

03,11

## Особенности распределения электронной плотности в теллуриде сурьмы $Sb_2Te_3$

© В.Г. Орлов<sup>1,2</sup>, Г.С. Сергеев<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (Государственный университет), Долгопрудный, Россия

¶ E-mail: Sergeev\_GS@nrcki.ru

(Поступила в Редакцию 21 декабря 2016 г.)

На основе результатов расчетов электронной зонной структуры полупроводников  $Sb_2Te_3$ , Ge, Te и полуметалла Sb, выполненных методом функционала электронной плотности, найдены параметры критических точек в распределении электронной плотности (максимумов, минимумов и седловых точек) в кристаллической решетке вышеуказанных веществ. Полученные данные использованы для анализа природы химической связи в  $Sb_2Te_3$ .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-32-00107.

DOI: 10.21883/FTT.2017.07.44587.454

### 1. Введение

Теллурид сурьмы  $Sb_2Te_3$  является узкозонным полупроводником, обладающим высокой термоэлектрической эффективностью [1]. В последние годы электронные свойства соединения  $Sb_2Te_3$  привлекли особое внимание, поскольку первопринципные теоретические расчеты и результаты измерений методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) показали, что  $Sb_2Te_3$  обладает электронной структурой, в которой нижняя зона проводимости имеет одиночный дираковский конус. Это позволяет отнести  $Sb_2Te_3$  к классу топологических изоляторов [2].

Кроме того, соединение  $Sb_2Te_3$  принадлежит также к классу псевдобинарных сплавов  $(GeTe)_m-(Sb_2Te_3)_n$ , которые получили название материалов с изменяемым фазовым состоянием (phase change materials (PCM)) из-за уникальной способности переходить из кристаллического состояния в аморфное и совершать обратный переход в кристаллическую фазу под действием лазерного излучения или импульса электрического тока за необычайно короткими временами порядка 1–100 ns. PCM в настоящее время используются для изготовления различных видов оптической перезаписываемой памяти — компакт-дисков (CD), цифровых универсальных дисков (DVD), дисков на основе Blu-Ray технологии [3]. Высоко также оцениваются потенциальные возможности создания на основе PCM энергонезависимой электронной памяти [4,5].

Востребованность PCM в практически важных приложениях для хранения данных обусловлена сочетанием их уникальных свойств: заметным различием оптических характеристик (коэффициентов отражения и пропускания лазерного света в широком спектральном диапазоне) в аморфном и кристаллическом состоянии [6],

малыми временами и низким энергетическим порогом кристаллизации и аморфизации под действием лазерного излучения [7] или импульса электрического тока [8], резким увеличением электросопротивления при переходе из кристаллического в аморфное состояние [8,9], стабильностью фазового состояния в области температур от комнатной до 150–200°C и способностью выдерживать большое число циклов перезаписи данных без заметного ухудшения свойств ячейки памяти [8].

Уникальность PCM на основе  $(GeTe)_m-(Sb_2Te_3)_n$  сплавов вызывает вопрос о связи рекордных параметров PCM с особенностями их электронного строения. Признано, что выяснение природы химической связи в PCM является ключевым моментом для понимания их свойств [5]. В ряде работ для описания кристаллических и аморфных полупроводников [10] и PCM [5,11] привлекалась идея о резонансной связи (resonance bonding), высказанная Полингом в его книге [12]. Основанная на квантовомеханических расчетах электронной структуры простейших двухатомных молекул, эта идея была, несомненно, полезна для качественного анализа свойств существенно более сложных многоатомных молекул. Но с появлением мощных ЭВМ и развитием численных методов расчетов электронной структуры молекул и конденсированных сред появилась возможность как качественного, так и количественного анализа влияния особенностей электронной структуры на свойства вещества.

В настоящей работе выполнены первопринципные расчеты электронной зонной структуры соединения  $Sb_2Te_3$ , а также веществ Ge, Te и Sb, входящих в состав PCM. На основе полученных результатов проведен анализ распределения электронной плотности в исследованных соединениях, позволяющий выявить наличие особенностей в электронной структуре, которые характерны для PCM.

## 2. Метод расчета электронной зонной структуры и анализа распределения электронной плотности

Наибольшую популярность в области численного моделирования электронных свойств молекул и конденсированных сред приобрел метод функционала электронной плотности (Density Functional Theory (DFT)), основанный на теоремах Хоэнберга–Кона [13] и формализме Кона–Шэма [14]. Метод DFT позволил свести сложную задачу о поведении большого числа взаимодействующих электронов, помещенных в кулоновский потенциал атомных ядер, к задаче о невзаимодействующем электронном газе, находящемся в эффективном потенциале, который учитывает как электростатический потенциал ядер, так и обменно-корреляционные эффекты в электронной подсистеме. При этом энергия электронной подсистемы является функционалом электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$ , зависящей только от радиус-вектора  $\mathbf{r}$ .

За время, прошедшее с момента публикации работ [13,14], было создано несколько десятков программных пакетов для расчетов электронной структуры конденсированных сред, некоторые из которых (ABINIT, LMTO, CASTEP, VASP) были использованы для исследования механизма химической связи в PCM, а также для установления корреляции между наличием вакансий и локальных искажений структуры в PCM и процессами их кристаллизации и аморфизации [15–19]. Однако результаты расчетов электронной зонной структуры, дающие чрезвычайно полезные сведения, например о полной электронной энергии основного состояния вещества, и позволяющие сделать вывод о предпочтительности той или иной кристаллической структуры, сами по себе не предоставляют информацию о природе механизма химической связи в веществе на атомном уровне. Для наглядной визуализации роли электронной плотности в химической связи в PCM авторы цитированных выше работ использовали такие методы как CDD (charge density difference — разность зарядовой плотности в веществе и в атомах, входящих в состав вещества) [15,17–19] и СОНР (crystal orbital Hamilton population — представление энергии зонной структуры в виде вкладов от различных межатомных взаимодействий) [16].

Между тем в квантовой химии разработан и широко используется метод нахождения особенностей в распределении электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  молекул [20], основанный на анализе матрицы вторых производных электронной плотности по координатам, называемой матрицей Гессе, или гессианом

$$(\partial^2\rho/\partial x_i\partial x_j), \quad (1)$$

где  $i, j = 1, 2, 3$ ,  $x_1 = x$ ,  $x_2 = y$ ,  $x_3 = z$ . При этом электронная плотность  $\rho(\mathbf{r})$ , которая находится либо из экспериментов, либо расчетным путем, рассматривается как скалярное поле. Точки  $\mathbf{r}_c$ , в которых градиент электронной плотности обращается в нуль  $\nabla\rho(\mathbf{r}_c) = 0$ ,

называются критическими. В этих точках электронная плотность обладает экстремальными свойствами (имеет минимум или максимум, а также может быть седловой точкой). Диагонализуя симметричную матрицу Гессе  $\rho$ , можно найти ее собственные значения  $\lambda_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) и координатные оси — главные оси кривизны, для которых недиагональные элементы матрицы равны нулю. Сумма диагональных матричных элементов — лапласиан  $\nabla^2\rho = \partial^2\rho/\partial x^2 + \partial^2\rho/\partial y^2 + \partial^2\rho/\partial z^2$  выполняет важную роль в анализе особенностей в распределении электронной плотности. Знак лапласиана и его величина в критической точке служат одним из признаков типа химической связи [20]. Отрицательный знак лапласиана в критической точке  $\nabla^2\rho_b < 0$  свидетельствует о натекании заряда в критическую точку от атомов, между которыми данная критическая точка расположена. Напротив, положительный знак лапласиана  $\nabla^2\rho_b > 0$  говорит о выталкивании заряда из области вблизи критической точки. Собственные значения  $\lambda_i$  симметричной матрицы Гессе  $\rho$  (главные значения кривизны) действительны, могут иметь любой знак, а также равняться нулю. Классификация особых точек  $\rho$  осуществляется по рангу  $\omega$  — числу ненулевых главных значений кривизны и сигнатуре  $\sigma$  — алгебраической сумме их знаков:  $(\omega, \sigma)$ . Критическая точка  $(3, -3)$  отвечает локальному максимуму  $\rho$ . Несмотря на то что в местах расположения ядер атомов, входящих в молекулу,  $\nabla\rho$  терпит разрыв, в равновесном состоянии молекул локальные максимумы электронной плотности  $\rho$  на ядрах, называемые nucleus, рассматриваются как критические точки с параметрами  $(3, -3)$  [20]. Критическая точка  $(3, +3)$  представляет собой локальный минимум в распределении электронной плотности и носит название клетки (cage). Из двух седловых критических точек  $(3, +1)$ —кольцо (ring) и  $(3, -1)$ —связь (bond); последняя, как следует из названия, играет важную роль в классификации типа химической связи.

Использование метода критических точек в распределении электронной плотности для анализа природы химической связи в кристаллах [21,22] оказалось столь же востребованным, как и в химии молекул. В простейшем варианте классификации типов химической связи в кристаллах в качестве критериев рассматриваются знак лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho_b$  в седловой критической точке типа bond  $(3, -1)$ , знаки и соотношения абсолютных величин главных значений кривизны  $\lambda_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) в данной критической точке, величина заряда  $\rho_b$ , а также характер распределения электронной плотности в межатомной области кристалла. В частности, ковалентная связь характеризуется отрицательным знаком лапласиана  $\nabla^2\rho_b < 0$ , отрицательными значениями  $\lambda_{1,2} < 0$ , большими по абсолютной величине  $|\lambda_{1,2}| > \lambda_3$ , большим значением электронной плотности в критической точке  $\rho_b$ . В то время как для ионной связи  $\nabla^2\rho_b > 0$ ,  $|\lambda_{1,2}| \ll \lambda_3$ ,  $\rho_b$  мало, зарядовая плотность концентрируется в основном в областях расположения атомов [21,22].

**Таблица 1.** Экспериментальные значения параметров решеток кристаллов, использованные в расчетах, теоретические и экспериментальные значения полупроводниковой щели

Параметры решетки, Å ссылки	Ge	Sb	Te	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
	a = 5.658 [28]	a <sub>h</sub> = 4.308 c <sub>h</sub> = 11.274 a <sub>rh</sub> = 4.507 α = 57.11° [29]	a = 4.456 c = 5.923 [30]	a <sub>h</sub> = 4.264 c <sub>h</sub> = 30.458 a <sub>rh</sub> = 10.447 α = 23.55° [31]
Пространственная группа	227 <i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>	166 <i>R<math>\bar{3}m</math></i>	152 P3 <sub>1</sub> 21 или 153 P3 <sub>2</sub> 21	166 <i>R<math>\bar{3}m</math></i>
Щель, eV, расчет	0.749	Полуметалл	0.478	0.148
Щель, eV, эксперимент ссылки	0.74 [32]	—	0.335 [33]	0.21 [34]

В настоящей работе с помощью пакета программ WIEN2k (версия 14.2) [23] выполнены расчеты электронной зонной структуры соединения Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, принадлежащего классу псевдобинарных сплавов (GeTe)<sub>m</sub>–(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, обладающих свойствами PCM, а также кристаллов полупроводников Ge, Te и полуметалла Sb. Вычисления проводились методом FPLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) с использованием модифицированного Траном и Блахой обменно-корреляционного потенциала Беке и Джонсона [24] (mBJ — modified Becke–Johnson exchange potential + LDA-correlation), который позволяет получать корректные значения диэлектрической щели в полупроводниках и оксидах [25]. Также учитывалось спин-орбитальное взаимодействие и релятивистские поправки. Для обеспечения необходимой точности при расчетах использовались следующие параметры: разложение по *l*-орбитальному моменту проводилось внутри атомных сфер до  $l_{\max} = 10$ , радиусы атомных сфер  $R_{\min}$  брались равными 2.3, 2.1 и 2.3 at.units для Ge, Te и Sb соответственно. Максимальное значение волнового вектора  $k_{\max}$ , используемое при разложении по плоским волнам, определялось условием  $R_{\min} \cdot k_{\max} = 8.0$ , общее число точек в зоне Бриллюэна выбиралось равным 2000 для всех исследуемых веществ.

Вычисления проводились на многоцелевом вычислительном комплексе НИЦ „Курчатовский институт“ [26].

Поиск критических точек в распределении электронной плотности, полученной с помощью программного комплекса WIEN2k, проводился на основе программы Critic 2 [27], предназначенной для топологического анализа скалярных полей в периодических структурах.

В расчетах параметры кристаллических решеток веществ брались из экспериментальных данных, приведенных в табл. 1. Указанные в табл. 1 параметры решетки были измерены при комнатной температуре. Для кристаллов Sb и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, имеющих ромбоэдрическую симметрию, параметры решеток даны в двух вариан-

тах осей — гексагональных ( $a_h, c_h$ ) и ромбоэдрических ( $a_{rh}, \alpha$ ). В табл. 1 также приведены экспериментальные и рассчитанные в настоящей работе величины полупроводниковых щелей.

### 3. Результаты и обсуждение

Результаты поиска критических точек в распределении электронной плотности кристаллов Ge, Sb, Te, а также соединения Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> приведены в табл. 2. В частности, в табл. 2 дана информация о типах критических точек, их количестве  $N_c$  и типе позиций высокой симметрии, которые занимают критические точки в решетке кристалла. Также в табл. 2 указаны координаты ( $x, y, z$  в долях от параметров решетки) одной из критических точек каждого типа, величины главных значений кривизны  $\lambda_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) распределения электронной плотности в данной критической точке, значения лапласиана  $\nabla^2 \rho_c$  и значение  $\rho_c$  в критической точке. У веществ со структурами, описываемыми пространственной группой № 166 *R $\bar{3}m$* , координаты критических точек приведены в долях от параметра решетки в ромбоэдрических осях  $a_{rh}$ . Для критических точек типа nucleus параметры не приведены в силу их нефизичности.

Пространственно-групповая симметрия накладывает ограничения на типы и позиции критических точек. У всех исследованных нами веществ критические точки располагаются в позициях высокой симметрии пространственных групп кристаллов [35], указанных в табл. 1. При этом количество критических точек в элементарной ячейке кристаллов удовлетворяет соотношению Морса [21,22,36]

$$n - b + r - c = 0; \quad c \geq 1, \quad r \geq 3, \quad b \geq 3, \quad n \geq 1, \quad (2)$$

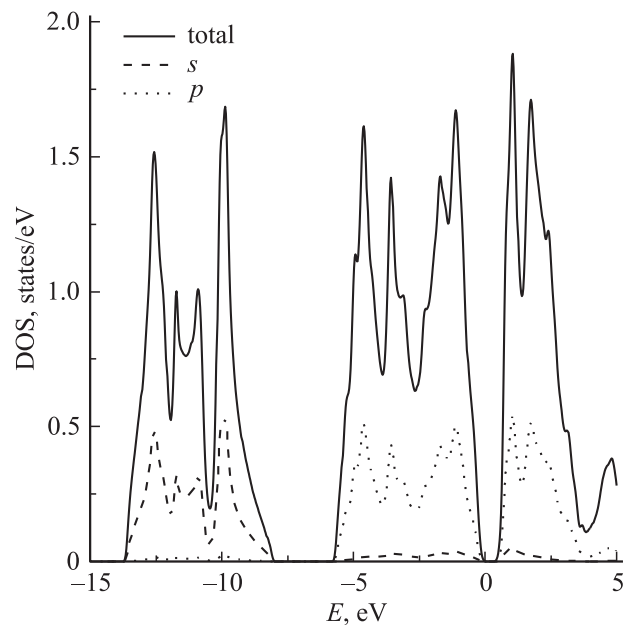
где  $n, b, r$  и  $c$  — количество критических точек типа nucleus, bond, ring и sage соответственно.

**Таблица 2.** Параметры критических точек распределения электронной плотности в кристаллах Ge, Sb, Te и  $Sb_2Te_3$

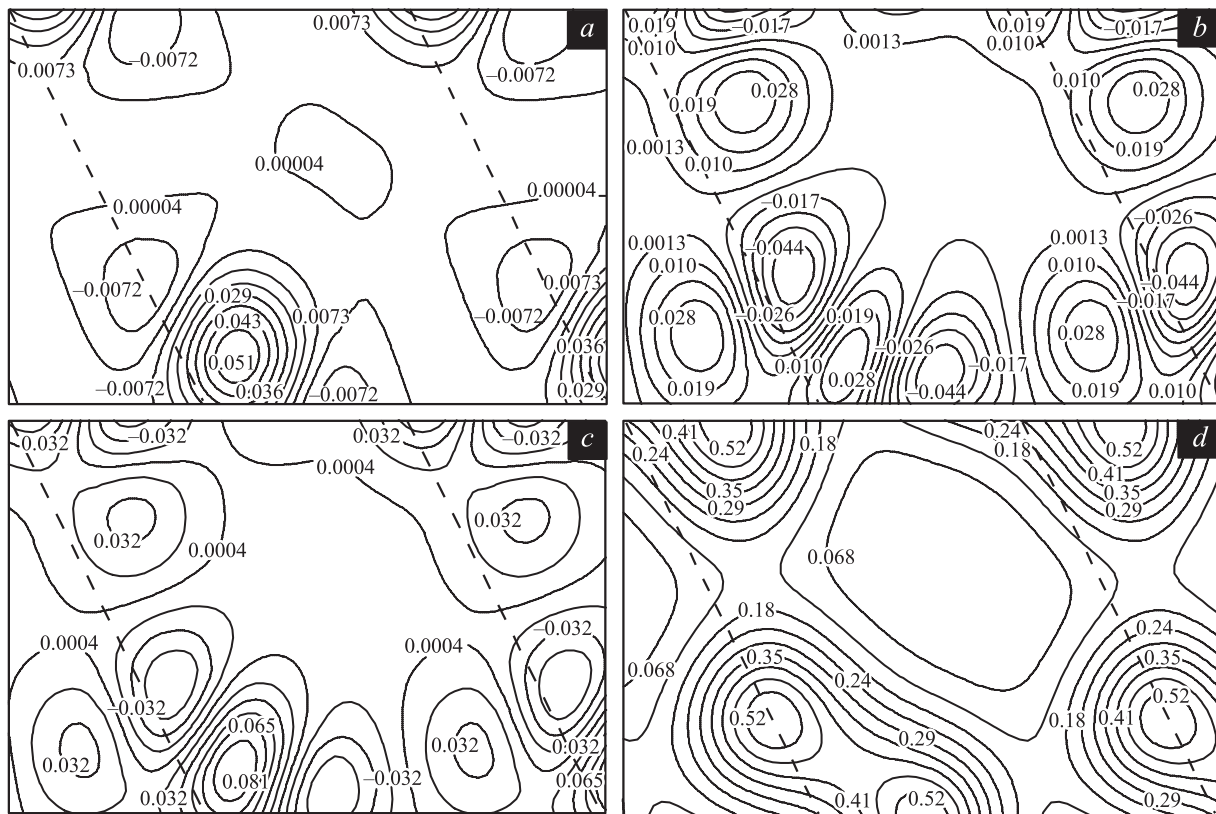
	Тип критической точки	$N_c$ , тип позиции	x	y	z	$\lambda_1, e/\text{\AA}^5$	$\lambda_2, e/\text{\AA}^5$	$\lambda_3, e/\text{\AA}^5$	$\nabla^2\rho_c, e/\text{\AA}^5$	$\rho_c, e/\text{\AA}^3$
Ge	nucleus	8a	0.0	0.0	0.0	—	—	—	—	—
	bond	16c	0.875	0.875	0.125	-1.581	-1.581	0.914	-2.248	0.549
	ring	16d	0.625	0.875	0.875	-0.039	0.153	0.153	0.267	0.026
	cage	8b	0.500	0.000	0.000	0.054	0.054	0.054	0.162	0.014
Sb	nucleus	2c	0.234	0.234	0.234	—	—	—	—	—
	bond	3d	0.000	0.000	0.500	-0.907	-0.890	1.327	-0.469	0.372
	»	3e	0.500	0.500	0.000	-0.359	-0.349	1.174	0.466	0.167
	ring	6h	0.748	0.300	0.748	-0.090	0.235	0.248	0.394	0.053
	cage	1b	0.500	0.500	0.500	0.015	0.090	0.090	0.196	0.021
	»	1a	0.000	0.000	0.000	0.045	0.045	0.086	0.176	0.018
Te	nucleus	3a	0.263	0.000	0.333	—	—	—	—	—
	bond	3b	0.128	0.128	0.500	-1.140	-1.081	1.900	-0.320	0.435
	»	6c	0.124	0.619	0.506	-0.317	-0.291	1.240	0.632	0.140
	ring	3a	0.254	0.254	1.000	-0.071	0.218	0.251	0.398	0.042
	»	6c	0.464	0.789	0.636	-0.059	0.089	0.263	0.294	0.035
	cage	3b	0.627	0.627	0.500	0.006	0.041	0.090	0.137	0.013
$Sb_2Te_3$	nucleus	1a	0.00	0.000	0.00	—	—	—	—	—
	»	2c	0.211	0.211	0.211	—	—	—	—	—
	»	2c	0.400	0.400	0.400	—	—	—	—	—
	bond	6h	0.416	0.890	0.416	-0.882	-0.878	1.788	0.029	0.342
	»	6h	0.208	0.208	0.687	-0.564	-0.553	1.580	0.463	0.234
	»	3d	0.500	0.000	0.000	-0.206	-0.202	0.990	0.582	0.103
	ring	6h	0.618	0.099	0.099	-0.106	0.248	0.318	0.460	0.058
	»	3e	0.500	0.500	1.000	-0.092	0.094	0.411	0.413	0.053
	»	6h	0.276	0.875	0.276	-0.056	0.137	0.230	0.311	0.035
	cage	2c	0.096	0.096	0.096	0.012	0.090	0.090	0.193	0.020
	»	2c	0.302	0.302	0.302	0.042	0.069	0.069	0.179	0.018
»	1b	0.500	0.500	0.500	0.032	0.035	0.035	0.102	0.010	

Из табл. 2 следует, что знаки и величины главных значений кривизны  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ , лапласиана  $\nabla^2\rho_b$  и электронной плотности  $\rho_b$  в критических точках типа bond в Ge, в соответствии с простейшей классификацией типов химической связи [21,22], подтверждают общепринятое представление о Ge как о соединении с высокой степенью ковалентности.

Несмотря на то что лапласиан электронной плотности отрицателен  $\nabla^2\rho_b < 0$  в критических точках bond первого типа, занимающих *d*-позиции в кристаллической структуре Sb, соотношения между абсолютными величинами главных значений кривизны  $|\lambda_{1,2}| < \lambda_3$  для данных критических точек не удовлетворяют условиям простейшей классификации, как для ковалентного, так и для ионного типов связи в кристалле [21,22]. У критических точек bond второго типа, находящихся в *e*-позициях кристаллической структуры Sb,  $\nabla^2\rho_b > 0$ , а соотношения между абсолютными величинами главных значений кривизны такие же, как у критических точек bond первого типа. Данные параметры главных значений кривизны распределения электронной плотности в критических точках типа bond в кристалле Sb, а также знаки и значения лапласиана  $\nabla^2\rho_b > 0$  могут рассматриваться как характерные для полуметалла.



**Рис. 1.** Парциальные плотности состояний *s*- и *p*-электронов на один атом, а также полная плотность электронных состояний в ячейке кристалла Te.

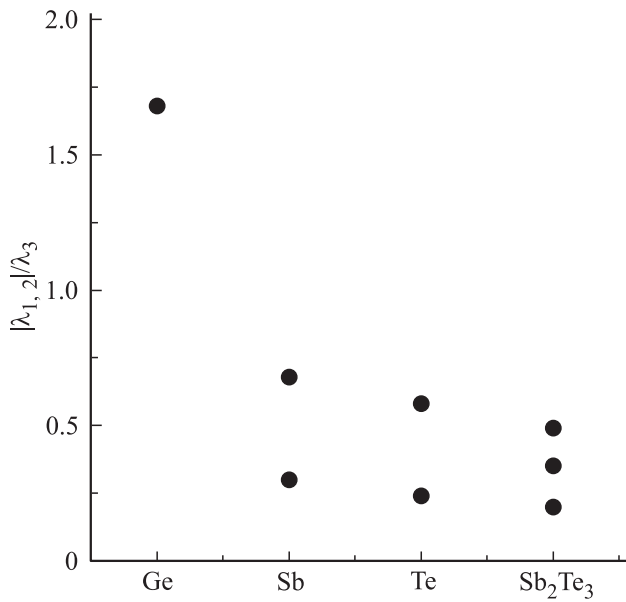


**Рис. 2.** Линии уровня распределения электронной плотности в плоскости кристалла  $\text{Te}$ , содержащей критические точки типа  $\text{bond}$  и  $\text{sage}$ .  $a$  — вклад  $s$ -электронов,  $b$  — вклад  $p$ -электронов,  $c$  — вклад  $s$ - и  $p$ -электронов,  $d$  — полная электронная плотность. Цифры около линий показывают значение электронной плотности на данной линии уровня в единицах  $\text{e}/\text{\AA}^3$ .

На рис. 1 показаны парциальные и суммарная плотности электронных состояний  $s$ - и  $p$ -электронов валентной полосы  $\text{Te}$ . Из данного рисунка следует, что с точностью до нескольких процентов вклады от  $s$ - и  $p$ -электронов в электронную плотность  $\text{Te}$  можно разделить. В области энергий от 0 до  $-6\text{eV}$ , основной вклад в которую дают  $p$ -электроны  $\text{Te}$ , вследствие дисперсии зон, разделение их на две области — зоны связывающих  $p$ -электронов с энергией от  $-6$  до  $-3\text{eV}$  и область неподделенной пары (от  $-3$  до  $0\text{eV}$ ), которое предлагалось в ранних работах по расчетам электронной структуры  $\text{Te}$  (см., например, [37]), может быть выполнено лишь с существенной ошибкой. Вследствие этого, вклад валентных  $p$ -электронов в распределение электронной плотности вблизи критических точек типа  $\text{bond}$  в кристалле  $\text{Te}$  оценивался нами без разделения на подобласти.

На рис. 2 представлено распределение электронной плотности от  $s$ - и  $p$ -электронов  $\text{Te}$  в кристаллической плоскости, которая параллельна плоскости  $(a, b)$  системы координат и пересекает ось  $c$  на половине высоты. В этой плоскости в пределах границы элементарной ячейки, обозначенной двумя наклонными пунктирными линиями, лежит одна из трех седловых критических точек  $\text{bond}$  первого типа с координатами  $(0.128, 0.128, 0.5)$ , которая находится на середине расстояния между двумя ближайшими атомами  $\text{Te}$ ,

принадлежащими одному витку спиральной структуры кристалла  $\text{Te}$  [30]. Вблизи данной плоскости находятся две из шести седловых критических точек  $\text{bond}$  второго типа с координатами  $(0.124, 0.619, 0.506)$  и  $(0.619, 0.124, 0.494)$ , которые обеспечивают связь между спиралью из атомов  $\text{Te}$ . В данной плоскости также располагается одна из трех критических точек типа  $\text{sage}$  с координатами  $(0.627, 0.627, 0.500)$ . На рис. 2,  $d$  дано распределение полной электронной плотности от  $s$ - и  $p$ -электронов  $\text{Te}$  в указанной плоскости, показанное с помощью линий уровня. Максимумы электронной плотности, между которыми находятся седловые критические точки  $\text{bond}$  первого и второго типа, происходят от атомов  $\text{Te}$  с координатами  $(0.263, 0.0, 0.333)$  и  $(0.0, 0.263, 0.667)$ , которые располагаются ниже и выше плоскости рисунка. На рис. 2,  $a$ – $c$  изображены соответственно парциальные вклады от  $s$ ,  $p$  и суммарный вклад от  $s$ - и  $p$ -электронов в электронную плотность седловых критических точек  $\text{bond}$  первого и второго типа, полученные методом CDD. Из рис. 2,  $a$  и  $b$  следует, что в электронную плотность критической точки  $\text{bond}$  первого типа  $s$ -электроны  $\text{Te}$  дают больший вклад, чем  $p$ -электроны, в то время как электронная плотность в критических точках  $\text{bond}$  второго типа обусловлена, главным образом, вкладом  $p$ -электронов. В ранних работах по расчету электронной зонной структуры  $\text{Te}$



**Рис. 3.** Отношения главных значений кривизны  $|\lambda_{1,2}| < \lambda_3$  в критических точках распределения электронной плотности типа bond для Ge, Sb, Te и  $Sb_2Te_3$ .

вкладом *s*-электронов в образование связи между атомами Te, находящимися внутри одной спирали, обычно пренебрегали [37].

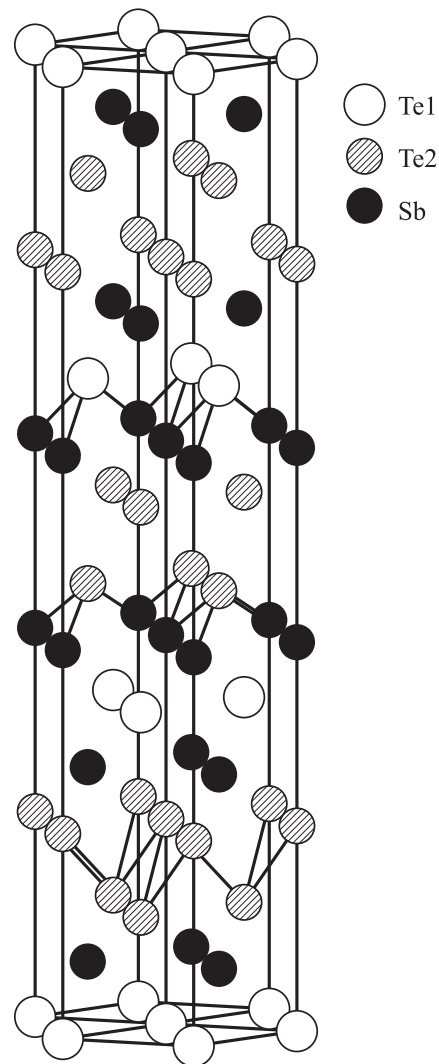
Несмотря на то что Te является полупроводником, параметры лапласиана и значения электронной плотности в критических точках типа bond для Te близки к значениям соответствующих параметров у полуметалла Sb.

Как следует из табл. 2, у всех трех критических точек типа bond в распределении электронной плотности в кристалле  $Sb_2Te_3$  лапласиан положителен  $\nabla^2\rho_b > 0$  и соотношения между главными значениями кривизны  $|\lambda_{1,2}| < \lambda_3$  аналогичны тем, которые были найдены для Sb и Te.

Если пренебречь небольшой эллиптичностью в распределении электронной плотности вблизи критических точек типа bond в Sb, Te и  $Sb_2Te_3$  и приближенно считать, что  $|\lambda_1| \approx |\lambda_2|$  для данных веществ, то можно использовать отношение  $|\lambda_{1,2}|/\lambda_3$  для критических точек типа bond как некоторую характеристику степени ковалентности химической связи в веществе [20–22]. Из рис. 3, на котором представлено данное отношение для всех критических точек типа bond в исследованных нами веществах, следует, что химическая связь в соединении  $Sb_2Te_3$  обладает наименьшей степенью ковалентности.

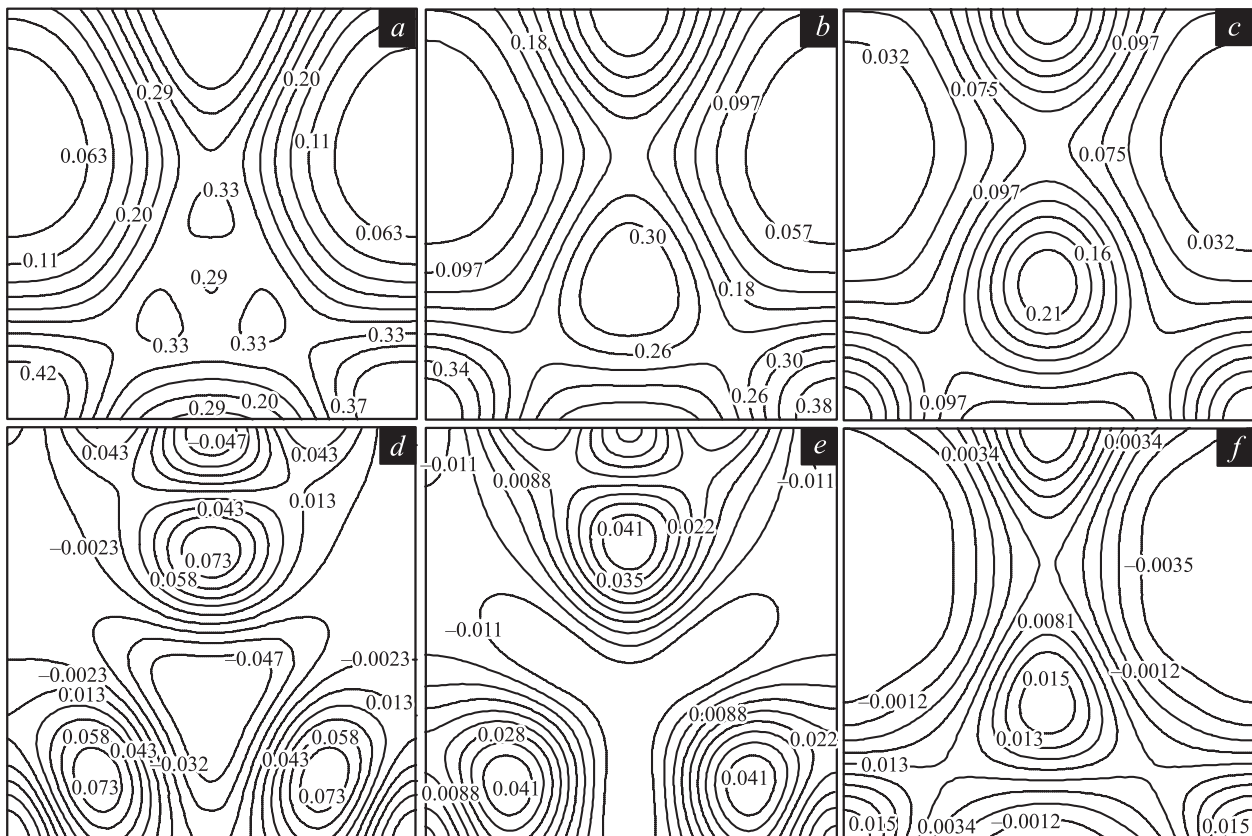
Кристаллическая структура  $Sb_2Te_3$  имеет ромбоэдрическую симметрию с пятью атомами в элементарной ячейке [31]: атомы  $Te_1$  занимают позиции типа 1a, атомы  $Te_2$  и Sb — позиции типа 2c. Но структуру  $Sb_2Te_3$  также часто (см., например, [38]) представляют в гексагональных осях в виде 15-слойной структуры, изображенной на рис. 4 и состоящей из трех наборов по пять слоев атомов в каждом (так называемые „quintuple layers of atoms“). Квинтет образуют слои с четвертого

по восьмой и с девятого по тринадцатый. На рис. 4 показаны 3 набора ближайших расстояний между атомами в структуре  $Sb_2Te_3$ , представленные в виде линий, соединяющих атомы. Критические точки типа bond в распределении электронной плотности находятся между атомами: Sb– $Te_2$  (первый набор критических точек типа bond), Sb– $Te_1$  (второй набор) и  $Te_2$ – $Te_2$  (третий набор). Они располагаются в плоскостях, параллельных плоскости гексагональных осей (*a, b*) и перпендикулярных оси *c*. Каждый из атомов имеет по 3 ближайших соседних атома и соответственно 3 критические точки bond. Первые два набора критических точек типа bond в структуре  $Sb_2Te_3$  характеризуют связь между атомами внутри квинтета атомных слоев, в то время как третий набор критических точек типа bond определяет параметры существенно более слабой связи между квинтетами. Распределение электронной плотности в трех плоскостях  $Sb_2Te_3$ , в каждой из которых содержится по три критические точки типа bond, представлено на рис. 5. На рис. 5, *a–c* показано распределение полной



**Рис. 4.** Кристаллическая структура соединения  $Sb_2Te_3$  в гексагональных координатных осях.





**Рис. 5.** Линии уровня распределения электронной плотности в плоскостях кристаллической структуры соединения  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , содержащих критические точки типа bond. *a, b и c* — полная электронная плотность, *d, e и f* — электронная плотность, полученная методом CDD.

электронной плотности и на рис. 5, *d–f* — распределение электронной плотности от *s*- и *p*-электронов атомов Sb и Te, полученное методом CDD. Рис. 5, *a и d* представляет распределение электронной плотности для первого набора критических точек типа bond, рис. 5, *b и e* — для второго набора и рис. 5, *c и f* — для третьего набора. Плоскости, содержащие критические точки типа bond, проведены параллельно плоскости (*a, b*) системы координат в гексагональных осях на высоте 0.574 с для первой тройки идентичных критических точек типа bond, на высоте 0.632 с — для второй тройки и 0.167 с — для третьей тройки критических точек типа bond в распределении электронной плотности в кристаллической структуре  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . На рис. 5, *a–c* максимумы в распределении электронной плотности в плоскостях рисунка происходят от атомов, лежащих выше и ниже плоскостей, в которых располагаются критические точки типа bond. На рис. 5, *d и e*, полученных методом CDD, отчетливо видны три критические точки в виде максимумов в распределении электронной плотности. Расположение линий уровня электронной плотности на рис. 5, *f* заметно отличается от такового на рис. 5, *d и e*. Видно, что в данной плоскости нет явно выраженных максимумов электронной плотности, обеспечивающей связь между квинтетами в структуре  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Данная плоскость является плоскостью скола для кристалла. Тем не менее

из табл. 2 и рис. 3 можно сделать вывод, что связь между квинтетами из слоев атомов в структуре  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  не является ван-дер-ваальсовой, как предполагалось в значительной части работ, посвященных исследованию электронной структуры  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , а, скорее, имеет признаки, характерные для полуметалла.

#### 4. Заключение

Расчеты электронной зонной структуры полупроводников Ge и Te, полуметалла Sb и соединения  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , проведенные с помощью программного комплекса WIEN2k, основанного на методе функционала электронной плотности, позволили найти параметры критических точек в распределении электронной плотности для указанных веществ. Показано, что химическая связь в Te и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  имеет существенно меньшую степень ковалентности, чем в Ge, и близка по характеру к связи в полуметаллической сурьме. Найденные особенности в распределении электронной плотности в кристаллической структуре соединения  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  могут быть использованы для объяснения необычных свойств класса псевдобинарных сплавов  $(\text{GeTe})_m - (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ , к которому принадлежит  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , а также служить признаком для поиска новых веществ, обладающих свойствами РСМ.

Авторы выражают благодарность И.А. Ткаченко за помощь в настройке пакета программ WIEN2k на многоцелевом вычислительном комплексе НИЦ „Курчатовский институт“ и Е.А. Марьину за помощь в подготовке иллюстраций.

## Список литературы

- [1] C. Wood. Rep. Prog. Phys. **51**, 459 (1988).
- [2] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J.H. Dil, J. Osterwalder, L. Patthey, A.V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y.S. Hor, R.J. Cava, M.Z. Hasan. Phys. Rev. Lett. **103**, 146401 (2009).
- [3] M. Wuttig, N. Yamada. Nature Mater. **6**, 824 (2007).
- [4] T. Siegrist, P. Merkelbach, M. Wuttig. Ann. Rev. Condens. Matter Phys. **3**, 215 (2012).
- [5] V.L. Deringer, R. Dronkowski, M. Wuttig. Adv. Funct. Mater. **25**, 6343 (2015).
- [6] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, M. Takao. J. Appl. Phys. **69**, 2849 (1991).
- [7] J.H. Coombs, A.P.J.M. Jongenelis, W. van Es-Spiekman, B.A. Jacobs. J. Appl. Phys. **78**, 4906 (1995).
- [8] M.H. Lankhost, B.W. Ketelaars, R.A. Wolters. Nature Mater. **4**, 347 (2005).
- [9] F. Xiong, A.D. Liao, D. Estrada, E. Pop. Science **232**, 568 (2011).
- [10] G. Lucovsky, R.M. White. Phys. Rev. B **8**, 660 (1973).
- [11] K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, M. Wuttig. Nature Mater. **7**, 653 (2008).
- [12] L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond. 3<sup>rd</sup> ed. Cornell U.P., Ithaca, N.Y. (1960).
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [14] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [15] W. Welnic, A. Pamungkas, R. Detemple, C. Steimer, S. Blügel, M. Wuttig. Nature Mater. **5**, 56 (2006).
- [16] M. Wuttig, D. Lüsebrink, D. Wamwangi, W. Welnic, M. Gilleßen, R. Dronkowski. Nature Mater. **6**, 122 (2007).
- [17] A.V. Kolobov, M. Krbal, P. Fons, J. Tominaga, T. Uruga. Nature Chem. **3**, 311 (2011).
- [18] A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, S.R. Ovshinsky. Phys. Rev. B **87**, 165206 (2013).
- [19] A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, M. Hase. J. Phys. Chem. C **118**, 10248 (2014).
- [20] R.F.W. Bader. In: Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Int. Series of Monographs on Chemistry 22. Oxford Science Publications, Oxford (1990).
- [21] C. Gatti. Z. Kristallogr. **220**, 399 (2005).
- [22] The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design / Ed. C.F. Matta, R.J. Boyd. WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim (2007).
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria) (2001). ISBN 3-9501031-1-2.
- [24] F. Tran, P. Blaha. Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009).
- [25] H. Dixit, R. Saniz, S. Cottenier, D. Lamoën, B. Patroens. J. Phys.: Condens. Matter **24**, 205503 (2012).
- [26] <http://computing.kiae.ru/>
- [27] A. Otero-de-la-Roza, E.R. Johnson, V. Luaña. Comp. Phys. Commun. **185**, 1007 (2014).
- [28] J.F.C. Baker, M. Hart. Acta Cryst. A **31**, 364 (1975).
- [29] C.S. Barrett, P. Cucka, K. Haefner. Acta Cryst. **16**, 451 (1962).
- [30] R. Keller, W.B. Holzapfel, H. Schulz. Phys. Rev. B **16**, 4404 (1977).
- [31] T.L. Anderson, H.B. Krause. Acta Cryst. B **30**, 1307 (1974).
- [32] G.G. Macfarlane, T.P. McLean, J.E. Quarrington, V. Roberts. Phys. Rev. **108**, 1377 (1957).
- [33] P. Grosse. Springer Tracts in Modern Physics. V. 48. Springer-Verlag, Berlin (1969).
- [34] R. Sehr, L.R. Testardi. J. Phys. Chem. Solids **23**, 1219 (1962).
- [35] International Tables for Crystallography. Volume A. Space-group symmetry / Ed. Th. Hahn. Springer (2005).
- [36] M. Morse, S.S. Cairns. In: Critical point theory in global analysis and differential geometry. Academic Press, N.Y. (1969).
- [37] J.D. Joannopoulos, M. Schlütter, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **11**, 2186 (1975).
- [38] G. Wang, T. Cagin. Phys. Rev. B **76**, 075201 (2007).