

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В СЕЛЕНИДЕ ГЕРМАНИЯ

Ф. М. Гашимбаде, Д. А. Гусейнова, А. М. Алиев

УДК 621.315

Плотность электронного заряда валентных зон для слоистого полупроводникового соединения GeSe рассчитана с использованием волновых функций псевдопотенциального гамильтониана. Показано, что в GeSe значительная часть заряда нижних четырех валентных зон сосредоточена вблизи атомов Se. Заряд следующей группы четырех зон сосредоточен в основном вблизи атомов Ge. Для зон 9—16 заряд практически располагается посередине между атомами Ge и Se. Интересной особенностью обладает распределение заряда самых верхних валентных зон 17—20. По-видимому, эти зоны обязаны своим происхождением  $p$ -состояниям атомов Se и частично  $s$ -состояниям атомов Ge.

Ранее нами было рассчитано распределение плотности заряда электронов всех 20 валентных зон GeSe на плоскостях симметрии (100) и (010) [1]. Расчет, проведенный методом псевдопотенциала, показал, что максимум плотности заряда располагается на линии, соединяющей соседние атомы Ge и Se. В то же время скопление заряда вблизи аниона свидетельствует о некоторой доле ионности связи.

Для того чтобы проследить за изменением характера распределения заряда в зависимости от номера зоны, в настоящей работе рассчитана зарядовая плотность для отдельных групп валентных зон. Распределение заряда рассчитывалось с использованием волновых функций, полученных из расчета зонной структуры GeSe методом псевдопотенциала [2]. На рассчитанной нами плотности состояний валентных зон GeSe наблюдается пять пиков. Ясно выраженная группировка зон позволила нам рассмотреть пять групп по четыре зоны в валентной зоне GeSe.

Зарядовая плотность для каждой из групп зон рассчитывалась по формуле

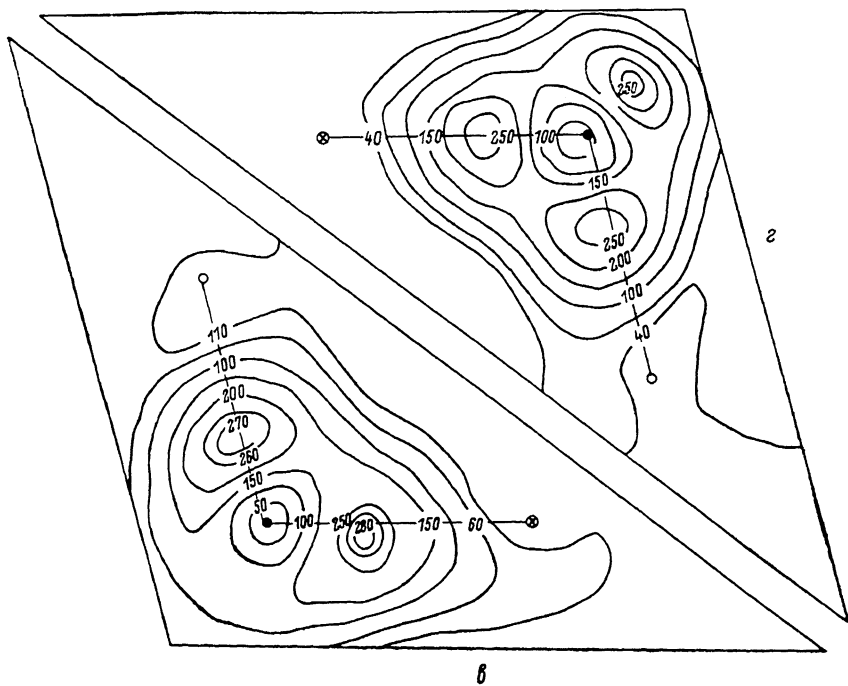
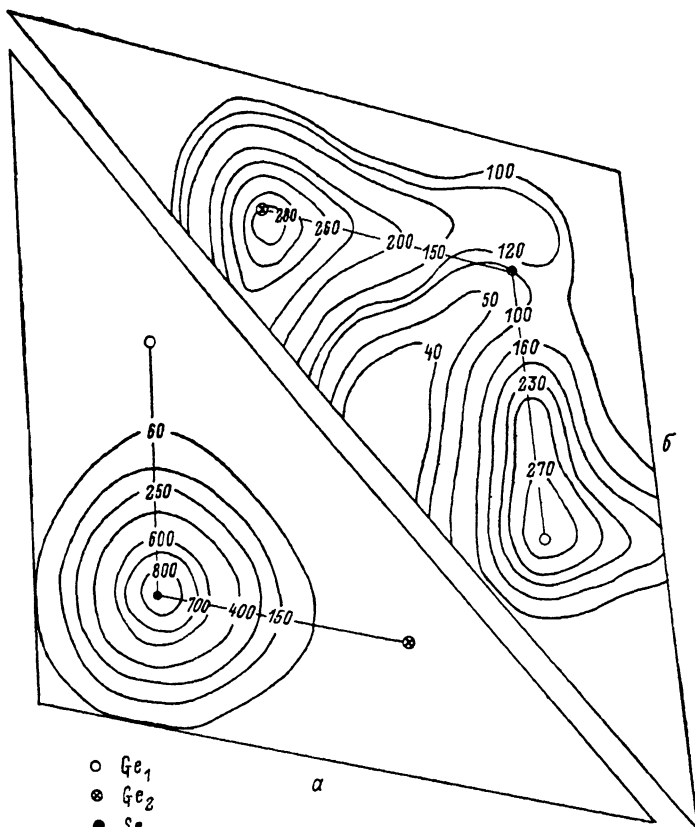
$$\rho(r) = \frac{2}{\Omega_0 n_T} \sum_i \alpha_i \sum_v \sum_T \left| \sum_G C_G^v e^{iG \cdot r} \right|^2,$$

где  $\Omega_0$  — объем элементарной ячейки,  $n_T$  — порядок фактор-группы по подгруппе трансляций пространственной группы  $D_{2h}^{16}$ ;  $\alpha_i$  — вес  $i$ -й специальной точки зоны Бриллюэна;  $v$  — индекс валентной зоны;  $\hat{T}$  — операция симметрии;  $C_G^v$  — коэффициенты разложения волновой функции электрона по плоским волнам.

Специальные точки для зоны Бриллюэна орторомбической решетки были определены нами по схеме, предложенной в работе [3]. Таким образом, собственные значения и собственные функции находились в следующих восьми точках зоны Бриллюэна:

$$k_1 = \left( \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \right), k_2 = \left( \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8} \right), k_3 = \left( \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8} \right), k_4 = \left( \frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8} \right), \\ k_5 = \left( \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8} \right), k_6 = \left( \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8} \right), k_7 = \left( \frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} \right), k_8 = \left( \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8} \right)$$

с весом  $\alpha_i = 1/8$  для всех точек; координаты точек приведены в единицах  $(2\pi/a, 2\pi/b, 2\pi/c)$ .



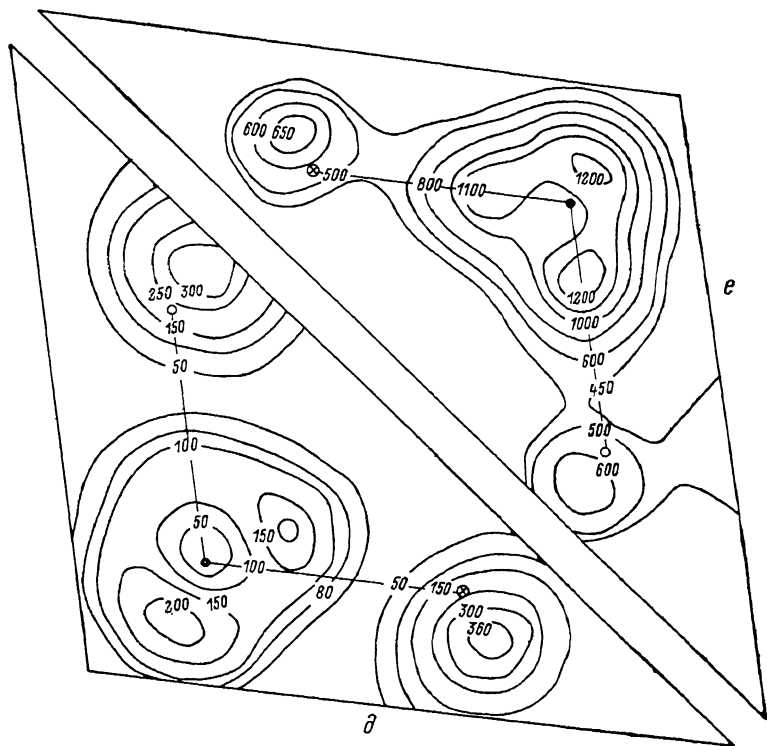


Рис. 1. Распределение плотности заряда для зон 1—4 (а), 5—8 (б), 9—12 (в), 13—16 (г) 17—20 (д) и всех валентных зон (е).

На рис. 1, а—е приведены распределения плотности заряда для отдельных групп валентных зон, а также для всей совокупности валентных зон на плоскости, содержащей две различные связи Ge—Se. При этом одна из связей расположена вдоль слоев, а другая — поперек.

На рис. 1, а изображено распределение заряда четырех самых нижних валентных зон. Видно, что большая часть электронной плотности сосредоточена около атома Se. Эти зоны соответствуют почти негибридизованным *s*-состояниям атомов Se, т. е. принадлежат несвязывающим состояниям.

Зарядовое распределение следующей группы зон 5—8 показано на рис. 1, б. Заряд этой группы зон происходит из смешивания *s*- и *p*-орбиталей Ge и сконцентрирован вблизи атома Ge с преимущественным вкладом *s*-состояний. Обращает на себя внимание более сильная вытянутость распределения заряда зон 5—8 поперек слоев по сравнению с направлением вдоль слоев. Возможно, что это обстоятельство связано с укорочением связи Ge—Se в соответствующем направлении и большим перекрытием электронных облаков вдоль этой связи.

На рис. 1, в, г показано распределение заряда двух следующих групп валентных зон 9—12 и 13—16. Для них характерно наличие максимума плотности заряда посередине линии, связывающей соседние атомы Ge и Se. Следовательно, эти зоны соответствуют связывающим состояниям Ge—Se и происходят преимущественно из *p*-подобных орбиталей. Фактически имеются три связи Ge—Se, одна из них расположена вне плоскости рисунка.

Зарядовая плотность самой верхней группы валентных зон 17—20 показана на рис. 1, д. Антисвязывающий характер распределения заряда зон 17—20 виден из того, что заряд сконцентрирован вне линий, связывающих соседние атомы Ge—Se. По-видимому, заряд, сконцентрированный между валентными штрихами, обеспечивает жесткость угла между валентными связями. На рис. 1, е показано распределение заряда всех

валентных зон вместе, из которого ясно виден ковалентный характер связи Ge—Se внутри слоев.

Характер распределения заряда вдоль направлений связей Ge—Se, а также между слоями наглядно демонстрируется на рис. 2. Здесь  $Se_1-Ge_1$  — это связь между атомами внутри одной гофрированной плоскости,  $Ge_1-Se_2$  — поперек гофрированной плоскости, а  $Se_2-Ge_2$  — это связь между слоями. Кривая 1 дает распределение общего числа валентных электронов вдоль этих слоев. Кривая 2, изображающая распределение плоскости заряда для зон 1—4, по мере удаления от атомов Se, резко спадает, что указывает на происхождение этих зон из  $s$ -состояний Se. Заряд элек-

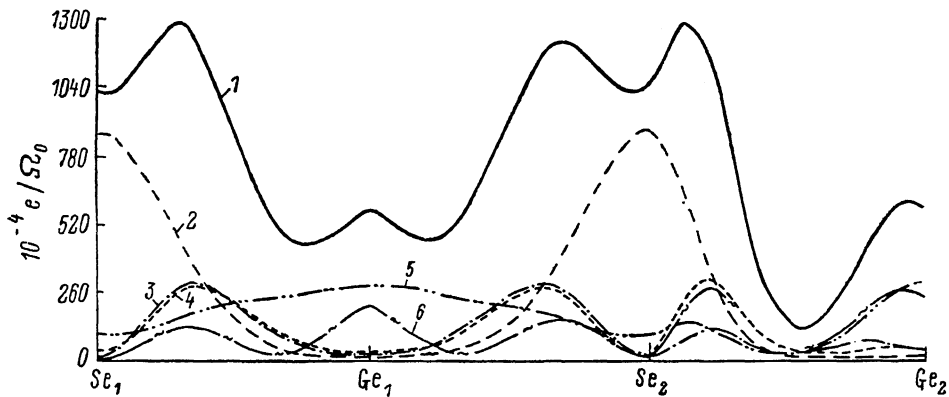


Рис. 2. Распределение заряда вдоль направлений связи для зон 1—20 (1), 1—4 (2), 5—8 (3), 9—12 (4), 13—16 (5) и 17—20 (6).

тронов, принадлежащих зонам 5—8 (кривая 3), слабо спадает по мере удаления от атомов Ge, что является следствием гибридизации и свидетельствует об их вкладе в связывающие состояния. На возможный вклад  $p$ -орбиталей в эти зонные состояния указывает характерное распределение заряда около атома Se. Ход кривых 4, 5, изображающих распределение плотности заряда для зон 9—12 и 13—16, практически совпадает. Четко видно, что вдоль связи распределение заряда имеет максимум, а в межслоевом пространстве — минимум.

Интересна особенность распределения заряда зон 17—20 (кривая 6), которые мы ранее отнесли к антисвязывающим состояниям. По-видимому, можно утверждать, что эти зоны обязаны  $s$ -состояниям атомов Ge и  $p$ -состояниям атомов Se. Таким образом, заряды  $s$ -электронов дают вклад как в связывающие, так и антисвязывающие состояния.

Из рис. 2 можно приблизительно оценить ионность соединения GeSe, она составляет  $\approx 0.4 e$ , где  $e$  — заряд электрона.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Гашидзе Ф. М., Гусейнова Д. А., Алиев А. М. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 1. С. 275—277.  
 [2] Valiukonis G., Gashimzade F. M., Guseinova D. A. et al. // Phys. St. Sol. (b). 1983. V. 117. P. 81—92.  
 [3] Chadi M. L., Cohen M. L. // Phys. Rev. 1973. V. B8. P. 5747—5750.

Институт физики АН АзССР  
Баку

Поступило в Редакцию  
7 апреля 1988 г.