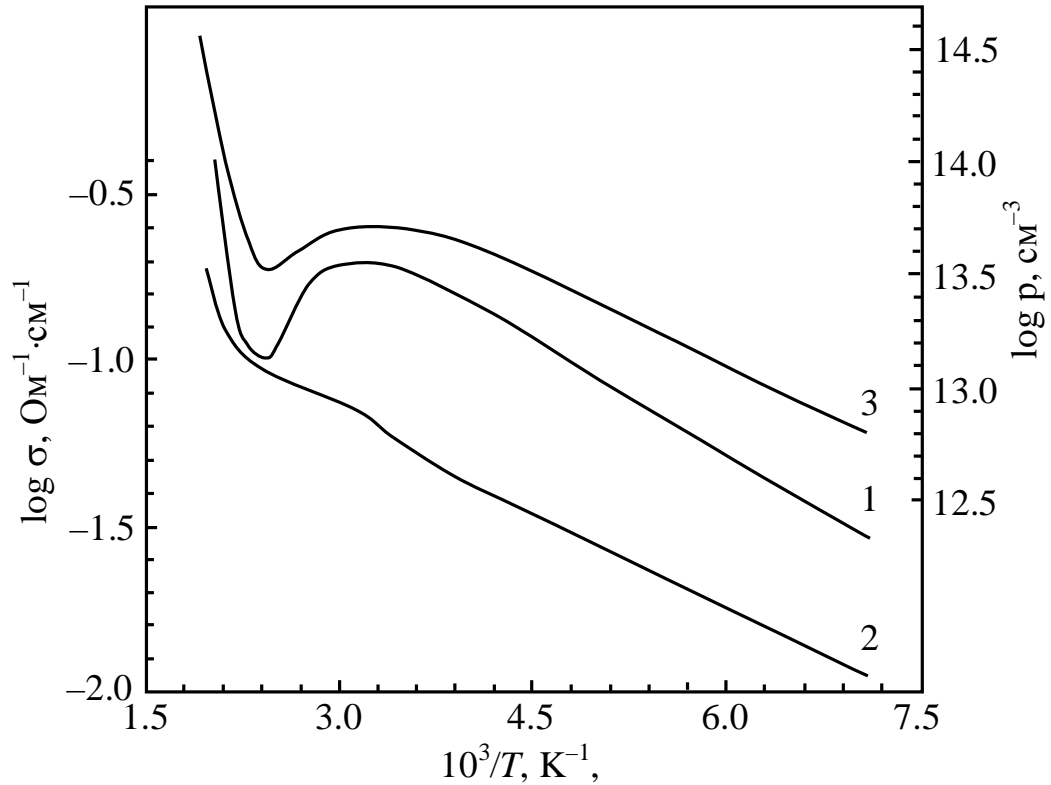


Рис. 1.14. Температурні залежності електропровідності, вимірюної уздовж (1) та поперек (2) шарів, та концентрації носіїв (3) в кристалі SnS, вирощеному видозміненим методом Бріджмена-Стокбаргера [72].

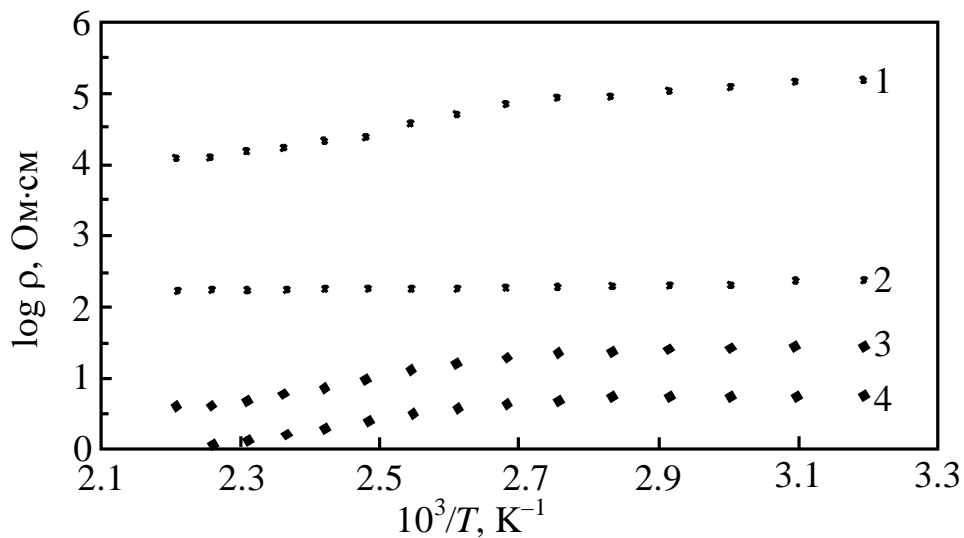


Рис. 1.15. Температурні залежності питомого опору монокристалів SnS (1, 2) та SnSe (3, 4), вирощених методом сублімації, виміряні уздовж (1, 3) та поперек (2, 4) шарів [74].

1.5. Електронна структура монохалькогенідів олова

Характер фізичних явищ у напівпровідниках значною мірою визначається структурою енергетичного спектра. Для кристалів SnS й SnSe в останні три десятиліття досягнуто певного прогресу у вивченні їхньої зонної структури. Наявні в літературі розрахунки зонної структури монохалькогенідів олова виконані в основному для ромбічної α -фази з використанням різних напівемпіричних та першопринципних квантово-хімічних методів [78–95]. Істотним недоліком усіх цих розрахунків є довільний вибір установки й системи позначень осей кристала в межах просторової групи D_{2h}^{16} ($Pmnb$ [78, 81, 93], $Pcnn$ [79, 80, 88], $Pnma$ [82–87, 89–91, 94, 95]) і прив'язка їх до зони Брилюєна. Це суттєво ускладнює інтерпретацію експериментальних оптичних спектрів на основі наявних зонних розрахунків SnS і SnSe. Поряд з теоретичними, в літературі наявні дані щодо експериментальних досліджень особливостей електронних станів SnS та SnSe, проведених методами ультрафіолетової й рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [82, 96–100], рентгенівської емісійної спектроскопії [98] і спектроскопії енергетичних втрат електронів [100]. Поєднання теоретичних розрахунків й експериментальних методів дослідження дозволило одержати інформацію про будову енергетичних зон та їх дисперсію у просторі хвильового вектора й величини міжзонних переходів біля основних точок і напрямків зони Брилюєна. Зупинимось коротко на аналізі наявних в літературі розрахунків енергетичної структури монохалькогенідів олова.

1.5.1. Структура енергетичних зон α -SnS. Наявні в літературі зонні структури α -SnS розраховувалися методами локалізованих орбіт [78], енергонезалежним методом локального псевдопотенціалу [79, 80], ЛКАО (ЕО LCAO) [81], *ab initio* методом з обмеженою сферичною хвильовою (Localized spherical wave – LSW) апроксимацією, яка є зміненою версією збільшеного сферичного хвильового (ASW) методу [82], повно-потенціальним методом лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) [83], *ab initio* методом

функціонала густини DFT [84–88]. Не зважаючи на те, що в більшості цих робіт основні риси електронної структури кристала α -SnS відтворюються, мають місце розбіжності результатів для дисперсії зон, величин енергетичних проміжків і навіть порядку чергування зон.

Вперше в роботі [78] методом локалізованих орбіт проведено розрахунок структури валентної зони α -SnS і запропонована модель хімічного зв'язку. Однак зонний спектр цих кристалів у даній роботі не приводиться. У роботі [79], зонна структура ромбічного кристала α -SnS ($a = 4.33$, $b = 3.98$ та $c = 11.98$ Å, $Pcnn - D_{2h}^{16}$) із чотирма молекулами в елементарній комірці розрахована методом незалежного від енергії локального псевдопотенціалу

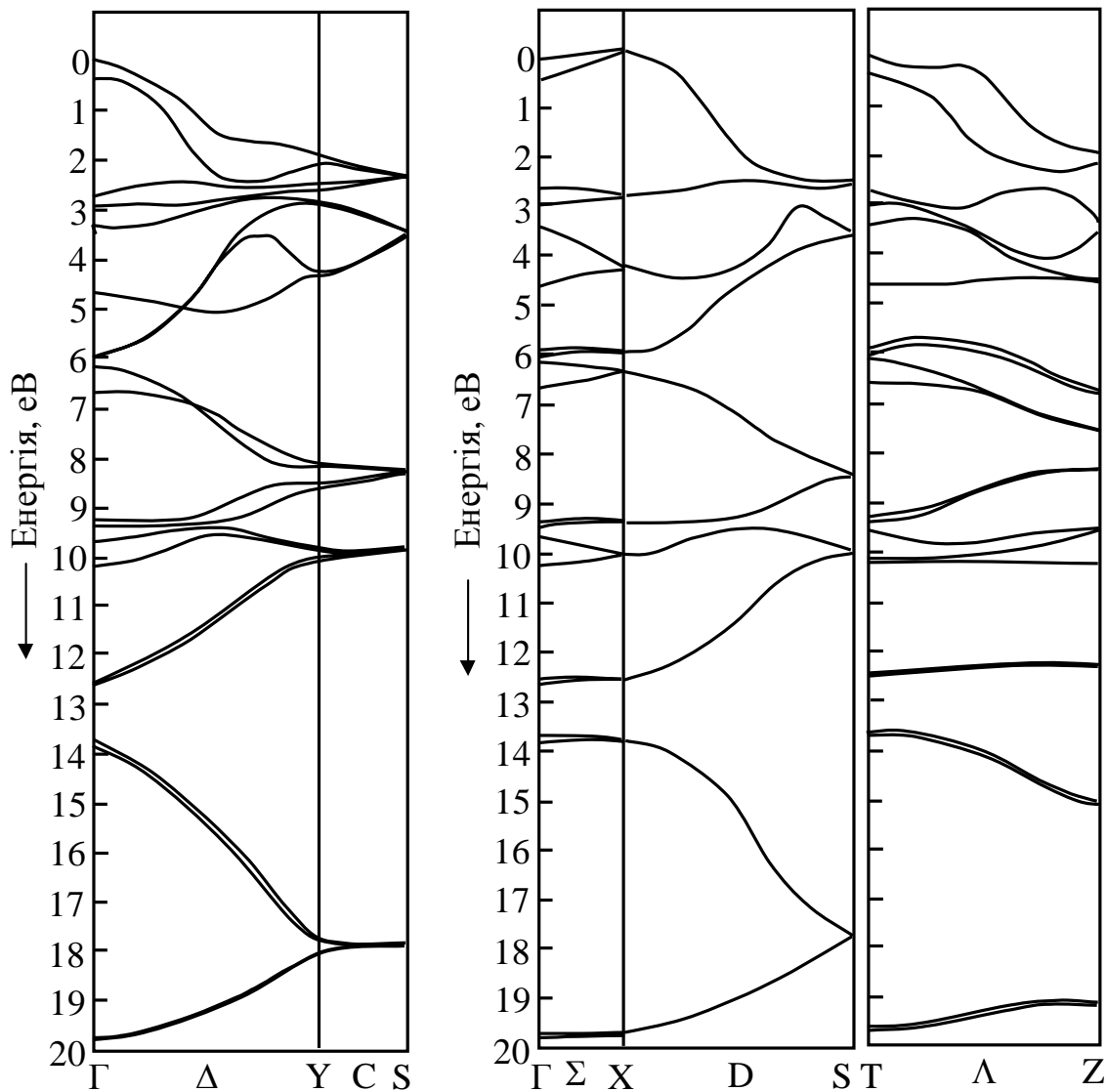


Рис. 1.16. Зонна структура SnS, розрахована методом локального псевдопотенціалу [79]

без врахування спин-орбітальної взаємодії (рис. 1.16). При розрахунках [79] осі c , b та a вибрані вздовж напрямків x , y та z зони Брилюєна відповідно. Кристалічний псевдопотенціал був отриманий підсумовуванням сферично-симетричних атомних псевдопотенціалів, які відновлювалися за даними для інших кристалів (SnS_2) і варіювалися (змінювалися) для досягнення найкращого узгодження з експериментом. Атомні псевдопотенціали були використані у звичайному представленні як добутки структурних факторів й атомних форм-факторів (АФ). Для олова АФ взяті у вигляді, запропонованому раніше [101], тоді як для сірки прийнята чотирипараметрична модельна форма

$$V(q) = \frac{a_1(q^2 - a_2)}{1 + \exp(a_3(q^2 - a_4))}, \quad (1.1)$$

де q – хвильовий вектор оберненого простору, а a_i ($i = 1, 2, 3, 4$) – параметри, які отримані шляхом підгонки результатів розрахунку в точці Γ зони Брилюєна до даних фотоелектронної спектроскопії з кутовим розділенням. В базис розкладу включені всі плоскі хвилі з $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq 70.7$ eВ, що відповідає 247 хвилям в точці Γ . Зазначений вибір базису забезпечував збіжність енергій зон у межах 0.2 eВ.

Розрахована в [79] структура валентних зон ромбічного SnS наведена на рис. 1.16. Автори не приводять величин розрахованих енергій прямої та непрямої заборонених зон і місць локалізації абсолютного максимуму валентної зони й дна зони провідності, а повна ширина валентної зони (20 eВ) є суттєво завищеною у порівнянні з результатами розрахунків інших авторів.

Тривимірна зонна структура ромбічного $\alpha\text{-SnS}$ в установці $Pnma$ просторової групи D_{2h}^{16} , розрахована методом з обмеженою сферичною хвильовою (LSW) апроксимацією, наведена на рис. 1.17, а [82]. Як видно з цього рисунка, вершина валентної зони локалізована в точці, розташованій на $1/4$ відстані від точки Z у напрямку $Z \rightarrow \Gamma$, а дно зони провідності – в центрі зони Брилюєна (точка Γ). Таким чином, згідно цих розрахунків моноссульфід олова є непрямоzonним напівпровідником з розрахованою шириною забороненої

зони $E_{gi} = 1.6$ eV, що значно перевищує експериментальне значення (табл. 1.3). Розраховане значення ширини прямої забороненої зони $E_{gd} = 1.8$ eV також є завищеним у порівнянні з експериментально визначеними з аналізу краю власного поглинання (табл. 1.3).

На рис. 1.17, б наведена зонна структура α -SnS, розрахована в рамках методу функціонала густини з використанням повнопотенціального базису лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW), реалізованого в програмному пакеті WIEN2k [86]. Розрахунки зонної структури проведені в установці *Pnma* просторової групи D_{2h}^{16} (параметри ґратки $a = 11.200$, $b = 3.987$, $c = 4.334$ Å прив'язані до напрямків $\Gamma \rightarrow X$, $\Gamma \rightarrow Y$, $\Gamma \rightarrow Z$ в першій зоні Брилюена відповідно). Ці першопринципні розрахунки електронної структури моносульфиду олова також підтвердили, що він відноситься до непрямоzonних напівпровідників, однак одержані значення прямої і непрямої забороненої зони в DFT методі виявились заниженими в порівнянні з експериментальними значеннями. Саме з цієї причини важливо було використати метод DFT з врахуванням поправки Хабарда (U), що і було зроблено нами (див. розділ 2).

1.5.2. Структура енергетичних зон α -SnSe. Електронна структура α -SnSe розраховувалась методами емпіричного псевдопотенціалу [89–91], ЛКАО (EO LCAO) [81], повнопотенціальним методом лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) [83], *ab initio* методом функціонала густини DFT [86, 94], повнопотенціальним методом Коррінга-Кона-Ростокера [95].

Перші результати розрахунків електронної зонної структури α -SnSe, виконані методом емпіричного псевдопотенціала з локальним наближенням в установці *Pnma* просторової групи D_{2h}^{16} ($a = 11.57$, $b = 4.19$, $c = 4.46$ Å), викладені в серії робіт [89–91]. Для розрахунків значення параметрів псевдопотенціалів $a_i(\text{Sn})$ і $a_i(\text{Se})$, $i = 1, 2, 3, 4$ були взяті з роботи [102], які використовувались при розрахунках зонної структури кристала диселеніду олова. Параметри псевдопотенціалів автори [90] підбирали так, щоб зонна структура

оптимальним чином описувала оптичні й фотоелектронні спектри.

Розраховані закони дисперсії $E(\mathbf{k})$ у високосиметричних точках й вздовж напрямків зони Брилюена для α -SnSe наведені на рис. 1.18. Відповідно до розрахунків [90], моноселенід олова є непрямоzonним напівпровідником, вершина валентної зони якого розташована на симетричному напрямку Λ з координатою $z = 0.083$, а дно зони провідності локалізовано в точці Γ . Розрахована величина непрямої ширини забороненої зони виявилась рівною $E_{gi} = 2.1$ eV, що в два рази перевищує експериментально визначену. Крім того, як випливає з рис. 1.18, валентна зона ромбічного α -SnSe складається із чотирьох окремих підзон, розділених забороненими енергетичними інтервалами, що не було підтверджено в жодній з наступних робіт, присвячених розрахунку зонної структури моноселеніду олова.

Пізніше ці ж автори [91] при розрахунках зонної структури α -SnSe уздовж ліній Γ – Λ – Z в околі границь валентної зони і зони провідності провели корекцію псевдопотенціалів атомів Sn і Se з врахуванням експериментального значення ширини непрямої забороненої зони, проте розрахунки у всіх високосиметричних точках зони Брилюена не проводились. Повна ширина валентної зони виявилась рівною ~ 14 eV.

Зонна структура SnSe розрахована також методом сильного зв'язку [92]. При розрахунках в якості базисних функцій вибирались s -, p -орбіталі селену і $5s$ -функції олова; матричні елементи ефективного електронного гамільтоніана оцінені з використанням розширеного методу Хюкеля. Параметри теорії запозичені з попередніх розрахунків ізоелектронних систем, що включають елементи V групи. Для спрощення розрахунків, ромбічна структура халькогенідів олова замінена близькою, але більш простою $A7$ -граткою. При цьому власні значення енергії знайдені в 440 точках зони Брилюена. Розраховані закони дисперсії й густина станів дозволили інтерпретувати рентгенівські фотоелектронні спектри в задовільному узгодженні з експериментом. Єдине істотне розходження між розрахунковими й експериментальними спектрами густин станів спостерігається поблизу верха валентної зони. В ек-

спериментальному спектрі РФЕС SnSe в області верхньої валентної підзони спостерігаються два піки, натомість в згладженому спектрі $N(E)$ у цій спектральній області наявна тільки одна широка смуга. На думку авторів [92], ця

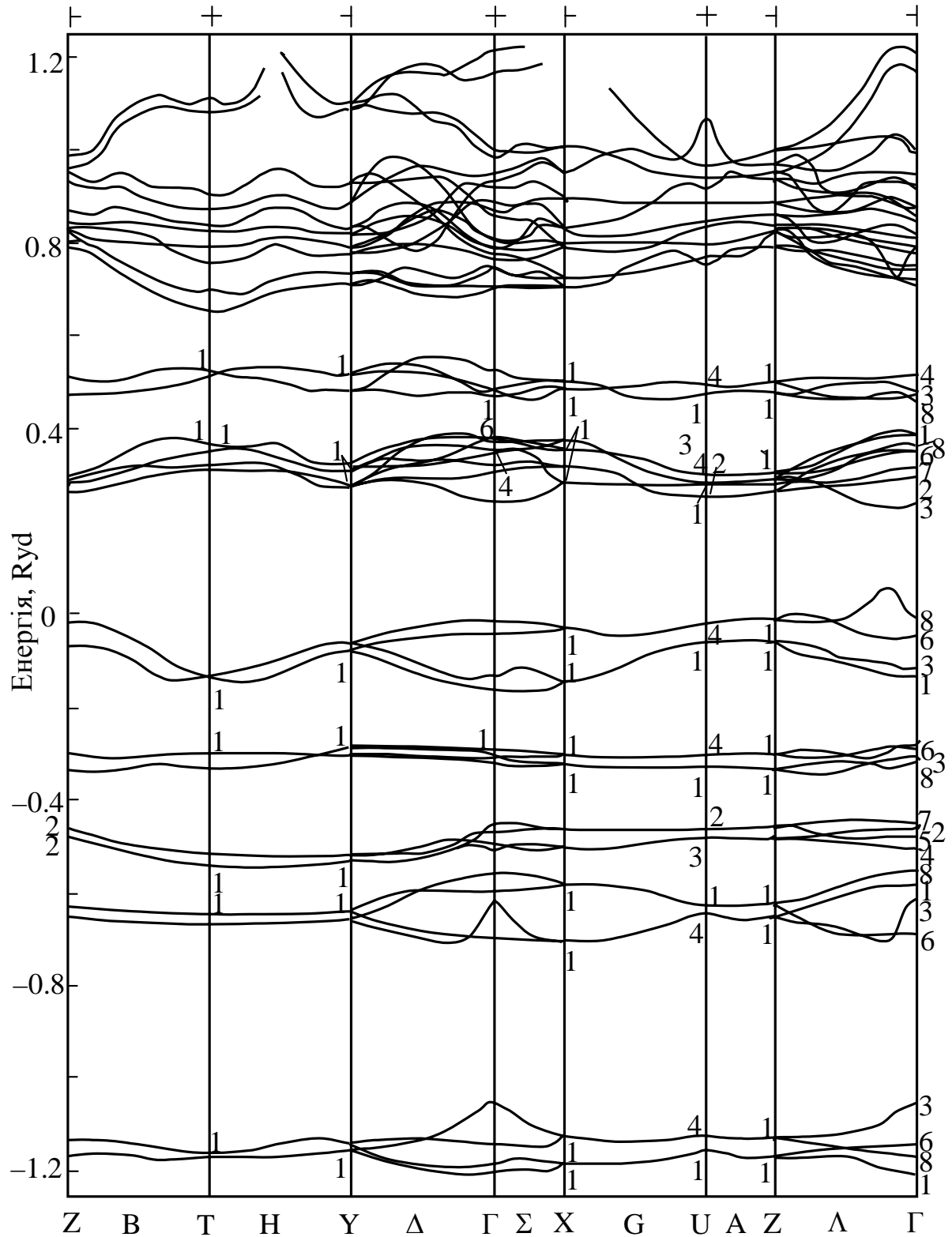


Рис. 1.18. Зонна структура SnSe вздовж ліній симетрії B , H , Δ , Σ , G , A , Λ [90].

розбіжність між формами теоретичної і експериментальної кривих може бути частково усунута відповідним вибором емпіричного параметра, що використовується при розрахунку зонної структури даним методом.

Авторами [93] з метою встановлення особливостей енергетичного спектра електронів кристала SnSe були проведені дослідження поляризованих спектрів відбивання і розрахунки зонної структури методом псевдопотенціала з використанням відкоригованих параметрів псевдопотенціалів, взятих з роботи [91]. Розрахунки проведені з врахуванням 270 плоских хвиль в розкладі хвильових функцій електрона, що відповідає максимальній кінетичній енергії, рівній 4.8 Ry . При правильному виборі параметрів кристалічної ґратки SnSe ($a = 4.46$, $b = 4.19$, $c = 11.57 \text{ Å}$ [62]) позначення симетричних точок і ліній в зоні Брилюена та вибір напрямків координатних осей x , y , z уздовж кристалографічних осей b , c , a не відповідає установці $Pc2n$ просторової групи D_{2h}^{16} , а відповідає установці Pmn .

Зонна структура SnSe, розрахована методом псевдопотенціала без врахування спин-орбітальної взаємодії [93], наведена на рис. 1.19. Уздовж відповідних напрямків у зоні Брилюена структура енергетичних зон SnSe якісно подібна до структури зон SnS. За характером дисперсії енергетичних рівнів вона явно відрізняється від зонної структури, наведеної на рис. 1.18, де більшість зон SnSe є плоскими.

Як видно з рис. 1.19, абсолютний екстремум валентної зони SnSe розташований на лінії $V(0, 0, k)$, а дно зони провідності може бути локалізовано в одному із двох конкуруючих мінімумів, які знаходяться на лінії $\Lambda(k, 0, 0)$ і в центрі зони Брилюена – точці $\Gamma(0, 0, 0)$. Таким чином, шаруватий кристал SnSe є непрямоzonним напівпровідником з розрахованим значенням ширини забороненої зони $E_{gi} = 1.15 \text{ eV}$, яке є незначно завищеним у порівнянні з експериментальним значенням $E_{gi} = 0.9 \text{ eV}$.

Автори [93] відмічають, що складна структура енергетичних зон SnSe в околі точки Γ обумовлена розщепленням енергетичних рівнів за рахунок ная-

вності кристалічного поля низької симетрії і міжшарової взаємодії ромбічних шаруватих сполук типу $A^{IV}B^{VI}$ з групою симетрії D_{2h}^{16} . У відповідності з проведеними ними розрахунками, міжшарове розщеплення валентних зон в точці Γ у середньому складає 0.5 еВ. Уздовж напрямків V і Λ із-за сильної дисперсії валентних зон значення відповідних міжшарових розщеплень ($V_1 - V_1$, $V_4 - V_4$, $\Lambda_4 - \Lambda_1$, $\Lambda_2 - \Lambda_3$) змінюються.

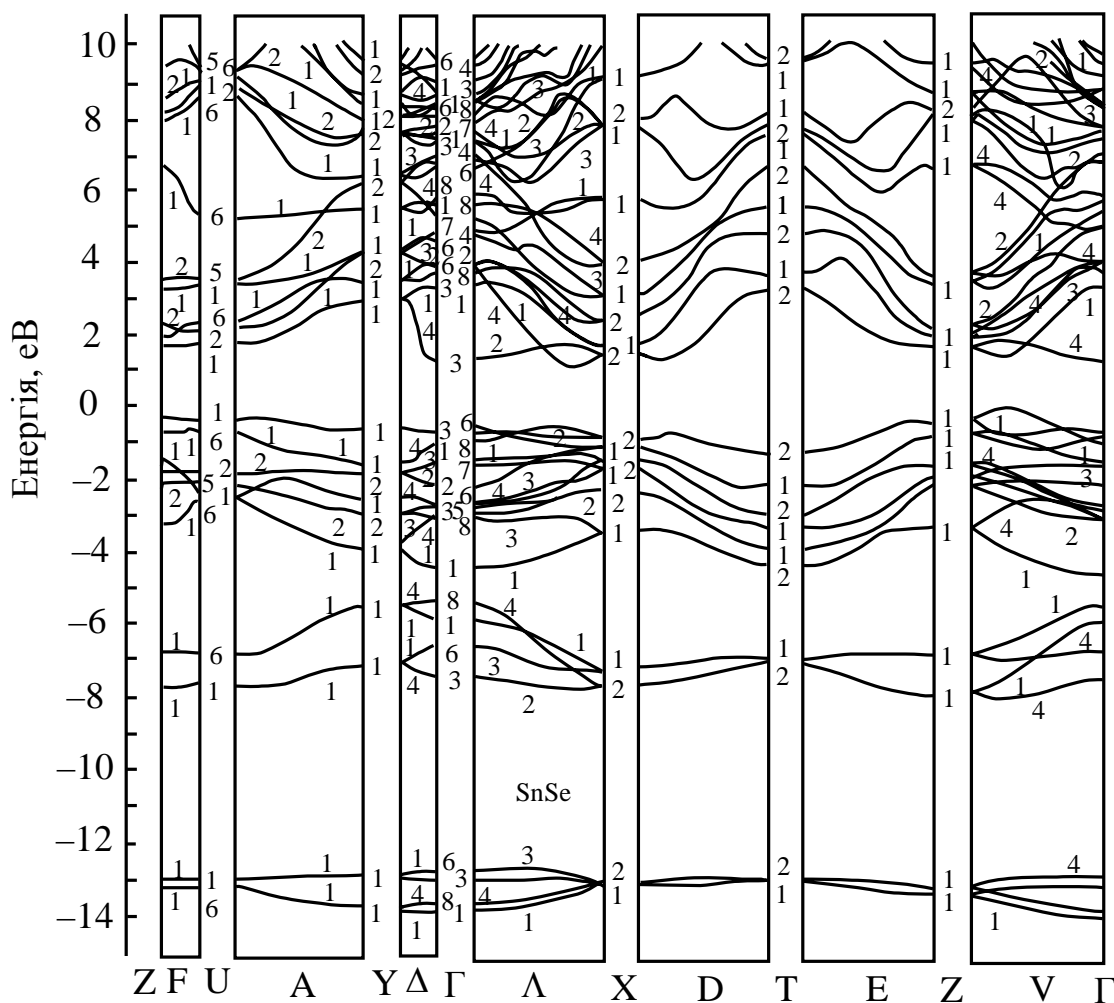


Рис. 1.19. Зонна структура SnSe вздовж ліній симетрії F , A , Δ , Λ , D , E , V [93].

Необхідно вказати ще на чотири роботи [83, 86, 94, 95], в яких першопринципними методами проведені розрахунки зонної структури SnSe. Загальним недоліком цих розрахунків є вибір установки $Pnma$ ($a > c > b$) просторової групи D_{2h}^{16} , що ускладнює інтерпретацію експериментальних результатів.

1.6. Край фундаментального поглинання кристалів SnS і SnSe

Отримати відомості про електронні стани поблизу екстремумів валентної зони й зони провідності можна з аналізу результатів дослідження краю фундаментального поглинання. Враховуючи той факт, що монохалькогеніди олова є сильно анізотропними напівпровідниками, дослідження спектрів крайового поглинання цих кристалів необхідно проводити для різних напрямків вектора поляризації E світлової хвилі по відношенню до кристалографічних осей.

Найбільш докладні дослідження поляризованих спектрів поглинання в області фундаментального поглинання шаруватих кристалів SnS і SnSe при різних температурах виконані двома групами авторів [103, 104] (рис. 1.20 і 1.21). Як видно з цих рисунків, шаруватим кристалам SnS і SnSe властива яскраво виражена анізотропія коефіцієнта поглинання при вимірюваннях не тільки вздовж і поперек шарів, але й в самому шарі, що істотно відрізняє їх від шаруватих кристалів типу GaS, для яких характерна анізотропія оптичних властивостей тільки при вимірюваннях вздовж і поперек шарів. Разом з тим спектральна залежність коефіцієнта поглинання в трьох різних поляризаціях є досить складною. За даними [103] тільки в поляризації $E \parallel b$ край поглинання в SnS і SnSe описується експоненціальною залежністю (рис. 1.20, криві 1, 4). Натомість в поляризаціях $E \parallel a$ і $E \parallel c$ спектри крайового поглинання не описуються стандартними залежностями типу $\alpha \sim (h\nu - E_g)^n$ або експонентою, головним чином через наявність кількох механізмів поглинання.

В реальних кристалах SnS і SnSe на спектр фундаментального поглинання істотний вплив чинить відхилення від ідеальної періодичності, викликане порушенням стехіометрії в бік надлишку халькогену. При цьому виникає змішування станів з різними хвильовими векторами, що відображається на спектральній залежності $\alpha = f(h\nu)$. Особливо зміщення краю поглинання та його розмиття має місце у вироджених досліджуваних кристалах, коли концентрація власних дефектів (катіонних вакансій) досягає значень 10^{18} – 10^{19} см^{-3} . Не дивлячись на складну спектральну залежність коефіцієнта

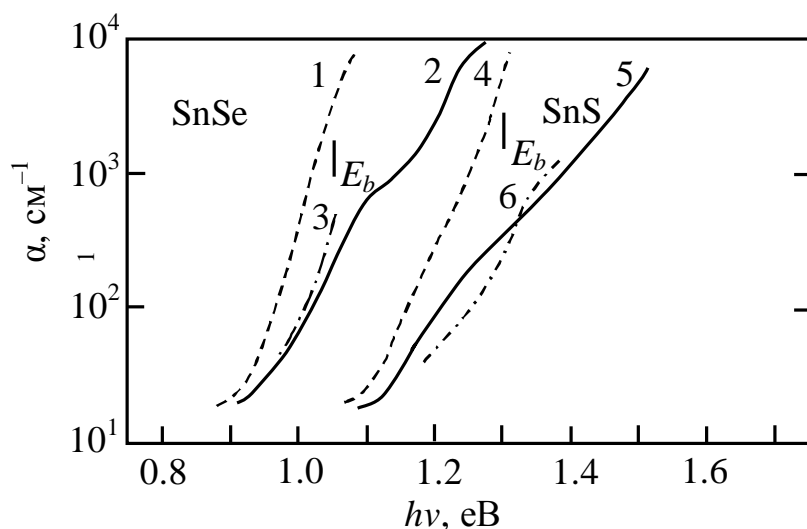


Рис. 1.20. Поляризовані спектри крайового поглинання кристалів SnS (4–6) і SnSe (1–3): 1, 4 – $E \parallel b$; 2, 5 – $E \parallel a$; 3, 6 – $E \parallel c$. T , К: 1, 3 – 295; 2, 4 – 95 [103].

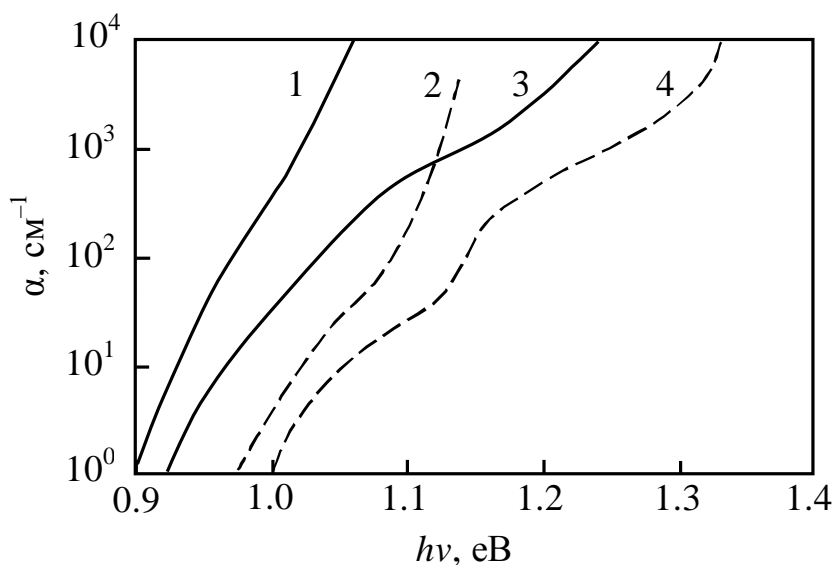


Рис. 1.21 Поляризовані спектри крайового поглинання кристалів SnSe: 1, 2 – $E \parallel b$; 3, 4 – $E \parallel a$. T , К: 1, 3 – 295; 2, 4 – 95 [104].

поглинання α в області фундаментального поглинання реальних дефектних кристалів SnS і SnSe у більшості робіт [39, 69, 80, 103–115] аналіз краю здійснювався з використанням стандартних залежностей $\alpha \sim (h\nu - E_g)^n$, які показали, що обидва кристали є непрямозонними напівпровідниками. Натомість має місце розбіжність у значеннях непрямої і прямої ширини забороненої зони у різних авторів (див. табл. 1.3).

Таблиця 1.3.

Основні оптичні параметри кристалів SnS і SnSe.

Кристал	E_{gi} , eB; $E \parallel a$	dE_{gi}/dT , меВ/К; $E \parallel a$	E_p , меВ $E \parallel a$	E_{gi} , eB; $E \parallel b$	dE_{gi}/dT , меВ/К; $E \parallel b$	E_p , меВ $E \parallel b$	E_{gd} , eB; $E \parallel a$	dE_{gd}/dT , меВ/К; $E \parallel a$	E_{gd} , eB; $E \parallel b$	dE_{gd}/dT , меВ/К; $E \parallel b$	Літе- ратура
SnS	1.142	$-4.05 \cdot 10^{-3}$	33 38	1.095	$-4.37 \cdot 10^{-3}$	82 113					[105]
	1.076	-0.24	20±10	1.049	-0.36	33±9			1.296	-0.563	[107]
	1.089 (3D) 1.136 (2D)	-0.45 (3D) -0.34 (2D)	80 (3D) 80 (2D)	1.068 (3D) 1.088 (2D)	-0.43 (3D) -0.53 (2D)	62 (3D) 58 (2D)					[113]
	1.08 (нп)		40 (нп)								[39, 69]
	1.06 (нп)						1.21(нп)				[115]
							1.6		1.3		[103]
SnSe	1.01	54	20	0.907	43	18 15	1.236	44	1.051	44	[104]
	0.948 (3D) 0.949 (2D)	-0.54 (3D) -0.53 (2D)	54 (3D) 21 (3D) 54 (2D) 20 (2D)	0.902 (3D) 0.900 (2D)	-0.46 (3D) -0.47 (2D)	41 (3D) 20 (3D) 45 (2D) 22 (2D)					[112, 113]
	0.898	-0.32	23±5	0.903	-0.29	11±3	1.238	-0.43	1.047	-0.43	[111, 112]
	0.94		22	0.891		9					[114]
	0.939			0.898							[110]
	0.923 (нп)										[71]
	0.932	$-4.3 \cdot 10^{-4}$		0.889	$-4.3 \cdot 10^{-4}$						[108, 109]
							1.24		1.05		[103]

нп – неполяризований; 3D – тривимірна модель; 2D – двовимірна модель.

При низьких температурах до модифікації краю поглинання непрямо-зонних напівпровідників монокалькогенідів олова приводять також екситонні ефекти. У вузькій області енергій довгохвильового власного поглинання шаруватих кристалів SnSe при низьких температурах спостерігається екситонна структура спектра поглинання в поляризації $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ (рис. 1.22) [106]. Оскільки енергія зв'язку екситону в монокалькогенідах олова становить ~ 5 меВ, то в спектрах спостерігається тільки розширений пік, що відповідає $n = 1$. Основними параметрами екситона є сила осцилятора f , енергія максимуму E_{\max} і напівширина Γ смуги поглинання. Однак, автори [106] приводять тільки енергію в максимумі $E_{\max} = 1.15$ еВ, а відомості про значення f і Γ відсутні. Очевидно, це обумовлено в основному експериментальними методичними труднощами реєстрації спектрів пропускання й відбивання з достатньою точністю і проблемами відділення структурної частини від суцільного фону. Екситонний пік 1.15 еВ в поляризації $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ автори [106] зв'язують з прямими дозволеними переходами $^1\Lambda_4 \rightarrow ^1\Lambda_4$, тоді як перегин кривої $\alpha(\lambda)$ для поляризації $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ – із забороненими переходами і, можливо, з непрямыми переходами на додаткові мінімуми зони провідності. Пік при енергії 1.34 еВ на спектральній кривій поглинання для поляризації $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ці автори приписують екситонному переходу $^1V_1 \rightarrow ^1V_1$, дозволеному в цій поляризації.

Непрямую енергетичну щілину можна, в принципі, відрізнити від прямої за різним характером залежності їх коефіцієнтів поглинання від енергії фотона. Крім того, у випадку непрямої енергетичної щілини виникають два краї поглинання, при $E_{gi} + E_p$ та $E_{gi} - E_p$, для кожного фонона, що бере участь у непрямому переході. Край при $E_{gi} - E_p$ відповідає поглинанню фонона. Цей край поглинання спостерігається тільки при високих температурах і зникає, коли температура занадто низька для термічного збудження фононів. Навпаки, край при більш високій енергії $E_{gi} + E_p$ відповідає випусканню фонона. Він спостерігається як при високих, так і при низьких температурах. Ідентифікація двох країв поглинання по їх різній температурній залежності дозволяє визначити не тільки E_{gi} , але й E_p [116].

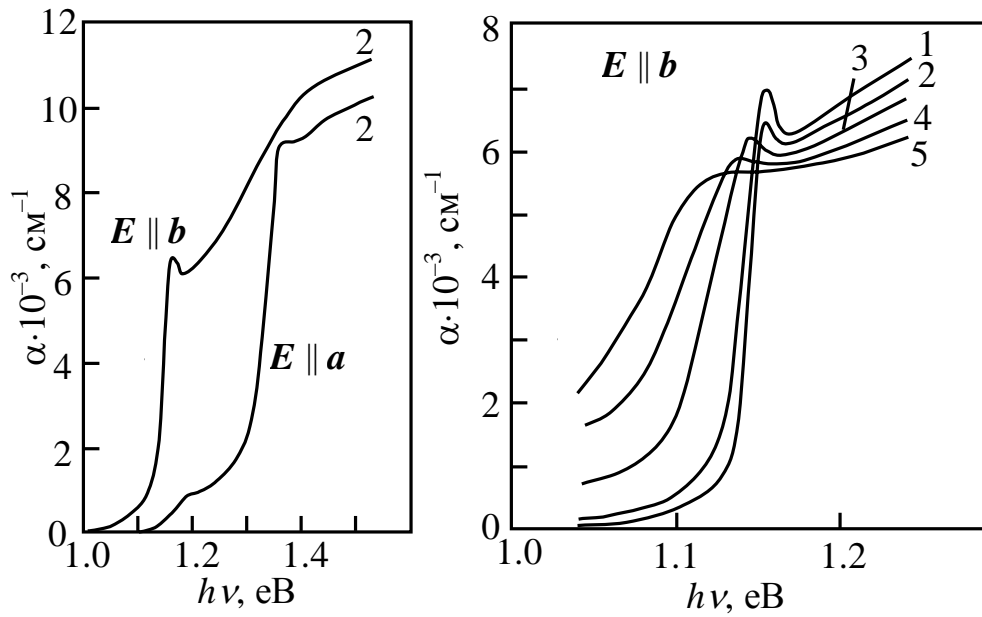


Рис. 1.22. Спектри поглинання кристала SnSe, вирощеного методом Бріджмена, виміряні в поляризаціях $E \parallel a$ і $E \parallel b$ при різних T , К:
1 – 1,8; 2 – 4,2; 3 – 40; 4 – 150; 5 – 240 [106].

Фононну структуру краю поглинання в кристалах SnS і SnSe спостерігали в [111, 112] (рис. 1.23, 1.24). Енергія порога поглинання, пов'язаного з непрямыми переходами, може бути різною відповідно до різних механізмів розсіювання. Для порога розсіювання на фононах із закону збереження енергії справедливо:

$$(h\nu)_t = E_g \pm k\Theta_{q_0}, \quad (1.2)$$

тоді як для порога пружного розсіювання маємо:

$$(h\nu)_t = E_g. \quad (1.3)$$

Таким чином, взагалі кажучи, повинно бути два пороги для кожної фононної вітки й один поріг для пружного розсіювання.

Участь фононів у формуванні краю фундаментального поглинання в монохалькогенідах олова проілюструємо на прикладі кристалів SnSe у відповідності до результатів, отриманих в Елкораші [111, 112]. На рис. 1.23, a і b наведені результати аналізу краю поглинання для двох поляризацій $E \parallel a$ і $E \parallel b$, виконані для тривимірної та двовимірної моделей. Зломи на цих

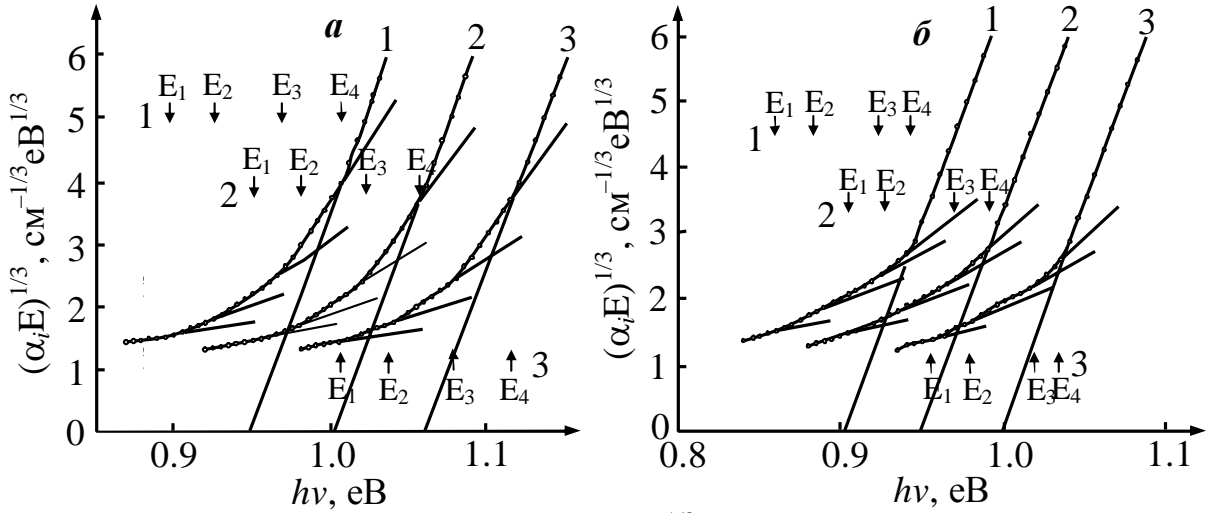


Рис. 1.23. Спектральна залежність $(\alpha_i E)^{1/3}$ для двох поляризацій $E \parallel a$ (a) і $E \parallel b$ (b) при різних температурах T , К: 1 – 300, 2 – 201, 3 – 92 [112].

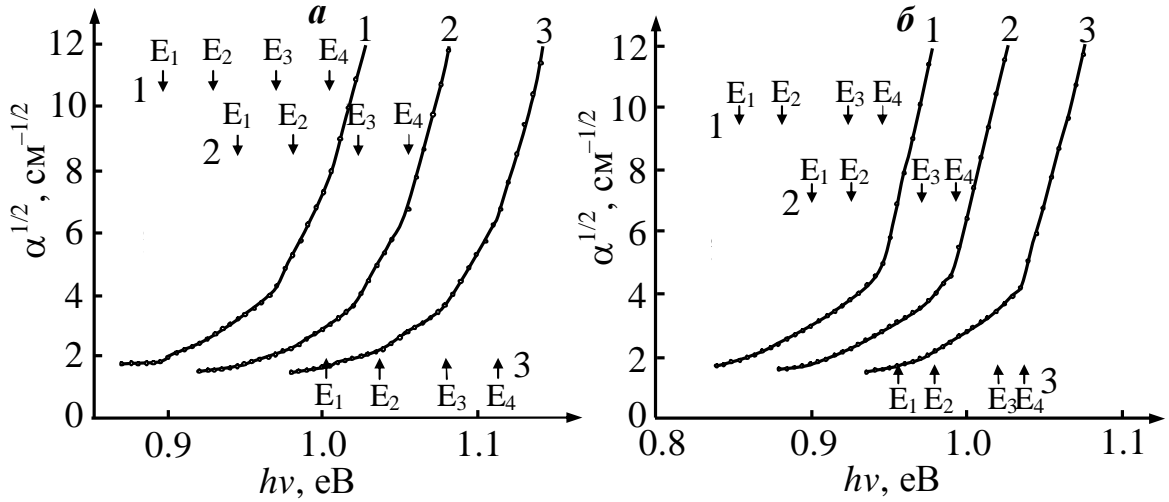


Рис. 1.24. Спектральна залежність $\alpha_i^{1/2}$ для двох поляризацій $E \parallel a$ (a) і $E \parallel b$ (b) при різних температурах T , К: 1 – 300, 2 – 201, 3 – 92 [112].

рисунках, позначені E_1, E_2, E_3 та E_4 , відповідають початкам наступних процесів: поглинання першого фонона, поглинання другого фонона, випускання другого фонона і випускання першого фонона.

У випадку тривимірного забороненого непрямого переходу теорія передбачає, що коефіцієнт поглинання описується залежністю від енергії фотонів типу

$$\alpha_i = \sum_{i=1}^2 \left[\frac{B_{ai}}{E} \left(\frac{1}{e^{\theta_i/T} - 1} \right) (E - E_g + k\theta_i)^3 + \frac{B_{ei}}{E} \left(\frac{1}{1 - e^{-\theta_i/T}} \right) (E - E_g - k\theta_i)^3 \right], \quad (1.4)$$

де B_{ai} й B_{ei} – коефіцієнти, зв'язані з поглинанням і випромінюванням i -го фо-

нона, E – енергія фотона, E_g – непряма заборонена зона, θ_i – еквівалентна температура фонона, яка визначається виразом $E_{pi} = k\theta_i$ (E_{pi} – енергія i -го фонона).

У випадку двовимірного забороненого непрямого переходу коефіцієнт поглинання описується наступною залежністю від енергії фотонів:

$$\alpha_i = \sum_{i=1}^2 \left[C_{ai} \left(\frac{1}{e^{\theta_i/T} - 1} \right) (E - E_g + k\theta_i)^2 + C_{ei} \left(\frac{1}{1 - e^{-\theta_i/T}} \right) (E - E_g - k\theta_i)^2 \right], \quad (1.5)$$

де C_{ai} і C_{ei} – коефіцієнти, зв'язані з поглинанням і випромінюванням i -го фонона.

Із результатів, наведених на рис. 1.23, видно, що в кристалах SnSe мають місце непрямі міжзонні переходи поблизу краю фундаментального поглинання з двома незалежними фононами. Як стверджує автор [112], на основі однієї тільки тривимірної моделі неможливо було однозначно визначити є цей непрямий міжзонний перехід забороненим або дозволеним. Тому на основі аналізу краю власного поглинання як у тривимірній (рис. 1.23), так і двовимірній моделі (рис. 1.24), Елкораші приходить до висновку, що перехід є непрямым забороненим з участю двох різних фононів, а значення оптичної ширини забороненої зони і енергії фононів для SnSe в двовимірній моделі такі ж самі, як і в тривимірній моделі (Табл. 1.3). Згідно [110] SnSe є сильно анізотропним непрямозонним напівпровідником, непрямі переходи класифікуються як непрямі дозволені, ширина забороненої зони і енергія фононів є близькими до значень, приведених в роботі [112] (див. табл. 1.3).

Висновки до розділу 1

На підставі проведеного аналізу наявних літературних даних можна зробити наступні висновки.

1. В бінарних системах Sn–X (X = S, Se) за нормальних умов існують три стабільні сполуки: SnX, SnX₂, Sn₂X₃, в яких олово проявляє відповідно валентність II, IV і змішану II-IV. Характерною ознакою монохалькогенідів олова є наявність в них великої кількості катіонних вакансій (V_{Sn}), появи яких сприяє одностороння область гомогенності.
2. На основі наявних рентгено- і нейтроноструктурних даних розшифровано кристалічні структури трьох α -, β - і γ -поліморфних фаз SnX. Оскільки при дослідженні кристалічної структури ромбічної α -фази SnX різні групи авторів використовують відмінні установки в рамках просторової групи D_{2h}^{16} ($Pm\bar{c}n$, $Pbmn$ $Pnma$), з метою уніфікації нами запропоновано використовувати установку $Pcmm$. Зокрема, саме у цій установці проведено детальний аналіз будови кристалічної структури α -SnX.
3. В літературі наявні розрахунки електронної структури α -фази монохалькогенідів олова, які проводилися з використанням різних напівемпіричних методів (методом локалізованих орбіт, методом локального псевдопотенціалу, ЛКАО, повнопотенціальним методом лінеаризованих приєднаних плоских хвиль, а також першопринципним методом функціонала густини), однак мають місце розбіжності в цих результатах для таких параметрів як дисперсія зон, точки локалізації абсолютних екстремумів валентної зони і зони провідності, для величин енергетичних інтервалів і навіть порядку чергування зон. Наявні суттєві відмінності як в розрахункових, так і експериментальних значеннях ширини непрямої і прямої забороненої зони, енергій фононів, які приймають участь у формуванні краю фундаментального поглинання, термічних коефіцієнтах зміни E_g , що в значній мірі обумовлено якістю досліджуваних кристалів і, в першу чергу, відхиленням від стехіометрії.

РОЗДІЛ 2

ВПЛИВ ПОЛІМОРФІЗМУ НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ МОНОХАЛЬКОГЕНІДІВ ОЛОВА

Електронна зонна структура $E(\mathbf{k})$ визначає більшість фізичних властивостей твердих тіл, зокрема явища переносу, оптичні та фотоелектричні властивості. Вона (а саме електронні стани в околі рівня Фермі) також є одним з головних факторів, який визначає параметри важливі для функціонування приладів твердотільної електроніки. При цьому важливо знати не тільки розташування електронних станів по енергії (наприклад, тих, що задають ширину забороненої зони), але й дисперсію цих станів у \mathbf{k} -просторі. В зонній теорії твердих тіл зазвичай розраховують такі характеристики електронної структури кристала, як дисперсію $E(\mathbf{k})$, густини станів, розподіл зарядової електронної густини, ефективні маси і т.д.

Як вже зазначалось в розділі 1, не зважаючи на наявні в літературі розрахунки електронних структур шаруватих кристалів SnS та SnSe, які були виконані методами емпіричного псевдопотенціалу [79, 80, 89–91, 93], лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО) [81], обмеженого сферичного хвильового (LSW) наближення [82], повно-потенціальним методом лінеаризованих приєднаних плоских хвиль (FP-LAPW) [83] та функціонала густини (DFT) [84–88, 94], повнопотенціальним методом Коррінга-Кона-Ростокера [95], в більшості цих робіт має місце розбіжність результатів для дисперсії зон, величин проміжків і місць локалізації вершини валентної зони і дна зони провідності в \mathbf{k} -просторі. Крім того, більшість розрахунків зонних структур SnX проведено без врахування спин-орбітальної взаємодії. Для цих робіт характерним недоліком є різний вибір системи позначень осей кристала в різних груп авторів і прив'язка їх до зони Брилюєна, що ускладнює інтерпретацію експериментальних оптичних і фотоелектронних спектрів з використанням наявних зонних розрахунків. Нами [19, 21, 22] проведені розрахунки для низькотемпературних фаз шаруватих кристалів SnX в установці *Pcmt* прос-

торової групи D_{2h}^{16} , в якій осі a і b знаходяться в площині шару, а вісь c перпендикулярна до шарів, тобто так як це відповідає реальним кристалам.

У даному розділі в рамках одного методу, що базується на основі теорії функціонала густини, приведені результати розрахунків енергетичної зонної структури, повної й локальних парціальних густин станів, а також просторового розподілу густини заряду валентних електронів трьох поліморфних форм монохалькогенідів олова. Виконано теоретико-груповий аналіз, що дозволив установити симетрію хвильових функцій у ряді високосиметричних точок відповідних зон Брилюена й встановити структури зонних зображень валентних зон та визначити актуальні позиції Викофа в ромбічних SnX. Відомості про симетрії хвильових функцій дали можливість встановити правила відбору для оптичних дипольних переходів.

2.1. Метод розрахунку електронної структури і густин станів

На теперішній час одними з найбільш розроблених і широко вживаних першопринципних квантово-хімічних методів розрахунку електронної структури твердих тіл є методи, що базуються на теорії функціонала густини (DFT – Density Functional Theory). Коротко зупинимось на фундаментальних положеннях теорії функціонала густини, які дозволяють отримати в нульовому наближенні одноелектронні хвильові функції і енергетичні рівні розглядуваної системи.

Спільною відправною точкою для більшості методів розрахунку електронних властивостей є багатоатомне N -електронне рівняння Шредінгера:

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.1)$$

Безпосереднього розв'язку рівняння Шредінгера (2.1) для взаємодіючої багатоатомної системи не може бути реалізовано на практиці. Причиною цього є те, що розглядаючи електронні стани в твердому тілі, ми стикаємося з проблемою опису руху великої кількості частинок ($\sim 10^{23}$), які підкорюються законам квантової механіки. Існує велика кількість методів розв'язку цієї задачі, які базуються на різних припущеннях і наближеннях при побудові гаміль-

тоніана та хвильових функцій. Найпростіший з них – це метод Хартрі-Фока, який базується на зведенні багаточастинкової задачі до одночастинкової, коли кожна частинка рухається в деякому усередненому самоузгодженому полі, яке створене всіма іншими частинками системи. На базі нього розроблено ряд сучасних методів розрахунку зонної структури твердих тіл. Спільною проблемою для них є значна трудомісткість розрахунків, через що область застосування методу Хартрі-Фока і його модифікацій обмежена невеликими системами.

Для точного квантово-механічного опису електронної системи необхідно знайти основний стан системи, в якому гамільтоніан приймає діагональний вид і забезпечує найменшу енергію власного значення E . Розв'язок цього рівняння (2.1) з послідуною мінімізацією цієї енергії по відношенню до координат електронів і ядер може бути використаний для прогнозування електронної і геометричної структури твердого тіла. Така складна задача може бути вирішена за допомогою певних наближень. Так, згідно адіабатичного наближення Борна-Опенгаймера [117], квантово-механічний опис хімічної системи можна формально розділити на електронну і ядерну частини. При цьому положення ядер вважаються фіксованими (нерухомими) (\mathbf{R}_n) і створюють електростатичний потенціал, у полі якого електронні орбіталі описуються завдяки електронному рівнянню Шредінгера. Гамільтоніан H багатоатомної системи у цьому випадку буде мати вигляд:

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (2.2)$$

де U описує електрон-електронну взаємодію і є однаковим для всіх систем, у той час як вид зовнішнього потенціалу V залежить від конкретної системи та включає в себе кулонівську взаємодію з ядрами.

Метод функціонала густини [118–120] в значній мірі альтернативно вирішує проблему розрахунку систем з великою кількістю частинок шляхом зведення задачі про багатоатомну систему з потенціалом міжелектронної взаємодії до одночастинкової задачі.

Як показали Хоенберг і Кон [121], повна енергія багатеелектронної системи є універсальним функціоналом електронної густини $\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ цієї системи. Цей функціонал мінімізується густиною основного стану. Інші властивості основного стану теж можуть бути виражені у виді функціонала електронної густини. Повна енергія виражається у виді суми універсального функціонала електронної густини $E_e(\rho)$, що описує міжелектронну взаємодію, і деяких енергетичних членів:

$$E_{total}(\rho) = E_e(\rho) + E_{ext}(\rho) + E_{n-n}(\rho). \quad (2.3)$$

Цей вираз означає, що всі електрон-електронні взаємодії, незалежно від типу досліджуваної системи, зовнішніх потенціалів та хімічного оточення описуються універсальним функціоналом густини. Точної форми універсального функціонала $E_e(\rho)$ не було визначено. На практиці його представляють у виді суми енергії Хартрі $E_H(\rho)$ та обмінно-кореляційного функціонала $E_{XC}(\rho)$:

$$E_{total}(\rho) = E_{kin}(\rho) + E_{ext}(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) + E_{n-n}(\rho), \quad (2.4)$$

де $E_{kin}(\rho)$ – це функціонал всієї електронної кінетичної енергії, $E_H(\rho)$ – пряма (кулонівська) електростатична взаємодія між електронами, $E_{n-n}(\rho)$ та $E_{ext}(\rho)$ обумовлені електростатичним відштовхуванням ядер N_n із зарядами Z_n та їх притягнення до електронів:

$$E_H(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}', \quad (2.5)$$

$$E_{ext}(\rho) = \sum_n^{N_n} \int \frac{\rho(\mathbf{r})Z_n}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_n|} d^3\mathbf{r}, \quad (2.6)$$

$$E_{n-n}(\rho) = \int \sum_{n < n'}^{N_n} \frac{Z_n Z_{n'}}{|\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}|} d^3\mathbf{r} \quad (2.7)$$

Варіаційна задача пошуку мінімуму функціонала енергії (2.3) може бути розв'язана за допомогою методу множників Лагранжа, як це й було зроблено Коном і Шемом [122]. Вони припустили, що реальна взаємодіюча система може бути замінена системою невзаємодіючих електронів, яка має електронну густину, що відповідає густині реальної системи. Для цього необхідно замінити реальний потенціал деяким ефективним потенціалом V_s і опису-

вати частинки за допомогою хвильових функцій, відповідаючих кожному електрону. Ефективний одноелектронний потенціал V_s записується у вигляді

$$V_s(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + V_{xc}[\rho_s(\mathbf{r})], \quad (2.8)$$

де перший доданок – потенціал взаємодії електронів з ядрами, другий доданок (потенціал Хартрі) описує електрон-електронне кулонівське відштовхування, а останній доданок V_{xc} називається обмінно-кореляційним потенціалом і включає всі багаточастинкові взаємодії.

Мінімізація функціонала (2.4) по $\phi_i(\mathbf{r})$ приводить до рівнянь Кона-Шема [122], які мають вид стаціонарного рівняння Шредінгера:

$$h\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

з ефективним гамільтоніаном

$$h = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\rho) + \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') V_{ee}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.10)$$

Тобто в кінцевому стані рівняння Кона і Шема мають наступний вид системи одноелектронних рівнянь:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

Рівняння Кона-Шема розв'язуються в самоузгодженому циклі. Розв'язок самоузгоджених рівнянь Кона-Шема може бути проведений за допомогою ітеративної процедури послідовних наближень. Як правило, відштовхуючись від початкового наближення $\rho(\mathbf{r})$, розраховується відповідний доданок $V_{ee}(\mathbf{r})$ потенціала $V_s(\mathbf{r})$ за допомогою рівняння Пуассона:

$$\nabla^2 V_{ee}(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (2.12)$$

З потенціалом V_s (2.8) розв'язуються рівняння Кона-Шема, з яких отримують орбіталі ϕ_i . Електронну густину $\rho(\mathbf{r})$ вихідної багаточастинкової системи знаходять за виразом:

$$\rho(\mathbf{r}) \stackrel{def}{=} \rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.13)$$

Для врахування ХС-взаємодії використовується один з видів обмінно-кореляційного потенціалу $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, за допомогою якого розв'язуються рівняння Кона-Шема (2.9), (2.10). На основі отриманого розв'язку рівняння Кона-Шема будується нова електронна зарядова густина (2.13), і процедура повторюється до тих пір, поки нова густина не співпаде з попередньою із заданою точністю. В результаті самоузгодженого розв'язку рівняння Кона-Шема визначаються хвильові функції Кон-Шемівських орбіталей $\phi_i(\mathbf{r})$ і енергії ε_i , які відповідають одночастинковим енергіям.

Найбільш складною задачею в будь-якому розрахунку електронної структури є врахування обмінно-кореляційних ефектів, які виникають при міжелектронній взаємодії:

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.14)$$

Оскільки електрони є Фермі-частинками, то хвильова функція багатоелектронної системи має бути антисиметричною по відношенню до обміну будь-яких двох електронів. Антисиметрія хвильової функції забезпечує просторове розділення електронів, які мають однаковий spin, і, таким чином, понижає кулонівську енергію електронної системи на величину, яку називають обмінною енергією (таке врахування відповідає наближенню Хартрі-Фока). Кулонівська енергія електронної системи може бути додатково понижена по відношенню до її значення в наближенні Хартрі-Фока, якщо електрони з протилежно направленими спінами також просторово розділені. Різниця між багаточастинковою енергією електронної системи і енергією системи, розрахованою в наближенні Хартрі-Фока, представляє собою кореляційну енергію. Внаслідок складності врахування та розрахунку кореляційної енергії системи електронів використовують різні способи опису електрон-електронної взаємодії. Тобто розрахунок обмінно-кореляційної складової в функціонал енергії потребує різних наближень.

Основними наближеннями для обмінно-кореляційного функціоналу є наближення локальної густини (LDA – Local Density Approximation) [123] та

узагальненого градієнта (GGA – Generalized Gradient Approximation) [124].

Наближення локальної густини. В наближенні LDA значення обмінно-кореляційної енергії приймається рівним відомому значенню енергії багатоелектронної взаємодії в електронній системі зі сталою електронною густиною в даній точці \mathbf{r} (однорідний електронний газ). В рамках наближення електронної густини (LDA) неоднорідна система трактується як локально однорідна (аналог електронного газу) з обмінно-кореляційною густиною енергії $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, яка задається виразом

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3r. \quad (2.15)$$

Густину енергії $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ отримують параметризацією моделювання електронного газу, наприклад методами Монте-Карло. В рамках цього LDA-наближення обмінно-кореляційна енергія вважається залежною тільки від електронної густини в заданій точці простору. Функціонал локальної густини, який розраховується для деякої точки простору, залежить тільки від густини в цій точці. Наближення локальної густини досить добре підходить для вивчення властивостей твердих тіл, зокрема їх електронних та основних фізичних характеристик.

Наближення узагальненого градієнта. В наближенні GGA обмінно-кореляційний функціонал залежить не тільки від густини, але також і від її першої просторової похідної:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3r. \quad (2.16)$$

Наближення GGA також є локальним, але на відміну від LDA наближення, враховує поведінку густини в розглядуваній точці простору.

Як відомо, основним недоліком стандартних версій теорії Кона-Шема є сильно заниженні значення ширин заборонених зон (так звана «проблема ширини забороненої зони»). Ця обставина обумовлена тим, що теорія Кона-Шема формується фактично як одночастинкова задача на власні вектори і власні значення в системі невзаємодіючих електронів, які знаходяться в деякому ефективному полі. Для коректного опису системи необхідне більш

строге врахування обмінно-кореляційних ефектів, що можна отримати за рахунок введення обмінно-кореляційного потенціалу певного типу. В першу чергу, так як цей потенціал відповідальний за ширину забороненої зони, тому і використовують різні поправки для того, щоб отримати потрібні розрахункові значення узгоджувати з експериментальними. Для того, щоб усунути недоліки розрахунку електронної структури та властивостей реальних сполук стандартними LDA та GGA методами використовують: поправку Хабарда (U), поправку на самодію (Self Interaction Correction), метод оптимізованого ефективного потенціалу, GW наближення, гібридні функціонали.

Розрахунки енергетичної зонної структури проводились нами в рамках теорії функціонала густини (DFT) [121, 122] з використанням квантово-хімічних програмних пакетів ABINIT [125, 126] і SIESTA [127, 128]. У пакеті ABINIT використовувався базис плоских хвиль (PW), а в пакеті SIESTA – лінійна комбінація атомних орбіталей (LCAO). В розрахунках використовувались *ab initio* першопринципні атомні нормо-зберігаючі псевдопотенціали [129, 130] для таких електронних конфігурацій: для атомів Sn – [Kr] $5s^2 5p^2$, для атомів S – [Ne] $3s^2 3p^2$, Se – [Ar] $4s^2 4p^4$.

Вказані стани відносяться до валентних оболонок, [Ne], [Kr], [Ar] – до остову. Обмінно-кореляційна взаємодія враховувалася в наближенні локальної густини (LDA) [123] і наближенні узагальненого градієнта (GGA) [124]. Оскільки, розрахунки в рамках наближень LDA і GGA дають занижені значення E_g , то недооцінка ширини забороненої зони може бути вирішена проведенням розрахунків в наближеннях LDA+U і GGA+U [131, 132]. У даних наближеннях використовуються локальні самоузгоджені (self-consistent) кулонівські потенціали (U) до вибраних зон. Воно об'єднує в собі врахування електронної кореляції з Хабард-подібною моделлю [133] для підмножини станів в системі. При цьому, описуються напівціла або подвійна заселеності цих станів з введенням двох параметрів: U, який відображає силу локальної кулонівської взаємодії, та J, який регулює силу обмінної взаємодії [134, 135]. Розрахункові результати залежать від значень $U_{\text{eff}} = U - J$ (зазвичай $J = 0.1U$)

[136]. Визначення оптимальних значень U для кожного матеріалу є предметом дискусій, тому що його величина часто є оптимальною для деяких розрахункових властивостей, але не для всіх [134]. Величина U для атомних орбіталей можна розглядати, як емпіричний параметр, який дозволяє покращити відповідність розрахункових та експериментальних даних. Для прикладу при значенні $U = 3$ еВ розрахунки LDA+ U для кристалів SnX добре відповідають експериментальним оптичним та фотоемісійним даним.

При розрахунку електронної структури кристала для всіх типів ґраток використовувалась примітивна комірка, яка містить мінімально можливу кількість атомів. В програмному пакеті ABINIT (SIESTA) при виборі \mathbf{k} -точок використовувалась «відсічка» 20 \AA , що, для прикладу, для кристалів α -SnS та α -SnSe давало 220 та 180 незалежних \mathbf{k} -точок в першій зоні Брилюена для елементарної комірки з 8 атомами. Сітка \mathbf{k} -точок створювалась методом Monkhorst-Pack [137]. Сітка реального простору, яка використовувалась для числової інтеграції, відповідала енергії відсічки 200–300 Рідб. Усі розрахунки проводилися для оптимізованих структур як без врахування, так і з врахуванням спин-орбітальної взаємодії. Оптимізація здійснювалась лінійною інтерполяцією, тобто можливий шлях релаксації розбивався на певну кількість кроків, на кожному з яких проводилася оптимізація геометрії і знаходилась мінімальна енергія системи. Релаксація проводилась по параметрам комірки та атомним позиціям з набором критеріїв конвергенції, які були встановлені за максимальних залишкових напружень 0.1 ГПа для кожного компонента тензора напруженості і максимального компонента залишкової сили 0.01 еВ/Å.

Густина станів розраховувалась модифікованим методом тетраedrів [138]. Отримані в результаті зонних розрахунків власні функції $\psi_{i,\mathbf{k}}(r)$ і власні значення енергії $E_i(\mathbf{k})$ використовувалися для розрахунків повних густин електронних станів [139]

$$N(E) = \frac{2}{\Omega_{BZ}} \sum_i \int_{\Omega_{BZ}} \delta(E - E_i(\mathbf{k})) d\mathbf{k}, \quad (2.17)$$

та локальних парціальних густин електронних станів

$$n(E) = \frac{2}{\Omega_{BZ}} \sum_i \int_{\Omega_{BZ}} Q_k^{sl} \delta(E - E_i(\mathbf{k})) d\mathbf{k}, \quad (2.18)$$

де i – номер енергетичної зони, Ω_{BZ} – об'єм першої зони Брилюена, Q_k^{sl} ви-
значає заряд l -типу симетрії, що міститься всередині атомної сфери, яка ото-
чує в елементарній комірці атоми s -типу.

Електронна густина розраховувалася методом спеціальних точок. При-
рода електронних станів аналізується за допомогою парціальних густин ста-
нів і електронної густини від ізольованих груп валентних зон. Характер хімі-
чного зв'язку встановлюється на основі розрахунків валентної електронної
густини. Розрахунки обома пакетами (ABINIT та SIESTA) з використанням
наближень LDA, GGA, LDA+U, GGA+U дають якісно однакові й близькі кі-
лькісні результати, але з більшою узгодженістю результатів з експеримента-
льними даними для наближень з поправкою Хабарда.

2.2. Теоретико-груповий аналіз симетрії хвильових функцій низько- та високотемпературної фаз монохалькогенідів олова

При розрахунку структури енергетичних зон досить важливу роль віді-
грають особливості симетрії кристала. При квантово-механічному описі сис-
теми під її симетрією розуміють інваріантність рівняння руху, які описують
систему відносно деякої сукупності перетворень, і які є наслідком просторо-
вої симетрії об'єкту [140]. Їх зазвичай досліджують за допомогою теорії груп,
яка є математичним інструментом для аналізу операцій симетрії будь-якого
об'єкту. Теорія груп дозволяє, виходячи лише із властивостей симетрії сис-
теми, провести класифікацію електронних і коливних станів кристала і вказа-
ти кратність виродження енергетичних рівнів системи. Крім того, з викорис-
танням теорії груп вдається встановити правила відбору для матричних еле-
ментів, які є суттєвими при розрахунку імовірностей електронних переходів
та інших характеристик. Згідно основної теореми, енергія, яка розглядається
як функція квазіімпульсу в зоні Брилюена, характеризується симетрією всієї

точкової групи кристала. Будь-які просторові перетворення (наприклад, обертання кристала навколо осі), що залишають кристал незмінним, залишають інваріантною також і функцію $E(\mathbf{k})$. Цією властивістю можна скористатися для класифікації енергетичних рівнів та хвильових функцій, що відповідають різним точкам зони Брилюена [141]. Симетрійний опис розрахованих зонних спектрів проводиться на основі обчислених хвильових функцій та з використанням методу проективного оператора. З метою аналізу особливостей топології енергетичного зонного спектра моноссульфіду олова, нами проведений симетрійний аналіз станів валентної зони в точках і напрямках високої симетрії в зоні Брилюена ромбічних ґраток (типу GeS і типу TII). Тривимірні та двовимірні проекції зони Брилюена низькотемпературної, високотемпературної ромбічних та кубічної ґраток SnS наведені на рис. 2.1 і 2.2, де латинськими буквами позначені особливі симетричні точки на краях зони Брилюена, а грецькими – всередині зони.

2.2.1. Теоретико-груповий аналіз низькотемпературної α -фази моноссульфіду олова. Розглянемо результати симетрійного аналізу стабільних за нормальних умов низькотемпературних α -фаз монохалькогенідів олова. Елементи симетрії просторової групи D_{2h}^{16} (в установці $Pcnn$) наступні:

$$\begin{array}{ll} \{h_1(x, y, z)|(0, 0, 0)\}; & \{h_{25}(-x, -y, -z)|(0, 0, 0)\}; \\ \{h_2(x, -y, -z)|(1/2, 0, 1/2)\}; & \{h_{26}(-x, y, z)|(1/2, 0, 1/2)\}; \\ \{h_3(-x, y, -z)|(0, 1/2, 0)\}; & \{h_{27}(x, -y, z)|(0, 1/2, 0)\}; \\ \{h_4(-x, -y, z)|(1/2, 1/2, 1/2)\}; & \{h_{28}(x, y, -z)|(1/2, 1/2, 1/2)\}, \end{array}$$

де h_i – позначення операцій симетрії згідно [142], а після вертикальної риски приведені нетривіальні трансляції. Під операцією симетрії $g(f)$ для кристала розуміють перетворення $g\mathbf{r}$ довільної точки простору, яке суміщає її з точкою $\mathbf{r}' = g\mathbf{r} (f\mathbf{r})$, еквівалентною вихідній точці [140]. В кристалах, на відміну від молекул, разом із звичайними поворотами навколо осей симетрії і відображеннями в площинах з'являються повороти навколо гвинтових осей (повороти з трансляцією вздовж осі на частину вектора трансляції) і відображення в

площинах з частковою трансляцією в просторі (такі площини називають площинами ковзаючого відображення). У відповідності зі своїм визначенням будь-яка операція симетрії g має переводити атом кристала в еквівалентний йому [143].

Для класифікації станів квантовохімічної системи (кристала) необхідно знати незвідні зображення групи її симетрії. В індексах незвідних зображень просторових груп (тобто при класифікації електронних станів кристала) обов'язково присутній хвильовий вектор, так як незвідні зображення просторової групи будуються з незвідних зображень групи трансляцій. У випадку

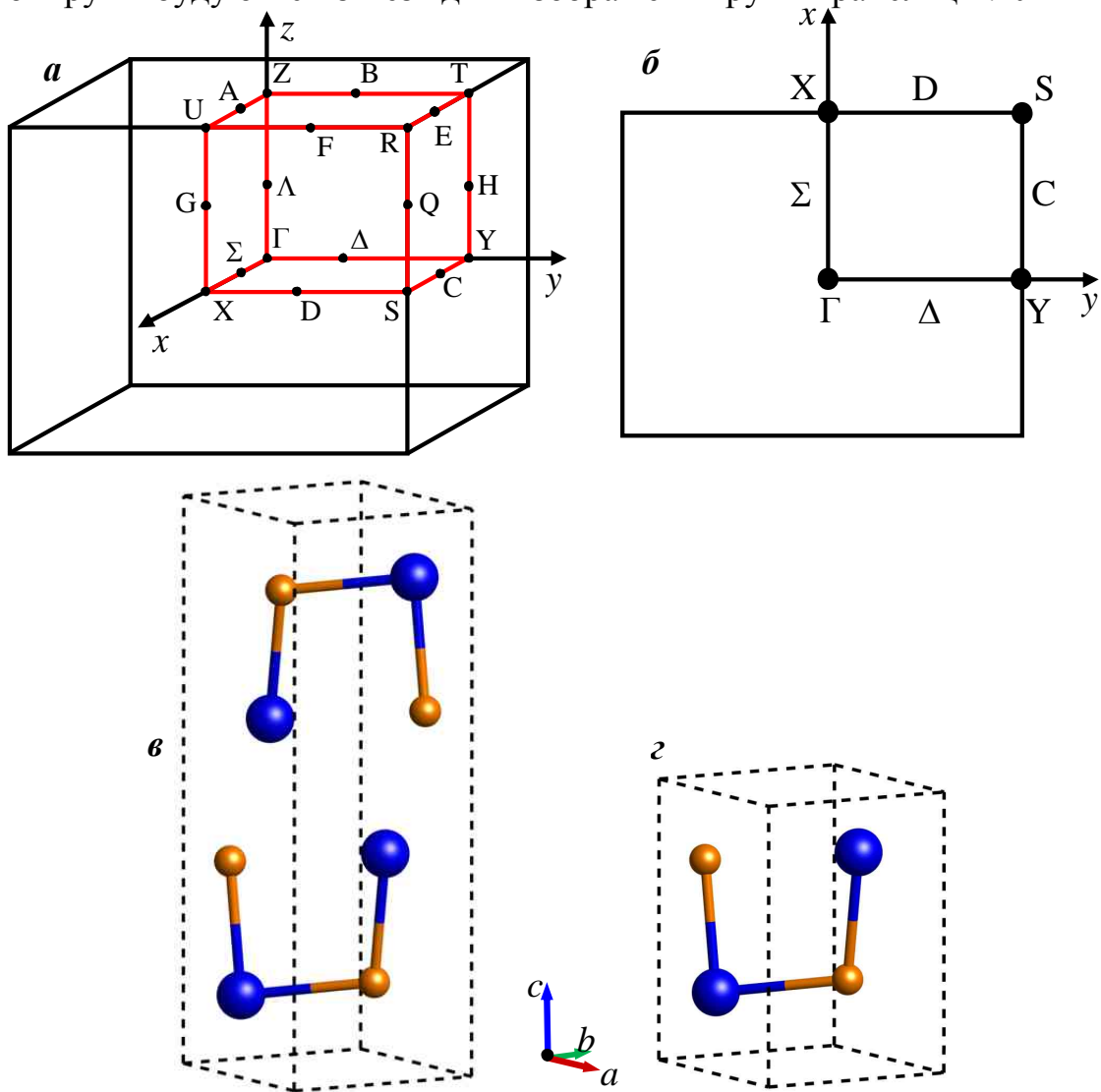


Рис. 2.1. Тривимірна (а) і двовимірна (б) зони Брилюена ($\Gamma(0, 0, 0)$, $R(1/2, 1/2, 1/2)$, $S(1/2, 1/2, 0)$, $U(1/2, 0, 1/2)$, $X(1/2, 0, 0)$, $Z(0, 0, 1/2)$, $Y(0, 1/2, 0)$, $T(0, 1/2, 1/2)$) та відповідні елементарні комірки низькотемпературної α -фази SnS (в, з).

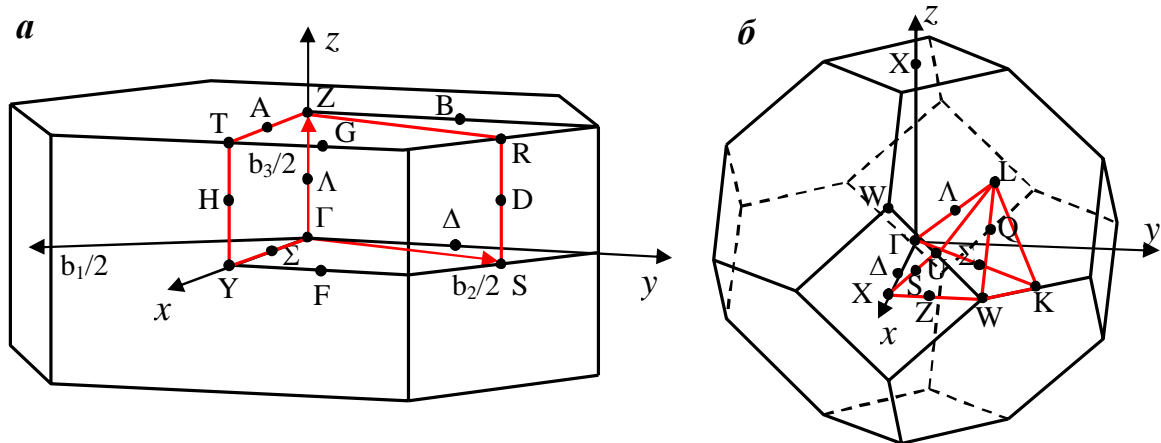


Рис. 2.2. Зона Брилюена і симетричні точки високотемпературної β -фази SnS (а) ($\Gamma(0,0,0)$, $Y(1/2, 1/2, 0)$, $S(0, 1/2, 0)$, $T(1/2, 1/2, 1/2)$, $Z(0, 0, 1/2)$, $R(1/2,0,1/2)$) та кубічної γ -фази SnS (б) ($\Gamma(0, 0, 0)$, $L(1/2, 1/2, 1/2)$, $X_y(1/2, 0, 1/2)$, $W(1/2, 1/4, 3/4)$, $K(1/4, 1/4, 1/2)$).

федорівських просторових груп симетрії кристалів Φ незвідні зображення будуються в два етапи: спочатку отримують незвідні зображення підгрупи трансляцій T_a , потім, користуючись відомою із теорії груп процедурою індукування зображень груп зображеннями її підгрупи, будують незвідні зображення групи Φ . Для характеристики зображення просторової групи необхідно вказати зображення групи хвильового вектора, по якому перетворюються відповідні базисні функції. Для отримання зображень просторової групи необхідно для кожного вектора \mathbf{k} із незвідної частини зони Брилюена визначити його зірку та незвідне зображення $D_{\mathbf{k}}^{(i)}$ точкової групи $G_{\mathbf{k}}$. Відповідне незвідне зображення $\Delta_{\mathbf{k}}^{(i)}$ просторової групи Φ має розмірність $n_{\mathbf{k}i} = n_i m_{\mathbf{k}}$, де n_i – розмірність зображення $D_{\mathbf{k}}^{(i)}$, $m_{\mathbf{k}}$ – число векторів в зірці \mathbf{k} . Будь-яке незвідне зображення просторової групи зв'язане з певним хвильовим вектором в незвідній частині зони Брилюена і має розмірність, яка рівна добутку числа векторів в зірці на розмірність незвідного зображення точкової групи хвильового вектора. Останнє відповідає розмірностям звичайних для теорії молекул зображень точкових груп, якщо просторова група симорфна. Для не-симорфної просторової групи необхідно будувати проєктивні зображення просторової групи, якщо точка знаходиться на поверхні зони Брилюена.

Для позначень незвідних зображень просторових груп в точках і напрямках симетрії зони Брилюена в літературі зазвичай використовують символ відповідної точки або напрямку, який фіксує зірку хвильового вектора, та символи, які використовуються для незвідних зображень точкових груп і характеризуючі поведінку базисних функцій при інверсії, поворотах навколо головної осі та відбиваннях в площині, перпендикулярній до неї. Координати точок і напрямків високої симетрії і характери відповідних незвідних зображень групи D_{2h}^{16} наведені в табл. 2.1 – 2.10.

Таблиця 2.1.

Характери незвідних зображень групи D_{2h}^{16} в точці $\Gamma(0,0,0)$.

	h_1	\tilde{h}_4	\tilde{h}_3	\tilde{h}_2	h_{25}	\tilde{h}_{28}	\tilde{h}_{27}	\tilde{h}_{26}
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
Γ_3	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
Γ_4	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
Γ_5	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
Γ_6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
Γ_7	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
Γ_8	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1

Таблиця 2.2.

Характери незвідних зображень групи D_{2h}^{16} в точках $X(1/2, 0, 0)$ та $Z(0, 0, 1/2)$.

	h_1	\tilde{h}_2	\tilde{h}_3	\tilde{h}_4	h_{25}	\tilde{h}_{26}	\tilde{h}_{27}	\tilde{h}_{28}
$Z_1(X_1)$	2	0	0	0	0	0	2	0
$Z_2(X_2)$	2	0	0	0	0	0	-2	0

Таблиця 2.3.

Характери незвідних зображень групи D_{2h}^{16} в точці $Y(0, 1/2, 0)$.

	h_1	\tilde{h}_2	\tilde{h}_3	\tilde{h}_4	h_{25}	\tilde{h}_{26}	\tilde{h}_{27}	\tilde{h}_{28}
Y_1	2	0	0	0	0	-2	0	0
Y_2	2	0	0	0	0	2	0	0

Таблиця 2.4.

Характери незвідних зображень групи D_{2h}^{16} в точці $R(1/2, 1/2, 1/2)$ і утворюване фізичне зображення.

	h_1	\tilde{h}_2	\tilde{h}_3	\tilde{h}_4	h_{25}	\tilde{h}_{26}	\tilde{h}_{27}	\tilde{h}_{28}
R_1	2	0	0	0	0	$-2i$	0	0
R_2	2	0	0	0	0	$2i$	0	0
$\{R_1 \oplus R_2\}$	4	0	0	0	0	0	0	0

Таблиця 2.5.

Характери незвідних зображень групи D_{2h}^{16} в точці $U(1/2, 0, 1/2)$ і утворюване фізичне зображення.

		h_1	\tilde{h}_2	\tilde{h}_3	\tilde{h}_4	h_{25}	\tilde{h}_{26}	\tilde{h}_{27}	\tilde{h}_{28}
Позначення згідно [142]	Міжнародні позначення								
U_1	U_1^+	1	i	1	i	1	i	1	i
U_2	U_1^-	1	i	1	i	-1	$-i$	-1	$-i$
U_3	U_2^+	1	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i$
U_4	U_2^-	1	i	-1	$-i$	-1	$-i$	1	i
U_5	U_4^+	1	$-i$	1	$-i$	1	$-i$	1	$-i$
U_6	U_4^-	1	$-i$	1	$-i$	-1	i	-1	i
U_7	U_3^+	1	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	i
U_8	U_3^-	1	$-i$	-1	i	-1	i	1	$-i$
$\{U_1 \oplus U_5\}$		2	0	2	0	2	0	2	0
$\{U_2 \oplus U_6\}$		2	0	2	0	-2	0	-2	0
$\{U_3 \oplus U_7\}$		2	0	-2	0	2	0	-2	0
$\{U_4 \oplus U_8\}$		2	0	-2	0	-2	0	2	0

Таблиця 2.6.

Характери незвідних зображень групи D_{2h}^{16} в точці $S(1/2, 1/2, 0)$.

	h_1	\tilde{h}_2	\tilde{h}_3	\tilde{h}_4	h_{25}	\tilde{h}_{26}	\tilde{h}_{27}	\tilde{h}_{28}
S_1	2	0	0	-2	0	0	0	0
S_2	2	0	0	2	0	0	0	0

Таблиця 2.7.

Характери незвідних зображень групи D_{2h}^{16} в точці $T(0, 1/2, 1/2)$ і утворюване фізичне зображення.

	h_1	\tilde{h}_2	\tilde{h}_3	\tilde{h}_4	h_{25}	\tilde{h}_{26}	\tilde{h}_{27}	\tilde{h}_{28}
T_1	2	0	0	$2i$	0	0	0	0
T_2	2	0	0	$-2i$	0	0	0	0
$\{T_1 \oplus T_2\}$	4	0	0	0	0	0	0	0

Таблиця 2.8.

Характери незвідних зображень групи D_{2h}^{16} в напрямку $\Sigma(k_x, 0, 0)$.

	h_1	\tilde{h}_4	\tilde{h}_{26}	\tilde{h}_{27}
Σ_1	1	ω	ω	ω^2
Σ_2	1	ω	$-\omega$	$-\omega^2$
Σ_3	1	$-\omega$	$-\omega$	ω^2
Σ_4	1	$-\omega$	ω	$-\omega^2$

$$\omega = e^{i2\pi\mu}, \mu \in (0, 1/2)$$

Таблиця 2.9.

Характери незвідних зображень групи D_{2h}^{16} в напрямку $\Delta(0, k_y, 0)$.

	h_1	\tilde{h}_3	\tilde{h}_{26}	\tilde{h}_{28}
Δ_1	1	ε	1	ε
Δ_2	1	ε	-1	$-\varepsilon$
Δ_3	1	$-\varepsilon$	-1	ε
Δ_4	1	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon$

$$\varepsilon = e^{-i\pi\mu}, \mu \in (0, 1/2)$$

Таблиця 2.10.

Характери незвідних зображень групи D_{2h}^{16} в напрямку $\Lambda(0, 0, k_z)$.

	h_1	\tilde{h}_2	\tilde{h}_{27}	\tilde{h}_{28}
Λ_1	1	ε	1	ε
Λ_2	1	ε	-1	$-\varepsilon$
Λ_3	1	$-\varepsilon$	-1	ε
Λ_4	1	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon$

$$\varepsilon = e^{-i\pi\mu}, \mu \in (0, 1/2)$$

Послідовність незвідних зображень, що описують симетрію хвильових функцій валентної зони, одержаних в результаті теоретико-групового аналізу станів у високосиметричних точках зони Брилюєна для SnS має вигляд:

Точка Γ : $\Gamma_1, \Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_8, \Gamma_5, \Gamma_8, \Gamma_1, \Gamma_4, \Gamma_1, \Gamma_5, \Gamma_3, \Gamma_8, \Gamma_4, \Gamma_2, \Gamma_7, \Gamma_1, \Gamma_6, \Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_8 \downarrow \Gamma_5, \Gamma_8, \Gamma_5, \Gamma_1, \dots$

Точка X: $X_1, X_1, X_1, X_1, X_1, X_2, X_2, X_1, X_1, X_1 \downarrow X_1, X_2, X_1, X_1 \dots$

Точка Y: $Y_2, Y_1, Y_1, Y_2, Y_2, Y_1, Y_2, Y_1, Y_1, Y_2 \downarrow Y_2, Y_1, Y_1, Y_2 \dots$

Точка Z: $Z_1, Z_1, Z_1, Z_1, Z_2, Z_1, Z_1, Z_1, Z_2, Z_1 \downarrow Z_1, Z_1, Z_2, Z_1, \dots$

Точка U: $\{U_4 \oplus U_8\}, \{U_1 \oplus U_5\}, \{U_1 \oplus U_5\}, \{U_4 \oplus U_8\}, \{U_4 \oplus U_8\}, \{U_1 \oplus U_5\}, \{U_2 \oplus U_6\}, \{U_3 \oplus U_7\}, \{U_1 \oplus U_5\}, \{U_4 \oplus U_8\} \downarrow \{U_1 \oplus U_5\}, \{U_4 \oplus U_8\}, \{U_3 \oplus U_7\}, \{U_2 \oplus U_6\} \dots$

Точка S: $S_1, S_2, S_2, S_1, S_2, S_1, S_1, S_2, S_1, S_2 \downarrow S_2, S_1, S_2, \dots$

Точка R: $\{R_1 \oplus R_2\}, \{R_1 \oplus R_2\}, \{R_1 \oplus R_2\}, \{R_1 \oplus R_2\}, \{R_1 \oplus R_2\} \downarrow \{R_1 \oplus R_2\}, \{R_1 \oplus R_2\} \dots$

Точка T: $\{T_1 \oplus T_2\}, \{T_1 \oplus T_2\}, \{T_1 \oplus T_2\}, \{T_1 \oplus T_2\}, \{T_1 \oplus T_2\} \downarrow \{T_1 \oplus T_2\} \dots$

Місце положення забороненої зони відмічено стрілкою. Одержана інформація дозволяє визначити так звані зонні зображення, що описують симетрійну структуру всієї валентної зони та зони провідності [144, 145].

Для SnS зонні зображення утворюють мінімальні комплекси в позиції Викофа $c(x, \frac{1}{4}, z)$:

$$2Z_1 - 2X_1 - \Gamma_1 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_8 - Y_1 \oplus Y_2 - 4\{R_1 \oplus R_2\} - \{U_1 \oplus U_5\} \oplus \{U_4 \oplus U_8\} - \{S_1 \oplus S_2\} - \{T_1 \oplus T_2\} \quad (4 \text{ набори})$$

$$2Z_2 - 2X_2 - \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_6 \oplus \Gamma_7 - Y_1 \oplus Y_2 - 4\{R_1 \oplus R_2\} - \{U_2 \oplus U_6\} \oplus \{U_3 \oplus U_7\} - \{S_1 \oplus S_2\} - \{T_1 \oplus T_2\} \quad (1 \text{ набір})$$

Таким чином, валентна зона SnX складається з п'яти мінімальних комплексів, кожний з яких містить по чотири дисперсійні вітки.

При аналізі симетрії кристалів часто обмежуються твердженням, що при операціях симетрії еквівалентні атоми переходять один в інший. Симет-

рія системи визначається геометричним положенням атомних ядер, але операції симетрії переводять всі еквівалентні точки простору одні в одні. В еквівалентних точках всі властивості кристала (електростатичний потенціал, електронна густина та ін.) однакові. Задання групи симетрії означає розбиття всього простору на системи еквівалентних точок, незалежно від того, наявні в цих точках атоми чи ні. В кристалах такі системи точок називають позиціями Викофа [143]. Знаючи топологію і симетрію мінімальних комплексів зон можна визначити актуальні позиції Викофа [144, 145].

Для ромбічного моносulfіду олова із симетрією $D_{2h}^{16} (Pc2n)$ елементарна комірка містить наступні позиції Викофа [142]: $a (0, 0, 0)$; $b (1/2, 0, 0)$; $c (x, 1/4, z)$; $d (x, y, z)$. З порівняння індукованих зображень, одержаних з відповідних незвідних зображень локальних груп (табл. 2.11) і зонних зображень, одержаних з *ab initio* розрахунків, слідує, що актуальною є позиція-площина $c(x, 1/4, z)$, що містить атоми Sn, S і проходить через зв'язок Sn–S. Для SnS атоми катіонної й аніонної підгруп розташовані в позиціях $c(x, 1/4, z)$, що свідчить про підвищене значення валентного заряду в околі даної площини. Крім того, площина $c(x, 1/4, z)$ перпендикулярна двошаровим пакетам і її актуальність є проявом шаруватого характеру досліджуваної α -фази SnS.

Можливості використання теорії симетрії для аналізу різноманітних властивостей кристалів суттєво розширюються, якщо розглядається не тільки просторова група кристала як цілого, а й локальна симетрія окремих атомів або їх підгруп. При цьому встановлюється симетрійний зв'язок між одноелектронними делокалізованими в просторі блохівськими станами всього кристала і станами окремих атомів. Це називається методом локальної групи, який дозволяє вивчати природу хімічного зв'язку в кристалах за допомогою локальних характеристик електронної структури (зарядів атомів, заселеностей атомних орбіталей). Метод локальної групи використовує добре відому процедуру індукування незвідних зображень групи з зображень підгруп. У випадку молекул мова йде про точкові групи та їх підгрупи, для кристалів

необхідно проводити індукування із зображень точкової групи локальної симетрії атома на просторову групу симетрії всього кристала [143]. Так як атоми заповнюють відповідні позиції Викофа кристалічних структур, тому локальна група атома в кристалі є точковою групою відповідної позиційної симетрії.

Таблиця 2.11.

Зображення просторової групи D_{2h}^{16} , індуковані незвідними зображеннями локальних груп позицій Викофа $a(0,0,0)$, $b(1/2,0,0)$ і $c(x,1/4,z)$

Позиція (a)

	Γ, U	X, Y, Z, T, S, R
I_1	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_7$	$X_1 \oplus X_2$
I_2	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_6 \oplus \Gamma_8$	$X_1 \oplus X_2$

Позиція (b)

	Γ	X, Y, Z, T, S, R	U
I_1	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_8$	$X_1 \oplus X_2$	$U_2 \oplus U_4 \oplus U_6 \oplus U_8$
I_2	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_6 \oplus \Gamma_7$	$X_1 \oplus X_2$	$U_1 \oplus U_3 \oplus U_5 \oplus U_7$

Позиція (c)

	Γ, U	X, Z	Y, T, S, R
I_1	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_8$	$2X_1$	$Y_1 \oplus Y_2$
I_2	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_6 \oplus \Gamma_7$	$2X_2$	$Y_1 \oplus Y_2$

Як відомо, в спектрах одночастинкових збуджень молекулярних кристалів спостерігається давидівське розщеплення, за умови що в елементарній комірці міститься декілька молекул [146]. Аналогічна ситуація реалізується і у випадку сильноанізотропних шаруватих кристалів при наявності в їх елементарній комірці атомів, що належать декільком структурним одиницям. Картину давидівського розщеплення, зумовленого наявністю кількох структурних одиниць в елементарній комірці можна отримати використовуючи методи теоретико-групового аналізу. Теоретико-груповий аналіз дозволяє описати у кожній точці зони Брилюена за допомогою незвідних зображень

енергетичні зони і знайти закони дисперсії в їх околі. Якщо далі виходити із моделі того, що сильноанізотропний кристал являє собою молекулярний кристал з нескінченними «молекулами», то за допомогою незвідних зображень можна охарактеризувати розщеплення за рахунок міжшарової (міжпакетної) взаємодії зони.

Враховуючи, що елементарна комірка ромбічного SnS містить два трансляційно-нееквівалентні двошарові пакети (рис. 2.1, в), слід очікувати прояв давидівського розщеплення [146]. Методи теорії симетрії дозволяють визначити структуру давидівських дублетів. Відправною точкою такого аналізу є визначення симетрії окремого двошарового пакета. Проведений нами розрахунок показав, що у випадку моносulfіду олова в ромбічній α -фазі групою шару є C_{2v}^7 ($P2_1nm$) з елементами симетрії:

$$\{h_1|0\}; \{h_2(x,-y,-z)|(1/2,0,0)\}; \{h_{27}(x,-y,z)|(0,1/2,0)\}; \{h_{28}(x,y,-z)|(1/2,1/2,0)\}.$$

З аналізу незвідних зображень хвильового вектора в точці Γ (D_{2h}^{16}) і групи шару (C_{2v}^7) (табл. 2.12) слідує, що між зображеннями є наступний зв'язок:

$$\begin{array}{c} \text{G}_1^{\text{шару}} \nearrow \text{G}_1^{\text{кр}} \\ \searrow \text{G}_4^{\text{кр}} \end{array}, \begin{array}{c} \text{G}_2^{\text{шару}} \nearrow \text{G}_6^{\text{кр}} \\ \searrow \text{G}_7^{\text{кр}} \end{array}, \begin{array}{c} \text{G}_3^{\text{шару}} \nearrow \text{G}_5^{\text{кр}} \\ \searrow \text{G}_8^{\text{кр}} \end{array}, \begin{array}{c} \text{G}_4^{\text{шару}} \nearrow \text{G}_2^{\text{кр}} \\ \searrow \text{G}_3^{\text{кр}} \end{array}.$$

Таблиця. 2.12.

Характери незвідних зображень групи C_{2v}^7 хвильового вектора в ряді високосиметричних точок і напрямків двовимірної зони Брилюена α -SnS.

	h_1	\tilde{h}_2	\tilde{h}_{27}	\tilde{h}_{28}
Γ_1^I	1	1	1	1
Γ_2^I	1	-1	-1	1
Γ_3^I	1	-1	1	-1
Γ_4^I	1	1	-1	-1
Y_1^I	2	0	0	0
$\{X_1 \oplus X_2\}^I$	2	0	2	0
$\{X_3 \oplus X_4\}^I$	2	0	-2	0
S_1^I	2	0	0	0

Тобто кожному незвідному зображенню групи симетрії двошарового пакета в зонному спектрі кристала відповідає давидівський дублет. Саме така структура енергетичних станів і спостерігається в зонному спектрі α -фази моноссульфіду олова (рис. 2.4). Теоретико-груповий аналіз симетрії хвильових функцій у точках високої симетрії двовимірної зони Брилюена (рис. 2.1, б) дає можливість встановити трансформаційні властивості хвильових функцій. Нижче приведені набори незвідних зображень, які описують симетрію цих станів в послідовності росту величини власних значень:

Точка Γ : $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_2, \Gamma_1, \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_4, \Gamma_2, \Gamma_1, \Gamma_3 \downarrow \Gamma_2, \Gamma_1, \Gamma_4, \Gamma_3 \dots$

Точка X: $\{X_1 \oplus X_2\}, \{X_1 \oplus X_2\}, \{X_3 \oplus X_4\}, \{X_3 \oplus X_4\}, \{X_1 \oplus X_2\} \downarrow \{X_1 \oplus X_2\}, \{X_3 \oplus X_4\} \dots$

Точка Y: $Y_1, Y_1, Y_1, Y_1, Y_1, Y_1, Y_1, Y_1, Y_1, Y_1 \downarrow Y_1, Y_1, Y_1, Y_1 \dots$

Точка S: $S_1, S_1, S_1, S_1, S_1, S_1, S_1, S_1, S_1, S_1 \downarrow S_1, S_1, S_1, S_1 \dots$

Симетрійний аналіз дозволяє також встановити правила відбору для оптичних дипольних переходів (табл. 2.13). У широкому розумінні правила відбору – це критерій, який дозволяє встановити, чи може бути відмінним від нуля матричний елемент деякого оператора, якщо відомо по яким зображенням розглядуваної групи перетворюються цей оператор і хвильові функції. В теорії випромінювання цей критерій застосовується до матричного елемента оператора взаємодії з електромагнітним полем і використовується для визначення імовірності переходу квантово-механічної системи із одного стаціонарного стану в інший [147].

Згідно симетрійних властивостей просторової групи D_{2h}^{16} для SnS, всі непрямі оптичні дипольні переходи $\Sigma \rightarrow \Delta$ (з вершини валентної зони в дно зони провідності) незалежно від симетрії початкового і кінцевого станів симетрії є дозволеними. В точках R(1/2, 1/2, 1/2) і T (0, 1/2, 1/2) для будь-якої поляризації всі прямі оптичні дипольні переходи є дозволеними.

Таблиця 2.13.

Правила відбору дозволених прямих дипольних оптичних переходів у високосиметричних точках зони Брилюєна в рамках симетрії просторової групи D_{2h}^{16} .

Точка $\Gamma(0, 0, 0)$

	$E \parallel x$	$E \parallel y$	$E \parallel z$
Γ_1	Γ_4	Γ_6	Γ_8
Γ_2	Γ_3	Γ_5	Γ_7
Γ_3	Γ_2	Γ_8	Γ_6
Γ_4	Γ_1	Γ_7	Γ_5
Γ_5	Γ_8	Γ_2	Γ_4
Γ_6	Γ_7	Γ_1	Γ_3
Γ_7	Γ_6	Γ_4	Γ_2
Γ_8	Γ_5	Γ_3	Γ_1

Точка $Y(0, 1/2, 0)$

	$E \parallel x$	$E \parallel y$	$E \parallel z$
Y_1	Y_2	Y_1	Y_1
Y_2	Y_1	Y_2	Y_2

Точка $S(1/2, 1/2, 0)$

	$E \parallel x$	$E \parallel y$	$E \parallel z$
S_1	S_2	S_2	S_1
S_2	S_1	S_1	S_2

Точки $X(1/2, 0, 0)$ та $Z(0, 0, 1/2)$

	$E \parallel x$	$E \parallel y$	$E \parallel z$
$Z_1 (X_1)$	Z_1	Z_2	Z_1
$Z_2 (X_2)$	Z_2	Z_1	Z_2

Точка $U(1/2, 0, 1/2)$

	$E \parallel x$	$E \parallel y$	$E \parallel z$
$\{U_1 \oplus U_5\}$	$\{U_4 \oplus U_8\}$	$\{U_2 \oplus U_6\}$	$\{U_4 \oplus U_8\}$
$\{U_2 \oplus U_6\}$	$\{U_3 \oplus U_7\}$	$\{U_1 \oplus U_5\}$	$\{U_3 \oplus U_7\}$
$\{U_3 \oplus U_7\}$	$\{U_2 \oplus U_6\}$	$\{U_4 \oplus U_8\}$	$\{U_2 \oplus U_6\}$
$\{U_4 \oplus U_8\}$	$\{U_1 \oplus U_5\}$	$\{U_3 \oplus U_7\}$	$\{U_1 \oplus U_5\}$

Напрямок $\Delta(0, k_y, 0)$

	$E \parallel x$	$E \parallel y$	$E \parallel z$
Δ_1	Δ_3	Δ_1	Δ_4
Δ_2	Δ_4	Δ_2	Δ_3
Δ_3	Δ_1	Δ_3	Δ_2
Δ_4	Δ_2	Δ_4	Δ_1

2.2.2. Теоретико-груповий аналіз високотемпературної β -фази моносulfіду олова. Високотемпературна β -фаза SnS кристалізується в структурі типу ТП, симетрія якої описується просторовою групою D_{2h}^{17} в установці *Bmmb*. В цій фазі атоми Sn та S розміщуються в позиціях Викофа $c(0, 1/4, y)$. Для проведення теоретико-групового аналізу необхідно трансформувати кристалографічну елементарну комірку в примітивну у відповідності з [142]. Для порівняння на рис. 2.3 наведена відповідність кристалографічних векторів векторам оберненої ґратки і базисним векторам для установки *Pstm* прос-

торової групи D_{2h}^{16} і для установки $Bmmb$ просторової групи D_{2h}^{17} . Елементи симетрії, які використовуються для проведення теоретико-групового аналізу в просторовій групі D_{2h}^{17} , $Bmmb$ наступні:

$$\begin{aligned} h_1 (x, y, z); & & h_{25} (-x, -y, z); \\ \tilde{h}_4 \{(-x, -y, z) | 0, 0, 1/2\}; & & \tilde{h}_{28} \{(x, y, -z) | 0, 0, 1/2\}; \\ \tilde{h}_3 \{(y, x, -z) | 0, 0, 1/2\}; & & \tilde{h}_{27} \{(-y, -x, z) | 0, 0, 1/2\}; \\ h_2 \{(-y, -x, -z) | 0\}; & & h_{26} \{(y, x, z) | 0\}. \end{aligned}$$

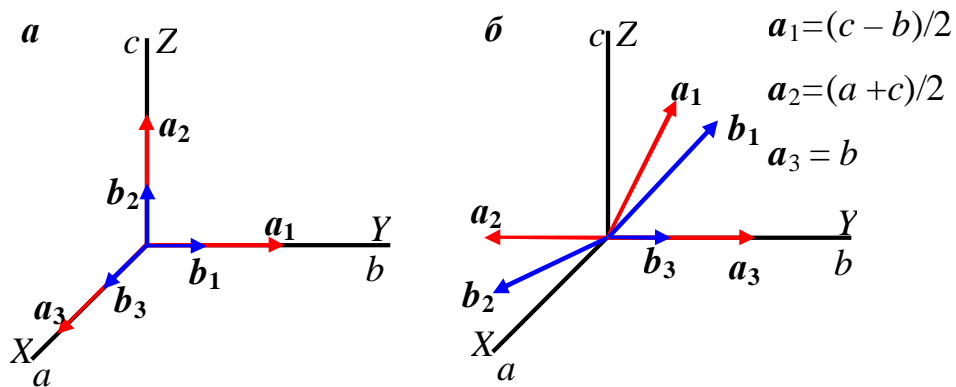


Рис. 2.3. Відповідність векторів кристалографічної комірки (a, b, c) основним кристалографічним напрямкам (X, Y, Z), базисним векторам елементарної комірки (a_1, a_2, a_3) і векторам оберненої ґратки (b_1, b_2, b_3) для низько- ($Pctn$) (a) і високотемпературних ($Bmmb$) (b) фаз SnS.

Таблиця 2.14.

Характери незвідних зображень групи D_{2h}^{17} в точці $S(0, 1/2, 0)$.

Позначення згідно [142]	Міжнародні позначення	$h_1 (e)$	\tilde{h}_4	$h_{25} (i)$	\tilde{h}_{28}
S_1	S_1^+	1	1	1	1
S_2	S_1^-	1	1	-1	-1
S_3	S_2^+	1	-1	1	-1
S_4	S_2^-	1	-1	-1	1

Таблиця 2.15.

Характери незвідних зображень групи D_{2h}^{17} в точці $R(1/2, 0, 1/2)$.

	$h_1 (e)$	\tilde{h}_4	$h_{25} (i)$	\tilde{h}_{28}
R_1	2	0	0	0

Таблиця 2.16.

Характери незвідних зображень просторової групи D_{2h}^{17} в точках $\Gamma(0,0,0)$ та $Y(1/2, 1/2, 0)$.

Позначення згідно [142]	Міжнародні позначення	h_1	h_2	\tilde{h}_3	\tilde{h}_4	h_{25}	h_{26}	\tilde{h}_{27}	\tilde{h}_{28}
		e	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}	i	σ_x	σ_y	σ_z
$\Gamma_1(Y_1)$	$\Gamma_1^+(Y_1^+)$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2(Y_2)$	$\Gamma_1^-(Y_1^-)$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_3(Y_3)$	$\Gamma_2^+(Y_2^+)$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$\Gamma_4(Y_4)$	$\Gamma_2^-(Y_2^-)$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$\Gamma_5(Y_5)$	$\Gamma_4^+(Y_4^+)$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$\Gamma_6(Y_6)$	$\Gamma_4^-(Y_4^-)$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$\Gamma_7(Y_7)$	$\Gamma_3^+(Y_3^+)$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$\Gamma_8(Y_8)$	$\Gamma_3^-(Y_3^-)$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Таблиця 2.17.

Характери незвідних зображень просторової групи D_{2h}^{17} в точках $T(1/2,1/2,1/2)$ та $Z(0,0,1/2)$.

	h_1 (e)	\tilde{h}_4	\tilde{h}_3	h_2	h_{25} (i)	\tilde{h}_{28}	\tilde{h}_{27}	h_{26}
$T_1(Z_1)$	2	0	0	0	0	0	0	2
$T_2(Z_2)$	2	0	0	0	0	0	0	-2

В результаті проведеного теоретико-групового аналізу для β -фази SnS визначено симетрію хвильових функцій для зайнятих і незайнятих електронних станів. Стани, які формують верхню частину валентної зони і нижню частину зони провідності в околі забороненої зони для хвильових функцій зонного спектра високотемпературної β -фази SnS наступні:

Точка Γ : $\Gamma_1, \Gamma_6, \Gamma_6, \Gamma_1, \Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_7, \Gamma_4, \Gamma_8, \Gamma_6 \downarrow \Gamma_6, \Gamma_4, \Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_8, \Gamma_7, \Gamma_6 \dots$ Точка Y : $Y_6, Y_1, Y_1, Y_6, Y_4, Y_8, Y_3, Y_6, Y_7, Y_1 \downarrow Y_1, Y_3, Y_1, Y_6 \dots$ Точка S : $S_4, S_1, S_1, S_4, S_1, S_2, S_3, S_1, S_4, S_3 \downarrow S_1, S_4, S_2, S_1 \dots$ Точка T : $T_1, T_1, T_2, T_1, T_1 \downarrow T_1, T_2, T_1 \dots$ Точка Z : $Z_1, Z_1, Z_1, Z_2, Z_1 \downarrow Z_1, Z_2, Z_1 \dots$ Точка R : $R_1, R_1, R_1, R_1, R_1 \downarrow R_1, R_1, R_1 \dots$

Таблиця 2.18.

Правила відбору дозволених дипольних оптичних переходів в точці $\Gamma(0,0,0)$ зони Брилюена в рамках симетрії просторової групи D_{2h}^{17} .

	$\mathbf{E} \parallel x$	$\mathbf{E} \parallel y$	$\mathbf{E} \parallel z$
Γ_1	Γ_4	Γ_6	Γ_8
Γ_2	Γ_3	Γ_5	Γ_7
Γ_3	Γ_2	Γ_8	Γ_6
Γ_4	Γ_1	Γ_7	Γ_5
Γ_5	Γ_8	Γ_2	Γ_4
Γ_6	Γ_7	Γ_1	Γ_3
Γ_7	Γ_6	Γ_4	Γ_2
Γ_8	Γ_5	Γ_3	Γ_1

У випадку β -фази стани в точці Γ створюють мінімальні комплекси для позицій Викофа c і f та зображуються наступним чином:

$$c: \Gamma_1 \oplus \Gamma_6 - Z_1$$

$$\Gamma_4 \oplus \Gamma_7 - Z_2$$

$$f: \Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_8 \oplus \Gamma_6$$

$$\Gamma_1 \oplus \Gamma_6 - Z_1$$

$$\Gamma_3 \oplus \Gamma_8 - Z_1$$

2.3. Структура енергетичних зон низькотемпературних α -фаз монохалькогенідів олова

2.3.1. Тривимірна зонна структура α -SnX. На рис. 2.4 і 2.5 наведені результати розрахунків зонної структури α -фаз SnS і SnSe з чотирма молекулами (8 атомів) в елементарній комірці, отримані з використанням обмінно-кореляційних потенціалів в LDA і LDA+U наближеннях. Початок відліку енергії у всіх випадках співпадає з вершиною валентної зони. Індеси при буквах Γ , L, X, Δ , Λ позначають незвідні зображення, до яких належать хвилові функції, які формують дисперсійні вітки в цих точках.

Обговорення зонних структур α -фаз монохалькогенідів олова розпочнемо з результатів розрахунків, проведених в LDA-наближенні. Як видно із

порівняння рис. 2.4 і 2.5 зонні структури α -SnS і α -SnSe якісно подібні між собою і включають три смуги зайнятих станів (три заповнені підзони), розділені забороненими ділянками. Всі підзони широкодисперсні, що характерно для сполук з переважно ковалентним хімічним зв'язком. Повна ширина валентної зони визначається відносним розташуванням s - і p -станів аніонів (атоми S, Se) і збільшується від 13.79 еВ до 13.88 еВ для LDA-наближення при заміщенні сірки на більш важкий атом селену. Решта основних кількісних параметрів електронних спектрів поліморфних фаз SnX наведені в табл. 2.19.

Таблиця 2.19

Параметри енергетичних зон поліморфних фаз SnX.

Сполука	E_{VB} , еВ	k_v	K_c	E_{gi} , еВ	E_{gd} , еВ	E_{VB1} , еВ	E_{VB2} , еВ	E_{VB3} , еВ	ΔE_1 , еВ	ΔE_2 , еВ
α -SnS (LDA)	13.79	Σ	Δ	0.78	0.89	4.91	3.50	1.73	–	3.82
α -SnS (LDA+U)	14.63	Σ	Δ	1.11	1.35	5.38	3.82	2.35	0.37	2.7
α -SnSe (LDA)	13.88	Σ	Δ	0.52	0.69	5.07	3.12	1.48	0.05	4.15
α -SnSe (LDA+U)	14.51	Σ	Δ	1.03	1.40	5.12	3.29	1.95	0.88	3.27
β -SnS (LDA+U)	13.87	T \rightarrow Y	Y	1.00	1.37	4.63	3.43	2.24	0.74	2.84
β -SnSe (LDA+U)	13.98	T \rightarrow Y	Y	0.75	1.06	4.78	3.02	1.84	1.24	3.11
γ -SnS (LDA+U)	13.92	L	L	–	0.66	5.86	3.44	1.47	–	4.09
γ -SnSe (LDA+U)	13.95	L	L	–	0.64	5.57	3.04	1.24	–	4.52

В табл. 2.19 прийняті наступні позначення: E_{VB} – повна ширина валентної зони, k_v – точка ЗБ – максимум валентної зони, K_c – дно нижньої незайнятої зони; E_{VB1} , E_{VB2} , E_{VB3} – ширини дозволених смуг енергії для першої, другої і третьої підзон валентної зони, нумерація смуг ведеться від її вершини; ΔE_1 , ΔE_2 – значення ширин заборонених смуг енергії; E_{gi} – непряма заборонена зона; E_{gd} – пряма заборонена зона.

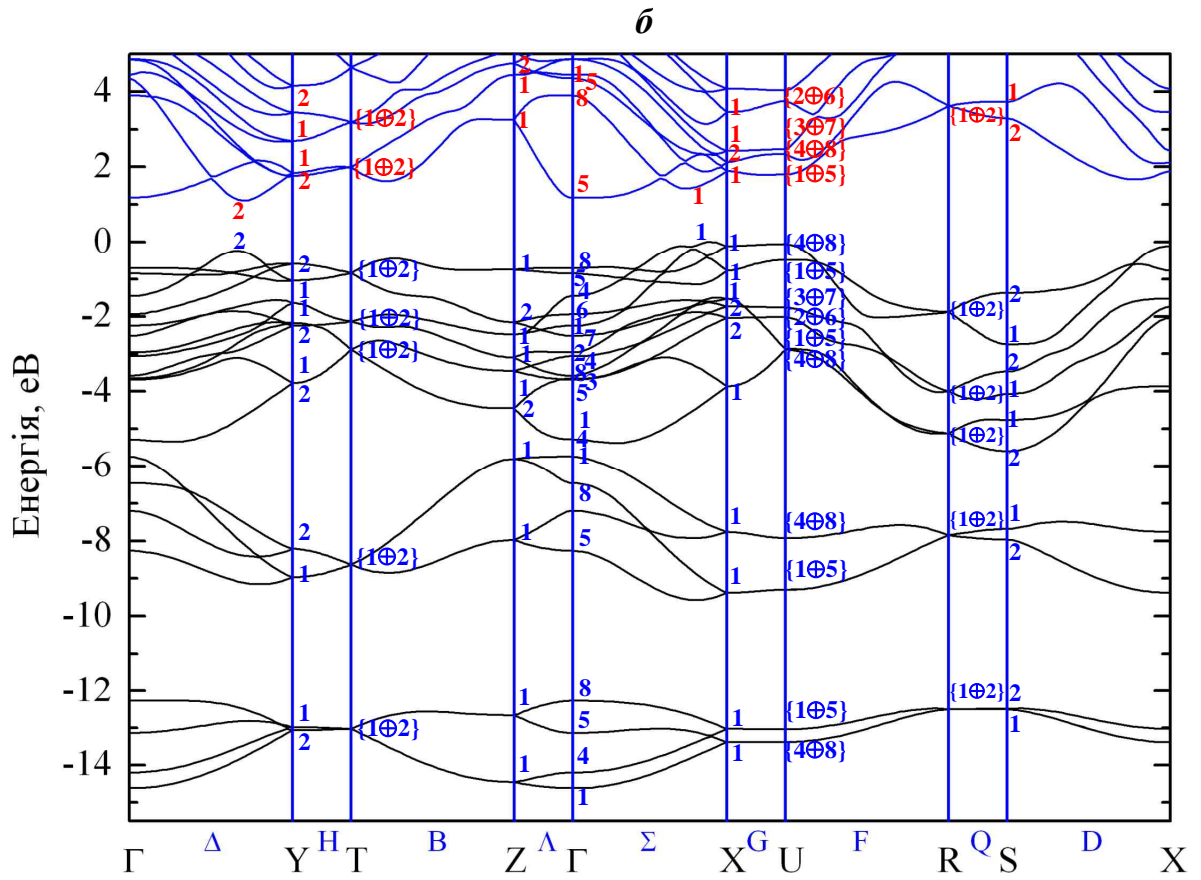
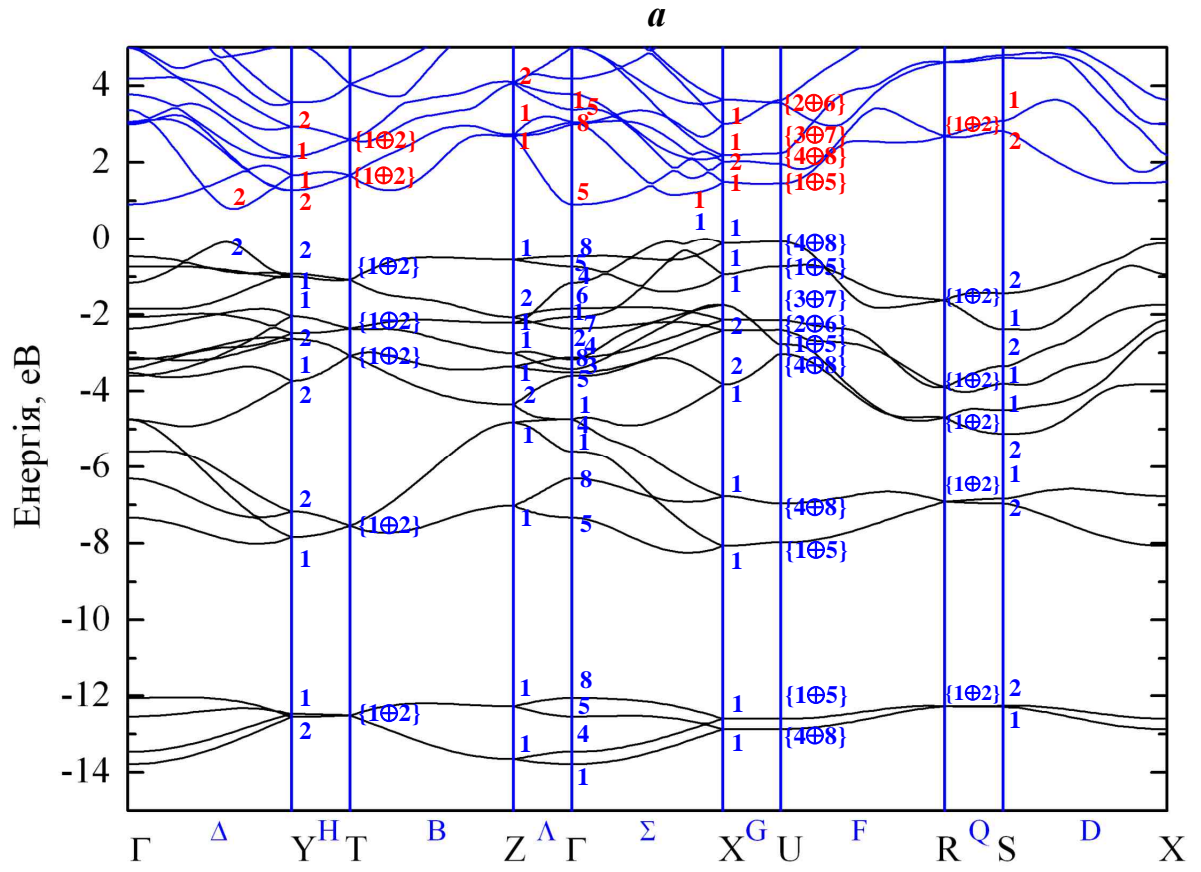


Рис. 2.4. Електронна структура α -SnS, розрахована в LDA-наближенні (a) та в LDA+U-наближенні (б).

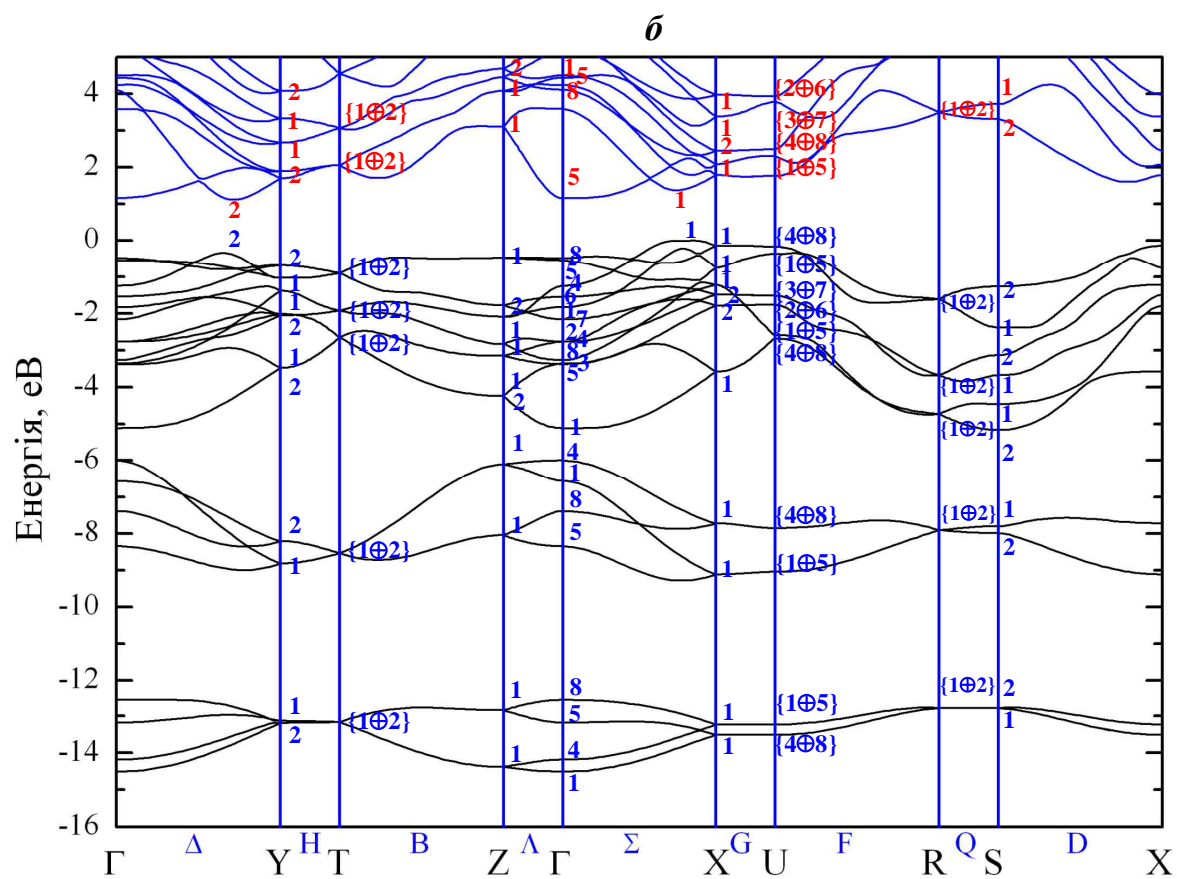
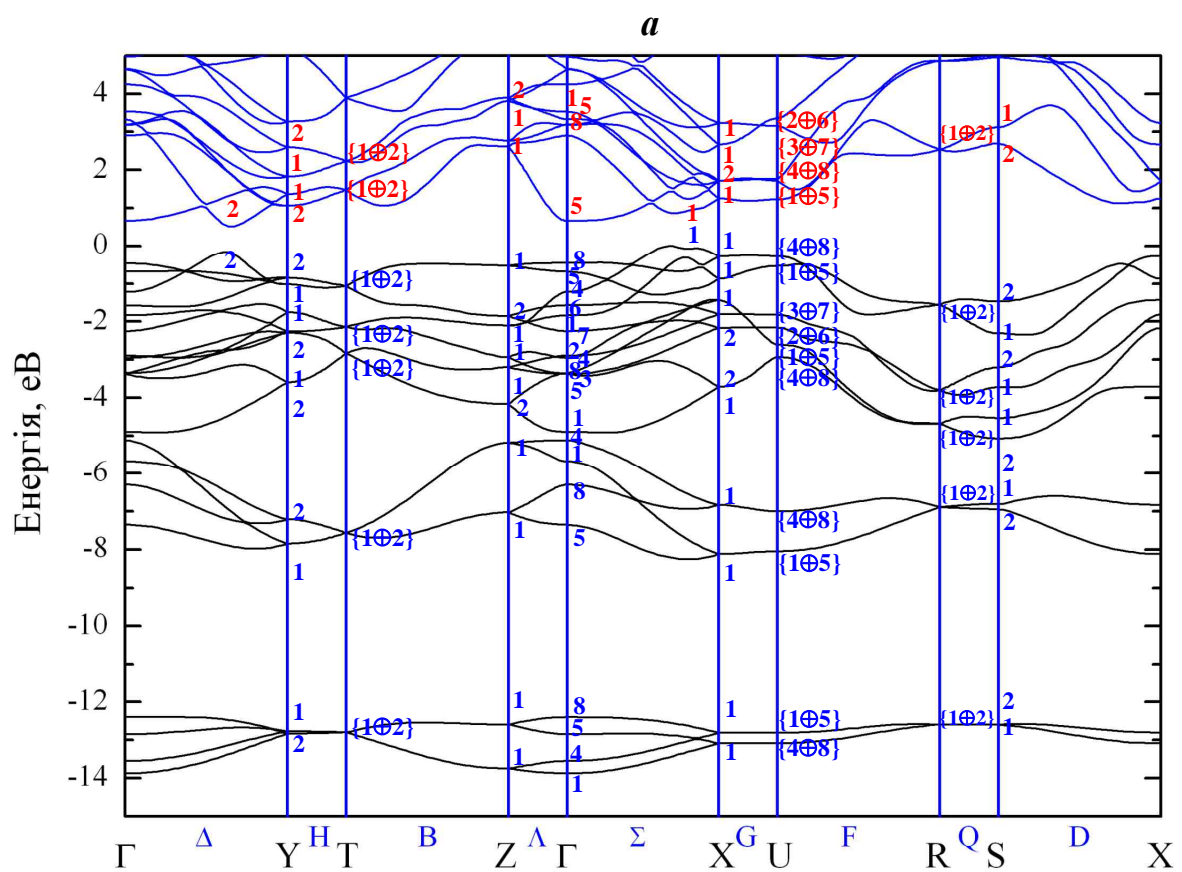


Рис. 2.5. Електронна структура α -SnSe, розрахована в LDA-наближенні (а) та в LDA+U-наближенні (б).

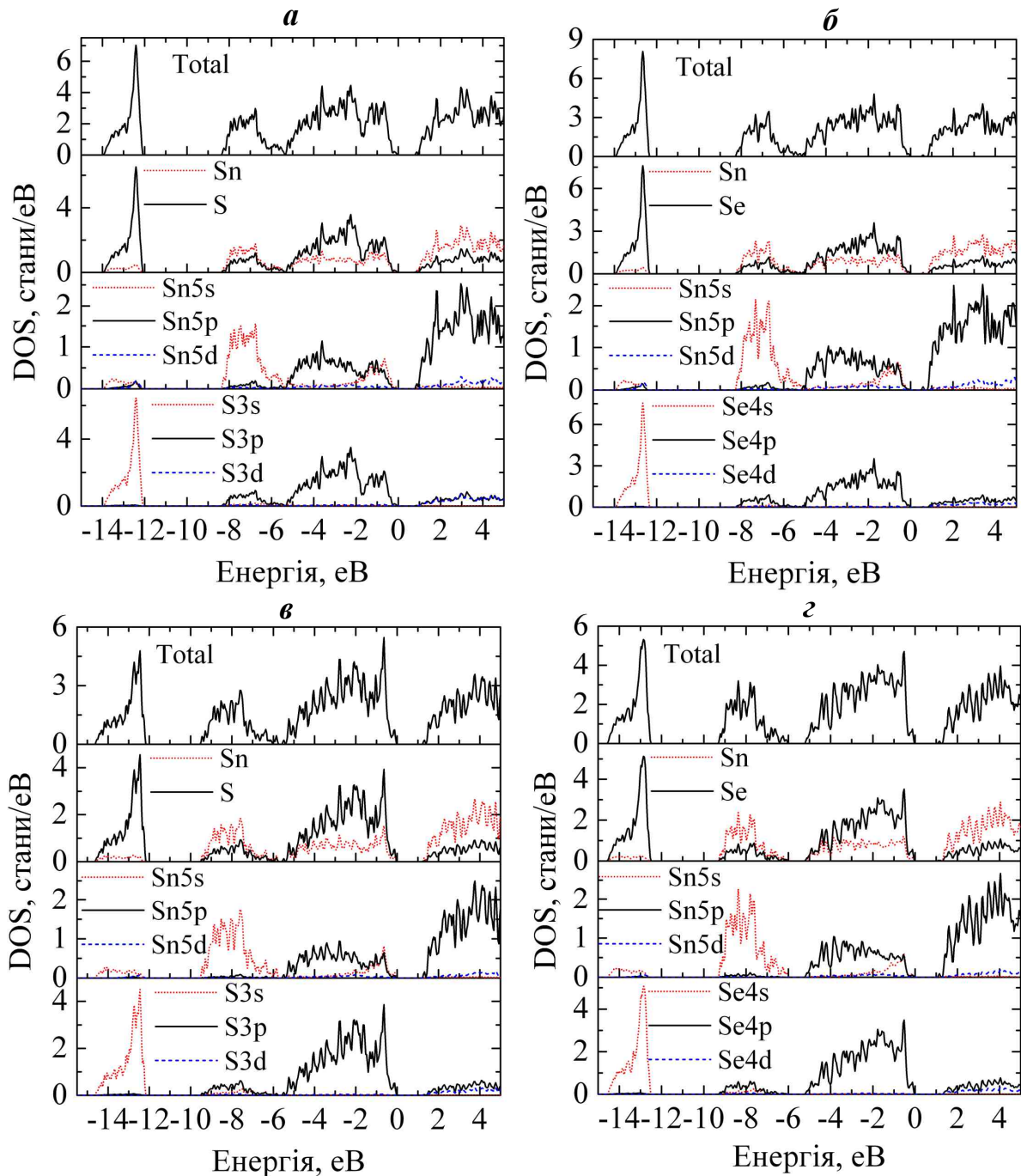


Рис. 2.6. Повні та локальні парціальні густини станів в α -SnS (а, б) і α -SnSe (б, з), розраховані в LDA-наближенні (а, б) та LDA+U-наближенні (б, з).

Вершина валентної зони в α -фазах монохалькогенідів олова утворена дисперсійною віткою в результаті розщеплення дворазово виродженого стану в точці X уздовж напрямку $X \rightarrow \Gamma$ і локалізована в напрямку Σ поблизу точки X (~ 0.20 відстані від X до Γ) і відповідний стан має симетрію Σ_1 . Другий максимум валентної зони в α -SnX розташований у напрямку Δ (симетрії Δ_2) і пе-

ребуває на ~ 0.1 eV нижче основного максимуму (рис. 2.4 і 2.5). В ромбічній α -фазі SnX дно зони провідності розташоване на лінії Δ і віддалене від центра приведеної зони Брилюена на три чверті відстані від точки Γ до Y (стан Δ_2). Таким чином, відповідно до результатів розрахунків зонної структури в LDA-наближенні, ромбічні низькотемпературні α -фази моносульфідів та моноселенідів олова є непрямоzonними напівпровідниками з розрахованими величинами ширини забороненої зони $E_{gi}^{calc} = 0.78$ eV та $E_{gi}^{calc} = 0.52$ eV відповідно. Розраховані в LDA-наближенні значення E_{gi} занижені у порівнянні з експериментом: $E_{gi}^{exp} = 1.095$ eV для SnS [105] та $E_{gi}^{exp} = 0.902$ eV для SnSe [111], що є недоліком стандартного локального наближення для обмінно-кореляційного функціоналу.

Дуже важливим наслідком симетрії кристала є виродження енергетичних зон, тобто змикання різних зон в ряді високосиметричних точок й/або напрямків оберненого простору. Як показали наші розрахунки, 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, яка формується непрямыми переходами і не міняє місць локалізації максимуму верха валентної зони й мінімуму зони провідності.

З метою встановлення генезису кристалічних орбіталей із атомних станів елементів, які входять до складу кристала, проведено розрахунок повної $N(E)$ і локальних парціальних густин станів, наведених на рис. 2.6. Парціальна густина станів – це густина станів із заданою симетрією хвильових функцій, наприклад $S3s$, $S3p$, $S3d$, $Sn5s$, $Sn5p$, $Sn5d$. Співпадання піків у спектрах локальних парціальних густин станів атомів олова і халькогену (рис. 2.6) вказує на існування резонансних s -, p -, d -взаємодій катіона з s -, p -орбіталями халькогену валентного типу. Особливо яскраво ця взаємодія проявляється між $5s$ - і $5p$ -орбіталями Sn та $S3p$ -(Se4p-) орбіталями. Аналіз атомних внесків в склад кристалічних орбіталей показав, що найнижча заповнена підзона, що

включає 4 дисперсійні вітки (енергетичні рівні), утворена переважно із $3s$ -станів атомів сірки ($4s$ -станів селену) з незначною домішкою s -станів катіона по всій зоні та p - і d -станів катіона лише в її верхній частині.

Наступна в'язка з чотирьох дисперсійних віток $E(\mathbf{k})$, які формують середню валентну підзону, утворена $5s$ -станами неподіленої пари олова й p -станами аніона і відділена щілиною від нижньої підзони.

Верхня заповнена підзона, що містить 12 дисперсійних віток, має змішаний характер за участю гібридизованих p - і s -станів катіона і p -станів халькогену. У цій енергетичній області умовно можна виділити дві ділянки. Сама верхня ділянка цієї підзони, що безпосередньо примикає до забороненої зони, сформована p -станами халькогену та $\text{Sn}5s$ -станами неподіленої пари і $\text{Sn}5p$ -станами. Нижня частина цієї підзони сформована гібридизованими p -станами аніона і p -станами катіона, які забезпечують сильні ковалентні зв'язки $\text{Sn}-\text{X}$ в ψ -октаедрах $[\text{SnX}_5 \cdot \text{E} \cdot]$ – структурних одиницях монохалькогенідів олова. Для моносулфіду олова в LDA-наближенні середня і верхня підзони в точці Γ перекриваються (рис. 2.4, а), натомість в LDA+U-наближенні ці підзони розділені між собою щілиною як в $\alpha\text{-SnS}$ (рис. 2.4, б), так і в $\alpha\text{-SnSe}$ (рис. 2.5, б).

Електронна низькоенергетична структура незаповнених електронних станів у ромбічному $\alpha\text{-SnS}$ ($\alpha\text{-SnSe}$) формується в основному замішуванням вільних p -станів атомів олова й сірки (селену) з незначною домішкою d -станів олова.

Проведений аналіз кристалічних орбіталей залишається справедливим і для результатів розрахунку в наближенні LDA+U. Разом з тим у цьому випадку має місце деяка модифікація зонної структури. Як видно із порівняння рис. 2.4 і 2.5, використання поправки Хабарда (U) приводить до незначного розширення заповнених зон і, саме важливе, відокремлення середньої валентної зони від верхньої у випадку $\alpha\text{-SnS}$. Ці результати добре узгоджуються з розрахунками зонної структури $\alpha\text{-SnSe}$, виконані з використанням методу псевдопотенціала (рис. 1.19.) [93], які також вказують на наявність щілини

між середньою і верхньою валентними зонами. Крім того, розрахунки зонних структур з використанням наближення LDA+U показують істотний підйом енергії незайнятих станів відносно верха заповнених рівнів (рис. 2.4, б і 2.5, б). В цілому можна зробити висновок, що має місце однорідний зсув, який не впливає на загальний характер дисперсійної залежності енергетичних віток зони провідності. В результаті цього зсуву теоретично розрахована величина E_g α -фаз монохалькогенідів олова практично співпадає з експериментальними значеннями: $E_g^{теор} = 1.11$ eV; $E_g^{онм} = 1.095$ eV [105] для SnS і $E_g^{теор} = 1.03$ eV; $E_g^{онм} = 0.902$ eV [111] для SnSe.

2.3.2. Двовимірна зонна структура шаруватого кристала α -SnS. Інтерес до вивчення систем, у яких трансляційна симетрія зберігається тільки у двох вимірах, обумовлена проблемами, зв'язаними з формуванням особливих фізичних властивостей на границі розділу гетероструктур SnS-SnS₂, отриманих методами посадки на оптичний контакт та ван-дер-ваальсової епітаксії.

Шаруватий характер структури кристалів α -SnS знаходить своє відображення й в структурі енергетичного спектра цих кристалів. Розрахована по всій зоні Брилюена зонна структура α -SnS (рис. 2.4) вказує на характерне парне розташування валентних зон, що є наслідком шаруватості. Особливо яскраво виражена ця обставина для нижніх валентних зон, утворених переважно з s -станів халькогену. Розщеплення всередині кожної пари досягає декілька десятків електронвольт. Якщо знехтувати міжшаровою взаємодією, то в більшості віток зникає дисперсія вздовж напрямку, перпендикулярному до шарів, і, крім того, кожна пара зон у цьому напрямку вироджується в одну зону. Таким чином, зонну структуру шаруватого α -SnS можна розглядати як квазідвовимірну. Виходячи з цього, нами проведено розрахунок електронної зонної структури для двовимірної кристалічної структури моносульфід олова, тобто при врахуванні наявності тільки одного двошарового пакета в елементарній комірці рис. 2.1, з. На рис. 2.1, б зображена двовимірна зона Брилюена, а розрахована методом функціонала густини DFT-LDA двовимірна

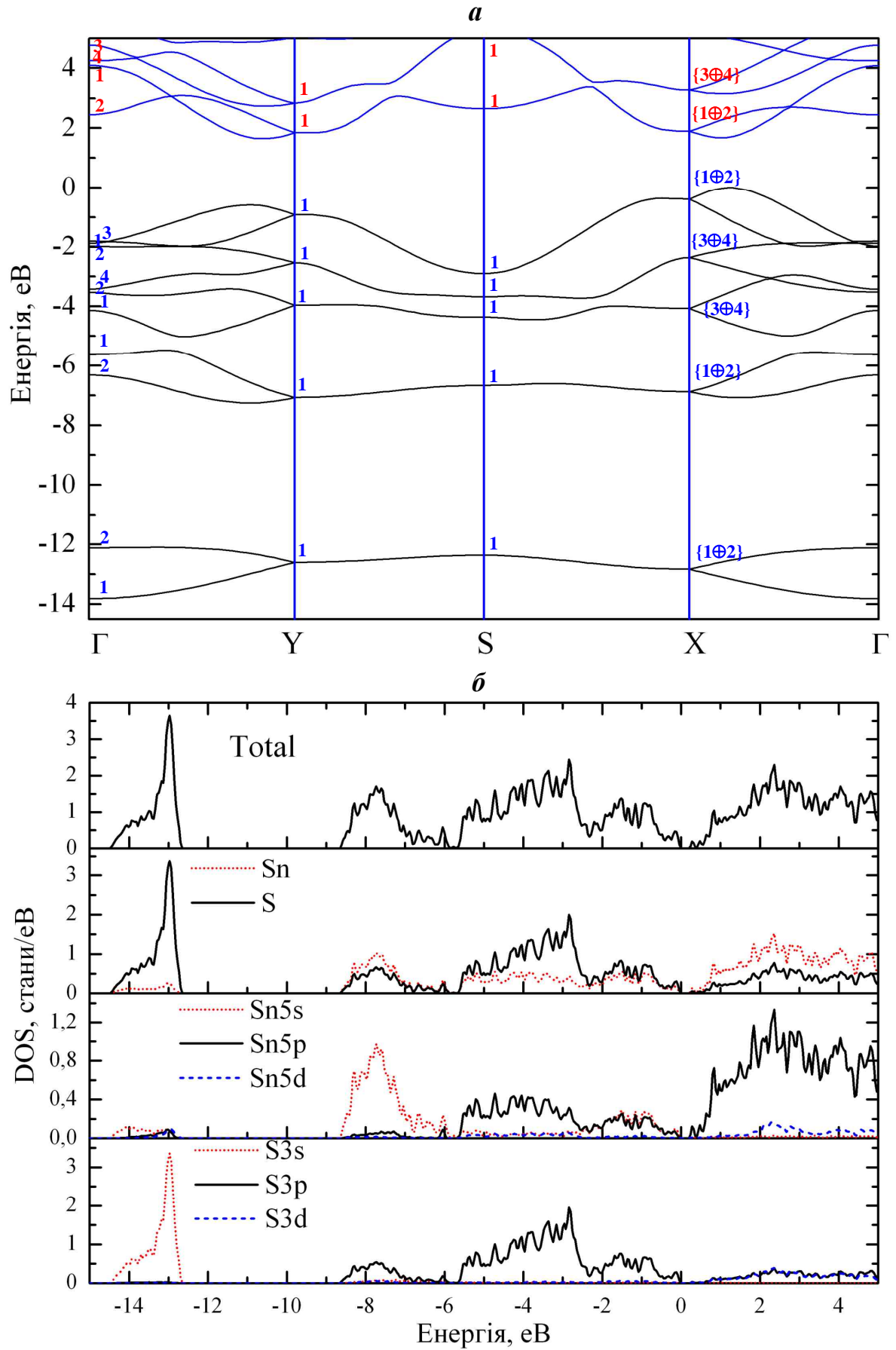


Рис. 2.7. Зонна структура (а), повна та локальні парціальні густини станів (б) двовимірного α -SnS.

зонна структура α -SnS наведена на рис. 2.7, *а*. Із зіставлення двовимірної (рис. 2.7) і тривимірної (рис. 2.4) зонних структур α -SnS випливає, що характерні ознаки, притаманні тривимірній зонній структурі, спостерігаються й у двовимірній моделі. Зберігаються характер дисперсії валентних зон, їх повна ширина, а вершина валентної зони й дно зони провідності розташовані на тих же симетричних лініях зони Брилюена, що і у випадку тривимірної зонної структури. Натомість ширина забороненої зони в розрахунках для двовимірної структури дещо завищена $E_{gi} = 1.65$ eV (2.35 eV в LDA+U) у порівнянні з тривимірною $E_{gi} = 0.78$ eV (1.11 eV в LDA+U). Ці результати добре узгоджуються з відповідними нещодавно проведеними розрахунками тривимірної і двовимірної зонних структур α -SnS [148, 149]. Таким чином, тривимірна енергетична зона є суперпозицією двовимірних зон, які походять від сусідніх двошарових пакетів.

2.3.3. Порівняння теорії та експерименту. Критерієм правильності й адекватності виконаних нами теоретичних розрахунків зонної структури α -фаз монохалькогенідів олова в рамках різних наближень і спрощень служать експериментальні спектри рентгенівської і ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії, які відображають розподіл повної густини станів у валентній зоні даних кристалів [150]. При встановленні відповідності між особливостями на експериментальних кривих XPS і UPS та особливостями густини електронних станів $N(E)$ необхідно враховувати той факт, що експеримент завжди проводиться з граничним енергетичним розділенням спектрометра. Тому розраховані повні густини електронних станів розмивалися гаусовою кривою з напівшириною 0.25 eV і на рис. 2.8 і 2.9 в єдиній енергетичній шкалі вони зіставлені з експериментальними рентгенівськими (збудження квантами $h\nu = 1486.6$ eV) і ультрафіолетовими (збудження квантами $h\nu = 21.2$ й 40.8 eV) фотоелектронними спектрами кристалів SnS та SnSe, узятими з роботи [96]. На цих рисунках спостерігається добра узгодженість між теоретично розрахованими спектрами $N(E)$ і експериментальними РФЕС, УФЕС спектрами по енергетичному положенню і числу піків. Це дозволяє зробити

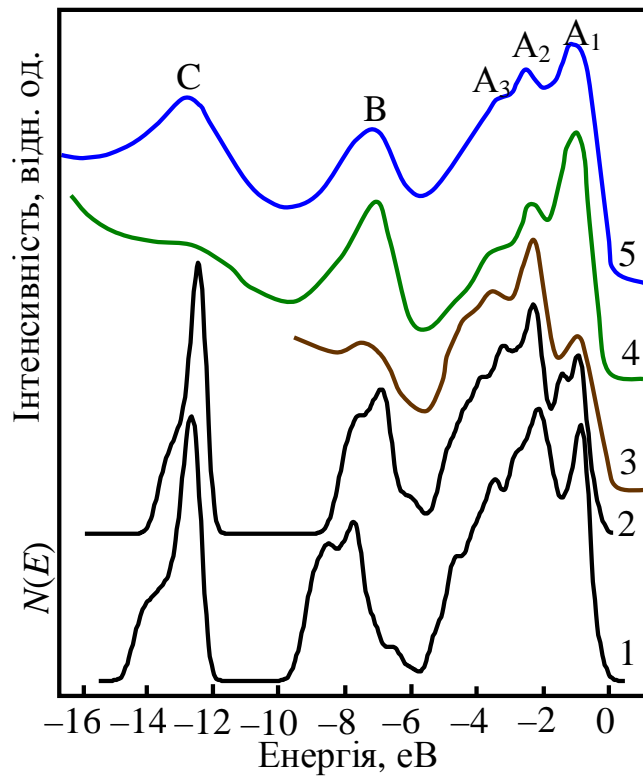


Рис. 2.8. Енергетичний розподіл повної густини станів $N(E)$ в LDA+U (1), LDA (2) у валентній зоні α -SnS і ультрафіолетові (3 – енергія збудження 21.2 eV; 4 – 40.8 eV) та рентгенівський (5 – 1486.6 eV) спектри [96].

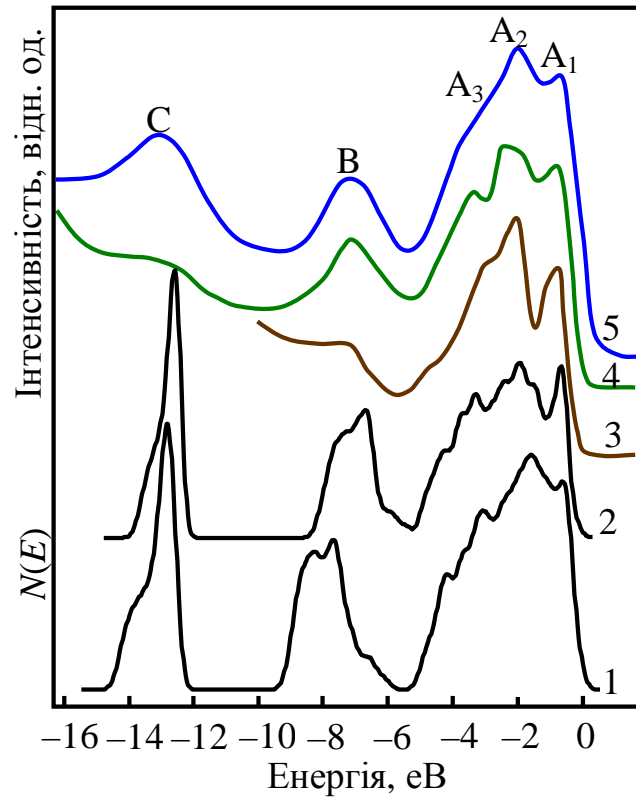


Рис. 2.9. Енергетичний розподіл повної густини станів $N(E)$ в LDA+U (1), LDA (2) у валентній зоні α -SnSe і ультрафіолетові (3 – енергія збудження 21.2 eV; 4 – 40.8 eV) та рентгенівський (5 – 1486.6 eV) спектри [96].

висновок, що виконані нами зонні DFT-LDA+U розрахунки дають правильну картину електронної структури монохалькогенідів олова.

Порівняльний аналіз, наведених на рис. 2.8 і 2.9 спектрів, з урахуванням даних про парціальні густини станів в кристалах SnS і SnSe (рис. 2.6), дозволяє ідентифікувати якими саме електронними станами формуються відповідні максимуми в фотоелектронних спектрах. Енергетичні спектри електронів заповнених станів верхньої валентної зони в кристалах α -SnS і α -SnSe характеризуються широкою смугою гібридизованих станів з трьома основними піками A_1 , A_2 , A_3 , які спостерігаються в експериментальних фотоелектронних спектрах (рис. 2.8 і 2.9). Енергетичне положення верхньої частини цієї зони, утвореної $3p$ -станами S ($4p$ -станами Se) і внеском $5s$ -, $5p$ -станів Sn, відповідає піку A_1 на рентгенівських і ультрафіолетових фотоелектронних спектрах SnS (SnSe). Як уже зазначалося, нижня частина верхньої валентної зони формується переважно гібридизованими електронними p -станами атомів халькогену і олова. Цим станам відповідають піки A_2 і A_3 на кривих РФЕС і УФЕС. У формуванні піка В основний внесок дають $5s$ -стани неподіленої пари олова і $S3p$ - ($Se4p$ -) стани, причому внески цих станів у пік В співвідносяться як 3:1. Інтенсивний низькоенергетичний пік С в спектрі РФЕС формується переважно $S3s$ - ($Se4s$ -) станами з незначною домішкою s - і p -станів олова.

2.4. Зонна структура високотемпературних ромбічних β -фаз SnS та SnSe

Перша зона Брилюена β -фази SnS з ромбічною структурою типу ТІІ, просторова група D_{2h}^{17} ($Bmmb$) наведена на рис. 2.2, *а*. Дисперсія енергетичних зон для високосиметричних точок і напрямків зони Брилюена β -SnS та β -SnSe наведені на рис. 2.10, а повна та парціальні густини станів – на рис. 2.12, *а*, *б*. Нижня валентна зона, яка складається з двох дисперсійних віток, сформована в основному з $3s$ -орбіталей сірки ($4s$ -орбіталей Se), ця зона

відділена від наступної заповненої зони забороненою щілиною ~ 2.85 eV (3.11 eV). Середня зона також містить дві дисперсійні вітки і утворена в основному з $5s$ -орбіталей неподіленої електронної пари олова з незначним внеском $3s$ -орбіталей сірки ($4s$ -орбіталей Se). Вітки цієї зони є виродженими або майже виродженими в точках Z, T, R і напрямках $Z \rightarrow T$, $R \rightarrow Z$ зони Брилюена, але строго відділені одна від одної в точках Γ , S і Y. Верхня заповнена підзона містить шість дисперсійних віток і сформована гібридизованими $S3p$ -($Se4p$ -) і $Sn5p$ -орбіталями, які відповідають за ковалентний зв'язок Sn–S в ψ -октаедрах $[SnS_5 \cdot E \cdot]$. У даній підзоні можна виділити пари енергетичних зон, які є виродженими в високосиметричних точках Z, T і R зони Брилюена. Як і у випадку α -фази, зона провідності у β -фазі SnX за складом атомних орбіталей має змішаний характер зі значною долею катіонних станів p -типу і значно меншим внеском p -станів халькогену. Згідно проведених нами розрахунків, високотемпературні β -фази монохалькогенідів олова також є непрямоzonними напівпровідниками з розрахованими $E_{gi} = 1.0$ eV для SnS та $E_{gi} = 0.75$ eV для SnSe в наближенні LDA+U, що на 0.11 eV менше ніж у α -фазі SnS та на 0.28 eV менше ніж у α -фазі SnSe.

Порівняння зонних структур і енергетичного розподілу густин станів α - і β -фаз SnX можна відмітити їх загальну подібність. Із табл. 2.19 видно, що при $\alpha \rightarrow \beta$ фазовому переході електронна структура моносульфідів та моноселенідів олова перетерплює незначні зміни. Практично не змінюється ширина забороненої зони, ширина верхньої валентної зони. Оскільки число атомів в елементарній комірці β -фази в два рази менше, аніж в комірці α -фази, то відповідно число дисперсійних віток також зменшується в два рази. В обох фазах істотний внесок у вершину валентної зони дають $5s$ -стани неподіленої електронної пари олова. Таким чином, електронна структура α - і β -фаз SnX визначається ближнім порядком у розташуванні атомів – ψ -октаедрами $[SnX_5 \cdot E \cdot]$ – структурними одиницями.

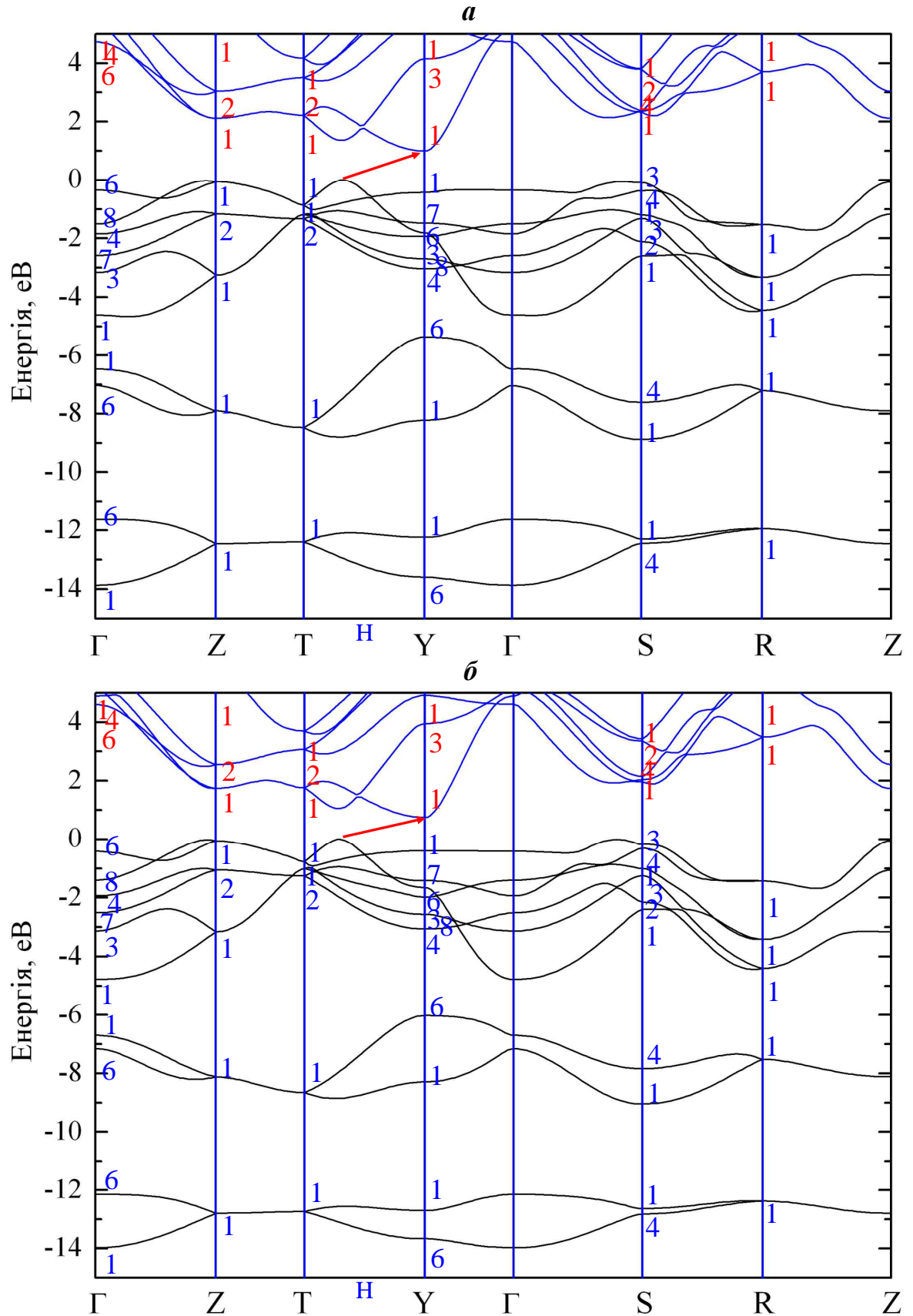


Рис. 2.10. Електронна структура високотемпературних ромбічних β -фаз SnS (a) та SnSe (б), розрахованих в LDA+U наближенні без врахування спин-орбітальної взаємодії.

2.5. Зонна структура кубічних γ -фаз SnS та SnSe

Зона Брилюена для гранецентрованої кубічної ґратки наведена на рис. 2.2, б. З врахуванням умови кубічної симетрії у цьому випадку достатньо розрахувати закон дисперсії $E(\mathbf{k})$ тільки в $1/48$ частині зони Брилюена. Відповідний сектор охоплює об'єм від центра Γ до точок WXULKW на поверхні зони Брилюена (рис. 2.2, б).

Перехід від ромбічної до кубічної фази монохалькогенідів олова супроводжується збільшенням повної ширини валентної зони і зміною структури спектра густини станів, як в низькоенергетичній, так і високоенергетичних областях. Зміна в міжатомних відстанях і локальному оточенні, кількості атомів в елементарній комірці супроводжується підвищенням симетрії і, як наслідок, зменшенням числа дисперсійних віток $E(\mathbf{k})$ в кожній з трьох заповнених підзон (рис. 2.11).

В кубічній β -фазі монохалькогенідів олова абсолютні екстремуми (максимум валентної зони та мінімум зони провідності) розташовані в точці L з $\mathbf{k} = \pi/a (111)$ на границі зони Брилюена (рис. 2.2, б) (відповідні стани L_1 і L_2 , рис. 2.11). У валентних зонах кубічних фаз, крім абсолютних максимумів, є ще по два найближчі по енергіям максимуми, розташовані між краєм і центром зони Брилюена на осях (напрямах) Σ і Δ , що характерно і для кубічних фаз солей свинцю (PbS, PbSe і PbTe) [151].

2.6. Розподіл електронної густини

Враховуючи, що монохалькогеніди олова існують в трьох поліморфних фазах, для встановлення відповідностей між густиною електронного заряду й кристалічною структурою необхідно провести порівняння просторового розподілу електронних густин для всіх відомих поліморфних форм. Важливим є й те, що у поліморфних модифікаціях монохалькогенідів олова локальне оточення катіона відрізняється за типом, числом і розташуванням сусідніх атомів, а отже, можна очікувати відмінностей в поведінці стереохімічно активної неподіленої пари атома Sn в різних поліморфних модифікаціях.

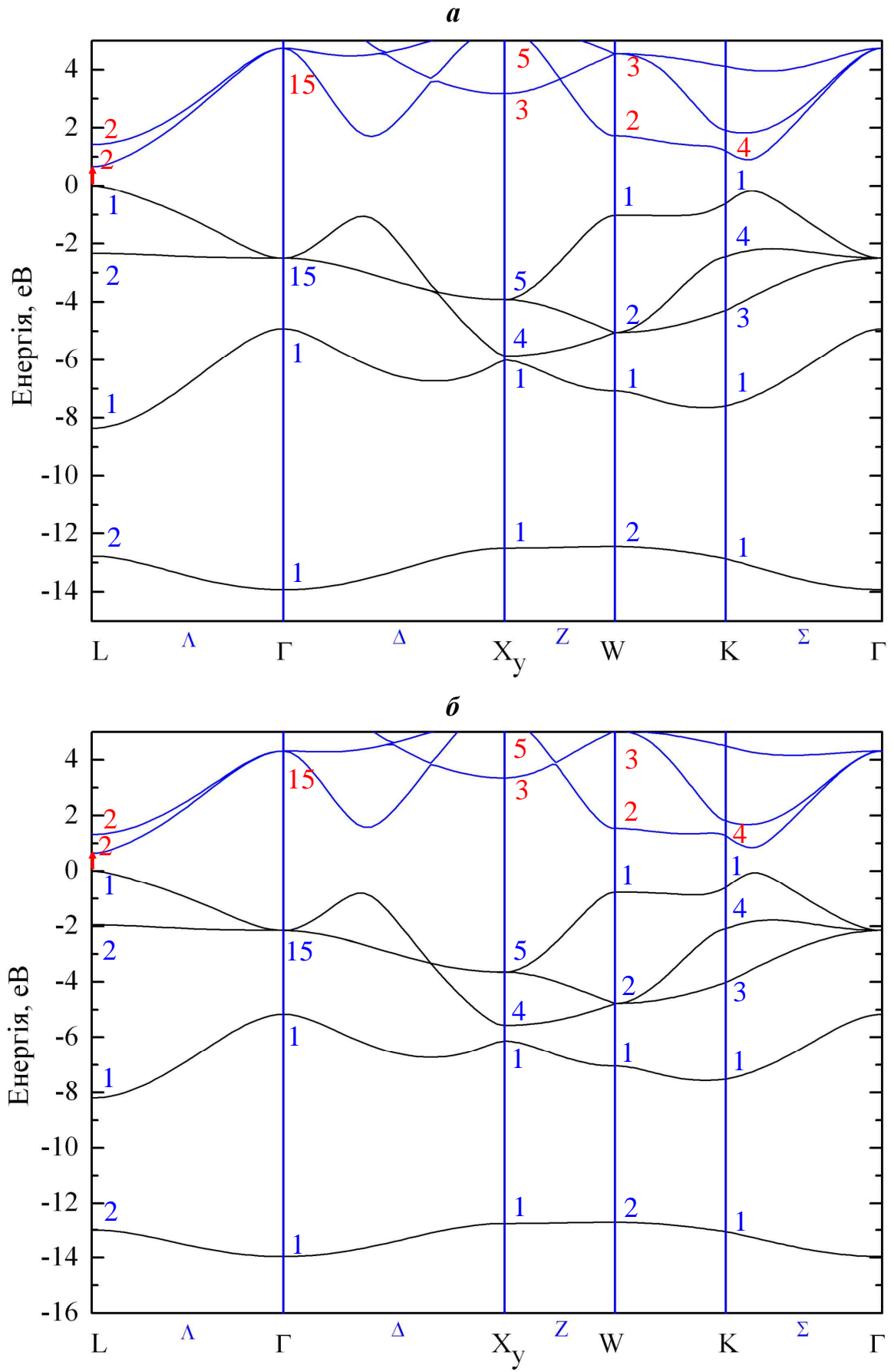


Рис. 2.11. Електронна структура кубічних γ -фаз SnS (a) та SnSe (б).

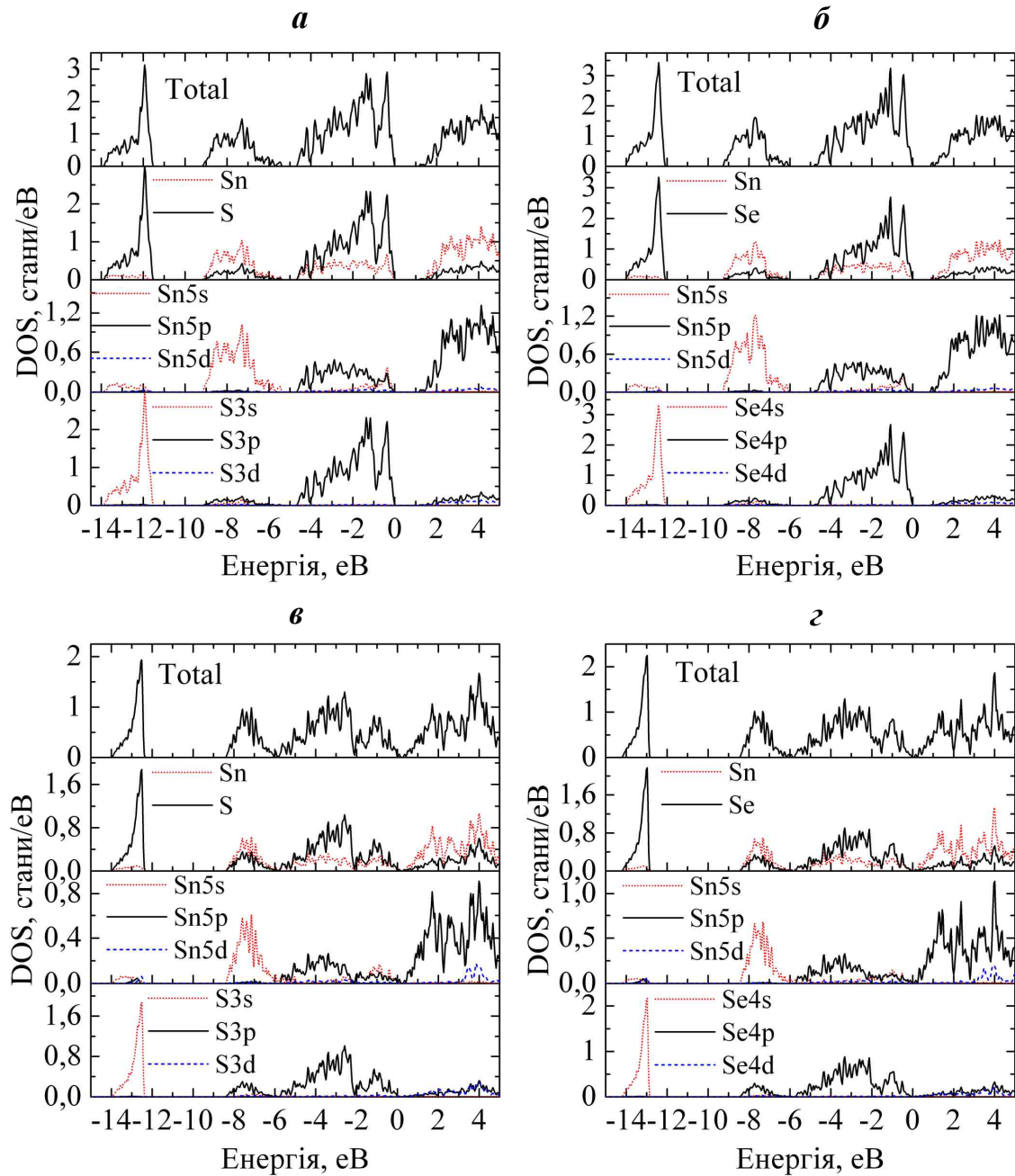


Рис. 2.12. Повні та локальні парціальні густини станів високотемпературних ромбічних β -SnS (а) та β -SnSe (б) та кубічних γ -SnS (в) та γ -SnSe (г).

Результати першопринципних розрахунків електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ в кристалах трьох поліморфних форм монохалькогенідів олова, виконаних з використанням програмного пакета SIESTA, наведені на рис. 2.13 і рис. 2.14 у вигляді карт розподілу заряду валентних електронів для двох актуальних площин. Відповідними площинами для зображення розподілу густини заряду у випадку шаруватих кристалів ромбічних α -, β -фаз монохалькогенідів олова

є площина, що проходить поперек двошарових пакетів (рис. 2.13, *а*, *в* і 2.14, *а*, *в*) і площина, яка проходить через гофрований шар двошарового пакета (рис. 2.13, *б*, *г* і 2.14, *б*, *г*). Значення густин приведені в одиницях $e/\text{\AA}^3$ (e – заряд електрона). Із аналізу ізоаніонних рядів (SnS – SnSe), а також із порівняння $\rho(\mathbf{r})$ двох структур (α - і β -фаз) впливає, що карти розподілу густини заряду валентних електронів кристалів SnX в ромбічних α - і β -модифікаціях практично ідентичні за топологією контурів густин $\rho(\mathbf{r})$.

З карт розподілу повної електронної густини впливає, що розподіл електронної густини в бездефектних шаруватих кристалах SnS та SnSe анізотропний, що обумовлено відмінністю природи міжатомних взаємодій, які мають комбінований характер, і включають ковалентну, іонну й ван-дер-ваальсову складові. На контурних картах бездефектних кристалів (рис. 2.13, *а*, *б* та рис. 2.14, *а*, *б*) видно, що максимальна електронна густина $\rho(\mathbf{r})$ зосереджена у двошарових пакетах поблизу позицій атомів халькогену. В обох площинах є спільні контури густини $\rho(\mathbf{r})$, які охоплюють атоми олова й сірки, що належать одному двошаровому пакету. Яскраво виражена 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 (рис. 2.13 та рис. 2.14), відображають ковалентну складову хімічного зв'язку. Контури рівних електронних густин мають характерні максимуми на лініях, з'єднуючих ближні вузли кристалічної ґратки, з якими зв'язують заряди на ковалентних зв'язках (рис. 2.15). Наявність ковалентної складової в SnX обумовлено гібридизацією p -станів халькогену й $5s$ -, $5p$ -станів олова (рис. 2.6). Саме заряд ковалентного зв'язку є відповідальним за стабільність октаедричних структурних утворень $[\text{SnX}_5 \cdot \text{E} \cdot]$ в даній сполуці. Іонна компонента визначається частковим переносом зарядової густини від атомів олова до більш електронегативних атомів сірки й скороченням заряду на ковалентному зв'язку між різними іонами всередині ψ -октаедра $[\text{SnX}_5 \cdot \text{E} \cdot]$.

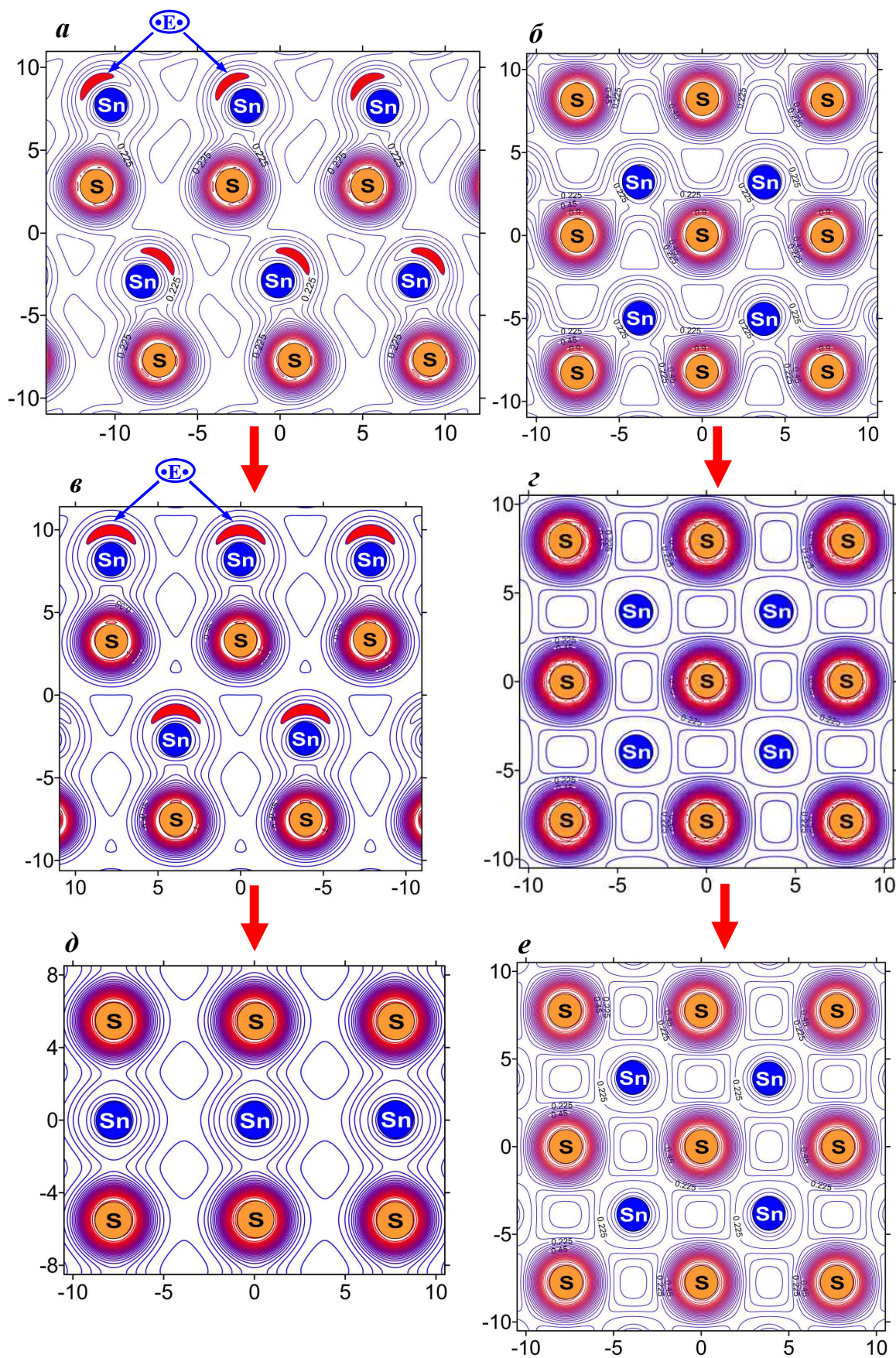


Рис. 2.13. Карты просторового розподілу густини валентного заряду низькотемпературної (*a*, *б*), високотемпературної (*в*, *г*) та кубічної (*д*, *е*) фаз SnS.

Площини: *a* – 010; *б* – 001; *в* – 001; *г* – $\bar{1}\bar{1}0$; *д* – $\bar{1}\bar{1}0$; *е* – 110.

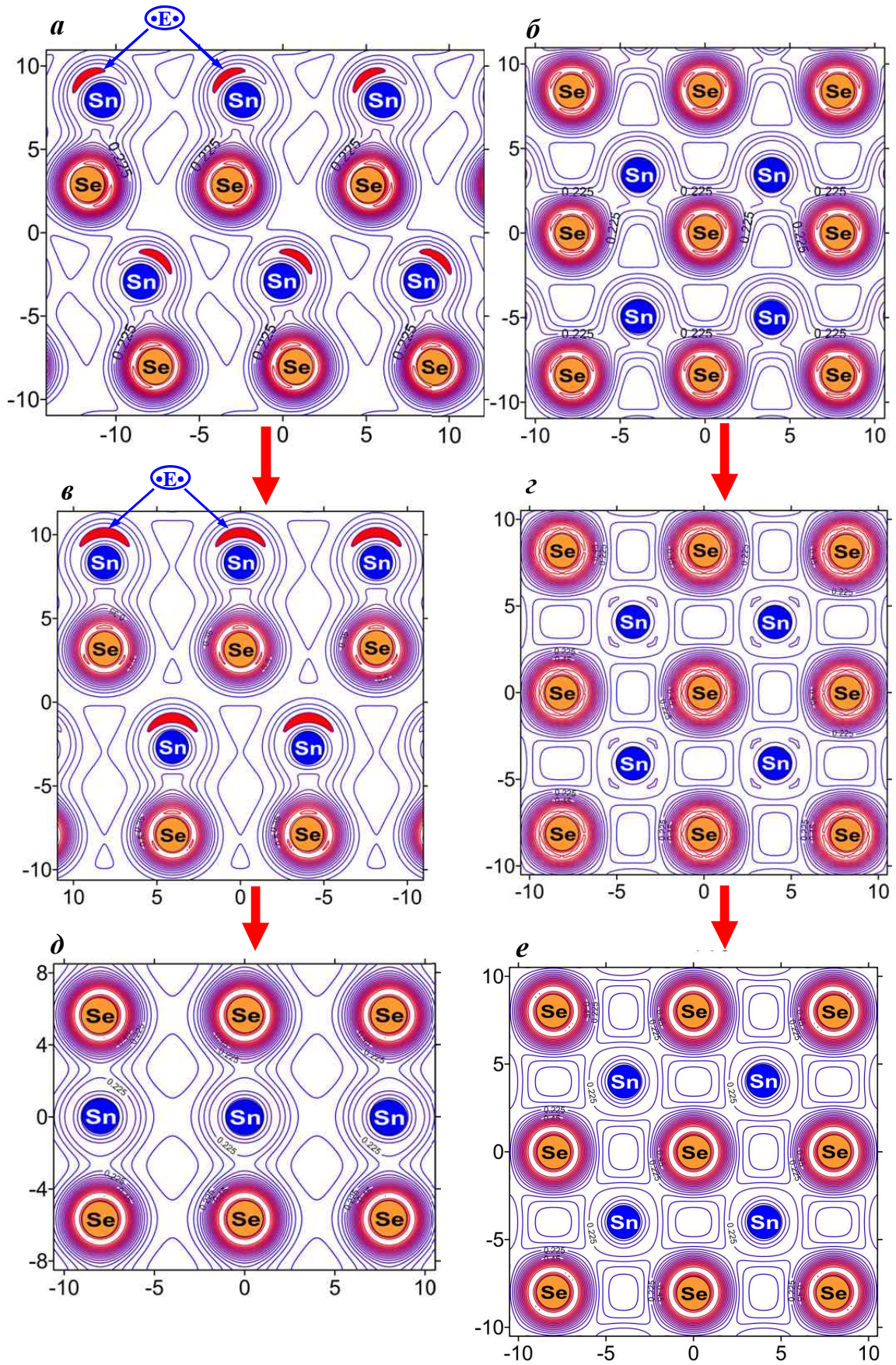


Рис. 2.14. Карты просторового розподілу густини валентного заряду низькотемпературної (*a, б*), високотемпературної (*в, г*) та кубічної (*д, е*) фаз SnSe.

SnSe. Площини: *a* – 010; *б* – 001; *в* – 001; *г* – $\bar{1}\bar{1}0$; *д* – $\bar{1}\bar{1}0$; *е* – 110.

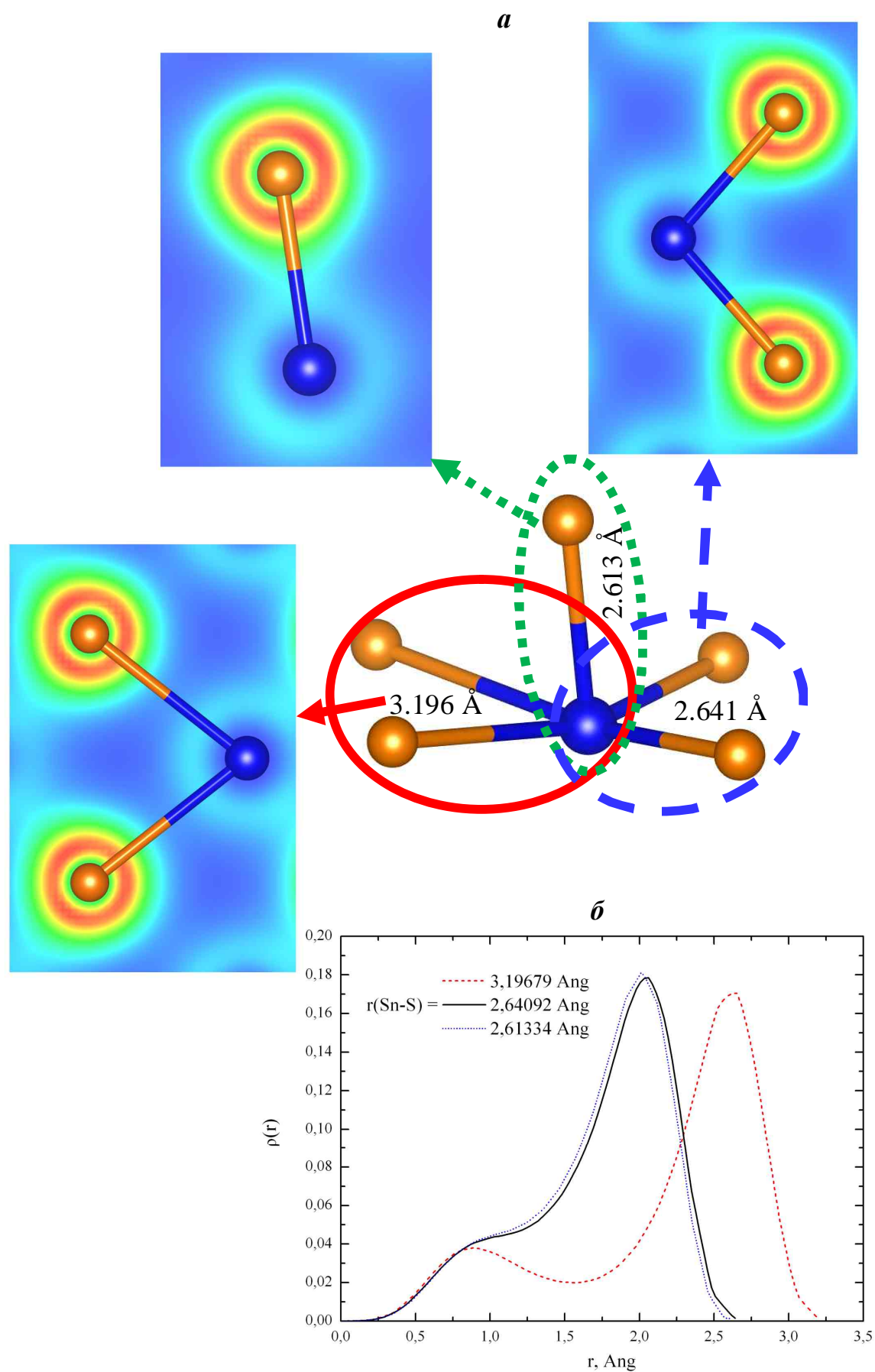


Рис. 2.15. Розподіл електронної густини вздовж зв'язків Sn–S в ψ -октаедрі $[\text{SnS}_5\bullet\text{E}\bullet]$: *a* – просторове представлення, *б* – кількісне представлення.

Як вже зазначалось, ступінь окиснення олова в сполуках SnS і SnSe рівна II. Таким чином, атоми Sn^{II} характеризуються наявністю неподіленої електронної пари. Найпростіший шлях виявлення стереохімічної активності неподіленої пари Sn полягає у візуалізації густини заряду навколо атомів катіона. На рис. 2.16, *а* і *б* наведені об'ємні картини повного розподілу густини заряду в ромбічних $\alpha\text{-SnS}$ і $\beta\text{-SnS}$ відповідно. Видно, що повна густина заряду концентрується в основному всередині октаедрів $[\text{SnS}_5 \bullet \text{E} \bullet]$, які формують двошарові пакети, зв'язані один з одним за рахунок ван-дер-ваальсової взаємодії. У двошарових пакетах ізоповерхні $\rho(\mathbf{r})$ сильно деформовані вздовж напрямку зв'язків катіон-аніон, указуючи на істотну ковалентну складову хімічного зв'язку. Розподіл електронної густини в октаедрах $[\text{SnS}_5 \bullet \text{E} \bullet]$ ромбічних $\alpha\text{-SnS}$ і $\beta\text{-SnS}$ виявляє її збільшення вздовж зв'язків Sn-S , а також на периферії атомів олова. Останнє знаходиться у відповідності з уявленням про неподілені пари електронів, локалізованих в певних секторах простору (у даному випадку в міжшаровому просторі), які оточують ці атоми.

Частина електронного заряду, яка відображає густину неподіленої пари, сконцентрована поблизу атомів олова в ромбічній фазі SnS (вона виділена на рис. 2.13, *а*, *б* та рис. 2.14, *а*, *б* позначкою $\bullet \text{E} \bullet$). Якщо провести вектор, який з'єднує ядро атома олова й центр (область найвищої густини) пов'язаної з ним неподіленої пари, то побачимо, що він спрямований всередину ван-дер-ваальсової щілини і складає деякий кут з нормаллю до шарів в структурі $\alpha\text{-SnX}$ та є перпендикулярним до шарів в $\beta\text{-SnX}$.

Таким чином, зарядова густина в бездефектних шаруватих кристалах монохалькогенідів олова концентрується в основному всередині двошарових пакетів, у той час як між шарами електронна густина мінімальна, що є відбиттям шаруватого характеру їх кристалічної будови. Наявність незначного перекриття хвильових функцій, що відносяться до атомів найближчих сусідніх двошарових пакетів, обумовлено станами неподіленої електронної пари ($\bullet \text{E} \bullet$) олова, спрямованої в сторону міжшарового простору (рис. 2.13–2.16).

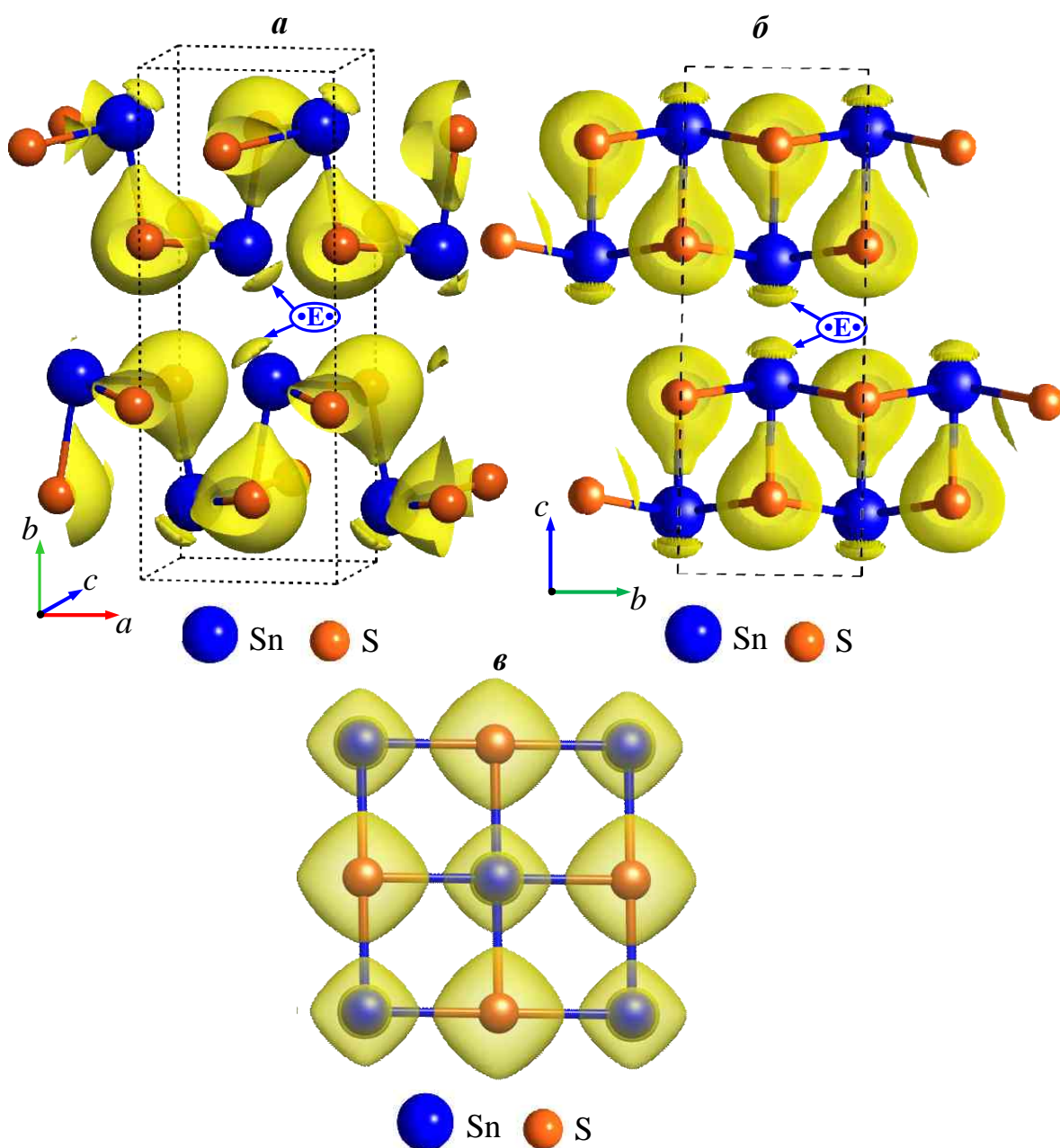


Рис. 2.16. Просторовий розподіл густини валентного заряду в елементарних комірках α - (*a*), β - (*b*) і γ -фази (*в*) моносουλфіду олова.

Відмінності у кристалічних структурах α - і γ -фаз монохалькогенідів олова суттєво впливають на електронну конфігурацію. Це добре видно із порівняння карт $\rho(\mathbf{r})$ для кубічної фази SnS у площині (110) (рис. 2.13, *e* та рис. 2.14, *e*) і для ромбічної у площині, яка проходить посередині гофрованого моношару в двошаровому пакеті (рис. 2.13, *б* та рис. 2.14, *б*). У кубічній фазі електронна густина має близьку до симетрично-сферичної форми, а в ромбічній – асиметричну. За стабільність октаедричної будови низькотемпературних α -фаз монохалькогенідів олова відповідальним є заряд ковалентно-

Таблиця 2.21.

Атомні та орбітальні заселеності для β -SnS та β -SnSe.

β -SnS										
АТОМ	Q_{atom}	$5s$	$5s$	$5p_y$	$5p_z$	$5p_x$	$5p_y$	$5p_z$	$5p_x$	$5d$
Sn ₁	3.171	1.846	0.035	0.172	0.182	0.350	0.156	0.147	0.184	0.099
Sn ₂	3.171	1.846	0.035	0.172	0.182	0.350	0.156	0.147	0.184	0.099
		$3s$	$3s$	$3p_y$	$3p_z$	$3p_x$	$3p_y$	$3p_z$	$3p_x$	$3d$
S ₁	6.829	2.131	-0.154	1.841	1.854	1.609	-0.211	-0.204	-0.114	0.077
S ₂	6.829	2.131	-0.154	1.841	1.854	1.609	-0.211	-0.204	-0.114	0.077
$Q_{\text{tot}} = 20.000$										
β -SnSe										
АТОМ	Q_{atom}	$5s$	$5s$	$5p_y$	$5p_z$	$5p_x$	$5p_y$	$5p_z$	$5p_x$	$5d$
Sn ₁	3.274	1.867	0.020	0.240	0.239	0.373	0.134	0.135	0.160	0.106
Sn ₂	3.274	1.867	0.020	0.240	0.239	0.373	0.134	0.135	0.160	0.106
		$4s$	$4s$	$4p_y$	$4p_z$	$4p_x$	$4p_y$	$4p_z$	$4p_x$	$4d$
Se ₁	6.726	2.100	-0.112	1.770	1.762	1.556	-0.181	-0.156	-0.091	0.078
Se ₂	6.726	2.100	-0.112	1.770	1.762	1.556	-0.181	-0.156	-0.091	0.078
$Q_{\text{tot}} = 20.000$										

Таблиця 2.22.

Атомні та орбітальні заселеності для γ -SnS та γ -SnSe.

γ -SnS										
АТОМ	Q_{atom}	$5s$	$5s$	$5p_y$	$5p_z$	$5p_x$	$5p_y$	$5p_z$	$5p_x$	$5d$
Sn ₁	3.189	1.717	0.067	0.323	0.323	0.324	0.080	0.080	0.080	0.0195
		$3s$	$3s$	$3p_y$	$3p_z$	$3p_x$	$3p_y$	$3p_z$	$3p_x$	$3d$
S ₁	6.811	2.144	-0.196	1.747	1.747	1.747	-0.188	-0.188	-0.188	0.189
$Q_{\text{tot}} = 10.000$										
γ -SnSe										
АТОМ	Q_{atom}	$5s$	$5s$	$5p_y$	$5p_z$	$5p_x$	$5p_y$	$5p_z$	$5p_x$	$5d$
Sn ₁	3.401	1.809	-0.022	0.403	0.403	0.404	0.066	0.066	0.066	0.066
		$4s$	$4s$	$4p_y$	$4p_z$	$4p_x$	$4p_y$	$4p_z$	$4p_x$	$4d$
Se ₁	6.599	2.098	-0.149	1.641	1.641	1.641	-0.137	-0.137	-0.137	0.135
$Q_{\text{tot}} = 10.000$										

Розраховані в моделі Малікена заряди атомів для всіх фаз монохалькогенідів олова корелюють зі значенням їх електронегативностей (Sn – 1.96; S – 2.58; Se – 2.55). Зокрема, заміна атома S на більш важкий атом Se в розглядуваних бінарних системах не приводить до більшого «перетікання» заряду від катіона до аніона, а навпаки, навіть зменшується. Така поведінка підтверджується значеннями електронегативностей аніонів. Таким чином, з результатів розрахунку зарядів на атомах по Малікену (табл. 2.20–2.21) видно, що має

місце часткове перенесення зарядової густини від атомів катіона до більш електронегативних атомів халькогену, що вказує на наявність іонної складової хімічного зв'язку.

Таблиця 2.23.

Величина перекриття хвильових функцій між атомами для α -SnS.

α -SnS								
	Sn ₁	Sn ₂	Sn ₃	Sn ₄	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
Sn ₁	3.224	0.000	-0.039	-0.001	0.000	0.130	0.000	0.155
Sn ₂	0.000	3.224	-0.001	-0.039	0.130	0.000	0.155	0.000
Sn ₃	-0.039	-0.001	3.224	0.054	0.001	0.155	0.000	0.006
Sn ₄	-0.001	-0.039	0.054	3.224	0.155	0.001	0.006	0.000
S ₁	0.000	0.130	0.001	0.155	6.364	0.000	-0.022	0.000
S ₂	0.130	0.000	0.155	0.001	0.000	6.364	0.000	-0.022
S ₃	0.000	0.155	0.000	0.006	-0.022	0.000	6.364	0.000
S ₄	0.155	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	-0.022	6.364
α -SnSe								
	Sn ₁	Sn ₂	Sn ₃	Sn ₄	Se ₁	Se ₂	Se ₃	Se ₄
Sn ₁	3.473	0.000	-0.032	-0.002	0.000	0.122	0.000	0.152
Sn ₂	0.000	3.473	-0.002	-0.032	0.122	0.000	0.152	0.000
Sn ₃	-0.032	-0.002	3.473	0.026	0.001	0.152	-0.012	0.001
Sn ₄	-0.002	-0.032	0.026	3.473	0.152	0.001	0.001	-0.012
Se ₁	0.000	0.122	0.001	0.152	6.232	0.000	-0.030	0.000
Se ₂	0.122	0.000	0.152	0.001	0.000	6.232	0.000	-0.030
Se ₃	0.000	0.152	-0.012	0.001	-0.030	0.000	6.232	0.001
Se ₄	0.152	0.000	0.001	-0.012	0.000	-0.030	0.001	6.232

Таблиця 2.24.

Величина перекриття хвильових функцій між атомами для β -SnS.

β -SnS					β -SnSe				
	Sn ₁	Sn ₂	S ₁	S ₂		Sn ₁	Sn ₂	Se ₁	Se ₂
Sn ₁	3.252	0.000	0.160	0.000	Sn ₁	3.331	0.000	0.150	0.000
Sn ₂	0.000	3.252	0.000	0.160	Sn ₂	0.000	3.331	0.000	0.150
S ₁	0.160	0.000	6.754	-0.002	Se ₁	0.150	0.000	6.695	-0.012
S ₂	0.000	0.160	-0.002	6.754	Se ₂	0.000	0.150	-0.001	6.695

Таблиця 2.25.

Величина перекриття хвильових функцій між атомами для γ -SnS та γ -SnSe.

γ -SnS			γ -SnSe		
	Sn ₁	S ₁		Sn ₁	Se ₁
Sn ₁	3.375	0.002	Sn ₁	3.557	0.003
S ₁	0.002	6.535	Se ₁	0.003	6.371

Висновки до розділу 2

1. Із перших принципів в рамках теорії функціонала густини в наближеннях локальної густини LDA і LDA+U без врахування і з врахуванням спін-орбітальної взаємодії розраховані електронні структури і повна густина станів, у тому числі парціальні внески в спектр TDOS s -, p -, d -станів обох компонент відомих α -, β -, γ -поліморфних фаз монокалькогенідів олова. Результати розрахунків вказують, що ромбічні α -, β -фази монокалькогенідів олова є непрямоzonними напівпровідниками, а кубічна γ -фаза прямоzonна. Розрахункове в наближенні LDA+U значення ширини забороненої зони стабільної за нормальних умов α -фази є близьким до експериментально визначеного із оптичних вимірювань.
2. Проведено теоретико-груповий аналіз електронного зонного спектра низькотемпературних (α -) і високотемпературних (β -) ромбічних фаз монокалькогенідів олова, який дозволив встановити трансформаційні властивості хвильових функцій у високосиметричних точках зони Брилюена і встановити структури зонних зображень валентних зон. Приведені співвідношення сумісності і правила відбору для прямих оптичних переходів для різних орієнтацій вектора напруженості електричного поля \mathbf{E} світлової хвилі відносно декартових осей координат, зв'язаних з кристалом.
3. Проведено аналіз повної $N(E)$ і локальних парціальних густин електронних станів, який дозволив встановити генезис заповнених і незаповнених підзон і в цілому зонної структури кристалів α -, β - і γ -фаз SnS і SnSe із локальних станів атомів, які входять до складу даних сполук. Зіставлення зонних спектрів α - і β -фаз SnS і SnSe вказує на їх якісну подібність, яка виражається в топології і кількості (трьох) дозволених валентних підзон.
4. Для всіх поліморфних фаз SnX побудовані карти розподілу густини електронного заряду, які демонструють відмінність природи хімічного зв'язку в гофрованих двошарових пакетах, де вона має іонно-ковалентний характер, та слабкий міжшаровий – ван-дер-ваальсовий тип зв'язку. Шляхом побудови об'ємного розподілу зарядової густини проведено візуалізацію неподіленої електронної пари двовалентних атомів олова Sn^{II} , $5s$ -стани якого приймають участь у формуванні вершини валентної зони α - і β -фаз SnX.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ВЛАСНИХ ТА ДОМІШКОВИХ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ НА ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОСУЛЬФІДУ ОЛОВА

Стримуючим фактором більш широкого практичного використання монокалькогенідів олова є висока концентрація власних точкових (нульмірних) дефектів – катіонних вакансій, які в значній мірі визначають фундаментальні властивості цих нестехіометричних сполук. Катіонні вакансії, будучи електрично зарядженими, формують *p*-тип провідності й високу концентрацію (10^{17} – 10^{18} см⁻³) вільних носіїв заряду, внаслідок чого кристали SnS є низькоомними й слабо фоточутливими.

Для розширення функціональних можливостей кристалів і тонких шарів SnS важливим є планування експериментів, направлених на цілеспрямоване регулювання їх електронних (макроскопічних) властивостей шляхом зміни природи і концентрації власних точкових дефектів у процесі їх вирощування та післяростової термообробки, а також за рахунок введення домішок. Вплив різних домішок на електрофізичні властивості моноссульфіду олова частково вже досліджено (вивчено) в роботах [39, 154–157]. Так, при введенні в SnS домішок Ag і Cu концентрація дірок збільшується [39, 154, 155], тобто срібло й мідь у цьому випадку є «універсальними» дірковими допантами, а при введенні домішок Sb й Bi концентрація дірок навпаки зменшується [39, 156, 157]. Разом з тим нам невідомі роботи, присвячені впливу легуючих домішок на фотопровідність кристалів SnS.

Зауважимо також, що у більшості цих робіт [39, 154–157] для оптимізації властивостей моноссульфіду олова використовувались емпіричні підходи. Натомість планування експериментів з напрямленого регулювання властивостей кристалів і плівок SnS потребує розвитку адекватної мікроскопічної теорії їх електронно-енергетичних характеристик. Вирішення цієї задачі у значній мірі залежить від успіхів у дослідженні електронної структури і при-

роди міжатомних взаємодій дефектних кристалів SnS з використанням сучасних обчислювальних методів квантової хімії. Теоретичні дослідження залежності різних макроскопічних характеристик матеріалу від хімічного складу, структурної модифікації та його електронної структури є суттєвим кроком у вирішенні цієї проблеми.

Інформацію про вплив власних та домішкових точкових дефектів на електронно-енергетичні характеристики моноссульфіду олова, а також мікроскопічні моделі процесів дефектоутворення в SnS і SnSe до початку наших досліджень [14, 19, 23–31] практично відсутні. Можна вказати лише на дві відомі нам роботи [158, 159], у першій з яких виконані розрахунки електронної структури SnS з вакансіями олова й сірки методом функцій Гріна, а в другій – електронної структури моноссульфіду олова, легованого Cu. Тому важливим є одержання більш докладної інформації про електронні характеристики власних і домішкових точкових дефектів та їх взаємодію з електронним колективом матриці. Встановлення закономірностей впливу різних за природою домішок на електронний спектр матриці шляхом квантово-хімічних розрахунків дозволить цілеспрямовано регулювати електричні й фотоелектричні властивості кристалів SnS шляхом легування, що забезпечить одержання кристалів із заданими параметрами й характеристиками. Вплив домішок на властивості системи SnS:M (M = P, Sb, Bi) може бути досліджений у результаті вивчення впливу домішкових станів на електронний спектр матриці, а також на фотоелектричні властивості.

В даному розділі приведені результати квантово-хімічних досліджень електронної структури дефектних кристалів моноссульфіду олова, які містять власні (катіонні та аніонні вакансії, дефекти по Френкелю), домішкові точкові дефекти (ізолювані домішки заміщення $M \rightarrow Sn$, де $M = P, Sb, Bi$) та комплекси типу вакансія + домішка заміщення $\{V_{Sn}-Sb_{Sn}\}$. З метою одержання додаткової інформації про електронну структуру домішкових точкових дефектів Sb у моноссульфіді олова проведені дослідження стаціонарних характеристик фотопровідності кристалів SnS, активованих сурмою. Результати кван-

нтово-хімічних розрахунків електронної структури і дослідження спектрів ФП дозволили одержати інформацію про донорні стани домішок сурми в забороненій зоні кристалів SnS:Sb.

3.1. Методика розрахунку електронних структур дефектних кристалів SnS

Реальні нестехіометричні кристали з наявними катіонними та аніонними вакансіями, а також сильнолеговані кристали є частково розупорядкованими системами, а упорядковані структури типу ідеальної кристалічної ґратки представляють ідеалізовані об'єкти. На теперішній час не існує досить строгих неемпіричних методів розрахунку електронної структури неупорядкованих твердих тіл. Для розрахунку зонної структури та густини станів дефектних кристалів є кілька різних наближень: метод ефективної маси, метод функції Гріна, кластерні методи, метод суперкомірки (метод квазімолекулярної розширеної елементарної комірки). Для опису мілких, водневоподібних центрів виправданим є використання методу ефективних мас. Однак даний метод не підходить для вивчення глибоких центрів, хвильові функції яких локалізовані поблизу дефектів. Для розрахунку спектрів таких станів в кристалах використовують метод функцій Гріна, який успішно був застосований автором [158] для розрахунку катіонних і аніонних вакансій в SnS.

Присутність точкового дефекту в кристалі порушує трансляційну симетрію ідеального кристала. Для того, щоб можна було користуватися періодичною моделлю, стандартним прийомом при моделюванні дефектних кристалів є використання суперкомірок [140]. У цьому випадку вихідна (первинна) примітивна комірка розмножується векторами трансляції суперкомірки, причому дефект розміщується в її центрі. Використання такої моделі передбачає упорядкування точкових дефектів в структурі при розрахунках.

Точність розрахунку в значній мірі залежить від вибору розмірів суперкомірок. Суперкомірка повинна бути досить великою, щоб задовольнити наступним вимогам [140]: взаємодія між дефектами, які належать сусіднім

коміркам повинна бути незначною; всі атоми, на які дефект чинить значний вплив, повинні належати суперкомірці. До того ж форма суперкомірки повинна бути максимально симетричною відносно дефекту. При розрахунках ми використовували ромбічну суперкомірку $2 \times 2 \times 1$ (32 атоми) (рис. 3.1), одержану шляхом двократної трансляції уздовж примітивних векторів a і b . Вибір такої комірки є оптимальним, оскільки дозволяє провести структурну релаксацію найближчих атомів до дефекту без істотного збільшення часу розрахунків. При виборі більших за розмірами суперкомірок зростає кількість атомів в них, що сильно ускладнює розрахунки. Отриманий новий кристал має елементарну комірку збільшену в 4 рази в порівнянні з коміркою SnS. Відповідно зона Брилюена для кристала з дефектами є зменшеною в 4 рази копією зони Брилюена вихідного кристала. Варто відмітити, що наближення суперкомірки дозволяє проводити розрахунки для різних концентрацій дефектів і дефектних комплексів в структурі і при цьому проводити оптимізацію їх структурних параметрів.

У методі суперкомірки задача знаходження електронних станів у кристалі з ізольованим дефектом зводиться до визначення зонного спектра кристала з періодично розташованими дефектами [160]. Гамільтоніан такого кристала можна представити у вигляді суми гамільтоніана ідеального кристала H_0 і потенціалу дефектної підгратки V . Тоді його спектр визначиться з одноелектронного рівняння Шредінгера:

$$(H_0 + V)\Psi_{\mathbf{q}} = E_{\mathbf{q}}\Psi_{\mathbf{q}},$$

$$V = \sum_{\mathbf{R}_1} v_d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1), \quad (3.1)$$

де v_d – потенціал одиночного (ізольованого) дефекту, \mathbf{R}_1 – вектори прямої ґратки, побудовані на базисних векторах \mathbf{A}_i , \mathbf{q} – хвильовий вектор всередині малої зони Брилюена. Розв'язати це рівняння можна використовуючи базис із блохівських функцій ідеального кристала $\varphi_{\mathbf{nk}}$, які у свою чергу розкладені по плоским хвилям:

$$H_0\varphi_{\mathbf{nk}} = \varepsilon_{\mathbf{nk}}\varphi_{\mathbf{nk}}$$

$$\varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 1 / \sqrt{V_0 \sum_{\mathbf{g}} C_n(\mathbf{k} + \mathbf{g}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g})\mathbf{r}}}, \quad (3.2)$$

де n – номер зони, \mathbf{k} , \mathbf{g} , V_0 – хвильовий вектор, вектор оберненої ґратки і об'єм ідеального кристала відповідно. Представимо функцію $\Psi_{\mathbf{q}}$ у вигляді суперпозиції симетризованих комбінацій станів $\varphi_{n\mathbf{k}}$:

$$\Psi_{\mathbf{q}}^{\alpha,j} = \sum_{n\mathbf{k}_i} B_{n\mathbf{k}_i}^{\alpha,j} Q_{jm}^{\alpha} \varphi_{n\mathbf{k}_i} \quad (3.3)$$

Тут Q_{jm}^{α} – оператор проектування на підпростір, що перетворюється по j -у рядку m -го стовпця α -го незвідного зображення просторової групи кристала з дефектом, \mathbf{k}_i – хвильові вектори, що задовольняють рівнянню $\mathbf{k}_i = \mathbf{q} + \mathbf{G}$, \mathbf{G} – вектори оберненої ґратки, що відповідають розширеній елементарній комірці (суперкомірці), сумування ведеться по одному із представників кожної зірки.

Підставивши вираз (3.3) в (3.1) отримаємо систему рівнянь, порядок якої визначається числом врахованих зон і числом зірок векторів \mathbf{k}_i . Операція проектування не забезпечує ортогональність спроектованих функцій, тому у виникаючих випадках проводилася їхня ортогоналізація по методу Шмідта. Завдяки узгодженому заданню фаз симетризовані комбінації блохівських функцій можуть бути досить добре локалізованими в межах невеликих областей суперкомірки, що є ще однією перевагою даного базису при вивченні дефектних матеріалів.

Для моделювання вакансій олова (V_{Sn}) або сірки (V_{S}) використовувалась суперкомірка розміром $2 \times 2 \times 1$ (рис. 3.2), в якій вилучено один атом олова (a) або сірки (b). У випадку домішок заміщення замість одного атома Sn у суперкомірку вводили один атом домішки P, Sb, Bi, (елементи V групи Періодичної таблиці) (рис. 3.3, a). Наявність дефекту типу $\{V_{\text{Sn}}\text{--Sb}_{\text{Sn}}\}$ (вакансія олова + домішка заміщення $\text{Sb} \rightarrow \text{Sn}$) ілюструє суперкомірка, зображена на рис. 3.3, b .

Відомо, що на положення глибоких рівнів істотно можуть впливати наступні ефекти: релаксація і дисторсія ґратки, врахування зарядового стану дефекту, спин-орбітальна взаємодія, самоузгоджене визначення електронної

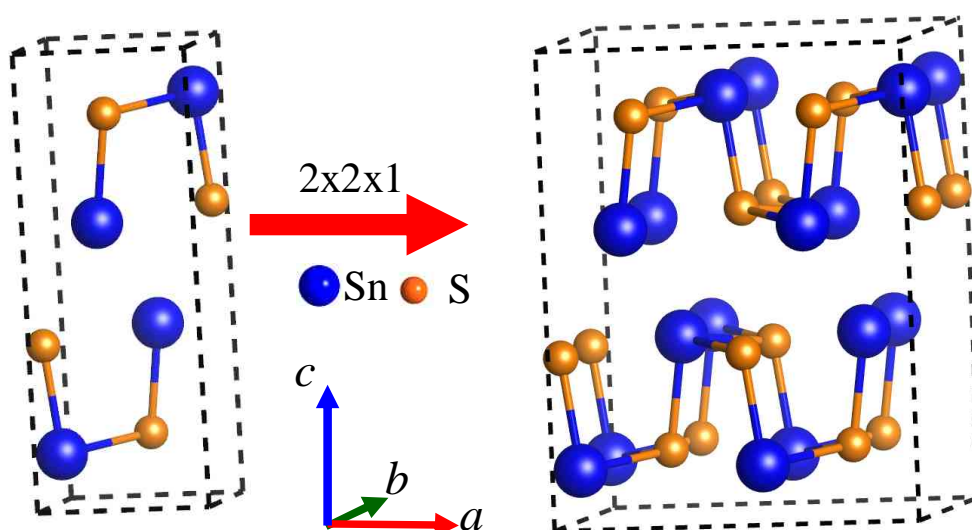


Рис. 3.1. Моделювання суперкомірки $2 \times 2 \times 1$ трансляцією векторів a і b елементарної комірки бездефектного кристала SnS

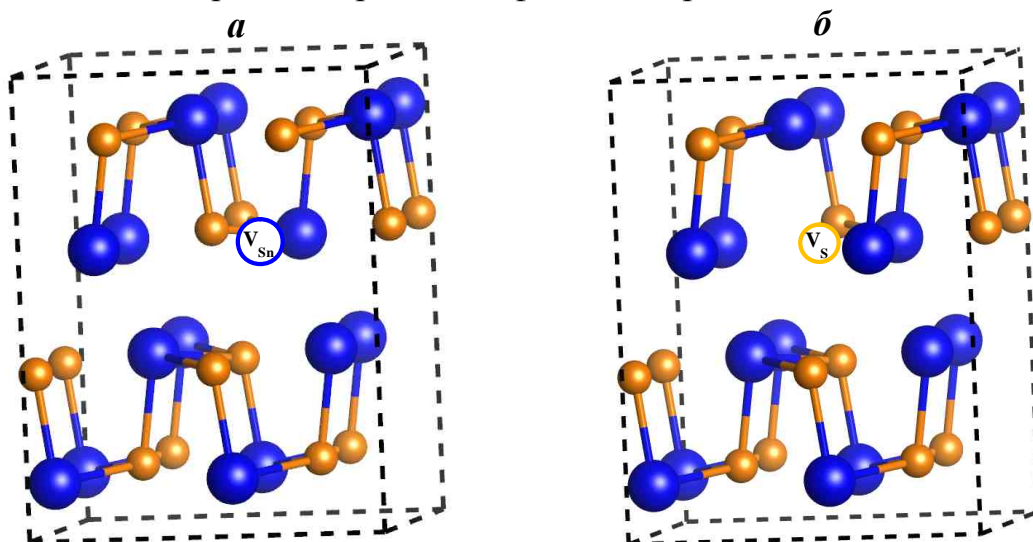


Рис. 3.2. Суперкомірка $2 \times 2 \times 1$ ромбічного SnS з наявними вакансіями олова (а) та сірки (б)

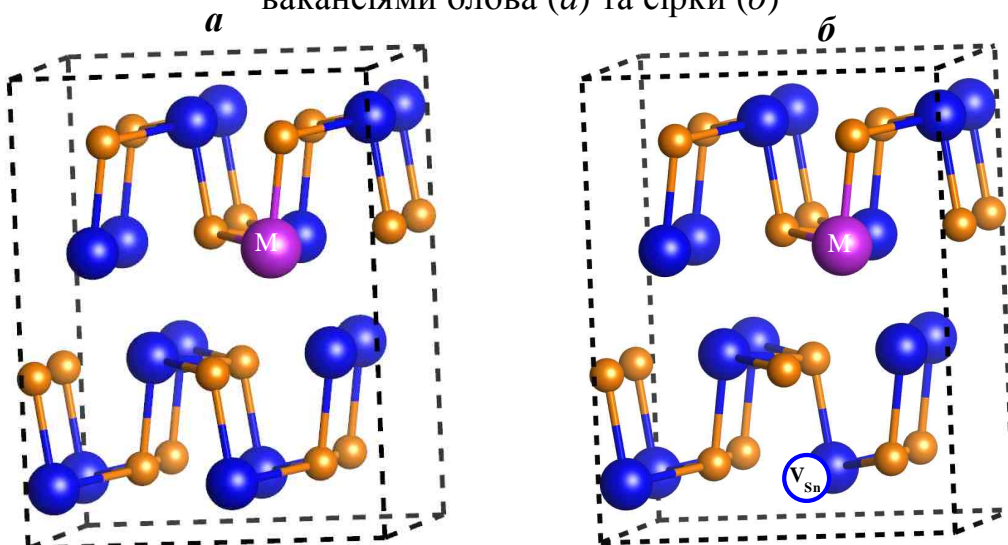


Рис. 3.3. Суперкомірка $2 \times 2 \times 1$ кристала SnS з домішками заміщення $M \rightarrow Sn$ ($M = P, Sb, Bi$) (а) та домішковим комплексом $\{V_{Sn}-Sb_{Sn}\}$ (б).

густини тощо [161]. Тому, розрахунки електронного спектра проводилися для моделі повністю релаксованої структури як бездефектного, так і дефектних кристалів SnS з наявними власними та домішковими точковими дефектами. Оптимізація структури виконана в рамках збереження групи симетрії. Для кожного з розглядуваних нами типів дефектів виконувалась процедура релаксації параметрів суперкомірки та позицій атомів в ній. Розрахунок точкового дефекту включає в себе розв'язок електронної задачі і визначення повної енергії і сил, які діють на кожен атом. Атоми всередині суперкомірки зміщуються в нові позиції у відповідності з величиною розрахованих сил. Процедура релаксації повторюється до тих пір, доки атоми не займуть рівноважні позиції в околі дефекту та до досягнення умов мінімуму повної електронної енергії E_{tot} і нульових значень сил, що діють на ці іони.

Положення атомів Sn і S у площині гофрованого моношару двошарового пакета кристала α -SnS з наявними вакансією олова і домішкою заміщення Sb_{Sn} до і після релаксації структури наведені на рис. 3.4. Із цього рисунка видно, що у випадку наявності вакансії олова після релаксації має місце зміщення найближчих до вакансії атомів сірки у напрямку від вакансії, однак локальне розташування найближчих і наступних за сусідніми атомами не змінюється. Видалення атома Sn викликає зсув найближчих атомів S у площині (001) від положення вакансії на 0.41–0.58 Å. Зміщення атомів S від позицій вакансії V_{Sn} викликано тим, що при видаленні іона олова збільшується відштовхування між найближчими до вакансії іонами S, а також зростанням кулонівського притягання цих іонів до іонів олова, розташованих в другій координаційній сфері.

Така релаксація положення атомів S ефективно екранує позитивний заряд q вакансії олова. Аналіз заселеності по Малікену показує, що $q = 6.616e$ на віддалених від вакансії атомах S, тоді як $q = 6.650e$ на трьох найближчих до вакансії атомах S у розрахунку LDA, й відповідно $q = 6.657e$ у розрахунку LDA+U.

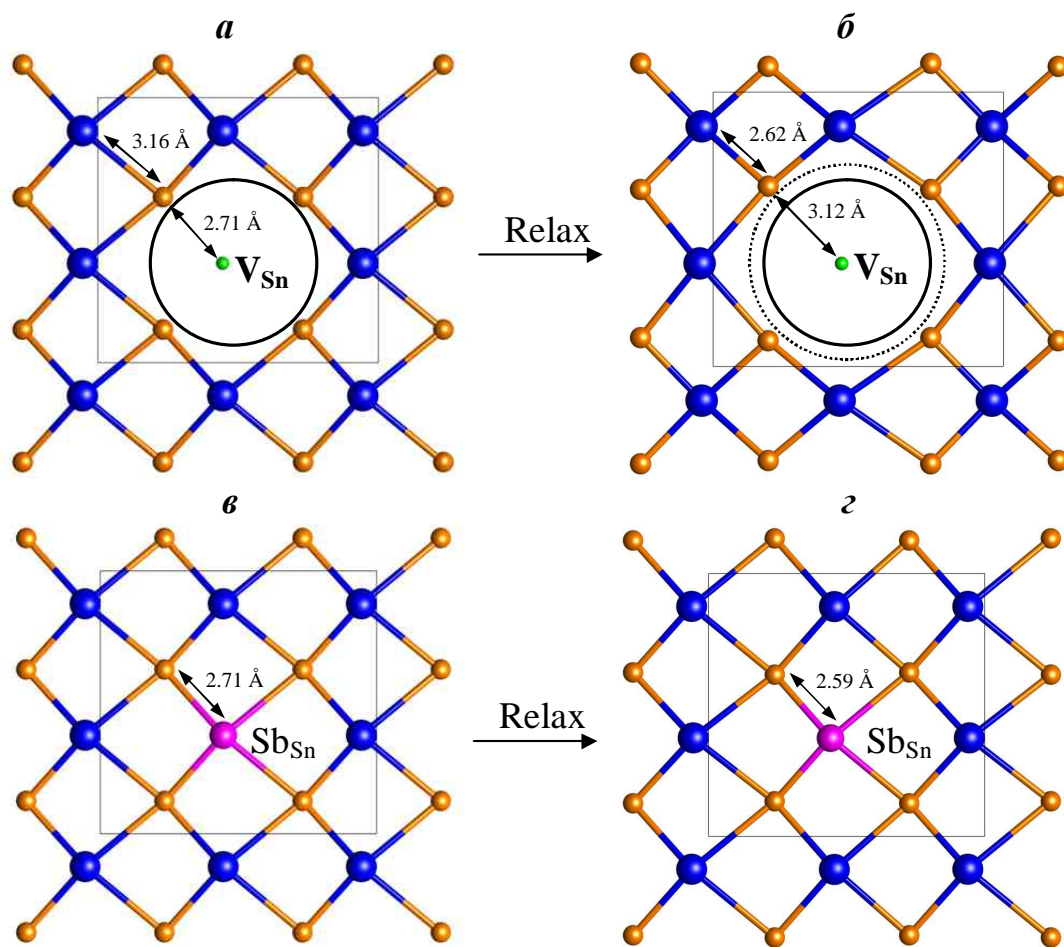


Рис. 3.4. Двовимірна кристалічна структура α -SnS з вакансією олова (*a*, *б*) та домішкою заміщення Sb_{Sn} (*в*, *г*) до релаксації (*a*, *в*) та після релаксації (*б*, *г*).

В більшості випадків для розрахунків зонної структури дефектних кристалів нами використовувались результати, отримані в чотирьох високосиметричних точках зони Брилюена (рис. 2.1, *a*), а саме $\Gamma(0, 0, 0)$, $X(0.5, 0, 0)$, $Y(0, 0.5, 0)$, $Z(0, 0, 0.5)$, однак для з'ясування достовірності результатів деякі розрахунки тестувались у восьми точках.

3.2. Вплив власних точкових дефектів на електронну структуру і густину станів кристала SnS

Для пояснення електричних, фотоелектричних і фотолюмінесцентних властивостей спеціально не легованих кристалів SnS, вирощених різними методами, необхідно розглянути зміни у зонній структурі ідеального кристала, викликані власними точковими дефектами: вакансіями олова (V_{Sn}) і сірки

(V_S). Вирішення цієї задачі вимагає проведення розрахунків в рамках одного наближення (суперкомірки) електронної структури ідеального бездефектного кристала і кристала з наявними власними точковими дефектами.

3.2.1. Електронна структура SnS з катіонними і аніонними вакансіями. Для аналізу змін в електронній структурі моносульфіді олова з наявними вакансіями в катіонній або аніонній підгратках (рис. 3.5, в, д) розглянемо повні та парціальні густини станів дефектних кристалів у порівнянні зі стехіометричним SnS, розрахованими в моделі суперкомірки в наближенні LDA+U (рис. 3.5, а, б). Нульова енергія відповідає положенню рівня Фермі.

Наявність вакантного вузла в нестехіометричному SnS приводить до незначного зміщення сусідніх атомів сірки, що належать одному гофровано-му моношару, в напрямку від катіонної вакансії (рис. 3.4, б), тому ступінь перекриття хвильових функцій валентних електронів цих атомів, які оточують вакансію, зменшується. Це знаходить своє відображення в зміні енергетичного розподілу густини електронних станів складових компонент сполуки. При наявності ізольованих вакансій у катіонній підгратці в глибині валентної зони поблизу верха смуги 3s-станів сірки, між S3s- і Sn5s- + S3p-подібними зонами (рис. 3.5, з), утворюються впроваджені стани вакансії. 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 моносульфіді олова вище верха валентної зони з'являється акцепторний рівень, природа якого пов'язана з 3p-орбіталями атомів сірки, які оточують вакансію олова, з незначним внеском 5s-, 5p-станів олова. Близький до плоского хід кривої дисперсії цього дефектного рівня вказує на сильну локалізацію в реальному просторі. Зауважимо, що у випадку LDA-моделювання цей дефектний рівень практично перекривається із верхом валентної зони, тоді як з врахуванням поправки Хабарда (U) в рамках LDA+U-наближення цей локальний рівень віддалений на 0.28 eV від верха валентної зони (рис. 3.5, в, з). Близьке значення глибини залягання акцепторного рівня $\Delta E_A = 0.31$ eV одержали автори [158],

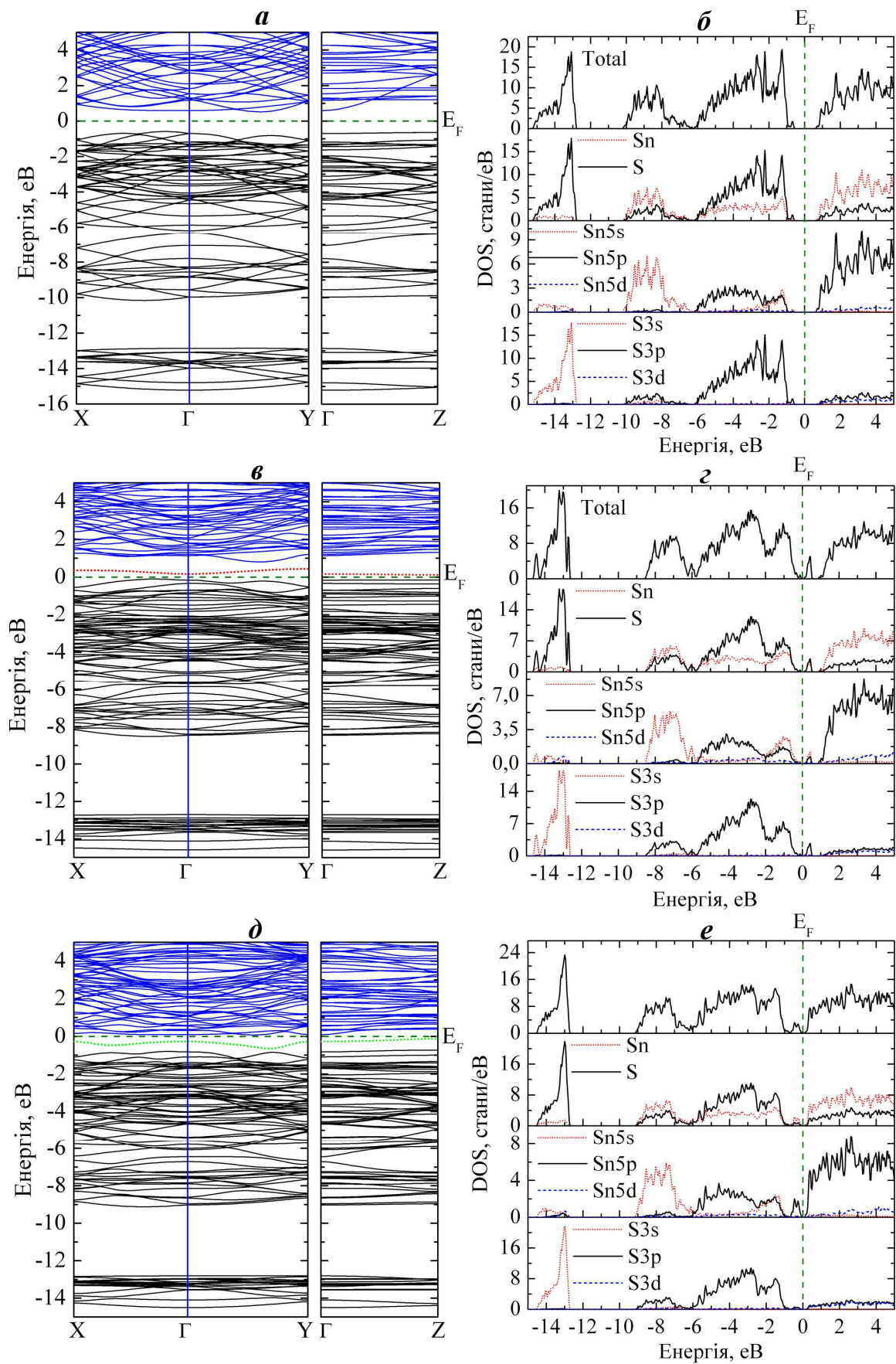


Рис. 3.5. Зонна структура, повна і локальні парціальні густини станів бездефектного (*a*, *б*), з катіонною (*в*, *г*) і аніонною (*д*, *е*) вакансіями кристала SnS в моделі суперкомірки $2 \times 2 \times 1$.

використовуючи метод функцій Гріна. Таким чином, катіонні вакансії в моносульфіді олова є термічними постачальниками діркової провідності, відіграючи роль акцепторної домішки.

Зонна структура й енергетичний розподіл густин станів SnS з вакансією сірки зображені на рис. 3.5, *δ* і *ε* відповідно. При наявності вакансії сірки в глибині валентної зони впроваджених станів не утворюється, а в фундаментальній щілині нижче дна зони провідності з'являється глибокий донорний рівень, стани якого утворені *p*-орбіталями атомів олова, що оточують вакансію сірки. Той факт, що аніонна вакансія створює у фундаментальній щілині більш глибокий зайнятий рівень, ніж катіонна вакансія, пояснюється більш сильним дефектним потенціалом даного центру, на що вказано також в [158]. Наявність двох близько розташованих піків (двогорбого піка) у фундаментальній щілині повної густини станів дефектного кристала SnS (рис. 3.5, *ε*) обумовлена сильною дисперсією донорного рівня, створеного аніонною вакансією.

Необхідно також вказати на той факт, що наявність вакансій сірки в якості основного типу дефекту в моносульфіді олова є малоімовірною, оскільки це привело б до *n*-типу провідності даних кристалів, тоді як спеціально не леговані кристали SnS, незалежно від методу їх вирощування, завжди мають *p*-тип провідності.

За наявності у структурі кристала SnS власного точкового дефекту – вакансії V_{Sn} , перерозподіл заряду стає більш складним і охоплює всі атоми розглянутої суперкомірки. При цьому відхилення у величинах зарядів на атомах Sn складає $+0.012e \div -0.048e$, а на атомах S $+0.015e \div -0.1e$. Відмітимо, що незважаючи на значне домінування змін у зарядовому стані деяких атомів сірки, електронна густина в місці формування вакансії зумовлена більш віддаленими атомами Sn (величина перекриття орбіталей складає для $V_{Sn}-Sn \sim 0.03$, а для $V_{Sn}-S \sim 0.003$).

На даний час немає прямих експериментальних підтверджень наявності в SnS інших точкових дефектів, зокрема міжвузлових атомів олова й сірки,

антиструктурних комплексів, але є висока імовірність присутності таких дефектів в реальній структурі SnS, так як енергія їх утворення (ентальпія утворення) є порівняно невеликою [87], тому їх розгляд також є важливим.

3.2.2. Дефекти по Френкелю. Дефект Френкеля в суперкомірці одержується шляхом переведення атома олова в одну із сусідніх міжвузловин сусіднього двошарового пакета, при цьому в катіонній підгратці утворюється вакансія. Розміри суперкомірки дозволяють розташувати міжвузельний атом у першій або другій координаційній сфері відносно вакансії ґратки. Нами розглянуті власні точкові дефекти, які виникають при зміщенні атома Sn у міжвузлові позиції (Sn_M) з утворенням у підгратці олова вакансії (V_{Sn}), тобто дефекти Френкеля $\{V_{\text{Sn}}-\text{Sn}_M\}$.

Розрахунки дефектів, що представляють собою V_{Sn} і атом олова, зміщений у найближче від вакансії октаедричне міжвузля показали, що незалежно від початкового взаємного розташування пар $\{V_{\text{Sn}}-\text{Sn}_M^0\}$ у суперкомірці, після релаксації атоми Sn повертаються у вузли вихідної ґратки. Якісно таку стійкість структури можна пояснити з врахуванням взаємодій зміщеного атома Sn із близьким кристалічним оточенням. Зв'язуюча ковалентно-іонна взаємодія з іонами сірки при розглянутих зсувах практично не змінюється, однак відштовхуюча електростатична взаємодія однойменно заряджених атомів Sn сприяє поверненню міжвузлового Sn у вихідну позицію.

Як показали наші розрахунки мінімальна відстань між вакансією V_{Sn} і міжвузловим атомом Sn, при якому не відбувається їхня рекомбінація, становить $\sim 3.5 \text{ \AA}$, при цьому енергія комірки (у порівнянні із коміркою ідеального SnS) збільшується на $E_{\text{tot}} \sim 3.7 \text{ eV}$. Ця величина порівнянна з оціненими значеннями енергії утворення катіонних дефектів по Френкелю для інших монохалькогенідів IV групи.

Разом з тим необхідно мати на увазі, що формування помітної концентрації катіонних дефектів Френкеля, тобто пари вакансія + атом олова, зміщений у найближче октаедричне міжвузля, імовірно, не відбувається, і в рівноважних умовах буде відбуватися їхня рекомбінація. Тому нами було

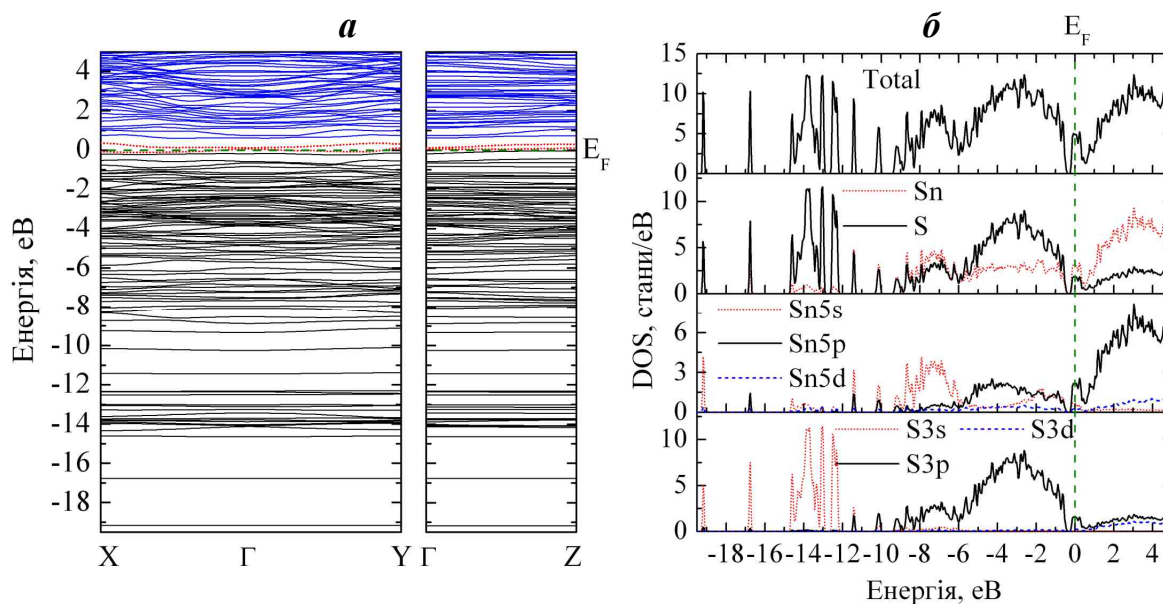


Рис. 3.6. Зонна структура (а), повна та локальні парціальні густини станів (б) кристала SnS з дефектом по Френкелю.

проведено розрахунок дефекту по Френкелю в моделі вакансія олова+атом олова, який зміщений в міжвузлову позицію сусіднього двошарового пакета. Електронна структура для такого типу дефекту приведена на рис. 3.6. Як видно з цього рисунка, дефект в такій моделі приводить до сильного розмивання енергетичного спектру та утворенню нових підзон у валентній зоні. При цьому в забороненій зоні відбувається утворення двох акцепторних рівнів. Присутність цих дефектів можна припустити лише в умовах зовнішніх впливів або в присутності інших дефектів у моносουλфіді олова, наприклад, домішок.

3.3. Вплив домішок V групи Періодичної системи на електронну структуру і густину станів кристалів SnS

Взаємодія домішкових атомів ($M = P, Sb, Bi$) з ґраткою матриці SnS приводить до модифікації потенціалу домішкового атома й до формування в енергетичному спектрі кристала глибоких рівнів. Енергетичне положення рівнів домішки залежить від того, наскільки добре її атоми «вписуються» в електронну й геометричну структуру основної ґратки, тобто визначається місцем розташування домішкових атомів у ґратці, їхніми розмірами й структу-

рою електронних оболонок. З цими ж факторами тісно зв'язана й гранична розчинність домішки в твердому тілі [162]. Із кристалохімічної точки зору, з врахуванням розмірів атомів (ковалентні радіуси Sn – 1.40 Å, S – 1.03 Å, P – 1.084 Å, Sb – 1.36 Å, Bi – 1.46 Å, [163]) і їх електронегативностей, домішка переважно повинна займати позиції у вузлах підгратки Sn. Чи буде домішка, впроваджена за схемою заміщення, діяти як донор або акцептор, значною мірою залежить від числа валентних електронів на домішковому і заміщеному атомах. В сполуці SnS атоми домішки P, Sb, Bi, заміщаючи двовалентне олово, перебувають в зарядовому стані 3+. Отже, атоми цих домішок, що знаходяться в кристалі у тривалентному стані, повинні проявляти донорні властивості.

Нами досліджено найпростіший випадок – заміщення одного атома олова на домішковий атом M в суперкомірці $\text{Sn}_{16}\text{S}_{16}$. Для одного атома домішки це відповідає 3.125 ат. %. Ця концентрація є більш високою, аніж гранична розчинність, наприклад, сурми в SnS (~ 2 ат.%) [56]. Для надійного кількісного порівняння слід було б збільшити число атомів в суперкомірці на порядок, що складно зробити з технічних причин через обмежені обчислювальні можливості. Зміни електронної структури SnS, викликані ефектом заміщення в підгратці олова $\text{M} \rightarrow \text{Sn}$ ілюструє рис. 3.7, на якому наведені електронна структура, повна й локальні парціальні густини станів. При введенні домішок заміщення $\text{M} \rightarrow \text{Sn}$ в моносульфід олова 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. В спектрі матриці з'являються нові стани за рахунок взаємодії $\text{P}3s$ -, ($\text{Sb}5s$ -, $\text{Bi}6s$ -) з $3s$ - і $3p$ -орбіталями найближчих атомів сірки: один нижче $\text{S}3s$ -смуги, а другий в щілині між зайнятими смугами $\text{S}3s$ (VBIII) і $\text{Sn}5s + \text{S}3p$ (VBII). В забороненій зоні нижче 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

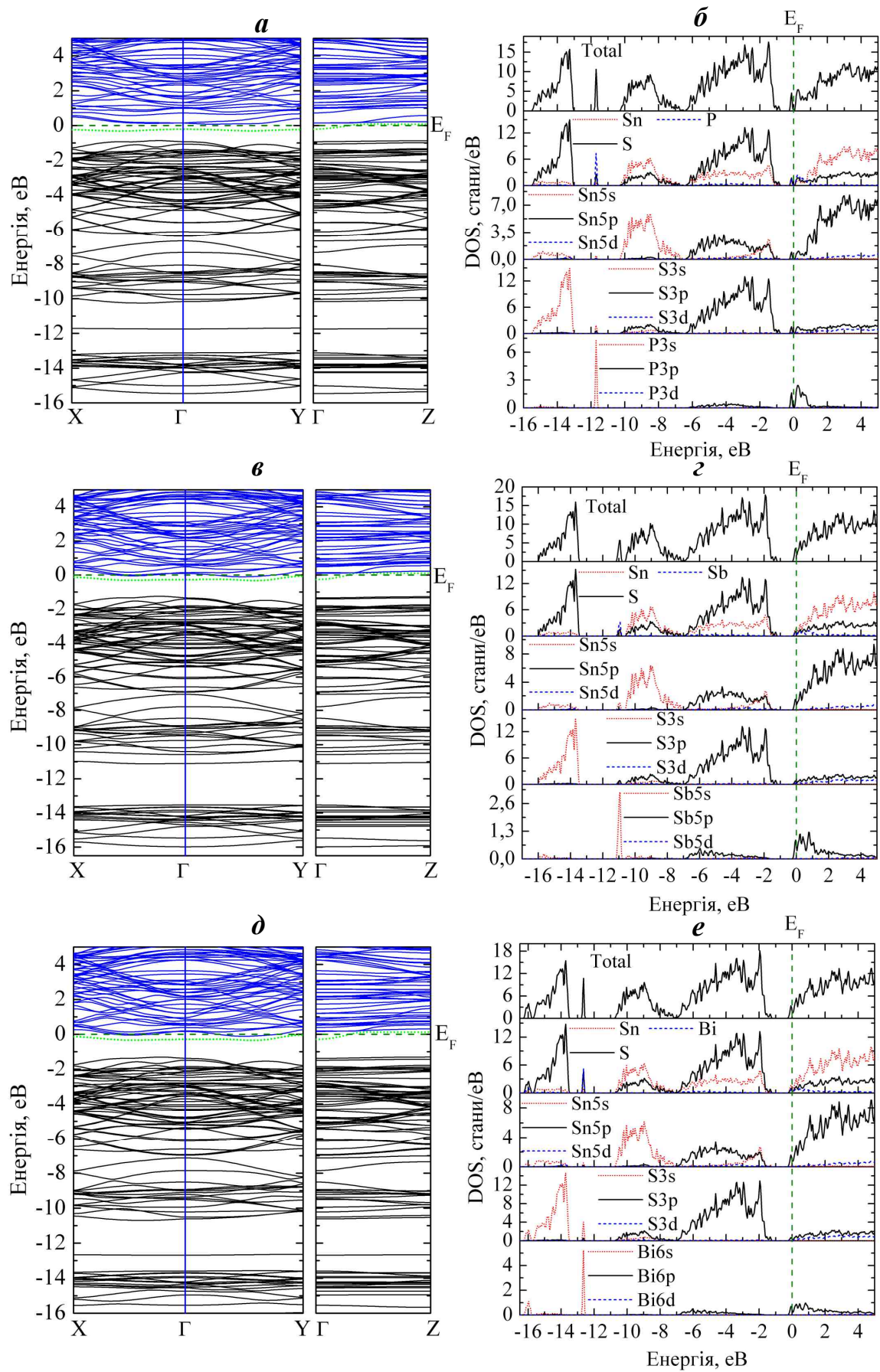


Рис. 3.7. Зонна структура, повна і локальні парціальні густини станів кристала SnS з катіонними домішками заміщення P_{Sn} (а, б), Sb_{Sn} (в, з) та Bi_{Sn} (д, е) в моделі суперкомірки $2 \times 2 \times 1$.

провідності (рис. 3.7, б, г, е). При легуванні моносульфід олова елементами V групи збільшується число валентних електронів (на один валентний електрон від кожного атома домішки), внаслідок чого зростає заповнення зон, що приводить до зміщення рівня Фермі ближче до зони провідності. Таким чином, домішки V групи в SnS дійсно проявляють донорні властивості.

Моделльні густини станів суперкомірок дозволяють прослідкувати за основними змінами валентного спектра легованого SnS в ізоелектронному ряді домішок $P \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ (рис. 3.7). Їх аналіз дозволяє стверджувати, що загальна будова валентного спектра в ряду системи $SnS:M$ ($M = P \rightarrow Sb \rightarrow Bi$) визначається трьома основними факторами: систематичним зсувом домішкових станів в область більших енергій (за абсолютною величиною); збільшенням концентрації валентних електронів; особливостями міжатомних взаємодій домішка–матриця в залежності від природи домішки. Так, зі збільшенням атомного номера Z домішкового катіона в ряду $P \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ при формальній ступені окиснення M^{3+} відбувається послідовне зростання енергії зв'язку густини станів. Взаємодія домішкових атомів з станами координуючих їх атомів матриці (атомів сірки) визначає також зміну енергетичного положення смуг в густині станів. Із рис. 3.7 видно, що для ряду домішок $P \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ має місце зсув $S\ 3s$ -, $3p$ -смуг в сторону менших енергій зв'язку у порівнянні з бездефектним кристалом, що можна зв'язати зі збільшенням ступені іонності зв'язку.

Експериментально вплив домішок V групи Періодичної системи на електричні та фотоелектричні властивості кристалів SnS вивчався нами на прикладі домішки сурми (див. § 3.6) [19, 23–25, 28–31]. В результаті цих досліджень встановлено, що введення домішки Sb в моносульфід олова приводить до збільшення питомого темного опору, що свідчить про наявність самокомпенсації донорної дії домішки одиночними двократно іонізованими акцепторними вакансіями олова.

Самокомпенсація передбачає [164], що легування донорними або акцепторними домішками стимулює утворення власних дефектів, які мають протилежну електричну активність. Таким чином, легуюча дія домішки може

бути істотно подавлена. Натомість, самокомпенсація електрично активної домішки сурми в моносульфіді олова одиночними катіонними вакансіями виявляється недостатньою, щоб пояснити усі спостережувані експериментальні закономірності. Так, той факт, що збільшення концентрації домішки сурми в кристалах SnS не приводить до інверсії типу провідності з p на n вказує на те, що механізм компенсації носить більш складний характер і для пояснення глибокої самокомпенсації необхідно враховувати не тільки одиночні вакансії, але й комплексоутворення.

3.4. Дефект типу $\{V_{Sn}-Sb_{Sn}\}$

При введенні в моносульфід олова електрично активної домішки сурми, кристалу в цілому енергетично вигідно змінити концентрацію власних електрично активних дефектів – катіонних вакансій, що компенсують легуючу дію домішки. Тому при аналізі процесів формування властивостей легованих кристалів SnS:Sb виникає необхідність врахування можливості взаємодії введених домішкових дефектів з власними точковими дефектами кристала. Різниця в розмірах атомів сурми і олова приводить до виникнення локальних пружних деформацій поблизу вузлів кристалічної ґратки, зайнятих атомами сурми. З іншого боку катіонна вакансія створює в матеріалі локальні деформації протилежного знака. Ясно, що такі дефекти, що створюють протилежні за знаком локальні деформації мають тенденцію до зближення і утворення комплексів, які понижують вільну енергію матеріалу. Отже поряд з одиночними катіонними вакансіями, зі збільшенням концентрації домішки сурми велика ймовірність утворення комплексів, що складаються із домішкових атомів Sb і катіонних вакансій, здатних істотно понизити енергію дефектів і внаслідок цього істотно збільшити ефект самокомпенсації.

Утворення комплексів, які складаються з пари «вакансія олова – сурма в підґратці олова» властиве кристалом SnS:Sb, одержаних різними методами: сублімації та з розплаву методом Бріджмена. Формування комплексів $\{V_{Sn}-Sb_{Sn}\}$ відбувається безпосередньо на стадії росту кристала внаслідок мі-

грації дефектів і домішок. При заданій шляхом легування досить високій концентрації донорів Sb_{Sn} формування комплексів є результатом двох послідовних процесів: утворення вільної вакансії та її міграції до вузла ґратки, в якому знаходиться домішковий атом сурми.

Для вивчення впливу комплексоутворення на самокомпенсацію розглянемо найпростіший комплекс типу «катіонна вакансія – домішковий атом Sb » $\{\text{V}_{\text{Sn}}-\text{Sb}_{\text{Sn}}\}$. Зміну електронної структури при наявності одночасно двох типів дефектів, вакансії в катіонній підґратці V_{Sn} і дефекту заміщення атома олова на атом сурми Sb_{Sn} розглянемо для формальної стехіометрії (складу) $\text{Sn}_{0.875}\text{Sb}_{0.0625}\text{V}_{0.0625}^{\text{Sn}}\text{S}$. У випадку комплексних дефектів $\{\text{V}_{\text{Sn}}-\text{Sb}_{\text{Sn}}\}$ у суперкомірці як домішкові атоми сурми, так і катіонні вакансії розташовувались на максимально можливій відстані один від одного задля мінімізації взаємодії між ними і розглядались як ізольовані центри. На рис. 3.8, *а, б* наведені електронна структура, повна та парціальні густини станів для даної конфігурації комплексу $\{\text{V}_{\text{Sn}}-\text{Sb}_{\text{Sn}}\}$. Наявність у кристалічній ґратці моносουλфіду олова дефекту типу $\{\text{V}_{\text{Sn}}-\text{Sb}_{\text{Sn}}\}$ викликає появу у щілині валентної зони між зайнятими станами найнижчої $\text{S}3s$ -смуги й середньої $\text{Sn}5s+\text{S}3p$ -смуги двох впроваджених станів (рис. 3.8, *а, б*), 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 $\text{SnS}:\text{Sb}$ залишається p -типу провідності, про що свідчить наявність акцепторного рівня в забороненій зоні поблизу вершини валентної зони і додатне значення термоерс.

Таким чином, при малих концентраціях домішки (< 0.1 ат. %) в кристалах $\text{SnS}:\text{Sb}$ донорна дія домішкових атомів Sb («заліковуючих» катіонні вакансії) не повністю компенсується акцепторною дією наявних у ґратці катіонних вакансій і хоча концентрація носіїв p -типу зменшується [39], інверсія типу провідності не спостерігається. Зі збільшенням концентрації домішки (до 1–2 ат.%) сурма крім заповнення вакансій, розчиняється також шляхом заміщення Sn у зайнятих вузлах кристалічної ґратки. При цьому відбувається

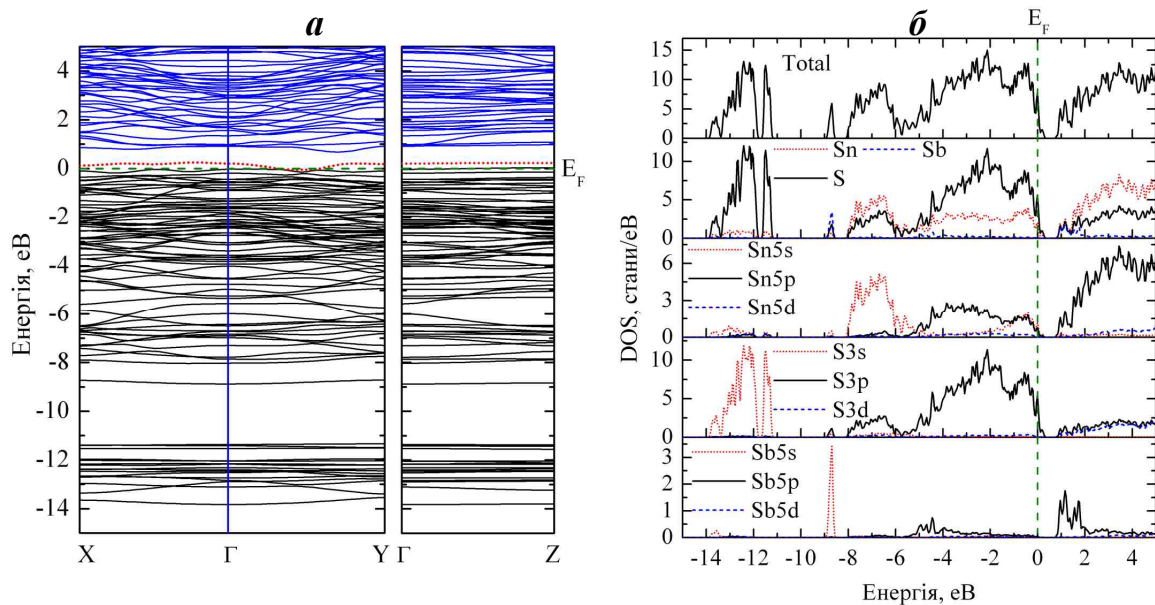


Рис. 3.8. Зонна структура (а), повна і локальні парціальні густини станів (б) кристалла SnS з дефектом типу $\{V_{Sn}-Sb_{Sn}\}$ в моделі суперкомірки $2 \times 2 \times 1$.

зсув границі області гомогенності SnS в сторону збільшення концентрації сірки [56] і, як наслідок, збільшується концентрація катіонних вакансій та імовірність комплексоутворення. Отже, при введенні в моноссульфід олова електрично активної домішки сурми має місце збільшення розчинності власних дефектів кристалічної ґратки, які компенсують легуючі дії домішки, тобто спостерігається явище самокомпенсації [164]. За умови, що двозарядна катіонна вакансія утворює комплекс із одним однократно іонізованим домішковим атомом Sb, заряд яких має протилежний знак, парні комплекси $\{V_{Sn}-Sb_{Sn}\}$ виявляються зарядженими, створюючи один позитивно заряджений носій заряду (дірку) на кожен комплекс.

3.5. Карти електронної густини дефектних кристалів SnS

Зміни в розподілі повної електронної густини $\rho(\mathbf{r})$, викликані видаленням катіона, аніона й формуванням вакансій (V_{Sn} , V_S), а також заміщенням атома олова на домішковий атом M в моноссульфіді олова, зручно вивчати за допомогою карт зарядової густини й порівняння їх характеру розподілу в різних кристалографічних площинах. На рис. 3.9, 3.10 наведені двовимірні кар-

ти електронної густини бездефектного стехіометричного кристала (рис. 3.9, *а, б*) та кристалів SnS, які містять катіонні (рис. 3.9, *в, г*) і аніонні (рис. 3.9, *д, е*) вакансії, домішкові атоми заміщення М (рис. 3.10) і комплекс типу $\{V_{Sn}-Sb_{Sn}\}$ (рис. 3.11) для двох характерних кристалографічних площин (001) і (010).

За формою карт розподілу повного заряду (рис. 3.9, *в–е*) можна зробити висновок, що збурення електронної густини при наявності катіонної (V_{Sn}) і аніонної (V_S) вакансій зазнають атоми, принаймні, двох їхніх координаційних сфер. З рис. 3.9, *в–е* видно, що хімічні зв'язки, розірвані при видаленні атома олова (сірки) з вузла ґратки, не відновлюються з утворенням нових ковалентних зв'язків через вакансію, тобто містки між найближчими до вакансії атомами й вакансією (V_{Sn} , V_S) зникають.

Як ми вже відзначали вище (п. 3.3), при легуванні катіонної підґратки домішками фосфору, сурми та вісмуту в електронній структурі матриці з'являються досить глибокі рівні, які відповідають електронним станам, локалізованим на домішкових атомах й найближчих до нього атомах сірки. Це свідчить про виникнення сильного хімічного зв'язку між атомами домішки й сірки. Про характер цього зв'язку можна судити по просторовому розподілу густини електронного заряду. Контури між домішковими атомами фосфору, сурми, вісмуту й сірки (рис. 3.10) близькі до таких для катіона й аніона основної матриці, що свідчить про сильну хімічну взаємодію між ними. Основну роль в ефектах ковалентного зв'язку між домішкою й найближчими атомами сірки грають взаємодії $S3p-P3p(Sb5p, Bi6p)$ (рис. 3.7). Для більшої наглядності зміни характеру зв'язку домішковий атом–сірка у ряді домішок $P \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ на рис. 3.10 наведені карти електронної густини у двох площинах (001) та (010). Видно, що в ряду $P \rightarrow Sb \rightarrow Bi$ має місце послаблення зв'язку домішкового атома з сіркою.

Тип домішкового атома заміщення ($M \rightarrow Sn$) слабо впливає на електронні характеристики атомів другої координаційної сфери: зв'язки $Sn-S$ мають виражений ковалентний тип як і в бездефектному кристалі SnS.

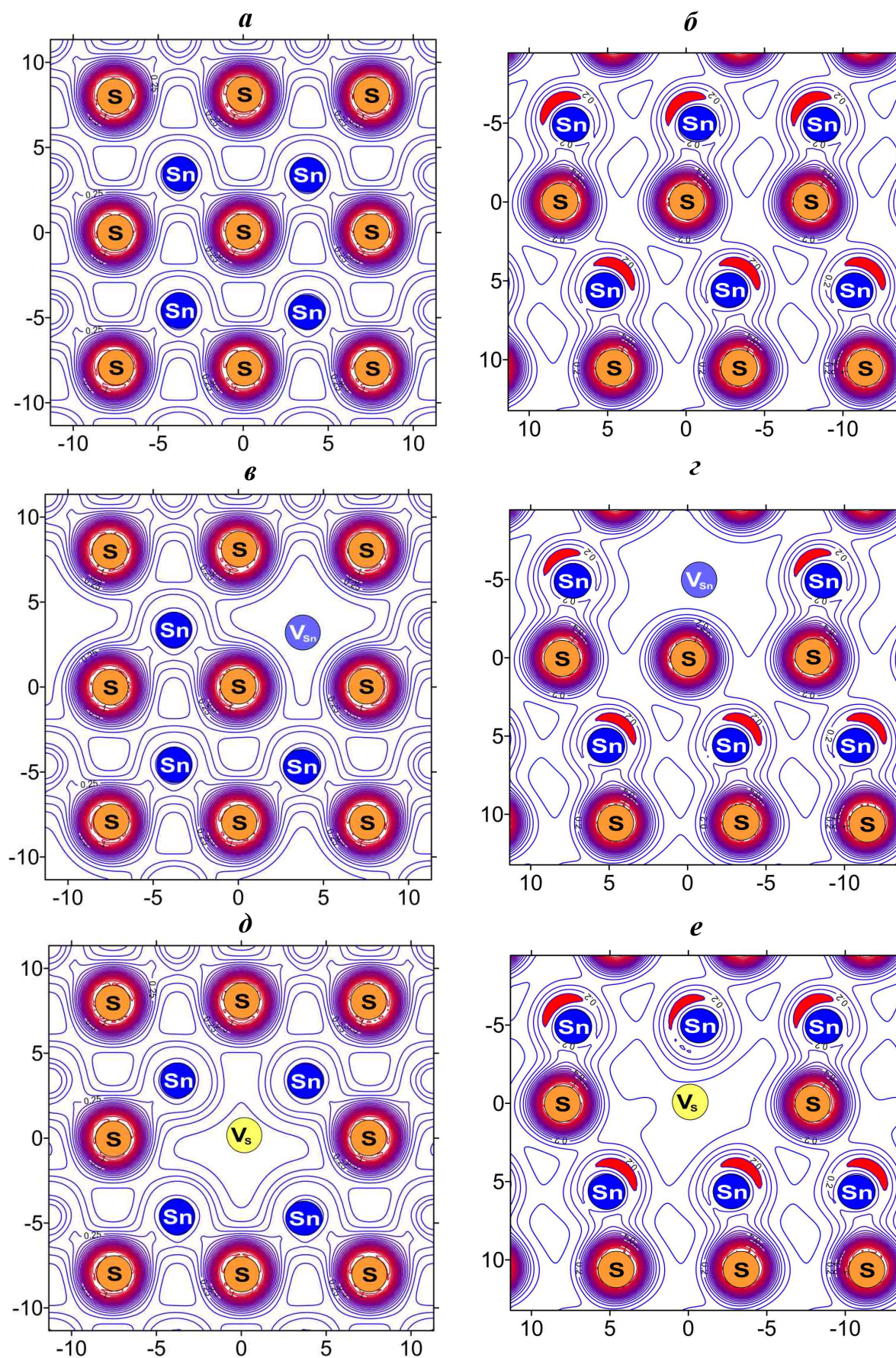


Рис. 3.9. Карти просторового розподілу густини заряду валентних електронів бездефектного (*a*, *б*), з вакансією олова (*в*, *г*) та з вакансією сірки (*д*, *е*) кристала SnS в площинах: (001) – *a*, *в*, *д* та (010) – *б*, *г*, *е*.

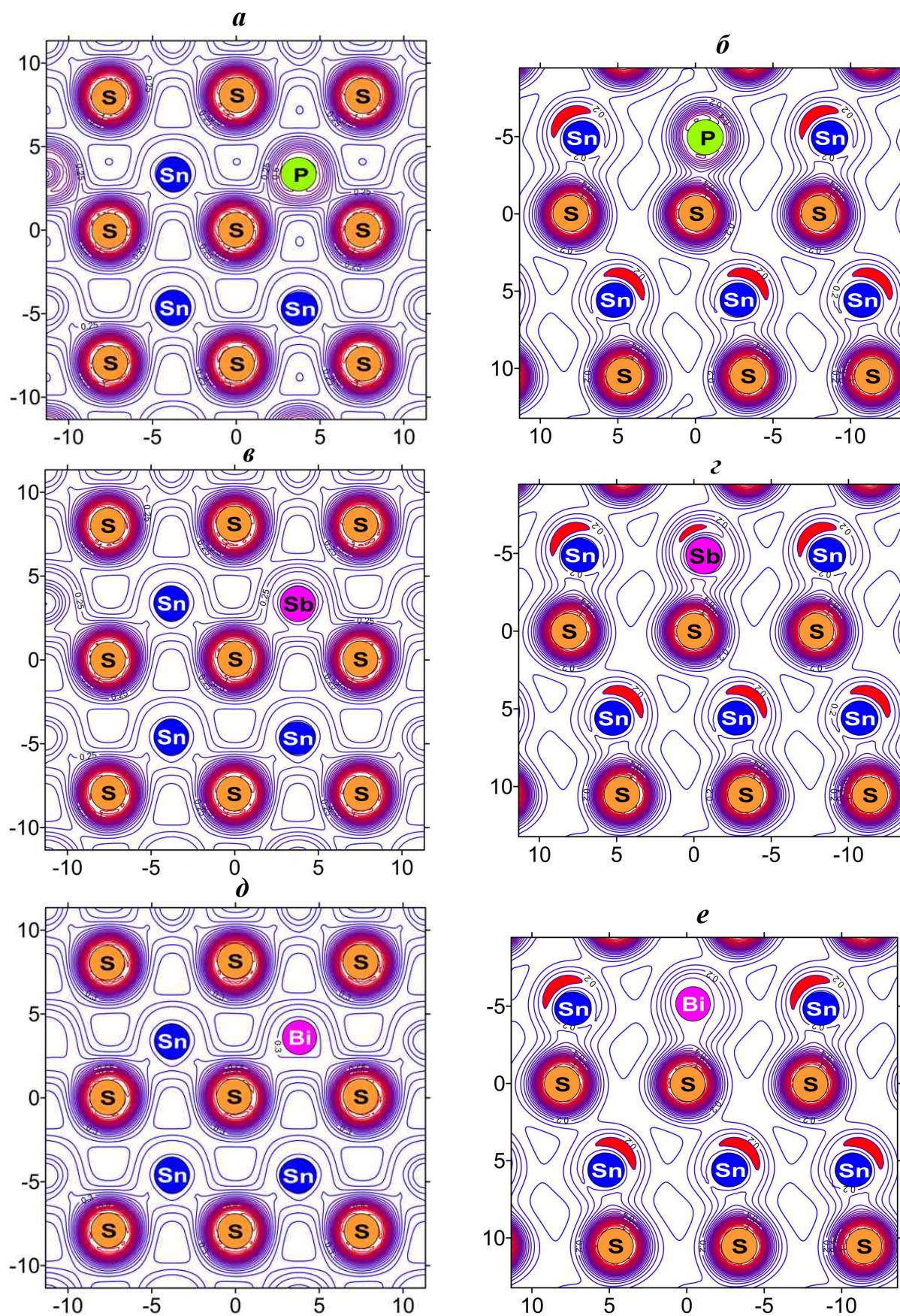


Рис. 3.10. Карты просторового розподілу густини заряду валентних електронів в моносулфіді олова, легованого домішками заміщення P (*a*, *б*), Sb (*в*, *г*) та Bi (*д*, *е*) в площинах: (001) – *a*, *в*, *д* та (010) – *б*, *г*, *е*.

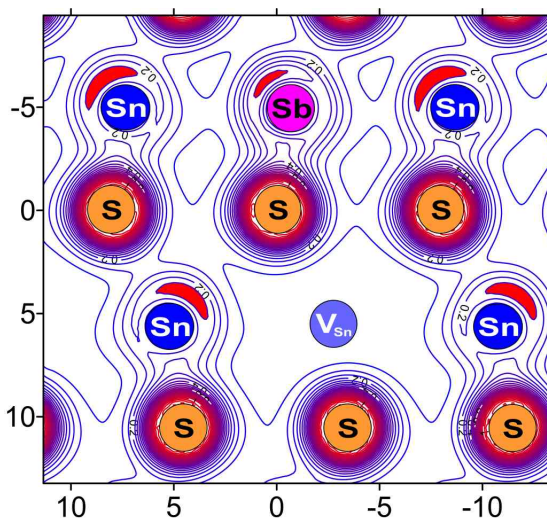


Рис. 3.11. Карта просторового розподілу густини валентного заряду кристала SnS з наявним дефектом типу $\{V_{Sn}-Sb_{Sn}\}$ в площині (010).

В залежності від типу домішкового атома М зміни як заселеностей атомних орбіталей, так і зарядів атомів Sn незначні, у той час як заряди, локалізовані на атомах домішки і аніонної підґратки, змінюються більш істотно, що наглядно ілюструють карти розподілу густини валентного заряду на зв'язку М–S (рис. 3.10).

3.6. Електричні та фотоелектричні властивості моносulfіду олова, активованого сурмою

Відповідно до діаграми стану розрізу SnS–Sb (рис. 1.4) область твердих розчинів на основі моносulfіду олова простягається до 2 мол.% Sb [56]. При введенні Sb в SnS шляхом додавання у вихідну шихту сполуки Sb_2S_3 відбувається зростання концентрації власних точкових дефектів (в основному катіонних вакансій) за рахунок збільшення надлишкової сірки, що також приводить до розширення області гомогенності.

Спеціально не активовані й активовані сурмою кристали SnS вирощували методом статичної сублімації в попередньо відкачаних запаяних кварцових ампулах. Габітус кристалів – тонкі пластинки з розвитою гранню (001) і розмірами до $8 \times 5 \times 0.1$ мм. Нелеговані кристали SnS є низькоомними, мають *p*-тип провідності й слабо фоточутливі. Темнова питома електропровідність, виміряна вздовж шарів, на зразках з різних партій вирощених кристалів, ста-

новить $\sigma_T = 10^{-2} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, що узгоджується з даними [74, 77]. Зі збільшенням температури в діапазоні 300–500 К темнова провідність зростає за експоненціальним законом з енергією активації $\sim 0.2 \text{ еВ}$. Разом з тим, інколи виростили кристали з «металевим» характером температурної залежності провідності, що властиво виродженим напівпровідникам.

Легування кристалів SnS донорною домішкою Sb у кількості до 1 ат. % викликає різке зменшення темної провідності до $\sigma_T = 10^{-5} - 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а інтегральна фоточутливість при цьому збільшується (кратність зміни електропровідності, виміряної на білому світлі (при освітленості $L = 10^4 \text{ лк}$) і в темноті, становить $\sigma_{\text{св}}/\sigma_T = (2 \div 5) \times 10^3$), що пов'язано з компенсацією позитивного заряду катіонних вакансій при введенні домішкових атомів сурми і дефектністю структури самої сполуки. Таким чином, не зважаючи на високу концентрацію домішки Sb, досліджувані нами кристали були високоомними, тобто концентрація компенсуючих акцепторів (V_{Sn}) перевищувала концентрацію глибоких донорів (Sb_{Sn}).

Різка зменшення темної провідності й поява значної фоточутливості при введенні домішки Sb в моносulfід олова вказує на те, що реалізується механізм сенсibilізації фоточутливості. Для того, щоб кристал був фоточутливим, необхідно, щоб збуджені світлом дірки локалізувалися на сенсibilізуючих центрах і були термічно стабільними на цих самих центрах [165]. Для здійснення механізму сенсibilізації необхідна наявність у кристалах не менш двох типів рекомбінаційних центрів: «швидких» s -центрів з великим перерізом захоплення основних носіїв й «повільних» r -центрів з малим перерізом захоплення [166]. Значна частина властивостей, специфічних для конкретного фотопровідника залежать безпосередньо від енергетичного положення рівня сенсibilізуючого r -центра. Основними характеристиками, на підставі яких роблять висновок про наявність r -центрів в кристалі, є температурна залежність фотопровідності та залежність фотоструму від інтенсивності світла (люкс-амперна характеристика, ЛАХ).

Сімейство температурних залежностей ФП кристала SnS:Sb, виміряних при оптичному збудженні інтегральним світлом різної інтенсивності, наведено на рис. 3.12. Як видно з цього рисунка, на температурних залежностях ФП проявляються два конкуруючі процеси: в області низьких температур – термоактивація, що переходить у термічне гасіння фотопровідності (ТГФ), по завершенні якого знову відбувається термоактивація. Крім того, в області ТГФ спостерігалися характерні для явища температурного гасіння надлінійні люкс-амперні характеристики ФП. Надлінійні ділянки ЛАХ відповідають ділянкам ТГФ. Температура, при якій починається гасіння ФП, залежить від рівня збудження: вона тим вища, чим вища швидкість генерації носіїв (це ілюструється порівнянням кривих 1, 4 на рис. 3.12). Найбільша ступінь температурного гасіння ФП спостерігається при мінімальних рівнях збудження (крива 4, рис. 3.12). Згідно [165, 166] температура T^* , яка відповідає початку гасіння фотопровідності, задовольняє умові:

$$p^* = g_s \frac{C_{nr}}{C_{pr}} N_c \exp[-E_{cr} / (kT)], \quad (3.4)$$

де p^* – концентрація вільних дірок при $T = T^*$, g_s – визначає парціальний вихід рекомбінаційного потоку на s -центри.

Закінчення температурного гасіння фотопровідності відповідає практично повному виключенню r -центрів із процесу рекомбінації – вони перетворюються в центри прилипання для дірок. Формула (3.4) дає можливість визначити енергетичну відстань r -центрів від дна зони провідності із залежності $\ln p^* = f(1/T)$ (або $\ln I_\phi = f(1/T)$) у випадку діркового напівпровідника. Визначена таким чином глибина залягання r -центрів в кристалах SnS:Sb рівна $E_{cr} = 0.4 \pm 0.02$ eV.

Температурне гасіння ФП є однією з основних ознак двоцентрової моделі рекомбінації в широкозонних фотопровідниках [166]. Так як в спеціально не легованих кристалах SnS термічне гасіння ФП не спостерігається, а має місце тільки в легованих, то логічно припустити, що роль «очутливлюючих» r -центрів повільної рекомбінації відіграє домішка Sb.

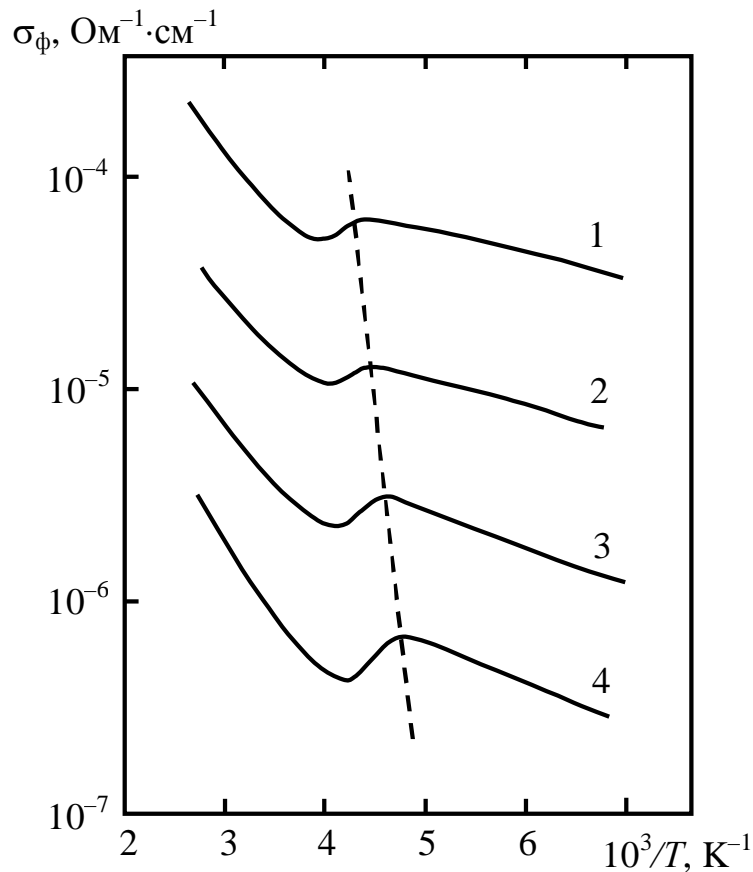


Рис. 3.12. Сімейство температурних залежностей інтегральної ФП

кристала SnS:Sb при різних освітленостях L , лк:

1 – 10^4 ; 2 – $2.5 \cdot 10^3$; 3 – $6.25 \cdot 10^2$; 4 – $1.5 \cdot 10^2$.

До початку температурного гасіння фотопровідності у досліджених кристалах SnS:Sb спостерігалася низькотемпературна термоактивація ФП. Існує кілька причин низькотемпературної активації концентрації нерівноважних носіїв заряду і фотоструму. Враховуючи той факт, що при введенні домішки сурми в моноссульфід олова спостерігається різке зростання питомого опору кристалів, викликане компенсацією донорними домішками Sb акцепторних станів, створених вакансіями V_{Sn} , найбільш вірогідною є модель активації фотопровідності, запропонована авторами [166] для сильнокомпенсованих напівпровідників, яка враховує як наявність різних типів центрів рекомбінації, так і центрів прилипання.

Однією з найбільш чутливих характеристик до зміни дефектної структури кристалів SnS є спектральний розподіл фотопровідності, який визначає залежність ФП напівпровідника від енергії (довжини хвилі) падаючого ви-

промінювання. У загальному випадку спектр ФП відображає наявність двох фотоефектів: власного та домішкового. Відмінною ознакою власного фотоефекту є взаємодія падаючих фотонів з колективними електронними станами ґратки, внаслідок якої утворюються вільні нерівноважні пари електрон-дірка. При цьому фотони поглинаються електронними станами, зв'язаними з валентною зоною дозволених енергій, а збуджені електрони переходять в зону провідності, залишаючи у валентній зоні дірки. Вказані процеси характеризуються сильною електрон-фононою взаємодією і приводять до коефіцієнта поглинання, який перевищує 10^3 см^{-1} . Домішковий фотоефект зумовлений взаємодією фотона з електронним станом, локалізованим біля дефекту або домішки та характеризується відносно невеликим перерізом взаємодії ($\sim 10^{-6} \text{ см}^2$), що при середніх концентраціях домішки порядку 10^{16} см^{-3} приводить до значень коефіцієнта поглинання біля 1 см^{-1} . Внаслідок взаємодії фотона з домішковим центром (дефектом) в одній із зон дозволених енергій виникає вільний носій заряду (електрон або дірка), а поблизу домішкового центру (дефекту) – локалізований зв'язаний носій заряду протилежного знаку (дірка або електрон).

Таким чином, у зарядовому відношенні власний і домішковий фотоефекти відрізняються лише величиною квантового виходу, тобто числом вільних зарядів, які збуджуються одним поглинутим фотоном. Однак ця чисто кількісна відмінність приводить до важливої якісної відмінності, яка полягає в наступному. У випадку власного фотоефекту рух зарядів у напівпровідниковому кристалі можна зареєструвати як при прикладанні зовнішньої напруги до кристала (саме цей ефект і є фотопровідність), так і без зовнішнього джерела напруги (ефект виникнення фотоелектрорушійних сил). В останньому випадку фотострум у колі виникає внаслідок руху зарядів, створених фотонами у внутрішніх електричних полях, які утворюються різного роду неоднорідностями. У випадку домішкового фотоефекту один із нерівноважних зарядів виявляється локалізованим, внаслідок чого другий, вільний заряд може зміщуватися від локалізованого тільки на довжину дебаєвського радіу-

са екранування. В результаті в зразку виникає внутрішнє поле, яке компенсує уже існуюче поле неоднорідності: струм припиняється.

Таким чином, фотопровідність існує в обидвох випадках, у той час як ефект виникнення фотоелектрорушійних сил – тільки у випадку власного фотоефекту. Останнє є дуже важливим, оскільки в кристалах монохалькогенідів олова існує фотоерс. Отже паралельне дослідження спектрів фотопровідності, фотоерс та крайового поглинання дозволяє розділити власний та домішковий фотоефекти.

У загальному випадку спектральна залежність фотоструму задається виразом [167]:

$$I_{\phi} = e(\mu_n + \mu_p) \frac{U}{l^2} \Phi_0 \cdot \beta \cdot (1 - R^0) \tau \cdot F, \quad (3.5)$$

де μ_n і μ_p – дрейфова рухливість носіїв заряду; τ – рекомбінаційний час життя нерівноважних носіїв заряду; l – довжина зразка; R^0 – коефіцієнт відбивання; U – зовнішня різниця потенціалів, прикладена до зразка; Φ_0 – інтенсивність падаючого світла; β – квантовий вихід; F – фактор впливу поверхні, який характеризує відношення вимірюваного фотоструму до «ідеального», тобто такого значення, яке він би приймав у випадку відсутності поверхневої рекомбінації ($S = 0$) і повного поглинання падаючих на поверхню квантів світла Φ_0 . Таким чином, спектральна залежність $I_{\phi}(\lambda)$ визначається спектральним ходом $R^0(\lambda)$.

Типові неполяризовані спектри фотопровідності монокристалічних пластин SnS:Sb, орієнтованих в площині (001), виміряні при кімнатній і низькій температурах наведені на рис. 3.13, криві 1, 2. Запис спектрів ФП здійснювали в режимі постійного електричного поля і модуляції інтенсивності падаючого монохроматичного світла. При використаній частоті модуляції 130 Гц, тривалість світлового імпульсу була набагато більшою за час генерації й релаксації нерівноважних носіїв струму. Як видно з рис. 3.13, фоточутливість кристалів SnS:Sb спостерігається в широкій спектральній області від 0.7 до 2.2 еВ. Для встановлення природи наявних максимумів в спектрах ФП

кристала SnS:Sb проведемо їх порівняння з відомими спектрами крайового поглинання (криві 3–5, рис. 3.13) [103]. Із цього рисунку видно, що інтенсивні смуги фотопровідності з яскраво вираженими максимумами знаходяться в області краю власного поглинання, тобто викликані власними зона-зонними переходами. Фотоактивне поглинання в області краю власного поглинання при $h\nu > 1$ еВ, що проявляється в наявності чіткого максимуму в спектрі ФП при $h\nu_{\max 1} = 1.16$ еВ (крива 1, рис. 3.13), обумовлено непрямыми зона-зонними переходами $\Sigma_1 \rightarrow \Delta_2$ (рис. 2.4), а більш високоенергетичний максимум $h\nu_{\max 2} = 1.28$ еВ пов'язаний з прямими міжзонними переходами $\Delta_2 \rightarrow \Delta_2$. Раніше авторами роботи [168] при дослідженні спектрів ФП кристалів SnS, вирощених методом Бріджмена, в області краю власного поглинання також були зафіксовані дві смуги з максимумами 1.13 та 1.43 еВ. Форма кривої спектра фотопровідності з максимумами в області краю власного поглинання пояснюється, як правило, збільшенням коефіцієнта поглинання при переході до власної смуги, що приводить до зосередження збудження нерівноважних носіїв заряду в приповерхневому шарі досліджуваного кристала SnS і включенню поверхневого каналу рекомбінації. Плавний короткохвильовий спад в спектрі ФП і наявність високоенергетичної особливості поблизу 1.6 еВ свідчать про малу швидкість поверхневої рекомбінації нерівноважних носіїв заряду в досліджених кристалах SnS:Sb.

За умови, якщо в кристалі наявні структурні дефекти у досить великих концентраціях, то фотопровідність може спостерігатися в області довжин хвиль за краєм власного поглинання, оскільки пряме збудження з домішкового центра, енергетичний рівень якого лежить у забороненій зоні, потребує меншої енергії ніж зона-зонне збудження. Дійсно, при $T = 100$ К за краєм фундаментального поглинання в спектрах ФП кристалів SnS:Sb спостерігаються дві смуги домішкової фотопровідності, енергетичне положення максимумів яких становить 0.83 еВ й 0.93 еВ (крива 2, рис. 3.13). Зі збільшенням температури зразка до $T = 293$ К у спектрі ФП залишається тільки одна довгохвильова домішкова смуга (крива 1, рис. 3.13). Для ідентифікації

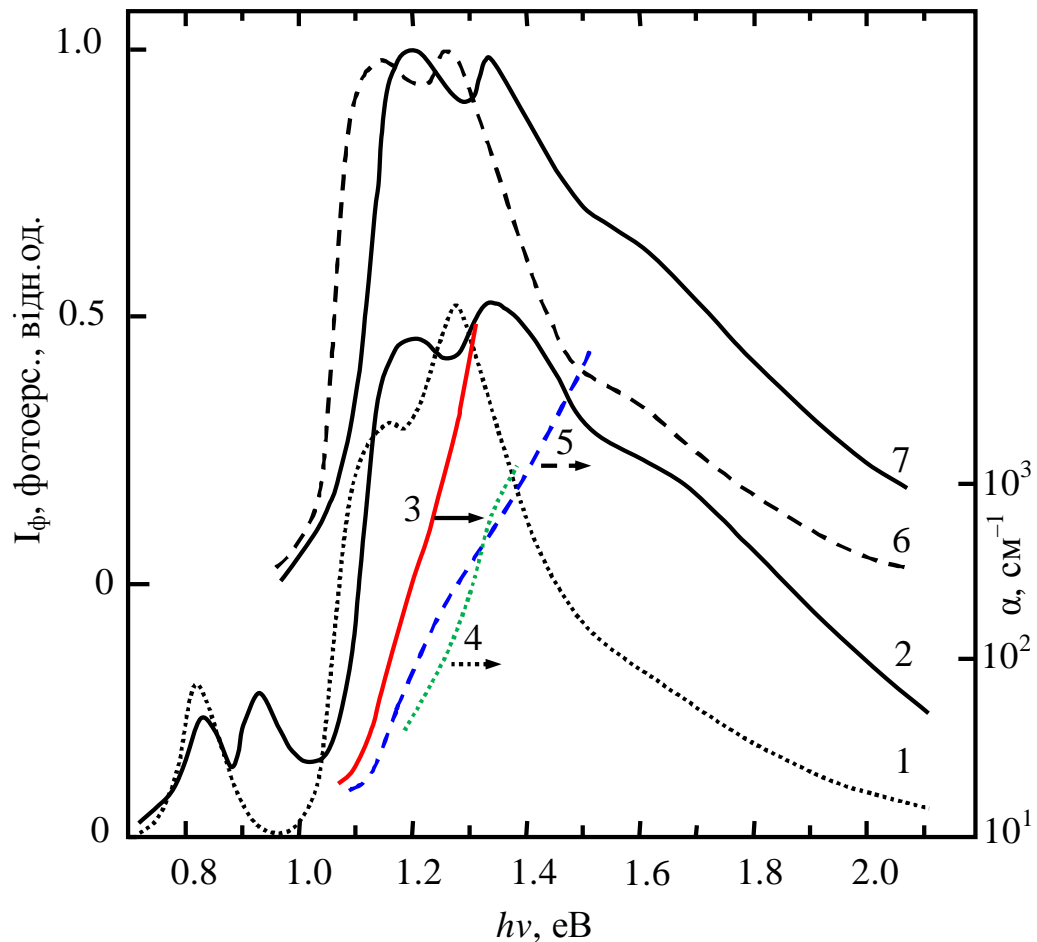


Рис. 3.13. Спектри фотопровідності (1, 2), фотоерс (6, 7) кристала SnS:Sb і оптичного поглинання (3–5) спеціально неактивованого SnS [103].

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

природи домішкових смуг в спектрах ФП нами [19] запропонована модель двоцентрової рекомбінації, яка базується на зіставленні результатів розрахунку електронної структури дефектних кристалів SnS з експериментальними даними по фотопровідності. Згідно виконаних нами розрахунків електронної структури, в моноссульфіді олова домішкові дефекти заміщення Sb_{Sn} створюють у забороненій зоні донорний рівень з енергією іонізації 330 меВ, а власні точкові дефекти, заряджені катіонні вакансії – акцепторний рівень із енергією іонізації 280 меВ. Із порівняння розрахованих енергій залягання донорного й акцепторного рівнів відносно країв дозволених зон й енергетичного положення максимуму домішкових смуг відносно власного максимуму ФП можна зробити висновок, що відповідальними за домішковий максимум ФП

$h\nu = 0.93$ eВ є акцепторні центри, утворені катіонними вакансіями V_{Sn} , а за максимум з $h\nu = 0.83$ eВ – донорні центри, обумовлені домішками заміщення Sb_{Sn} , що відіграють роль «очутливлюючих» r -центрів повільної рекомбінації.

В кристалах $SnS:Sb$ нами виявлена об'ємна фотоерс (рис. 3.13, криві 6, 7). Для вимірювання фотоерс використовували поздовжній режим з контактами, нанесеними на природну грань кристала (001). Ширина світлового зонда не перевищувала 0.5 мм. Контакти були омичними, що підтверджувалось лінійністю ВАХ як при освітленні, так і в темноті. За абсолютною величиною фотоерс становить ~ 100 мкВ при освітленні. Із зіставлення спектрів фотопровідності і фотоерс (рис. 3.13, криві 1, 6) видно, що максимумами спектрального розподілу фотоерс відповідають тим самим енергіям, що й максимумами власної ФП, тобто знаходяться в області краю фундаментального поглинання моносульфіду олова. У досліджених кристалах $SnS:Sb$ не виявлено вкладу домішкової ФП у формування фотоерс як при кімнатній, так і при низьких температурах. Таким чином, фотоерс виникає в об'ємі кристала $SnS:Sb$ у результаті генерації електронно-діркових пар світлом з області власного поглинання з наступним їх просторовим розділенням.

Відповідно до сучасних уявлень, фотовольтаїчний ефект у напівпровідниках базується на явищі просторового розділення нерівноважних електронно-діркових пар, які генеруються світлом. Поглинання світла й фотоіонізація тільки збільшують число вільних електронів і дірок, але не розділяють їх у просторі. Для виникнення фотовольтаїчного ефекту повинні існувати додаткові причини розділення нерівноважних носіїв заряду різних знаків. До виникнення фотоерс може привести будь-яка неоднорідність в об'ємі кристала. Ця неоднорідність може створюватися як флуктуацією домішок у зразку, так і включеннями другої фази. Для неоднорідних зразків характерні фотовольтаїчні явища, що виникають як результат модуляції внутрішніх потенціальних бар'єрів. У нашому випадку найбільш імовірною причиною виникнення об'ємної фотоерс є неоднорідний розподіл компенсуючої домішки сурми й структурних дефектів типу $\{V_{Sn}-Sb_{Sn}\}$. Даний дефект являє собою неодно-

рідно розподілені заряджені центри, 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. Спостережуване зменшення сигналу фотоерс із підвищенням температури зразка пов'язане зі зменшенням об'єму й висоти потенціальних бар'єрів, а також з посиленням термічної іонізації центрів.

Здатність кристалів SnS:Sb генерувати ерс під дією світла з області фундаментального поглинання цього напівпровідника дозволяє використати даний ефект для створення фотоперетворювачів сонячної енергії на базі шаруватих кристалів SnS, легованих сурмою.

Таким чином, одержані результати підтверджують перспективність досліджень власних та домішкових точкових дефектів в шаруватих кристалах типу $A^{IV}B^{VI}$ із залученням модельних розрахунків з використанням методів теорії функціонала електронної густини в наближенні суперкомірки в поєднанні з експериментальними методами дослідження електричних та фотоелектричних властивостей.

Висновки до розділу 3

1. В рамках теорії функціонала електронної густини в наближеннях LDA і LDA+U з використанням суперкомірок проведені розрахунки зонного спектра $E(\mathbf{k})$, густини електронних станів $N(E)$, розподілу валентного заряду моносουλфіду олова з наявними власними (вакансії олова (V_{Sn}) та сірки (V_{S}), дефекти по Френкелю) та домішковими (домішки заміщення $M \rightarrow \text{Sn}$, $M = \text{P, Sb, Bi}$) точковими дефектами та дефекту типу $\{V_{\text{Sn}}-\text{Sb}_{\text{Sn}}\}$.
2. Встановлено, що вакансія олова в SnS створює в забороненій зоні акцепторний рівень, розташований на 0.28 eV вище верха 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, стани якого утворені p -орбіталями атомів олова, що оточують вакансію сірки з глибиною залягання 0.34 eV відносно дна зони провідності.
3. Показано, що ефективним способом модифікації електричних та фотоелектричних властивостей SnS і розширення їх функціональних можливостей є легування кристалів донорною домішкою Sb з метою компенсації характерних для цієї сполуки власних дефектів акцепторного типу. Домішкові атоми сурми в моносулфіді олова відіграють роль «очутливлюючих» r -центрів повільної рекомбінації, про що свідчать наявність температурного гасіння фотопровідності та домішкової смуги в спектрах ФП.
4. Встановлено, що в забороненій зоні кристалів SnS, активованих сурмою, крім домішкових r -центрів присутні акцепторні рівні, викликані наявністю катіонних вакансій, тому реальні кристали є сильно розупорядкованими компенсованими напівпровідниками. Наслідком цього є різке збільшення (на 4–6 порядків) питомого темного опору, розмиття власних смуг фотопровідності в області краю фундаментального поглинання і поява фотоерс без прикладання до зразка зовнішнього електричного поля.

РОЗДІЛ 4

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
СПОЛУК ЗІ ЗМІШАНОЮ ВАЛЕНТНІСТЮ ТИПУ $M^{II}M^{IV}S_3$

Своєрідність електронної структури атомів IV групи відображається в кристалохімії й фізичних властивостях утворених на їх основі бінарних й потрійних сульфідів. Це стосується і такого фундаментального поняття в хімії як валентний стан (іноді його ототожнюють зі ступеню окиснення). В моносульфідах олова та германію, що кристалізуються в ромбічній структурі, катіони проявляють валентність II ($M^{II} = Sn^{2+}, Pb^{2+}$). У дисульфідах олова і германію катіони проявляють валентність IV ($M^{IV} = Sn^{4+}, Ge^{4+}$). Хоча чотиривалентні стани атомів олова і германію є найбільш стійкими, відомі також бінарні і потрійні сульфідні з різним ступенем окиснення атомів IV групи. Так, при взаємодії бінарних сполук $M^{II}S$ й $M^{IV}S_2$ з октаедричною і тетраедричною координацією утворюються потрійні сполуки $M^{II}M^{IV}S_3$ зі змішаною координацією катіонів [63], що неминуче проявляється в структурі їх енергетичного спектра. До числа таких сполук відносяться $Sn^{II}Sn^{IV}S_3$, $Pb^{II}Sn^{IV}S_3$ та $Sn^{II}Ge^{IV}S_3$ зі змішаною валентністю катіонів типу-I (згідно з класифікацією [169]).

До початку проведення наших досліджень [15, 17, 18, 32–35] розрахунки зонних структур кристалів Sn_2S_3 , $PbSnS_3$ та $SnGeS_3$ були відсутні. В літературі [98] наявні лише експериментальні рентгенівські фотоелектронний спектр (XPS) та K_β -спектр емісії сірки для сесквісульфіду олова (Sn_2S_3).

У даній главі приведені результати розрахунку електронних зонних структур, повних та локальних парціальних густин електронних станів, просторового розподілу густини заряду кристалів Sn_2S_3 , $PbSnS_3$ та $SnGeS_3$ зі змішаною валентністю катіонів з використанням неемпіричного *ab initio* методу функціонала густини. Проведено порівняння густин станів потрійних сполук та вихідних бінарних SnS , PbS , SnS_2 , GeS_2 з метою встановлення генезису формування заповнених та незаповнених зон. Для кристала Sn_2S_3 проведено зіставлення теоретично розрахованої повної та $S3p$ парціальної густин станів

з відомими експериментальними рентгенівським фотоелектронним спектром та рентгенівським емісійним SK_{β} -спектром сірки. Для кристалічного SnGeS_3 проведено порівняльне дослідження фотоелектричних властивостей.

4.1. Кристалічна структура сполук типу $M^{\text{II}}M^{\text{IV}}S_3$

4.1.1. Кристалічна структура Sn_2S_3 та PbSnS_3 . У системі $\text{PbS} - \text{SnS}_2$ встановлено існування лише однієї потрійної сполуки PbSnS_3 , яка плавиться інконгруентно при температурі 1013 ± 5 К [170]. Рентгеноструктурні дослідження показали, що PbSnS_3 ізоструктурний Sn_2S_3 і кристалізується в ромбічній структурі (рис. 4.1, *a*), симетрія якої описується просторовою групою $Pnma$ [170–173]. Параметри ґраток Sn_2S_3 та PbSnS_3 наведені в табл. 4.1. Дослідження впливу високого тиску на параметри кристалічної структури Sn_2S_3 показали [174], що аж до тисків 55 кБар ця сполука не зазнає фазового переходу й залишається сполукою зі змішаною валентністю. В природі сполука PbSnS_3 зустрічається у вигляді мінералу суредайта [175]. Необхідно відзначити, що із-за великої концентрації домішок в природньому мінералі PbSnS_3 , його параметри кристалічної ґратки незначно відрізняються від параметрів кристала, одержаного в лабораторних умовах (табл. 4.1).

Електронна конфігурація валентних електронів атомів олова $4d^{10}5s^25p^2$ (свинцю $5d^{10}6s^26p^2$) і сірки $3s^23p^4$. В сполуках Sn_2S_3 та PbSnS_3 сірка більш електронегативний елемент, а отже забирає чотири електрони від атома Sn^{IV} і два електрони від атома Sn^{II} (Pb^{II}), що приводить до електронної конфігурації $3s^23p^6$ для S і $4d^{10}5s^25p^0$ для Sn^{II} ($5d^{10}6s^26p^0$ для Pb^{II}). Таким чином, ступінь окиснення катіонів в Sn_2S_3 та PbSnS_3 рівний II і IV. У стані Sn^{II} (Pb^{II}) два $5p$ -електрони приймають участь в утворенні хімічного зв'язку, в той час як два $5s$ - ($6s$ -) електрони утворюють неподілену пару. Ця неподілена пара не приймає безпосередньої участі в утворенні хімічного зв'язку, але вона суттєво впливає на несиметричне розташування атомів сірки навколо атома олова і свинцю, що в кінцевому рахунку приводить до утворення деформованих ψ -тетраєдрів $[\text{Sn}^{\text{II}}S_3 \cdot E \cdot]$ ($[\text{Pb}^{\text{II}}S_3 \cdot E \cdot]$), де $\cdot E \cdot$ – неподілена пара електронів.

Таблиця 4.1.

Кристалоструктурні дані сполук $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3$, PbSnS_3 , SnGeS_3 .

Сполука	Сингонія, ПГ, число формульних одиниць	Параметри ел. комірки, Å	Координати атомів				Позиція Викофа	Література
			Атом	x	y	z		
$\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3$	Ромбічна, $D_{2h}^{16}, Pnma$, $Z = 4$	$a = 8.878$ $b = 3.751$ $c = 14.02$	Sn^{IV}	0.16494	0.25	0.05195	4c	[173]
			Sn^{II}	0.48509	0.75	0.16936	4c	
			S1	-0.01953	0.75	0.10640	4c	
			S2	0.33879	0.75	-0.00476	4c	
			S3	0.28631	0.25	0.21246	4c	
		$a = 8.57829$ $b = 3.81088$ $c = 13.80329$	Sn^{IV}	0.172285	0.25	0.053323	4c	Оптимізація LDA
			Sn^{II}	0.509729	0.75	0.172283	4c	
			S1	0.981711	0.75	0.110121	4c	
			S2	0.352714	0.75	0.992489	4c	
			S3	0.299370	0.25	0.217827	4c	
		$a = 8.59211$ $b = 3.86640$ $c = 13.91800$	Sn^{IV}	0.17394	0.25	0.05409	4c	Оптимізація GGA
			Sn^{II}	0.51723	0.75	0.17367	4c	
			S1	0.98151	0.75	0.11069	4c	
			S2	0.35557	0.75	0.99234	4c	
			S3	0.30237	0.25	0.21911	4c	
PbSnS_3	Ромбічна, $D_{2h}^{16}, Pnma$, $Z = 4$	$a = 8.8221$ $b = 3.7728$ $c = 14.0076$ (Суредайт)	Pb^{II}	0.5030	0.75	0.1705	4c	[175]
			Sn^{IV}	0.1655	0.25	0.0521	4c	
			S1	-0.0114	0.75	0.1062	4c	
			S2	0.3394	0.75	-0.0066	4c	
			S3	0.2855	0.25	0.2132	4c	
		$a = 8.738$ $b = 3.792$ $c = 14.052$	Pb^{II}	0.5063	0.75	0.1729	4c	[170]
			Sn^{IV}	0.1685	0.25	0.0524	4c	
			S1	0.9833	0.75	0.1048	4c	
			S2	0.3387	0.75	0.9937	4c	
			S3	0.2827	0.25	0.2132	4c	
		$a = 8.52072$ $b = 3.82981$ $c = 14.08620$	Pb	0.53097	0.76679	0.17532	4c	Оптимізація LDA
			Sn	0.16986	0.25	0.05831	4c	
			S1	0.97534	0.75	0.10701	4c	
			S2	0.34737	0.75	0.99496	4c	
			S3	0.29111	0.25	0.22054	4c	
		$a = 8.60316$ $b = 3.87128$ $c = 14.21341$	Pb	0.52078	0.75	0.17563	4c	Оптимізація GGA
			Sn	0.17156	0.25	0.05578	4c	
			S1	0.97676	0.75	0.10750	4c	
			S2	0.35172	0.75	0.99425	4c	
			S3	0.28993	0.25	0.21997	4c	

SnGeS ₃	Моноклінна, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , <i>Z</i> = 4	$a = 7.269$ $b = 10.22$ $c = 6.873$ $\beta = 105.45^\circ$	Sn	0.12370	0.58210	0.27350	4e	[176]
			Ge	0.32010	0.29190	-0.00260	4e	
			S1	0.22390	0.49430	-0.08600	4e	
			S2	0.05290	0.17830	-0.08080	4e	
			S3	0.51280	0.28370	0.31430	4e	
		$a = 7.03504$ $b = 9.96309$ $c = 6.83578$ $\beta = 104.914^\circ$	Sn	0.14010	0.58398	0.26860	4e	Оптимізація LDA
			Ge	0.32503	0.29669	0.99700	4e	
			S1	0.22767	0.50447	0.90225	4e	
			S2	0.04651	0.18065	0.92404	4e	
			S3	0.52410	0.29601	0.31926	4e	
		$a = 7.08885$ $b = 10.01897$ $c = 6.91691$ $\beta = 104.7902^\circ$	Sn	0.14270	0.58515	0.26844	4e	Оптимізація GGA
			Ge	0.32680	0.29801	0.99658	4e	
			S1	0.22758	0.50727	0.90023	4e	
			S2	0.04700	0.18011	0.92489	4e	
			S3	0.52699	0.29867	0.32014	4e	

У кристалічних ґратках Sn₂S₃ і PbSnS₃ наявні нееквівалентні положення атомів Sn^{II} (Pb^{II}) і Sn^{IV}. Двовалентний Sn^{II} (Pb^{II}) і чотиривалентний Sn^{IV}, а також три атоми сірки S(1), S(2) і S(3) (рис. 4.1) займають п'ять різних позицій 4с просторової групи *Pnma* із точковою симетрією *m*. Кристалічна структура побудована з деформованих октаедрів [Sn^{IV}S₆], ув'язаних між собою спільними ребрами в нескінченні здвоєні ланцюжки, що тягнуться уздовж осі *c*.

По обидва боки до здвоєних ланцюжків примикають ψ-тетраедри [Sn^{II}S₃•E•] ([Pb^{II}S₃•E•]), доповнені неподіленою електронною парою •E•, замість відсутнього одного з лігандів. Таким чином, формуються нескінченні стрічки зі здвоєних ланцюжків і ψ-тетраедрів, які примикають до них. Із порівняння структур Sn₂S₃ та PbSnS₃ зі структурою дисульфіду олова SnS₂ випливає, що характерні для структур Sn₂S₃ та PbSnS₃ октаедричні ланцюжки входять як елемент загального мотиву більш складної структури SnS₂.

4.1.2. Кристалічна структура SnGeS₃. Тіогерманат олова утворюється по перитектичній реакції при 886 К і кристалізується в моноклінній структурі з параметрами ґратки $a = 7.269 \text{ \AA}$, $b = 10.220 \text{ \AA}$, $c = 6.873 \text{ \AA}$, $\beta = 105.45^\circ$, $Z = 4$, просторова група *P*2₁/*c* (табл. 4.1, рис. 4.3) [176, 177]. В елементарній комірці SnGeS₃ містяться чотири атоми двовалентного олова (Sn²⁺), чотири атоми чотиривалентного германію (Ge⁴⁺) і дванадцять атомів сірки. Двовалентний Sn^{II}

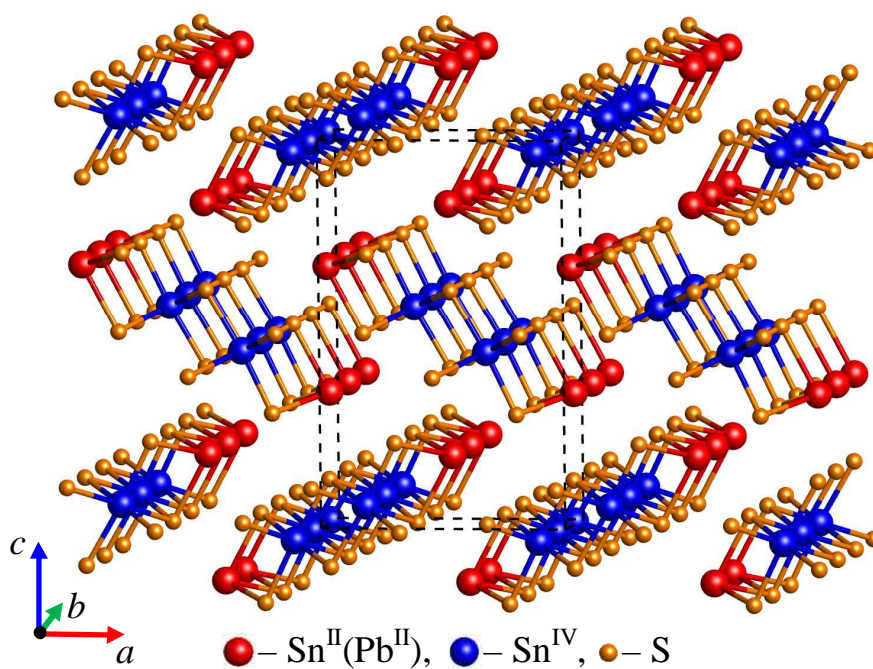


Рис. 4.1. Кристалічна структура ромбічного Sn_2S_3 (PbSnS_3).

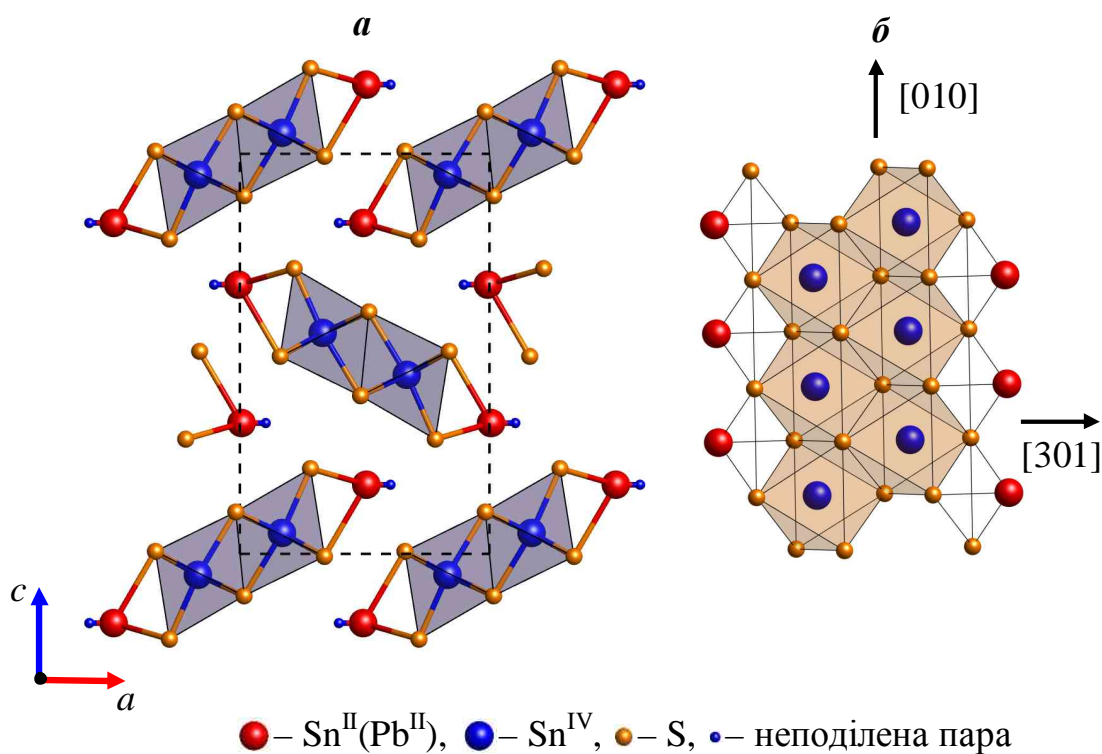


Рис. 4.2. Проекція кристалічної структури Sn_2S_3 (PbSnS_3) на площину XZ (а) та фрагмент ізольованої стрічки, витягнутої в напрямку $[010]$ (б).

і чотиривалентний Ge^{IV} , а також три атоми сірки S(1), S(2) і S(3) займають п'ять різних позицій $4e$ просторової групи $P2_1/c$. Атоми германію, координовані чотирма атомами сірки, розміщуються в центрі незначно деформова-

них тетраедрів $[\text{GeS}_4]$, ув'язаних між собою спільними вершинами в нескінченні ланцюжки $(\text{GeS}_3)_n^{2n-}$, що пролягають уздовж осі z (рис. 4.4, *a*). В елементарній комірці містяться два нееквівалентні ланцюжки тетраедрів $[\text{GeS}_4]$. Атоми сірки утворюють навколо атомів олова тетрагонально-пірамідальні координаційні поліедри, які, будучи доповненими неподіленою електронною парою олова, трактуються як координаційні ψ -октаедри $[\text{SnS}_5\text{E}\cdot]$ (рис. 4.4, *б*). Міжатомні відстані Sn–S в ψ -октаедрах становлять 2.63–2.93 Å (рис. 4.5, *a*), де на відстані 2.63 Å перебуває найближча вершина до атома-«господаря»,

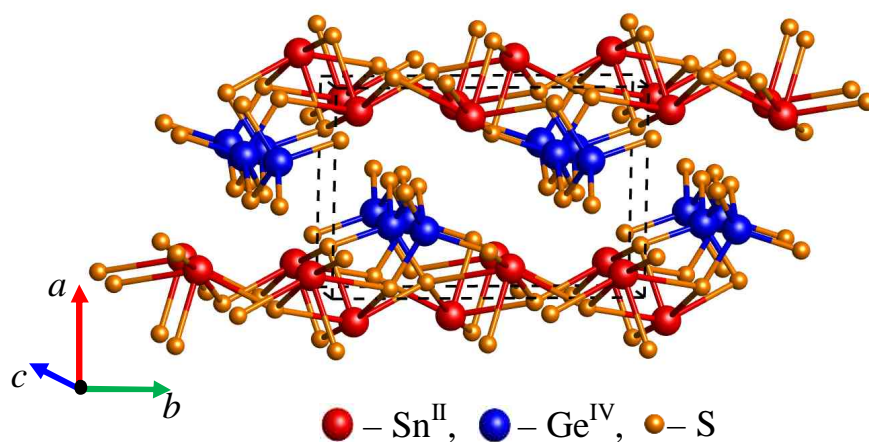


Рис. 4.3. Кристалічна структура моноклінного SnGeS_3 .

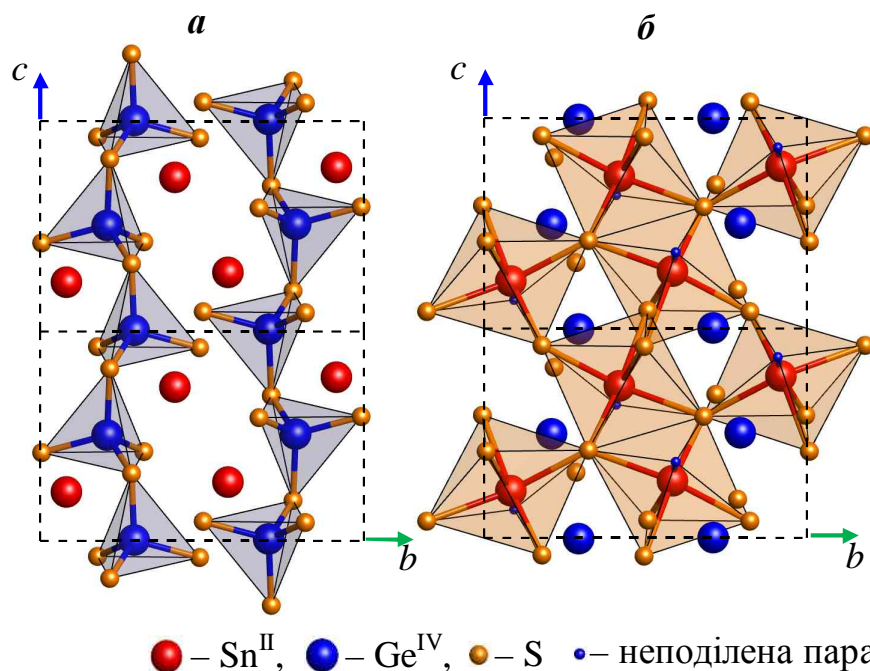


Рис. 4.4. Проекція кристалічної структури SnGeS_3 на площину YZ з виділеними ланцюжками: *a* – з тетраедрів $[\text{GeS}_4]$ та *б* – з ψ -октаедрів $[\text{SnS}_5\text{E}\cdot]$.

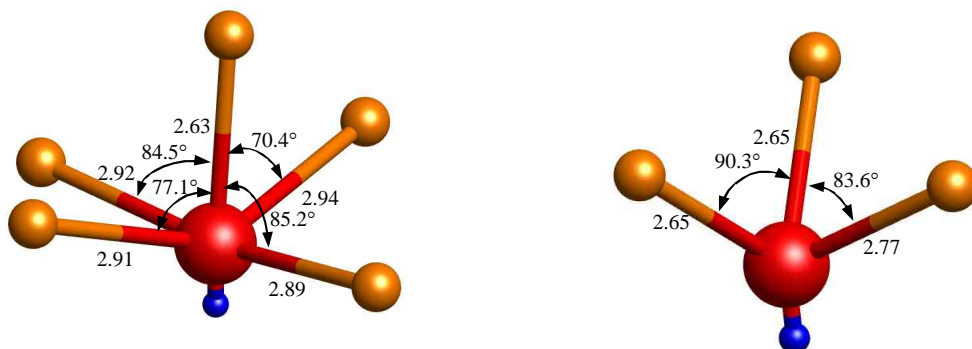


Рис. 4.5. Координаційні ψ -октаедр $[\text{SnS}_5 \cdot \text{E} \cdot]$ (а) та ψ -тетраедр $[\text{SnS}_3 \cdot \text{E} \cdot]$ (б) з зазначенням величин кутів S–Sn–S та довжин зв’язків Sn–S в SnGeS_3 та Sn_2S_3 .

протилежна в октаедрі неподілений електронний парі $\cdot \text{E} \cdot$. Зазначені ψ -октаедри $[\text{SnS}_5 \cdot \text{E} \cdot]$ через відсутність одного з лігандів досить сильно спотворені. ψ -Октаедри $[\text{SnS}_5 \cdot \text{E} \cdot]$, сполучені між собою спільними ребрами, утворюють зигзагоподібні ланцюжки, витягнуті уздовж осі z (рис. 4.4, б), які через мостикові атоми сірки «зшивають» між собою тетрадричні ланцюжки $(\text{GeS}_3)_n^{2n-}$, що в підсумку приводить до формування гофрованих шарових пакетів. Таким чином, кристали SnGeS_3 є ланцюжково-шаруватими.

4.2. Електронна структура ізоструктурних напівпровідників Sn_2S_3 і PbSnS_3 зі змішаною координацією катіонів

Структурні особливості енергетичного спектра початково обумовлені хімічним складом сполук типу $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_3$. Оскільки сполуки Sn_2S_3 та PbSnS_3 є ізоструктурними, то спочатку зупинимось на аналізі їх енергетичних структур. Розрахунки електронної зонної структури кристалів Sn_2S_3 та PbSnS_3 проводилися в точках і напрямках високої симетрії зони Брилюена ромбічної ґратки (рис. 2.1, а). Розраховані нами [15, 17, 18, 32–35] методом функціонала густини в LDA-наближенні без врахування спин-орбітальної взаємодії електронні зонні структури Sn_2S_3 та PbSnS_3 наведені на рис. 4.6, де за нуль енергії прийнято останній заповнений стан, тобто вершина валентної зони. Зіставлення зонних спектрів сполук Sn_2S_3 та PbSnS_3 між собою показує їх якісну схожість, яка виражена в топології і числі дозволених валентних зон.

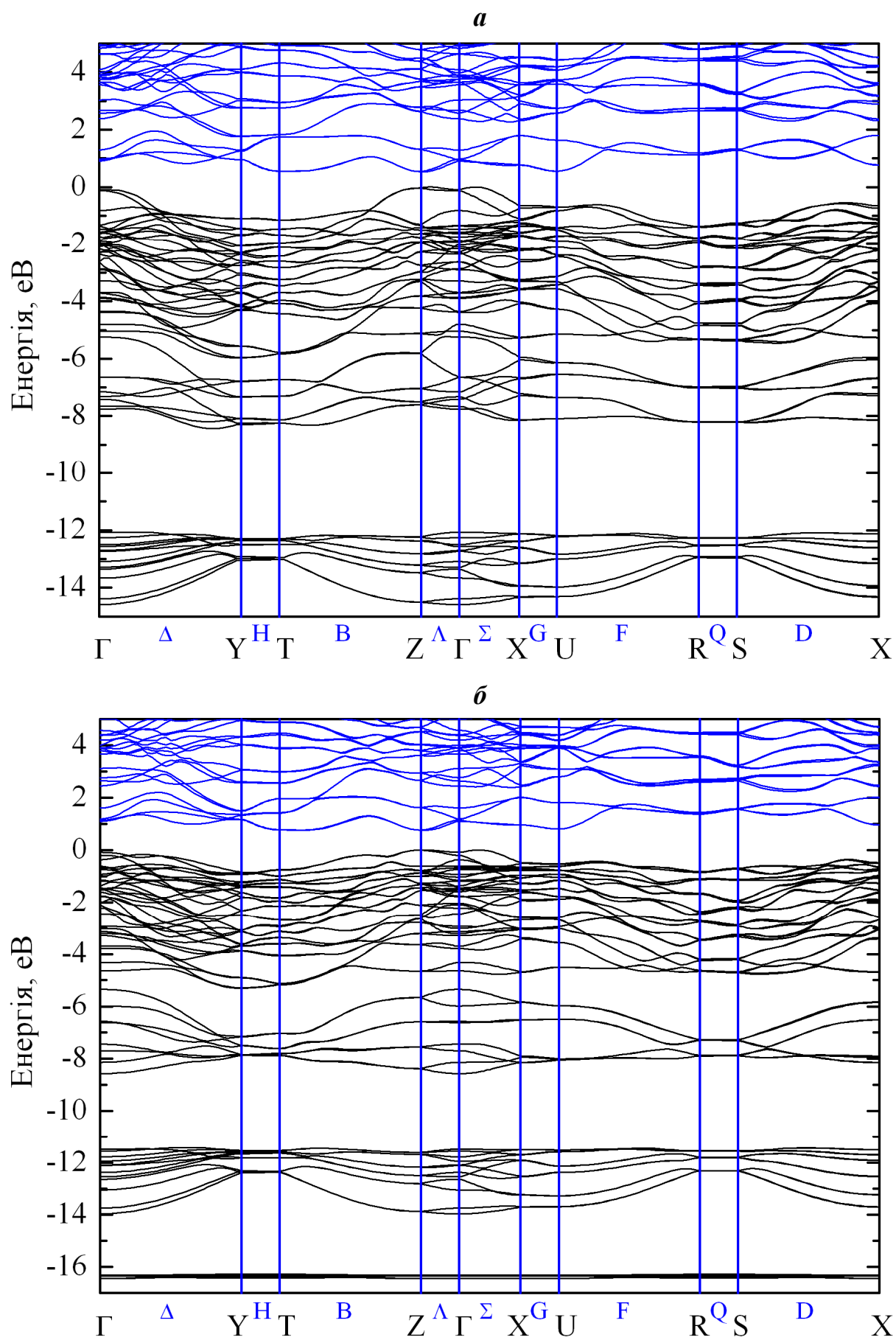


Рис. 4.6. Електронна зонна структура ромбічних Sn_2S_3 (a) та PbSnS_3 (б).

Енергетичний спектр $E(\mathbf{k})$ валентної зони обох кристалів містить 52 дисперсійні вітки, згруповані в три дозволені підзони, загальною шириною 14.416 eV для Sn_2S_3 та 13.97 eV (без врахування $\text{Pb}5d$ -станів) для PbSnS_3 . Для сполуки PbSnS_3 включення d -орбіталей свинцю в системі базисних функцій мало змінює форму валентної зони, але приводить до формування додаткової квазіостовної заповненої підзони ($-16.16 \div -16.35$ eV), сформованої виключно $5d$ -станами свинцю. Для в'яснення природи кристалічних орбіталей, що входять до складу валентних зон, проведені розрахунки повної та парціальних густин станів, які наведені на рис. 4.7. Аналіз парціальних внесків в електронну густину дозволяє ідентифікувати походження різних підзон валентної зони. Із аналізу енергетичного розподілу локальних парціальних густин станів олова, свинцю та сірки (рис. 4.7) випливає, що в кожену із трьох підзон s -, p - і d -стани дають різні внески, які відрізняються за величиною. Найбільшу статистичну вагу в електронних структурах Sn_2S_3 та PbSnS_3 мають електронні $3s$ -стани, що формують нижню зв'язку зайнятих зон (VBIII). У цю смугу незначний внесок дають домішки $5s$ - та $5p$ -станів Sn^{IV} . У випадку Sn_2S_3 середня зв'язка (VBII) з восьми валентних зон сформована $3p$ -станами сірки й $5s$ -станами олова, причому в нижній частині цієї смуги переважає внесок $\text{Sn}^{\text{IV}}5s$ -станів, а в її верхній частині – $\text{Sn}^{\text{II}}5s$ -стани неподіленої пари. Натомість, у випадку PbSnS_3 основний внесок в нижню частину середньої заповненої смуги дають $\text{Pb}^{\text{II}}6s$ -стани.

Найвища зв'язка заповнених зон (VBI) сформована переважно $3p$ -станами сірки з домішуванням $\text{Sn}^{\text{IV}}5p$ -станів в нижній частині та $\text{Sn}^{\text{II}}5s$ - і $5p$ -станів ($\text{Pb}^{\text{II}}6s$ - і $6p$ -станів) у верхній частині валентної смуги. Таким чином, в обох сполуках s -стани неподіленої електронної пари двовалентних олова та свинцю вносять суттєвий внесок у формування середньої заповненої зони та незначний вклад у верхню частину валентної зони, сформованої переважно $3p$ -орбіталями атомів сірки.

Особливістю незаповнених зон розглядуваних кристалів є наявність відокремленої групи із чотирьох зон, які примикають до забороненої зони, і які

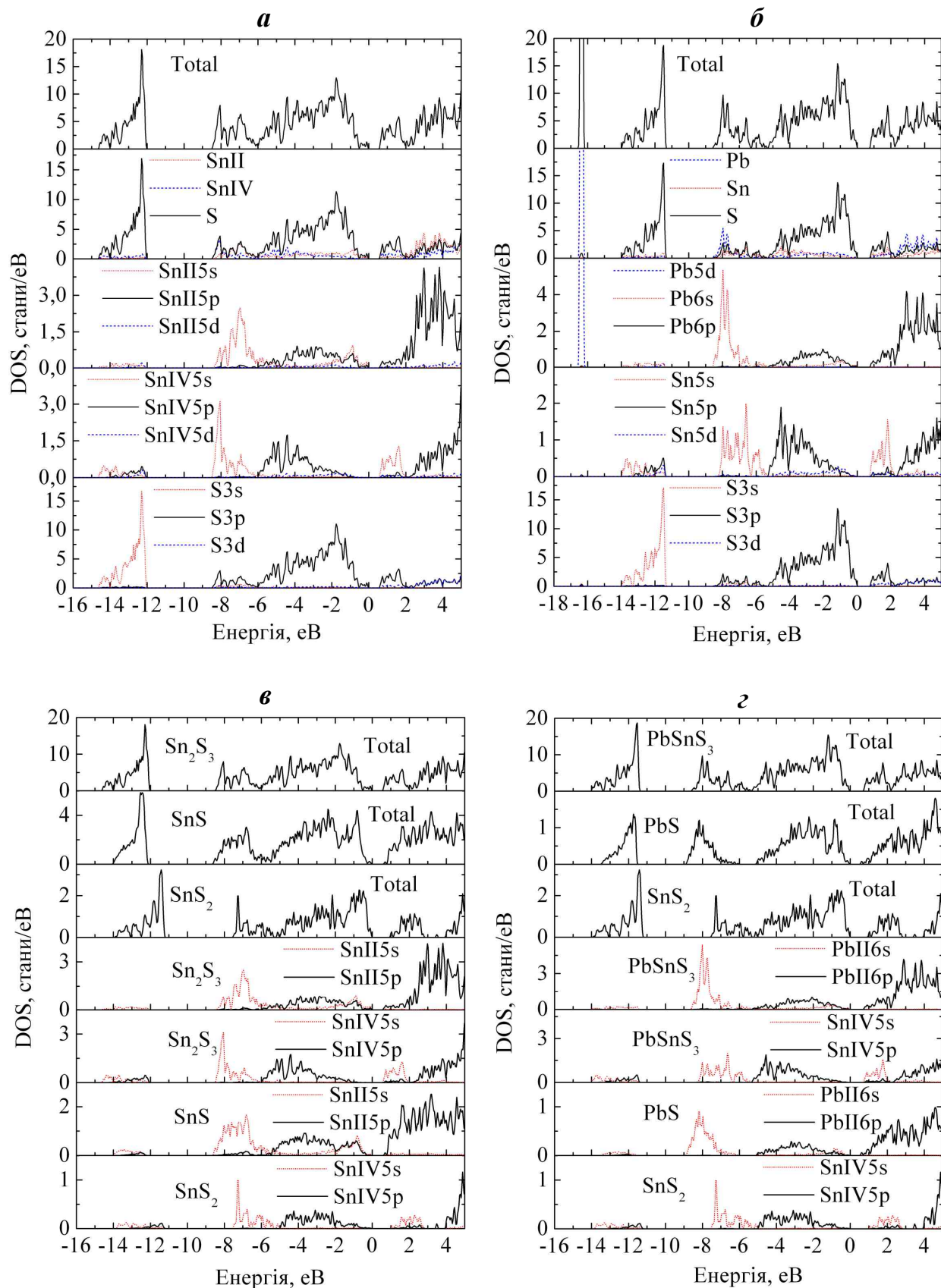


Рис. 4.7. Повна і локальні парціальні густини станів кристалів Sn_2S_3 (а), PbSnS_3 (б) та суматори для Sn_2S_3 , SnS , SnS_2 (в), PbSnS_3 , PbS , SnS_2 (г).

сформовані $S3p$ -орбіталями й $\text{Sn}^{\text{IV}}5s$ -, $\text{Sn}^{\text{II}}5p$ -($\text{Pb}^{\text{II}}6p$ -) атомними орбіталями. Тобто, електронні стани поблизу дна зони провідності мають змішану аніон-катіонну природу.

Із порівняльного аналізу повних густин електронних станів та локальних парціальних густин станів двовалентних і чотиривалентних атомів олова і свинцю (рис. 4.7, *г*) впливає, що при переході від бінарних сполук PbS і SnS_2 до потрійної сполуки PbSnS_3 спостерігаються наступні закономірності формування зонного енергетичного спектра. Гібридизовані $\text{Pb}6p$ - та $S3p$ -стани, а також $\text{Sn}5p$ - і $S3p$ -стани зберігають в PbSnS_3 своє енергетичне положення і ширину смуг. Але оскільки енергетичні діапазони цих станів не співпадають, то середня гібридизована смуга в PbSnS_3 дещо розширена, аніж у вихідних бінарних сполуках. Для $3s$ -станів сірки зберігається положення і форма смуги, тільки вона незначно розширена. Аналогічний зв'язок спостерігається також між зонними структурами сполуки $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3$ зі змішаною валентністю олова і бінарними сполуками SnS , SnS_2 (рис. 4.7, *в*)

Із розрахунків електронних структур Sn_2S_3 (рис. 4.6, *а*) і PbSnS_3 (рис. 4.6, *б*) впливає, що в обох кристалах вершина валентної зони локалізована в напрямку Σ зони Брилюена, а дно зони провідності знаходиться в різних високосиметричних точках: для Sn_2S_3 – в U , для PbSnS_3 – в Z . Таким чином, обидва кристали є непрямоzonними напівпровідниками з розрахованими в LDA-наближенні величинами ширини забороненої зони $E_{gi} = 0.537$ eV (перехід $\Sigma \rightarrow U$) для Sn_2S_3 і $E_{gi} = 0.75$ eV (перехід $\Sigma \rightarrow Z$) для PbSnS_3 .

Як зазначалось в п. 2.3.3, достовірну інформацію про зонну структуру кристалів можна одержати шляхом порівняння теоретично розрахованих повної й парціальних густин станів з експериментальними рентгенівськими фотоелектронними й емісійними спектрами, які передають особливості енергетичного розподілу електронних станів у валентній зоні [150]. В літературі [98] наявні результати експериментальних досліджень густини станів валентної зони тільки для кристала Sn_2S_3 . Проведено два типи фотоемісійних екс-

периментів. Виміряні рентгенівські фотоелектронні спектри при збудженні квантами з енергією $h\nu = 1253.6$ еВ та рентгенівські емісійні K -спектри сірки, які на рис. 4.8 в єдиній енергетичній шкалі зіставлені з теоретично розрахованими нами повною $N(E)$ й локальною парціальною $S3p$ густинами станів. Зіставлення теоретичних й експериментальних енергетичних спектрів проводилося по основному максимуму.

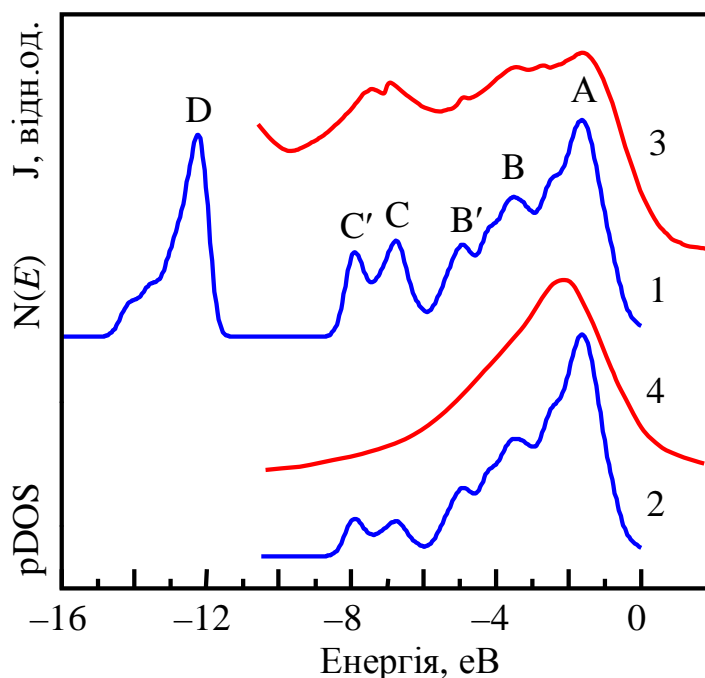


Рис. 4.8. Розраховані повна $N(E)$ (1) і $S3p$ локальна парціальна (2) густини станів і експериментальні РФЕС (3) і $S3p$ PEC (4) спектри [98] Sn_2S_3 .

З рис. 4.8. видно, що енергетичні положення й структура основних особливостей в спектрі розрахованої повної густини станів добре узгоджуються з експериментом. Аналіз локальних парціальних густин станів, наведених на рис. 4.7, а, дозволяє ідентифікувати природу максимумів у фотоелектронних спектрах. Так, максимум D біля дна валентної зони Sn_2S_3 обумовлений в основному $3s$ -станами сірки, а гібридизовані $5s$ -стани олова й $3p$ -стани сірки формують дублет C і C', причому в максимум C' основний внесок дають $\text{Sn}^{\text{IV}}5s$ -стани, а в максимум C – $\text{Sn}^{\text{II}}5s$ -стани. Максимум B' сформований гібридизованими $S3p$ - і $\text{Sn}^{\text{IV}}5p$ -станами, а B – $S3p$ - і $\text{Sn}^{\text{II}}5p$ -станами. Найбільш інтенсивний пік A сформований переважно $3p$ -станами сірки з незначною домішкою $5s$ - і $5p$ -станів двовалентного олова.

4.3. Зонна структура кристала SnGeS_3

Зонний спектр SnGeS_3 , розрахований в рамках теорії функціонала густини в наближенні LDA в точках і напрямках високої симетрії в зоні Брилюєна моноклінної сингонії (рис. 4.9), наведений на рис. 4.10. За початок відліку енергії прийнято положення верха валентної зони E_v . Так як, елементарна комірка SnGeS_3 містить 12 шестивалентних аніонів (S), 4 двовалентних катіонів (Sn^{II}) і 4 чотиривалентних катіонів (Ge^{IV}), то число валентних електронів в зоні Брилюєна рівне 104 і відповідно енергетичний спектр валентної зони включає 52 дисперсійні вітки. Вітки закону дисперсії для валентної зони досить плоскі й розташовані дуже близько. Зона провідності, навпаки, характеризується більш вираженою (значною) дисперсією рівнів. Слабка дисперсія для більшості віток у зонній структурі SnGeS_3 є наслідком великої відстані між структурними одиницями $[\text{Ge}^{\text{IV}}\text{S}_4]$ і $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{S}_5 \cdot \text{E} \cdot]$.

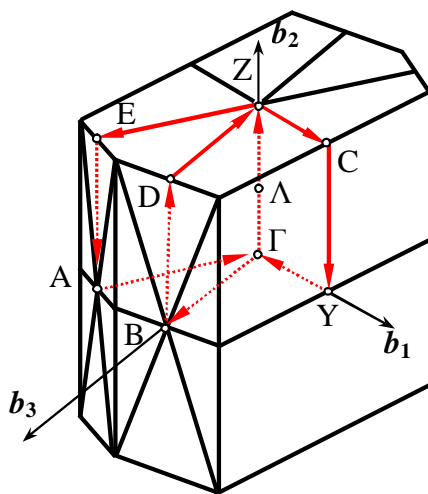


Рис. 4.9. Зона Брилюєна для моноклінного SnGeS_3 .

Профілі енергетичного розподілу повної густини станів різних атомів для SnGeS_3 наведені на рис. 4.11, *а*. Сумісне вивчення повної і парціальних густин станів вихідних бінарних сполук SnS і GeS_2 , а також потрійної сполуки SnGeS_3 (рис. 4.11, *б*) дозволяє отримати надійне віднесення відповідних ділянок електронного енергетичного спектра до тих чи інших (різних) фрагментів кристалічної структури – тетраедрів $[\text{GeS}_4]$ та октаедрів $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{S}_5 \cdot \text{E} \cdot]$, з'ясувати електронні конфігурації атомів, зв'язати наявність напівпровідникової забороненої зони з певними типами гібридизації атомних орбіталей.

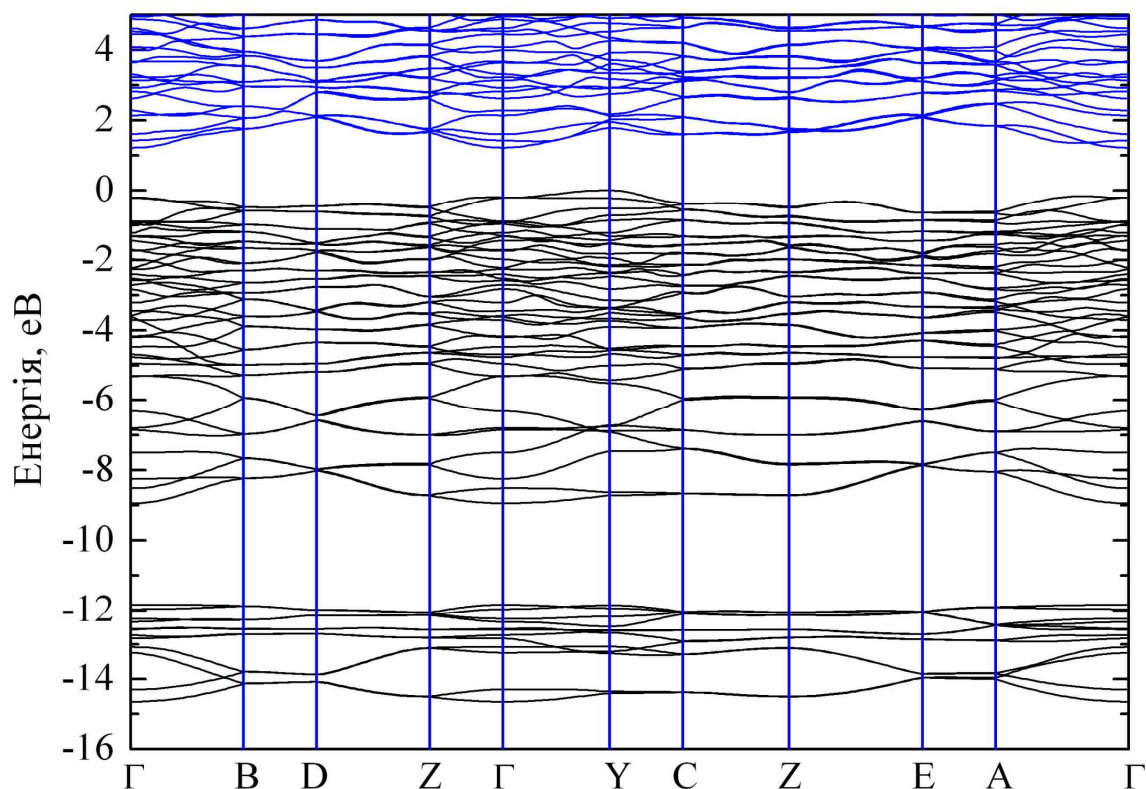


Рис. 4.10. Електронна зонна структура моноклінного SnGeS_3

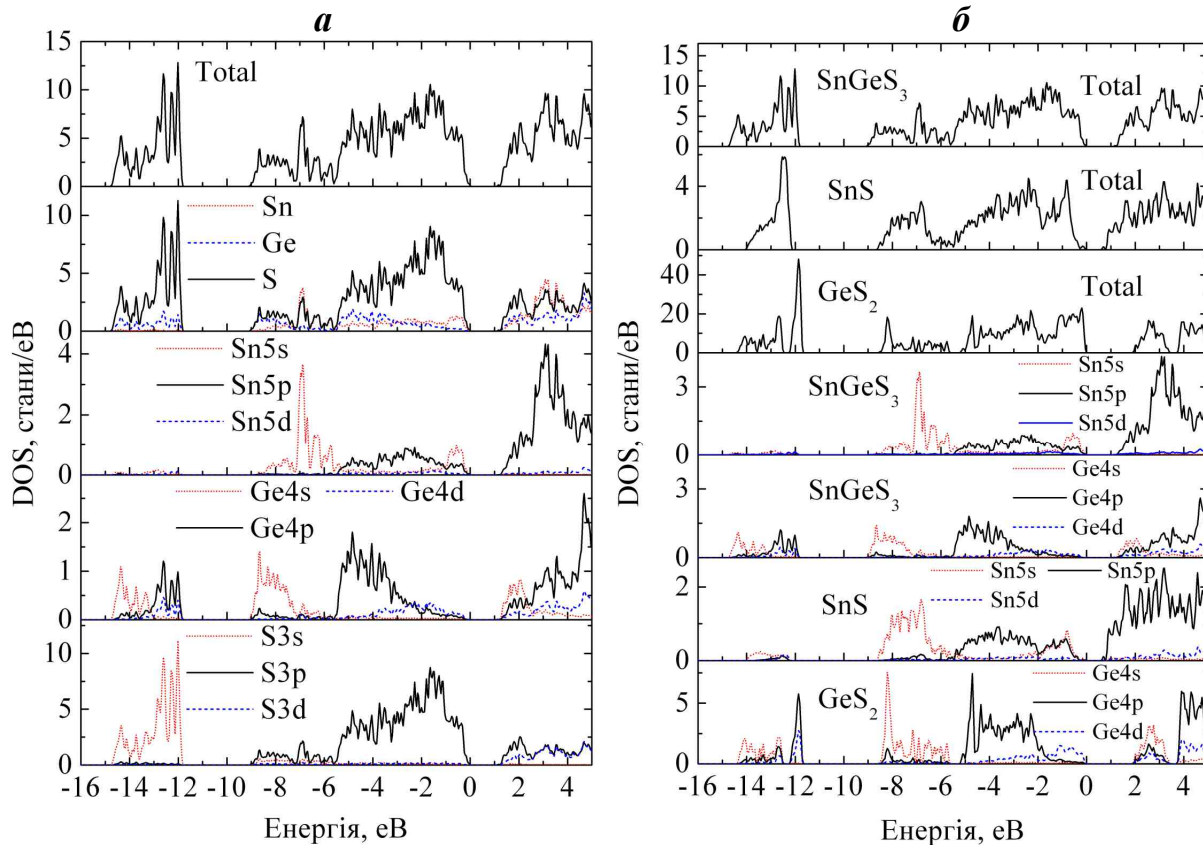


Рис. 4.11. Повна і локальні парціальні густини станів SnGeS_3 (а) та суматор для SnGeS_3 , SnS , GeS_2 (б).

Повна ширина зайнятих зон становить 14.65 еВ, має складну форму й складається із трьох підзон. Профілі енергетичного розподілу повної густини станів, а також внески від окремих станів різних атомів для SnGeS_3 наведені на рис. 4.11, *а*. Кожна із трьох підзон, насправді, складається із двох слабо перекриваючих підзон, сформованих різними станами. Так, нижня частина третьої підзони (VBIII) від -14.65 до -13.17 еВ сформована $3s$ -станами S і $4s$ -станами Ge. Друга частина цієї підзони ($-13.17 \div -11.84$ еВ) сформована переважно $3s$ -станами S з домішкою $4p$ - і $4d$ -станів Ge. Нижня частина другої валентної підзони (VBII) ($-8.95 \div -7.17$ еВ) сформована $4s$ - і $4p$ -станами Ge, $3s$ - і $3p$ -станами S і $5s$ -станами Sn. Друга частина валентної підзони VBII ($-7.17 \div -5.30$ еВ) сформована $3s$ -станами S, $5s$ -станами Sn (в основному) і $4s$ -станами Ge. Сама верхня валентна підзона (VBI) також складається із двох частин: нижня ($-4.42 \div -3.24$ еВ), побудована з $3p$ -орбіталей сірки й $4p$ -станів германія; верхня ($-3.24 \div 0$ еВ), сформована переважно $3p$ -станами S з незначною домішкою $4d$ -станів Ge і $5s$ - і $5p$ -станів Sn.

Тіогерманат олова є непрямозонним напівпровідником з абсолютним мінімумом зони провідності розташованим в центрі зони Брилюена (точка Γ), а абсолютний максимум валентної зони реалізується в точці Y. Розраховане в LDA-наближенні значення ширини забороненої зони кристала SnGeS_3 рівне $E_{gi}^{meop} = 1.22$ еВ. Відомо, що першопринципні розрахунки з використанням різних наближень в рамках методу функціонала густини, точно описуючи дисперсію валентних зон, дають занижені майже у два рази значення E_g . З аналізу експериментальних спектрів власної фотопровідності (рис. 4.17) і фундаментального поглинання [178] монокристалів SnGeS_3 одержано значення $E_{gi}^{onm} = 2.23$ еВ при $T = 293$ К. Наявні розбіжності між теоретично розрахованим значенням непрямої ширини забороненої зони і експериментальним можна пояснити впливом так-зованих кореляційних ефектів. Добре відомо, що методи функціонала електронної густини дають занижені значення енергетичних щілин в напівпровідниках, в яких заборонена зона сформована гібриди-

зацією s - і p -станів атомів, до яких, зокрема, відноситься і дана сполука.

У структурі енергетичного спектра кристалів SnGeS_3 знаходить своє відбиття їх шарувато-ланцюжковий характер. Спостерігається значна анізотропія кривих дисперсії уздовж і поперек ланцюжків.

Одержані закономірності відносного розташування окремих енергетичних смуг олова, германію і сірки в спектрах DOS бінарних сполук SnS і GeS_2 , а також потрійної сполуки SnGeS_3 (рис. 4.11, б) можна пояснити збереженням атомного генезису цих смуг з врахуванням атомних ефективних зарядів на атомах у кристалі. Так, велика (більша) електронегативність атомів S у порівнянні з атомами Sn і Ge приводить до менших (більших) енергій зв'язку s - і p -станів у сірки, що й визначає відносне розташування відповідних смуг сірки і олова (германію) у спектрах DOS SnS , GeS_2 і SnGeS_3 .

4.4. Просторовий розподіл густини валентного заряду

Оскільки у формуванні кристалічних структур Sn_2S_3 , PbSnS_3 та SnGeS_3 приймають участь неподілені електронні пари двовалентних атомів олова Sn^{II} та свинцю Pb^{II} , тому важливим є їх візуалізація, яку можна здійснити за допомогою об'ємного розподілу зарядової густини (рис. 4.12). Форма розподілу ізоповерхні $\rho(\mathbf{r})$ у нескінченних стрічках та ланцюжках демонструє утворення сильних міжатомних взаємодій між атомами Sn , Pb з атомами S всередині стрічки та ланцюжків й наявність слабкої взаємодії між атомами сусідніх стрічок і ланцюжків, що відбувається з участю неподіленої пари атомів Sn^{II} та Pb^{II} . На рис. 4.12–4.15 видно, що зарядова (електронна густина) концентрується в основному всередині структурних одиниць типу октаедрів $[\text{SnS}_6]$, $\psi\text{-}[\text{SnS}_5\cdot\text{E}\cdot]$ та тетраедрів $[\text{GeS}_4]$, $\psi\text{-}[\text{SnS}_3\cdot\text{E}\cdot]$, $\psi\text{-}[\text{PbS}_3\cdot\text{E}\cdot]$, які утворюють нескінченні стрічки та ланцюжки. В октаедрах і тетраедрах ізоповерхні $\rho(\mathbf{r})$ сильно деформовані уздовж 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, що супроводжується sp^3 -гібридизацією атомних станів.

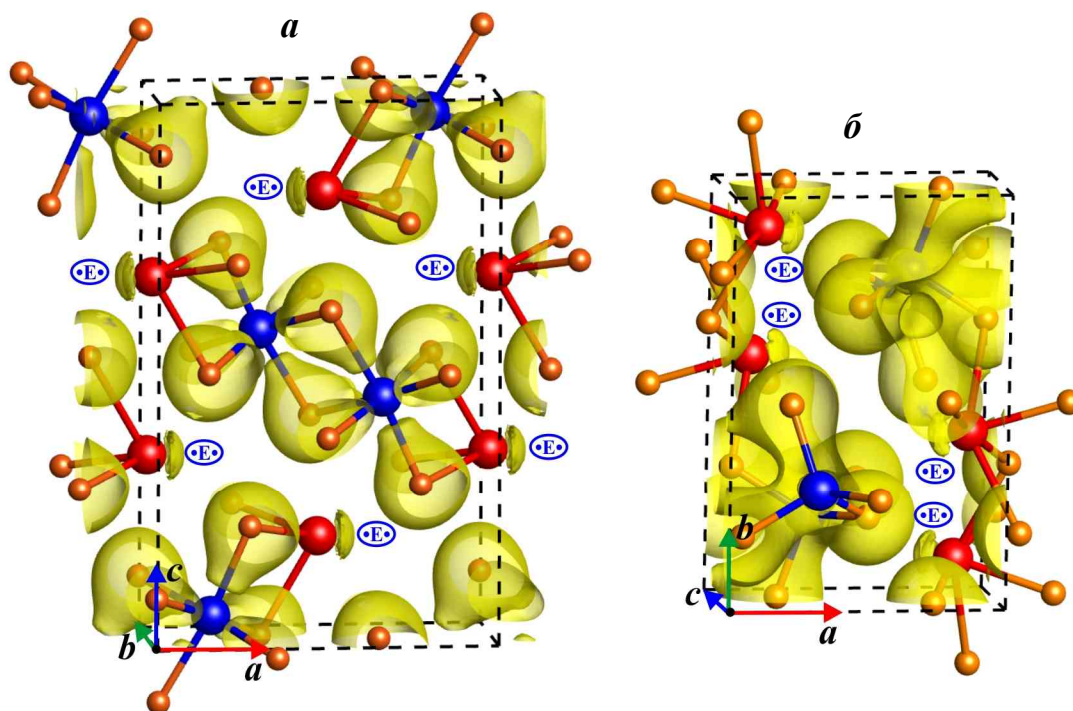


Рис. 4.12. 3D-зображення просторового розподілу електронної густини в кристалах Sn_2S_3 (а) та SnGeS_3 (б)

Наявні особливості, зумовлені ізоелектронним заміщенням атомів четвертої групи, видно із зіставлення карт електронної густини для сполук $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_3$, які наведені на рис. 4.13–4.15. Карти електронної густини показують, що просторовий розподіл зарядової густини в ізоструктурних сполуках Sn_2S_3 і PbSnS_3 локалізований всередині стрічок і має анізотропний характер. Із карт видно, що на зв'язках Sn-S , Pb-S , Ge-S наявні локалізовані максимуми, які об'єднані між собою спільними контурами. Контури, які відображають заряд на зв'язках Sn-S (Pb-S) в ψ -тетраедрах $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{S}_3\cdot\text{E}\cdot]$ ($[\text{Pb}^{\text{II}}\text{S}_3\cdot\text{E}\cdot]$) й октаедрах $[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_6]$, що належать одній і тій самій стрічці (рис. 4.13, з та 4.14, а), добре локалізовані й мають яйцеподібну форму. Висока концентрація електронів біля місць локалізації атомів S і Sn (Pb) – це контури внеску від електронів остова (кора). Оскільки в Sn_2S_3 іони кора Sn мають заряд +2 й +4, а S – +6, то це приводить до появи іонної складової хімічного зв'язку. Іонний зв'язок характеризується збільшенням заряду навколо аніона й зменшенням заряду на ковалентному зв'язку між іонами, що яскраво ілюструють карти електронної густини, наведені на рис. 4.13–4.15. Наявність ковалентного

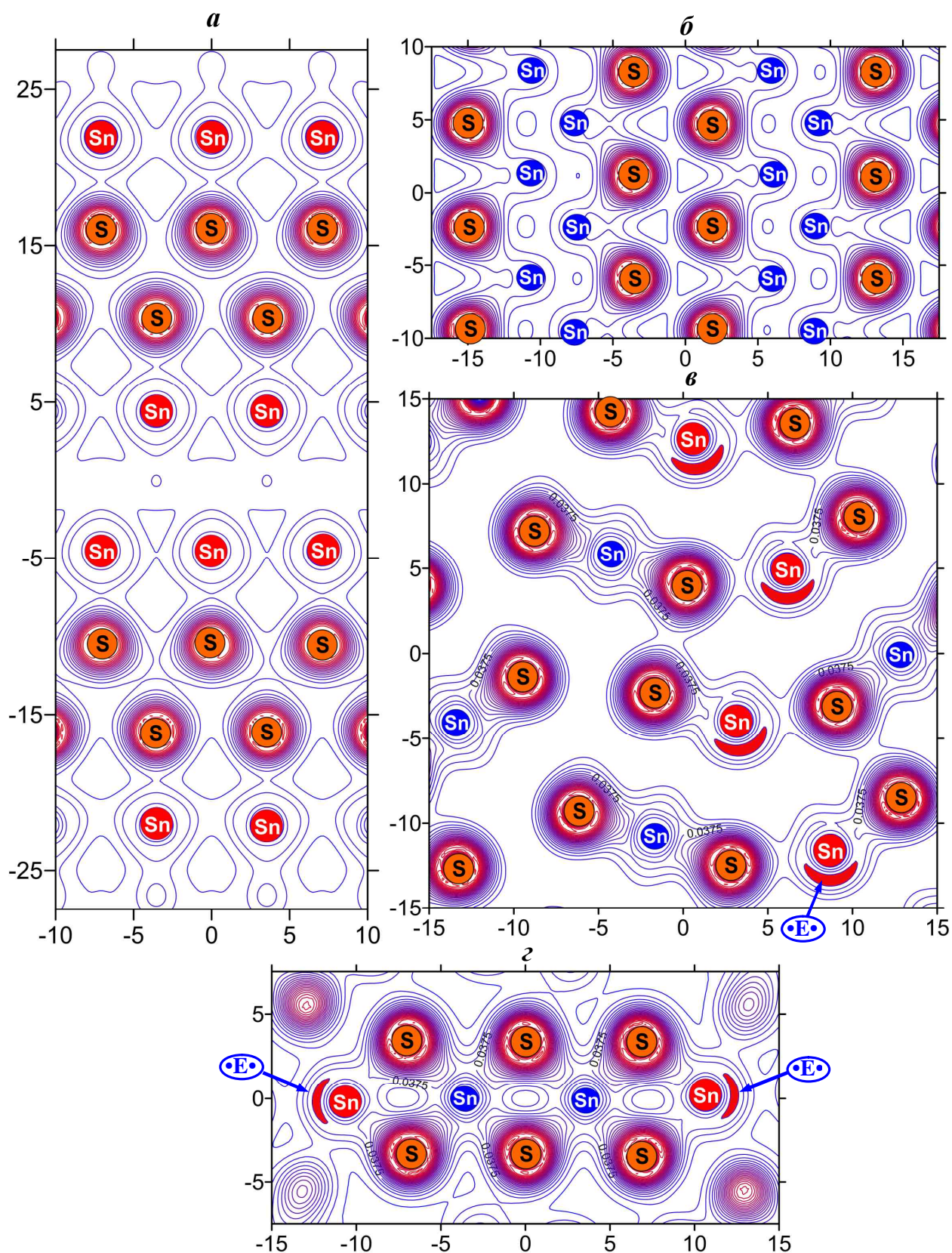


Рис. 4.13. Карты просторового розподілу густини валентного заряду в кристалі Sn_2S_3 , проведені в площинах: *a* – (100), *b* – (001), *v* – (010), *z* – через атоми олова в стрічці.

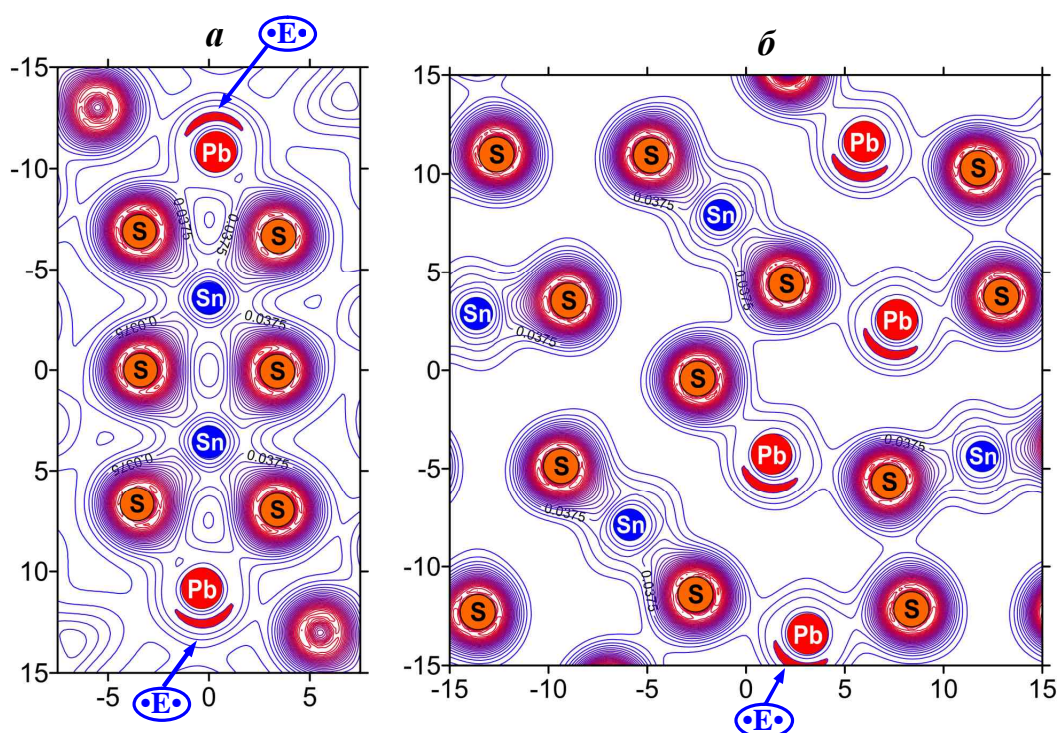


Рис. 4.14. Карті просторового розподілу електронної густини кристала PbSnS_3 , проведені в площинах: вздовж зв'язків у стрічці (а) та $[010]$ (б).

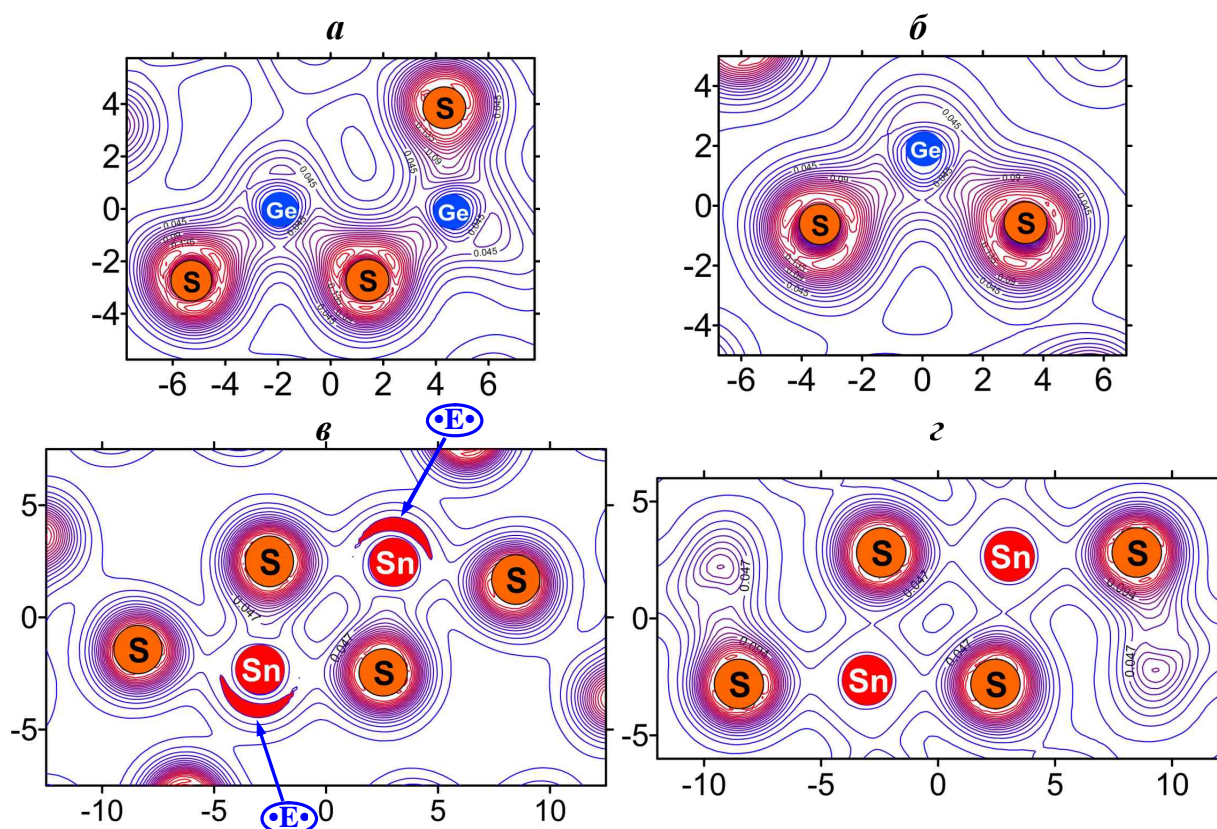


Рис. 4.15. Карті просторового розподілу електронної густини в валентній зоні SnGeS_3 : в площині, яка проходить уздовж зв'язків S-Ge-S в тетраедрі $[\text{GeS}_4]$ (а, б) та в площині, яка проходить через атоми олова і сірки, що належать двом сусіднім ψ -октаедрам $[\text{SnS}_5 \cdot \text{E} \cdot]$ (в, з).

зв'язку є відповідальною за стабільність октаедрично-тетраедричної структури даних сполук зі змішаною валентністю катіонів. Таким чином, в нескінченних стрічках існує сильний іонно-ковалентний зв'язок між іонами олова (свинцю) й сірки в октаедрах $[\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_6]$ і ψ -тетраедрах $[\text{Sn}^{\text{II}}\text{S}_3 \cdot \text{E} \cdot]$ ($[\text{Pb}^{\text{II}}\text{S}_3 \cdot \text{E} \cdot]$); разом з тим іони, що належать двом різним стрічкам взаємодіють винятково слабо.

Враховуючи, що кристалічна структура SnGeS_3 відрізняється від структури кристалів Sn_2S_3 і PbSnS_3 , це відображається на характері розподілу густини валентного заряду. Для того, щоб відобразити розподіл густини заряду необхідно вибрати відповідні площини перерізу кристала. Однак тетраедрична структура ближнього порядку в SnGeS_3 ускладнює представлення контурних карт в доступному 2D-форматі. У даному випадку найбільш зручно представити електронні конфігурації в окремому тетраедрі GeS_4 в площині, яка проходить через два атоми сірки і один атом германію, тобто в площині уздовж ліній зв'язків S–Ge–S. Беручи до уваги, що в тетраедрах $[\text{GeS}_4]$, ув'язаних в нескінченні ланцюжки, наявні по два місткові (S–Ge–S) і два немісткові (Ge–S) атоми сірки для проведення контурних карт доцільно вибрати дві площини, які проходять уздовж зв'язків S–Ge–S: одну через атом германію і два місткові атоми сірки, другу через атом германію і два немісткові атоми сірки.

Розподіл електронної густини $\rho(\mathbf{r})$ між атомом германію і двома містковими і немістковими атомами сірки, які належать одному і тому самому тетраедру $[\text{GeS}_4]$, ілюструють карти електронної густини, наведені на рис. 4.15, *а* і *б* відповідно. Із їх порівняння слідує, що максимальна електронна густина в тетраедрах сконцентрована поблизу позицій атомів сірки. В обох площинах наявні спільні контури густини $\rho(\mathbf{r})$, які охоплюють атоми сірки і германію. Відмінність полягає тільки в тому, що в площині, яка містить два місткові атоми сірки (рис. 4.15, *а*) є спільні контури, які охоплюють один й той самий містковий атом сірки одного тетраедра $[\text{GeS}_4]$ і два атоми германію, що належать двом сусіднім тетраедрам, в результаті чого утворюються

своєрідні ланцюжки $(\text{GeS}_3)_n^{2n-}$, в основному за рахунок перекривання електронних хмаринок місткових атомів сірки і германію. Така будова електронної густини вказує на гібридизацію $\text{Ge}4s$ -, $4p$ - і $\text{S}3p$ -станів. Натомість в площині, яка проходить через немісткові (для ланцюжка) атоми сірки (рис. 4.15, б), наявні спільні контури, які охоплюють тільки два атоми сірки й один і той самий атом германію тетраедра $[\text{GeS}_4]$, і ці контури витягнуті від кожного атома сірки уздовж однієї лінії зв'язку Ge-S . Разом з тим, ці немісткові атоми сірки мають спільні контури з атомами олова, локалізованими в міжланцюжковому просторі (рис. 4.15, в).

4.5. Електричні та фотоелектричні властивості кристалів SnGeS_3

4.5.1. Одержання кристалів SnGeS_3 . Тіогерманат олова утворюється при взаємодії SnS і GeS_2 по перитектичній реакції й плавиться інконгруентно при 886 К. Синтез речовини SnGeS_3 здійснювали шляхом прямого сплавлення відповідних кількостей чистих вихідних елементів у відкачаних до тиску $\sim 10^{-3}$ Па кварцових ампулах із застосуванням вібраційного перемішування. При максимальній температурі синтезу, що перевищувала на 20–30 К температуру плавлення SnGeS_3 , ампули з розплавом витримували на протязі 10 год, після чого охолоджували в режимі виключеної печі. По закінченні процесу синтезу полікристалічну речовину перевантажували в подвійні кварцові ампули, з яких внутрішня ампула мала невелику конусність в області розплаву й закінчувалася циліндричним капіляром, що забезпечувало формування монокристалічного зародку.

Монокристали SnGeS_3 вирощували по методу Бріджмена у вертикальній двозонній печі з резистивним нагрівом. Температуру в печі підвищували зі швидкістю ~ 100 К/год до 910 К та витримували розплав при цій температурі протягом двох годин, що забезпечувало його гомогенізацію й ущільнення. Після цього проводили напрямлену кристалізацію розплаву шляхом переміщення фронту кристалізації зі швидкістю 0.1 мм/год в одному процесі й 0.4 мм/год у другому до повного завершення процесу кристалізації. З метою

гомогенізації вирощених злитків проводили їх термовідпал у тих же кварцових контейнерах при 800 К протягом 100 год. Вирощені в таких умовах монокристали мали діаметр 15 мм і довжину 50 мм.

Дані рентгенівських досліджень підтвердили приналежність отриманих монокристалів до моноклінної сингонії з параметрами близькими до наведених в [176, 177] (див. табл. 4.1).

4.5.2. Методика дослідження електричних та фотоелектричних властивостей. Для електричних і фотоелектричних досліджень на свіжосколоті природні поверхні кристалічних зразків наносили аквадагові або напаювали індієві контакти, які забезпечували лінійність вольт-амперних характеристик у широкому інтервалі значень прикладеної напруги. Дослідження темної електропровідності й фотопровідності проводили у вакуумі 10^{-3} Па в металевому кріостаті, що дозволяло змінювати температуру від 100 до 500 К. Питомий опір вимірювали методом амперметра-вольтметра. Струм у колі вимірювали електрометричним підсилювачем.

При проведенні фотоелектричних вимірювань джерелом світла служила лампа розжарювання СИ-200 з відомим розподілом енергії випромінювання по спектру. Спектральні залежності ФП записували з використанням автоматизованої установки, зібраної на базі монохроматора ДМР-4. У випадку модульованого освітлення зразка, фотострум, що змінювався з частотою модуляції світла, викликав спад напруги на опорі навантаження R_H (ввімкненого послідовно з досліджуванним зразком), сигнал з якого підсилювався й синхронно детектувався нановольтметром *UNIPAN 232 В* з наступною реєстрацією вимірювально-обчислювальним комплексом.

Термостимульований струм вимірювали в області температур 100–500 К, швидкість нагрівання складала 0.1–0.6 К/с. Збудження нерівноважної провідності здійснювалось світлом з області краю власного поглинання, виділеним зі спектра лампи розжарювання відповідними світлофільтрами. Освітлення зразків здійснювали як у процесі охолодження, так і при низькій температурі. При цьому істотних відмінностей у спектрах ТСС не виявлено.

4.5.3. Електропровідність на постійному струмі. Монокристали SnGeS_3 є високоомними з питомим темновим опором $\rho_T = 10^{10}\text{--}10^{11}$ Ом·см. Загальновідомо, що широкозонні кристали з низькою концентрацією носіїв заряду мають певну ступінь компенсації донорних і акцепторних центрів. Дійсно, наявність у потрійних кристалах SnGeS_3 двох типів катіонних підґраток сприяє виникненню різноманіття власних точкових дефектів, головним чином через відхилення від стехіометрії, що відображається на електронній структурі (рис. 4.16), а відповідно і на явищах переносу. В процесі вирощування можуть одночасно створюватися власні точкові дефекти як донорного, так і акцепторного типу, тобто може відбуватися автокомпенсація, що й формує напівізолюючі кристали.

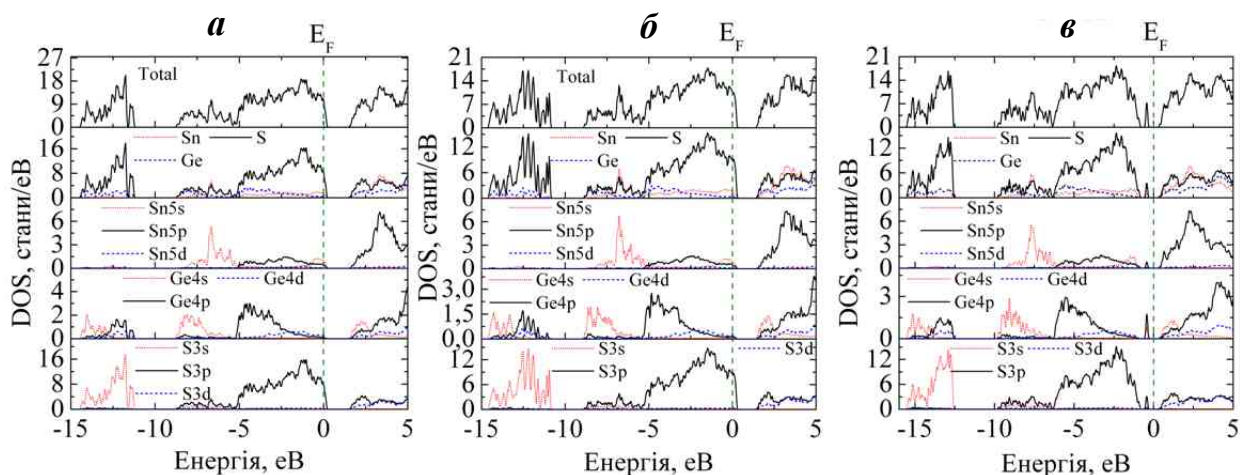


Рис. 4.16. Повна та локальні парціальні густини станів кристала SnGeS_3 з наявними вакансіями в підґратках олова (а), германію (б) і сірки (в) в моделі суперкомірки $2 \times 1 \times 1$.

Температурна залежність темної електропровідності кристала SnGeS_3 (рис. 4.17, крива 1) описується характерним для домішкових компенсованих напівпровідників експоненціальним законом:

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp(E_a/kT) \quad (4.1)$$

з енергією активації $E_a = 0.68 \pm 0.05$ еВ.

4.5.4. Спектри фотопровідності. Кристали SnGeS_3 є фоточутливими (кратність зміни $\rho_T/\rho_{\text{св}} = 10^2\text{--}10^3$, де $\rho_{\text{св}}$ – питомий опір при освітленості 10^4 лк і $T = 293$ К), що дозволило провести дослідження їх стаціонарних

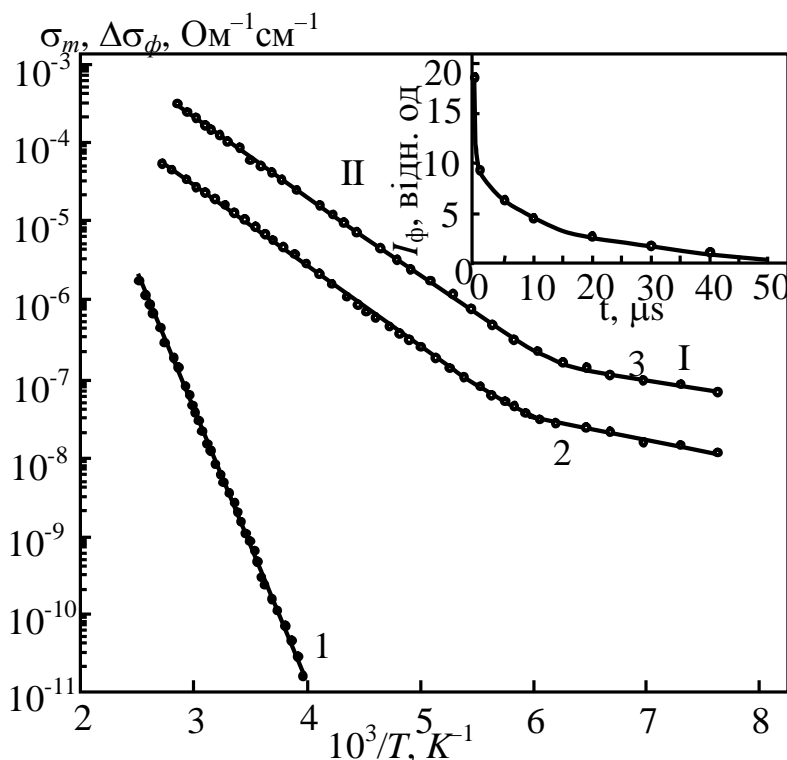


Рис. 4.17. Температурні залежності темної провідності σ_d (1) і стаціонарної фотопровідності $\Delta\sigma_{ph}$ кристалічного SnGeS_3 , виміряної при різних освітленостях L , лк: 2 – 10^4 , 3 – $6 \cdot 10^2$. На вставці зображено криву спаду фотоструму при $T = 293$ К.

характеристик ФП [16]. Чутливою до різного роду розупорядкування тіогерманата олова характеристикою є спектральний розподіл ФП. Монокристали SnGeS_3 проявляють фоточутливість у широкій області оптичного спектра $1.7 \div 2.7$ еВ. Поляризовані спектри ФП кристала, вирощеного при швидкості переміщення фронту кристалізації $v_1 = 0.1$ мм/год, виміряні на постійному струмі при модуляції світлового потоку, що падає на зразок, при трьох різних температурах, наведені на рис. 4.18.

При освітленні кристала світлом з області фундаментального поглинання процеси генерації й рекомбінації нерівноважних носіїв заряду (ННЗ) відбуваються як в об'ємі, так і на його поверхні. Просторовий розподіл швидкості генерації нерівноважних носіїв заряду задається коефіцієнтом поглинання і його спектральною залежністю $\alpha(\lambda)$, а аналогічна залежність процесу рекомбінації – відповідними швидкостями в об'ємі й на поверхні. Як правило, швидкість рекомбінації на поверхні більша, ніж в об'ємі, навіть для

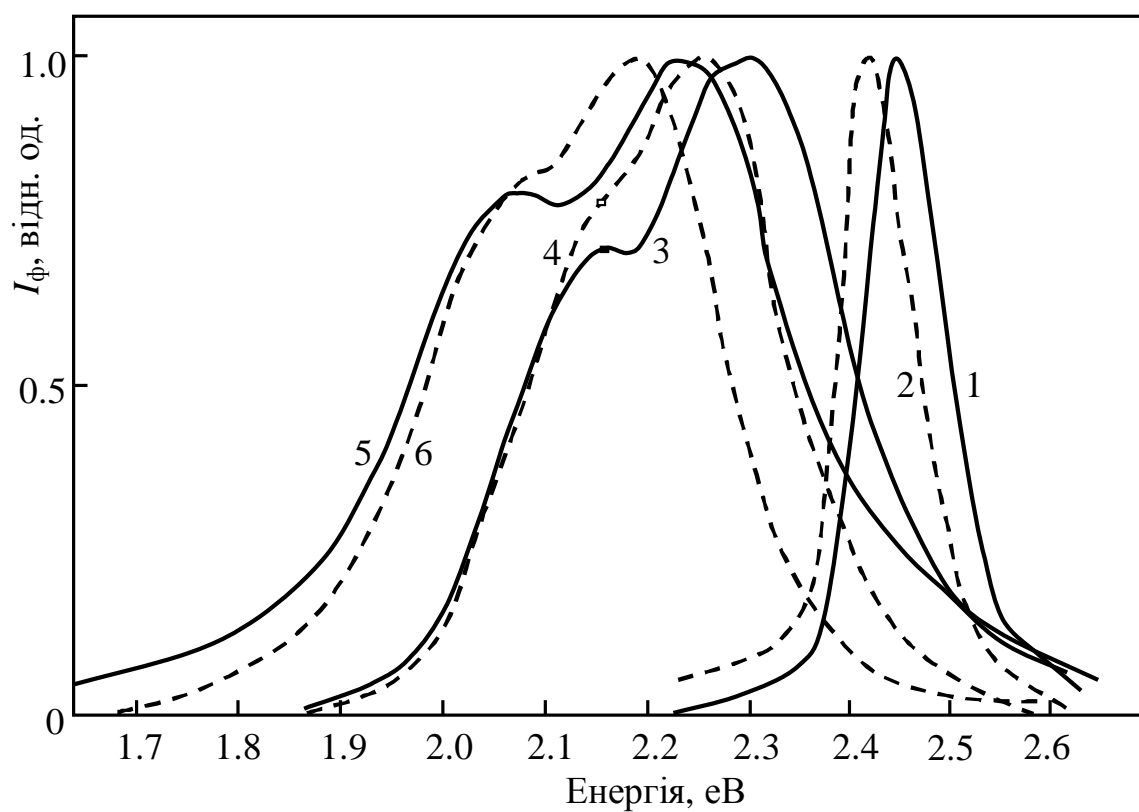


Рис. 4.18. Поляризовані спектри фотопровідності (1, 3, 5 – $E \parallel a$, 2, 4, 6 – $E \parallel c$) кристала SnGeS_3 , вирощеного при $\nu = 0.1$ мм/год.
 T , К: 1, 2 – 100; 3, 4 – 293; 5, 6 – 370.

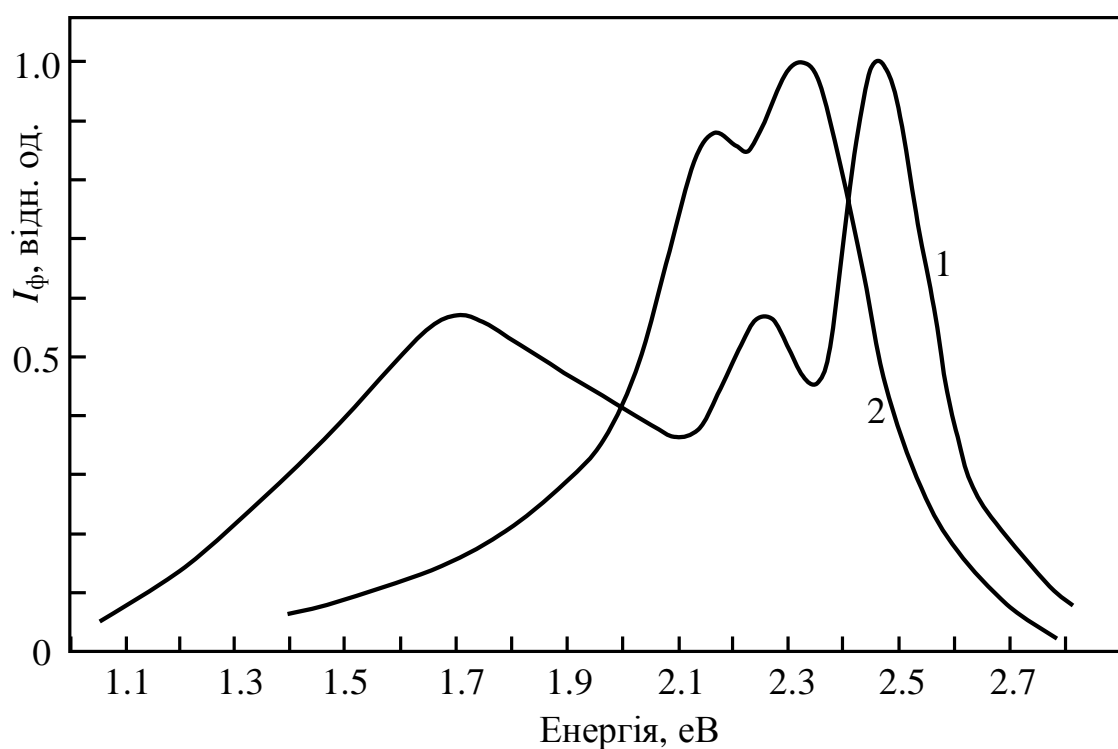


Рис. 4.19. Неполаризовані спектри фотопровідності кристала SnGeS_3 вирощеного при $\nu = 0.4$ мм/год. T , К: 1 – 100; 2 – 293.

ідеальної (атомарно чистої) поверхні через можливе захоплення нерівноважних носіїв заряду на стани в забороненій зоні, викликані обривом зв'язків на границі кристалічної ґратки (рівні Тамма). Для реальної поверхні, внаслідок її великої дефектності як природньої, так і тієї, що виникає в результаті обробки й контакту з навколишнім середовищем, швидкість поверхневої рекомбінації збільшується. Участь у процесі рекомбінації поверхневих станів, що утворюють додатковий по відношенню до об'єму канал рекомбінації, приводить до того, що при великому значенні швидкості поверхневої рекомбінації спектральна залежність ФП в області краю власного поглинання повинна мати чітко виражений максимум, обумовлений конкуруючими процесами між збільшенням фотопровідності з ростом α і зменшенням її за рахунок локалізації світла в поверхневому шарі й інтенсивною рекомбінацією ННЗ у ньому.

Якщо в забороненій зоні напівпровідника наявні домішкові рівні, зайняті електронами (або дірками), то генерація нерівноважних носіїв заряду може відбуватися при оптичному збудженні квантами світла з енергією $h\nu < E_g$. Поглинання світла й фотопровідність, пов'язані з такими переходами, є домішковими, якщо під домішковим поглинанням і фотопровідністю розуміються процеси, пов'язані з фотоіонізацією будь-яких рівнів у забороненій зоні, що належать не тільки домішковим центрам, але й дефектам структури різних типів [179].

З врахуванням сказаного проаналізуємо загальний вигляд спектрів ФП кристала SnGeS_3 , наведених на рис. 4.18. При 100 К довгохвильовий край спектральної залежності сигналу ФП досить різкий, не містить особливостей і визначається спектральним ходом коефіцієнта поглинання в області фундаментального поглинання тіогерманата олова. Наявність максимуму й різкий спад фоточутливості в короткохвильовій області спектра, свідчить про підвищену в порівнянні з об'ємом поверхневу швидкість рекомбінації.

Анізотропія спектрів ФП пов'язана з анізотропією коефіцієнта поглинання [178] та часу життя нерівноважних носіїв заряду і обумовлена особливостями кристалічної структури SnGeS_3 [63]. При низьких температурах най-

більш високоенергетичний власний максимум ФП $h\nu_{\max 1} = 2.45$ еВ проявляється в поляризації $E \parallel a$ (крива 1, рис. 4.18), а в поляризації $E \parallel c$ (крива 2) він зміщений в область менших енергій до $h\nu_{\max 2} = 2.42$ еВ симбатно зміщенню краю власного поглинання. Зі збільшенням температури обидва власних максимуми уширюються й зміщуються в область менших енергій, відображаючи тим самим зменшення ширини забороненої зони кристала.

Дослідження оптичного поглинання кристалічного SnGeS_3 у широкому інтервалі температур (80÷500 К) показали, що залежність коефіцієнта поглинання α від $h\nu$ в області краю фундаментальної смуги при $\alpha \leq 10^3 \text{ см}^{-1}$ не коренева, як у випадку прямозонних переходів в ідеальних напівпровідниках, а експоненціальна з крутістю, що залежить від температури, тобто описується відомим правилом Урбаха. У цьому випадку, як показали автори [180], визначати ширину забороненої зони напівпровідника зі спектрів ФП використовуючи правило Мосса є не зовсім коректно. Крім того, оцінювання значення E_g зі спектрів ФП за енергетичним положенням довгохвильового краю власної фотопровідності ускладнюється ще й тим, що в досліджуваних кристалах сильно виражені домішкові смуги й при високих температурах вони перекриваються із власною смугою ФП (криві 3–6, рис. 4.18). У кристалах з експоненціальною залежністю довгохвильового краю поглинання в широких межах товщин зразків і швидкостей поверхневої рекомбінації ефективна ширина забороненої зони може бути з великою точністю визначена за енергетичним положенням власного максимуму в спектрі ФП [179]. Таким чином, якщо енергію міжзонних переходів оцінювати за спектральним положенням власного максимуму ФП, то із наведених на рис. 4.18 результатів слідує, що ширина забороненої зони кристалічного SnGeS_3 $E_g = 2.26$ еВ ($T = 293$ К). Близьке значення $E_g = 2.23$ еВ, отримане з оптичних вимірювань, приводять автори [178].

Наявність у реальних кристалах SnGeS_3 власних і домішкових точкових дефектів, що формують локалізовані електронні стани в забороненій зоні,

проявляється в появі сигналу ФП за краєм власного поглинання з максимумом при $h\nu_{\max 3} = 2.15$ eV ($E \parallel a$, $T = 293$ K), який також виявляє слабку поляризаційну залежність (криві 3, 4, рис. 4.18). З підвищенням температури зразка вище кімнатної інтенсивність домішкового максимуму зростає, а його енергетичне положення зміщується в область менших енергій (рис. 4.18, криві 5, 6). По довгохвильовій границі домішкової фотопровідності при $T = 293$ K була визначена енергетична відстань від верха валентної зони до r -центрів, відповідальних за домішкову ФП $E_{\text{вр}} = E_g - h\nu_{\text{гр}} = 0.4$ eV.

Однією з можливих причин відсутності при низьких температурах домішкової смуги в спектрах ФП кристалів, вирощених при малих швидкостях росту ($v = 0.1$ мм/ч), є нерівноважне заповнення донорів і акцепторів при власному збудженні компенсованого напівпровідника [166]. Оскільки в цьому випадку відбувається практично повне електронне спустошення акцепторів, які знаходяться в нижній половині забороненої зони напівпровідника n -типу при власному збудженні кристала, при низьких температурах не спостерігається домішковий фотоефект із цих центрів у c -зону. Зі збільшенням температури кристала вище $T \geq 293$ K дрібні донори не заповнюються нерівноважними електронами а, отже, не змінюють суттєво електронне заповнення акцепторів. Внаслідок генерації електронів із цих центрів можуть з'являтися домішкові смуги, що й фіксується експериментально (рис. 4.18, криві 3, 5).

Збільшення в кристалах різного роду неоднорідностей і пов'язаного з ними потенціального рельєфу повинно суттєво позначатися на їхніх властивостях, і в першу чергу, нерівноважних, таких як фотопровідність. Зокрема, збільшення швидкості вирощування кристалів до 0.4 мм/год, що відбивається на якості кристалів, приводить до появи в спектрах фотопровідності двох домішкових смуг з максимумами 2.26 і 1.7 eV (крива 1, рис. 4.19) навіть при низьких температурах ($T = 100$ K), які вказують на існування двох типів r - і m -центрів повільної рекомбінації (рис. 4.20). Інтенсивність найбільш довгохвильової домішкової смуги 1.7 eV у спектрах ФП падає зі збільшенням температури зразка й при кімнатній температурі вона вже практично не фіксується

(рис. 4.19, крива 2). При дослідженні довгохвильової ділянки крайового поглинання кристалів SnGeS_3 автори [178] виявили слабку смугу поглинання в області енергій 2.26 еВ при 77 К, яка добре корелює зі спостережуваним нами домішковим максимумом $h\nu_{\text{дм1}} = 2.26 \pm 0,1$ еВ у спектрах ФП при низьких температурах. Більше того, характер поляризаційної залежності домішкових смуг у спектрах поглинання й ФП ідентичний, що вказує на однакову природу домішкового центру, відповідального за її походження.

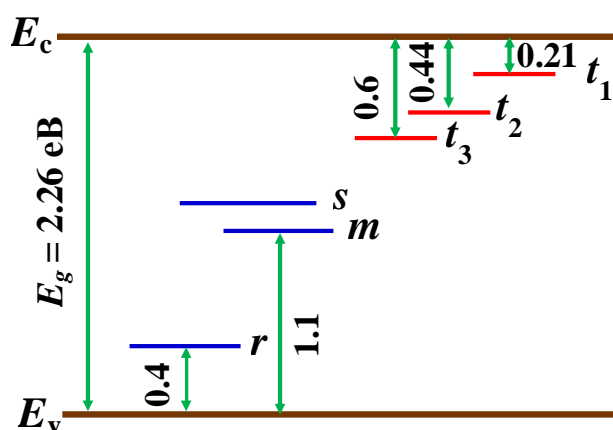


Рис. 4.20. Енергетична схема центрів рекомбінації та прилипання в забороненій зоні кристала SnGeS_3

Так як збільшення швидкості вирощування монокристалів SnGeS_3 супроводжується частковим розупорядкуванням ґратки не тільки за рахунок збільшення числа й концентрації власних точкових дефектів, але й внаслідок утворення різного роду протяжних дефектів, таких як дислокацій, дефектів упаковки, двійникових границь і границь зерен, то це приводить до розширення власної смуги й формуванню двох широких домішкових смуг у спектрі ФП. Таким чином, загальний вигляд спектрів ФП кристалічного SnGeS_3 залежить не тільки від атомного складу речовини, але є також функцією ступеня впорядкування атомів у кристалах багатокомпонентних сполук.

Сімейство температурних залежностей стаціонарної фотопровідності ($\Delta\sigma_{ph}$) кристала SnGeS_3 , виміряних при різних інтенсивностях освітлення L зразка світлом з області фундаментального поглинання, наведено на рис. 4.16 (криві 2, 3). На температурних залежностях ФП (рис. 4.17) спостерігаються

дві експоненціальні ділянки (I і II) термічної активації фотопровідності (ТАФ) з енергіями активації $E_{a1} = 0.06$ еВ і $E_{a2} = 0.2$ еВ. Зміна інтенсивності збуджуючого світла не приводила до істотної зміни характеру температурної залежності ФП, зокрема, енергії активації.

У більшості широкозонних кристалічних напівпровідників ефекти ТАФ пов'язані з температурною залежністю часу життя нерівноважних носіїв заряду в рамках багатоцентрової рекомбінаційної моделі, що включає s -центри швидкої рекомбінації, r -центри фоточутливості й t -центри прилипання основних нерівноважних носіїв заряду [165]. Роль t -центрів полягає в тому, що вони визначають (через умову електронейтральності) заповнення центрів рекомбінації. Спустошення t -рівнів з ростом температури приводить до ефекту ТАФ. Крім того, прилипання значно спотворює кінетику фотоносіїв, обумовлюючи «затягування» часу релаксації або наявність декількох (по числу t -рівнів з різною енергією залягання) часів релаксації.

На присутність очутливаючих r -центрів у досліджуваних кристалах SnGeS_3 вказують інтенсивні домішкові смуги в спектрах ФП. Прямим доказом наявності центрів швидкої й повільної рекомбінації в кристалах SnGeS_3 є результати вимірювання кінетики спаду фотопровідності при об'ємному збудженні кристала в режимі «світлового удару», коли концентрація генерованих світлом носіїв більша за концентрації рівнів прилипання й центрів повільної рекомбінації [181]. Встановлено, що незалежно від умов вирощування кристалів, криві релаксації фотоструму (I_{ph}) у часі (t) містять дві ділянки – короткочасну та довготривалу, тобто дві компоненти – швидку й повільну (вставка на рис. 4.17). Це однозначно свідчить про наявність у забороненій зоні досліджуваних кристалів двох типів центрів – швидкої (s -) і повільної (r -) рекомбінації. Так як короткочасна ділянка спаду фотоструму в кристалах обох типів повторює форму світлового імпульсу збудження, то це означає, що відповідні часи рекомбінації через s -центри менші за тривалість світлового імпульсу (10 мкс). У випадку кристалів, вирощених при малих швидкостях росту, довготривала ділянка спаду фотоструму описується експонентою. Збі-

льшення швидкості вирощування кристала приводить до більш складної залежності кінетики спаду на довготривалій ділянці.

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 (рис. 4.21), форма й температурне положення максимумів яких слабо залежать від швидкості вирощування кристалів. З рис. 4.21 видно, що зі збільшенням швидкості нагрівання піки на кривих ТСС зміщаються в сторону більш високих температур. При цьому росте й амплітуда сигналу. Нахил початкової ділянки кривої описується виразом $I \sim \exp(-\Delta E_t/kT)$. Це дозволило для визначення глибини залягання рівнів прилипання використовувати метод початкового наростання струму, розвинутий Гарліком і Гібсоном [182]. При цьому, слідуючи Б'юбу [165], було взято до уваги, що квазірівень Фермі збігається при температурі піка ТСС із рівнем прилипання. Для підвищення точності визначення глибини залягання рівнів прилипання по методу початкового росту струму проводилося «температурне очищення» піків, згідно з методикою, запропонованою Хогенстратеном [183]. Експеримент проводився наступним чином. Для одержання кривої ТСС зразок охолоджувався в темряві до 100 К, освітлювався, після чого нагрівався й записувався тільки пік 1, після чого нагрівання зразка припинялося й він знову швидко охолоджувався до низької температури. Після цього знову включалося нагрівання й прописувався пік 2. По завершенню запису піка 2 нагрівання знову припинялося й зразок знову різко охолоджувався після чого записувався пік 3. Роздільно піки ТСС записувалися в ході вторинного нагрівання зразка без його попереднього освітлення. Визначені в такий спосіб енергії залягання рівнів прилипання щодо дна зони провідності виявилися рівними $E_{ct_1} = 0.21$ еВ, $E_{ct_2} = 0.44$ еВ і $E_{ct_3} = 0.6$ еВ (рис. 4.20). 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.

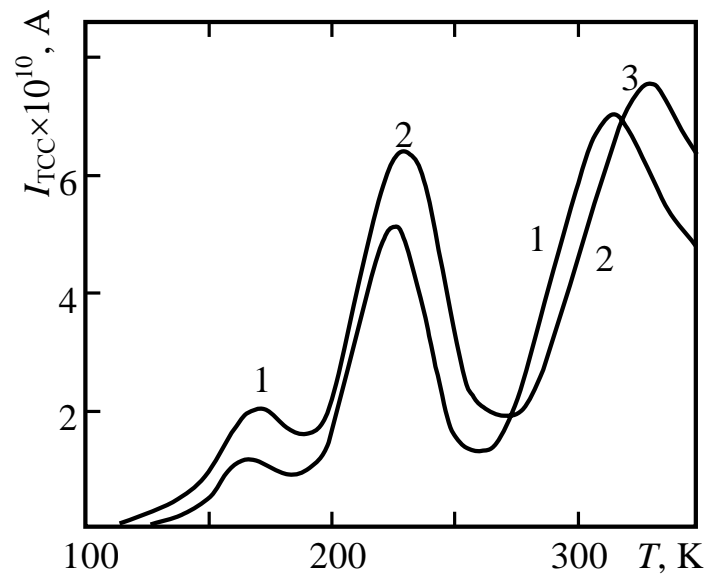


Рис. 4.21. Криві TCC кристала SnGeS_3 . 1 – $\nu = 0.44$ K/c; 2 – $\nu = 0.71$ K/c

Люкс-амперні характеристики $I_\phi \sim L^n$ кристалічного SnGeS_3 , виміряні при освітленні власним зона-зонним світлом, при якому величина фотоструму перевищує темновий струм у зразку, є сублінійними з показником $n = 0.5$ – 0.6 .

Отже, стаціонарні характеристики фотопровідності кристалічного тіо-германата олова в значній мірі залежать від часу життя нерівноважних носіїв заряду, яке у свою чергу визначається домінуючими в даному температурному інтервалі механізмами рекомбінації. А спостережувана активація фотопровідності не єдиний наслідок прилипання нерівноважних носіїв заряду. Вона є тільки частинним відображенням більш загального процесу перезарядження локальних центрів при збудженні кристала [166].

Висновки до розділу 4

1. Вперше першопринципним методом функціонала густини в наближенні локальної електронної густини проведено розрахунок зонної електронної структури, повної та локальних парціальних густин електронних станів, а також просторового розподілу електронної густини валентного заряду кристалів Sn_2S_3 , PbSnS_3 та SnGeS_3 . За даними розрахунку повної та парціальних густин електронних станів визначені вклади атомних орбіталей в кристалічні орбіталі Sn_2S_3 , PbSnS_3 та SnGeS_3 . Для Sn_2S_3 результати розрахунку густин станів якісно й кількісно узгоджуються з наявними експериментальними РФЕС і РЕС спектрами, що дозволило провести ідентифікацію головних особливостей в експериментальних фотоemisійних спектрах.
2. За результатами розрахунків встановлено, що кристали Sn_2S_3 , PbSnS_3 та SnGeS_3 є непрямоzonними напівпровідниками з розрахованими ширинами забороненої зони $E_{gi} = 0.537$ eV (перехід $\Sigma \rightarrow U$), $E_{gi} = 0.75$ eV (перехід $\Sigma \rightarrow V$) та $E_{gi} = 1.22$ eV (перехід $Y \rightarrow \Gamma$) відповідно. Перший прямий перехід має місце: в напрямку $Z - E_{gd} = 0.54$ eV (Sn_2S_3) та $\Lambda - E_{gd} = 0.76$ eV (PbSnS_3) та точці $\Gamma - E_{gd} = 1.42$ eV (SnGeS_3).
3. З порівняння розрахованих повних і парціальних густин електронних станів бінарних сполук SnS , PbS , SnS_2 , GeS_2 та Sn_2S_3 , PbSnS_3 , SnGeS_3 проведено аналіз внесків станів двовалентних атомів Sn^{II} і Pb^{II} та чотиривалентних Sn^{IV} і Ge^{IV} у кристалічні орбіталі сполук зі змішаною валентністю.
4. Встановлено, що широкозонні напівпровідникові кристали SnGeS_3 характеризуються високою фоточутливістю в області власного та домішкового поглинання, наявністю трьох піків на кривих ТСС, низькотемпературною активацією ФП в області піків термостимульованого струму, нелінійністю люкс-амперних характеристик та наявністю двох ділянок (швидкої та повільної) на кривих релаксації фотоструму з різко відмінними часами, що зумовлено складною будовою локальних рівнів в забороненій зоні даного напівпровідника.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено основні закономірності формування електронної будови поліморфних α -, β -, γ -фаз монокалькогенідів 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 -октаєдрів $[\text{SnX}_5 \cdot \text{E} \cdot]$ 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 моносульфідів олова встановлено симетрію хвильових функцій у високосиметричних точках відповідних зон Брилюєна, 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 $M \rightarrow Sn$ ($M = P, Sb, Bi$) в матрицю SnS приводить до появи в забороненій зоні станів донорного типу.
6. Вперше в моносульфіді олова, активованому Sb, виявлено явище самокомпенсації, викликане одночасною наявністю катіонних вакансій V_{Sn} і домішок заміщення $Sb \rightarrow Sn$ (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 eV, два r - і m -центри повільної рекомбінації, які відповідають за наявність домішкових смуг у спектрі фотопровідності з максимумами 2.26 і 1.7 eV, та s -центри швидкої рекомбінації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Reddy K.T.R. Photovoltaic properties of SnS based solar cells / K.T.R. Reddy, N.K. Reddy, R.W. Miles // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2006. – V. 90, № 18–19. – P. 3041–3046.
2. Gunasekaran M. Photovoltaic cells based on pulsed electrochemically deposited SnS and photochemically deposited CdS and $\text{Cd}_{1-x}\text{A}_x\text{Zn}_x\text{S}$ / M. Gunasekaran, M. Ichimura // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2007. – V. 91, № 9. – P. 774–778.
3. Solution-phase synthesis of SnSe nanocrystals for use in solar cells / M.A. Franzman, C.W. Shlenker, M.E. Thompson, R.L. Brutchey // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132, № 12. – P. 4060–4061.
4. Antunez P.D. Tin and germanium monochalcogenide IV-VI semiconductor nanocrystals for use in solar cells / P.D. Antunez, J.J. Buckley, R.L. Brutchey // Nanoscale. – 2011. – V. 3, № 6 – P. 2399–2411.
5. Photovoltaic properties of some semiconducting layer structures / C. Clemen, X.I. Saldana, P. Munz, E. Bucher // Phys. Stat. Sol. (a). – 1978. – V. 49, № 2. – P. 437–443.
6. Şafak H. Analysis of I – V measurements on Ag/p-SnS and Ag/p-SnSe Schottky barriers / H. Şafak, M. Şahin, Ö.F. Yüksel // Solid-State Electron. – 2002. – V. 46, № 1. – P. 49–52.
7. Фоточувствительные тонкопленочные барьеры Шоттки In/ p - $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}$: создание и свойства / В.Ф. Гременок, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь [и др.] // ФТП. – 2011. – Т. 45, Вып. 8. – С. 1084–1089.
8. Photovoltaic detectors in SnS produced by Sb^+ ion implantation / D. Trbojevic, P.M. Nikolic, B. Perovic, V. Cvekic // Appl. Phys. Lett. – 1981. – V. 38, № 5. – P. 362–365.
9. Микроструктура и электрические свойства тонких пленок SnS / С.А. Башкиров, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов, В.В. Шевцова // ФТТ. – 2012. – Т. 54, Вып. 12. – С. 2372–2377.

10. Гетеропереходы на основе слоистых полупроводников SnS_2 и $\text{GeS}(\text{Se})$ / Д.И. Блецкан, В.Н. Кабаций, Й.Й. Мадяр, Т.А. Сакал // Тезисы докладов четвертой Международной научно-практической конференции “Современные информационные и электронные технологии” – Украина, Одесса, 2003. – С. 276.
11. Sánchez-Juárez A. Fabrication of SnS_2/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition / A. Sánchez-Juárez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz // *Thin Sol. Films.* – 2005. – V. 480–481. – P. 452–456.
12. Optical and electrical properties of Sn_2S_3 thin films grown by spray pyrolysis / M. Khadraoui, N. Benramdane, C. Mathieu [et al.] // *Sol. State. Commun.* – 2010. – V. 150, № 5–6. – P. 297–300.
13. Characterization of PbSnS_3 nanorods prepared via an iodine transport hydrothermal method / C. Wang, K. Tang, Q. Yang [et al.] // *J. Solid State Chemistry.* – 2001. – V. 160, № 1. – P. 50–53.
14. Блецкан М.М. Власні та домішкові точкові дефекти й електронно-енергетичні характеристики ромбічного моносольфіду олова / М.М. Блецкан, К.Є. Глухов, О.О. Грабар // Науковий Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2012. – Вип. 31. – С. 7–18.
15. 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.
16. 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. (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.)
17. 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.

18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Блецкан М.М. Електронна структура ромбічного SnS : *ab initio* моделювання та порівняння з експериментом / М.М. Блецкан // *Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання–2012» з міжнародною участю*. Київ, Україна, 3–5 квітня 2012 р. – С. 171–173.
23. Блецкан М.М. Влияние примеси сурьмы на фотоэлектрические свойства слоистых кристаллов SnS / М.М. Блецкан // *Матеріали конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2011» з міжнародною участю*. Київ, Україна, 12–14 квітня 2011 р. – С. 77–79.
24. Блецкан М.М. Вплив катіонних вакансій та домішки Sb на електронну структуру і фотоелектричні властивості моносульфідів 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.

25. 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.
26. 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 «Лашкарьовські читання – 2013» з міжнародною участю. Київ, Україна, 2–4 квітня 2013 р. – С. 122–124.
27. 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.
28. Application of $A^{IV}B^{VI}$ -type layered crystals in the modern photonics / D.I. Bletskan, M.M. Bletskan, V.M. Kabatsii, O.A. Mykaylo // International conference of physical chemistry «ROMPHYSICHEM-15». Abstract book. Bucharest, Romania, 11–13 September, 2013. – P.112.
29. 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. Кабацій // XI Российская конференция по физике полупроводников. Тезисы докладов. Санкт-Петербург, Россия, 16–20 сентября 2013. – С. 333.
30. 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.

31. 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, M.M. Bletskan, V.M. Kabatsii // 28th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-2015). Espoo, Finland, 27–31 July 2015. – P.THU-60.
32. 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.
33. Блецкан М.М. Електронна структура сполук типу $\text{M}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3$ 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.
34. Блецкан М.М. Електронна структура сполук типу $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_3$ зі змішаною валентністю / М.М. Блецкан, В.М. Кабацій, 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.
35. 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.
36. 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.
37. Уфимцев В.Б., Гетерогенное равновесие в технологии полупроводниковых материалов / В.Б. Уфимцев, А.А. Лобанов. – М.: Металлургия, 1981. – 215 с.
38. Sharma R.C. The S–Sn (Sulfur–Tin) System / R.C. Sharma, Y.A. Chang // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1986. – V. 7, № 3. – P. 269–273.

39. Investigations on SnS / W. Albers, C. Haas, H.J. Vink, J.D. Wasscher // J. Appl. Phys. – 1961. – V. 32. – № 10. – P. 2220–2225.
40. Караханова М.И. О диаграмме плавкости олова–серы / М.И. Караханова, А.С. Пашинкин, А.В. Новоселова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1966. – Т. 2, № 6. – С. 991–996.
41. Караханова М.И., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. Определение давления диссоциации твердых сульфидов олова / М.И. Караханова, А.С. Пашинкин, А.В. Новоселова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1967. – Т. 3, № 11. С. 1979–1983.
42. Gerasimove J.I. Thermal Dissociation of SnS₂ / J.I. Gerasimove, E.V. Kruglova, N.D. Rosenblum // Zh. Obsch. Khim. – 1937. – V. 7. – P.1520–1524.
43. Albers W. The p – T – x phase diagram of the system Sn–S / W. Albers, K. Schol // Philips Res. Repts. – 1961. – V. 16. – № 4. – P. 329–342.
44. Orr R.L. High temperature heat contents of stannous and stannic sulfides / R.L. Orr, A.U. Christensen // J. Phys. Chem. – 1958. – V. 62, № 1. – P. 124–125.
45. Chattopadhyay T. Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe / T. Chattopadhyay, J. Pannetier, H.G. Von Schnering // J. Phys. Chem. Solids. – 1986. – V. 47, № 9. – P. 879–885.
46. Schnering H.G. The high temperature structure of β -SnS and β -SnSe and the B16-to-B33 type λ -transition path / H.G. Schnering, H. Wiedemeier // Z. Kristallogr. – 1981. – Bd. 156, № 1–2. – S. 143–150.
47. Moh G.H. The Tin-Sulfur system and related minerals / G.H. Moh // N. Jb. Miner. Abh. – 1969. – V. 111, № 3. – P. 227–263.
48. Lichanot A. Domaine d'existence du sulfure d'étain et phenomene d'associations des lacunes d'étain / A. Lichanot, S. Gromb // J. Phys. Chem. Solids. – 1971. – V. 32. – № 8. – P. 1947–1957.
49. Rau H. High temperature equilibrium of atomic disorder in SnS / H. Rau //

- J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – V. 27, № 4. – P. 761–765.
50. Алешина Е.А. Исследование p – T - x -диаграммы системы Sn–Se / Е.А. Алешина, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1982. – Т. 18, № 6. – С. 913–916.
 51. Кулюхина Е.А. p – T -проекция диаграммы состояния системы SnSe–Se / Е.А. Кулюхина, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1977. – Т. 13, № 2. – С. 237–240.
 52. Sharma R.C. The Se-Sn (Selenium-Tin) system / R.C. Sharma, Y.A. Chang // Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1986. – V. 7, № 1. – P. 68–72.
 53. Караханова М.И. О диаграмме плавкости системы олово–селен / М.И. Караханова, А.С. Пашинкин, А.В. Новоселова // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1966. – Т. 2, № 7. – С. 1186–1189.
 54. Изучение систем Sn–S и Sn–Se с помощью эффекта Мёссбауэра / Г.М. Бартенев, А.Д. Цыганов, С.А. Дембовский, В.И. Михайлов // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1971. – Т. 7, № 8. – С. 1442–1443.
 55. Dumon A. Proprietes electroniques du seleniure d'etain SnSe fritte: domaine d'existence / A. Dumon, A. Lichanot, S. Gromb // J. Phys. Chem. Solids. – 1977. – V. 38, № 3. – P. 279–288.
 56. Курбанова Р.Д. Система SnS–Sb / Р.Д. Курбанова, А.А. Мовсум-заде, М.Р. Аллазов // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1987. – Т. 23, № 11. – С. 1796–1798.
 57. Электрофизические свойства твердых растворов на основе SnS в системах SnS–Bi(Bi₂S₃) / П.Г. Рустамов, А.А. Мовсум-заде, Р.Д. Курбанова, Ч.И. Абилов // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. – 1985. – Т. 21, № 1. – С. 142–143.
 58. Бокий Г.Б. Рентгеноструктурный анализ / Г.Б. Бокий, М.А. Парай-Кошиц. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – 410 с.
 59. Hofmann W. Ergebnisse der Strukturbestimmung komplexer Sulfide. I: SnS und PbSnS₂ / W. Hofmann // Z. Kristallogr. 1935. – V. 92. – P. 161–173.

60. Wiedemeier H. Refinement of the structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe / H. Wiedemeier, H.G. Schnering // *Z. Kristallogr.* – 1978. – Bd. 148. – S. 295–303.
61. Bucchia P.S.D. Contribution à l'étude de composés sulfurés d'étain (II): Affinement de la structure de SnS / P.S.D. Bucchia, J.C. Jumas, M. Maurin // *Acta Cryst. B.* – 1981. – V. 37, № 10. – P. 1903–1905.
62. Okazaki A. The crystal structure of stannous selenide – SnSe / A. Okazaki, I. Ueda // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1956. – № 4. – P. 470–472.
63. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе: Монография / Д.И. Блецкан. – Ужгород: БАТ «Видавництво «Закарпаття», 2004. – 292 с.
64. Pressure-induced structural phase transition in the IV-VI semiconductor SnS / L. Ehm, K. Knorr, P. Dera [et al.] // *J. Phys.: Condens. Mater.* – 2004. – V. 16, № 21. – P. 3545–3554.
65. Wiedemeier H. The thermal expansion and high temperature transformation of SnS and SnSe / H. Wiedemeier, F.I. Csillag // *Z. Kristallogr.* – 1979. – Bd. 149. – № 1–2. – S. 17–19.
66. Chattopadhyay T. Temperature and pressure induced phase transition in IV-VI compounds / T. Chattopadhyay, A. Werner, H.G. Schnering // *Revue Phys. Appl.* – 1984. – V. 19, № 9. – P. 807–813.
67. Mariano A.N. Polymorphism in some IV-VI compounds induced by high pressure and thin-film epitaxial growth / A.N. Mariano, K.L. Chopra // *Appl. Phys. Letters.* – 1967. – V. 10. – № 10. – P. 282–284.
68. Bilenkii B.F. Struktur und optische Eigenschaften von epitaxialen SnTe-, SnSe- und SnS-Schichten / B.F. Bilenkii, A.G. Mikolaichuk, D.M. Freik // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 1968. – V. 28, № 1. – P. K5–K7.
69. Albers W. The preparation and the electrical and optical properties of SnS crystals / W. Albers, C. Haas, F. Van Der Maesen // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1960. – V. 15, № 3–4. – P. 306–310.

70. Preparation and properties of mixed crystals $\text{SnS}_{(1-x)}\text{Se}_x$ / W. Albers, C. Haas, H. Ober, [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. – 1962. – V. 23, № 3. – P. 215–220.
71. Yu J.G. Growth and electronic properties of the SnSe semiconductor / J.G. Yu, A.S. Yue, O.M. Stafsud // J. Cryst. Growth. – 1981. – V. 54. – P. 248–252.
72. Nassary M.M. Temperature dependence of the electrical conductivity, Hall effect and thermoelectric power of SnS single crystals / M.M. Nassary // J. Alloys Compd. – 2005. – V. 398, № 1–2. – P. 21–25.
73. Nassary M.M. The electrical conduction mechanisms and thermoelectric power of SnSe single crystals / M.M. Nassary // Turk. J. Phys. – 2009. – V. 33, № 4. – P. 201–208.
74. Patel T.H. Anisotropic behavior of semiconducting tin monosulphoselenide single crystals / T.H. Patel, R. Vaidya, S.G. Patel // Bull. Mater. Sci. – 2003 – V. 26, № 6. – P. 569–574.
75. Patel T.H. Growth and transport properties of tin monosulphoselenide single crystals / T.H. Patel, R. Vaidya, S.G. Patel // J. Cryst. Growth. – 2003. – V. 253, № 1–4. – P. 52–58.
76. Agarwal A. Synthesis of laminar SnSe crystals by a chemical vapour transport technique / A. Agarwal // J. Cryst. Growth. – 1998. – V. 183, № 3. – P. 347–351.
77. Electrical transport properties of SnS and SnSe single crystals grown by direct vapour transport technique / B.B. Nariya, A.K. Dasadia, M.K. Bhayani [et al.] // Chalcogenide Letters. – 2009. – V. 6, № 10. – P. 549–554.
78. Гашимзаде Ф.М. Энергетическая структура сложных полупроводников. Спектр валентной зоны анизотропных соединений типа SnS / Ф.М. Гашимзаде, В.Е. Харчиев // ФТТ. – 1962. – Т. 4, № 2. – С. 434–442.
79. Parke A.W. The electronic band structure of SnS / A.W. Parke, G.P. Srivastava // Phys. Stat. Sol. (b). – 1980. – V. 101, № 1. – P. K31–K35.
80. Гусейнова Д.А. Край поглощения SnS / Д.А. Гусейнова, М.М. Мамедов, А.М. Кулибеков // Изв. АН АзССР, сер. физ.-тех. и мат. наук. – 1986. – № 5. – С. 78–80.

81. Band structure calculation for A^4B^6 layered crystals by the equivalent-orbital linear combination of atomic orbitals method / F.M. Gashimzade, D.G. Guliev, D.A. Guseinova, V.V. Shtein-Shrayber // J. Phys. Condens. Matter. – 1992. – V. 4, № 4. – P. 1081–1091.
82. Electronic structure of SnS deduced from photoelectron spectra and band-structure calculations / A.R.H.F. Ettema, R.A. De Groot, C. Haas, T.S. Turner // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46, № 12. – P. 7363–7373.
83. Opto-electronic properties of rutile SnO_2 and orthorhombic SnS and SnSe compounds / Z. Nabi, A. Kellou, S. Méçabih [et al.] // Materials Science and Engineering B. – 2003. – V. 98, № 2. – P. 104–115.
84. Slipukhina I.V. Elementary energy bands in isovalent IV–VI orthorhombic and cubic crystals and their solid solutions / I.V. Slipukhina, D.M. Bercha // Phys. Stat. Sol. (b). – 2007. – V. 244, № 2. – P. 650–668.
85. Rajagopalan M. Pressure induced structural phase transition in SnS – An *ab initio* study / M. Rajagopalan, G. Kalpana, V. Priyamvadha // Bull. Mater. Sci. – 2006. – V. 29, № 1. – P. 25–28.
86. Makinistian L. On the band gap location and core spectra of orthorhombic IV–VI compounds SnS and SnSe / L. Makinistian, E.A. Albanesi // Phys. Status Solidi B. – 2009. – V. 246, № 1. – P. 183–191.
87. Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS / J. Vidal, S. Lany, M. d’Avezac [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 100, № 3. – P. 032104-1–4.
88. Ellipsometric characterization and density-functional theory analysis of anisotropic optical properties of single-crystal α -SnS / R.E. Banai, L.A. Burton, S.G. Choi [et al.] // J. Appl. Phys. – 2014. – V. 116, № 1. – P. 013511-1–7.
89. On the electron states of SnSe / I. Abbati, L. Braicovich, G. Ciucci [et al.] // Nuovo Cimento. B. – 1977. – V. 39, № 2. – P. 727–733.
90. Car R. Electronic band structure of SnSe / R. Car, G. Ciucci, L. Quartapelle // Phys. Stat. Solidi (b). – 1978. – V. 86, № 2. – P. 471–476.

91. Atomic pseudopotentials for orthorhombic IV–VI compounds / G. Ciucci, A. Guarnieri, G.L. Masserini, L. Quartapelle // Solid State Commun. – 1979. – V. 29, № 2. – P. 75–80.
92. Neumann H. Tight-binding calculation of the density of valence states of SnS, SnSe and SnTe / H. Neumann, A. Kosakov // Phys. Status Solidi (b). – 1978. – V. 85, № 1. – P. K11–K14.
93. Спектры отражения и зонная структура SnSe / Г.Р. Валуконис, Ф.М. Гашимзаде, Д.А. Гусейнова [и др.] // Лит. физ. сборник. – 1985. – Т. 25, № 1. – С. 39–50.
94. Kharkhalis L.Yu. Band structure of SnSe crystal / L.Yu. Kharkhalis // Molecular Physics Reports. – 1999. – V. 23. – P. 149–152.
95. Electronic structure and thermoelectric properties of *n*- and *p*-type SnSe from first-principles calculations / K. Kutorasinski, B. Wiendlocha, S. Kaprzyk, J. Tobola // Phys. Rev. B. – 2015. – V. 91, № 20. – P. 205201-1–12.
96. Photoelectron spectra of GeS, GeSe, SnS and SnSe and their relation to structural trends and phase transitions within the average-valence- $\langle 5 \rangle$ compounds / P.C. Kemeny, J. Azoulay, M. Cardona, L. Ley // Nuovo Cimento B. – 1977. – V. 39, № 2. – P. 709–714.
97. Core excitons and conduction-band structures in orthorhombic GeS, GeSe, SnS, and SnSe single crystals / M. Taniguchi, R.L. Johnson, J. Ghijsen, M. Cardona // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 42, № 6. – P. 3634–3643.
98. X-ray spectroscopy investigation of the electronic SnS_x and Li_{0.57}SnS₂ compounds / A.G. De La Rocque, E. Belin-Ferré, M.F. Fontaine [et al.] // Phil. Mag. B. – 2000. – V. 80, № 11. – P. 1933–1942.
99. Shalvoy R.B. X-ray photoemission studies of the valence bands of nine IV–VI compounds / R.B. Shalvoy, G.B. Fisher, P.J. Stiles // Phys. Rev. B. – 1977. – V. 15, № 4. – P. 2021–2024.
100. Eymard R. Optical and electron-energy-loss spectroscopy of GeS, GeSe, SnS and SnSe single crystals / R. Eymard, A. Otto // Phys. Rev. B. – 1977. – V. 16, № 4. – P. 1616–1623.

101. Animalu A.O.E. The screened model potential for 25 elements / A.O.E. Animalu, V. Heine // *Phil. Mag.* – 1965. – V. 12, № 120. – P. 1249–1270.
102. Schlüter I.Ch. The electronic structure of SnS_2 and SnSe_2 / I.Ch. Schlüter, M. Schlüter // *Phys. Status Solidi (b)*. – 1973. – V. 57. – № 1. – P. 145–155.
103. Optical spectra and energy band structure of layer-type $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ compounds / G. Valiukonis, D.A. Guseinova, G. Krivaite, A. Sileika // *Phys. Stat. Solidi (b)*. – 1986. – V. 135, № 1. – P. 299–307.
104. Absorption edge of SnSe / F. Lukeš, E. Schmidt, J. Humlíček, P. Dub, F. Kosek // *Phys. Stat. Solidi (b)*. – 1986. – V. 137, № 2. – P. 569–579.
105. Lambros A.P. Optical absorption edge in SnS / A.P. Lambros, D. Geraleas, N.A. Economou // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1974. – V. 35, № 4. – P. 537–541.
106. Гусейнова Д.А. Спектры поглощения SnSe вблизи прямого края / Д.А. Гусейнова, Г.З. Кривайте, М.М. Мамедов // *ФТП*. – 1985. – Т. 19, № 8. – С. 1501–1503.
107. Parenteau M. Influence of temperature and pressure on the electronic transitions in SnS and SnSe semiconductors / M. Parenteau, C. Carlone // *Phys. Rev. B*. – 1990. V. 41, № 8. – P. 5227–5234.
108. Mochida Y. Optical properties of stannous selenide in the fundamental absorption edge region / Y. Mochida // *Sci. Light*. – 1968. – V. 17, № 2. – P. 57–75.
109. Some optical properties of SnSe near the fundamental absorption edge region / T. Arai, M. Onomichi, Y. Mochida, K. Kudo // *Int. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunct. and Layer Str.*, Budapest, Hungary, 1970. – V. 4, P. 51–64.
110. Takahashi K. Optical properties of SnSe and SnS / K. Takahashi, T. Arai, K. Kudo // *Sci. Light*. – 1972. – V. 21, № 2. – P. 131–144.
111. Elkorashy A.M. Optical absorption in tin monoselenide single crystal / A.M. Elkorashy // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1986. – V. 47, № 5. – P. 497–500.
112. Elkorashy A.M. Temperature dependence of the optical energy gap in tin monoselenide single crystals / A.M. Elkorashy // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1989. – V. 50, № 9. – P. 893–898.

113. Elkorashy A.M. Photoconductivity in tin sulphide single crystals / A.M. Elkorashy // *Physica B*. – 1991. – V. 168, № 4. – P. 257–267.
114. Garg A.K. Fundamental absorption edge of SnSe / A.K. Garg, A.K. Jain, O.P. Agnihotri // *Ind. J. Pure. Appl. Phys.* – 1981. – V. 21, № 5. – P. 276–279.
115. Optical and electrical properties of SnS semiconductor crystals grown by physical vapor deposition technique / S.S. Hegde, A.G. Kunjomana, K.A. Chandrasekharan [et al.] // *Physica B*. – 2001. – V. 406, № 5. – P. 1143–1148.
116. Ю. П. Основы физики полупроводников / П. Ю, М. Кардона [Пер. с англ. И.И. Решиной. Под ред. Б.П. Захарчени]. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 560 с.
117. Born M. Zur quantentheorie der molekeln / M. Born, R. Oppenheimer // *Annalen der Physics*. – 1927. – V. 389, № 20. – P. 457–484.
118. Электронная теория конденсированных сред / А.А. Кацнельсон, В.С. Степанюк, О.В. Фарберович, А. Сас. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 240 с.
119. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности / В. Кон // *УФН*. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 336–348.
120. Бажиров Т.Т. Расчет зонной структуры полупроводников на основе теории функционала плотности и многочастичной теории возмущений / Т.Т. Бажиров, М.Х. Салахов // *Ученые записки Казанского университета. Серия физико-математические науки*. – 2011. – Т. 153, Кн. 1. – С. 85–100.
121. Hohenberg P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136, № 3. – P. B864–B871.
122. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140, № 4. – P. A1133–A1138.
123. Ceperley D.M. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method / D.M. Ceperley, B.J. Alder // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – V. 45, № 7. – P. 566–569.

124. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46, № 11. – P. 6671–6687.
125. ABINIT is a package whose main program allows one to find the total energy, charge density and electronic structure of systems made of electrons and nuclei (molecules and periodic solids) within Density Functional Theory (DFT), using pseudopotentials and a planewave or wavelet basis [Электронный ресурс] / Режим доступа : <http://www.abinit.org/>.
126. First-principle computation of material properties: the ABINIT software project / X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas [et al.] // *Comp. Mat. Sci. B.* – 2002. – V. 25, № 3. – P. 478–492.
127. SIESTA is both a method and its computer program implementation, to perform efficient electronic structure calculations and ab initio molecular dynamics simulations of molecules and solids [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://icmab.cat/leem/siesta/>.
128. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – V. 14, №11. – P. 2745–2779.
129. Troullier N. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations / N. Troullier, J.L. Martins // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43, № 3 – P. 1993–2006.
130. Hartwigsen C. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn / C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58, № 7. – P. 3641–3662.
131. Anisimov V.I. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I / V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 44, № 3. – P. 943–954.
132. Anisimov V.I. First-principal calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method / V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein // *J. Phys.* – 1997. – V. 9, № 4. – P. 767–

808.

133. Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands / Hubbard J. // Proc. R. Soc. London. Ser. A. – 1963. – V. 276, № 1365. – P. 238–257.
134. LDA+U/GGA+U calculations of structural and electronic properties of CdTe: Dependence on the effective U parameter / Y. Wu, G. Chen, Y. Zhu [et al.] // Comput. Mater. Sci. – 2015. – V. 98. – P. 18–23.
135. Cococcioni M. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method / M. Cococcioni, S. de Gironcoli // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71, № 3. – P. 035105-1–16.
136. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study / S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov [et al.] // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 57, № 3. – P. 1505–1509.
137. Monkhorst H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 13, № 12. – P. 5188–5192.
138. MacDonald A.H. Extensions of the tetrahedron method for evaluating spectral properties of solids / A.H. MacDonald, S.H. Vosko, P.T. Coleridge // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1979. – V. 12. – P. 2991–3002.
139. Борщ Н.А. Электронная структура и спектральные характеристики Zn-замещенных клатратных силицидов / Н.А. Борщ, Н.С. Переславцева, С.И. Курганский // ФТП. – 2011. – Т. 45, В. 6. – С. 729–739.
140. Эварестов Р.А. Квантово-химические методы в теории твердого тела: Учеб. Пособие. / Р.А. Эварестов. – Л.: Изд-во Ленингр. Ун-та, 1982. – 280 с.
141. Джонс Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах / Г. Джонс. – М.: Мир, 1968. – 264 с.
142. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Справочное руководство. / О.В. Ковалев – М.: Наука, 1986. – 368 с.

143. Бандура А.В. Неэмпирические расчеты кристаллов в атомном базисе с использованием интернет-сайтов и параллельных вычислений: Учеб. Пособие / А.В. Бандура, Р.А. Эварестов – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та., 2004. – 228 с.
144. Elementary energy bands in ab initio calculations of the YAlO_3 and SbSI crystal band structure / D.M. Bercha, K.Z. Rushchanskii, M. Sznajder [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66, № 19. – P. 195203–195211.
145. Elementary energy bands in the band structure of the narrow-band-gap semiconductor CdSb / D.M. Bercha, I.V. Slipukhina, M. Sznajder, K.Z. Rushchanskii // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70, № 23. – P. 235206–235213.
146. Давыдов А.С. Теория твердого тела / А.С. Давыдов. – М.: Наука, 1976. – 639 с.
147. Петрашень М.И. Применение теории групп в квантовой механике / М.И. Петрашень, Е.Д. Трифонов. – М.: Эдиториал УРСС, 2000. – 280 с.
148. Tritsarlis G.T. Optoelectronic properties of single-layer, double-layer, and bulk tin sulfide: A theoretical study / G.T. Tritsarlis, B.D. Malone, E. Kaxiras // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 113, № 23. – P. 233507-1–8.
149. Gomes L.C. Phosphorene analogues: Isoelectronic two-dimensional group-IV monochalcogenides with orthorhombic structure / L.C. Gomes, A. Carvalho // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 92, № 8. – P. 085406-1–9.
150. Майзель А. Рентгеновские спектры и химическая связь. / А. Майзель, Г. Леонхардт, Р. Сарган. – Киев: Наукова думка, 1981. – 420 с.
151. Overhof H. Electronic structure of PbS , PbSe , and PbTe / H. Overhof, U. Rössler // *Phys. Stat. Sol.* – 1970. – V. 37, № 2. – P. 691–698.
152. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions / R.S. Mulliken // *J. Chem. Phys.* – 1955. – V. 23, № 10. – P. 1833–1840.
153. Löwdin P.O. On the nonorthogonality problem / P.O. Löwdin // *Adv. Quant. Chem.* – 1970. – V. 5. – P. 185–199.

154. Low resistive micrometer-thick SnS:Ag films for optoelectronic applications / M. Devika, N.K. Reddy, K. Ramesh [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2006. – V. 153, № 8. – P. G727–G733.
155. Zhang S. Thermally evaporated SnS:Cu thin films for solar cells / S. Zhang, S. Cheng // Micro & Nano Lett. – 2011. – V. 6, № 7. – P. 559–562.
156. Antimony-doped tin(II) sulfide thin films / P. Sinsermsuksakul, R. Chakraborty, S.B. Kim [et al.] // Chem. Mater. – 2012. – V. 24, № 23. P. 4556–4562.
157. Dussan A. Effect of substitution of Sn for Bi on structural and electrical transport properties of SnS thin films / A. Dussan, F. Mesa, G. Gordillo // J. Mater. Sci. – 2010. – V. 45, № 9. – P. 2403–2407.
158. Джахангирли З.А. Самосогласованный расчет электронных структур глубоких уровней Sn- и S-вакансий в SnS методом функций Грина / З.А. Джахангирли // Ж. физ. химии. – 2010. – Т. 84, № 9. – С. 1687–1690.
159. Molecular beam epitaxy growth of high quality *p*-doped SnS van der Waals epitaxy on a graphene buffer layer / W. Wang, K.K. Leung, W.K. Fong [et al.] // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 111, № 9. – P. 093520-1–8.
160. Гриняев С.Н. Глубокие уровни вакансий в сверхрешетке (AlAs)₁(GaAs)₃ / С.Н. Гриняев, Г.Ф. Караваев // ФТП. – 1997. – Т. 31, № 5. – С. 545–555.
161. Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. Пер. с англ. / М. Ланно, Ж. Бургуэн. – М.: Мир, 1984. – 264 с.
162. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках / А. Милнс. – М.: Мир, 1977. – 562 с.
163. Pyykkö P. Refitted tetrahedral covalent radii for solids / P. Pyykkö // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 85. – P. 024115-1–7.
164. Кайданов В.И. Самокомпенсация электрически активных примесей собственными дефектами в полупроводниках типа A^{IV}B^{VI} / В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич // ФТП. – 1994. – Т. 28, № 3. – С. 369–393.
165. Bube R.H. Photoconductivity of solids / R.H. Bube. – Wiley, New York, 1960. – 461 p.

- 166.Лашкарев В.Е. Неравновесные процессы в фотопроводниках / В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. – К.: Наукова думка, 1981. – 263 с.
- 167.Любченко А.В. Физические основы полупроводниковой инфракрасной электроники / А.В. Любченко, Е.А. Сальков, Ф.Ф. Сизов. – К.: Наукова думка, 1984. – 254 с.
- 168.Chamberline J.M. Infrared photoconductivity in p-SnS / J.M. Chamberline, M. Merdan // J. Phys. C. – 1977. – V. 10, № 19. – P. L571–L574.
- 169.Robin M.B. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification / M.B. Robin, P. Day // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. – 1968. – V. 10. – P. 247–422.
- 170.Sur le systeme $\text{SnS}_2\text{--PbS}$. Structure crystalline de PbSnS_3 / J.C. Jumas, M. Ribes, E. Philippot, M. Maurin // C.R. Acad. Sci. C (Paris). – 1972. – V. 275. – P. 269–272.
- 171.Yamaoka S. Preparations of BaSnS_3 , SrSnS_3 and PbSnS_3 at high pressure / S. Yamaoka, B. Okai // Mater. Res. Bull. – 1970. – V. 5. – № 10. – P. 789–794.
- 172.Mootz D. Die Kristallstruktur von Sn_2S_3 / D. Mootz, H. Puhl // Acta. Cryst. – 1967. – V. 23, № 3. – P. 471–476.
- 173.Structure of tin(II) tin(IV) trisulfide, a redetermination / R. Kniep, D. Mootz, U. Severin, H. Wunderlich // Acta Cryst. B. – 1982. – V. 38, № 7. – P. 2022–2023.
- 174.Effect of pressure on resistivity and Mössbauer spectra of the mixed valence compound Sn_2S_3 / Amthauer G., Fenner J., Hafner S. [et al.] // Journal of Chemistry and Physics. – 1979. – V. 70, № 11. – P. 4837–4842.
- 175.Suredaite, PbSnS_3 , a new mineral species, from Pirquitas Ag–Sn deposit, NW-Argentina: mineralogy and crystal structure / Paar W.H., Miletich R., Topa D. [et al.] // Amer. Miner. – 2000. – V. 85. – P. 1066–1075.
- 176.Fenner J. Die Kristallstruktur von SnGeS_3 . Ein neuer Strukturtyp / J. Fenner, D. Mootz // Naturwissenschaften. – 1974. – Bd. 61, № 3. – S. 127.

177. Fenner J. Über Sulfide der vierten Hauptgruppe vom Typ $A^{II}B^{IV}S_3$ und die Kristallstruktur des $SnGeS_3$ / J. Fenner, D. Mootz // Z. anorg. allg. Chem. – 1976. – Bd. 427, № 2. – S. 123–130.
178. Alpen U.V. Semiconductors of the type $Me^{II}Me^{IV}S_3$ / U.V. Alpen, J. Fenner, E. Gmelin // Mater. Res. Bull. – 1975. – V. 10, № 3. – P. 175–180.
179. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках / С.М. Рывкин. – М.: Физматгиз, 1963. – 496 с.
180. Власенко А.И. Спектральные характеристики фотопроводимости полупроводников с экспоненциальным краем фундаментального поглощения / А.И. Власенко, З.К. Власенко, А.В. Любченко // ФТП. – 1999. – Т. 33, № 11. – С. 1295–1299.
181. Сальков Е.А. Метод определения рекомбинационных уровней в монополярных фотопроводниках / Е.А. Сальков, М.К. Шейнкман // ФТТ. – 1963. – Т. 5, № 2. – С. 397–399
182. Garlick G.F.J. The electron trap mechanism of luminescence in sulfide and silicate phosphors / G.F.J. Garlick, A.F. Gibson // Proc. Phys. Soc. – 1948. – V. 60, P. 574–590.
183. Hoogenstraaten W. Electron traps in ZnS phosphorus / W. Hoogenstraaten // Phillips. Res. Rep. – 1958. – V. 13. – P. 515.