

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА $2H$ - SnS_2

Д. І. Блецкан, В. В. Фролова, К. Є. Глухов

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

Неемпіричним *ab initio* методом функціонала густини проведені розрахунки електронної структури, повної та парціальних густин станів $2H$ -політипа SnS_2 у високосиметричних точках зони Бріллюена. Встановлено наявність восьми віток у валентній зоні $2H$ -політипа. Спостерігається добра узгодженість теоретично розрахованих і експериментальних дисперсійних кривих, побудованих за результатами дослідження енергетичної структури методом фотоелектронної спектроскопії з кутовим розділенням. Встановлено, що даний політип є непрямозонним напівпровідником, в якому прямі та непрямі переходи мають місце в точках $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ і $\Gamma_4 \rightarrow U_1$, відповідно.

Проведено зіставлення розрахованої по всій зоні Бріллюена повної густини електронних станів у валентній зоні $2H$ -політипа SnS_2 з експериментальними рентгенівськими фотоелектронними (РФЕС) і ультрафіолетовими фотоелектронними (УФ ФЕЕС) спектрами, а для зони провідності – зі спектрами ізохромат гальмівного випромінювання і рентгеноемісійними спектрами сірки й олова та спектрами відбивання. Теоретично розрахований енергетичний розподіл повної густини електронних станів якісно та кількісно відтворює основні експериментальні особливості фотоелектронних спектрів.

1. Вступ

Дисульфід олова (SnS_2) – це напівпровідник з шаруватою кристалічною структурою, який відноситься до низькорозмірних твердотільних систем. Характерними ознаками шаруватих кристалів SnS_2 є сильна анізотропія хімічного зв'язку і наявність політипізму, зумовленого нескінченною множиною можливих послідовностей чергування шарів, які різняться розташуванням їх складових атомів. Для SnS_2 встановлено близько 30 політипних форм, найбільш стабільними з яких є $2H$, $4H$, $6H$ і $18R$ [1, 2].

Підвищений інтерес до шаруватих кристалів SnS_2 обумовлений можливостями створення на їх основі твердотільних джерел електричного струму на базі інтеркальованих Li кристалів [3], а також високоякісних гетеропереходів SnS_2 – SnSe_2 – SnS_2 , одержаних методом ван-дер-ваальсової епітаксії [4] та шляхом посадки на оптичний контакт [5]. Все це стимулює подальше вивчення фізичних процесів в шаруватих кристалах SnS_2 , які визначаються просторовою й енергетичною електронними структурами. Більшість фізичних властивостей напівпровідників (оптичні, фотоемісійні, фотоелектричні, фотолюмінесцентні та ін.) можна пояснити особливостями будови енергетичних зон у k -просторі та величинами міжзонних про-

міжків у різних точках першої зони Бріллюена.

Вивченню структури енергетичних зон і природи фундаментального краю поглинання в шаруватих кристалах дисульфиду олова присвячена значна кількість робіт [6–14]. Незважаючи на проведення численних розрахунків електронної структури SnS_2 , всі вони відносяться до $2H$ -політипа. І тільки в єдиній роботі [11] проводиться порівняння енергетичних зон $2H$ - і $4H$ -політипів дисульфиду олова. Розрахунки енергетичних зон $2H$ -політипа виконані методами емпіричного псевдопотенціалу [6–11] і сильного зв'язку (метод лінійної комбінації атомних орбіталей) [12–14]. Хоча загальні риси зонної структури $2H$ - SnS_2 відтворюються у більшості розрахунків, виконаних різними групами авторів, разом з тим мають місце розбіжності результатів для дисперсії зон, величин проміжків і навіть порядку чергування зон, а також у деталях ходу густини електронних станів. Все це свідчить про те, що власний енергетичний спектр навіть $2H$ -політипа SnS_2 значно складніший, а ніж спектри більш простих напівпровідників, наприклад, типу A^{IV} і $A^{II}B^{VI}$.

У даній роботі неемпіричним *ab initio* методом функціонала густини розраховані електронна структура, повна та парціальні

густини електронних станів, просторовий розподіл електронної густини заряду валентних електронів $2H$ -політипа SnS_2 .

2. Методика розрахунку

Розрахунки електронної структури проведені з використанням програмного пакета ABINIT [15–20]; в якості принципового розрахункового базису використовувалися плоскі хвилі. Періодична структура кристала враховувалася через граничні умови на межі елементарної комірки. У розрахунках використовувалися першопринципні атомні нормозберігаючі псевдопотенціали [18], з наступними електронними конфігураціями: для атомів Sn – $[\text{Kr}]5s^25p^2$, S – $[\text{Ne}]3s^23p^4$, де стани $[\text{Kr}]$, $[\text{Ne}]$ відносяться до остова. Обмінно-кореляційна взаємодія враховувалася у локальному наближенні електронної густини [19].

Енергія відсікання плоских хвиль для самоузгодженого розрахунку (SCF) вибиралася таким чином, щоб одержати збіжність по повній енергії елементарної комірки не гірше 0,001 Ry/атом, і складала $E_{cut} = 40$ Рідберг. При цьому базис нараховував порядку 20500 плоских хвиль. Густина сітки k -точок в оберненому просторі для самоузгодженого розрахунку вибиралася з таких самих міркувань. Електронна густина заряду валентних електронів обчислювалася методом спеціальних точок на сітці $4 \times 4 \times 2$ в оберненому просторі. Повна і локальні парціальні густини електронних станів обчислювалися модифікованим методом тетраedrів, для якого спектр енергії та хвильових функцій розраховувалися на k -сітці, що містила 21 точку. Інтегрування по незвідній частині зони Бріллюена проводилося з використанням методу спеціальних k -точок [20]. Усі розрахунки здійснювалися як без урахування, так і з урахуванням спин-орбітальної взаємодії для структурно релаксованих параметрів кристала при нульовій температурі. Кількісна оцінка ефективних мас електронів і дірок вздовж та поперек шарів здійснювалася за отриманою сукупністю точок $E(k)$ у зоні Бріллюена, шляхом апроксимації дисперсійної кривої параболою в околі локального екстремуму.

3. Кристалічна структура

Для монокристала $2H$ -політипа SnS_2 характерна структура типу брусита, основу якої складають паралельні до площини (001) шарові пакети («сандвічі»). Кожен шаровий пакет складається із щільної упаковки двох щільно-упакованих моноатомних шарів сірки і олова ($-\text{S}-\text{Sn}-\text{S}-$) (рис. 1, а). У кристалічній структурі $2H$ - SnS_2 атоми олова перебувають у високосиметричному локальному оточенні з симетрією правильного октаедра (рис. 1, б).

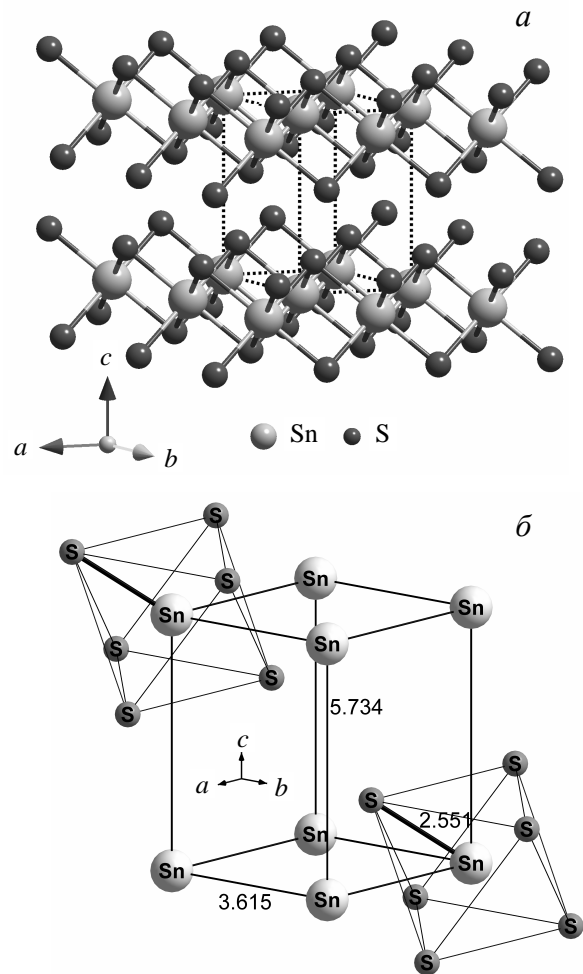


Рис. 1. Кристалічна структура (а) і елементарна комірка з виділеними октаедрами $[\text{SnS}_6]$ (б) $2H$ - SnS_2 .

Пакети накладаються один на одного таким чином, що шари атомів сірки завжди утворюють щільну упаковку. Зв'язки між сусідніми шаровими пакетами носять ван-дер-ваальсовий характер і значно слабші внутріпакетних взаємодій. Симетрія кристалічної ґратки даного політипа характеризується просторовою групою $D_{3d}^3 (P\bar{3} ml)$, а кристалічний клас – точко-

вою групою $D_{3d} (\bar{3} \frac{2}{m})$. Експериментальні параметри кристалічної ґратки: $a = b = 3,643$; $c = 5,894$ Å; $\gamma = 120^\circ$ [1]. Теоретично релаксовані параметри ґратки: $a = b = 3,6149$; $c = 5,7339$ Å; $\gamma = 120^\circ$.

Елементарна комірка із трьох шарів – двох, в яких атоми сірки гексагонально щільноупаковані та наявного між ними шару атомів олова, які займають половину октаедричних позицій – періодично повторюється уздовж осі c кристала: –S–Sn–S–S–Sn–S–. У структурі $2H$ -політипа атом Sn, що перебуває в октаедричній координації, зв'язаний з шістьма атомами S (рис. 1, б). Між атомами різного сорту в дисульфіді олова превалює іонна компонента зв'язку, оскільки міжатомна відстань в SnS₂ (2,551 Å) близька до суми іонних радіусів катіона й аніона. Зв'язок між тришаровими пакетами здійснюється переважно силами Ван-дер-Ваальса, тому має місце висока анізотропія фізичних властивостей.

В елементарній комірці $2H$ -політипа (рис. 1, б) містяться три атоми, що належать тільки одному шаровому пакету. Елементарна комірка $2H$ -SnS₂, якщо користуватися при її описанні звичайною координатною системою з векторами a_1 та a_2 в площині XY, розташованими один відносно одного під кутом в 120° , і вектором c в Z напрямку, складається з атома Sn, що перебуває в позиції Викоффа a (0, 0, 0), і двох атомів сірки, що перебувають у позиціях $(1/3, 2/3, u)$, $(2/3, 1/3, w)$ з $u = 0,25000$, $w = 0,50588$ (які відповідають променям позиції Викоффа d $(1/3, 2/3, z)$). Симетрія зазначених позицій описується локальними групами $\bar{3}m$ і $3m$, відповідно.

4. Результати та їх обговорення

4.1. Електронна структура. Розрахунок електронної структури проводився в точках і напрямках високої симетрії в зоні Бріллюена гексагональної ґратки (рис. 2). Електронна структура $2H$ -SnS₂, розрахована методом функціонала густини без врахування та з урахуванням спін-

орбітальної взаємодії, наведена на рис. 3, а, б, де за нуль енергії прийнято останній заповнений стан, тобто вершина самої верхньої валентної зони.

В електронній структурі $2H$ -політипа SnS₂ знаходить своє відображення шаруватий характер кристалів. У розглядуваному політипі спостерігається значна анізотропія дисперсії віток уздовж і поперек шарових пакетів. Так, у напрямку $\Gamma \rightarrow M$ (уздовж шарового пакета) дисперсія більшості підзон валентних зон перевищує дисперсію в напрямку $\Gamma \rightarrow A$ (поперек шарів). Такий хід дисперсійних кривих є відображенням відмінностей у природі хімічного зв'язку вздовж указаних напрямків, що свідчить про шаруватий характер $2H$ -політипа. Близький до плоского хід віток енергетичного спектра в напрямках перпендикулярних до шарових пакетів ($\Gamma \rightarrow A$, $M \rightarrow L$, $K \rightarrow H$) указує на квазідвовимірний характер електронного газу.

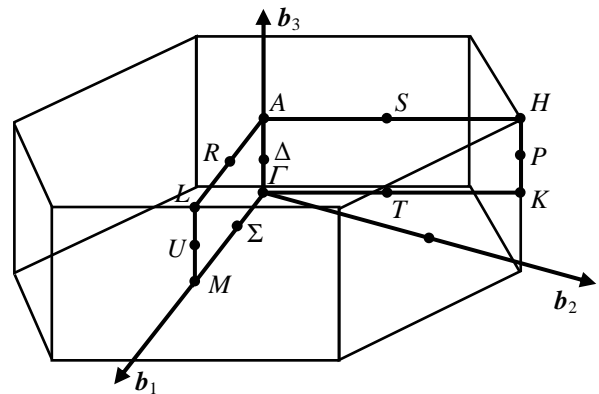


Рис. 2. Перша зона Бріллюена гексагональної ґратки.

Разом з тим необхідно звернути увагу на особливість ходу дисперсійної кривої, що формує вершину самої верхньої валентної зони в точці Γ , дисперсія якої аномальна (протилежна) ходу інших віток валентної зони (рис. 3). Автори [8] наявність подібної аномалії в енергетичному спектрі $2H$ -SnS₂ зв'язують з наявністю незначної частини електронної густини заряду, яка входить до міжшарового простору.

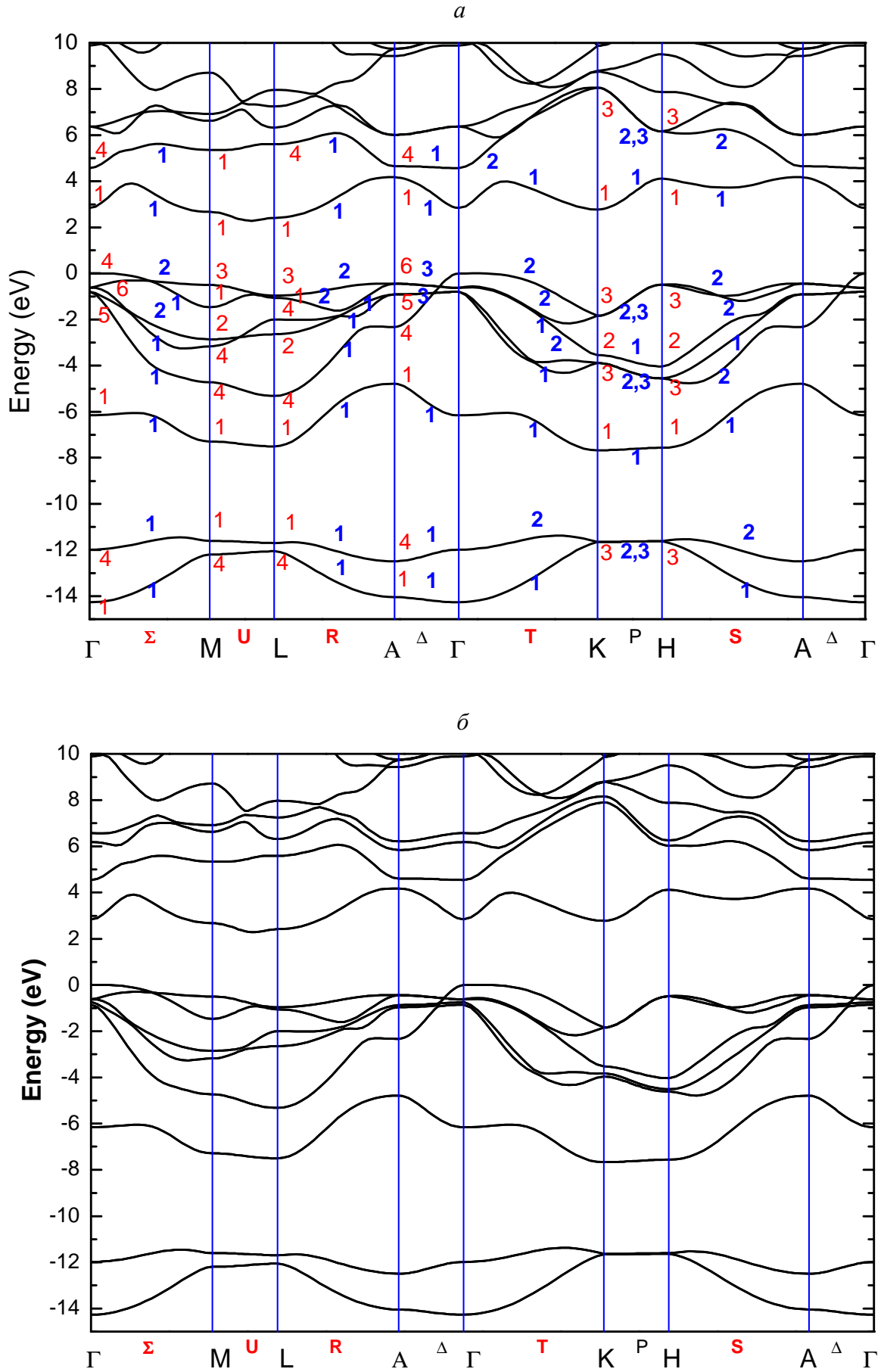


Рис. 3. Електронна структура $2H\text{-SnS}_2$, розрахована без урахування (а) та з урахуванням (б) спіно-орбітальної взаємодії.

Як видно з наведених на рис. 11 карт розподілу густини валентного заряду, дійсно має місце вихід електронної густини у міжпакетний ван-дер-ваальсовий простір.

Відомо, що структура і положення енергетичних зон, величини енергетичних переходів та їх поляризація залежать від релятивістських ефектів і оптичної анізотропії кристалів [21]. Як показали наші розрахунки, врахування спін-орбітальної взаємодії в $2H-SnS_2$ (рис. 3, б) приводить до розщеплення двічі выроджених рівнів у точках Γ , A і вздовж усіх напрямків зони Бріллюена та істотно не впливає на величину забороненої зони, яка формується непрямими переходами із точки Γ_4 в точку вздовж напрямку U_1 , тобто не змінює місць локалізації максимуму самої верхньої валентної зони й мінімуму зони провідності. Розрахована мінімальна щілина між зайнятими і незайнятими станами в $2H$ -політіпі з 16 валентними електронами на елементарну комірку виявилась рівною $E_{gi} = 1.18$ eV. Відомо, що першопринципні розрахунки, які використовують варіанти методу функціонала густини, точно описуючи дисперсію валентних зон, дають занижені майже у два рази значення E_g , але дозволяють досить точно одержати баричні коефіцієнти [22]. Сильне заниження енергій міжзонних проміжків у наближенні локальної густини можна зменшити вибором більш точного потенціалу Кона-Шема [23]

Не дивлячись на велике число робіт [24–30], присвячених дослідженню краю фундаментального поглинання кристалів SnS_2 , вирощених різними методами, у більшості з них не вказано який саме політип вивчався. Можна вказати тільки на дві роботи [26, 29] в яких досліджено оптичне поглинання в області краю саме в кристалах $2H-SnS_2$, вирощених методом хімічних газотранспортних реакцій. За результатами цих досліджень $2H$ -політип є непрямозонним напівпровідником з шириною забороненої зони $E_{gi} = 2.29$ eV [26] (близьке значення $E_{gi} = 2.22$ eV приведено в [29]), непрямі заборонені переходи $\Gamma_4 \rightarrow U_1$ (рис. 4), а основний

оптичний перехід здійснюється між p -орбітальними аніона і катіона. Для усунення розбіжностей між експериментальним значенням E_{gi} і теоретично розрахованим, зону провідності $2H$ -політіпу (рис. 3) зміщено вгору на 1,11 eV. Що стосується прямих переходів, то тут спостерігаються відмінності в експериментальних значеннях енергії у різних груп авторів: $E_{gd} = 2.44$ eV [26] і 2.88 eV [24].

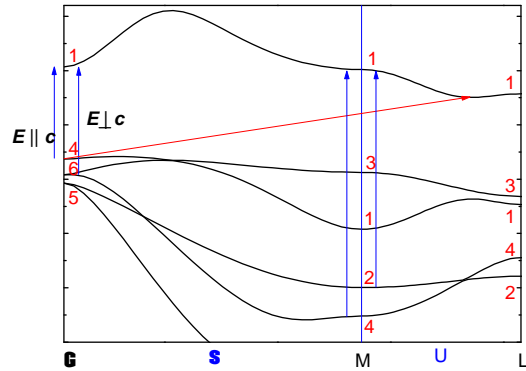


Рис. 4. Правила відбору для прямих оптичних переходів в енергетичному зонному спектрі $2H-SnS_2$.

з урахуванням внесеної поправки на різницю між експериментальним і розрахованим значеннями непрямой щілини, ближчими до експериментального є прямі заборонені переходи $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ з енергією $E'_{gd} = 2.78$ eV (рис. 4).

Теоретико-груповий аналіз станів енергетичного спектра, розрахованого з перших принципів, дозволив установити симетрію хвильових функцій у ряді високосиметричних точок у зоні Бріллюена $2H$ -політіпа. Послідовність незвідних зображень, за якими перетворюються блохівські функції, які відносяться до різних віток зонного спектра (у порядку зростання енергії) наступна:

$$\Gamma_1, \Gamma_4, \Gamma_1, \Gamma_5, \Gamma_6, \Gamma_4 \downarrow \Gamma_1, \Gamma_4, \dots$$

$$L_4, L_1, L_1, L_4, L_2, L_4, L_1, L_3 \downarrow L_1, \dots$$

$$M_1, M_4, M_1, M_4, M_4, M_2, M_3, M_1 \downarrow M_1, \dots$$

$$A_1, A_4, A_1, A_4, A_5, A_6 \downarrow A_1, \dots$$

$$K_3, K_1, K_3, K_2, K_3 \downarrow K_1, K_3, \dots$$

$$H_3, H_1, H_3, H_2, H_3 \downarrow H_1, H_3, \dots$$

Стрілкою тут відмічено положення забороненої зони.

Виходячи з представлень концепції мінімальних комплексів зон, розвинених у [31, 32], зазначені стани можуть бути об'єднані в зонні представлення з структурою:

$$2(A_1 \oplus A_4) + (A_5 \oplus A_6) - 2(\Gamma_1 \oplus \Gamma_4) + (\Gamma_5 \oplus \Gamma_6) - 2(L_1 \oplus L_4) + (L_1 \oplus L_2 \oplus L_3 \oplus L_4) - 2(M_1 \oplus M_4) + (2M_1 \oplus M_2 \oplus M_3 \oplus 2M_4) - 2K_3 + (K_1 \oplus K_2 \oplus K_3) - 2H_3 + (H_1 \oplus H_2 \oplus H_3).$$

Таблиця 1

Дозволені оптичні дипольні переходи для 2H-SnS₂ для різних поляризацій

$\vec{E} // \vec{c}$	$\vec{E} \perp \vec{c}$
$\Gamma_1(A_1) \rightarrow \Gamma_4(A_4)$	$\Gamma_1(A_1) \rightarrow \Gamma_6(A_6)$
$\Gamma_2(A_2) \rightarrow \Gamma_3(A_3)$	$\Gamma_2(A_2) \rightarrow \Gamma_5(A_5)$
$\Gamma_3(A_3) \rightarrow \Gamma_2(A_2)$	$\Gamma_3(A_3) \rightarrow \Gamma_6(A_6)$
$\Gamma_4(A_4) \rightarrow \Gamma_1(A_1)$	$\Gamma_4(A_4) \rightarrow \Gamma_5(A_5)$
$\Gamma_5(A_5) \rightarrow \Gamma_6(A_6)$	$\Gamma_5(A_5) \rightarrow \Gamma_2(A_2), \Gamma_4(A_4), \Gamma_6(A_6)$
$\Gamma_6(A_6) \rightarrow \Gamma_5(A_5)$	$\Gamma_6(A_6) \rightarrow \Gamma_1(A_1), \Gamma_3(A_3), \Gamma_5(A_5)$
$\Delta_1 \rightarrow \Delta_1$	$\Delta_1 \rightarrow \Delta_3$
$\Delta_2 \rightarrow \Delta_2$	$\Delta_2 \rightarrow \Delta_3$
$\Delta_3 \rightarrow \Delta_3$	$\Delta_3 \rightarrow \Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$
$K_1(H_1) \rightarrow K_2(H_2)$	$K_1(H_1) \rightarrow K_3(H_3)$
$K_2(H_2) \rightarrow K_1(H_1)$	$K_2(H_2) \rightarrow K_3(H_3)$
$K_3(H_3) \rightarrow K_3(H_3)$	$K_3(H_3) \rightarrow K_1(H_1), K_2(H_2), K_3(H_3)$

$\vec{E} // \vec{b}$	$\vec{E} \perp \vec{b}$
$M_1(L_1) \rightarrow M_2(L_2)$	$M_1(L_1) \rightarrow M_4(L_4)$
$M_2(L_2) \rightarrow M_1(L_1)$	$M_2(L_2) \rightarrow M_3(L_3)$
$M_3(L_3) \rightarrow M_4(L_4)$	$M_3(L_3) \rightarrow M_2(L_2)$
$M_4(L_4) \rightarrow M_3(L_3)$	$M_4(L_4) \rightarrow M_1(L_1)$
$\Sigma_1(U_1, R_1, F_1) \rightarrow \Sigma_2(U_2, R_2, F_2)$	$\Sigma_1(U_1, R_1, F_1) \rightarrow \Sigma_1(U_1, R_1, F_1)$
$\Sigma_2(U_2, R_2, F_2) \rightarrow \Sigma_1(U_1, R_1, F_1)$	$\Sigma_2(U_2, R_2, F_2) \rightarrow \Sigma_2(U_2, R_2, F_2)$
$T_1(S_1) \rightarrow T_1(S_1)$	$T_1(S_1) \rightarrow T_2(S_2)$
$T_2(S_2) \rightarrow T_2(S_2)$	$T_2(S_2) \rightarrow T_1(S_1)$

Утворені зонні зображення, дають можливість встановити так звані актуальні позиції Викоффа [31, 32], які відповідають за формування валентної зони кристала і в яких зосереджені максимуми просторового

розподілу електронної густини в елементарній комірниці даного матеріалу. У структурі 2H-SnS₂, актуальними є позиції $d(1/3, 2/3, z)$. Це позиції-лінії на яких розташовані атоми аніонної підгратки і які проходять перпендикулярно до шарів структури. Особливістю шаруватих кристалів 2H-SnS₂ є те, що зазначені позиції не збігаються з напрямками зв'язків –S–Sn–S–, як це можна було б очікувати у випадку чисто ковалентних кристалів.

Розраховані дисперсійні криві були використані для оцінки величини ефективних мас носіїв заряду в напрямках вздовж та поперек шарів. При цьому враховувалось, що компоненти тензора обернених ефективних мас визначаються похідними другого порядку від енергії одноелектронних станів $E(\mathbf{k})$ по декартових координатах хвильового вектора $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ в точці екстремуму:

$$\frac{1}{m_{\alpha\beta}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k}_0)}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}.$$

Так як ефективна маса – це симетричний тензор другого рангу, то вона може відрізнитися в різних напрямках для анізотропних кристалів. Найбільший інтерес викликають найменше та найбільше значення ефективних мас і відповідно напрямки, вздовж яких маси приймають екстремальні значення. Найбільш повільній зміні $E(\mathbf{k})$ відповідає максимальна ефективна маса, найбільш різкій зміні $E(\mathbf{k})$ – мінімальна ефективна маса. Одержані приведені значення ефективних мас електронів і дірок у кристалі 2H-SnS₂ із зазначенням відповідних напрямків в оберненому просторі наведені у табл. 2. Маса приведені в атомній системі одиниць (в одиницях m_0).

Таблиця 2

Обчислені ефективні маси електронів та дірок у різних напрямках зони Бріллюена

Напрямок	$\Gamma \rightarrow A$	$\Gamma \rightarrow M$	$\Gamma \rightarrow K$
m_e/m_0	0.228	0.243	0.429
m_h/m_0	-0.216	-6.050	-20.174

Відношення ефективних мас складає $m_e^{\Gamma-M}/m_e^{\Gamma-A} = 1.07$ та $m_e^{\Gamma-K}/m_e^{\Gamma-A} = 1.88$ для електронів і $m_e^{\Gamma-M}/m_e^{\Gamma-A} = 28.01$ та $m_e^{\Gamma-K}/m_e^{\Gamma-A} = 93.40$ для дірок. Таким чином, ефективна маса електронів у кристалі $2H-SnS_2$ практично ізотропна, а для ефективної маси дірок спостерігається сильна анізотропія.

Враховуючи незначну відмінність значень ефективних мас електронів уздовж та поперек шарів, пояснити сильну анізотропію електропровідності $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} \sim 10^4$ кристалів SnS_2 n -типу провідності [33], виключно анізотропією ефективних мас неможливо. Як показали Еванс і Юнг [34], при малих відношеннях ефективних мас, анізотропію електропровідності можна очікувати на рівні між 1 і 10. Таким чином, у досконалих шаруватих кристалах не повинна спостерігатися сильна анізотропія електропровідності, яка досягає в реальних кристалах SnS_2 величини порядку $\sim 10^4$. Вона може мати місце при наявності в кристалах збурень великого масштабу. У шаруватих кристалах наявність слабого міжшарового зв'язку сприяє виникненню чисельних плоских дефектів, дефектів стикування шарів та гвинтових дислокацій. Наявність цих дефектів приводить до порушення трансляційної інваріантності в напрямку, перпендикулярному до шарів, у той час як уздовж шарів трансляційна інваріантність зберігається [35]. Тому реальні шаруваті кристали слід розглядати як структури з одновимірною невпорядкованістю уздовж кристалографічної осі c . Це розупорядкування приводить до появи «хвостів» локалізованих станів у енергетичній залежності густини електронних станів, а отже може призводити до розбіжностей між розрахованою густиною станів ідеального та реального кристалів.

Розрахована енергетична зонна структура й хвильові функції були також використані для визначення густини електронних станів і зарядового розподілу в кристалах $2H$ -політипа SnS_2 . Повна та парціальні густини електронних станів наведені на рис. 5. У валентній зоні даного

політипа можна виділити три підзони. Із розрахунків парціальних густин електронних станів випливає, що найбільш енергетично низька із цих підзон ($-13.9 \div -11.2$ eV) сформована головним чином $3s$ -станами S. Проміжна підзона, яка розташована в енергетичному інтервалі $-7.4 \div -4.9$ eV, формується $5s$ -станами Sn, з домішкою $3p$ -станів S. Сама верхня валентна зона (в інтервалі $-4.9 \div 0$ eV) має змішаний характер і за своїм складом чітко поділяється на дві частини: нижню (від -4.9 до -2 eV), яка має змішаний характер з участю $3p$ -станів S та $5p$ -станів Sn, які відповідають за ковалентні $p-p$ зв'язки Sn-S, тоді як верхня (від -2 до 0 eV) сформована в основному $3p$ -станами S, які забезпечують слабкі S-S зв'язки між шаровими пакетами.

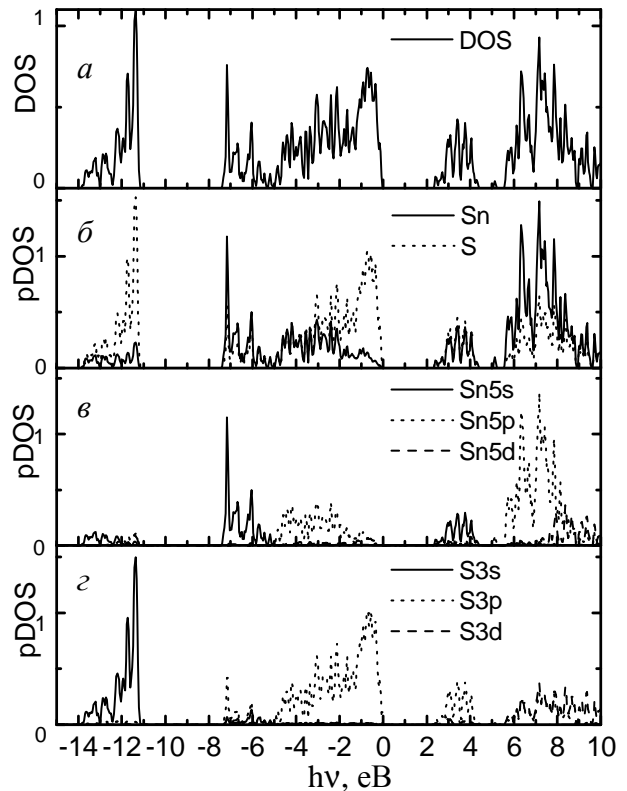


Рис. 5. Повна (а) та парціальні (б-г) густини електронних станів $2H-SnS_2$.

4.2. Порівняння теорії з експериментом. До числа найбільш інформативних експериментальних методів вивчення електронної структури шаруватих кристалів відносяться взаємодоповнюючі спектроскопічні методи: фотоемісія з кутовим розділенням, ультрафіолетова та рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, м'яка рентгенівська емісійна спектроско-

пія, рентгенівська абсорбційна спектроскопія, спектроскопія ізохромат тормозного випромінювання (bremsstrahlung-isochromat studies, BIS), оптичне відбивання й поглинання. Сумісне використання цих методів дозволяє визначити порядок розташування рівнів та їх енергії іонізації, симетрію і склад хвильової функції, зв'язуючий та незв'язуючий характер рівнів, наявність взаємодії між окремими орбіталями або зв'язками у хімічній сполуці. Всі ці характеристики представляють самостійний інтерес та необхідні для глибокого розуміння природи хімічного зв'язку і удосконалення теоретичних розрахунків.

Рентгенівська і ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія базуються на аналізі розподілу за енергією фотоелектронів, які випромінюють атоми речовини при опроміненні її монохроматичним рентгенівським або ультрафіолетовим випромінюванням [36]. Під дією падаючого на кристал рентгенівського або ультрафіолетового випромінювання електрони збуджуються із валентних станів у зони провідності і далі після ряду складних процесів покидають зразок і реєструються у надвисокому вакуумі. Спектр цих фотоелектронів залежить від густини електронних станів валентних зон і зон провідності, їх симетрії, ймовірності переходів між зонами, точки переходу в зоні Бріллюена.

Дуже важливим у фотоemisійних дослідженнях є стан поверхні досліджуваного кристалів, оскільки товщина аналізованого приповерхневого шару досить мала. У спектроскопії, зв'язаній з випромінюванням фотонів, вона визначається оберненим коефіцієнтом поглинання цих фотонів і, як правило, складає $\sim 200 \text{ \AA}$ і більше. У випадку, якщо випромінюються електрони, то товщина аналізованого шару рівна глибині виходу цих електронів, яка залежить від їх енергії. В інтервалі енергій 50 – 100 eV глибина виходу електронів може складати всього 5 \AA [38]. Тому, при таких малих значеннях глибини виходу, для одержання достовірної інформації із даних вимірювань фотоелектронних спектрів, необхідна надчиста поверхня.

Спеціальні дослідження, виконані з використанням методів дифракції повільних електронів й оже-спектроскопії, показали, що базові поверхні (001), одержані сколюванням в ультрависокому вакуумі шаруватих кристалів SnS_2 , мають виняткову інертність стосовно адсорбції газів [37]. Завдяки цьому, істотно спрощуються дослідження УФ ФЕС і РФЕС і підвищується надійність одержаних результатів.

У загальному випадку число фотоелектронів у невеликому тілесному куті й малому енергетичному інтервалі є функцією багатьох параметрів: кінетичної енергії, залежності від вектора \mathbf{k} , поляризації, кута падіння випромінювання, кута вильоту електрона, енергії фотона.

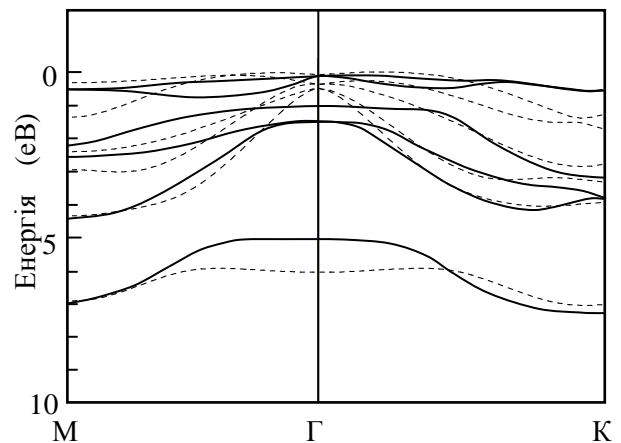


Рис. 6. Експериментальні $E(k_{\parallel})$ (суцільні лінії) [39] та розраховані (пунктирні лінії) дисперсійні криві $2H\text{-SnS}_2$.

Основним і найбільш інформативним експериментальним методом дослідження електронної енергетичної структури є фотоелектронна спектроскопія з кутовим розділенням (angular-resolved X-ray photoelectron spectroscopy), яка дає інформацію про дисперсію електронних станів у валентній зоні шаруватих кристалів [38]. Закони дисперсії для верхніх віток валентної зони одержують із аналізу кутової залежності фотоemisії й залежності інтенсивності смуг у спектрі ФЕС від енергії випромінювання. А використання унікальних властивостей синхротронного випромінювання (висока інтенсивність, повна поляризація, суцільний спектр) забезпечує можливість точного визначення положення електронних рівнів, що є

надзвичайно важливим при порівнянні експериментальних даних із даними розрахунків електронної зонної структури.

Авторами [39] за допомогою синхротронного випромінювання виміряні спектри фотоелектронної емісії кристалів SnS₂ при різних кутах вильоту електронів. Із залежностей ФЕС від полярного кута θ між напрямком вильоту електронів і нормаллю до поверхні кристала при сталому значенні енергії $h\nu = 23$ eV побудовані дисперсійні криві $E(\mathbf{k}_{\parallel})$ (де \mathbf{k}_{\parallel} – паралельна поверхні (001) зразка компонента хвильового вектора електрона з енергією E) для шести верхніх віток валентної зони 2H-SnS₂ для напрямків ГМ і ГК зони Бріллюена, які на рис. 6 зіставлені з дисперсійними кривими, розрахованими нами методом функціонала густини. Енергія збуджуючого випромінювання 23 eV виявилася недостатньою для того, щоб дослідити дві самі нижні валентні зони, які віддалені на 12–15 eV від верха валентної зони. Як видно з рис. 6 між теоретично розрахованими й експериментальними дисперсійними кривими спостерігається цілком задовільна

узгодженість, що засвідчує достовірність проведених нами розрахунків електронної структури 2H-SnS₂.

Ультрафіолетові та рентгенівські фотоелектронні спектри передають особливості енергетичного розподілу електронних станів у валентній зоні. На рис. 7 наведено енергетичний розподіл в рентгенівських і ультрафіолетових фотоелектронних спектрах у порівнянні з теоретично розрахованою повною густиною станів 2H-політипа SnS₂. Зауважимо, що енергетичний розподіл густини електронних станів, одержаний з використання рентгенівської і ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії (криві 1–3, рис. 7) дещо відрізняється. Крім відмінностей у роздільній здатності існують чотири основні причини, які можуть приводити до відмінностей результатів, одержаних за допомогою РФЕС і УФ ФЕС спектроскопії [36]: вплив густини станів у зоні провідності; залежність перерізів фотоіонізації від енергії збуджуючих квантів; різні глибини виходу електронів і релаксація.

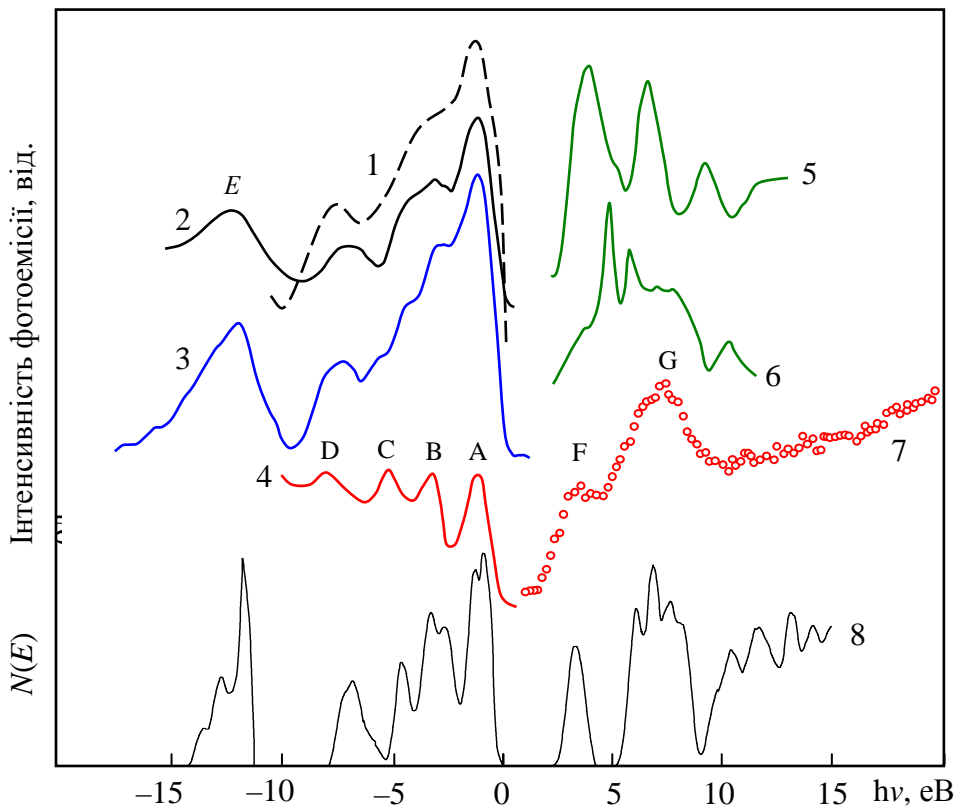


Рис. 7. Порівняння розрахованої повної густини електронних станів (8) з експериментальними даними: 1 – УФ ФЕС (HeI 27,4 eV [44]; 2 – РФЕС $h\nu = 14,86$ eV [37]; 3 – [39]); 4 – УФ ФЕС $h\nu = 22$ eV [40]; 5 – REELS $h\nu = 70$ eV [42]; 6 – спектр відбивання [43]; 7 – BIS [41].

В роботі [40] виміряні криві розподілу станів за енергіями у валентній зоні при збудженні синхротронним випромінюванням з енергією фотонів в інтервалі 18–30 eV для *s*- і *p*-поляризованого випромінювання. Крива 4 на рис. 7 – енергетичний розподіл густини електронних станів у валентній зоні $2H\text{-SnS}_2$, одержаний при збудженні фотонами з енергією $h\nu = 22$ eV (для *p*-поляризованого випромінювання).

При встановленні відповідності між особливостями в експериментальних спектрах і особливими точками енергетичних зон $E(k)$ і густини електронних станів $N(E)$ необхідно врахувати той факт, що експеримент завжди виконується з скінченим енергетичним розділенням спектрометра. Тому розрахована повна густина електронних станів розмивалася на криву апертурних спотворень спектрометра.

Теоретично розрахована повна густина електронних станів кристала $2H\text{-SnS}_2$ досить добре узгоджується з експериментальними спектрами РФЕС і УФ ФЕЕС як за формою і шириною смуг, так і за числом виявлених особливостей (рис. 7).

Важливу інформацію про енергетичний розподіл валентних електронів в шаруватих кристалах SnS_2 одержують при вивченні різних серій рентгенівських емісійних смуг. Рентгеноелектронні спектри валентної смуги виникають внаслідок електронних переходів між валентною зоною і остовою діркою. Внаслідок дипольних правил відбору в рентгенівських емісійних спектрах різних серій проявляються стани різної симетрії, що ускладнює інтерпретацію експериментальних спектрів у термінах повної густини станів. Оскільки хвильова функція остового електрона сильно локалізована, і симетрія кутового моменту визначена, внаслідок дипольних правил відбору рентгеноемісійні спектри відображають парціальні густини станів атомів-компонентів. При вивченні рентгенівських емісійних спектрів шаруватих кристалів для визначення характеру симетрії рівнів використовують поляризаційні властивості випромінювання. Крім того, можна використати також залежність інтенсивності відбивання випромінювання кристалом від кута падіння поляризованого випроміню-

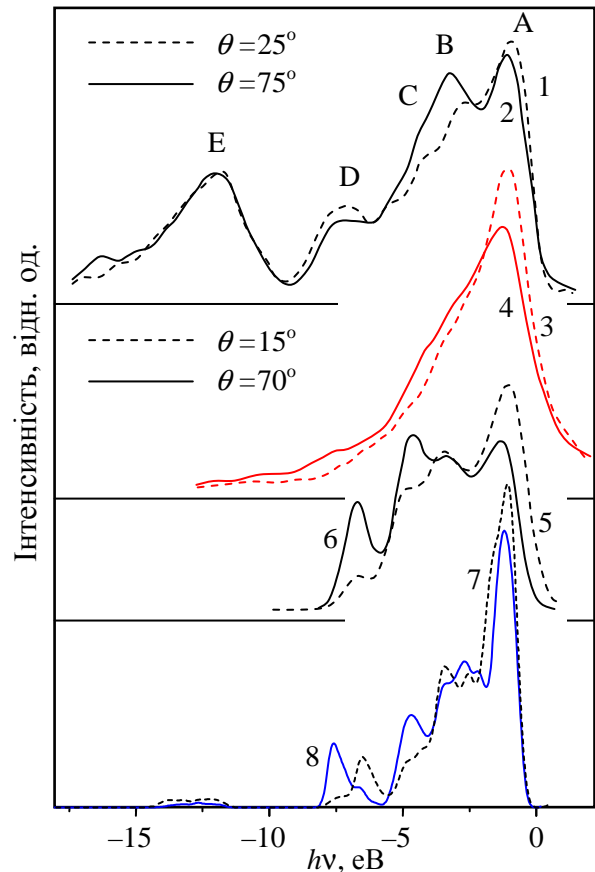


Рис. 8. Рентгенівські фотоелектронні спектри (криві 1, 2) [39]; поляризовані SK_{β} -емісійні смуги (криві 3, 4) [45]; розраховані парціальні густини валентних електронних станів p_z (5,7) та p_{xy} (6,8) сірки в $2H\text{-SnS}_2$: 5, 6 [46]; 7, 8 – дана робота.

вання на кристал-аналізатор.

На рис. 8 наведені рентгенівські емісійні SK_{β} -смуги (криві 3, 4) [45] та рентгенівські фотоелектронні спектри валентних станів $2H\text{-SnS}_2$ (криві 1, 2) [39]. На цьому ж рисунку наведені парціальні густини електронних станів сірки, розраховані самоузгодженим методом псевдопотенціалу (криві 5, 6) [46] та методом функціонала густини (криві 7, 8). Як видно з рис. 8, ширина смуг і положення окремих максимумів теоретичних кривих і експериментальних смуг досить добре узгоджуються. Зіставлення теоретично розрахованих парціальних густин електронних станів сірки та експериментальних поляризованих рентгеноемісійних SK_{β} -спектрів дозволило визначити характер локалізації валентних електронів в $2H\text{-SnS}_2$ і розподіл валентних електронів за кутовим моментом. Три верхні валентні підзони в $2H\text{-SnS}_2$ утворені *p*-станами

сірки, причому сама верхня з них – це p_z -стани сірки. Характер кутової залежності рентгенівського фотоелектронного спектра (криві 1, 2, рис. 8) в інтервалі енергій 1–8 еВ також вказує на те, що основний внесок у густину станів валентної зони дають p -стани сірки. Аналіз розподілу густини електронних σ - і π -станів за енергією та його порівняння з рентгенівськими K_{β} -смугами сірки показує, що інтенсивність піка в K_{β} -рентгенівському емісійному спектрі сірки, який відповідає π -зоні SnS_2 , перевищує інтенсивність піка σ -компоненти в цьому спектрі. Сама нижня підзона валентної зони зі слабкою кутовою залежністю фотоemisії (пік E на рис. 8) утворена $3s$ -електронами сірки.

Оскільки енергетичний поріг фотоemisії з кристалів $2H\text{-SnS}_2$ рівний $E_T = 6,3$ еВ [37], то це істотно ускладнює вивчення нижньої зони провідності C_1 ширина якої $\Delta E(C_1) \approx 2$ еВ, тому, що $E_g + \Delta E(C_1) < E_T$. Ефективним методом дослідження густини станів у зоні провідності шаруватих кристалів є метод спектроскопії ізохромат гальмівного випромінювання [41]. Спектр ізохромат гальмівного випромінювання в області $E_F \leq h\nu \leq 15$ еВ при збудженні електронами з енергією 1486,6 еВ чистої поверхні (001) кристалів $2H\text{-SnS}_2$, сколених у надвисокому вакуумі, наведений на рис. 7, крива 7 і якісно узгоджується з спектром відбивання (крива 6) та з розрахованою повною густиною станів у зоні провідності (крива 8). У спектрі BIS в інтервалі 0–15 еВ спостерігаються два максимуми густини незаповнених станів, розташованих при 3,5 і 7,2 еВ.

На рис. 7, крива 5 наведена друга похідна спектра REELS, виміряна при $h\nu = 70$ еВ [42]. Енергетичні положення піків в спектрі REELS практично співпадають з мінімумами в спектрі відбивання (крива 6).

Важливим моментом в інтерпретації рентгенівських спектрів дисульфиду олова є зіставлення рентгенівських спектрів поглинання різних серій і компонент сполуки. У цьому випадку є можливість окремо вивчати рентгенівські спектри різних серій від кожної з компоненти сполуки, що в сукупності дає повну

інформацію про електронну структуру бінарної сполуки. Для інтерпретації рентгенівських спектрів поглинання сполуки необхідно привести спектри різних серій одного елемента і спектри різних елементів до єдиної енергетичної шкали, тобто до загального початку відліку. Розраховані локальні парціальні густини станів олова і сірки наведені на рис. 9 разом з експериментальними $SK(1s \rightarrow 3p)$ та $\text{Sn}L_{I,III}(2s \rightarrow 5p)$, $\text{Sn}L_{III}(2p \rightarrow 5s, 5d)$ краями поглинання (edge absorption spectroscopy (XANES)) [47].

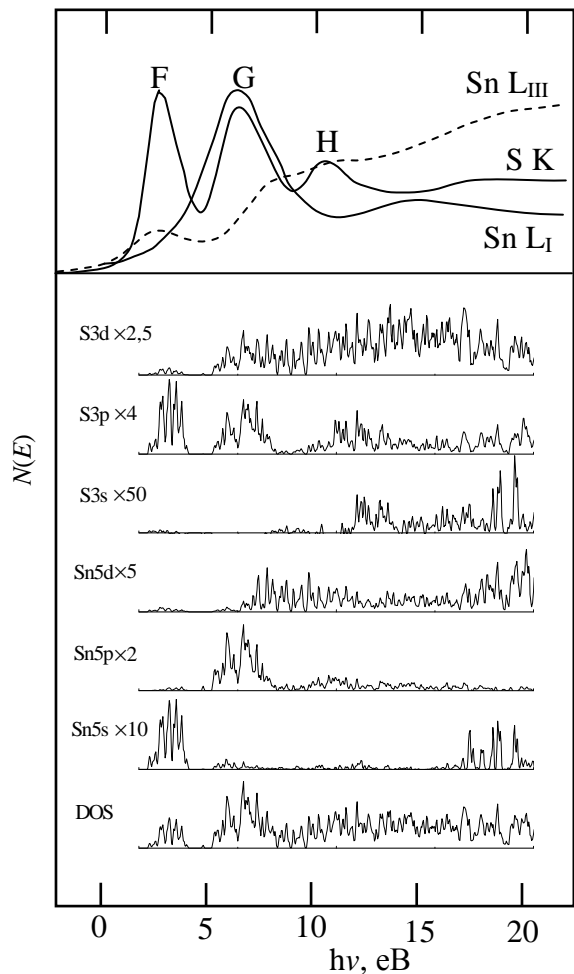


Рис. 9. Повна (DOS) і локальні парціальні густини станів у зоні провідності та експериментальні SK -краї і $\text{Sn}L_{I,III}$ -краї поглинання в SnS_2 [47].

В цілому енергетичне положення і структура основних особливостей в локальних парціальних густинах стану в зоні провідності узгоджується з особливостями, які спостерігаються в рентгенівських спектрах поглинання олова та сірки в SnS_2 . Разом з тим теоретичні результати дозволяють встановити якими

саме станами визначається той або інший максимум електронного спектра. Розглянемо тонку структуру експериментального K -спектра поглинання сірки в сполуці SnS_2 (рис. 9). Головною особливістю K -спектра поглинання сірки в SnS_2 є наявність в ньому чіткого довгохвильового максимуму (пік F «білої лінії»), яку в даному випадку можна пояснити наявністю вакансій в $3p$ -станах сірки, які перекриваються з $5s$ -станами олова. Порівняння SK -краю поглинання і локальних парціальних густин станів показує, що дно зони провідності в $2H$ - SnS_2 утворюють змішані вільні $3p$ -стани сірки і $5s$ -стани олова. Максимум G, який спостерігається в експериментальних SK - та $\text{Sn}L_1$ -краях поглинання, зв'язаний з гібридизацією $5p$ -станів олова з $3p$ - і $3d$ -станами сірки. Нарешті пік H на кривій SK -краю поглинання також зв'язаний з гібридизацією $5p$ -, $5d$ -станів олова і $3p$ -, $3d$ -сірки.

4.3. Просторовий розподіл електронної густини заряду. Властивості речовини визначаються просторовою та енергетичною електронними структурами. При цьому особливий інтерес викликає електронна структура валентних електронів, яка характерним чином змінюється при виникненні хімічного зв'язку між атомами. Для точного опису хімічного зв'язку необхідно знати загальну картину просторового розподілу повної електронної густини заряду валентних електронів. На практиці цю задачу можна вирішити шляхом проведення дуже трудомістких експериментальних досліджень. Зокрема, при визначенні густини валентних електронів методом розсіяння рентгєнівських променів, корисну інформацію про атомні заряди можна почерпнути шляхом визначення атомних об'ємів або структурних амплітуд [48].

Теоретичні розрахунки розподілу електронної густини в простих твердофазних сполуках, у випадку переважно ковалентного типу зв'язку виявляють підвищення електронної густини на ділянках між атомами партнерами уздовж зв'язку (зв'язуючий заряд) і дозволяють, крім того, встановити співвідношення між

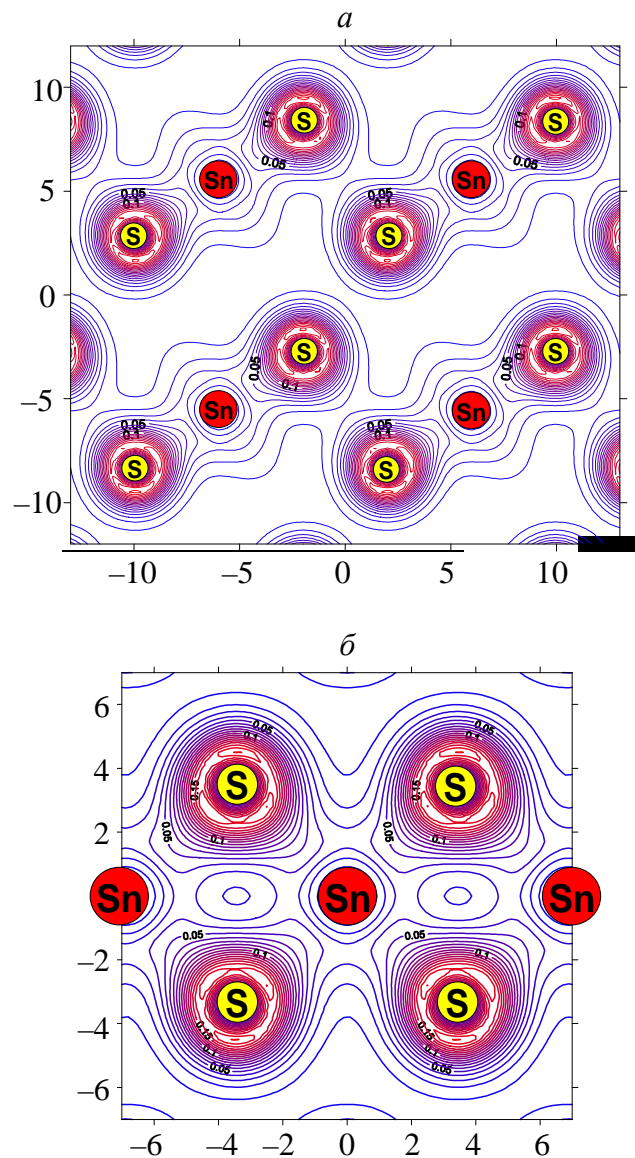


Рис. 11. Карті електронної густини в площинах (110) (а) і (304) (б) в $2H$ - SnS_2 .

просторовою і енергетичною електронною структурами.

Розрахована електронна густина дозволяє побудувати карти просторового розподілу електронної густини заряду по коміріці й порівняти характер розподілу в різних кристалографічних площинах. Двовимірні карти обчисленої густини заряду валентних електронів для двох характерних кристалографічних площин (110) і (304) наведені на рис. 11: лінії з'єднують точки рівної густини, найменша густина $\rho_{\min} = 0$; різниця між величинами густини на сусідніх лініях дорівнює $\Delta\rho = 5 \cdot 10^{-3} \text{ el./Bohr}^3$; максимальна величина густини обмежена величиною $\rho_{\max} = 1.8 \cdot 10^{-1} \text{ el./Bohr}^3$. Оскільки величина енергії

міжатомного зв'язку залежить від електронної густини в міжатомному просторі, то більш висока густина означає сильніший міжатомний зв'язок. Аналіз одержаних карт електронної густини вказує на сильну локалізацію електронної густини вздовж ліній зв'язку Sn–S і відносно слабку – вздовж S–S-зв'язків. Як видно з рис. 11, *a* зв'язуючий заряд всередині тришарового пакету сконцентрований між іонами олова та сірки. Ці зв'язуючі заряди мають *p*-подібний характер, що яскраво ілюструє рис. 12. А асиметричний характер розподілу заряду навколо іонів сірки обумовлений *p*-станами іона халькогена, які частково виходять у міжшаровий простір. Розподіл заряду в одному шаровому пакеті утворює практично замкнену оболонку, що вказує на слабку міжпакетну взаємодію. Слабка ван-дер-ваальсова компонента формується за рахунок S–S зв'язків між тришаровими пакетами.

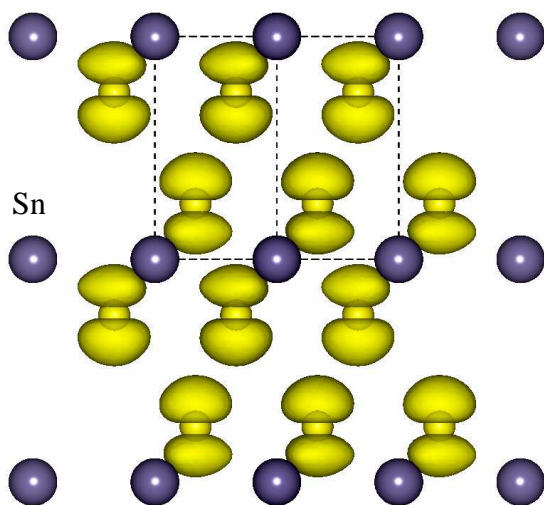


Рис. 12. Загальний вигляд електронної густини, яка відповідає хвильовій функції вершини валентної зони у високосиметричній точці Г.

На рис.13 наведена загальна картина розподілу зарядової густини (ρ) в $2H$ - SnS_2 . Видно, що зарядова густина концентру-

ється в основному всередині октаедрів $[\text{SnS}_6]$, які утворюють нескінченні тришарові пакети. В октаедрах ізоповірки ρ сильно деформовані вздовж напрямків зв'язків Sn–S, вказуючи на суттєву ковалентну складову. Наявність ковалентної складової в $2H$ - SnS_2 обумовлена гібридизацією $S3p$ - і $\text{Sn}5p$ -станів, що наглядно ілюструють карти зарядової густини валентних станів у кристалографічних площинах (110) і (304) (рис. 11).

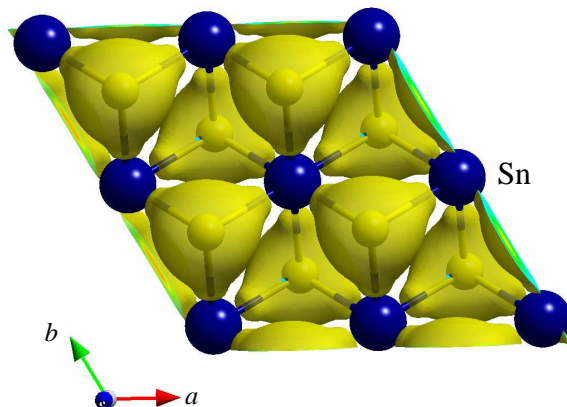


Рис. 13 Розподіл зарядової густини (ρ) в октаедрі $[\text{SnS}_6]$.

Таким чином, природа міжатомних взаємодій в $2H$ - SnS_2 має комбінований характер і включає в себе іонну, ковалентну та ван-дер-ваальсову складові. Іонна компонента визначається частковим перенесенням зарядової густини від атомів олова до більш електронегативних атомів сірки. Розрахований просторовий розподіл густини валентного заряду показує, що сильний ковалентний зв'язок існує між іонами олова та іонами сірки, які знаходяться в одному шаровому пакеті, а іони, що перебувають у різних шарових пакетах, взаємодіють винятково слабо. Анізотропний характер розподілу електронної густини по комірниці $2H$ - SnS_2 узгоджується з шаруватим характером даного матеріалу.

Література

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. Palosz B., Steurer W., Schulz H. Refinement of SnS_2 polytypes 2H, 4H and 18R // Acta Crystallogr. B. – 1990. – V. 46, № 4. – P. 449–455.
3. Morales J., Perez-Vicente C., Tirado J. L.

- Chemical and electrochemical lithium intercalation and staging in 2H-SnS₂ // *Solid State Ionics*. – 1992. – V. 51. – P. 133–138.
4. Schlaf R., Pettenkofer C., Jaegermann W. Band lineup of a SnS₂/SnSe₂/SnS₂ semiconductor quantum well structure prepared by van der Waals epitaxy // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 85, № 9. – P. 6550–6556.
 5. Катеринчук В. М., Ковалюк М. З. Вплив інверсійного шару на електричні властивості гетеропереходу *n*-SnS₂-*p*-InSe // *Укр. фіз. журнал.* – 1993. – Т. 38, № 2. – С. 259–262.
 6. Au-Yang M., Cohen M. L. Electronic structure and optical properties of SnS₂ and SnSe₂ // *Phys. Rev. B*. – 1969. – V. 178. – № 3. – P. 1279–1283.
 7. Fong C. Y., Cohen M. L. Electronic energy-band structure of SnS₂ and SnSe₂ // *Phys. Rev. B*. – 1972. – V. 5. – № 8. – P. 3095–3101.
 8. Fong C. Y., Cohen M. L. Electronic charge densities for layer semiconductors: SnS₂ and SnSe₂ // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1974. – V. 7. – № 1. – P. 107–112.
 9. Mula G., Aymerich F. Electronic structure of SnS₂ // *Phys. Stat. Solidi (b)*. – 1972. – V. 51. – № 1. – P. K35–K37.
 10. Schlüter I. Ch., Schlüter M. The electronic structure of SnS₂ and SnSe₂ // *Phys. Status Solidi (b)*. – 1973. – V. 57. – № 1. – P. 145–155.
 11. Powell M. J., Marseglia E. A., Liang W. Y. The effect of polytypism on the band structure of SnS₂ // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1978. – V. 11. – № 5. – P. 895–904.
 12. Robertson J. Electronic structure of SnS₂, SnSe₂, CdI₂ and PbI₂ // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1979. – V. 12. – № 22. – P. 4753–4766.
 13. Murray R. B., Williams R. H. Band structure and photoemission studies of SnS₂ and SnSe₂: II. Theoretical // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1973. – V. 6, № 24. – P. 3643–3651.
 14. Bordas J., Robertson J., Jakobsson A. Ultraviolet properties and band structure of SnS₂, SnSe₂, CdJ₂, PbJ₂, BiJ₂ and BiOJ crystals // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1978. – V. 11. – № 12. – P. 2607–2621.
 15. 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. – Vol. 25, №3. – P. 478–492.
 16. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 136, №3. – P. B864–B871.
 17. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140, №4. – P. A1133–A1138.
 18. Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn // *Phys. Rev. B*. – 1998. – Vol. 58, № 7. – P. 3641–3662.
 19. Ceperley D. M., Alder B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – Vol. 45, 7. – P. 566–569.
 20. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. – 1976. – Vol. 13, №12. – P. 5188–5192.
 21. Соболев В. В., Немошкаленко В. В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. – Киев: Наукова думка, 1988. – 424 с.
 22. Suzuki M., Uenoyama T., Yanase A. First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN // *Phys. Rev. B*. – 1995. – V. 52, № 11. – P. 8132 – 8139.
 23. Sham L., Schluter M. Density-function theory of the energy gap // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 52, № 20. – P. 1888–1891.
 24. Domingo G., Itoga R. S., Kannewurf C. R. Fundamental optical absorption in SnS₂ and SnSe₂ // *Phys. Rev. B*. – 1966. – V. 143. – № 2. – P. 536–541.
 25. Lee P. E., Said G., Davis R., Lim T. H. On the optical properties of some layer compounds // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1969. – V. 30. – P. 2719–2729.

26. Powell M. J. The effect of pressure on the optical properties of 2H and 4H SnS₂ // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1977. – V.10. – № 15. – P. 2967–2977.
27. Powell M. J., Grant A. J. The effect of pressure on the optical-absorption edge in SnS₂ and SnSe₂ // *Nuovo Cimento. B.* – 1977. – V. 38. – № 2. – P. 486–495.
28. Bacewicz R., Palosz B., Palosz W., Gierlotka S. Absorption edge of SnS₂ polytypes // *Solid State Commun.* – 1985. – V. 54. – № 3. – P. 283–285. (РЖХ 24 Б 2444)
29. Shibata T., Kambe Nobuyuki, Muranushi Y., Miura T., Kishi T. Optical characterization of single crystal 2H-SnS₂ synthesised by the chemical vapour transport method at low temperatures // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1990. – V. 23. – P. 719–723.
30. Arora S. K., Patel D. H., Agarwal M. K. Electrical and optical behaviour of vapour-grown SnS₂ crystals // *J. Mater. Science.* – 1994. – V. 29. – P. 3979–3983.
31. Bercha D. M., Rushchanskii K. Z., Sznajder M., Matkovskii A., Potera P. Elementary energy bands in ab initio calculations of the YAlO₃ and SbSI crystal band structure // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V.66, N19. – P. 195203–195211.
32. Bercha D. M., Slipukhina I. V., Sznajder M., Rushchanskii K.Z. Elementary energy bands in the band structure of the narrow-band-gap semiconductor CdSb // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70, N23. – P. 235206–235213.
33. Patil S. G., Tredgold R. H. Electrical and photoconductive properties of SnS₂ crystals // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1971. – V.4, № 5. – P. 718–722.
34. Evans B. L., Young P. A. Delocalized excitons in thin anisotropic crystals // *Phys. Stat. Solidi.* – 1968. – V. 25, № 1. – P. 417–425.
35. Maschke K., Overhof H. Influence of stacking disorder on the dc conductivity of layered semiconductors // *Phys. Rev. B.* – 1977. – V. 15, № 4. – P. 2058–2061.
36. Немошкаленко В. В., Алешин В. Г. Электронная спектроскопия кристаллов. – Киев: Наукова думка, 1983. – 288 с.
37. Williams R. H., Murray R. B., Govan D. W., Thomas J. M., Evans E. I. Band structure and photoemission studies of SnS₂ and SnSe₂. I. Experimental // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1973. – V. 6, № 24. – P. 3631–3642.
38. Кардона Ю. П. Основы физики полупроводников / под ред. Захарченя Б.П. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 560 с.
39. Berg U., Chasse Y. Angular-resolved X-ray photoelectron spectra and electronic structure of SnS₂ // *Phys. Stat. solidi (b).* – 1986. – V. 135. – P. 633–637.
40. Margaritondo C., Rowe J. E., Schluter M., Kasper H. Conduction and valence band density of state of SnS₂: theory and experiment // *Solid State Commun.* – 1977. – V. 22, № 12. – P. 753–757.
41. Gao Y., Smandek B., Wagener T. J., Weaver J.H., Lévy F., Margaritondo G. Bremsstrahlung-isochromat studies of conduction-band states in SnS₂ and SnSe₂ // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 35. – № 17. – P. 9357–9359.
42. Ohno Y. Reflection valence- and inner-shell-electrons energy-loss spectra of SnS₂ and momentum-transfer effects // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1990. – V. 59, № 10. – P. 3740–3749.
43. Greenaway D. L., Nitsche R. Preparation and optical properties of group IV–VI₂ chalcogenides having the CdI₂ structure // *J. Phys. Chem. Solids* – 1969. – V. 26, № 9. – P. 1445–1458.
44. Raisin C., Bertrand Y., Robin J. Comparison of optical properties and band structures of SnSe₂ and SnS₂ // *Solid State Commun.* – 1977. – V. 27. – P. 353–356.
45. Šimunek A., Drägel G., Czolbe W., Brümmer O., Lévy F. Polarised K emission bands of SnS₂ and TiS₂ // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1979. – V. 18. – P. 1605–1611.
46. Šimunek A., Wiech G. Angle-dependent x-ray sulfur K-emission bands and electronic structure of SnS₂ and MoS₂ // *Phys. Rev. D.* – 1984. – V. 30. – № 2. – P. 923–930.
47. Lefebvre-Devos I., Olivier-Fourcade J., Jumas C. J., Lavela P. Lithium insertion mechanism in SnS₂ // *Phys. Rev. B.* – 3110–3117.

48. Майзель А., Леонхардт Г., Сарган Р.
Рентгеновские спектры и химическая

связь. – Киев: Наукова думка, 1981. –
420 с.

ELECTRONIC STRUCTURE OF THE 2H-SnS₂ CRYSTAL

D.I. Bletskan, V.V. Frolova, K.E. Glukhov

Uzhhorod National University, 32 Voloshin Str., 88000, Uzhhorod, Ukraine

Notempirical *ab initio* method of electron density functional theory was used to calculate a band structure and total and partial density of states of the 2H-politype of SnS₂ crystal in high-symmetry points of the Brillouin zone. It was established that the valence band of 2H-politype consists of 8 branches. The good agreement between theoretically calculated and experimentally measured by means of angle resolved photoelectronic spectroscopy method band structures take place. It was established that this politype is an indirect-band semiconductor in which direct and indirect transitions took place in $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ and $\Gamma_4 \rightarrow U_1$ points correspondingly.

The comparison of calculated in the whole Brillouin zone density of states of the 2H-politype of SnS₂ crystal with experimental data on photoelectronic and ultraviolet spectroscopy for valence band and with isochromat radiation spectra and x-ray emission spectra and reflection spectra of sulfur and tin for conduction band there carried out. Theoretically calculated energy distribution of total electron density qualitatively and quantitatively reproduces the main features of experimental photoelectron spectra.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА 2H-SnS₂

Д.И. Блецкан, В.В. Фролова, К.Е. Глухов

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

Неэмпирическим *ab initio* методом функционала плотности проведены расчеты электронной структуры, полной и парциальных плотностей состояний 2H-политипа SnS₂ в высокосимметрических точках зоны Бриллюэна. Установлено наличие восьми веток в валентной зоне 2H-политипа. Наблюдается хорошая согласованность теоретически рассчитанных и экспериментальных дисперсионных кривых, построенных по результатам исследования энергетической структуры методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Установлено, что данный политип является непрямозонным полупроводником, в котором прямые и непрямые переходы имеют место в точках $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ и $\Gamma_4 \rightarrow U_1$, соответственно.

Проведено сопоставление рассчитанной по всей зоне Бриллюэна полной плотности электронных состояний в валентной зоне 2H-политипа SnS₂ с экспериментальными рентгеновскими фотоэлектронными (РФЭС) и ультрафиолетовыми фотоэлектронными (УФФЭС) спектрами, а для зоны проводимости – со спектрами изохромат тормозного излучения и рентгеноэмиссионными спектрами серы и олова и спектрами отражения. Теоретически рассчитанное энергетическое распределение полной плотности электронных состояний качественно и количественно воспроизводит основные экспериментальные особенности фотоэлектронных спектров.