

УДК 541.57

М.М. Блецкан, К.Є. Глухов, О.О. Грабар

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

e-mail: [crystal\\_lab457@yahoo.com](mailto:crystal_lab457@yahoo.com)

## ВЛАСНІ ТА ДОМІШКОВІ ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ Й ЕЛЕКТРОННО-ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОМБІЧНОГО МОНОСУЛЬФІДУ ОЛОВА

З використанням методу функціонала електронної густини (DFT) у моделі суперкомірок вивчені енергетичні та електронні стани моноссульфіду олова з власними і домішковими точковими дефектами: вакансіями в підгратці олова й домішковими атомами Sb і Bi, які заміщають атом олова («заліковуючи» катіонні вакансії).

**Ключові слова:** моноссульфід олова, точкові дефекти, вакансії, домішки, електронна структура, густина станів.

### 1. Вступ

Моноссульфід олова (SnS) відноситься до шаруватих напівпровідників типу  $A^{IV}B^{VI}$  з базовою структурою типу B16 [1]. Підвищений інтерес до шаруватих кристалів і тонких плівок SnS викликаний створенням на їх основі сонячних комірок [2,3], бар'єрів Шоткі [4], фотовольтаїчних детекторів [5] і гетероструктур посадкою на оптичний контакт [6].

Стримуючим фактором більш широкого практичного використання моноссульфіду олова є висока концентрація власних точкових дефектів – катіонних вакансій. Відомо, що вакансії утворюються у багатьох напівпровідникових матеріалах, але їх концентрація завжди набагато менша, ніж концентрація домішкових точкових дефектів, тому вони практично не впливають на властивості матеріалу. Моноссульфід олова є нестехіометричною сполукою з областю гомогенності розташованою повністю на боці надлишку сірки відносно стехіометричного співвідношення компонент. На підставі аналізу результатів вимірювання залежності концентрації носіїв струму в зразках SnS від тиску парів сірки для різних температур, автори [7] дійшли висновку, що кристалічний моноссульфід олова містить двічі іонізовані вакансії оло-

ва. За даними цих же авторів енергія дефектоутворення  $\Delta W$  – енергія утворення пустого вузла Sn складає 0.2 – 0.5 eV, тоді як для більшості напівпровідників вона рівна 1 – 2 eV, тобто порядку ширини забороненої зони. Мала енергія  $\Delta W$  поряд зі зміщенням мінімуму вільної енергії у бік сірки є однією з основних причин дефектної структури кристалів SnS.

Таким чином, катіонні вакансії, будучи електрично зарядженими, формують *p*-тип провідності. А оскільки енергія іонізації власних точкових дефектів невелика, тому кристали SnS містять високу концентрацію ( $10^{17}$ – $10^{18}$  см<sup>-3</sup>) носіїв заряду, що робить їх низькоомними та слабо фоточутливими.

Як було показано в роботах [8–10], ефективним способом покращення параметрів кристалів SnS і розширення їх функціональних можливостей є легування їх донорною домішкою Sb у процесі вирощування з газової фази або розплаву. Введення атомів V групи в кристалічну гратку SnS приводить до «заліковування» катіонних вакансій, а сам механізм впливу на властивості системи SnS–M (M = Sb, Bi) може бути досліджений у результаті вивчення впливу домішкових станів на електронний спектр матриці. Тому надзвичайно актуальним є одержання інформації про

електронні характеристики катіонних вакансій і домішкових атомів Sb і Bi при їх взаємодії з електронним колективом матриці. Така інформація може бути одержана в результаті теоретичних розрахунків електронної структури, повної та локальних парціальних густин станів.

У даній роботі представлені результати квантово-хімічних досліджень електронної структури моносulfіду олова, що містить вакансії та ізольовані домішкові атоми заміщення ( $M \rightarrow \text{Sn}$ ,  $M = \text{Sb, Bi}$ ).

## 2. Кристалічна структура

Моносulfід олова кристалізується в ромбічній структурі з параметрами ґратки:  $a = 4.334$ ,  $b = 3.987$ ,  $c = 11.200$  Å,  $Z = 4$ , симетрія якої описується просторовою групою  $D_{2h}^{16}$  ( $Pc2n$ ). Структура SnS є похідною від структури чорного фосфору, у ромбічній комірці якого половина атомів заміщена атомами Sn, а друга половина – атомами S (рис. 1, а). Електронна конфігурація валентних електронів атомів олова  $4d^{10}5s^25p^2$  і сірки  $3s^23p^4$ . У сполуці SnS сірка більш електронегативний елемент, а значить 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 окислення олова в SnS рівний II. У цьому стані два  $5p$ -

електрони беруть участь в утворенні хімічного зв'язку, у 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, що в кінцевому рахунку приводить до утворення деформованих  $\psi$ -октаедрів  $[\text{SnS}_5 \bullet \text{E} \bullet]$ , де  $\bullet \text{E} \bullet$  – неподілена пара електронів. Ці координаційні  $\psi$ -октаедри атомів Sn, з'єднуючись між собою ребрами, формують двошарові пакети в площині XY (рис. 1, б). Двошарові пакети, упаковані вздовж осі  $c$ , з'єднані між собою слабкими ван-дер-ваальсовими силами, у той час як всередині двошарових пакетів діє іонно-ковалентний тип зв'язку.

## 3. Методика розрахунків

Автором [11] розрахунки електронної структури SnS з вакансіями олова й сірки були виконані методом функцій Гріна. Натомість при розрахунках електронної структури кристалів із власними та домішковими точковими дефектами крім методу функцій Гріна, використовують також кластерні методи, метод суперкомірок та ін.

Моделювання електронної будови твердого тіла скінченим фрагментом його ґратки пов'язане з серйозною проблемою

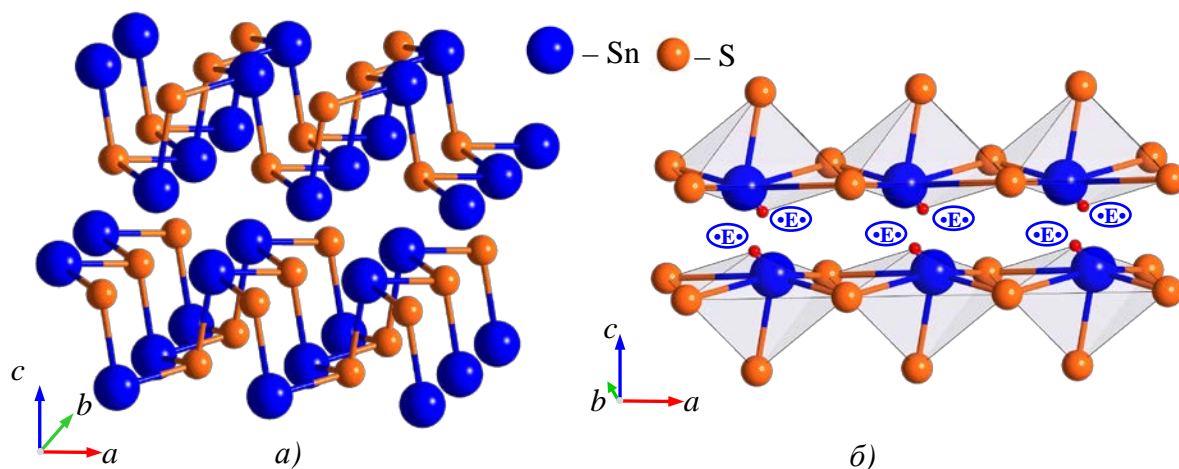


Рис. 1. Кристалічна структура (а) і укладка  $\psi$ -октаедрів  $[\text{SnS}_5 \bullet \text{E} \bullet]$  в ромбічній фазі SnS. ( $\bullet \text{E} \bullet$  – неподілена пара).

граничних умов. Ці умови мають бути такими, щоб атоми цього фрагмента перебували в станах, що максимально точно відтворюють стани макрокристалу. Розрахунки енергетичної зонної структури виконані в рамках теорії функціонала електронної густини з використанням базисного набору плоских хвиль (ABINIT), локалізованих атомних орбіталей і нормо-зберігаючих псевдопотенціалів (SIESTA), реалізованих у програмних пакетах описаних в [12–15]. В розрахунках використовувалися першопринципні атомні нормо-зберігаючі псевдопотенціали [16] для електронних конфігурацій: для атомів Sn –  $[\text{Kr}] 5s^2 5p^2$ , для атомів S –  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ , для атомів Sb –  $[\text{Kr}] 5s^2 5p^3$ , Bi –  $[\text{Xe}] 6s^2 6p^3$ . Вказані стани відносяться до валентних оболонок,  $[\text{Kr}]$ ,  $[\text{Ne}]$ ,  $[\text{Xe}]$  – до остову. В даних розрахунках використано наближення періодичного дефекту в суперкомірці  $2 \times 2 \times 1$  SnS. Вибір такої комірки є оптимальним, оскільки дозволяє провести структурну релаксацію найближчих атомів без істотного збільшення часу розрахунків. Для моделювання вакансій олова використовувалась суперкомірка ромбічного SnS, що містила 32 атоми, з яких був вилучений один атом олова, а у випадку домішки Sb(Bi) замість одного атома Sn у суперкомірці вводився один атом домішки. Розрахунки обома програмними пакетами дають якісно однакові й кількісно близькі результати.

#### 4. Результати та їх обговорення

**4.1. Стехіометричний SnS.** На рис. 2, *a* й *b* наведені модельна електронна структура, повна й локальні парціальні густини станів для ідеальної ромбічної структури стехіометричного SnS згідно з розрахунками суперкомірці  $2 \times 2 \times 1$ . Електронний спектр бездефектного стехіометричного SnS (рис. 2, *a*) включає три повністю заповнені смуги електронних станів.

Для з'ясування природи атомних орбіталей, що входять до складу цих підзон валентної зони, скористаємося розрахунками повної (TDOS) і локальних парціальних (pDOS) густин станів, наведених на рис. 3, *a*. З аналізу енергетичного розподілу локальних парціальних густин станів Sn

і S випливає, що в кожному із трьох підзон *s*- і *p*-орбіталей дають різні вклади. Вклад станів *d*-електронів олова й сірки в повну густину станів настільки малий, що вони не чинять істотного впливу на загальну форму TDOS. Сама нижня валентна підзона, розташована в енергетичному інтервалі від  $-14.08$  до  $-12.36$  eV нижче рівня Фермі, відокремлена від наступної заповненої підзони забороненою щільною шириною  $3.65$  eV і вона сформована  $3s$ -станами сірки з дуже незначною домішкою  $5s$ - і  $5p$ -станів Sn. Середня підзона ( $-8.71 \div -5.28$  eV) сформована  $3p$ -орбіталами сірки та  $5s$ -орбіталами неподіленої електронної пари олова і перекривається з самою верхньою валентною підзоною ( $-5.58 \div -0.31$  eV), яка містить гібридизовані  $S 3p$ - і  $\text{Sn } 5p$ -стани. Нижня зона провідності SnS формується з  $5p$ -станів Sn і  $3p$ -станів S у співвідношенні  $\sim 2:1$ .

Таким чином, частина станів елемента олова в SnS присутня в гібридизованому виді і бере участь у формуванні самої верхньої смуги валентної зони. Натомість  $3s$ - і  $3p$ -стани сірки не змішуються і в електронному спектрі SnS розділені значним енергетичним інтервалом.

Слід відмітити, що два електрони Sn, які утворюють хімічно пасивну неподілену пару, повністю виключені з процесу формування валентних зв'язків. Це впливає на аналіз зарядів на атомах Sn та S в ідеальній структурі. Згідно з результатами розрахунків заряди на атомах Sn складають  $3.314e$ , а на атомах S –  $6.686e$ . Враховуючи, що сірка виступає у ролі більш електронегативного елемента, який намагається добудувати валентну оболонку до 8 електронів, величина «дефіциту» заряду складатиме  $6.686 - 8 = -1.314e$ . Далі, беручи до уваги, що кожен атом Sn і S має три найближчі сусіди іншого сорту, з якими він утворює хімічний зв'язок, одержимо, що вклад сірки в кожний окремий зв'язок Sn–S становить  $-1.314e / 3 = -0.438e$ . З іншого боку, заряд атома Sn може бути представлений у вигляді  $2e + 3 \times 0.438e$ , де два електрони неподіленої пари виділені окремо, а величина вкладу в кожний з трьох зв'язків точно дорівнює заряду, що перейшов на сірку. Приведений вище баланс заряду

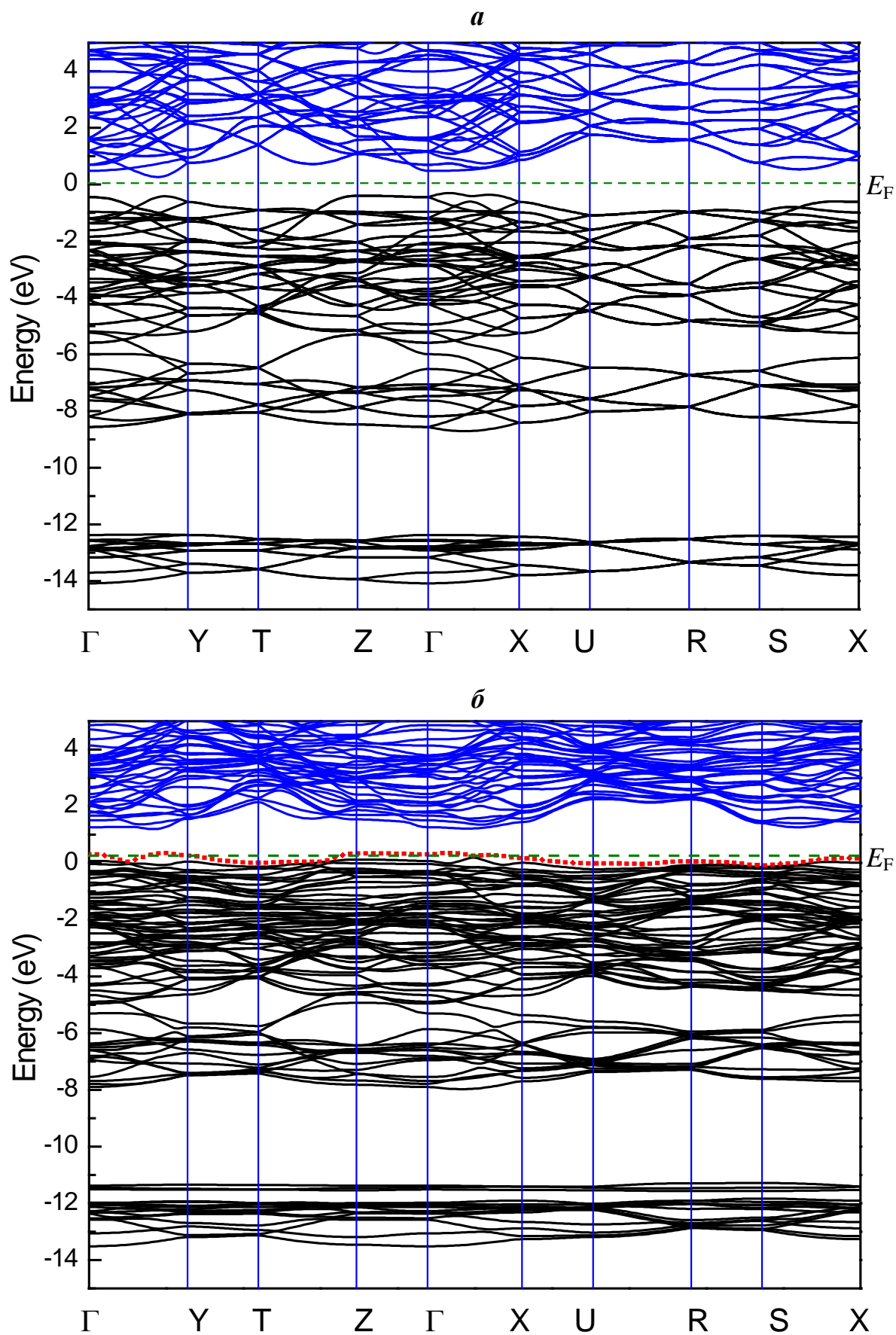


Рис. 2. Зонна структура бездефектного SnS (*a*) та з вакансією олова (*b*).

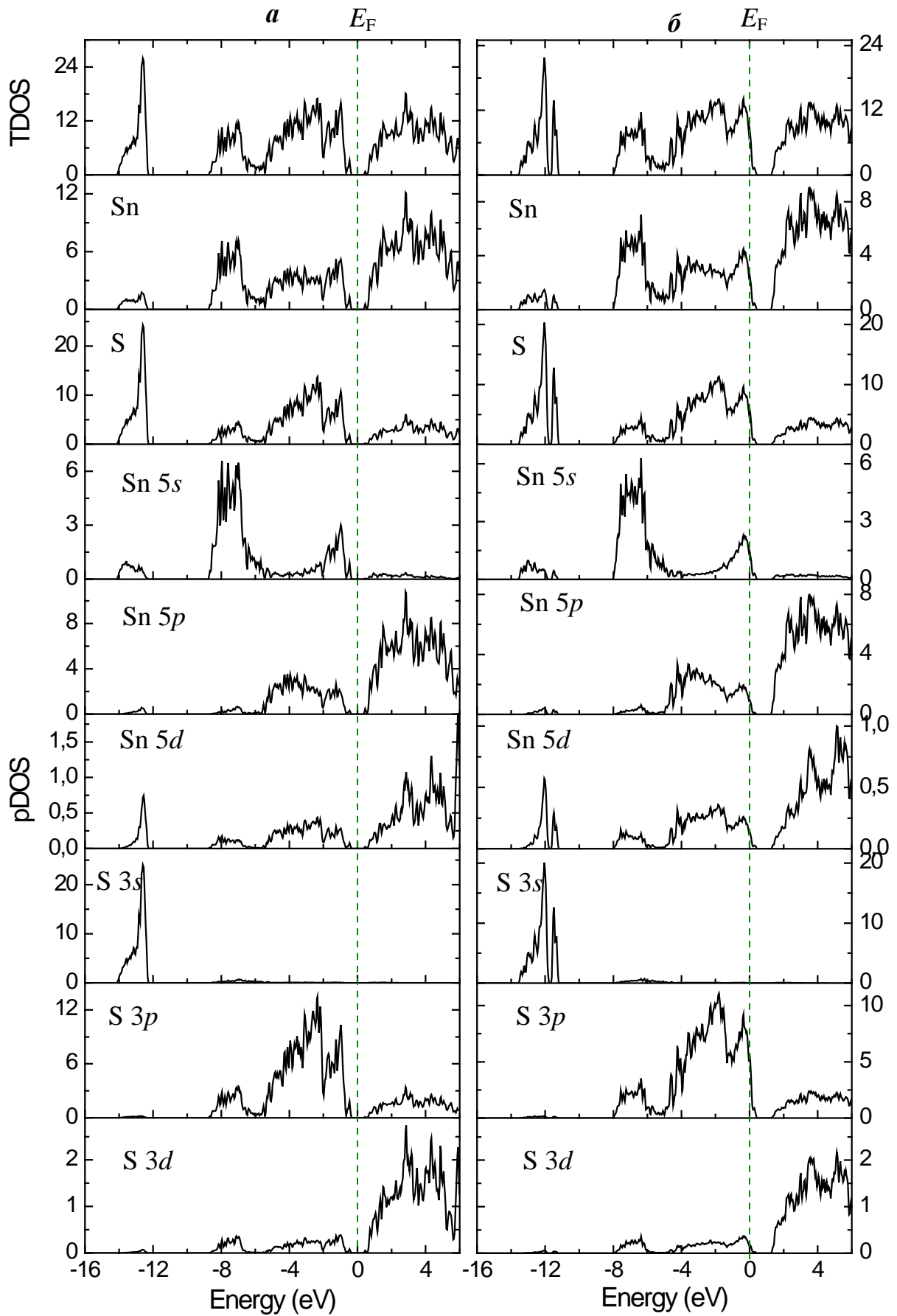


Рис. 3. Повна (TDOS) і локальні парціальні (pDOS) густини станів бездефектного (а) та з вакансією атома олова (б) кристала SnS.

наочно демонструє хімічну пасивність двох електронів олова.

**4.2. SnS з вакансіями.** Електронна структура дефектного кристала SnS з вакансіями в підгратці олова наведена на рис. 2, б, а повна й парціальні густини станів на рис. 3, б. Наявність вакансій олова приводить не тільки до зміщення електронного енергетичного спектра як цілого та рівня Фермі  $E_F$ , але й до перебудови всього енергетичного спектра електронів.

Вивчення електронних станів ізольованих (одиночних) катіонних вакансій в SnS показало, що стани вакансії (в основному  $s$ -симетрії сірки) розташовуються поблизу верха смуги  $3s$ -станів S, між S  $3s$  і Sn  $5s + S 3p$ -подібними зонами (рис. 3, б), а їх генезис обумовлений перебудовою електронних станів матриці, визначальну роль у якій відіграють хвильові функції ближніх до вакансії атомів олова.

З точки зору теоретичного опису енергетичного спектра нестехіометричних сполук з використанням суперкомірок особливого значення набуває питання про валентний стан атомів олова у фазах змінного складу. Відомо, що вакансії олова є позитивно зарядженими, чим і обумовлюють велику концентрацію дірок і  $p$ -тип провідності. У зонному спектрі нестехіометричного SnS вище верха валентної зони на 0.2 eV (у точці  $\Gamma$ ) з'являється акцепторний рівень, природа якого пов'язана з  $3p$ -станами сірки із вкладом  $5s$ - і  $5p$ -станів олова.

За наявності у структурі 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  $V_{Sn-S} \sim 0.003$ ).

**4.3. SnS з домішками Sb і Bi.** Зміни електронної структури SnS, обумовлені ефектом заміщення в підгратці олова ( $M \rightarrow Sn$ ,  $M = Sb, Bi$ ), ілюструють рис. 4, а і

б, на яких наведені електронні структури SnS:Sb і SnS:Bi та рис. 5, а і б, де зображені повна й локальні парціальні густини станів. При введенні в SnS домішки Sb (Bi) за рахунок взаємодії Sb  $5s$ - (Bi  $6s$ -) з  $3s$ - і  $3p$ -орбіталами найближчих атомів сірки в спектрі матриці виникають нові стани: один нижче S  $3s$ -смуги, а другий в щіліні між зайнятими смугами S  $3s$  і Sn  $5s + S 3p$ . Крім того,  $5p$ -стани Sb (Bi  $6p$ -) вносять вклад у формування верхньої валентної підзони й нижньої підзони провідності матриці (рис. 4, а і б). У забороненій зоні нижче дна зони провідності утворюється локальний Sb  $5p$ - (Bi  $6p$ -) подібний рівень, який повинен бути зайнятий одним електроном. Даний стан можна інтерпретувати як домішковий точковий дефект, що відіграє важливу роль у нерівноважних процесах.

#### 4.4. Карти електронної густини

Кarti електронної густини  $\rho(\mathbf{r})$  в кристалах відображають зміну розподілу електронів при утворенні хімічного зв'язку з атомів матриці (основної речовини) і домішкових атомів. На рис. 6 наведені карти просторового розподілу електронної густини стехіометричного SnS (а, б) та з вакансіями (в, г), а на рис. 7 з домішками сурми (а, б) і вісмуту (в, г) у межах декількох елементарних комірок для двох площин (100) і (001). В моносольфіді олова валентні електрони утворюють частково ковалентний, частково іонний зв'язок. Значна частина заряду концентрується навколо іона сірки, але деякий ковалентний заряд залишається на зв'язку. Це добре ілюструють карти розподілу зарядової густини в ромбічному SnS, наведені на рис. 6, а, б. Видно, що зарядова густина концентрується в основному всередині двошарових пакетів. З карт також видно, що на зв'язках Sn–S є локалізовані максимуми, які з'єднані між собою спільними контурами. Загальні контури, що охоплюють максимуми електронної густини на катіон-аніонних зв'язках, відображають наявність хімічного зв'язку між ними. При формуванні хімічного зв'язку в кристалі SnS відбувається перерозподіл  $\rho(\mathbf{r})$  аніонів на лінії зв'язку з

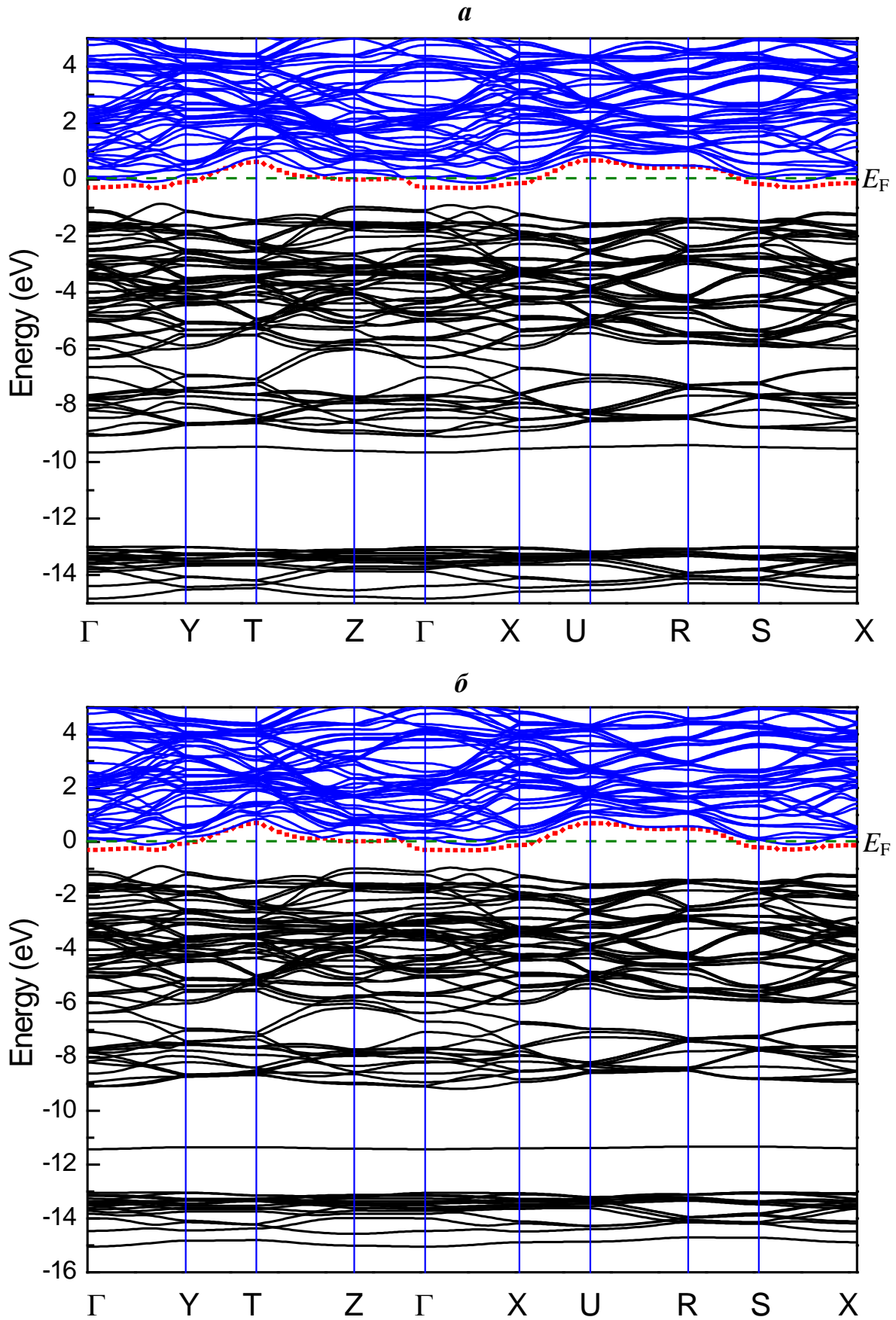


Рис. 4. Зонна структура SnS з домішкою Sb (*a*) та Bi (*b*).

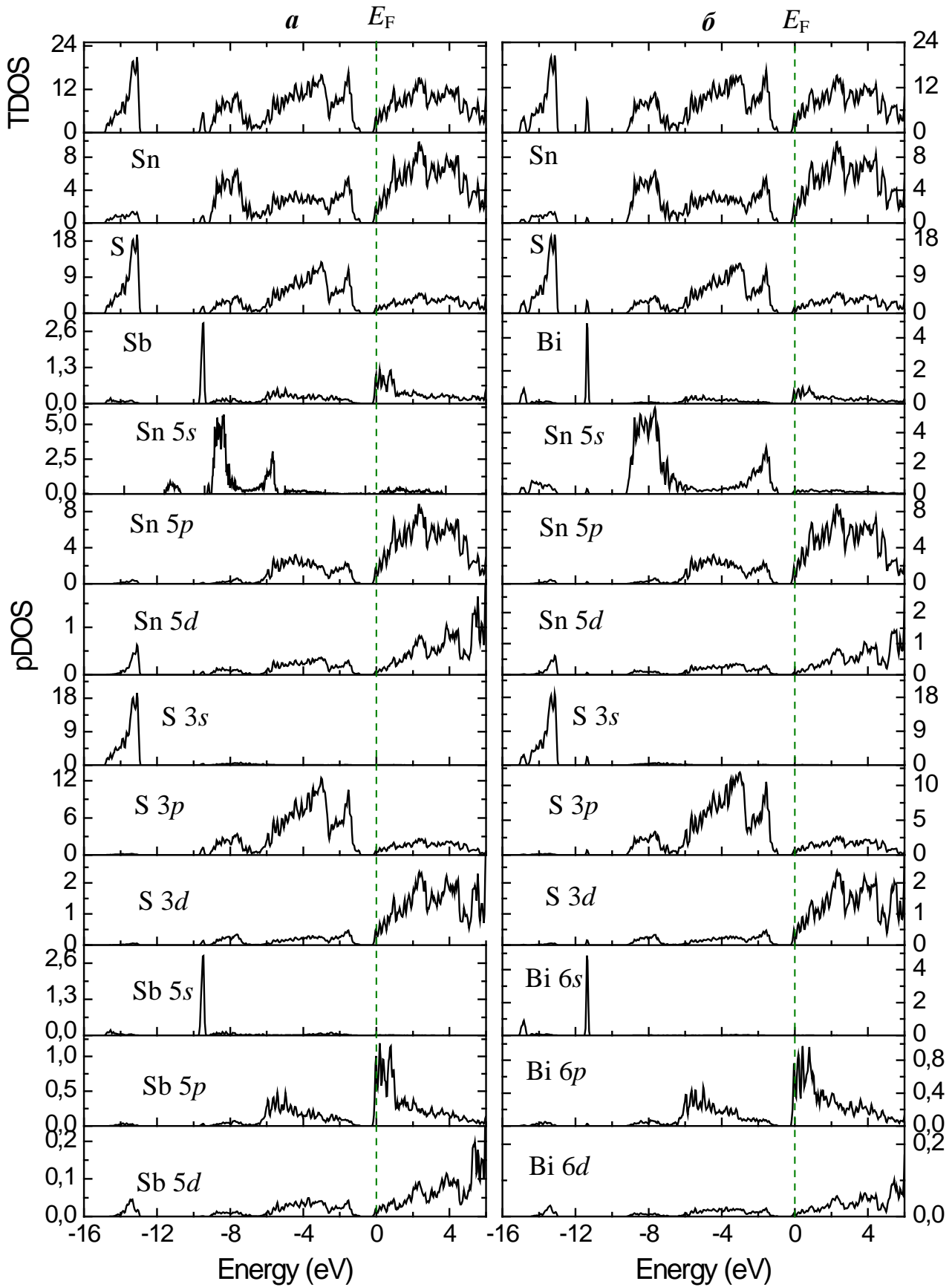


Рис. 5. Повні (TDOS) та локальні парціальні (pDOS) густини станів кристала SnS з домішкою заміщення Sb (*a*) та Bi (*b*).



катіонами (ковалентна складова) і в область за аніоном. Деформація контурів  $\rho(r)$  у напрямку атомів олова вказує на схильність цих напрямків до утворення гібридних зв'язуючих орбіталей.

За формою карт розподілу повного заряду можна відмітити, що збурювання електронної густини при наявності катіонної вакансії ( $V_{Sn}$ ) зазнають атоми принаймні двох її координаційних сфер. Вказаний ефект демонструють ізоелектронні карти для нестехіометричного SnS (рис. 6, в, з). Механізм збурючої дії вакансії пов'язаний

зі зміною електронних станів найближчих до  $V_{Sn}$  атомів сірки. Відбувається перехід частини  $S\ 3p$ -станів в область незв'язуючих станів. У результаті в присутності вакансій олова відбувається «спустошення» частини зв'язуючих станів, рівень Фермі  $E_F$  зміщується вниз по шкалі енергій, а густина станів біля рівня Фермі зростає.

Основну роль в ефектах ковалентного зв'язку (рис. 7, а, б) між домішкою сурми (вісмуту) й найближчими атомами сірки відіграють  $S\ 3p$ – $Sb\ 5p$ ( $Bi\ 6p$ )-взаємодії.

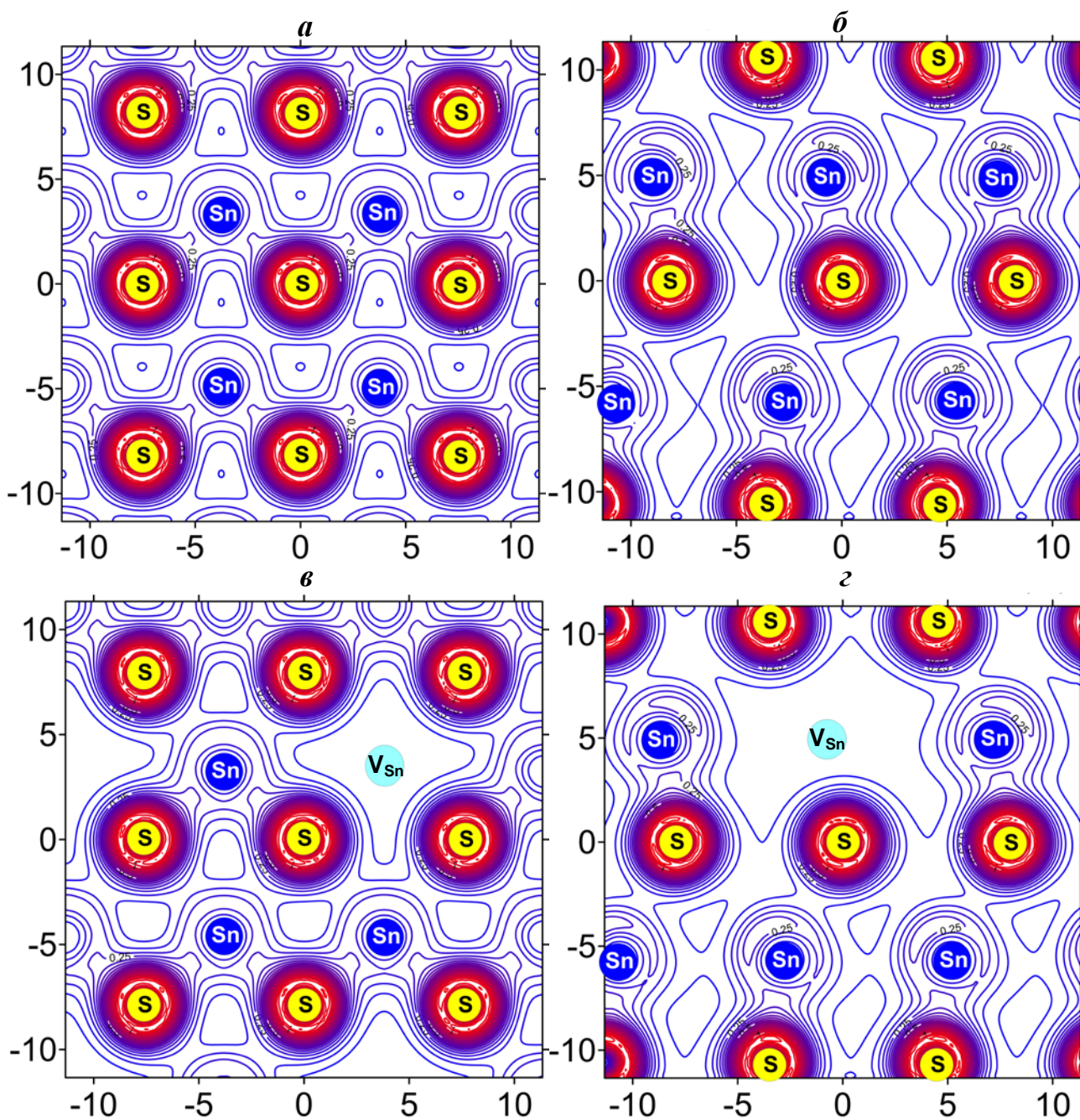


Рис. 6. Карты пространственного распределения плотности валентного заряда для стехиометричного (а,б) і з вакансією олова (в, з) кристала SnS, проведені в площинах: а, в – в шарі; б, з – перпендикулярно шарам.

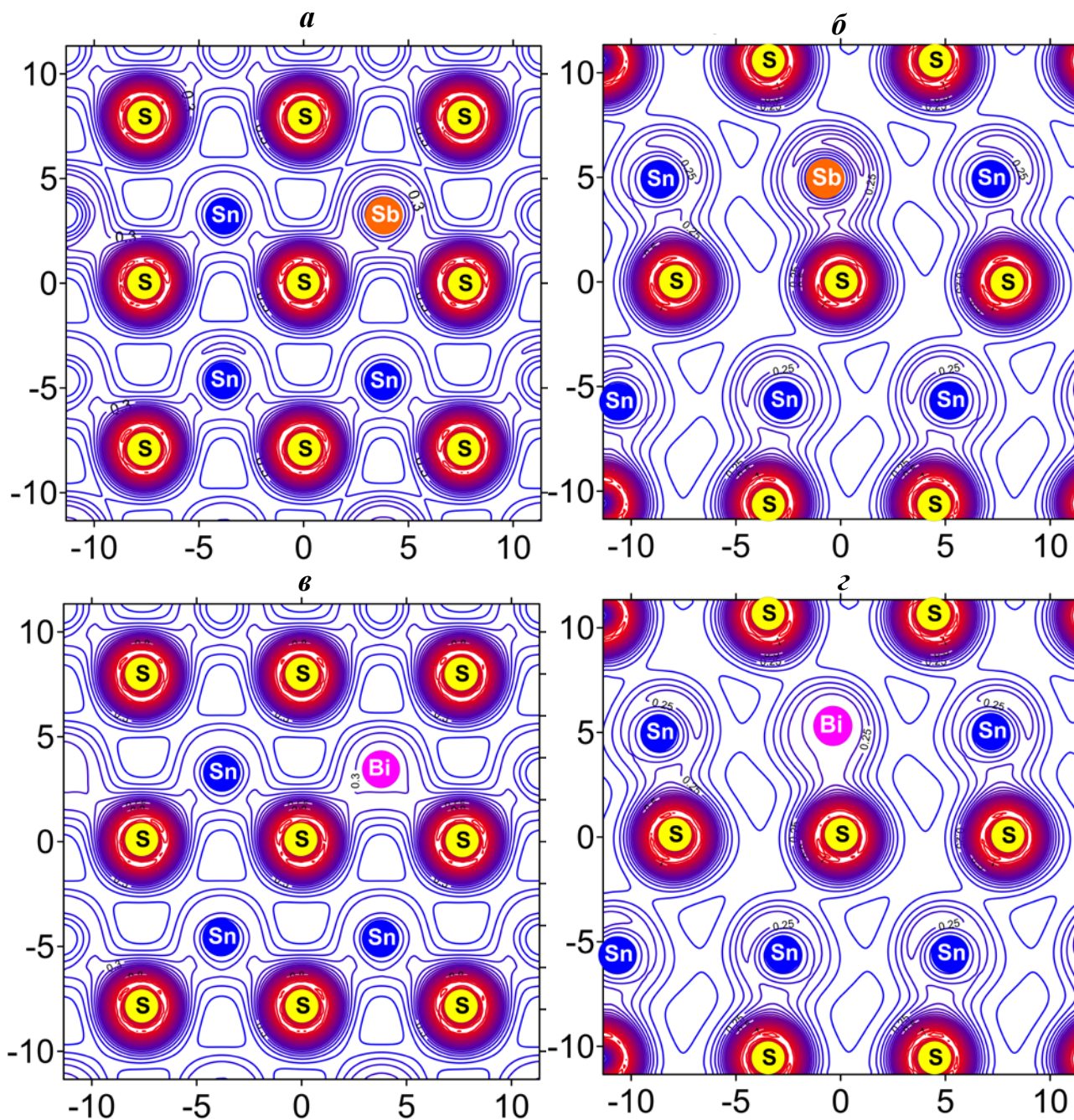


Рис. 7. Карті просторового розподілу густини валентного заряду для кристала SnS, легованого домішкою Sb (а, б) і Bi (в, з), проведені в площинах: а, в – в шарі; б, з – перпендикулярно шарам.

### Висновки

В рамках теорії функціонала локальної електронної густини з використанням суперкомірок  $2 \times 2 \times 1$  виконані розрахунки зонного спектра  $E(\mathbf{k})$ , густини електронних станів  $N(E)$ , розподілу валентного заряду  $\rho(r)$  в різних кристалографічних площинах стехіометричного ромбічного SnS та з вакансіями олова і домішковими атомами

заміщення ( $\text{Sn} \rightarrow \text{M}$ ,  $\text{M} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ). Показано, що наявність катіонних вакансій і домішкових атомів Sb (Bi) в кристалічній ґратці SnS приводить до перебудови всього енергетичного спектра електронів матриці. Крім того, вакансії олова утворюють локальний акцепторний рівень поблизу верха валентної зони, а домішкові атоми Sb (Bi) донорний рівень поблизу дна зони провідності.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе. – Ужгород. ВАТ «Видавництво «Закарпаття»». – 2004. – Т. I. – 292 с.
2. Reddy K.T.R., Reddy N.K., Miles R.W. Photovoltaic properties of SnS based solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2006. – V.90, № 18–19. – P.3041–3046.
3. Antunez P.D., Buckley J.J., Brutchey R.L. Tin and germanium monochalcogenide IV-VI semiconductor nanocrystals for use in solar cells // *Nanoscale.* – 2011. – V.3, №.6 – P. 2399–2411.
4. Clemen C., Saldana X.I., Munz P., Bucher E. Photovoltaic properties of some semiconducting layer structures // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1978. – V.49, №2. – P. 437–443.
5. Trbojevic D., Nikolic P. M., Perovic B., Cvekic V. Photovoltaic detectors in SnS produced by Sb<sup>+</sup> ion implantation // *Appl. Phys. Lett.* – 1981. – V. 38, № 5. – P. 362–365.
6. Блецкан Д.И., Кабаций В.Н., Мадяр Й.Й., Сакал Т.А. Гетеропереходы на основе слоистых полупроводников SnS<sub>2</sub> и GeS(Se) – Тезисы докладов четвертой Международной научно-практической конференции “Современные информационные и электронные технологии” – Одесса (Украина). – 2003. – С. 276.
7. Lichalot A., Gromb S. Propriétés électroniques du sulfure d'étain fritte // *J.Chim. phys. et. phys. Chim. boil.* – 1970. – V.67, №6. – P.1230–1251
8. Курбанова Р.Д., Мовсумзаде А.А., Аллазов М.Р. Система SnS–Sb // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1987. – Т. 23. – № 11. – С. 1796–1798.
9. Umeda J. Electrical properties of Sb-doped *n*-type SnSe // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1961. –V. 16. – № 1. – P. 124.
10. Блецкан М.М. Влияние примеси сурьмы на фотоэлектрические свойства кристаллов SnS // *Збірник тез конференції молодих вчених «Лашкарівські читання».* – 2011. – с.77–79.
11. Джахангирли З.А. Самосогласованный расчет электронных структур глубоких уровней Sn- и S-вакансий в SnS методом функций Грина. – *Ж. Физ. Химии.* – 2010. – Т.84, №9. – С.1687–1690.
12. <http://www.pcpm.ucl.ac.be/ABINIT>
13. Gonze X., Beuken J.-M., Caracas R., Detraux F., Fuchs M., Rignanese G.-M., Sindic L., Verstraete G., Zerah G., Jollet F., Torrent M., Roy A., Mikami M., Ghosez Ph., Raty J.-Y., Allan D.C. First-principle computation of material properties: the ABINIT software project // *Comp. Mat. Sci. B.* – 2002. – V. 25, № 3. – P. 478– 492.
14. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., García A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – V. 14, №11. – P. 2745–2779.
15. <http://www.icmab.es/siesta-joomla/>
16. Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58, №7. – P. 3641–3662.

M.M. Bletskan, K.E. Glukhov, A.A. Grabar  
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

## **INTRINSIC AND EXTRINSIC POINT DEFECTS AND ELECTRON-ENERGY CHARACTERISTICS OF ORTHORHOMBIC TIN MONOSULFIDE**

Using the method of density functional theory (DFT) in the model of supercell it was studied the energy and the electronic states of tin monosulfide with intrinsic and extrinsic point defects: vacancies in the tin sublattice and impurity atoms Sb and Bi, replacing the tin atom («healing» cationic vacancies).

**Key words:** tin monosulfide, point defects, vacancies, impurities, electronic structure, density of states.

М.М. Блецкан, К.Е. Глухов, А.А. Грабар

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

## **СОБСТВЕННЫЕ И ПРИМЕСНЫЕ ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОМБИЧЕСКОГО МОНОСУЛЬФИДА ОЛОВА**

С использованием метода функционала электронной плотности (DFT) в модели суперячеек изучены энергетические и электронные состояния моносulfида олова с собственными и примесными точечными дефектами: вакансии в подрешетке олова и примесными атомами Sb и Bi, замещающие атом олова («залечивая» катионные вакансии).

**Ключевые слова:** моносulfид олова, точечные дефекты, вакансии, примеси, электронная структура, плотность состояний.