

ЗАКИР АГАСОЛТАН ОГЛЫ ДЖАХАНГИРЛИ

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ, ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ И
СПИНОВОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ
СПЕКТР ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СО
СЛОИСТОЙ И ЦЕПОЧЕЧНОЙ СТРУКТУРАМИ**

2220.01 – Физика полупроводников

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора наук по физике

БАКУ – 2013

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
FİZİKA İNSTİTUTU**

Əlyazması hüququnda

ZAKİR AĞASOLTAN OĞLU CAHANGİRLİ

**SƏTHİN, NÖQTƏVİ DEFEKTLƏRİN, SPİN NİZAMLANMASININ
LAYLI VƏ ZƏNCİRVARI HALKOGENİD
YARIMKEÇİRİCİLƏRİN ENERJİ SPEKTRİNƏ TƏSİRİ**

2220.01 – Yarımkəçiricilər fizikası

Fizika üzrə elmlər doktoru elmi
dərəcəsi almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

BAKİ – 2013

Работа выполнена в Институте Физики
НАН Азербайджана

Научный консультант:

Д.ф.-м. н.

Н.Т. Мамедов

Официальные оппоненты:

Д.ф.-м. н., проф.

Д.ф.-м. н., проф.

Д.ф.-м. н.

З.А. Искендерзаде

Т.Г. Исмаилов

М.М. Бабаев

Ведущая организация: Институт Радиационных Проблем НАНА
(Лаборатория «Радиационная физика полупроводников»)

Защита состоится «30» апреля 2013 г. в «10⁰⁰» часов на заседании
Диссертационного Совета Д 01.011 при Институте Физики
Национальной Академии Наук Азербайджана по адресу: Az-1143,
г. Баку, просп. Г. Джавида, 33; e-mail: director@physics.ab.az

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
Физики Национальной Академии Наук Азербайджана.

Автореферат разослан «22» марта 2013 г.

Учёный секретарь

Диссертационного Совета

Д.ф.-м. н., проф.

Д.Г. Араслы

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Для поиска материалов с требуемыми свойствами широко используется моделирование из первых принципов, позволяющее предсказывать состав и структуру таких материалов. Использование квантовомеханических зонных расчетов позволяет, как спрогнозировать, так и объяснить многие особенности и свойства материалов, позволяя существенно сузить круг поиска новых, еще неизвестных материалов с заданными свойствами. Это во много раз сокращает технологические затраты и затраты на трудоемкие эксперименты.

Особое место занимают теоретические исследования структурных, электронных, оптических и динамических свойств низкоразмерных материалов. В связи с громадным увеличением памяти и быстродействия компьютерной техники стало возможным рассчитывать широкий спектр свойств наноструктур практически любого состава, применяя теоретические квантово-химические методы расчета (методы Хартри-Фока, функционала электронной плотности и т.п.). Следует заметить, что именно проведение «теоретических экспериментов» позволило предсказать многие свойства нанотрубок (например, их уникальную упругость). Возможности теоретических исследований больших молекулярных комплексов стали возможными только благодаря разработкам новых теоретических методов и развитию компьютерной техники.

Слоистые и цепочечные соединения $A^3B^3C_2^6$ ($TlMeX_2$), A^4B^6 и A^3B^6 продолжают вызывать большой интерес исследователей благодаря тому, что они обладают многими специфическими свойствами, не присущими обычным кристаллическим системам. В последнее время наметились успехи в получении совершенных образцов низкоразмерных кристаллов с управляемым межслойным взаимодействием, благодаря чему устанавливаются корреляции между строением таких кристаллов и их свойствами. Так как слоистые и цепочечные кристаллы представляют собой переходное звено между слабо анизотропными трехмерными и двумерными или одномерными структурами, то выявление их специфических свойств, обусловленных сильной анизотропией,

представляет особый интерес для выяснения роли изменения размерности системы в физических явлениях, а также для выяснения особенностей перехода в неупорядоченное состояние. Специфика структуры сильно анизотропных кристаллов приводит как к их предрасположенности к полиморфным и политипным превращениям так и к особенностям процесса дефектообразования. Раскрытие механизмов этих явлений, исходя из симметрично-структурных предпосылок, позволяет не только расширить и углубить наши знания об этих процессах в сложных полупроводниках, но и служит основой для получения материалов с наперед заданными и управляемыми свойствами. Именно поэтому проведение данных исследований является **актуальным и своевременным**.

В качестве основных объектов исследования выбраны структурно квази-двумерные слоистые кристаллы $GeSe$, GeS , $SnSe$, SnS , $GaSe$, GaS , а также структурно квази-одномерные цепочечные кристаллы, такие как немагнитные $TlSe$, $TlGaTe_2$, $InGaTe_2$, и магнитные $TlFeSe_2$, и $TlFeS_2$. Слоистые и цепочечные кристаллы находят все большее распространение в полупроводниковом приборостроении в качестве материалов для нелинейной оптики, активных сред для генерации света, преобразователей излучения. Особенно следует отметить, продемонстрированную недавно возможность нанодизайна этих материалов в виде нанопластинок и наностержней, а также создания на основе этих материалов активаторов и микроэлектромеханических систем (МЭМС), управляемых слабыми световыми импульсами.

Потребности практического использования и связанная с ними необходимость разобраться в физических процессах, происходящих в слоистых и цепочечных кристаллах, требует всестороннего теоретического и экспериментального исследования их физических свойств.

Так как симметрия и дополнительные особенности строения сложного кристалла в первую очередь отображается в его одночастичных спектрах и, как следствие, в физических свойствах, то изучение этих спектров является первоочередной задачей.

К началу наших исследований хорошо были изучены электрические, фотоэлектрические, оптические свойства, а также электронная структура этих соединений. Однако, в литературе недостаточно изучено влияние точечных дефектов и поверхностей на

разные физические свойства кристаллов типа A^4B^6 и $A^3B^3C_2^6$. Теоретическое исследование фононного спектра объема и поверхности слоистых кристаллов типа A^3B^6 было часто противоречивой, а для некоторых кристаллов оно практически отсутствовало. Несмотря на достаточно большой объем экспериментальных данных по соединениям типа $TlFeSe_2$ – халькогенидам 3d-металлов, в литературе отсутствуют систематические исследования, связанные с расчетами их электронно-энергетической структуры и описанием основных особенностей химической связи в них. В частности, нет информации о роли d -состояний.

Для более полного понимания физических свойств и выработке рекомендаций в каждом конкретном случае практического использования, необходимо изучить электронную структуру поверхностей и различных точечных дефектов, а также природу происхождения магнитных свойств этих кристаллов.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является моделирование и интерпретация электронных свойств вакансий, антисайтных дефектов, и поверхностей, изучение влияния спинового упорядочения на электронную структуру, а также моделирование и интерпретация колебательных спектров цепочно-слоистых кристаллов на основе расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности.

В соответствии с этой целью, в работе решались следующие задачи:

- Разработка и реализация общих методов расчета электронной структуры точечных дефектов и поверхностей с помощью функций Грина с использованием псевдопотенциалов, сохраняющие нормы в базисе локализованных функций атомных орбиталей, и определение их оптимальных параметров.
- Теоретико-групповой анализ энергетического спектра точечных дефектов кристаллов типа A^4B^6 .

- Расчет и интерпретация электронной структуры вакансий и антисайтных дефектов в кристаллах типа A^4B^6 методом функций Грина.
- Анализ происхождения точечных дефектных состояний на основе расчетов карты распределения полной электронной плотности, а также с использованием базиса ЛКАО.
- Расчет и анализ электронных свойств поверхности (010) соединений $GeSe$, GeS , $SnSe$ и SnS методом функций Грина.
- Расчет из первых принципов и анализ электронной структуры поверхности (110) кристаллов $TlSe$, $TlGaTe_2$ и $InGaTe_2$ методом периодических пластин с использованием функционала плотности.
- Расчет и анализ фононных спектров объема и поверхности (001) $GaSe$ и GaS в приближении линейного отклика теории функционала плотности с использованием метода псевдопотенциала.
- Расчет электронной структуры магнитных полупроводников $TlFeSe_2$ и $TlFeS_2$ в ферромагнитной и антиферромагнитной фазе, а также определение стабильной фазы этих соединений.

Научная новизна

В диссертационной работе *впервые*:

1. Разработан комплекс программ для самосогласованного расчета электронной структуры точечных дефектов и поверхности кристаллов на основе метода функции Грина с использованием первопринципных псевдопотенциалов и линейных комбинаций атомных орбиталей.
2. Выполнен самосогласованный расчет энергетического спектра электронов для кристаллов типа A^4B^6 с дефектами катионной V_A и анионной вакансии V_B . Проведен теоретико-групповой анализ энергетического спектра A^4B^6 с дефектами катионной V_A и анионной вакансии V_B .
3. Выявлены происхождение и орбитальный состав электронных состояний в запрещенной зоне, резонансы и

- антирезонансы плотности состояний в валентной зоне, а также, эффект влияния катионной и анионной вакансии на электронную плотность в кристаллах типа A^4B^6 .
4. Совместно с теоретико-групповым анализом, проведен самосогласованный расчет энергетического спектра электронов для кристаллов типа A^4B^6 с антисайтными дефектами A_B и B_A .
 5. Проведен анализ происхождения и орбитального состава электронных состояний в запрещенной зоне, резонансов и антирезонансов в валентной зоне. Выявлен эффект влияния антисайтных дефектов A_B и B_A на электронную плотность.
 6. Вычислена электронная структура поверхности (010) соединений $GeSe$, GeS , $SnSe$ и SnS методом функций Грина с использованием псевдопотенциалов сохраняющих нормы.
 7. Проанализированы изменения плотности электронных состояний, вызванные наличием поверхности (010) в соединениях $GeSe$, GeS , $SnSe$ и SnS , происхождение и орбитальный состав подобных состояний в запрещенной зоне, их зарядовое состояние.
 8. На основе расчетов из первых принципов с использованием функционала плотности, методом периодических пластин выявлены особенности электронной структуры поверхности (110) кристаллов $TlSe$, $TlGaTe_2$ и $InGaTe_2$.
 9. Проведен расчет и анализ фононных спектров объемных кристаллов $GaSe$ и GaS , а также фононных спектров поверхности (001) в приближении линейного отклика теории функционала плотности с использованием метода псевдопотенциала.
 10. С использованием расчетов из первых принципов исследованы электронные структуры магнитных полупроводников $TlFeSe_2$ и $TlFeS_2$ в ферромагнитной и антиферромагнитной фазе. Рассчитана полная энергия для каждой фазы, найдена наиболее стабильная структура, выявлено происхождение магнитных свойств этих кристаллов.

Практическая значимость исследования состоит в том, что разработанные и реализованные в виде пакета прикладных программ, методы расчета электронной структуры точечных дефектов и поверхностей являются, в значительной степени, универсальными и могут применяться для исследования широкого спектра соединений разного состава и структуры. Полученные данные (зонная структура, в том числе с учетом нелокальности потенциалов, полная и проектированная плотность состояний, карты распределения полной и парциальной электронной плотности) позволяют вычислять практически все важные параметры исследованных параметров вплоть до размеров образцов порядка 20 нм, размеры вплоть до которых структура и форма исследованных материалов остается неизменной. Теоретически полученные данные хорошо согласуются с экспериментальными данными, имеют, в целом, очень хорошую предсказательную способность и стимулируют постановку новых экспериментов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Реализация метода расчета электронной структуры точечных дефектов и поверхностей в базисе Линейной Комбинации Атомных Орбиталей с использованием функций Грина показывает его высокую эффективность при вычислении электронной структуры, а также при исследовании природы химической связи в соединениях сложного состава и структуры.

2. Анионная или катионная вакансия в слоистых соединениях типа A^4B^6 приводит к появлению одного локализованного состояния в фундаментальной запрещенной зоне. Локализованные состояния в фундаментальной запрещенной зоне как анионной, так и катионной вакансии, являются пустыми. Локализованное состояние в щели валентной зоны вблизи 12 eV обусловлено катионной вакансией.

3. Локализованные состояния в фундаментальной запрещенной зоне слоистых соединений типа A^4B^6 в основном состоят из p -орбиталей катиона или аниона, локализованных на ближайших соседях, и являются антисимметричными. Локализованное состояние в щели валентной зоны в основном состоит из s -орбиталей анионов, локализованных на ближайших соседях, является симметричным, и выражает "обратные связи" трех самых близких атомов.

4. Антисайтные дефекты A_B и B_A в слоистых соединениях типа A^4B^6 создают в запрещенной зоне один локализованный уровень. Локальное состояние в фундаментальной запрещенной зоне для дефекта A_B занято двумя электронами и является донором. Связанное состояние дефекта B_A не занято и действует как акцептор. Волновые функции обоих локализованных состояний в запрещенной зоне, в основном, состоят из орбиталей p - типа.

5. Гетероструктурные дефекты Ge_{Sn} и Se_S в $GeSe$ не создают глубоких локализованных состояний в запрещенной зоне. Дефекты Ge_{Sn} приводят к резонансам и антирезонансам в плотности состояний в валентной зоне.

6. В слоистых соединениях типа A^4B^6 в фундаментальной запрещенной зоне для поверхностей, оканчивающихся атомными плоскостями катиона или аниона, существует одно поверхностное состояние. Эти локализованные состояния относятся к оборванным гибридным связям в объемном кристалле, полностью локализованы на поверхностной плоскости и, в основном, состоят из p_x - и p_z - орбиталей с малой добавкой орбиталей s - типа и действуют как «мостиковые» связи между поверхностными атомами.

7. Электронное состояние для поверхности, оканчивающейся атомной плоскостью катиона, отщеплено от зоны проводимости и является почти бездисперсионным. Состояние для поверхности, оканчивающейся атомной плоскостью аниона, отщеплено от валентной зоны, и показывает дисперсию сходную с дисперсией валентных состояний. Как катионные, так и анионные поверхностные состояния не заселены электронами, а сама поверхность является полупроводниковой.

8. В слоистых соединениях типа A^4B^6 для поверхности, оканчивающейся атомной плоскостью аниона, поверхностные состояния в районе -13 eV, расположенные вблизи s - состояния аниона, строго локализованы в пределах трех слоев и, в основном, происходят из орбиталей s - типа. В случае катионной поверхности, электронные состояния расположены вблизи s - состояния атома катиона при -6 eV, также строго локализованы в пределах трех слоев и образованы в основном из s - и p_x - орбиталей катиона.

9. С учетом поверхностных состояний (110), в зоне проводимости $TlGaTe_2$ и $TlSe$ в энергетическом кармане вблизи 7 eV существуют плоские поверхностные состояния. Данные состояния простираются в направлении $\Gamma - N$ зоны Бриллюэна, а оптические

переходы в эти поверхностные состояния вызывают линейную дисперсию, наблюдаемую в экспериментах по угловой фотоэмиссии электронов в $TlGaTe_2$ и $TlSe$.

10. Разница в частотах фононов при включении поверхности (010) оказывает слабое влияние на динамические свойства $\varepsilon - GaSe$ и $\beta - GaS$; в точках Γ , \bar{K} , \bar{M} в зоне Бриллюэна этой поверхности и в эквивалентных точках Γ , K , M в объемном кристалле не превышает $\Delta\omega < 2 \text{ см}^{-1}$, что соответствует, по порядку величины, значению Давыдовского расщепления, обусловленного трансляционной неэквивалентностью слоев в элементарной ячейке.

11. Для кристаллов $TlFeSe_2$ и $TlFeS_2$ полупроводниковая антиферромагнитная фаза является энергетически более устойчивой, чем металлическая ферромагнитная фаза.

12. В антиферромагнитной фазе $TlFeSe_2$ и $TlFeS_2$ являются полупроводниками с непрямым переходом. Самая верхняя группа валентных зон вблизи уровня Ферми происходит из d - состояний атома Fe с малым вкладом s - состояний атомов Tl и Se (S), что указывает на предопределяющую роль d - электронов Fe в физических свойствах данных соединений.

Достоверность диссертационной работы обусловлена использованием строгих общетеоретических методов (теория функционала плотности, метод псевдопотенциала), и проверялась сопоставлением с известными экспериментальными данными, результатами расчетов, выполненных разными методами, а также сравнением наших результатов с имеющимися в литературе отдельными результатами, полученными другими авторами.

Публикации по теме диссертации.

Основное содержание диссертационной работы изложено в 41-ной научной работе.

Апробация результатов исследования.

Основные положения и результаты исследования представлены в форме публикаций, научных докладов и получили положительную оценку на научных конференциях:

“Regional conference on mathematical physics” (Tehran, Iran, 2004); “The First International Conference on Material and Information Science in High Technologies” (Baku, Azerbaijan, 2007); “17th International Conference on Ternary and Multinary Compounds” (Baku, Azerbaijan, 2010); “International conference “Physics 2010”, (Baku, Azerbaijan, 2010); “Nanotexnologiyalar və onların texnikada tətbiqi” I Beynəlxalq konfrans, (Bakı, Azərbaycan, 2010); “EUROMAT-2011, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes”, (Montpellier, France, 2011); “Elmi texniki tərəqqi və müasir aviasiya” Beynəlxalq konferensiya, (Bakı, Azərbaycan, 2009); “3-я научная конференция «Суперкомпьютерные системы и их применение»”, (Минск, Беларусь, 2010); Весеннем митинге Японского Сообщества Прикладной Физики (Tokyo, Japan, 2012, приглашенный доклад); “AzTU-nun professor-müəllim heyəti və aspirantlarının 48-ci yubiley tədris-metodiki və elmi-texniki konfransinin materialları III hissə”, (Bakı, Azərbaycan, 2001); “AzTU-nun professor-müəllim heyəti və aspirantlarının 51-ci elmi-texniki və tədris-metodiki konfransinin materialları I hissə”, (Bakı, Azərbaycan, 2004).

Результаты работы неоднократно обсуждались на научных семинарах Института Физики НАНА.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет: 329 страниц, включая 68 рисунков, 22 таблицы и список цитируемой литературы из 251-го наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность темы, сформулированы цели и

задачи исследования, кратко изложены научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

Первая глава диссертации посвящена теории функционала плотности. Описана её основа – теория Томаса-Ферми. Приводится описание методов расчетов атомных и электронных свойств, примененных в работе. Рассмотрены основы теории функционала плотности (DFT), используемых обменно-корреляционных функционалов, приближения псевдопотенциала и использованных в работе псевдопотенциалов, методов учета приближения локальной плотности. Обоснована оптимальность выбора теории функционала локальной электронной плотности и метода псевдопотенциала как основного метода расчета. Вычислены и представлены численно и графически сохраняющие нормы нелокальные псевдопотенциалы Bachelet-Наmann-Schluter для соединений, исследованных в диссертационной работе. Приведено описание программно-вычислительных комплексов и их блок-схемы. В конце раздела приведены основные приближения и параметры расчетов, выполненных в работе.

Во второй главе приводится обзор экспериментальных и теоретических работ по исследованию энергетического спектра носителей заряда кристаллов типа A^4B^6 . Описаны данные о кристаллохимической структуре этих кристаллов.

Вторая часть второй главы посвящена описанию оригинального метода - метода функций Грина, позволяющего значительно сократить время расчета электронной структуры точечных дефектов и поверхности. Разные подходы известны для исследования глубоких уровней в полупроводниках. Метод эффективных масс хорошо работает для мелких донорных и акцепторных уровней, для которых потенциал возмущения доминирует экранированным кулоновским потенциалом, ответственным за водородоподобным спектром. Соответствующая волновая функция в координационном пространстве распространяется на большие расстояния и, поэтому, сильно локализована в обратном пространстве. Однако, для глубоких уровней метод эффективных масс не подходит и нужны альтернативные методы для описания волновых функций, сильно локализованных в реальном пространстве.

В кластерном методе дефект в идеальном бесконечном кристалле аппроксимируется с конечным кластером. Потом

непосредственно решается уравнение Шредингера для кластера. Основным недостатком этого метода является то, что он производит не только дефектные уровни, но и уровни основного кристалла и при этом не используется трансляционная симметрия.

Суть метода функций Грина заключается в том, что сначала рассматривается бесконечный объемный кристалл, имеющий трехмерную трансляционную симметрию, собственные значения которого используются для построения объемной функции Грина $G^0(E)$. Функции Грина $G^0(E)$ идеального кристалла содержит полную информацию об электронной структуре нерелаксировавших точечных дефектов и поверхностей. Таким образом, в $G^0(E)$ учитываются и сохраняются все объемные свойства, а изменения, вносимые дефектами, можно получить непосредственно с помощью метода функции Грина, использующей $G^0(E)$ и потенциал возмущения. Поскольку функция Грина для идеального бесконечного кристалла можно найти без особого труда путем суммирования по первой объемной зоне Бриллюэна, этот метод менее громоздок с точки зрения объема вычислений. Показано, что для определения функции Грина идеального кристалла, сначала вычисляется зонный спектр идеального кристалла в базисе Линейной Комбинации Атомных Орбиталей (ЛКАО). Для выражения операторов Грина и потенциала возмущения в матричной форме, сначала выбирается локализованные базисные функции. Выбор базисных функций осуществляется из физических соображений и представляет определенную трудность. Это процедура также обеспечивает эффективность выбранного метода. Доказано, что функции Ванье для формального описания метода являются удобными, тем не менее, эти функции вызывают определенную трудность при актуальных вычислениях, из-за того, что их построение трудоемкая задача. В наших расчетах использована Линейная Комбинация Атомных Орбиталей. Эти функции являются очень эффективными при вычислениях энергетических структур твердых тел. Сначала определяем ЛКАО, которая корректно производит зонную структуру и плотность заряда идеального бесконечного кристалла. Потом тоже самые функции используются для выражения операторов Грина и потенциала возмущения в матричной форме. Так как, ЛКАО можно использовать для определения химической связи в идеальном

кристалле, это система подходит и для описания дефектных состояний. Использование одинаковой системы функций для расчетов энергетических спектров идеального кристалла и возмущенного кристалла упрощает задачу нахождения матричных элементов используемых операторов.

Для того, чтобы использовать симметрию дефектов, можно составить симметризованную линейную комбинацию ЛКАО на атомах, окружающих дефектов. В конце полученные базисные функции ортонормируются и используются в вычислениях. После процесса ортонормирования, отпадает необходимость вычислений матриц перекрытия и это существенно сокращает компьютерное время.

Несмотря на малость числа базисных функций, использованных в методе сильной связи, рассчитанная ширина запрещенной зоны для соединений $GeSe$, GeS , $SnSe$ и SnS хорошо согласуется с величиной ширины запрещенной зоны, полученной псевдопотенциальным методом.

Результаты расчета для вакансий в $GeSe$ показывают, что в случае вакансии V_{Ge} и V_{Se} в фундаментальной запрещенной зоне появляются локализованные состояния с энергиями $E_V + 0.15$ eV и $E_V + 0.23$ eV, соответственно.

В результате вычисления для V_{Ge} в GeS получено одно локализованное состояние в фундаментальной запрещенной зоне при $E_V + 0.27$ eV и локализованное состояние в щели валентной зоны при $E_V - 12.3$ eV. В случае S вакансии - одно локализованное состояние в фундаментальной запрещенной зоне при $E_V + 0.35$ eV. Так как потенциал S вакансии носит более отталкивающий характер, чем потенциал Ge вакансии, локализованное состояние, соответствующее S вакансии, расположено выше по энергии относительно потолка валентной зоны.

Для катионной вакансии в запрещенные зоны $SnSe$ попадают два локализованных уровня: один из них расположен в щели валентной зоны при $E_V - 12.5$ eV, а второй находится в фундаментальной запрещенной зоне при $E_V + 0.22$ eV. Анионная вакансия создает в запрещенной зоне при $E_V + 0.32$ eV более

глубокий уровень, чем катионная вакансия, что объясняется более сильным дефектным потенциалом данного центра. Оба состояния в фундаментальной запрещенной зоне являются пустыми.

Расчет энергетического спектра электронов для кристаллов SnS с дефектами V_{Sn} и V_S показывает, что катионная вакансия дает два локализованные уровня: один из них расположен в зазоре между ветвями энергетического спектра основного кристалла - в щели валентной зоны при $E_V - 12.6$ eV, а второй - находится в фундаментальной запрещенной зоне при $E_V + 0.31$ eV. Анионная вакансия создает в запрещенной зоне более глубокий уровень при $E_V + 0.37$ eV, чем катионная вакансия. Локальные состояния в фундаментальной запрещенной зоне как для V_{Sn} так и для V_S не заняты.

Для антисайтных дефектов Ge_{Se} и Se_{Ge} в запрещенную зону $GeSe$ попадает один локализованный уровень. Антисайтные дефекты Ge_S и S_{Ge} создают в запрещенной зоне глубокие уровни при $E_V + 0.36$ eV и $E_C - 0.16$ eV, соответственно. Локальное состояние в фундаментальной запрещенной зоне GeS для Ge_S занято двумя электронами и является донором, а для S_{Ge} связанное состояние не занято и является акцептором. Расчет энергетического спектра $SnSe$ с антисайтными дефектами Sn_{Se} и Se_{Sn} показывают, что в фундаментальной запрещенной зоне находится один локализованный уровень для обоих дефектов. Локализованный уровень для Se_{Sn} лежит выше потолка валентной зоны при $E_V + 0.1$ eV и является акцепторным. Локализованный уровень для Sn_{Se} расположен ниже дна зоны проводимости при $E_C - 0.13$ eV, занят двумя электронами и является донором. Для SnS в случае антисайтного дефекта S_{Sn} , при потенциале отталкивания $U > 0$, связанное состояние поднимается выше потолка валентной зоны и находится при $E_V + 0.11$ eV, в то же время при потенциале притяжения дефекта Sn_S $U < 0$, связанное состояние опускается ниже края зоны проводимости и создает в запрещенной зоне глубокий уровень при $E_C - 0.1$ eV.

В третьей главе приведены результаты расчетов методом функций Грина глубоких дефектных уровней идеальной поверхности (010) слоистых полупроводниковых соединений $GeSe$, GeS , $SnSe$

и SnS оканчивающихся катионными и анионными атомными плоскостями. Выбранная поверхность является поверхностью естественного скола и часто используется в экспериментах для исследования поверхностных эффектов.

Поскольку свободная поверхность нарушает периодичность идеальной решетки в направлении перпендикулярной поверхности, ее также следует рассматривать в качестве дефекта. В принципе, исследование связанных состояний и резонансов, вызванных наличием поверхности, производится так же, как и для точечных дефектов. Однако необходимо предварительно сконструировать из локализованных орбиталей новый базис слоевых орбиталей, отвечающих геометрии кристалла с поверхностью в той же мере, как базис локализованных орбиталей отвечает локальному дефекту. Чтобы эффективно использовать двумерные трансляционные симметрии, составляют слоевые орбитали из локализованных функций. Благодаря двумерной периодичности, векторы \vec{q} двумерной обратной решетки являются хорошо определенными квантовыми числами.

Слоевые орбитали включают функции, каждая из которых локализована на одном из атомных слоев, параллельных поверхности. Следующая задача состоит в определении потенциала возмущения внесенное дефектом - свободной поверхностью. Существуют два метода выполнения этой задачи. В первом, так называемом методе обрыва связей, обрезают связи между атомами нескольких смежных плоскостей, так чтобы образовались два невзаимодействующих полубесконечных кристалла. Число плоскостей затрагиваемых в этой процедуре, определяется числом взаимодействий между ближайшими соседями, учтенных в гамильтониане метода сильной связи. Формально взаимодействие выключается путем приравнивания нулю тех матричных элементов гамильтониана, которые отвечают образованию связей между атомными плоскостями создаваемой поверхности и граничными атомными плоскостями.

Во втором способе создания свободной поверхности удаляют несколько атомов из объемного кристалла, так чтобы образовались два невзаимодействующих полубесконечных кристалла. Потом, диагональные матричные элементы, отвечающие удаленным атомам, полагают равными постоянной величине U , которую затем устремляют к бесконечности. При $U \rightarrow \infty$, эффективное

взаимодействие между орбиталями таких атомов и орбиталями всех других атомов стремится к нулю. В наших расчетах был использован второй метод - метод удаления слоев. В методе удаления слоев достаточно вычислить функцию Грина в матричном виде. В объемной функции Грина уже содержится полная информация обо всех поверхностных связанных состояниях идеальной поверхности.

Одноэлектронный энергетический спектр кристалла с поверхностью кроме локализованных поверхностных состояний и резонансных поверхностных зон состоит из и объемных зон. Объемные зоны соответствуют собственным состояниям, которые делокализованы в перпендикулярном к поверхности направлении и энергии которых отвечают энергиям блоховских состояний в бесконечном объемном кристалле. Для определения энергетических зон кристалла с поверхностью надо проецировать зоны объемного кристалла на первую поверхностную зону Бриллюэна. Для идентификации связанных состояний в энергетических щелях и «карманах», сначала определяется проецированная зонная структура объемного кристалла, т.е. проекция объемных зон на первую поверхностную зону Бриллюэна.

При создании поверхности (010) данных соединений обрываются две связи между атомами в каждой элементарной ячейке и каждый катион (анион) теряет два вторых самых ближайших соседа и два третьих ближайших соседа в объемном кристалле. Исходя из этих соображений, можно объяснить происхождения поверхностных состояний в фундаментальной запрещенной зоне, в щелях и в энергетических «карманах» спроецированной зонной структуры объемного кристалла.

Во всех этих исследуемых соединениях для обеих поверхностей, оканчивающихся атомными плоскостями катиона и аниона, существует одно поверхностное состояние в фундаментальной запрещенной зоне. По локализации и характеру волновой функции можно сказать, что эти состояния относятся к оборванным гибридизованным связям в объемном кристалле. Анализ амплитуд этих состояний показывает, что эти состояния полностью локализованы на поверхностной плоскости. Орбитальное разложение волновых функций этих состояний показывает, что оба эти состояния в основном состоят из p_x - и p_z -типов функций с малой добавкой функций s - типа и действуют как «мостиковые» связи между поверхностными атомами. Поверхностное состояние для

поверхности, оканчивающейся катионной атомной плоскостью, является почти бездисперсионным, в то время как поверхностное состояние для поверхности, оканчивающейся анионной атомной плоскостью, лежит ближе к валентным состояниям и имеет похожую дисперсию.

Кроме того, по сравнению с $N^0(E)$ - плотностью состояний идеального кристалла, создание поверхности приводит к увеличению или уменьшению плотности состояний в разрешенных энергетических зонах. В результате изменения плотности состояний на фоне разрешенных зон появляются резонансы и антирезонансы. В методе функции Грина эти изменения вычисляются непосредственно с помощью объемной функции Грина $G^0(E)$.

Исследование электронной структуры поверхности (010) $GeSe$, GeS , $SnSe$ и SnS , еще раз подтверждает тот факт, что характер и энергетические позиции большинства поверхностных состояний зависят от природы атомов в первом слое поверхности.

В четвертой главе описаны данные о кристаллохимической структуре кристаллов $TlSe$, $TlGaTe_2$ и $InGaTe_2$. Приведена двумерная зона Бриллюэна поверхности (110) и определены симметричные точки и линии этой зоны.

Исследование электронной структуры тройных халькогенидов на Tl - основе $TlSe$ и $TlGaTe_2$ с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением ($ARPES$) обнаруживает две аномальные линейные дисперсии в валентной зоне в виде Дираковского конуса, подобно состояниям, наблюдающимся в поверхностных состояниях топологических изоляторов на Bi -основе. Линейные дисперсионные линии, которые не воспроизводятся в электронной структуре объемного кристалла, направлены вдоль линии $\Gamma - N$ зоны Бриллюэна, перпендикулярной к цепочкам. Эти аномальные дисперсии формируют крестовидную структуру пересекающихся плоскостей, центрированную около точки Γ , простираемую вдоль направления $\Gamma - H - T$ параллельную цепям, и отражает одномерную характеристику поверхностных состояний $TlSe$ и $TlGaTe_2$. Эта структура, энергетическое положение, которой линейно изменяется с энергией возбуждающего фотона, наблюдается только для высокой степени чистых поверхностей данных соединений. Поэтому, предполагается, что наблюдаемая специфическая дисперсионная структура вызвана дисперсией высоко

лежащих поверхностных зон (110) в зоне проводимости, и *ARPES* обнаруживает полную плотность состояний.

Расчет электронной структуры поверхности (110) *TlSe*, *TlGaTe₂* и *InGaTe₂* осуществлялся в приближении *DFT* методом периодических пластин с использованием программного комплекса WIEN2k. Метод периодических пластин является относительно простым и чаще всего используемым методом изучения электронной структуры поверхности. В этом методе полубесконечный кристалл моделируется пластинами, расположенными периодически в направлении, перпендикулярном поверхности, и разделенными несколькими “слоями вакуума”. Эти пластины включают две поверхности, взаимодействие между которыми обращается в нуль в пределе бесконечной толщины пластины. Обычно в расчетах используют пластины такой толщины, что можно было практически пренебречь взаимодействием между поверхностями. Каждая пластина состоит из M атомных слоев и N слоев вакуума над исследуемой поверхностью. Такая структурная единица периодически повторяется в пространстве. Числа M и N выбираются таким образом, чтобы, во первых, толщина M слоев была достаточно для эффективного расщепления противоположных поверхностей пленки и, во вторых, потенциал поверхности пленки достаточно быстро убывал в вакууме, чтобы можно было пренебречь взаимодействием соседних пленок. Некоторые поверхностные состояния, особенно в точке Γ поверхностной зоны Бриллюэна, имеют довольно значительную протяженность и, в приближении пластин, может давать погрешности до 0.3eV. Однако, после достижения сходимости расчета метод пластин дает достаточно точные решения, допускающие сравнение с экспериментальными данными.

Результаты самосогласованного расчета представляют в виде двумерной зонной структуры. Зонная структура приводится для поверхностных волновых векторов \mathbf{k}_{\parallel} , лежащих в поверхностной зоне Бриллюэна. При увеличении толщины пленки группы зон переходят в континуумы, разделенные несколькими щелями и энергетическими карманами, в которых ищется локализованные состояния. Метод периодических пластин обычно используют вместе с различными методами расчета зонных структур, таким, как метод ЛКАО. Преимущество метода периодических пластин заключается в том, что благодаря трехмерной периодичности пластин, можно применить стандартные методы расчета зонной структуры. При

решении задачи на собственные значения удобно использовать комбинации базисных функций, соответствующих данной симметрии.

Для описания обменно–корреляционных потенциалов применялась обобщенная градиентная аппроксимация Perdew-Burke-Ernzerhof, известная как *GGA*. Для моделирования поверхности задавалась структура, состоящая из 64 атомных слоев с межплоскостными расстояниями, равными 5 Å.

Результаты расчета энергетического спектра *TlSe* и *TlGaTe₂* показывают, что в зоне проводимости в энергетическом кармане вблизи 7 eV около высокосимметричной точки Γ существуют плоские поверхностные состояния. Аномальная дисперсия этих кристаллов объясняется оптическими переходами в эти поверхностные состояния.

В пятой главе представлены результаты исследования фононных спектров слоистых соединений *GaSe* и *GaS* в приближении линейного отклика (DFPT) методом псевдопотенциала. Определены упругие постоянные и скорости звука вдоль и поперек слоям.

Важно упомянуть, что определение точной ионной и решеточной релаксации существенно для корректных вычислений динамики решетки. Для более детального исследования особенностей природы химической связи, электронной и фононной структуры, необходимо найти оптимизированные значения параметров кристаллических структур - постоянные решетки и параметры, определяющие положение атомов в элементарной ячейке. Используя расчеты из первых принципов в рамках программного пакета ABINIT и WIEN2k, путем минимизации полной энергии, оптимизирована кристаллическая структура слоистых полупроводников *GaSe* и *GaS*. Определены все параметры уравнений состояния Мурнагана и Бирч-Мурнагана, описывающих равновесное состояние кристаллической структуры. На основе данных, полученных из расчетов и из уравнения состояния Мурнагана, построен график зависимости полной энергии от объема.

Вычисление фононных спектров проводилось в приближении линейного отклика методом функционала плотности с использованием псевдопотенциалов и разложением волновых функций по плоским волнам также с помощью пакета программ ABINIT. Известно, что структурные и электронные свойства полупроводников хорошо описываются с помощью теории функционала плотности. Кроме того, в недавнем времени формализм

линейного отклика, предложенный Барони и др., оказался очень эффективным методом для вычисления полной дисперсии фононных спектров большого количества кристаллов. Мы применили этот метод для исследования структурных и динамических свойств слоистых кристаллов $GaSe$ и GaS . В настоящей главе мы показываем, что исходящий из первых принципов расчет согласно теории функционала плотности, использующий аналитические псевдопотенциалы и приближение локальной плотности с учетом обменно-корреляционных поправок, позволяет получить находящиеся в хорошем согласии с экспериментальными данными результаты по фононным спектрам данных соединений.

Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности по схеме Ceperley-Alder-Perdew-Zunger. В качестве псевдопотенциалов использовались сохраняющие нормы псевдопотенциалы Hartwigsen-Goedecker-Hutter и Troullier-Martins (TM). В разложении волновой функции были учтены плоские волны с энергией до 40 Ha, которые обеспечивали хорошую сходимость полной энергии. Интегрирование по ЗБ совершалось разбиением зоны Бриллюэна на части с параметрами $8 \times 8 \times 4$, согласно схеме Monkhorst-Pack. Параметры решетки и равновесные положения атомов в элементарной ячейке находились из условия минимизации сил Гельмана-Фейнмана, действующих на атомы. Процесс минимизации осуществлялся до достижения модулей сил, меньших 10^{-7} Ha/Bohr.

Рассчитанные дисперсионные кривые фононного спектра и фононная плотность состояний этих соединений показывают, что оптические фононы в направлении ΓA перпендикулярно слоям обладают слабой дисперсией, что указывает на слабость межслоевого взаимодействия. В то же время частоты внутрислоевых колебаний проявляют существенную зависимость от волнового вектора. Из-за того, что элементарная ячейка кристалла имеет слоистую структуру и содержит два слоя, фононные состояния параллельно слоям располагаются попарно. Низкочастотные оптические моды соответствуют колебаниям слоев как целых относительно друг друга.

Используя полученные упругие постоянные, рассчитаны скорости звука по следующим формулам,

$$C_{33} = \rho v_{\parallel L}^2 \text{ и } C_{44} = \rho v_{\parallel T}^2$$

при распространении волны в направлении гексагональной оси и

$$C_{11} = \rho v_{\perp L}^2, \quad C_{44} = \rho v_{\perp T_1}^2, \quad \frac{C_{11} - C_{12}}{2} = C_{66} = \rho v_{\perp T_2}^2$$

при распространении волны в направлении, перпендикулярном гексагональной оси, где v - скорость звука, ρ - плотность кристалла.

Для оценки влияния поверхности на динамические свойства, рассчитаны также атомная структура и фоновые частоты поверхности (001) в высокосимметричных точках Γ , \bar{K} и \bar{M} поверхностной зоны Бриллюэна. Для проведения исследования атомной и фоновой структуры поверхности использовался метод периодических пластин вместе с методом Density Functional Perturbation Theory (DFPT). В наших расчетах поверхность (001) моделировалась повторяющимися кристаллическими пластинами, охватывающими двадцать четыре атомных плоскости. Две соседние кристаллические пластины разделялись вакуумом толщиной, равной двум межслоевым расстояниям. Равновесные положения поверхностных атомов получены минимизацией сил Гельмана-Фейнмана.

Анализ рассчитанной равновесной структуры атомов показывает, что структурное изменение незначительно, что и следовало ожидать, так как межслоевое взаимодействие в этих кристаллах слабое и удаление слоя при создании поверхности мало влияет на геометрию атомов ближайшего слоя. Как показывают результаты, разница в значении фоновых частот в точках Γ , \bar{K} , \bar{M} и в эквивалентных точках Γ , K , M в объемном кристалле незначительна и находится в пределах $\Delta\omega < 2 \text{ см}^{-1}$. Это подтверждает слабость межслоевой связи. По-видимому, в рамках однослойной модели с удовлетворительной точностью можно получить все частоты, за исключением частот, связанных с колебаниями слоев как целых друг относительно друга.

Шестая глава содержит данные о кристаллической структуре и кристаллохимических свойствах соединений типа $TlFeSe_2$, а также

оригинальные результаты теоретико-группового анализа и расчета электронной зонной структуры этих соединений.

Полупроводниковые соединения типа $TlFeSe_2$ кристаллизуются в моноклинную базоцентрированную решетку с пространственной группой симметрии $C_{2/m}(C_{2h}^3)$ и обладают цепочечной структурой.

Проведен теоретико-групповой анализ энергетического спектра носителей заряда в полупроводниках типа $TlFeSe_2$. Определены неприводимые представления групп волновых векторов зоны Бриллюэна, условия совместности неприводимых простых групп, а также правила отбора прямых дипольных переходов в критических точках зоны Бриллюэна.

Далее, приводятся результаты теоретического исследования электронных структур кристаллов $TlFeSe_2$ и $TlFeS_2$ методом функционала плотности с использованием обобщенной градиентной аппроксимации обменно-корреляционного потенциала в базисе линеаризованных плоских волн. На основе анализа энергетического спектра и плотности энергетических состояний определен характер химической связи в этих полупроводниковых соединениях.

При расчете электронной структуры этих соединений учитывались релятивистические эффекты, электронная корреляция и магнитное упорядочение электронов незаполненных оболочек атома Fe , которому в основном состоянии соответствует конфигурация валентных электронов $3d^6 4s^2$. В ранних расчетах электронного спектра носителей заряда в $TlFeSe_2$ и $TlFeS_2$ проведенных методом эмпирического псевдопотенциала, d - электроны атома железа рассматривались как электроны остова, а не как валентные электроны.

В расчетах электронной структуры кристаллов “*muffin-tin*” радиусы атомов выбраны следующим образом: $Tl - 4 \text{ Bohr}$, $Fe - 4 \text{ Bohr}$, $Se - 4 \text{ Bohr}$, $S - 4 \text{ Bohr}$. Внутри “*muffin-tin*” сфере зарядовая плотность и потенциал разложены по сферическим гармоникам с максимальным $L_{max}=10$. Чтобы достичь энергетической сходимости, волновые функции между сферами разложены в ряд Фурье с $R_{MT}K_{max}=8$, где K_{max} – максимальный модуль вектора обратной решетки, R_{MT} – средний радиус “*muffin-tin*” сфер. Число точек, выбранных в неприводимой части зоны Бриллюэна, равняется 350. Сходимость полной энергии и собственного значения составляла 10^{-5} eV . Расчеты проводились с спин-поляризованным потенциалом, чтобы

анализировать ферромагнитную и антиферромагнитную фазу данных соединений.

Для того, чтобы исследовать магнитное состояние этих соединений, сначала были вычислены электронные структуры в ферро (FM) - и антиферромагнитной (AFM) фазе, рассчитаны полная энергия (TE) в приближении *GGA*, определена $\Delta E = TE(\text{FM}) - TE(\text{AFM})$, чтобы оценить, какая фаза является устойчивым. Разница в энергии составляет для $TiFeS_2 \sim 0.92 \text{ mRy}$, и для $TiFeSe_2 \sim 0.90 \text{ mRy}$. Итак, TE (AFM) меньше чем TE (FM) и AFM фаза является энергетически более устойчивым.

Расчеты электронной структуры в антиферромагнитной фазе проводились спин-поляризованно (“spin-вверх” и “spin-вниз” случаи для электрона рассматриваются отдельно) в симметричных точках Γ , T , Y и Z по плоскости симметрии H . Зонные структуры кристаллов $TiFeSe_2$ и $TiFeS_2$ обладают рядом характерных особенностей: валентная зона обоих соединений состоит из четырех подзон. Нижняя подзона шириной $\sim 1 \text{ eV}$, состоящая из четырех зон, отдалена от остальных широким энергетическим зазором $\sim 8 \text{ eV}$ и происходит из s -состояний халькогена. Бездисперсионные состояния около -11 eV обязаны своим происхождением d - состояний атомов Ti . Анализ парциальной плотности состояний показывает, что группа валентных зон около -6 eV происходит из s - состояний Ti . Наконец, самую верхнюю группу валентных зон можно приписать к d - состояниям атома Fe с малым вкладом s - состояний атомов Ti и Se (S). Потолок валентной зоны расположен в середине между симметричными точками Γ и Y на плоскости H , а абсолютный минимум зоны проводимости находится в точке Γ для обоих соединений. Из парциальной плотности состояний также видно, что дно зоны проводимости состоит из d - состояний атома Fe с некоторой примесью p - состояний атома Se (S). Из него же следует, что d -состояния атома Fe гибридизуются с p - состояниями атома Se (S). Из наших расчетов получается, что эти соединения в антиферромагнитной фазе являются непрямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны $\sim 0.4 \text{ eV}$ (для $TiFeSe_2$) и $\sim 0.6 \text{ eV}$ (для $TiFeS_2$).

Согласно рассчитанной зонной структуре, $TiFeSe_2$ и $TiFeS_2$ в ферромагнитной фазе является металлическим соединением для обеих поляризации спина (“spin-вверх” и “spin-вниз”). В наших расчетах учтен тот факт, что основное состояние атома железа является

состоянием с незаполненной оболочкой, для которого существенны эффекты спиновой поляризации. Выбирая направление спина d -электронов атома Fe , исследовалась зависимость полной энергии на ячейку E_{tot} от значения проекции полного спина S_z . Расчеты проводились с помощью пакета программ WIEN2k. Сходимость самосогласованных итераций была порядка 1 meV. При этом состояния с энергией меньше -6 Ry принимались как основные состояния. Полученные результаты позволяли установить характер локализации d - электронов в этих кристаллах и их роль в образовании химической связи.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Анионная или катионная вакансия в слоистых соединениях типа A^4B^6 приводит к появлению одного локализованного состояния в фундаментальной запрещенной зоне. Локализованные состояния в фундаментальной запрещенной зоне как анионной, так и катионной вакансии, являются пустыми. Локализованное состояние в щели валентной зоны вблизи 12 eV обусловлено катионной вакансией.
2. Локализованные состояния в фундаментальной запрещенной зоне слоистых соединений типа A^4B^6 в основном состоят из p - орбиталей катиона или аниона, локализованных на ближайших соседях, и являются антисимметричными. Локализованное состояние в щели валентной зоны в основном состоит из s - орбиталей анионов, локализованных на ближайших соседях, является симметричным, и выражает "обратные связи" трех самых близких атомов.
3. Антисайтные дефекты A_B и B_A в слоистых соединениях типа A^4B^6 создают в запрещенной зоне один локализованный уровень. Локальное состояние в фундаментальной запрещенной зоне для дефекта A_B занято двумя электронами и является донором. Связанное состояние дефекта B_A не занято и действует как акцептор. Волновые функции обоих локализованных состояний в запрещенной зоне, в основном, состоят из орбиталей p - типа.

4. Гетероструктурные дефекты Ge_{Sn} и Se_S в $GeSe$ не создают глубоких локализованных состояний в запрещенной зоне. Введение примеси Ge_{Sn} вызывает резонансы плотности состояний при $E_V -1$ eV, $E_V -2$ eV, $E_V -3.5$ eV, $E_V -5$ eV, и антирезонансы при $E_V -0.5$ eV, $E_V -2.5$ eV и $E_V -4.5$ eV, а Se_S при $E_V -1$ eV, $E_V -5$ eV и $E_V -7$ eV, и при $E_V -2$ eV и $E_V -3$ eV.
5. В слоистых соединениях типа A^4B^6 в фундаментальной запрещенной зоне для поверхностей, оканчивающихся атомными плоскостями катиона или аниона, существует одно поверхностное состояние. Эти локализованные состояния относятся к оборванным гибридованным связям в объемном кристалле, полностью локализованы на поверхностной плоскости и, в основном, состоят из p_x - и p_z -орбиталей с малой добавкой орбиталей s - типа и действуют как «мостиковые» связи между поверхностными атомами.
6. Электронное состояние для поверхности, оканчивающейся атомной плоскостью катиона, отщеплено от зоны проводимости и является почти бездисперсионным. Состояние для поверхности, оканчивающейся атомной плоскостью аниона, отщеплено от валентной зоны, и показывает дисперсию сходную с дисперсией валентных состояний. Как катионные, так и анионные поверхностные состояния не заселены электронами, а сама поверхность является полупроводниковой.
7. Орбитальным разложением амплитуд волновых функций установлено, что в слоистых соединениях типа A^4B^6 для поверхности, оканчивающейся атомной плоскостью аниона, поверхностные состояния в районе -13 eV, расположенные вблизи s - состояния аниона, строго локализованы в пределах трех слоев и, в основном, происходят из орбиталей s - типа. В случае катионной поверхности, электронные состояния расположены вблизи s - состояния атома катиона при -6 eV, также строго локализованы в пределах трех слоев и образованы в основном из s - и p_x - орбиталей катиона.
8. С учетом поверхностных состояний (110), в зоне проводимости $TlGaTe_2$ и $TlSe$ в энергетическом кармане

вблизи 7 eV существуют плоские поверхностные состояния. Данные состояния простираются в направлении Γ - N зоны Бриллюэна, а оптические переходы в эти поверхностные состояния вызывают линейную дисперсию, наблюдаемую в экспериментах по угловой фотоэмиссии электронов в $TlGaTe_2$ и $TlSe$.

9. Зонный спектр и фононная плотность состояний $\varepsilon - GaSe$ и $\beta - GaS$ рассчитанные непосредственно из первых принципов полностью воспроизводят результаты, полученные ранее полуэмпирическим путем и более корректно и полно описывают картину экспериментальных результатов, в том числе отражают трансляционную неэквивалентность слоев в элементарной ячейке.
10. Включение поверхности (010) оказывает слабое влияние на динамические свойства $\varepsilon - GaSe$ и $\beta - GaS$; разница в частотах фононов в точках Γ , \bar{K} , \bar{M} в зоне Бриллюэна этой поверхности и в эквивалентных точках Γ , K , M в объемном кристалле не превышает $\Delta\omega < 2 \text{ см}^{-1}$, что соответствует, по порядку величины, значению Давыдовского расщепления, обусловленного трансляционной неэквивалентностью слоев в элементарной ячейке.
11. Как для $TlFeSe_2$, так и $TlFeS_2$, полученная расчетным путем полупроводниковая антиферромагнитная фаза является энергетически более устойчивой, чем металлическая ферромагнитная фаза, подтверждая, тем самым, ранее установленный экспериментальный факт.
12. В антиферромагнитной фазе $TlFeSe_2$ и $TlFeS_2$ являются полупроводниками с непрямым переходом. Самая верхняя группа валентных зон вблизи уровня Ферми происходит из d -состояний атома Fe с малым вкладом s -состояний атомов Tl и Se (S), что указывает на предопределяющую роль d -электронов Fe в физических свойствах данных соединений.

СПИСОК НАУЧНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Джахангирли З.А. Исследование из первых принципов фононного спектра $\beta - GaS$ // ФТТ, 2012, т. 54, № 5, с. 1024-1027
2. Джахангирли З.А. Исследование фононного спектра $\varepsilon - GaSe$ из первых принципов// ФТТ, 2012, т. 54, №7, с. 1380-1383
3. Джахангирли З.А. Расчет из первых принципов параметров уравнения состояний слоистого полупроводника $\varepsilon - GaSe$ //AMEA Xəbərлər, 2012, с. XXXII, N2, с.11-15
4. Джахангирли З.А., Расчет электронной структуры поверхности (010) SnS методом функций Грина// Журнал Физической Химии, 2011, т.85, №8, с.1687-1690
5. Джахангирли З.А., Самосогласованный расчет глубоких уровней Sn- и Se- вакансий в SnSe методом функции Грина// Изв. ВУЗ. Физика, 2011, №3, с. 15-19.
6. Jahangirli Z.A., Electronic Structure of the Ge and Se Vacancies in GeSe Layered Semiconductor// Turk. J. Phys. 2011, 35, p.203-208
7. Mimura K., Ishizu T., Motonami S., Wakita K., Arita M., Hamidov S., Jahangirli Z.A., Orudzhev G., Taguchi Y., Namatame H., Taniguchi M., Mamedov N., Peculiar Linear Dispersive Bands Observed in Angle-Resolved Photoemission Spectra of Tl-Based Ternary Chalcogenide TlGaTe₂//JJAP, 2011,50, 05FC05-1-5
8. Qocayev E.M., Cahangirli Z.A., Ramazanadə A.M., Gülməmmədov K.C., Əliyeva X.S., TlGaTe₂, InGaTe₂, InGaSe₂ birləşmələrinin elektronlarının və dəşiklərinin effektiv kütlələrinin hesablanması// Milli Aviasiya Akademiyası, elmi məcmuələr, 2011, cild 13, s.28-31
9. Qocayev E.M., Jahangirli Z.A., Səfərova S.İ., Gülməmmədov K.C., Əliyeva P.F., TlGaSe₂, InGaTe₂ və InGaSe₂ birləşmələrinin struktur parametrlərinin eksperimental təyini və nəzəri hesablanması// Milli Aviasiya Akademiyası, elmi məcmuələr, 2011, cild 13, s.19-27

10. Jahangirli Z.A., Mimura K., Wakita K., Shim Y., Orudzhev G., Mamedov N. Electronic band structure of TlFeSe₂ in ferromagnetic phase//Azerb.journal of Physics, 2011, v. XVII, N2, section:En, p.48-56.
11. Cahangirli Z.A., Orucov H.S., Məmmədov N.T., Təməl prinsiplərdən $\beta - GaS$ kristalı üçün hal tənliyi parametrlərinin təyini// Azerb. journal of Physics, (2011), v. XVII, N2, seksiya:Az, p.12-14
12. Годжаев Е.М., Джахангирли З.А., Аллахъяров Э.А., Кафарова Д.М., Ибрагимова А.Р., Выращивание, рельеф поверхности и зонная структура монокристаллов InGaTe₂// Неорг.материалы, 2011, т.47, №10, с.1162-1165
13. Mamedov N., Shim Y.G., Wakita K., Mimura K., Khalilova K., Jahangirli Z.A., Orudzhev G., TlGaTe₂ and TlInSe₂ materials with quasi-one-dimensional crystal structure: band structure, optical transitions, and thermoelectric properties/EUROMAT-2011, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Montpellier, France, September, 2011, E23-O(oral)-1-6, p.120512-15
14. Джахангирли З.А., К.Мимура, К.Вакиита, Е.Шим, Г.С.Оруджев, Н.Мамедов, Расчет электронной структуры кристалла в TlFeS₂ ферромагнитной фазе// АМЕА Хəбərləг, 2011, с.XXXI, N5, s.3-7
15. Джахангирли З.А. Исследование электронной структуры гетероструктурных дефектов Ge_{Sn} в $GeSe$ методом функции Грина// АМЕА Мəгuzəлəг, 2011, с.LXVII, N3, s. 28-32
16. Джахангирли З.А. АВ INITIO расчет фононного спектра $\epsilon - GaSe$ // АМЕА Хəбərləг, 2011, с.XXXI, N5, s.36-41
17. Джахангирли З.А., Г.С.Оруджев, Исследование электронной структуры гетероструктурных дефектов Se_S в $GeSe$ методом функции грина// Milli Aviasiya Akademiyası, elmi əsərləri, №1,2011, s.156-161
18. Джахангирли З.А. Самосогласованный расчет глубоких уровней Ge и S вакансий в GeS методом функции Грина// ФТТ, 2010, т. 52, № 3, с.436-438
19. Джахангирли З.А., Самосогласованный расчет электронных структур глубоких уровней Sn и S вакансий в SnS методом

функций Грина// Журнал Физической Химии, 2010, т.84, № 9, с. 1687-1690

20. Джахангирли З.А., Нелаев В., Г.Оруджев, С.Медведев, С.Гамидов, Н.Мамедов, Ф.Гашим-заде, В.Лысковский/Расчет зонной структуры и спектра поверхностных состояний Bi_2Se_3 с использованием программного комплекса WIEN2K, 3-я научная конференция «Суперкомпьютерные системы и их применение», г.Минск, 25-27.05 2010, доклады т.2, ст.138-140.
21. Jahangirli Z.A., Mimura K., Hamidov S., Wakita K., Orudzhev G., Shim Y., Mamedov N., Hashimzade F., Spin –Dependent LAPW Calculations of Electronic Energy Spectrum of Bi_2Se_3 and TlSe : bulk and surface states/ International conference “Physics 2010”, Baku, Azerbaijan, 2010, June 30-02, July, p.15
22. Jahangirli Z.A., Mimura K., Wakita K., Hamidov S., Motanami S., Imai K., Shim Y., Orudzhev H., Mamedov N., Hashimzade F., Bulk and surface electron states in quasi-one-dimensional $\text{Tl}^{1+}\text{Tl}^{3+}\text{Se}_2$ / 17th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Baku, 2010, 27-30 september, p. 129
23. Джахангирли З.А., Г.С.Оруджев, Расчет зонной структуры соединений GeSe методом ЛКАО и исследование глубоких уровней антиструктурных дефектов Ge_{Se} и Se_{Ge} // АМЕА Хəбərlər, 2010, с. XXX, N5, s. 25-30
24. Джахангирли З.А., Оруджев Г.С., Расчет зонной структуры соединения SnSe методом ЛКАО и исследование глубоких уровней антиструктурных дефектов Sn_{Se} и Se_{Sn} // АМЕА Məruzələr, 2010, с. LXVI, N2, s. 36-40
25. Джахангирли З.А., Джафарова Г.С., Электронная структура Sn вакансий в слоистом соединении SnS/ “Nanotexnologiyalar və onların texnikada tətbiqi” I Beynəlxalq konfrans, Bakı, Azərbaycan, 2010, 15-16 dekabr, s. 95-97
26. Джахангирли З.А., Расчет электронной структуры гетеро-структурных дефектов в GeSe методом функции Грина/ “Nanotexnologiyalar və onların texnikada tətbiqi” I Beynəlxalq konfrans, Bakı, Azərbaycan, 2010, 15-16 dekabr, s.156-158,
27. Джахангирли З.А., Оруджев Г.С., Байрамова Т.О., Самосогласованный расчет электронной структуры антиструктурных дефектов Sn_{S} и S_{Sn} в SnS методом функции Грина// Bakı Universitetinin Xəbərləri, Fizika-Riyaziyyat elmləri seriyası, 2010, №4, s.135-138

28. Jahangirli Z.A., Band structure calculation of GeS compound by LCAO method and deep levels of Ge_S and S_{Ge} antistructural defects investigation// Azerb. journal of Physics, 2010, v. XVI, N3-4, p.113-116
29. Годжаев Э.М., Джахангирли З.А., Э.А. Аллахъяров., А.Р.Ибрагимова. Структура энергетических зон $InGaTe_2$ //Az TU Elmi əsərlər-fundamental elmlər, 2009, № 4, cild VIII(32), s.3-4
30. Джахангирли З.А., Г.С.Оруджев, Исследование электронной структуры гетероструктурных дефектов Se_S в $GeSe$ методом функции Грина// Milli Aviasiya Akademiyası, elmi əsərləri, №1,2011, s.156-161
31. Cəfərova V., Həmidov S., Jahangirli Z.A., Schorr S., Orucov H., Məmmədov N., Təməl prinsiplərdən $TlSe$ və $TlInSe_2$ kristalları üçün hal tənliyi parametrlərinin təyini// Fizika, 2008, cild XIV, N3, s.184-186
32. Jahangirli Z.A., Zarbaliyev M.Z., Electronic Structure of surfaces in $GeSe$ layered semiconductor// Turk. J. Phys., 2007, 31, p.77-84
33. Jahangirli Z.A., Vakita K., Orudzhev G.S., Mamedov N.T. / Electronic Structure of $GeSe$ (010) surfaces/ The First International Conference on Material and Information Science in High Technologies, Baku, Azerbaijan, September 26-29, 2007, p.47
34. Cahangirli Z.A., Qrin funksiyası metodu ilə $GeSe$ yarmkeçiricisinin səth elektron strukturunun hesablanması// Fizika, 2006, N3, c.XII, s. 44-46
35. Джахангирли З.А. Электронная структура поверхности слоистого полупроводника $GeSe$ //Az TU Elmi əsərlər-fundamental elmlər, 2006, № 2, cild V(18), s.6-8
36. Оруджев Г.С., Джахангиров З.А. Сравнительный анализ зонной структуры $GeSe$, рассчитанной из первых принципов и по модели Хаббарда-Шема / Материалы 3-й республиканской научной конференции «Абдулла Мухтаров -85» “Fizikanın aktual problemləri”, Баку, 2004, с.65-66
37. Orudzhev G.S., Jahangirli Z.A., Guseinova D.A., Hashimzade F.M., Ab initio and Hubbard-Sham model calculations of band structure of $GeSe$ / Mathematical physics Proceedings of the regional conference, World Scientific, Tehran, Iran, 2004, p.32-34
38. Джахангирли З.А., Оруджев Г.С., Гюльмамедов К.Д. Зонная структура и плотность валентных состояний слоистого

полупроводника GeSe/ AzTU-nun professor-müəllim heyəti və aspirantlarının 51-ci elmi-texniki və tədris-metodiki konfransinin materialları I hissə, Bakı, 2004, s.105-106

39. Джахангирли З.А., Оруджев Г.С. Гюльмамедов К.Д. Исследование энергетической структуры слоистого полупроводника GeSe// Az TU Elmi əsərlər fundamental elmlər, 2004, № 3, cild III (11), s. 13-15
40. Джахангирли З.А., Годжаев Э.М., Оруджев Г.С., Кафарова Д.М., О структуре валентных зон полупроводниковых соединений типа TlSe/Az TU-nun professor-müəllim heyəti və aspirantlarının 48-ci yubiley tədris-metodiki və elmi-texniki konfransinin materialları III hissə, Bakı, 2001, s.84-85
41. Эфендиев Ш.М., Оруджев Г.С., Джахангирли З.А., Распределение заряда и химическая связь в TlSe// ФТТ, 1995, т.37, № 1, с.280-282

ZAKİR AĞASOLTAN OĞLU CAHANGİRLİ

SƏTHİN, NÖQTƏVİ DEFEKTLƏRİN, SPIN NİZAMLANMASININ LAYLI VƏ ZƏNCİRVARI HALKOGENİD YARIMKEÇİRİCİLƏ- RİN ENERJİ SPEKTRİNƏ TƏSİRİ

XÜLASƏ

Dissertasiya işi laylı və zəncirvari kristallarda təməl prinsiplərdən vakansiyaların, struktur defektlərinin, səthin enerji spektrinin tədqiqinə, fonon və spin nizamlanmasının elektron xassələrinə təsirinin qanunauyğunluqlarının müəyyən edilməsinə həsr edilmişdir.

Göstərilmişdir ki, A^4B^6 tip kristallarda anion və kation vakansiyaları fundamental qadağan zolağında bir lokallaşmış səviyyə yaradır. Fundamental qadağan zolağında lokallaşmış səviyyə əsasən kation və anionun p - tip orbitallarından, valent zonasında lokallaşmış səviyyə isə əsasən qonşu atomlarda mərkəzləşmiş anionların s - tip orbitallarından əmələ gəlir.

Müəyyən olunmuşdur ki, A^4B^6 tip kristallarda həm kation, həm də anionla qurtaran (010) səthi üçün fundamental qadağan zolağında lokallaşmış səviyyə həcmi kristalda qırılmış hibrid səviyyələrə uyğun gəlir, tamamilə səth müstəvisində lokallaşmışdır, əsasən azacıq s - tip orbitallar əlavə olunmaqla p_x - və p_z - tip orbitallardan təşkil olunmuşdur və səth atomları arasında «körpü» əlaqəsi yaradır.

(110) səthi $TlGaTe_2$ və $TlSe$ kristallarında keçirici zonada enerji “cibciyində” Brilluen zonasının $\Gamma - N$ istiqamətində uzanan müstəvi səth səviyyələri əmələ gətirir və bu səth səviyyələrinə optik keçidlər *ARPES* eksperimentində müşahidə olunan xətti dispersiya yaradır.

$\varepsilon - GaSe$ və $\beta - GaS$ laylı kristallarında (010) səthinin yaranması fonon tezliklərini cüzi dəyişdirir ki, bu da laylararası təsirin zəif olması ilə izah olunur.

Müəyyən edilmişdir ki, $TlFeSe_2$ və $TlFeS_2$ maddələri çəpkeçidli antiferromaqnit yarımkeçiriciləridir. Fermi səviyyəsi ətrafında yerləşən ən yuxarı valent zonalarından ibarət qrup Tl və Se (S) atomlarının s -hallarının azacıq qarışığı olmaqla Fe atomunun d - səviyyələrindən əmələ gəlir.

ZAKIR AQASOLTAN OQLU JAHANGIRLI
EFFECT OF THE SURFACE, POINT DEFECTS, SPIN ORDERING
ON THE ENERGY SPECTRUM OF LAYERED AND CHAINED
CHALCOGENIDE SEMICONDUCTORS

SUMMARY

The dissertation is devoted to *Ab-initio* investigation of the electronic properties of the vacancies, structural defects, surface energy spectrum, and influence of the spin ordering and phonons to the electronic properties.

It is established that the anion and cation vacancies in A^4B^6 -type crystals creates one local states in the fundamental gap. Localized states in the fundamental gap mainly consist of p-type orbitals anions and cations, localized states in the valence bands mainly consist of s-type orbitals of the anions centered in the neighboring atoms.

It was shown that localized states in the fundamental band gap for the surfaces (010), in the layered compounds A^4B^6 - type originate from hybridized bonds in the bulk crystal, fully localized in the surface plane and, mainly, consist of p_x - and p_y -type orbitals with a small addition of s -type orbitals and act as a "bridge bonds" between the surface atoms.

It is revealed that surface states (110) of $TlGaTe_2$ and $TlSe$ extend in the direction of $\Gamma - N$ of the Brillouin zone, and the optical transitions to these surface states cause the linear dispersion seen in *ARPES* experiments.

It is shown that the difference in the value of the surface phonon frequencies $\varepsilon - GaSe$ and $\beta - GaS$ in the surface Brillouin zone and at the equivalent points in the bulk crystal is negligible due to the weakness of the interlayer connection.

It is established that for $TlFeSe_2$ and $TlFeS_2$ compounds antiferromagnetic phase is energetically more stable than the ferromagnetic phase. On the basis of the calculated band structures revealed that $TlFeSe_2$ and $TlFeS_2$ are antiferromagnetic semiconductors with an indirect transition. The uppermost group of valence bands near the Fermi level comes from the d-states of *Fe* atoms with a small contribution of s -states of the atoms *Tl* and *Se* (*S*), and indicates the important role of d -electrons of *Fe* in the physical properties of these compounds.