

## САМОСОГЛАСОВАННАЯ РЕЛЯТИВИСТСКАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ $A_3^IVB^V$

Королева О. С., Чулков Е. В.

Самосогласованным релятивистским методом псевдопотенциала в приближении локальной плотности рассчитывается электронная зонная структура и исследуется характер химической связи в семнадцати соединениях  $A_3^IVB^V$ , кристаллизующихся в решетках типа  $F_3Bi$  и  $Na_3As$ . Релятивистские ионные псевдопотенциалы вычисляются с учетом условия сохранения нормы. Показано, что запрещенная щель в соединениях, кристаллизующихся как в кубической, так и в гексагональной решетках, меньше в случае гексагональной упаковки. Величина спин-орбитального расщепления в точке  $\Gamma$  для  $Li_3B^V$  совпадает с таковой для свободных атомов As, Sb, Bi и уменьшается с увеличением атомного номера щелочного элемента. Учет скалярных релятивистских эффектов и спин-орбитального псевдопотенциала приводит к уменьшению величины запрещенной щели в антимонидах щелочных металлов на 0.2—0.7, в висмутидах — на 0.9—1.2 эВ. Анализ пространственного распределения зарядовой плотности показывает наличие ковалентной составляющей связи в соединениях лития. С увеличением номера щелочного атома усиливается перенос заряда от одновалентного атома к пятивалентному, уменьшается доля ковалентной составляющей связи и усиливается доля ионной составляющей.

Антимониды и висмутиды щелочных металлов состава  $A_3^IVB^V$  используются для создания фотокатодов благодаря их малому электронному сродству и довольно большим величинам квантового выхода [1]. Часть из этих соединений кристаллизуется в кубической структуре типа  $F_3Bi$ , другие имеют гексагональную решетку типа  $Na_3As$ . При этом ряд соединений наблюдается как в кубической, так и в гексагональной упаковках [1]. Несмотря на многолетнее практическое использование таких материалов, их электронная структура изучена относительно слабо. Так, в работах [2, 3] методом модельного эмпирического псевдопотенциала, экранирование которого рассматривалось в линейном приближении, была предпринята попытка установить качественную структуру некоторых антимонидов с кубической упаковкой и соединений  $Na_3Sb$  и  $K_3Sb$  с гексагональной решеткой. Кристенсен [4] вычислил зонную структуру соединений  $Li_3Sb$  и  $Cs_3Sb$  скалярным релятивистским методом ЛМТО и показал, что оба материала являются непрямозонными полупроводниками. Авторы [5] рассчитали самосогласованным методом ППВ зонный спектр  $Cs_3Sb$ . Наиболее детальный расчет и анализ электронной структуры соединений  $Li_3Sb$ ,  $K_3Sb$  и  $Cs_3Sb$  с кубической решеткой были проведены в работе [6] с помощью полного потенциального метода ЛППВ. Однако до настоящего времени не проводилось самосогласованных расчетов из первых принципов для висмутидов и многощелочных антимонидов с кубической решеткой, а также для антимонидов и висмутидов с гексагональной упаковкой. Цель настоящей работы — проведение расчетов электронной структуры восьми соединений с кубической решеткой ( $Li_3Sb$ ,  $K_3Sb$ ,  $Na_3KSb$ ,  $K_3CsSb$ ,  $Cs_3Sb$ ,  $Li_3Bi$ ,  $K_3Bi$ ,  $Cs_3Bi$ ) и шести соединений с гексагональной упаковкой ( $Li_3Sb$ ,  $Na_3Sb$ ,  $K_2NaSb$ ,  $K_3Sb$ ,  $Na_3Bi$ ,  $K_3Bi$ ). Для более полного исследования электронной структуры группы соединений  $A_3^IVB^V$  с гексагональной решеткой выполнялись расчеты соединений  $Li_3P$ ,  $Li_3As$  и  $Na_3As$ . Вычисления проводились в рамках самосогласованной псевдопотенциальной схемы, учитывающей как скалярные релятивистские эффекты, так и спин-орбитальное взаимодействие. Последнее представляется

необходимым ввиду важности релятивистских эффектов в атомах сурьмы и висмута. Предварительные результаты для ряда соединений были представлены в работе [7].

## Метод расчета

В псевдопотенциальном подходе одноэлектронный гамильтониан задачи записывается в виде (ат. ед.)

$$\mathbf{H} = -\frac{\nabla^2}{2} + W_{ps}(\mathbf{r}) + V_n[\rho_V(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho_V(\mathbf{r})], \quad (1)$$

кристаллический псевдопотенциал  $W_{ps}(\mathbf{r})$  представляется суммой ионных не-локальных псевдопотенциалов  $W_{ps}^l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}-\boldsymbol{\tau}|)$ :

$$W_{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{l, \mathbf{R}, \boldsymbol{\tau}} W_{ps}^l(|\mathbf{r}-\mathbf{R}-\boldsymbol{\tau}|) P_l(\theta, \varphi), \quad (2)$$

где векторы  $\mathbf{R}$  и  $\boldsymbol{\tau}$  описывают соответственно положения элементарных ячеек и атомов внутри ячейки,  $P_l(\theta, \varphi)$  — оператор проектирования, центрированный на узле  $\{\mathbf{R}, \boldsymbol{\tau}\}$  и отбирающий из волновой функции компоненту с орбитальным квантовым числом  $l$ . Кулоновский (хартриевский)  $V_n(\mathbf{r})$  и обменно-корреляционный  $V_{xc}(\mathbf{r})$  потенциалы строятся на псевдозарядовой плотности  $\rho_V(\mathbf{r})$ . Для обменно-корреляционного потенциала используется приближение локальной плотности [8, 9]. Релятивистские ионные псевдопотенциалы элементов генерируются согласно [10]. С точностью до  $\alpha^2$  ( $\alpha=1/137.04$ ) релятивистский псевдопотенциал иона может быть представлен в виде суммы среднего псевдопотенциала  $\bar{W}_{ps}^l$ , учитывающего все скалярные релятивистские эффекты, и спин-орбитального псевдопотенциала  $W_{s0}^l$ , описывающего спин-орбитальное взаимодействие [10-12]:

$$W_{ps}(\mathbf{r}) = \sum_l |l\rangle [\bar{W}_{ps}^l(\mathbf{r}) + W_{s0}^l(\mathbf{r}) \mathbf{L}\mathbf{S}] \langle l|. \quad (3)$$

В этом выражении  $\mathbf{L}$  и  $\mathbf{S}$  есть операторы момента импульса и спина соответственно  $|l\rangle\langle l| = P_l(\theta, \varphi)$ . В соответствии с (3) релятивистский гамильтониан можно записать в форме

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{s0}, \quad (4)$$

где  $\mathbf{H}_0$  определяется выражением (1) с тем отличием, что вместо нерелятивистского псевдопотенциала в (1) используется средний релятивистский псевдопотенциал  $\bar{W}_{ps}^l$ . Уравнение Шредингера с  $\mathbf{H}_0$  решается самосогласованным образом. Итерационная процедура осуществляется до тех пор, пока разность между входящим и выходящим потенциалами не становится меньше, чем  $10^{-3}$  ат. ед. В разложении псевдоволновой функции используются плоские волны в количестве  $\sim 80-100$  на атом, что позволяет получить собственные значения гамильтониана  $\mathbf{H}_0$  с точностью до 0.02 эВ. Найденные псевдоволновые функции применяются в качестве базисных для построения спин-орбиталей, из которых конструируется вариационная волновая функция для нахождения собственных значений гамильтониана (4).

## Результаты расчета. Обсуждение

В качестве примера рассчитанной зонной структуры на рис. 1 показаны дисперсионные кривые для соединения  $\text{Li}_3\text{Sb}$  в кубической (рис. 1, а) и гексагональной (рис. 1, б) упаковках, вычисленные в скалярном релятивистском варианте. Из рисунков видно, что электронная структура соединения состоит

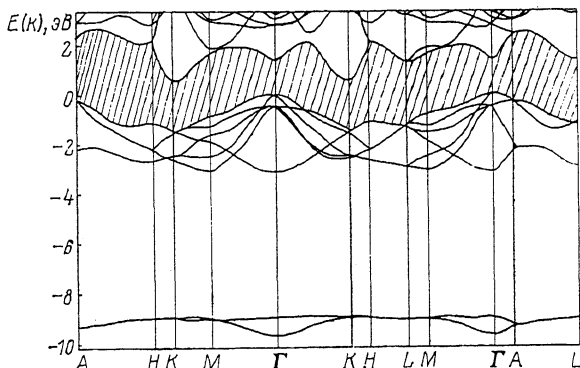
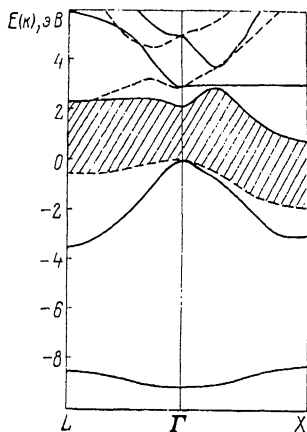


Рис. 1. Зонная структура соединения  $\text{Li}_3\text{Sb}$  вдоль направлений симметрии зоны Бриллюэна для кубической решетки (а) и для гексагональной упаковки (б).

из трех групп полос (это характерно для всех рассматриваемых соединений). Нижние полосы — одна для кубической решетки и две для гексагональной — определяются  $5s$  ( $3s$ ,  $4s$ ,  $6s$ )-состояниями атома сурьмы (фосфора, мышьяка, висмута) и отделяются широкой гетерополярной щелью от группы валентных полос, происходящих из  $5p$  ( $3p$ ,  $4p$ ,  $6p$ )-состояний атома  $\text{Sb}$  ( $\text{P}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Bi}$ ) с небольшой примесью  $p$ - и  $d$ -состояний щелочного атома. Выше располагается группа полос зоны проводимости, отделенная фундаментальной запрещенной щелью от полос валентной зоны. В случае  $\text{Li}_3\text{Sb}$  наименьшая величина запрещенной щели определяется непрямым переходом из потолка валентной зоны в точке  $\Gamma$  в дно зоны проводимости в точке  $X$  (случай кубической решетки) или в точке  $K$  (для гексагональной упаковки). Ширина щели в кубической решетке получилась равной  $0.77$  эВ, в то время как для гексагональной структуры  $E_g = 0.57$  эВ. Наименьшая прямая щель имеет место в точке  $\Gamma$  и равна  $2.17$  и  $1.35$  эВ для кубической и гексагональной решеток соответственно. Надежные экспериментальные измерения ширины запрещенной щели в  $\text{Li}_3\text{Sb}$  пока отсутствуют. Приведенная в работе [13] оценка ширины щели  $2.9$  эВ в кубической решетке соответствует, по-видимому, прямому переходу.

Полностью релятивистская зонная структура кубического соединения  $\text{Li}_3\text{Sb}$  приведена на рис. 2. Из рисунка видно, что учет спин-орбитального псевдопотенциала приводит к расщеплению двухкратно вырожденной верхней валентной полосы во всей зоне Бриллюэна, исключая точку  $\Gamma$  и частичному снятию

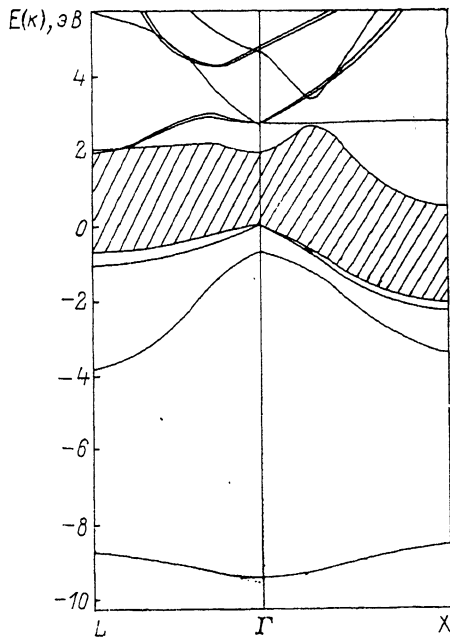


Рис. 2. Релятивистская зонная структура соединения  $\text{Li}_3\text{Sb}$  в кубической решетке.

Таблица 1

Расчитанные ширины запрещенных щелей  
и величины спин-орбитального расщепления (в эВ)  
верхней валентной полосы в точках  $\Gamma$  ( $\Delta_0$ ),  $X$  ( $\Delta_X$ ),  $L$  ( $\Delta_L$ )

Соединение	Запрещенная щель		$\Delta_0$	$\Delta_X$	$\Delta_L$
	скалярная релятивистская	экспериментальная			
$\text{Li}_3\text{Sb}$	0.77 ( $\Gamma \rightarrow X$ )	—	0.62	0.23	0.35
$\text{KNa}_3\text{Sb}$	0.38 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ )	1.0—1.1	0.52	0.25	0.28
$\text{K}_3\text{Sb}$	0.28 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ )	1.4	0.43	0.25	0.26
$\text{CsK}_3\text{Sb}$	0.95 ( $1/2 \Gamma X \rightarrow \Gamma$ )	1.0—1.2	0.47	0.27	0.22
$\text{Cs}_3\text{Sb}$	0.88 ( $X \rightarrow \Gamma$ )	1.6	0.43	0.15	0.31
$\text{Li}_3\text{Bi}$	0.49 ( $\Gamma \rightarrow X$ )	—	1.83	0.54	0.97
$\text{K}_3\text{Bi}$	0.27 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ )	—	1.25	0.58	0.71
$\text{Cs}_3\text{Bi}$	0.52 ( $X \rightarrow \Gamma$ )	<0.7	1.44	0.32	0.17

трехкратного вырождения в  $\Gamma$ . Величина спин-орбитального расщепления  $\Delta_0$  в  $\Gamma$  оказалась равной 0.62 эВ, что совпадает со значением  $\Delta_0$ , полученным методом ЛППВ [6], в котором явным образом учитываются и остовные, и валентные электроны. Интересно, что спин-орбитальное расщепление в свободном атоме сурьмы равно 0.62—0.64 эВ (в зависимости от используемого приближения для обменно-корреляционного потенциала). Это означает, что в  $\text{Li}_3\text{Sb}$  спин-орбитальное расщепление потолка валентной зоны в  $\Gamma$  определяется таковым в свободном атоме Sb. Ширина щели при учете спин-орбитального псевдопотенциала уменьшается на 0.2 эВ как в кубической, так и в гексагональной решетках. Одинаковая величина спин-орбитального расщепления в этих решетках объясняется практически одинаковым характером упаковки в этих соединениях.

В табл. 1 и 2 показаны вычисленные характеристики запрещенных щелей и спин-орбитального расщепления вырожденной верхней валентной полосы в рассматриваемых соединениях. Из приведенных данных можно сделать следующие выводы.

1. Ширина запрещенной щели в соединениях, кристаллизующихся как в кубической, так и в гексагональной решетках ( $\text{Li}_3\text{Sb}$ ,  $\text{K}_3\text{Sb}$ ,  $\text{K}_3\text{Bi}$ ), меньше в случае гексагональной упаковки. Это согласуется с экспериментальными

Таблица 2

Расчитанные ширины запрещенных щелей (в эВ)  
для соединений со структурой  $\text{Na}_3\text{As}$

Соединение	Запрещенная щель		
	скалярная релятивистская	полная релятивистская	экспериментальная
$\text{Li}_3\text{P}$	0.92 ( $\Gamma \rightarrow K$ )	0.91 ( $\Gamma \rightarrow K$ )	—
$\text{Li}_3\text{As}$	0.80 ( $\Gamma \rightarrow K$ )	0.71 ( $\Gamma \rightarrow K$ )	—
$\text{Na}_3\text{As}$	0.25 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ )	0.23 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ )	—
$\text{Li}_3\text{Sb}$	0.57 ( $\Gamma \rightarrow K$ )	0.37 ( $\Gamma \rightarrow K$ )	—
$\text{Na}_3\text{Sb}$	-0.15 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ )	-0.32 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ )	1.0—1.1
$\text{NaK}_3\text{Sb}$	0.03 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ )	-0.13 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ )	—
$\text{K}_3\text{Sb}$	0.09 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ )	-0.05 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ )	1.1—1.3
$\text{Na}_3\text{Bi}$	-0.34 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ )	-0.85 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ )	—
$\text{K}_3\text{Bi}$	-0.36 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ )	-0.90 ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ )	—

данными для  $K_3Sb$  [1]. Отметим, что в работе [3] был получен противоположный результат. Возможно, это объясняется тем, что в настоящих расчетах используется существенно более точные псевдопотенциалы и экранирование учитывается полностью самосогласованным образом.

2. С увеличением атомного номера щелочного элемента от Li к Cs характер фундаментальной запрещенной щели изменяется в следующей последовательности:

- а) непрямая щель ( $\Gamma \rightarrow X$ ,  $\Gamma' \rightarrow K$ ;  $Li_3Sb$ ,  $Li_3Bi$ ,  $Li_3P$ ,  $Li_3As$ ),
- б) прямая щель ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ;  $KNa_3Sb$ ,  $K_3Si$ , . . .);
- в) непрямая щель ( $X \rightarrow \Gamma$ ;  $Cs_3Sb$ ,  $Cs_3Bi$ ).

Учет спин-орбитального псевдопотенциала не меняет тип перехода во всех соединениях, за исключением  $Cs_3Bi$ , в котором тип перехода начинает определяться переходом  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ . Полученное изменение запрещенной щели непосредственно связано с увеличением параметра решетки, определяемым щелочным элементом [6, 14, 15].

3. Величина спин-орбитального расщепления верхней валентной полосы в точке  $\Gamma$  для соединений  $Li_3B^V$  практически совпадает с таковой для свободных атомов P, As, Sb и Bi. С увеличением атомного номера щелочного элемента  $A$  в ряду  $A_3B^V$  величина  $\Delta_0$  уменьшается, что вызвано усиливающимся переносом заряда от щелочных атомов к пятивалентным. Спин-орбитальное расщепление вырожденной валентной полосы в  $A_3B^V$  определяется  $p$ -компонентной спин-орбитального псевдопотенциала пятивалентного элемента.

4. Сравнение с известными экспериментальными данными показывает, что ширины энергетических щелей оказываются систематически заниженными. Более того, в ряде соединений щель получается отрицательной. Неточное описание запрещенной щели является следствием использования для обменно-корреляционного потенциала приближения локальной плотности [16]. Так, применение функционала локальной плотности дает для арсенида галлия щель шириной 0.25 [17], а эксперимент — 1.52 эВ [18]. В случае германия расчет [17] привел к пересечению полос валентной зоны и зоны проводимости. Несмотря на этот недостаток, приближение локальной плотности может быть использовано для анализа: а) тенденций в изменении величины и характера запрещенных щелей, б) влияния релятивистских эффектов, в частности спин-орбитального расщепления, в) пространственного распределения зарядовой плотности, г) типа химической связи. Правильного описания ширины запрещенной щели удастся достичь в квазичастичном подходе, основанном на использовании одночастичных гриновских функций и более точном учете вкладов в собственно энергетический оператор [19, 20]. В этом подходе одноэлектронные энергии можно вычислять через поправки к собственным значениям гамильтониана, получаемого в приближении локальной плотности [19–21].

Для оценки влияния релятивистских эффектов на ширину энергетических щелей были проведены нерелятивистские самосогласованные расчеты для соединений в кубической ( $K_3Sb$ ,  $KNa_3Sb$ ) и гексагональной ( $K_3Sb$ ,  $Na_3Bi$ ,  $K_3Bi$ ) решетках. Величины энергетических щелей, определяемые прямым переходом  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ , получились в этих соединениях равными соответственно 0.57, 0.84, 0.28, 0.27 и 0.14 эВ. Сравнение с данными табл. 1 и 2 показывает, что учет скалярных релятивистских эффектов приводит к уменьшению ширины щели в антимонидах щелочных металлов на 0.1–0.5 эВ. Использование спин-орбитального псевдопотенциала дополнительно уменьшает ширину щели на 0.1–0.2 эВ. В случае висмутидов влияние релятивистских поправок на ширину щели становится решающим фактором, определяющим отрицательные значения энергетических щелей. Так, учет скалярных релятивистских эффектов уменьшает ширину щели на 0.5–0.7 эВ. Спин-орбитальный псевдопотенциал приводит к дополнительному уменьшению на 0.4–0.6 эВ. Подобные результаты были получены в работе [17] для арсенида галлия, где было показано, что

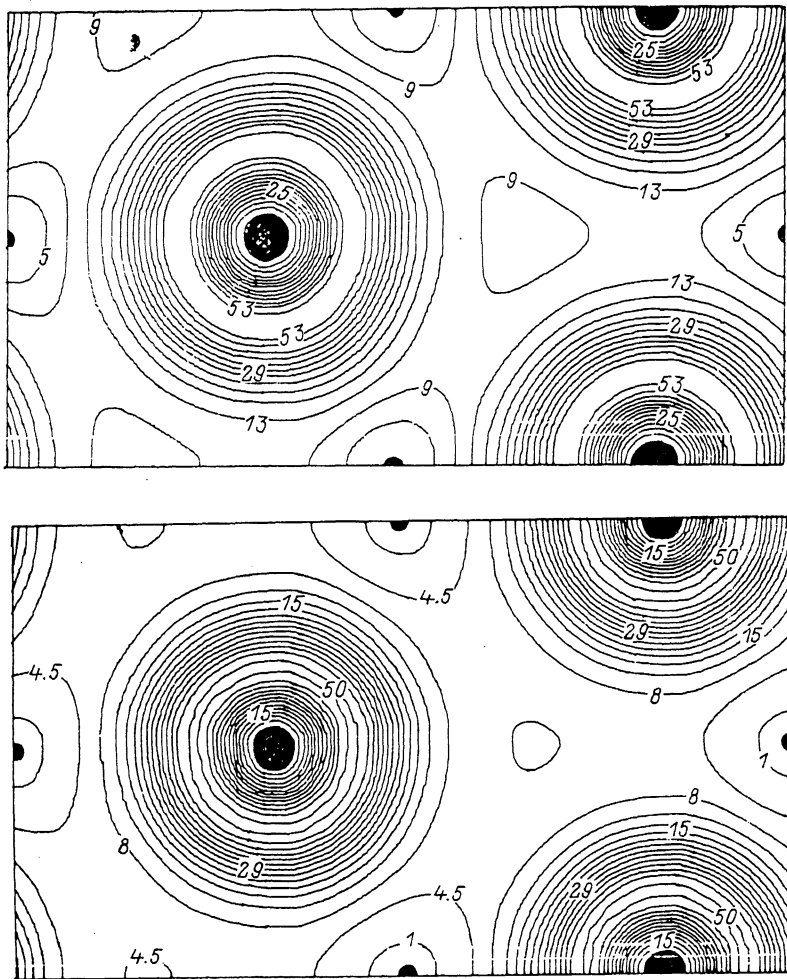


Рис. 3. Контурное изображение полной зарядовой плотности для соединений  $\text{Li}_3\text{Sb}$  (а) и  $\text{Na}_3\text{Sb}$  (б) в гексагональной плоскости.

Плотность приведена в  $10^{-3}$  ат. ед. и нормирована на 16 электронов в элементарной ячейке.

использование скалярных релятивистских эффектов уменьшает ширину щели на 0.5 эВ.

Представляет интерес сравнить настоящие результаты с данными других расчетов. Так, например, Кристенсен [4] получил для непрямой щели ( $\Gamma \rightarrow X$ ) в  $\text{Li}_3\text{Sb}$  величину  $E_g = 0.74$  эВ (см. сообщение об этом в [6]), что отлично согласуется с нашим результатом  $E_g = 0.77$  эВ. Более полное сопоставление можно провести с расчетами [6]. Это сравнение показывает отличное согласие характеристик зонной структуры  $\text{Li}_3\text{Sb}$ . Так, непрямая запрещенная щель  $E_g$  ( $\Gamma \rightarrow X$ ) и прямая щель  $E_g$  ( $\Gamma \rightarrow \Gamma$ ) различаются на 0.03 эВ. Ширина валентной зоны  $W = 9.3$  эВ отличается от рассчитанной в [6] на 0.15 эВ. Величина спин-орбитального расщепления  $\Delta_0 = 0.62$  эВ совпадает с  $\Delta_0$  в [6]. Таким образом, два разных первопринципных самосогласованных метода дали практически одинаковую зонную структуру соединения  $\text{Li}_3\text{Sb}$ . В отличие от  $\text{Li}_3\text{Sb}$  для  $\text{K}_3\text{Sb}$  имеются различия между нашими данными и результатами [6] и связаны они

главным образом с величиной запрещенной щели. Настоящий расчет дал  $E_g(\Gamma \rightarrow \Gamma) = 0.28$  эВ, в то время как в [6]  $E_g(\Gamma \rightarrow \Gamma) = 0.56$  эВ. Величина спин-орбитального расщепления  $\Delta_0$  потолка валентной зоны в  $\Gamma$  получилась одинаковой в обоих расчетах. Причины расхождения в ширине запрещенной щели неясны. Интересно, что проведенный нами нерелятивистский расчет дал для  $E_g(\Gamma \rightarrow \Gamma)$  величину 0.57 эВ (см. выше). Самосогласованное вычисление электронной структуры кубического  $\text{Cs}_3\text{Sb}$  проводилось в работах [4-6]. Тип щели получился во всех расчетах одинаковым: ширина щели определяется прямым переходом  $X \rightarrow \Gamma$ . При этом  $E_g(X \rightarrow \Gamma) = 0.52$  [4], 0.62 [6], 0.76 эВ [5]. Последнее значение хорошо согласуется с настоящим результатом. Величина спин-орбитального расщепления  $\Delta_0 = 0.42$  эВ, найденная в [6], отлично согласуется с  $\Delta_0$  из табл. 1.

Для анализа химической связи удобно использовать пространственное распределение зарядовой плотности. В качестве примера на рис. 3, а и б показано распределение псевдозарядовой плотности в гексагональных соединениях  $\text{Li}_3\text{Sb}$  и  $\text{Na}_3\text{Sb}$  в плоскости, перпендикулярной гексагональной оси и проходящей через атомы Li (Na) и Sb. На рис. 4, а и б приведено распределение разностной зарядовой плотности для соединений  $\text{Li}_3\text{Sb}$  и  $\text{Na}_3\text{Sb}$ . Из рис. 4, а видно, что в  $\text{Li}_3\text{Sb}$  образуется ковалентная составляющая связи между атомами лития и сурьмы. При этом не наблюдается переноса заряда от щелочного атома к атому Sb. Как следует из рис. 4, б, в случае  $\text{Na}_3\text{Sb}$  наблюдается перенос заряда от атомов Na к пятивалентным атомам. При этом образуется типичная ионная связь при отсутствии ковалентной составляющей. С увеличением атомного номера щелочного элемента ионная составляющая связи усиливается. Из рассмотренных соединений ковалентная составляющая связи присутствует в висмутиде, арсениде и антимонидах лития, в то время как ионная связь реализуется в антимонидах и висмутидах остальных щелочных металлов:  $\text{Na}_3\text{Sb}$  и  $\text{Li}_3\text{P}$ . Этот вывод подтверждается характером зонной структуры в целом и в окрестности точки  $\Gamma$  в частности. В соединениях лития проявляется хорошо выраженная дисперсия полос валентной зоны. В то же время в остальных соединениях нижняя и верхняя группы валентных полос имеют небольшую ширину, а полосы в  $\Gamma$ , определяющие потолок валентной зоны, являются практически бездисперсионными, что является признаком ионного характера химической связи.

Интересно отметить, что уменьшение величины спин-орбитального расщепления потолка валентной зоны в точке  $\Gamma$  в соединениях  $\text{A}_3\text{BV}$ , наблюдаемое при увеличении атомного номера щелочного элемента, коррелирует с переносом заряда от щелочного атома к пятивалентному. В соединениях лития величина спин-орбитального расщепления практически совпадает с таковой в свободном атоме мышьяка (сурьмы, висмута). Но уже в соединениях с натрием  $\Delta_0$  становится меньше, чем в  $\text{Li}_3\text{BV}$ , и уменьшается при переходе к  $\text{K}_3\text{BV}$ . Для подтверждения такой корреляции в приближении локальной плотности были проведены расчеты спин-орбитального расщепления для свободного атома сурьмы при добавлении электронов в 5p-оболочку нейтрального атома. При добавлении в 5p-состояние 0.5 электрона (имеем ион  $\text{Sb}^{-0.5}$ ) величина спин-орбитального расщепления уменьшается на 0.08 эВ по отношению к  $\Delta$ , вычисленному для атома сурьмы в конфигурации  $\text{Sb } 5s^{2.0} 5p^{3.0}$ . В ионе  $\text{Sb}^{-0.75} 5s^{2.0} 5p^{3.75}$  становится меньше уже на 0.11 эВ.

*Заключение.* Проведены самосогласованный релятивистский расчет электронной структуры и анализ химической связи для семнадцати соединений  $\text{A}_3\text{BV}$  в кубической и гексагональной упаковках. Показано, что соединения лития являются непрямоугольными полупроводниками. Увеличение атомного номера щелочного элемента приводит к выпрямлению щели. Однако в соединениях цезия щель вновь характеризуется непрямым переходом. Анализ влияния релятивистских эффектов на ширину запрещенной щели в соединениях сурьмы

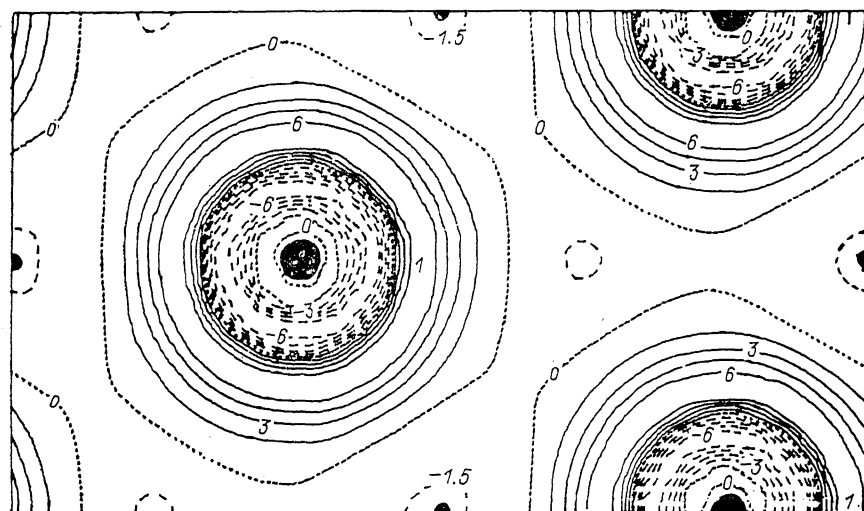
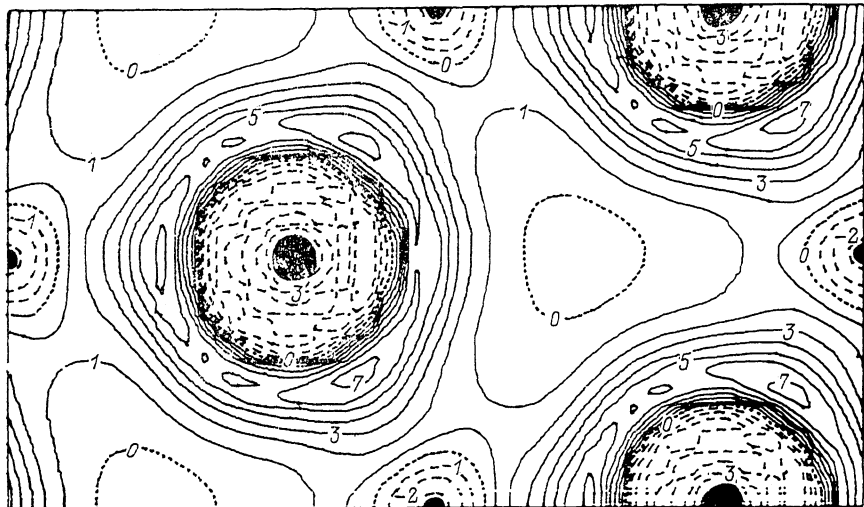


Рис. 4. Контурное изображение разностной зарядовой плотности (разности между самосогласованной плотностью и плотностью, построенной на суперпозиции атомных плотностей) для соединений  $\text{Li}_3\text{Sb}$  (а) и  $\text{Na}_3\text{Sb}$  (б) в гексагональной плоскости.

Плотность дана в  $10^{-3}$  ат. ед. Сплошные линии соответствуют положительной, штриховые — отрицательной, точечные — нулевой разности.

и висмута свидетельствует о принципиальной важности учета таких эффектов. Для более успешного количественного, а в ряде соединений и качественного описания ширины щели представляется целесообразным проведение самостоятельного исследования в рамках квазичастичного подхода, использующего GW-приближение [19-21]. Химическая связь в соединениях лития характеризуется отсутствием переноса заряда от атома лития к пятивалентному атому и наличием ковалентной составляющей связи. С увеличением атомного номера щелочного элемента усиливается перенос заряда от щелочного атома к пятивалентному и связь становится преимущественно ионной, что в наибольшей степени реализуется в соединениях цезия.



Список литературы

- [1] Sommer A. Фотоэмиссионные материалы. М., 1973. 177 с.
- [2] Мостовский А. А., Чалдышев В. А., Караваев Г. Ф., Климин А. И. // Изв. АН СССР. Сер. Физика, 1974. Т. 38. С. 195.
- [3] Мостовский А. А., Чалдышев В. А., Киселев В. П., Климин А. И. // Изв. АН СССР. Сер. Физика. 1976. Т. 40. С. 2490.
- [4] Christensen N. E. / Phys. Rev. 1985. V. B52. P. 207.
- [5] Nishikawa A., Niizeki K., Shindo K., Tanaka H. // J. Phys. Soc. Japan. 1985. V. 54. P. 4059.
- [6] Wei S. H., Zunger A. // Phys. Rev. 1987. V. B35. P. 3952.
- [7] Chulkov E. V., Koroleva O. S., Silkin V. M. / Proc. Int. Conf. on the Physics of Semicond. Thessaloniki, August 6—10, 1990 / Ed. by E. M. Anastassakis, J. D. Joannopoulos. Singapore, 1990. V. 3. P. 1743.
- [8] Kohn W., Sham L. J. // Phys. Rev. 1965. V. A140. P. 1133.
- [9] Hedin L., Lundqvist B. I. // J. Phys. 1971. V. C4. P. 2062.
- [10] Чулков Е. В., Силкин В. М., Ширькалов Е. Н. // ФММ. 1987. V. 64. P. 213.
- [11] Kleinman L. // Phys. Rev. 1980. V. B21. P. 2630.
- [12] Bachelet G. B., Schluter M. // Phys. Rev. 1982. V. B25. P. 2103.
- [13] Gobrecht R. // Phys. St. Sol. 1966. V. 13. P. 429.
- [14] Zallen R., Paul W. // Phys. Rev. 1964. V. A134. P. 1628.
- [15] Samara G. A. // Phys. Rev. 1983. V. B27. P. 3494.
- [16] Sham L. J., Schluter M. // Phys. Rev. 1985. V. B32. P. 3883.
- [17] Bachelet G. B., Christensen N. E. // Phys. Rev. 1985. V. B31. P. 879.
- [18] Aspnes D. E. // Phys. Rev. 1976. V. B14. P. 5331.
- [19] Hybersten M. S., Louie S. G. // Phys. Rev. 1986. V. B34. P. 5390.
- [20] Gobdy R. W., Schluter M., Sham L. J. // Phys. Rev. 1988. V. B37. P. 10159.
- [21] Von der Linden W., Horsh P. // Physica Scripta. 1988. V. 38. P. 617.

Институт физики прочности  
и материаловедения СО РАН  
Томск

Получена 4.03.1991  
Принята к печати 28.06.1991