

УДК 541.57

Д.И. Блецкан¹, К.Е. Глухов¹, В.Н. Кабаций², В.В. Вакульчак¹¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: crystal_lab457@yahoo.com²Мукачевский государственный университет, 89600, Мукачево, ул. Ужгородская, 26

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НИЗКО- И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗ ДИСУЛЬФИДА ГЕРМАНИЯ

Методом функционала плотности рассчитаны энергетическая зонная структура, полная и локальные парциальные плотности состояний, пространственное распределение электронной плотности заряда низкотемпературной (α -) и высокотемпературной (β -) фаз GeS_2 . Для обеих фаз выполнен теоретико-групповой анализ, позволивший установить симметрию волновых функций в ряде высокосимметричных точек зоны Бриллюэна и установить структуры зонных представлений валентных зон. Исходя из симметрии волновых функций установлены правила отбора для прямых оптических дипольных переходов. Из результатов расчета зонных структур следует, что обе фазы GeS_2 являются непрямозонными полупроводниками. Показано, что наличие в элементарной ячейке слоистого β - GeS_2 двух трансляционно-неэквивалентных трёхслойных пакетов приводит к давыдовскому расщеплению. Теоретически оценены величины эффективных масс электронов и дырок.

Ключевые слова: дисульфид германия, полиморфизм, электронная структура, плотность состояний, эффективная масса.

1. Введение

Исследование фазовых взаимодействий в системе Ge-S вблизи состава с 66 ат. % S позволило установить существование в ней двух модификаций дисульфида германия (GeS_2): низкотемпературной (α -), область устойчивости которой простирается до 793 К в случае избытка германия, или до 770 К – в случае избытка серы, и высокотемпературной (β -), которая стабильна вплоть до температуры плавления [1, 2]. Еще две тетрагональные фазы высокого давления GeS_2 описаны в [3–7]. В работе [8] сообщается о существовании δ -фазы GeS_2 .

Большинство физических свойств полупроводников (оптические, фотоэмиссионные, фотоэлектрические, фотолюминесцентные и др.) можно объяснить особенностями строения энергетических зон в k -пространстве и величинами межзонных промежутков в различных точках первой

зоны Бриллюэна. Однако данные об электронной структуре и природе межзональных взаимодействий для полиморфных модификаций GeS_2 отсутствуют. Одной из главных причин отсутствия такого рода исследований является большое количество атомов в элементарной ячейке и низкая симметрия моноклинных α - и β -фаз GeS_2 .

В настоящей работе электронная структура двух стабильных при нормальных условиях кристаллических моноклинных α - и β -фаз дисульфида германия изучена в рамках единого приближения – метода функционала плотности (DFT). В результате для обеих модификаций GeS_2 впервые получены и проанализированы электронные структуры, полные и парциальные плотности электронных состояний, пространственное распределение электронной плотности заряда валентных электронов.

2. Кристаллическая структура

Кристаллическая структура α - и β -модификаций GeS_2 , изучена в [9–11]. Обе фазы кристаллизуются в моноклинной структуре, симметрия которой описывается пространственной группой Pc и параметрами решетки $a = 6.809$, $b = 22.55$, $c = 6.875$ Å, $\beta = 120.45$, $z = 12$ в случае α -фазы и $P2_1/c$ и параметрами $a = 6.720$, $b = 16.101$, $c = 11.436$, $\beta = 90.88$, $z = 16$ в случае β -фазы. Основным структурным элементом обеих модификаций является тетраэдр $[\text{GeS}_4]$. В соответствии с габитусом и спайностью β -фаза имеет ярко выраженную 2D слоистую структуру, состоящую из трёхслойных пакетов – «сэндвичей» $-\text{S}-\text{Ge}-\text{S}-$ (рис. 1, а), в которых имеются равные количества тетраэдров $[\text{GeS}_4]$, обобществляющих либо четыре вершины, либо две вершины и одно ребро; проекция одного такого трёхслойного пакета на плоскость (001) изображена на рис. 1, б. Сочлененные вершинами тетраэдры $[\text{GeS}_4]$ образуют бесконечные цепи (две на элементарную ячейку), тянущиеся вдоль оси X, причем ребра, таким образом связанных тетраэдров, являются по этому направлению продолжением один другого (рис. 1, б). По обе стороны к цепочкам вершинами примыкают мостиковые тетраэдры, сочленяющиеся между собой посредством ребер, что приводит к образованию специфических сдвоенных тетраэдров $[\text{Ge}_2\text{S}_6]$, связывающих вышеописанные цепи в трёхслойные пакеты, расположенные перпендикулярно оси Z, по два на элементарную ячейку (рис. 1, в), с весьма совершенной спайностью по (001). Трёхслойные пакеты связаны между собой за счет слабого вандер-ваальсовского взаимодействия внешних атомов серы. В структуре β - GeS_2 содержатся четыре типа разной степени искаженности тетраэдры $[\text{GeS}_4]$ (обозначенные на рис. 1, б цифрами 1, 2, 3, 4), характеризующиеся межатомными расстояниями $\text{Ge}-\text{S}$ 2,17 – 2,29 Å.

Валентные углы $\text{S}-\text{Ge}-\text{S}$ в структурных группировках $[\text{GeS}_4]$ составляют 99,8–117,6°, а углы $\text{Ge}-\text{S}-\text{Ge}$ – 99,8–102,8°.

Структура β - GeS_2 занимает промежуточное положение между структурой SiS_2 , где связь тетраэдров осуществляется только по ребрам, и пространственной сеткой, связанных вершинами тетраэдров типа той, которая реализуется в структуре SiO_2 .

В отличие от высокотемпературной β -фазы GeS_2 , структура низкотемпературной α -фазы является трёхмерной (3D) (рис. 2, а), несмотря на то, что она также формируется координационными тетраэдрами $[\text{GeS}_4]$, увязанными в аналогичные цепи, но уже расположенные вдоль оси Z, по две на элементарную ячейку. Однако, в отличие от высокотемпературной слоистой модификации, в низкотемпературной фазе указанные цепи увязываются между собой также цепями из тетраэдров $[\text{GeS}_4]$, но расположенными зигзагообразно, параллельно плоскости XZ, приблизительно в направлении [403] и соответственно приходящимися тоже по две на элементарную ячейку. Оба набора цепей тетраэдров $[\text{GeS}_4]$ выстраиваются в трёхмерный каркас. В отличие от высокотемпературной модификации, все тетраэдры в структуре α -фазы сочленяются только вершинами. В элементарной ячейке α - GeS_2 содержится 36 атомов (12–Ge и 24–S). Расположение атомов в элементарной ячейке изображено на рис. 2, б. Таким образом, несмотря на то, что α - и β -модификации GeS_2 являются структурно родственными, они вполне индивидуальны.

3. Методика расчета

Расчеты энергетической зонной структуры проведены в локальном приближении функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала в аппроксимации [12–14]. Расчеты электронной зонной структуры проведены с использованием программных пакетов ABINIT и SIESTA [15–18]; в качестве принципиального расчетного базиса использовались плоские волны. Периодическая структура кристалла учитывалась через граничные условия на границах эле-

ментарной ячейки. В расчете использовались первопринципные атомные нормосберегающие псевдопотенциалы [19], для электронных конфигураций: для атомов Ge – $[\text{Ar}]4s^24p^2$, для атомов S – $[\text{Ne}]3s^23p^4$. Указанные состояния относятся к валентным оболочкам, $[\text{Ar}]$, $[\text{Ne}]$ – остову.

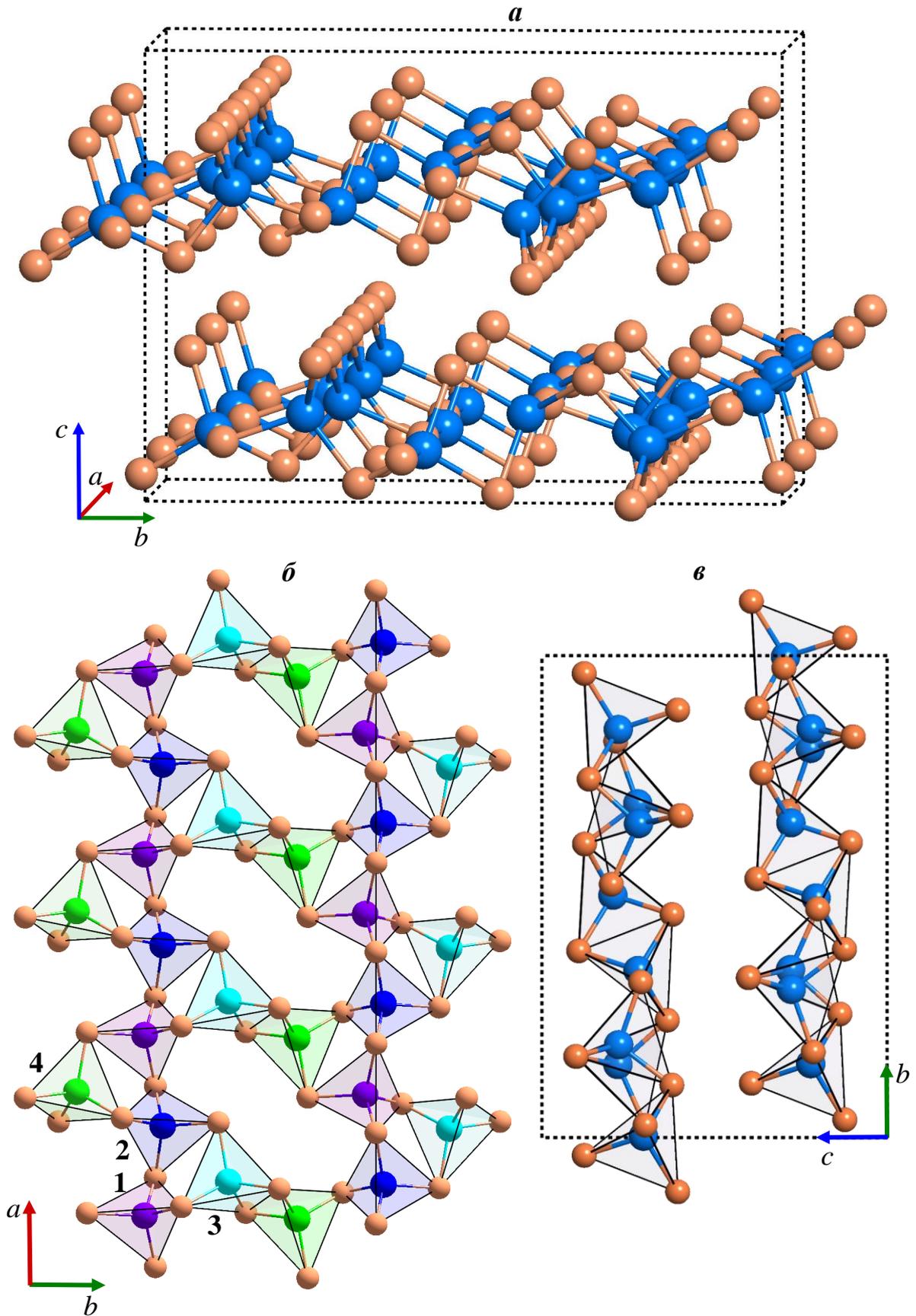


Рис. 1. Кристаллическая структура (а), проекции кристаллической структуры на плоскости (001) (б) и (100) (в) высокотемпературной β -фазы GeS_2 .

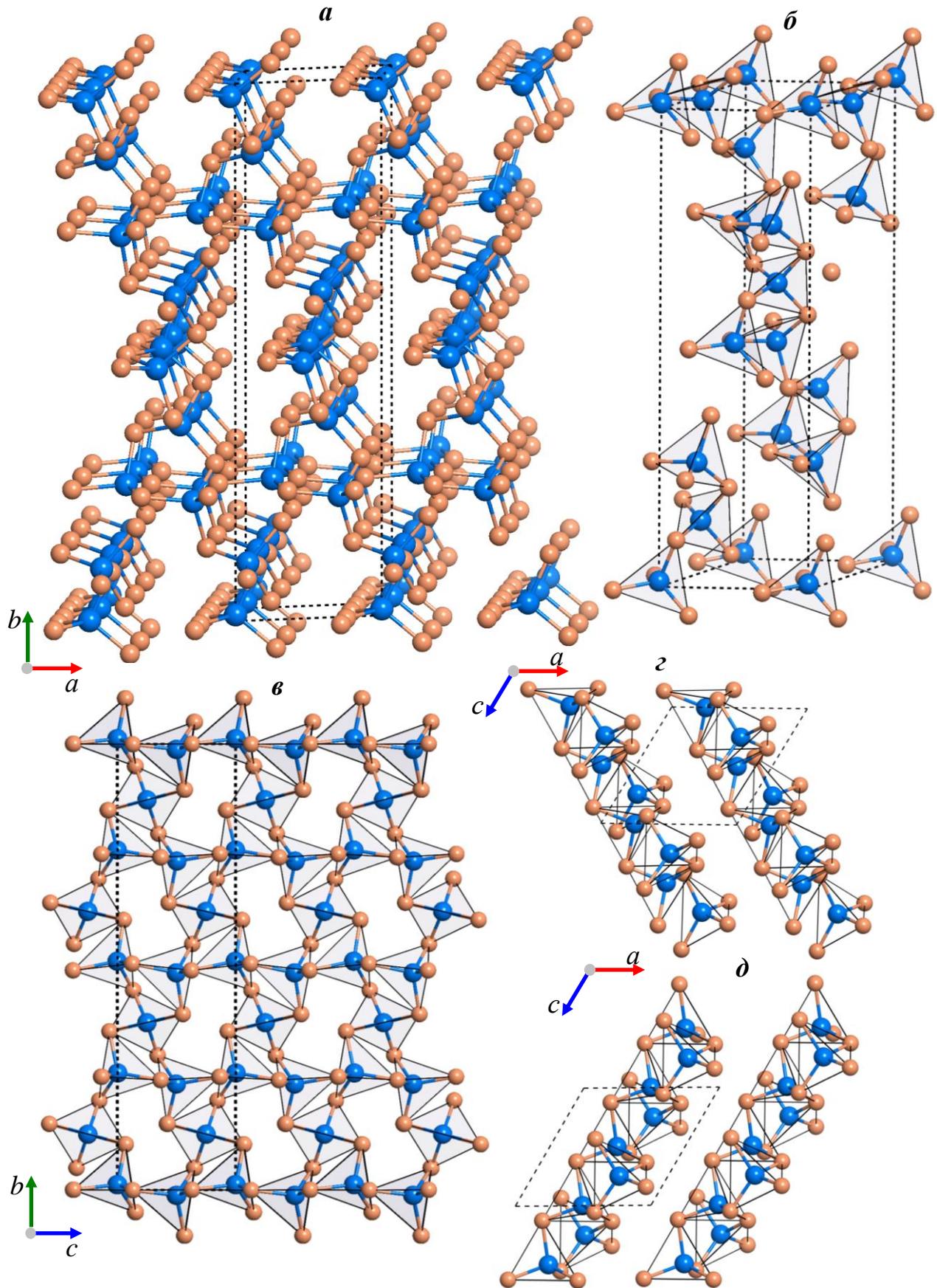


Рис. 2. Кристаллическая структура (а), элементарная ячейка (б), проекция кристаллической структуры на плоскость (100) (в) и цепочки тетраэдров, вытянутые вдоль направлений $[101]$ (з) и $[001]$ (д) низкотемпературной фазы α - GeS_2 .

Энергия отсечки плоских волн для самосогласованного расчета (SCF) выбиралась таким образом, чтобы получить сходимость по полной энергии ячейки не хуже 0,001 Ry/atom, и равнялась $E_{cut} = 40$ Ридберг. При этом базис насчитывал порядка 30500 (для α -фазы) и 41500 (для β -фазы) плоских волн. Плотность сетки k -точек в обратном пространстве для самосогласованного расчета выбиралась из таких же соображений. Электронная плотность вычислялась методом специальных точек на сетке $6 \times 2 \times 4$ в обратном пространстве. Полная и парциальные плотности электронных состояний определялись модифицированным методом тетраэдров, для которого спектр энергии и волновые функции рассчитывались на k -сетке, содержащей 25 (для α -фазы) и 15 (для β -фазы) точек. Интегрирование по неприводимой части зоны Бриллюэна проводилось с использованием метода специальных k -точек [20]. Численная оценка эффективных масс электронов и дырок проводилась по полученной совокупности точек $E(k)$ в зоне Бриллюэна, путем аппроксимации дисперсионной кривой параболой в окрестности локального экстремума.

4. Результаты и их обсуждения

4.1. Зонная структура. На рис. 3, *a* представлена первая зона Бриллюэна, соответствующая элементарным ячейкам

α - (рис. 2, *б*) и β - (рис. 3, *a*) GeS_2 , с указанными на ней точками высокой симметрии, а также проходящим через них путем в обратном пространстве, вдоль которого рассчитывалась зонная структура. Рассчитанные без учета спин-орбитального взаимодействия зонные структуры α - и β -фаз GeS_2 приведены на рис. 4, *a* и 5, *a* соответственно. На рис. 4, *б* и 5, *б* изображены части зонных структур вблизи энергетических зазоров. За начало отсчета энергии принята вершина валентной зоны. Кратко остановимся на важнейших особенностях зонных структур рассматриваемых полиморфных форм, сравнив их между собой. В общих чертах энергетические зоны в обоих полиморфных модификациях дисульфида германия имеют близкие структуры.

Параметры электронных спектров α - и β -фаз GeS_2 приведены в табл. 1, откуда видно, что тип упорядочения атомов в кристаллической структуре (увязка тетраэдров $[\text{GeS}_4]$) довольно слабо влияет на общую ширину заполненных зон и на ширину отдельных полос спектров двух модификаций дисульфида германия. Так, общая ширина заполненной зоны (от нижнего края $S3s$ -полосы до потолка валентной зоны) в α -фазе на 0,21 эВ больше чем в β - GeS_2 , а ширина запрещенной щели (между $S3s$ и гибридной $\text{Ge}4s$ – $S3p$ -зонами) всего лишь на 0,08 эВ больше в α -фазе чем в β -фазе. В α -фазе полностью заполнен-

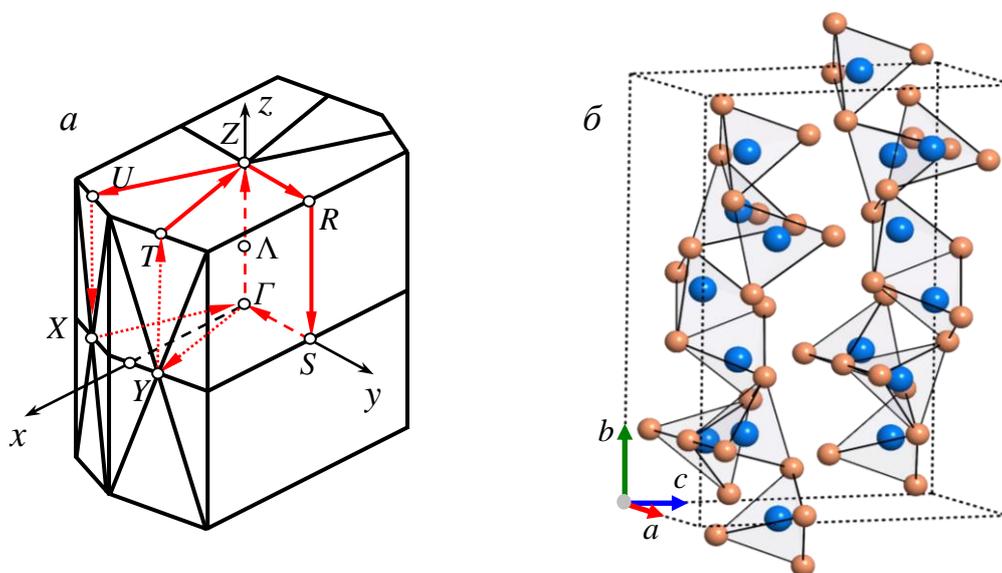


Рис. 3. Первая зона Бриллюэна (*a*) и элементарная ячейка (*б*) моноклинной решетки высокотемпературной β -фазы GeS_2 .

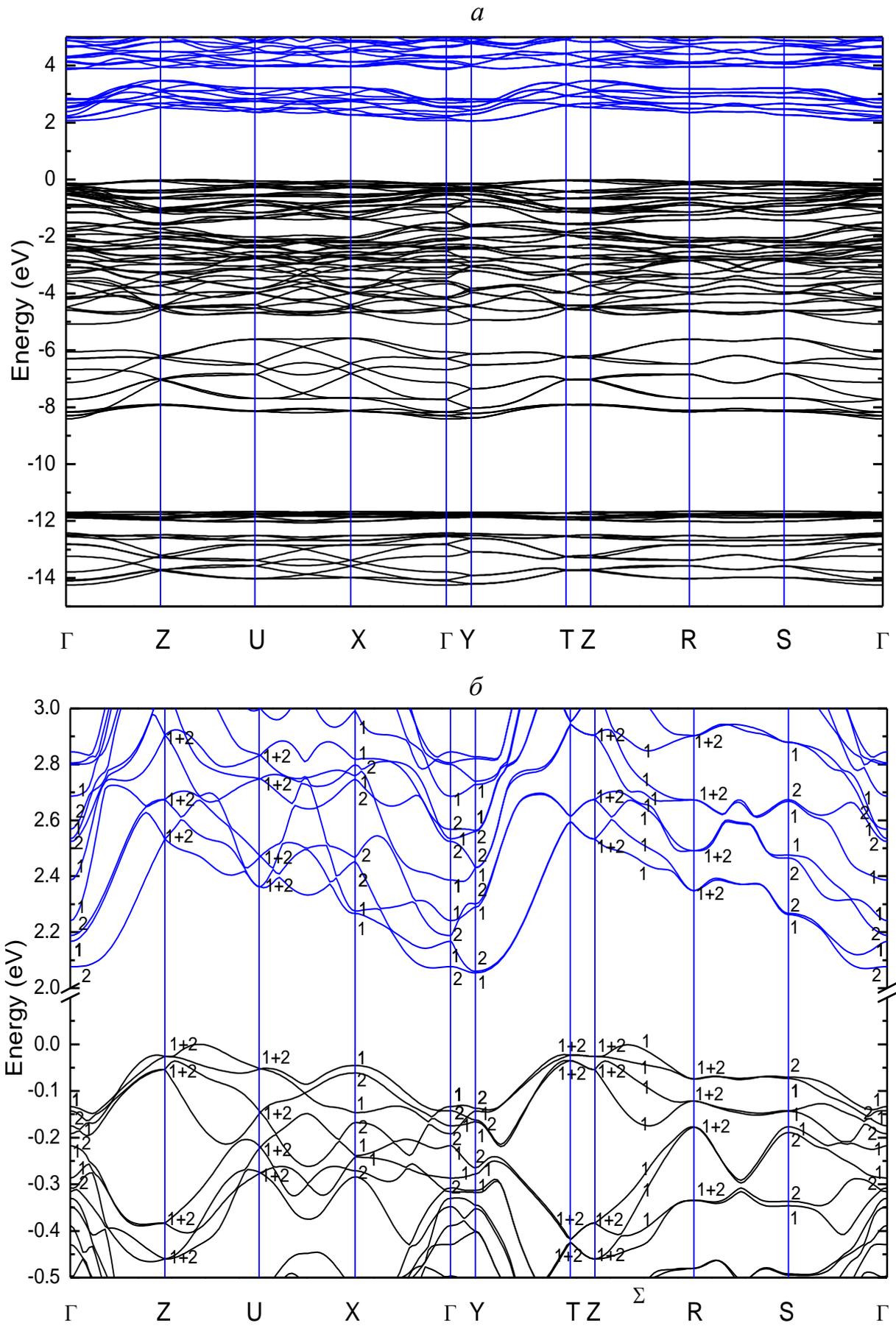


Рис. 4. Зонная структура низкотемпературной α -фазы GeS_2

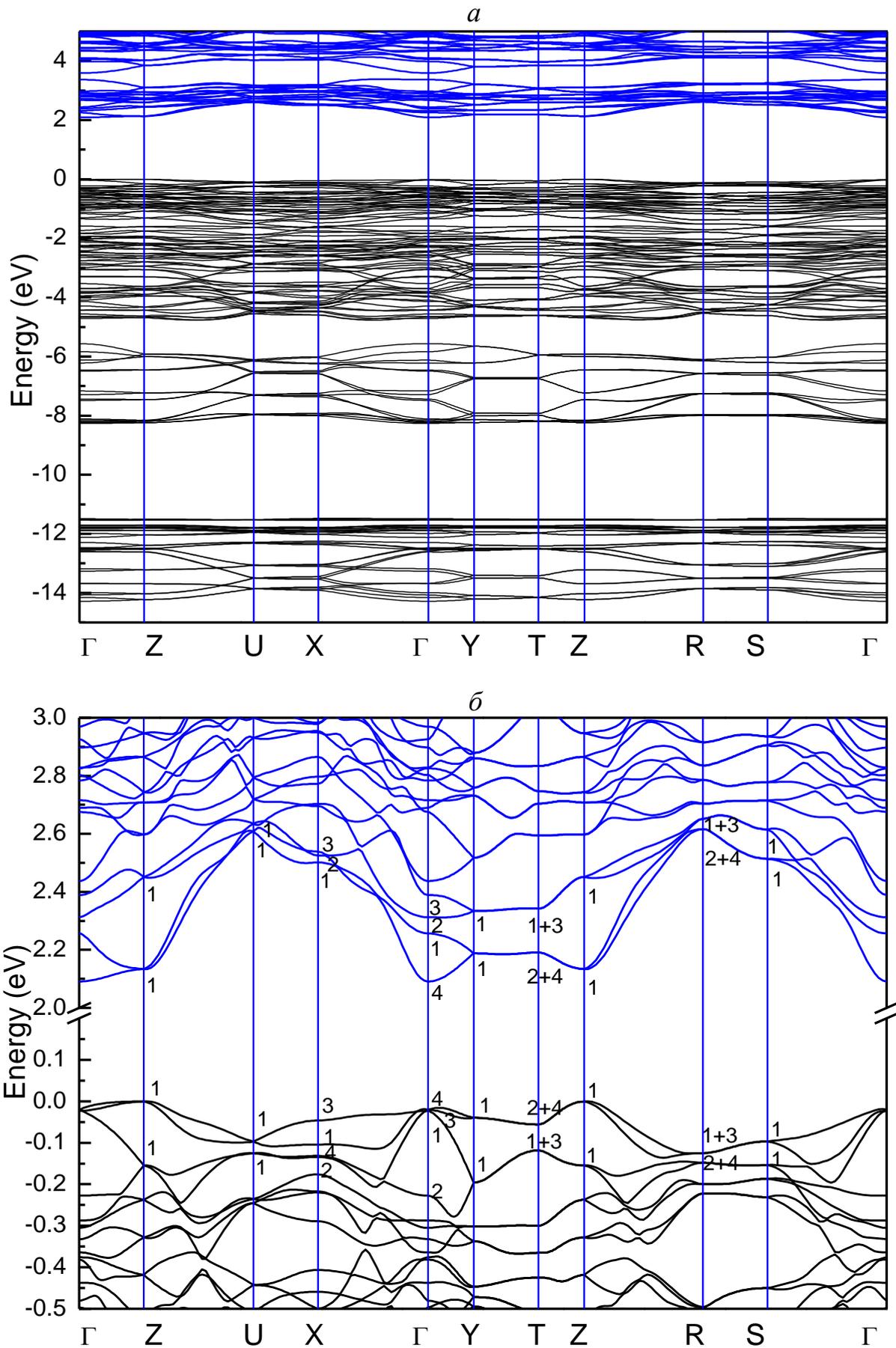


Рис. 5. Зонная структура высокотемпературной β -фазы GeS_2

ными являются 96 энергетических зон, объединенных в три хорошо разделенные по энергиям полосы состояний (подзоны VBI, VBII, VBIII). Энергетический спектр $E(k)$ валентной зоны β -GeS₂ состоит из 128 дисперсионных ветвей, формирующих

также три подзоны (VBI, VBII, VBIII). В обеих фазах уровень Ферми находится в запрещенной зоне, что свидетельствует о принадлежности их к полупроводникам. Для низкотемпературной модификации GeS₂ потолок валентной зоны E_v находится

Таблица 1.

Параметры зонных спектров (ширины зон, в эВ) для полиморфных модификаций GeS₂

Тип зоны	α -GeS ₂	β -GeS ₂
Общая ширина валентной зоны	14,25	14,46
Ширина подзоны S3s (VBIII); энергетическое расположение	2,59 (-14,25 ÷ -11,66)	2,9 (-14,46 ÷ -11,56)
Щель S3s-Ge4s+S3p; энергетическое расположение	3,25 (-11,66 ÷ -8,41)	3,17 (-11,56 ÷ -8,39)
Ширина подзоны Ge4s+S3p (VBII); энергетическое расположение	2,84 (-8,41 ÷ -5,57)	2,95 (-8,39 ÷ -5,44)
Щель Ge4s+S3p-S3p+Ge4p+Ge4d; энергетическое расположение	0,49 (-5,57 ÷ -5,08)	0,58 (-5,44 ÷ -4,86)
Ширина подзоны S3p+Ge4p+Ge4d (VBI); энергетическое расположение	5,08 (-5,08 ÷ 0)	4,86 (-4,86 ÷ 0)
Ширина запрещенной зоны; переход	2,05 (Z-R)→Y ₁	2,09 Z ₁ →Г ₄

в точке, расположенной от точки Z на расстоянии $\sim 1/3$ длины направления Z→R зоны Бриллюэна (состояние Σ_1), а дно зоны проводимости E_c локализовано в точке Y (состояние Y₁). В высокотемпературной β -фазе GeS₂ максимуму валентной зоны и минимуму зоны проводимости отвечают состояния Z₁ и Г₄. Таким образом, согласно выполненным расчетам, обе кристаллические фазы дисульфида германия являются непрямозонными полупроводниками с рассчитанной шириной запрещенной зоны $E_g = 2.05$ эВ для α -GeS₂ (переход $\Sigma_1 \rightarrow Y_1$) и $E_g = 2.09$ эВ (переход Z₁→Г₄) для β -GeS₂. Следовательно, при переходе от α - к β -фазе ширина запрещенной зоны незначительно увеличивается.

Для потолка валентной зоны β -фазы GeS₂ в точке Z имеется двукратно вырожденное состояние, которое расщепляется

вдоль направления Z→R и сохраняется в направлении Z→Г (рис. 5, б). Для α -модификации потолок валентной зоны образован дисперсионной ветвью в результате расщепления от двукратно вырожденного состояния в точке Z вдоль Z→R. Для дна зоны проводимости α -GeS₂ в точке Y имеется двукратно вырожденное состояние, которое расщепляется вдоль направления Y→Г (рис. 4, б). В зонном спектре β -фазы в точке Y также имеется двукратно вырожденное состояние, расщепляющееся вдоль направления Y→Г. Однако это расщепление в β -фазе является более существенным, чем в α -GeS₂, и приводит к формированию дна зоны проводимости в точке Г.

Для более детального анализа электронных состояний α - и β -модификаций GeS₂ воспользуемся результатами расчета полных и локальных парциальных плотно-

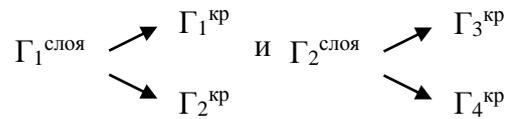
стей состояний $4s$ -, $4p$ - и $4d$ -орбиталей Ge и $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -орбиталей S, представленных на рис. 6, которые иллюстрируют особенности энергетического спектра этих фаз. Следует отметить наличие одних и тех же доминирующих особенностей в спектрах TDOS и pDOS α - и β -GeS₂, что позволяет дать им общую интерпретацию. Из рис. 6 видно, что полные и локальные парциальные плотности состояний α - и β -фаз GeS₂ характеризуются сходным расположением и формой электронных зон, а основной вклад в TDOS вносят $3s$ - и $3p$ -орбитали атома серы.

Как видно из рис. 4–6 спектр заполненных состояний α - и β -GeS₂ содержит три группы зон, разделенных двумя запрещенными щелями. Из анализа распределений локальных парциальных плотностей состояний следует, что самая низкоэнергетическая группа зон (подзона VBIII) α -фазы ($-14.25 \div -11.66$ эВ) и β -фазы ($-14.46 \div -11.56$ эВ), образованная преимущественно $3s$ -состояниями серы состоит из двух частей: нижней ($-14.25 \div -12.42$ эВ), сформированной $3s$ -состояниями S с примесью $4s$ -состояний Ge и самой интенсивной узкой верхней ($-12.04 \div -11.66$ эВ), образованной $3s$ -состояниями S с незначительным вкладом $4p$ - и $4d$ -состояний Ge. В обеих фазах средняя подзона (VBII) валентной зоны сформирована $4s$ -состояниями Ge с незначительно меньшим вкладом $3p$ -состояний S. Наиболее сложной является верхняя подзона (VBI) валентной зоны, которая по своему составу отчетливо делится на две части: нижнюю ($-5.08 \div -1.50$ эВ для α -фазы и $-4.86 \div -1.60$ эВ для β -фазы), сформированную $3p$ - и $Ge4s+Ge4d$ -состояниями и верхнюю ($-1.50 \div 0$ эВ для α -фазы и $-1.60 \div 0$ эВ для β -фазы), образованную преимущественно $3p$ -состояниями серы с незначительной примесью $Ge4d$ -состояний.

Электронная низкоэнергетическая структура незаполненных электронных состояний (в окрестности XANES) в α - и β -моноклинных кристаллах GeS₂ формируется в основном «замешиванием» свободных состояний $3p$ -электронов атомов серы

и $4s$, $4p$ -электронов атомов германия. Незначительный вклад в эту структуру вносят свободные состояния d -электронов атомов Ge и S.

Слоистый характер строения высокотемпературного моноклинного кристалла β -GeS₂ находит свое отражение в энергетическом зонном спектре. С помощью теоретико-группового анализа исследованы общие закономерности, наблюдаемые в структуре его дисперсионных кривых. Используя определения операций симметрии, входящих в пространственную группу P2₁/c, можно определить набор преобразований, оставляющий инвариантными слои рассматриваемого кристалла. В данном случае это преобразования $\{(x, y, z)/0\}$ и $\{(-x, y, -z)/\frac{a_2 + a_3}{2}\}$. Используя таблицы неприводимых представлений [21] находим связь между представлениями группы симметрии слоя P2₁(C₂²) и группы кристалла P2₁/c, которую можно изобразить с помощью следующих диаграмм:



Эта связь между представлениями группы симметрии слоя и группы кристалла является выражением, так называемого давидовского расщепления, которое проявляется при наличии в элементарной ячейке нескольких (в нашем случае двух) трансляционно-неэквивалентных структурных единиц.

С другой стороны, проведенный нами анализ симметрии волновых функций состояний, образующих валентную зону кристалла β -GeS₂, показывает, что его энергетический зонный спектр состоит из так называемых минимальных комплексов [22], связанных с общей позицией Выкоффа. Структура таких комплексов в ряде высокосимметричных точек зоны Бриллюэна является следующей:

$$\begin{aligned} & \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 - X_1 + X_2 + X_3 + X_4 - \\ & - \{R_1 \oplus R_3\} + \{R_2 \oplus R_4\} - 2Y_1 - \\ & - \{T_1 \oplus T_3\} + \{T_2 \oplus T_4\} - 2Z_1 - 2S_1 - 2U_1. \end{aligned}$$

Фигурными скобками объединены состоя-

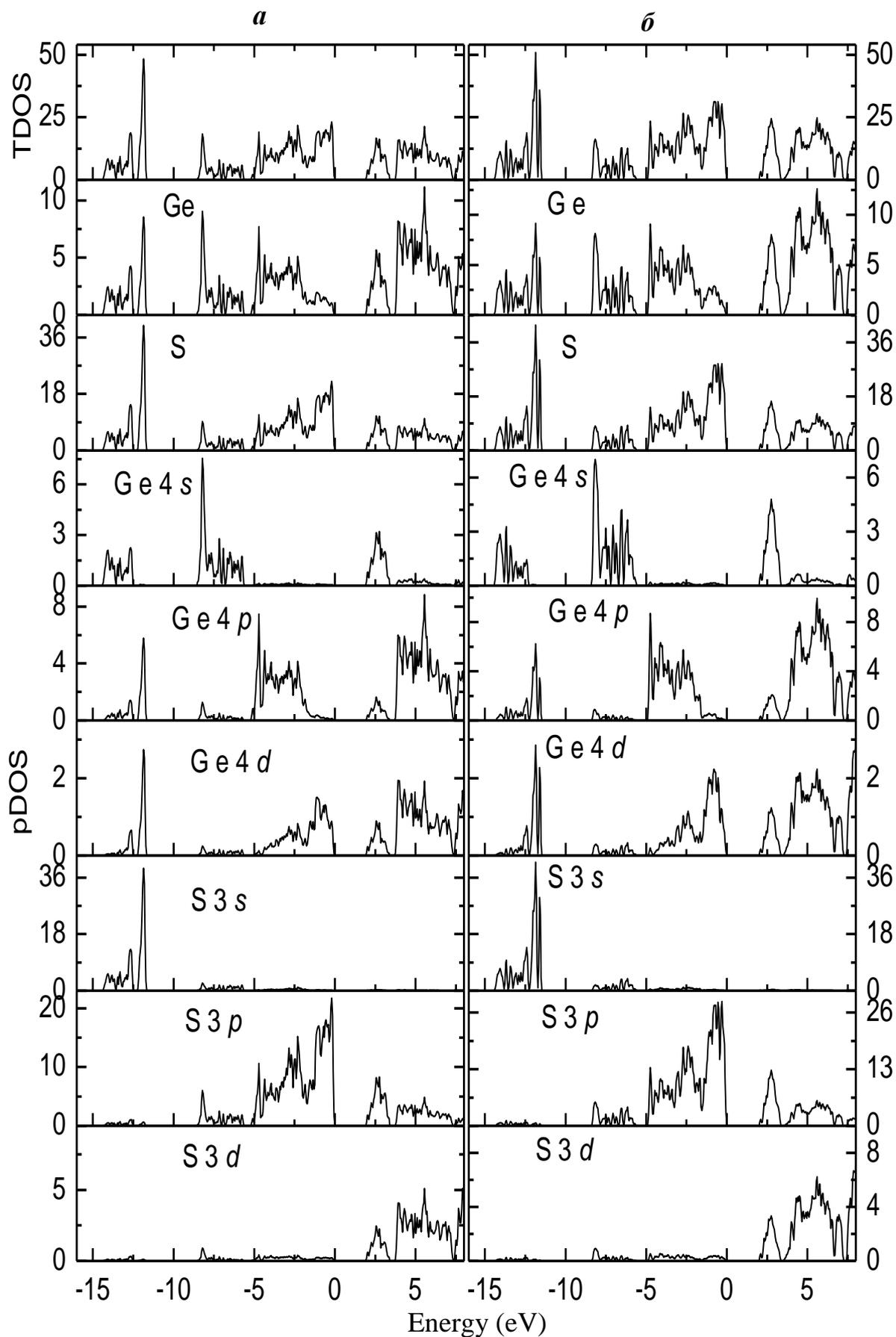


Рис. 6. Полные (TDOS) и локальные парциальные (pDOS) плотности электронных состояний в α -(a) и β -GeS₂ (б).

ния вырожденные из-за симметрии по отношению к инверсии времени. Поскольку структура зонных представлений, связанных с иными позициями Выкоффа содержит объединение состояний Γ_1 и Γ_3 , а также Γ_2 и Γ_4 , что противоречит полученному выше разбиению на давидовские дублеты, можно сделать вывод об актуальности исключительно общей позиции (x,y,z) .

Симметричный анализ валентных функций состояний, образующих края разрешенных зон вблизи запрещенной зоны, позволил установить правила отбора для прямых дипольных оптических переходов в β -фазе дисульфида германия.

Потолок валентной зоны и дно зоны проводимости в точке Γ сформированы состояниями $\Gamma_2, \Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4$ и $\Gamma_4, \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ (в порядке возрастания энергии) соответственно. Упомянутые правила отбора приведены в таблице:

Точка $\Gamma \dots \Gamma_2, \Gamma_1, \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_1 \downarrow \Gamma_2, \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_1, \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_1 \dots$
 Точка $Y \dots Y_1, Y_1, Y_2, Y_1, Y_2, Y_1, Y_2 \downarrow Y_1, Y_2, Y_1, Y_2, Y_1, Y_2, Y_1, Y_2, Y_1, Y_1 \dots$
 Точка $T \dots \{T_1 \oplus T_2\}, \{T_1 \oplus T_2\} \downarrow \{T_1 \oplus T_2\}, \{T_1 \oplus T_2\}, \{T_1 \oplus T_2\} \dots$
 Точка $Z \dots \{Z_1 \oplus Z_2\}, \{Z_1 \oplus Z_2\} \downarrow \{Z_1 \oplus Z_2\}, \{Z_1 \oplus Z_2\}, \{Z_1 \oplus Z_2\} \dots$
 Точка $R \dots \{R_1 \oplus R_2\}, \{R_1 \oplus R_2\} \downarrow \{R_1 \oplus R_2\}, \{R_1 \oplus R_2\}, \{R_1 \oplus R_2\} \dots$
 Точка $U \dots \{U_1 \oplus U_2\}, \{U_1 \oplus U_2\} \downarrow \{U_1 \oplus U_2\}, \{U_1 \oplus U_2\}, \{U_1 \oplus U_2\} \dots$
 Точка $X \dots X_2, X_1, X_1, X_2, X_1, X_2, X_1 \downarrow X_1, X_1, X_2, X_2, X_2, X_1, X_2, X_1, X_1 \dots$
 Точка $S \dots S_1, S_2, S_2, S_1, S_1, S_1, S_2 \downarrow S_1, S_2, S_2, S_1, S_1, S_2, S_1, S_2, S_2 \dots$

Исходя из полученных последовательностей состояний, можно построить зонные представления, реализующиеся в энергетическом спектре кристалла α -GeS₂:

$$\{T_1 \oplus T_2\} - \Gamma_1 + \Gamma_2 - Y_1 + Y_2 - \{Z_1 \oplus Z_2\} - \{R_1 \oplus R_2\} - X_1 + X_2 - \{U_1 \oplus U_2\}$$

Поскольку α -фаза дисульфида германия обладает низкой симметрией, актуальной позицией Выкоффа является, как и в случае β -фазы, так называемая общая позиция с координатами (x,y,z) . Это соответствует произвольному (не симметричному) пространственному распределению валентного заряда в элементарной ячейке α -GeS₂.

Правила отбора для прямых дипольных переходов в центре зоны Бриллюэна. α -GeS₂, в зависимости от поляризации,

	$E \parallel b$ (Γ_2)	$E \perp b$ (Γ_4)
Γ_1	Γ_2	Γ_4
Γ_2	Γ_1	Γ_3
Γ_3	Γ_4	Γ_2
Γ_4	Γ_3	Γ_1

Сравнение с рассчитанным энергетическим спектром позволяет идентифицировать прямой переход $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$ как разрешенный при $E \perp b$.

Аналогичный анализ энергетической структуры валентной зоны низкотемпературной модификации GeS₂ позволил установить последовательность неприводимых представлений, описывающих трансформационные свойства волновых функций в ряде высокосимметричных точек зоны Бриллюэна. Состояния, формирующие верхнюю часть валентной зоны и нижнюю часть зоны проводимости вблизи запрещенной зоны (рис. 4, б) приведены ниже:

наведены в таблице:

	$E \parallel b$	$E \perp b$
Γ_1	Γ_2	Γ_2
Γ_2	Γ_1	Γ_2

4.2. Эффективные массы электронов и дырок

Рассчитанные дисперсионные кривые были использованы для оценки величин эффективных масс носителей заряда в кристаллах α - и β -GeS₂ в окрестностях экстремумов в различных направлениях зон Бриллюэна. Максимальные и минимальные значения эффективных масс электронов и дырок, а также соответствующие им направления в обратном пространстве, приведены в табл. 2.

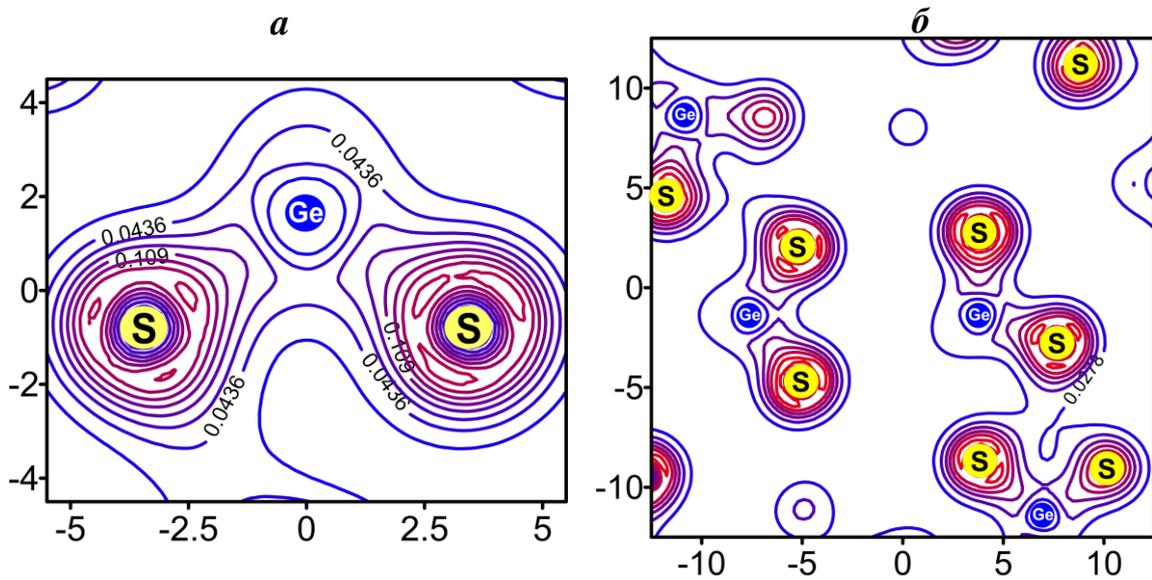


Рис. 7. Карты распределения электронной плотности в плоскости проходящей через два атома серы и один атом германия в тетраэдре β - GeS_2 .

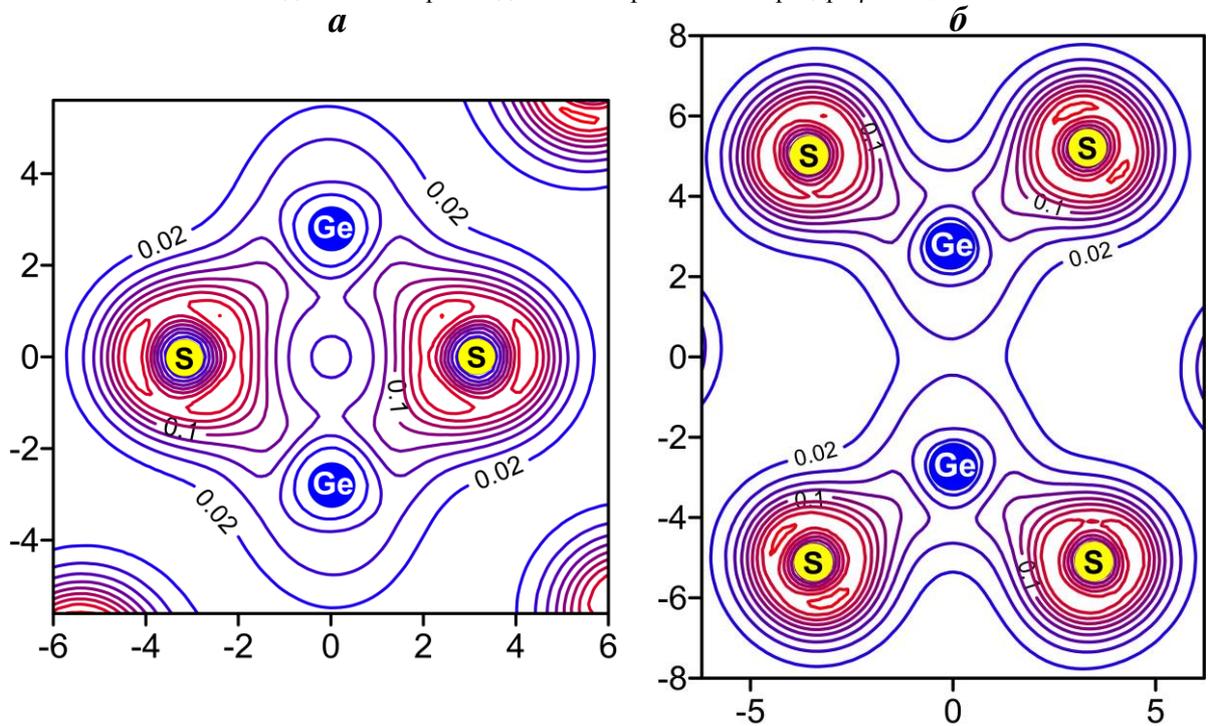


Рис. 8. Карты распределения электронной плотности в плоскостях, проходящих вдоль общего ребра (а) и перпендикулярно ребру (б) в двойном тетраэдре $[\text{Ge}_2\text{S}_6]$ β - GeS_2 .

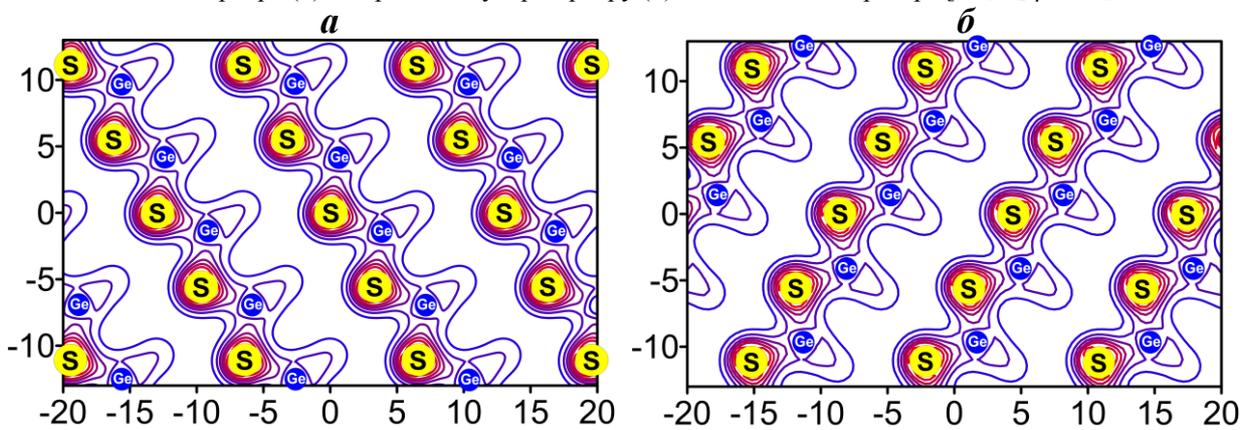


Рис. 9. Карты распределения электронной плотности в плоскости (010) проходящей через три атома серы: а) параллельно направлению $[101]$; б) $[001]$ в α - GeS_2 .

Характер кристаллических структур α - и β -фаз дисульфида германия отражается на величинах эффективных масс электронов и дырок. Так, отношение эффективных масс в α -GeS₂ составляет $m_e^{*Y \rightarrow T} / m_e^{*Y \rightarrow \Gamma} = 1.07$ для электронов и $m_h^{*Z \rightarrow R} / m_h^{*Z \rightarrow U} = 1.18$ для дырок, что отражает незначительную анизотропию кинетических коэффициентов в этом трехмерном кристалле.

Таблица 2.

Значения эффективных масс электронов m_e^* и дырок m_h^* в α - и β -GeS₂. Массы приведены в единицах m_0 .

Фаза	Эффективная масса	Направление			
		Y→Γ	Y→T	Z→U	Z→R
α -GeS ₂	m_e^*/m_0	1.65	1.76		
	m_h^*/m_0	-3.20	-2.71		
β -GeS ₂		Γ→X	Γ→Y	Γ→Z	
	m_e^*/m_0	0.32	1.07	2.56	
		Z→Γ	Z→T	Z→R	
	m_h^*/m_0	-12.78	-1.61	-1.32	-1.36

В случае β -GeS₂ отношение эффективных масс составляет $m_e^{*\Gamma \rightarrow Z} / m_e^{*\Gamma \rightarrow X} = 8$ и $m_e^{*\Gamma \rightarrow Z} / m_e^{*\Gamma \rightarrow Y} = 2.4$ для электронов и $m_h^{*Z \rightarrow R} / m_h^{*Z \rightarrow \Gamma} = 0.1$, $m_h^{*Z \rightarrow R} / m_h^{*Z \rightarrow T} = 0.82$ для дырок. Таким образом, в слоистом кристалле β -GeS₂ имеет место анизотропия эффективных масс электронов и дырок как в слое, так и поперек слоев.

4.3. Пространственное распределение электронной плотности заряда

Для обеих полиморфных форм дисульфида германия выполнены расчеты плотности заряда валентных электронов. Результаты расчетов представлены в виде карт, на которых для определенных сечений трехмерного пространства задаются линии уровня электронной плотности $\rho(r) = \text{const}$. На рис.7–9 представлены карты электронной плотности для различных плоскостей α - и β -фаз GeS₂. На картах видно, что вдоль связей Ge–S в тетраэдрах

[GeS₄] (рис. 7) и сдвоенных тетраэдрах [Ge₂S₆] (рис. 8) имеются локализованные максимумы, которые объединены между собой общими контурами. Эти максимумы характеризуют ковалентную составляющую химической связи. Она имеет донорно-акцепторную природу и реализуется за счет того, что в тетраэдрах [GeS₄] анионам серы энергетически выгодно разместить свои спаренные электроны на незанятых орбиталях катионов. Общие контуры, охватывающие максимумы электронной плотности на катион-анионных связях, обусловлены наличием химической связи между ними. Из рис. 7–9 видно, что зарядовая плотность концентрируется в основном внутри тетраэдров [GeS₄], образующих бесконечные цепи (как в α -, так и β -фазе), и сдвоенных тетраэдров [Ge₂S₆], увязывающие бесконечные цепи в двумерные слои в β -GeS₂.

Вычисленные пространственные распределения плотности валентного заряда показывают, что для высокотемпературной фазы существует сильная ионно-ковалентная связь между ионами германия и ионами серы, лежащими в одном трёхслойном пакете. В то время как, соседствующие ионы серы, принадлежащие двум разным трёхслойным пакетам, взаимодействуют слабо.

Выводы

Несмотря на существенное различие в кристаллических структурах полиморфных форм дисульфида германия, электронная энергетическая структура α - и β -фаз имеет общие закономерности, которые проявляются в наличии на кривых pDOS и TDOS одних и тех же особенностей, характеризующих основные состояния атомов германия и серы в кристаллах обеих фаз. Оба кристалла являются непрямозонными полупроводниками. Подобие электронных структур моноклинных α - и β -фаз GeS₂ определяется ближним порядком в расположении атомов, т. е. (тетраэдрическим окружением атомов Ge атомами серы) сортом атомов и их координацией.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе. – Ужгород. ВАТ «Видавництво «Закарпаття»». – 2004. – Т. I. – 292 с.
2. Viaene W., Moh G. H. The condensed germanium-sulfur system // Neues Jahrb. Mineral. – 1970. – Bd. 21, № 6. – S. 283–285.
3. Viaene W., Moh G. H. Germanium–sulfur system and P–T relations under pressure up to 5 kbar // Neues Jahrb. Mineral. Abh. – 1973. – Bd. 119. – S. 113–144.
4. Wang N., Horn E. Synthesis and crystal data of a high-pressure modification of GeS₂ // Neues Jahrb. Mineral. Monatsch. – 1973. – Bd. 9. – S. 413–416.
5. Silverman M. S., Soulen J. R. High Pressure Synthesis of New Silicon Sulfides // Inorg. Chem. – 1965. – V. 4, № 1. – P. 129–130.
6. Prewitt C. T., Young H. S. Germanium and silicon disulfides: structure and synthesis // Science. – 1965. – V. 149, № 3683. – P. 535–537.
7. Shimada M., Dachille F. Crystallization of amorphous GeS₂ and GeSe₂ under pressure // Inorganic Chemistry. – 1977. – V. 16, № 8. – P. 2094–2097.
8. MacLachlan M.J., Petrov S., Bedard R.L., Manners I., Ozin G.A. Synthesis and crystal structure of δ-GeS₂, the first germanium sulfide with an expanded framework structure // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. – V. 37, № 15. – P. 2076–2079.
9. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von H. T.-GeS₂ // Acta Crystallogr. B. – 1975. – V. 31, № 8. – P. 2060–2064.
10. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von L. T.-GeS₂ // Acta Crystallogr. B. – 1976. – V. 32, № 4. – P. 1188–1192.
11. Блецкан Д.И., Стефанович В.А., Поторий М.В. и др. Полиморфизм дисульфида германия // Кристаллография. – 1987. – Т. 32, № 2. – С. 385–393.
12. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. – 1965. – V. 140, №4. – P. A1133–A1138.
13. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. – 1964. – V. 136, №3. – P. B864–B871.
14. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77, № 18. – P. 3865–3868.
15. <http://www.pcpm.ucl.ac.be/ABINIT>
16. Gonze X., Beuken J.-M., Caracas R., Detraux F., Fuchs M., Rignanese G.-M., Sindic L., Verstraete G., Zerah G., Jollet F., Torrent M., Roy A., Mikami M., Ghosez Ph., Raty J.-Y., Allan D.C. First-principle computation of material properties: the ABINIT software project // Comp. Mat. Sci. B. – 2002. – V. 25, № 3. – P. 478–492.
17. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garcia A., Junquera J., Ordejón P., Sánchez-Portal D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – V. 14, №11. – P. 2745–2779.
18. <http://www.icmab.es/siesta-joomla/>
19. Hartwigsen C., Goedecker S., Hutter J. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58, №7. – P. 3641–3662.
20. Blöchl P. E. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49, № 23. – P. 16223–16233.
21. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Справочное руководство. – М.: Наука. – 1986. – 368 с.
22. Bercha D. M., Rushchanskii K. Z., Sznajder M., Matkovskii A., Potera P. Elementary energy bands in ab initio calculations of the YAlO₃ and SbSI crystal band structure // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66, № 19. – P. 195203-1–195203-9.

Статья поступила в редакцию 11.07.2011

D.I. Bletska¹, K.E. Glukhov¹, V.M. Kabatsii², V.V. Vakulchak¹

¹Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, Voloshyn Str. 54

²Mukachevo State University, 89600, Mukachevo, Uzhgorodska Str. 26

ELECTRONIC STRUCTURE OF THE LOW- AND HIGH-TEMPERATURE PHASES OF GERMANIUM DISULPHIDE

By means of the density functional an energy band structure, total and partial densities of states and spatial distribution of the electron density in low-temperature (α -) and high-temperature (β -) phases of the GeS_2 has been calculated. The symmetry analysis which allows to establish symmetry of the wave functions in the set of high symmetry points of the Brillouin zone and to find structures of the band representations for valence bands was carried out for both phases. On the basis of information about the wave functions symmetry the selection rules for direct optical dipole transitions were obtained. It follows from band structures calculation results that both phases of GeS_2 are indirect-gap semiconductors. It has been shown that the presence of two translational-nonequivalent complex layers in the unit cell of the layered β - GeS_2 causes davydov-like splitting. Magnitudes of the electrons and holes effective masses have been theoretically estimated.

Key words: germanium disulphide, polymorphism, electronic structure, density of states, effective mass.

Д.І. Блецкан¹, К.Є. Глухов¹, В.М. Кабацій², В.В. Вакульчак¹

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

²Мукачівський державний університет, 89600, Мукачево, вул. Ужгородська, 26

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА НИЗЬКО- І ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ФАЗ ДИСУЛЬФІДА ГЕРМАНІЯ

Методом функціонала густини розраховані енергетична зонна структура, повна та локальні парціальні густини станів, просторовий розподіл електронної густини заряду низькотемпературної (α -) і високотемпературної (β -) фаз GeS_2 . Для обох фаз виконаний теоретико-груповий аналіз, що дозволив встановити симетрію хвильових функцій у ряді високосиметричних точок зони Бріллюена й установити структури зонних представлень валентних зон. Виходячи з міркувань симетрії хвильових функцій встановлені правила відбору для прямих оптичних дипольних переходів. З результатів розрахунку зонних структур випливає, що обидві фази GeS_2 є непрямозонними напівпровідниками. Показано, що наявність в елементарній комірці шаруватого β - GeS_2 двох трансляційно-нееквівалентних тришарових пакетів приводить до давидівського розщеплення. Теоретично оцінені величини ефективних мас електронів та дірок.

Ключові слова: дисульфід германія, поліморфізм, електронна структура, густина станів, ефективна маса.