doi: https://doi.org/10.15407/visn2024.11.082

ХИЖУН
Олег Юліанович —
доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу спектроскопії поверхні новітніх матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВІТНІХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАЇКИ, НЕЛІНІЙНОЇ ОПТИКИ ТА ДЕТЕКТОРІВ ЖОРСТКОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

Стенограма доповіді на засіданні Президії НАН України 23 жовтня 2024 року

У доповіді наведено результати фундаментальних і прикладних досліджень, проведених в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України і пов'язаних з пошуком новітніх матеріалів для сонячних комірок, детекторів жорсткого випромінювання, компактних твердотільних лазерів тощо, а також з детальним вивченням їхньої електронної структури та оптичних властивостей.

Шановний Анатолію Глібовичу!
Шановні члени Президії!
Шановні присутні!
У своїй доповіді я хотів би ознайомити вас з основними останніми здобутками нашої наукової групи з Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України щодо пошуку нових функціональних матеріалів.

Актуальність функціональних матеріалів. У щорічній доповіді «Global Trends in Renewable Energy Investment» за 2023 р., яку за Програмою ООН з навколишнього середовища (UNEP) підготували експерти Bloomberg New Energy Finance (BNEF) і Франкфуртської школи фінансів та управління (FSFM), зазначено, що у 2023 р. глобальні інвестиції в енергетику з низьким вмістом вуглецю зросли на 17 % і сягнули $1,77 трлн. Інвестиції в постачання чистої енергії в усьому світі станом на 2023 р. досягли $135 млрд, а до 2025 р., як очікується, можуть зрости до $259 млрд.

Наразі перед дослідниками стоїть завдання знайти ефективні, безпечні і якомога дешевші функціональні матеріали. На сьогодні найпоширенішими напівпровідниковими детекторами випромінювання є монокристали кремнію та германію.

Однак ці матеріали потребують застосування кріогенних температур для зниження рівня шумів. Натомість складні напівпровідники, завдяки їх регульованій питомій густині, забороненій зоні та усередненому атомному номеру, можуть функціонувати за кімнатної температури. Високоефективні за звичайних умов детектори жорсткого випромінювання можна використовувати в біомедичній діагностиці, в ядерній галузі, у сфері національної безпеки й оборони [1].

Актуальною проблемою сьогодення є пошук низькоенергетичних фононних матеріалів для використання їх у компактних твердотільних лазерах, що випромінюють у середньо- і довгохвильовому інфрачервоному діапазоні. Такі матеріали мають широкі перспективи застосування для забезпечення зв'язку в умовах відкритого космосу, оптичного дистанційного зондування LIDAR, дистанційного детектування відбитків пальців, у медицині, для дослідження перебігу біохімічних реакцій тощо.

До ефективних функціональних матеріалів для сонячних комірок, нелінійної оптики та детекторів жорсткого випромінювання висувають такі загальні вимоги:

• висока хімічна стабільність;

• відсутність деградації фізико-хімічних властивостей з часом;

• стійкість до вологи.

Експериментальні дослідження нашої наукової групи з вивчення електронної структури нових функціональних матеріалів ґрунтуються на унікальному поєднанні методів рентгенівської емісійної спектроскопії (РЕС), рентгенівської абсорбційної спектроскопії (РАС) і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Завдяки цьому ми маємо змогу отримувати вичерпну інформацію про наявність тих чи інших хімічних елементів у зразку, особливості хімічного зв'язку, енергетичний розподіл повної густини електронних станів з визначенням внесків окремих атомів і залежності від типу симетрії електронних станів. Ми можемо також досліджувати парціальні внески як у валентній зоні, так і в зоні провідності.

Особливістю методологічної схеми наших досліджень є те, що отримані експериментальні дані ми ефективно комбінуємо і доповнюємо результатами теоретичних розрахунків, які ґрунтуються на теорії функціоналу густини. Причому кореляцію теоретичних та експериментальних результатів ми здійснюємо поєднанням спектрів у єдиній енергетичній шкалі.

Зазначену сучасну експериментально-розрахункову методологічну базу було створено в Центрі колективного користування науковим обладнанням НАН України «Високовакуумна аналітична система UHV-Analysis System».

Матеріали для фотовольтаїки. Загалом до матеріалів, які використовують для виготовлення сонячних комірок, висувають три головні вимоги. Такі матеріали повинні, по-перше, мати ширину забороненої зони в межах 1,0—1,65 еВ; по-друге, бути прямозонними напівпровідниками і, по-третє, мати *p*-тип електропровідності.

Сучасний етап розвитку енергетики потребує створення і впровадження нового покоління фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії, які могли б ефективно замінити сонячні комірки на основі кремнію. Наразі перспективними для фотовольтаїки вважають матеріали на основі перовскіту, але наші дослідження засвідчують, що халькогеніди A^{I}_{2}-B^{II}–C^{IV}–X_4 (A^{I} = Cu, Ag, Tl; B^{II} = Zn, Cd, Hg; C^{IV} = Ge, Sn; X = S, Se) не поступаються їм, особливо це стосується халькогенідів, які містять такі елементи, як мідь, срібло, сірка, селен, талій та свинець. До речі, в багатьох випадках використання талію аналогічне використанню елементів першої підгрупи таблиці Менделєєва.

Однією з особливостей почетверених сполук $Cu(Ag)_2B^{II}C^{IV}X_4$ є те, що для них характерне співіснування кількох кристалографічних політипів, наявність сконцентрованих власних структурних дефектів (вакансій, міжвузлових атомів, антивузлів), а також можливість включень домішкових подвійних і потрійних сполук. Причому ідентифікувати наявність у цих сполуках окремих політипів традиційним методом рентгеноструктурного аналізу часто неможливо.

Роботи з ефективного вивчення електронної структури халькогенідів за допомогою теоретичних розрахунків розпочалися відтоді, як було розроблено метод градієнтного наближення [2]. Цей метод добре працює, коли ми маємо справу з металами, проте в разі напівпровідників і діелектриків він дає некоректні результати щодо значення енергетичної щілини. Комбінуючи теоретичні та експериментальні дані, ми дійшли висновку, що для ефективного опису електронної структури таких почетверених сполук потрібно застосовувати не метод градієнтного наближення, а новітній метод модифікованого наближення Беке—Джонсона в параметризації Трана—Блага [3]. Однак, коли ми почали порівнювати теоретичні результати з експериментальними даними, виявилося, що цього також недостатньо, оскільки ми дійсно отримуємо кращі значення для енергетичної щілини, але, скажімо, для квазівалентних станів, які знаходяться поблизу дна валентної зони, такі розрахунки завжди дають занижені значення, тобто такі зони завжди виявляються зсунутими в бік рівня Фермі. Тому ми почали шукати інші підходи, стали враховувати поправку Хаббарда та ефект спін-орбітальної взаємодії. Ці розрахунки дуже складні, однак їхні результати добре узгоджуються з експериментом.

Розроблена нами методика поєднує дані рентгенівських фотоелектронних спектрів, які дають інформацію про загальну густину електронних станів, дані рентгенівської емісійної спектроскопії, які дають інформацію про парціальні внески валентних електронних станів атомів — складових досліджуваних сполук, і результати теоретичних розрахунків. Причому ми зіставляємо їх в одній енергетичній шкалі.

За результатами досліджень великого класу купрумвмісних об'єктів було встановлено певні загальні особливості електронної структури таких сполук. Зокрема, електронні стани, асоційовані з атомом халькогену, є визначальними для заповнення валентної зони і дають найбільший внесок у верхній частині валентної зони, тоді як електронні стани атомів елементів другої підгрупи дають найбільший внесок поблизу дна валентної зони [4—6].

Останнім часом було синтезовано низку сполук на основі талію, і вони також виявилися досить перспективними матеріалами для фотовольтаїки, особливо $Tl_2HgGeSe_4$. Ця сполука має поблизу валентної зони три, досить близькі за енергією, максимуми, і, змінюючи температуру або тиск, можна варіювати електронну структуру і хімічний зв'язок, а отже, впливати на фізико-хімічні властивості матеріалу [7, 8].

Зазначені вище експериментальні дослідження електронної структури ми проводимо на монокристалах сполук, синтезованих методом Бріджмена—Стокбаргера, таких як комплексні галогеніди лужних металів, талію, свинцю, ртуті; комплексні халькогеніди елементів I–IIIB, IVA підгруп та 2D-матеріали на їх основі; вольфрамати перехідних металів тощо.

Матеріали для нелінійної оптики. До матеріалів, що використовують для нелінійних оптичних середовищ, висувають низку особливих вимог. Такі матеріали повинні, по-перше, мати нецентросиметричну кристалічну структуру; по-друге, добре допуватися іншими, насамперед рідкісноземельними елементами; по-третє, мати досить широкі спектральні діапазони прозорості, а також високі характеристики генерації другої гармоніки (second harmonic generation).

За останні три десятиліття, відтоді як наукова група Боумена винайшла твердотільний лазерний резонатор на основі чутливого до вологи кристала Pr^{3+}:$LaCl_3$ (випромінювання з довжиною хвилі 5,2 і 7,2 мкм), було зроблено багато спроб створити нелінійні оптичні кристали для середньо- і довгохвильових інфрачервоних лазерних джерел з високою вихідною потужністю/енергією. Такі оптичні кристали мають бути малочутливими до вологи за кімнатної температури та в умовах навколишнього середовища.

На сьогодні дослідники розглядають потрійні галогеніди свинцю APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 (A = Tl, K, Rb; X = Cl, Br, I) як найбільш перспективні низькоенергетичні фононні матеріали для використання їх у компактних твердотільних лазерах. Галогеніди цього типу легко легуються

рідкоземельними іонами, вони є прозорими в широкому спектральному діапазоні (від 0,3 до 30 мкм), мають відносно високу хімічну стабільність, а також хороші термічні й механічні властивості. Однак, незважаючи на великий потенціал практичного застосування цих сполук, їхню електронну структуру та оптичні властивості вивчено ще недостатньо, що пояснюється як проблемами синтезу високоякісних монокристалів APb_2X_5 і Tl_3PbX_5, так і складністю дослідження їхньої електронної структури [9].

Нещодавно ми синтезували нові класи сполук $TlInGe_2X_6$ і $PbGa_2GeX_6$ (X = S, Se), а також сполуки $TlGaSn_2Se_6$ і $TlInGe_3S_8$, які виявилися дуже перспективними як матеріали для нелінійної оптики, а також для детекторів жорсткого випромінювання. Вивчаючи їхні фізико-хімічні властивості, ми показали надзвичайно високі характеристики генерації другої гармоніки та широкі зони гомогенності в них [10—12].

Матеріали для детекторів жорсткого випромінювання. Матеріали, з яких виготовляють детектори жорсткого випромінювання, повинні мати такі характеристики [13]:

1) великі усереднені значення Z;

2) великі значення $\mu\tau_e$ і $\mu\tau_h$;

3) високі механічні властивості та незначні поляризаційні ефекти.

У цьому аспекті матеріали типу вольфраматів MWO_4, галогеніди APb_2X_5, Tl_3PbX_5 та Tl_4HgX_6 мають високий потенціал широкого технологічного застосування в таких сферах, як виготовлення сцинтиляційних детекторів, оптичних волокон, датчиків вологості, фотоанодів, оптичних пристроїв запису зі зміненням фази, лазерних матриць, каталізаторів гетерогенних реакцій, барвників тощо. Це зумовлено їхніми фізико-хімічними властивостями, насамперед термічною стабільністю, високими значеннями показника заломлення та коефіцієнта поглинання рентгенівського випромінювання. Водночас електронну структуру таких матеріалів вивчали переважно теоретично, експериментальних досліджень або взагалі не було, або, якщо їх і проводили, вони не були комплексними. Ми вперше детально дослідили властивості вольфраматів перехідних металів, галогенідів APb_2X_5, Tl_3PbX_5 та Tl_4HgX_6 і досягли досить хорошої узгодженості експериментальних і теоретичних даних [14, 15].

Висновки. Під час проведених нами досліджень було отримано низку важливих науково-практичних результатів.

Зокрема, методом Бріджмена—Стокбаргера синтезовано такі кристали:

1) галогеніди APb_2X_5, Tl_3PbX_5, Tl_4HgX_6 і $CsPb(Sn)X_3$ (A = K, Rb, Tl; X = Cl, Br, I), а також тверді розчини на їх основі, які є дуже перспективними як матеріали для детекторів жорсткого випромінювання, а деякі сполуки, наприклад APb_2X_5 і Tl_3PbX_5, — як низькоенергетичні фононні матеріали для використання в компактних твердотільних лазерах, що випромінюють у середньо- і довгохвильовому ІЧ-діапазоні;

2) халькогеніди $A^I{}_2B^{II}D^{IV}Q_4$ (A^I = Cu, Ag, Tl; B^{II} = Zn, Cd, Hg; D^{IV} = Si, Ge, Sn; Q = S, Se, Te), які є перспективними матеріалами для сонячних комірок та нелінійної оптики;

3) новий клас сполук $TlInGe_2X_6$ (X = S, Se), $TlGaSn_2Se_6$, $TlInGe_3S_8$ як перспективні детектори та матеріали для нелінійної оптики;

4) вольфрамати типу AWO_4 (A = Fe, Co, Cu, Zn, Cd) як сцинтиляційні матеріали.

Встановлено, що основний внесок у валентну смугу (переважно в її верхній частині) галогенідів APb_2X_5, Tl_4HgX_6 і $CsPb(Sn)X_3$ роблять *p*-електронні стани атомів галогену, а у валентну смугу халькогенідів $A^I{}_2B^{II}D^{IV}Q_4$ — *Qp*-електронні стани, для яких характерна наявність високого ступеня гібридизації з електронними станами інших атомів — компонентів досліджуваних сполук.

Показано, що низка досліджуваних халькогенідів $A^I{}_2B^{II}D^{IV}Q_4$ характеризуються *p*-типом електропровідності, великими значеннями коефіцієнта оптичного поглинання та прямозонними енергетичними щілинами з ідеальними параметрами ширини забороненої зони. Це зумовлює можливість їх успішного використання як матеріалів для фотовольтаїки.

Крім того, встановлено, що сполуки $TlInGe_2Q_6$ (Q = S, Se) і $TlGaSn_2Se_6$ демонстру-

ють яскраво виражену анізотропію оптичних характеристик.

Результати наших робіт свідчать, що в дослідженнях енергетичного розподілу валентних електронних станів, при встановленні величини енергетичної щілини та її природи, спектральних особливостей основних оптичних характеристик досліджуваних сполук найкращого узгодження між експериментальними і розрахунковими даними можна досягти, якщо в «першопринципних» зонних розрахунках, що ґрунтуються на теорії функціоналу густини, використовувати новітнє наближення модифікованого функціонала Беке—Джонсона у формі Трана—Блага для обмінно-кореляційного потенціалу, а також застосовувати поправку Хаббарда для сильнокорельованих електронів та враховувати ефект спін-орбітальної взаємодії.

Надалі ми плануємо зосередити наші зусилля на таких напрямах:

1) дослідження функціональних властивостей моношарів сполук стосовно можливості змінення сорбційних властивостей щодо молекул газів;

2) вивчення змін енергії емісії широкозонних оксидів та фторидів, легованих іонами Cr^{3+} і Ni^{2+} під дією високого гідростатичного тиску;

3) дослідження фізико-хімічних властивостей сполук $A^I_2B^{II}C^{IV}X_4$ (A^I = Cu, Ag, Tl; B^{II} = Zn, Cd, Hg; C^{IV} = Ge, Sn; X = S, Se) при формуванні неперервних твердих розчинів, нестехіометрії, а також у разі змінення температури;

4) вивчення електронної структури квантових точок;

5) дослідження змін електронної структури і E_g при переході до нанорозмірних монокристалів у галогенідах $TlPb_2X_5$ і Tl_3PbX_5 (X = Cl, Br, I).

Дякую за увагу!

За матеріалами засідання підготувала О.О. Мележик

REFERENCES

1. Mirzaei A., Huh J.S., Kim S.S., Kim H.W. Room Temperature Hard Radiation Detectors Based on Solid State Compound Semiconductors: An Overview. *Electronic Materials Letters*. 2018. **14**(3): 261—287. https://doi.org/10.1007/s13391-018-0033-2
2. Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*. 1996. **77**: 3865—3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865
3. Tran F., Blaha P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Physical Review Letters*. 2009. **102**: 226401. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401
4. Khyzhun O.Y., Bekenev V.L., Ocheretova V.A., Fedorchuk A.O., Parasyuk O.V. Electronic structure of $Cu_2ZnGeSe_4$ single crystal: Ab initio FP-LAPW calculations and X-ray spectroscopy measurements. *Physica B: Condensed Matter*. 2015. **461**: 75—84. https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.12.016
5. Vu T.V., Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Tkach V.A., Khang D., Marchuk O.V., Parasyuk O.V., Khyzhun O.Y. First-principles DFT computation and X-ray spectroscopy study of the electronic band structure and optical constants of Cu_2HgGeS_4. *Solid State Sciences*. 2020. **104**: 106287. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106287
6. Vu T.V., Marchuk O.V., Smitiukh O.V., Tkach V.A., Myronchuk D., Myronchuk G.L., Khyzhun O.Y. High-temperature orthorhombic phase of Cu_2HgGeS_4: Electronic structure and principal optical constants as evidenced from the experiment and theory. *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. **313**: 123313. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123313
7. Vu T.V., Khyzhun O.Y., Myronchuk G.L., Denysyuk M., Piskach L., Selezen A.O., Radkowska I., Fedorchuk A.O., Petrovska S.S., Tkach V.A., Piasecki M. Insights from Experiment and Theory on Peculiarities of the Electronic Structure and Optical Properties of the $Tl_2HgGeSe_4$ Crystal. *Inorganic Chemistry*. 2023. **62**(41): 16691—16709. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.3c01756
8. Halati M.S., Khyzhun O.Y., Khireddine A. et al. Structural, elastic, electronic, optical and anisotropy properties of newly quaternary $Tl_2HgGeSe_4$ via DFPT predictions associated to XPES and RS experiments. *Scientific Reports*. 2024. **14**: 16293. https://doi.org/10.1038/s41598-024-67231-2
9. Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vu V.T., Denysyuk N.M., Shkumat P.N., Tarasova A.Y., Isaenko L.I., Khyzhun O.Y. Electronic structure and optical properties of $RbPb_2Br_5$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2016. **91**: 25—33. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.12.003

10. Denysyuk N.M., Bekenev V.L., Karpets M.V., Parasyuk O.V., Danylchuk S.P., Khyzhun O.Y. Electronic structure of the high-temperature tetragonal Tl_3PbBr_5 phase. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. **576**: 271—278. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.04.162
11. Fedorchuk A.O., Parasyuk O.V., Cherniushok O., Andriyevsky B., Myronchuk G.L., Khyzhun O.Y., Lakshminarayana G., Jedryka J., Kityk I.V., ElNaggar A.M., Albassam A.A., Piasecki M. $PbGa_2GeS_6$ crystal as a novel nonlinear optical material: Band structure aspects. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. **740**: 294—304. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.353
12. Vu T.V., Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Parasyuk O.V., Khyzhun O.Y., First-principles DFT calculations of the electronic structure and optical properties of $TlInGe_2Se_6$, a prospective NLO material. *Materials Chemistry and Physics*. 2018. **219**: 162—174. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.017
13. Yanagida T. Inorganic scintillating materials and scintillation detectors. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*. 2018. **94**(2): 75—97. https://doi.org/10.2183/pjab.94.007
14. Atuchin V.V., Galashov E.N., Khyzhun O.Y., Bekenev V.L., Pokrovsky L.D., Borovlev Yu.A., Zhdankov V.N. Low Thermal Gradient Czochralski growth of large $CdWO_4$ crystals and electronic properties of (010) cleaved surface. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016. **236**: 24—31. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.05.017
15. Piasecki M., Parasyuk O.V., Pavlyuk V., Khyzhun O.Y., Kityk I.V., Myronchuk G.L., Wojciechowski K.T., Levkovets S.I., Piskach L.V., Fedorchuk A.O., Fochuk P.M., Wood V., Yarema M. Searching for better X-ray and γ-ray photodetectors: structure–composition properties of the $TlPb_2Br_{5-x}I_x$ quaternary system. *Materials Advances*. 2022. **3**(9): 4006—4014. https://doi.org/10.1039/D1MA01259B

Oleg Yu. Khyzhun

I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2403-8607

ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF THE NOVEL MATERIALS FOR PHOTOVOLTAICS, NONLINEAR OPTICS AND HARD RADIATION DETECTORS

Transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, October 23, 2024

The report presents the results of fundamental and applied research conducted at the I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine which are related to the search for the latest materials for solar cells, hard radiation detectors, compact solid-state lasers, etc., as well as a detailed study of their electronic structure and optical properties.

Cite this article: Khyzhun O.Yu. Electronic structure and optical properties of the novel materials for photovoltaics, nonlinear optics and hard radiation detectors. *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2024. (11): 82—87. https://doi.org/10.15407/visn2024.11.082