

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЗАРЯДОВ НА СВЯЗЯХ В СТРУКТУРЕ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ

Т.Р. МЕХТИЕВ

Институт Физики АН Азербайджана

370143, Баку, пр. Г. Джавида, 33

Исследованы распределения плотностей электронного заряда на связях в кристаллической структуре селенида галлия и их изменения в условиях одноосного давления, направленного перпендикулярно плоскости слоев. Приводится возможная интерпретация полученных результатов.

В работах [1-4] опубликованы хорошо согласующиеся результаты расчетов методом псевдопотенциала зонной структуры селенида галлия. Там же были опубликованы сведения о распределениях плотности электронного заряда, из которых следовало, что в межслоевом пространстве имеется слабое связывание атомов селенов двух соседних слоев. В работах [5-7] были приведены оценки величин кулоновского и вандерваальсовского взаимодействий между слоями и сделан вывод, что вклад электронной компоненты в межслоевое взаимодействие является существенным и, по-видимому, играет малую, но значимую роль в процессе возникновения политипов селенида галлия. Учет вклада электронной компоненты становится особенно важным, когда в результате экспериментов производится возбуждение кристалла GaSe и происходит заполнение электронами его зоны проводимости. Изучение характеров распределений плотности зарядов для пятой и шестой групп зон (обозначения зон см. в работах [1,4]) указывает на их родственность. Шестая группа по отношению к пятой является антисвязывающей по (Ga-Ga) внутрислоевой связи и слабосвязывающей по (Se-Se) между слоями. Известно также, что при деформациях кристаллической решетки селенида галлия в направлении перпендикулярном плоскости слоев основные изменения зонной структуры возникают на энергетических уровнях пятой и шестой групп зон, формируемых р-состояниями Ga и Se и s-состояниями Ga [1,4] (дно зоны проводимости и потолок валентной зоны, шестая и пятая группы зон).

В настоящей работе приведены данные теоретических исследований по распределениям плотностей зарядов на связях в кристаллической структуре селенида галлия, возникающих при сжатии и растяжении внутрислоевой (Ga-Ga) и межслоевой (Se-Se) связей (пространственная группа симметрии и параметр "а" кристаллической решетки остаются неизменными). Кроме того, в настоящей работе не учитываются деформационные изменения валентного угла (Ga-Ga-Se). Такая модельная ситуация может наблюдаться при одноосном, перпендикулярном плоскости слоев, сжатии и растяжении кристалла GaSe.

Все количественные вычисления производились на основе зонных расчетов, выполненных методом псевдопотенциала [1-4]. Модельные псевдопотенциалы Ga и Se строились по методике, предложенной в работе [8], с дальнейшим уточнением подгоночных коэффициентов. Значения параметров кристаллической структуры были выбраны из работы [9].

Распределение плотности заряда строилось по выражению

$$\rho(\vec{r}) = e \int d\vec{k} \psi^*(\vec{k}, \vec{r}) \psi_n(\vec{k}, \vec{r})$$

с использованием метода особых точек [10].

Характеристики зонной структуры и распределения зарядовой плотности можно легко связать, используя понятие локальной плотности заряда [4]:

$$N(\vec{r}, E) = \frac{1}{\alpha} \sum_{\vec{k}, n} \delta(E_{\vec{k}}^n - E) \rho_{\vec{k}}^n(\vec{r}),$$

$$\text{где } \alpha = \int_{V_E} N(r, E) dE;$$

V_E – область энергий занятых валентных состояний.

Суммирование по \vec{k} производится в пределах первой зоны Бриллюэна.

Выражение позволяет найти гистограмму плотности состояний с весовыми коэффициентами, равными плотности заряда в рассматриваемой точке \vec{r} , которую располагают в характерных точках связей или местах расположения атомов.

Анализ гистограмм локальной плотности заряда первой группы валентных зон показал, что это состояние достаточно протяженно в плоскости ху и искажено по отношению к сферически симметричным s-состояниям. Характерна форма пика локальной плотности заряда. Если бы он образовывался просто кристаллическим расщеплением невзаимодействующих состояний, то он должен был быть симметричным, так как амплитуды пиков, на которые расщепляется исходное состояние, определялось бы только плотностью заряда. Асимметрия, которая наблюдается в пике локальной плотности заряда, указывает на то, что он образуется слабосвязанными состояниями. Наше предположение подтверждается тем фактом, что в точке расположения атома амплитуда электронной плотности выше для антисвязывающего и, следовательно, более высокоэнергетического состояния, при котором электроны локализируются на связываемых атомах. Для связывающего состояния с меньшей энергией электроны локализируются на связи вне атомных остовов. Таким образом, данная асимметрия пика локальной плотности прямо указывает, что связанными оказываются именно ближайшие атомы селенов соседних слоев.

То обстоятельство, что в гистограммах локальной плотности заряда максимумы, соответствующие второй и третьей группам, присутствуют не только в местах расположения атомов Ga и Se, но и на их связях, указывает, что происхождение этих групп нельзя связывать со связями, образованными только чистыми или же только гибридованными атомными орбиталями. Анализ гистограмм позволяет предложить следующую схему. Молекулярный терм связанного состояния, относящийся к молекуле селенида галлия, при сближении с другой молекулой образует два состояния, из которых связывающее, более низкоэнергетическое (вторая группа), будет относиться ко всему слою (Se-Ga-Ga-Se), и антисвязывающее, высокоэнергетическое (третья группа), представляет по существу связанное состояние отдельных молекул селенида галлия.

Анализ максимумов локальной плотности заряда, соответствующих четвертой группе валентных зон свидетельствует о наличии связывающих и антисвязывающих состояний внутри группы. Кроме того, становится ясным тот факт, что эта группа вносит наибольший, относительно других групп, вклад в ковалентный заряд межслоевого пространства. Последнее как будто вступает в противоречие с тем фактом, что изменение межслоевого промежутка при одноосной перпендикулярно слою деформации слабо влияет на дисперсию зон четвертой группы в направлении ГА зоны Бриллюэна. Однако, этот результат является следствием того, что состояние оказывается протяженным в плоскости ху (т.е. слоев).

На всех гистограммах локальной плотности заряда легко обнаружить сложную структуру, соответствующую пятой группе зон (потолок валентной зоны). Слабая на Se и связи селен-галлий внутри слоя, она приобретает доминирующий характер на Ga и (Ga-Ga) связи. Небольшая асимметричность структуры позволяет предположить, что она формируется состояниями, которые не являются чисто связывающими. С другой стороны, характер распределений зарядовой плотности шестой группы (дно зоны проводимости) явно указывает на ее родственность с пятой группой. Она антисвязывающая по (Ga-Ga) связи и слабо связывающая по (Se-Se) между слоями.

Введем обозначения: (Ga-Ga) – связь между атомами галлия внутри слоя; (Ga-Se(1)) – связь между галлием и селеном внутри слоя; (Se(1)-Se(2)) – связь между ближайшими атомами селенов двух соседних слоев. Изменения длин рассматриваемых связей приведены в таблице 1:

Таблица 1

Длина (Ga-Ga) связи, в Å	Длина (Se-Se) межслоевой связи, в Å	Обозначения вариантов на рисунках
2,58626	3,90800	■
2,45874	3,85211	•
2,34716	3,72457	*
2,39498	3,63634	Δ
2,26746	3,55054	x

Анализ публикуемых в настоящей работе распределений плотности электронного заряда на связях при изменениях расстояний между атомами (Ga-Ga) внутри и

(Se-Se) между слоями указывает на следующие наблюдаемые особенности:

- Уменьшение (увеличение) расстояния между (Ga-Ga) внутри слоя приводит к соответственным изменениям в зарядовой плотности между атомами галлия (рис.1а) и слабому увеличению (уменьшению) плотности заряда на связи (Se-Se) между слоями (рис.1б). Положение максимума плотности заряда в рассматриваемых связях не меняется;
- Уменьшение (увеличение) расстояния между (Se-Se) между слоями приводит к соответственным изменениям в распределении зарядовой плотности между ними (рис.3а) и слабому увеличению (уменьшению) плотности заряда на связи (Ga-Ga) внутри слоя (рис.3б). Положение максимума плотности заряда в рассматриваемых связях не меняется;
- Уменьшение (увеличение) расстояния между (Ga-Ga) внутри слоя или (Se-Se) между слоями приводит к существенному перераспределению плотности заряда в связях атома галлия с атомами селенов ближайшего окружения (рис.2а,б). Наблюдается смещение положения максимума распределения плотности заряда для (Ga-Se(1)) связи;

Рассмотрим эти особенности более детально

1. Уменьшение (увеличение) расстояния между (Ga-Ga) внутри слоя.

Эта связь строго направлена вдоль оси z перпендикулярной плоскости слоя. Деформация кристалла в данном направлении не приводит к разориентациям связей (Ga-Ga), (Ga-Se(1)) и (Se(1)-Se(2)).

При уменьшении или увеличении расстояния между атомами галлия наблюдаются соответственные изменения распределения зарядовой плотности на связи, сильные изменения в распределении плотности заряда вдоль связи (Ga-Se(1)) и слабые изменения распределения плотности на связи (Se(1)-Se(2)). Распределение заряда на связи (Se(1)-Se(2)) имеет вид перевернутого купола с небольшим плато в минимуме, располагающимся в центре связи. Наличие плато обусловлено перекрытием волновых функций атомов селенов. К сожалению, точность расчетов не позволяет зафиксировать очень слабый максимум в центре связи. Изменения зарядовой плотности на связи (Se(1)-Se(2)) происходят в противофазе к изменениям зарядовой плотности на связи (Ga-Ga), то есть уменьшение (увеличение) расстояния между галлиями внутри слоя, приводящее к росту (спаду) плотности заряда на этой связи, приводит к уменьшению (увеличению) заряда между ближайшими селенами соседних слоев (межслоевое пространство).

Более интересно развиваются изменения на связи (Ga-Se(1)). При уменьшении расстояния между атомами галлия на связи (Ga-Se(1)) наблюдается последовательное снижение плотности заряда в максимуме с одновре-

менным его смещением в сторону атома селена. Далее, изменения достигают некоторого минимума, соответствующего расстоянию между атомами галлиев, определенному из рентгеновских исследований. Затем процесс идет в обратную сторону – возникает максимум, который по мере роста в нем плотности заряда смещается в сторону от селена.

Обычно такой эффект наблюдается при разориентации межатомных связей. Последние приводят к изменениям во взаимодействиях атомов кристаллической структуры и, следовательно, степени их гибридизации.

В данном случае нет разориентации связи, но изменения длины (Ga-Ga) связи приводят к искажениям галлиевого тетраэдра, и, следовательно, будут влиять на степень гибридизации галлия.

2. Уменьшение (увеличение) расстояния между (Se-Se) между слоями

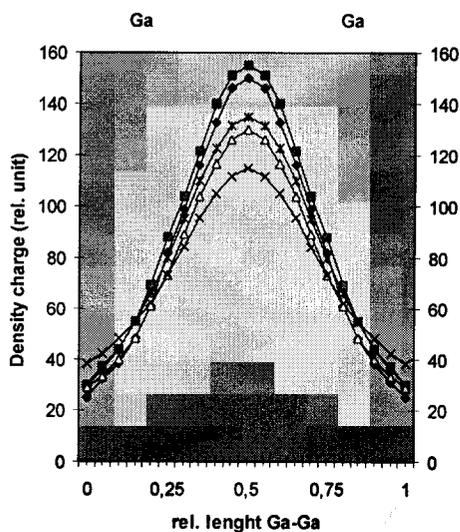
Деформация кристалла GaSe в направлении перпендикулярном плоскости слоев приводит, прежде всего, вследствие слабости межслоевого взаимодействия, к изменению величины межслоевого промежутка и, следовательно, расстояний между ближайшими атомами селенов двух соседних слоев. При не очень больших значениях деформации изменения параметра "а" структуры малы, и, вследствие этого, их можно не учитывать, как и изменениями длин связей внутри слоя и всех валентных углов, кроме (Ga-Se(1)-Se(2)). Эту точку зрения подтверждают теоретические и экспериментальные данные по значениям деформационных потенциалов.

Изучение наблюдаемых изменений распределения плотности заряда в (Ga-Ga), (Ga-Se(1)) и (Se(1)-Se(2)) связях структуры селенида галлия указывает на схожесть с изменениями, которые мы обсудили в первом пункте (сравните рис. 1-3). Заметим, что изменение валентного угла (Ga-Se(1)-Se(2)) не должно приводить к смещению положения максимума плотности заряда на связи (Se(1)-Se(2)), а влияет только на его величину. С другой стороны, предположение об искажении галлиевого тетраэдра, в условиях использованной для расчетов модели (изменяется только межслоевое расстояние), невозможно.

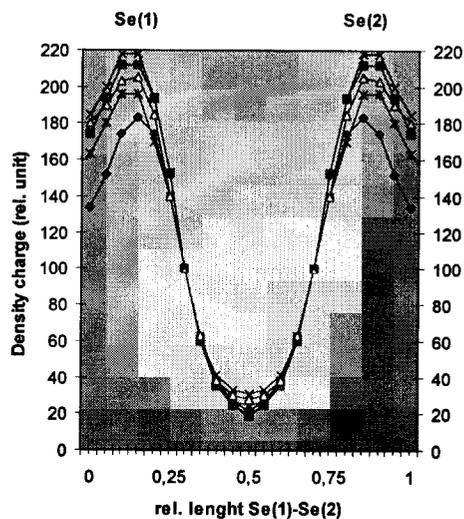
Можно предположить, что в действительности происходит не изменение валентного угла (Ga-Se(1)-Se(2)), а разориентация связи (Se(1)-Se(2)). Последняя должна проявиться в виде изменений в распределениях плотности заряда вблизи атомов селенов и, в частности, в направлении от атома селена к атому галлия, слабо влияя на распределения плотности заряда вблизи атомов галлия и в центре связи (Ga-Ga).

Асимметрия пика локальной плотности уменьшается при отклонениях длины (Se(1)-Se(2)) связи от некоторой оптимальной величины, соответствующей значению, определенному из рентгеновских исследований. Таким образом, действительно наблюдается разориентация (Se(1)-Se(2)) связи.

Полученные данные могут быть использованы при изучении слоистых кристаллов группы $A^{III}B^{VI}$, а также в тех расчетах колебательных спектров этих материалов, для которых необходимо иметь полную информацию о картинах и характерах распределений плотности заряда на связях в них.



a



б

Рис. 1(а, б). Плотности электронного заряда вдоль связей (Ga-Ga) (а) и (Se(1)-Se(2)) (б) в зависимости от расстояния между галлиями в кристаллической структуре GaSe.

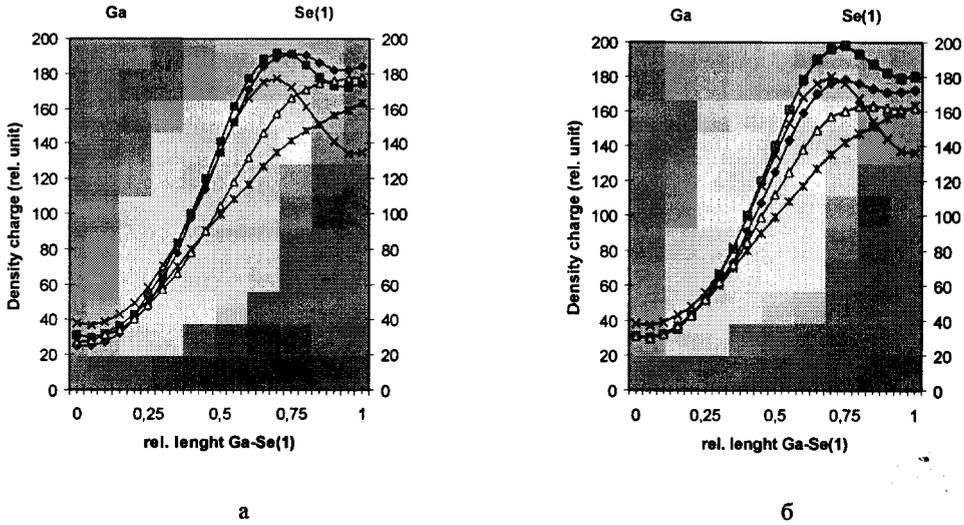


Рис. 2 (а, б). Плотности электронного заряда вдоль связи (Ga-Se(1)) в зависимости от расстояний Ga-Ga (а) и Se(1)-Se(2) (б) в кристаллической структуре селенида галлия.

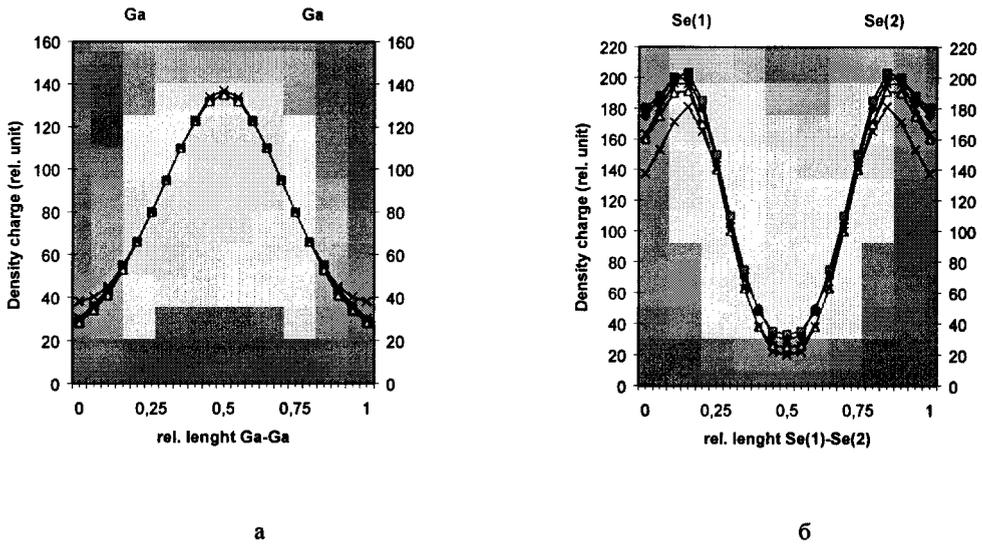


Рис. 3 (а, б). Плотности электронного заряда вдоль связей (Ga-Ga) (а) и (Se(1)-Se(2)) (б) в зависимости от расстояния Se(1)-Se(2) в кристаллической структуре селенида галлия.

- [1] I. Deppe. *Il Nuovo Cimento*, 1981, v. 64B, № 1, pp. 111-150.
- [2] In "Electrons and Phonons in Layered Crystal Structure", by J. Weiting and M. Schluter, 1979, Holland, USA, England.
- [3] T.R. Mekhtiyev, A. Aliyev. Satellite conference of the XXX annual meeting of European high pressure research group, Baku, 1992, p. 23-25.
- [4] T.P. Mekhtiev. Докторская диссертация "Химическая связь и энергетические спектры политипов селенида галлия" Баку, 1992, с. 346.
- [5] T.P. Mekhtiev, B.P. Радионов, A.M. Алиев. Письма ЖЭТФ, 1991, т.17, вып. 2
- [6] T.P. Mekhtiev, B.C. Рыпневский, В.Я. Штейнрайбер. Докл. Ан Азерб. ССР, 1980, т. XXXVI, №3, с. 16-20.
- [7] T.P. Mekhtiev. *Fizika*, 1997, т. 3, № 2.
- [8] O.B. Константинов, Ш.К. Насибуллаев, M.M. Панатов. ФТП, 1977, т.11, в.5, с.881-885.
- [9] A. Kuhn, A. Chevy, R. Chevalier. *Phys. Stat. Sol.* (a), 1975, v.31, p. 469-475.
- [10] D.J. Chady, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*8, 1973, p.5747.

T.P. MEHTIYEV

T.R. Mehdiyev

HALLIUM SELENİDİN STRUKTURUNDAKI RABİTƏLƏRDƏ YÜKLƏR SİXLİĞİNİN PAYLANMA XÜSUSİYYƏTLƏRİ.

Hallium selenidin kristallik strukturundakı rabitələrdə elektrik yükləri sıxlığının paylanması və laylara perpendikulyar olan bir-oxly təzyiq şəraitində onların dəyişməsi tədqiq olunmuşdur. Alınan nəticələrin mümkün interpretasiyası verilmişdir.

T.R. Mekhtiyev

FEATURES OF DISTRIBUTION OF DENSITY CHARGES ON BOUNDS IN STRUCTURE OF GALLIUM SELENIDE

The distributions of density of an electronic charge on bounds in crystalline structure of gallium selenide and their change under conditions of single-axis pressure directed perpendicularly to a plane of layers are investigated. The possible interpretation of the obtained result is given.

Дата поступления: 01.03.98

Редактор: Ф.М. Гашимзаде