УДК 544.225.22

Д.И. Блецкан, К.Е. Глухов, В.В. Фролова
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54
e-mail: crystal_lab457@yahoo.com

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА 2*H*-ПОЛИТИПА $SnSe_2$

Методом функционала плотности без учета и с учетом спин-орбитального взаимодействия рассчитаны энергетическая зонная структура, полная и локальные парциальные плотности состояний, пространственное распределение плотности электронного заряда 2*H*-$SnSe_2$. Выполнен теоретико-групповой анализ, позволивший установить трансформационные свойства волновых функций в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна и структуру зонного представления валентной зоны. Исходя из симметрии волновых функций установлены правила отбора для прямых оптических дипольных переходов. Из результатов расчета зонной структуры следует, что 2*H*-$SnSe_2$ является непрямозонным полупроводником. Рассчитанная зонная структура сопоставлена с дисперсионными кривыми $E(k)$, построенными по результатам измерения угловой зависимости спектров фотоэмиссии. Наблюдается хорошее согласие теоретических и экспериментальных дисперсионных кривых.

Ключевые слова: дисульфид олова, электронная структура, плотность состояний.

1. Введение

Диселенид олова ($SnSe_2$) принадлежит к семейству слоистых полупроводников с общей формулой MX_2 (M – метал, X – халькоген), обладающих комплексом уникальных свойств, обусловленных особенностями их кристаллической структуры. Слоистые кристаллы характеризуются сильной анизотропией физических свойств и наличием политипизма. Для $SnSe_2$ установлено более 10 политипных форм, наиболее стабильными из которых являются 2*H*, 4*H*, 6*H* и 18*R* [1–3].

Открывающиеся возможности практического использования диселенида олова в качестве электродов литий-ионных аккумуляторов [4, 5], элементов памяти на эффекте изменения фазового состояния [6], электрических ключей [7], создания гетероструктур SnS_2–$SnSe_2$–SnS_2 методом ван-дер-ваальсовой эпитаксии [8] стимулируют дальнейшие изучения его физических свойств, понимание природы которых невозможно без детального исследования электронной структуры.

К настоящему времени расчеты зонной структуры 2*H*-политипа $SnSe_2$ уже проводились в рамках методов эмпирического псевдопотенциала [9–13], априорного псевдопотенциала [14], параметризованного и полуэмпирического метода сильной связи [15, 16]. Основные характеристики электронного спектра 2*H*-$SnSe_2$, полученные с использованием указанных методов расчета, суммированы в табл. 1. Несмотря на то, что основные черты электронной структуры кристалла 2*H*-$SnSe_2$ воспроизводятся в большинстве расчетов, имеются различия в количественных характеристиках электронной структуры: общей ширине валентных зон, значениях прямой и непрямой запрещенной зоны, последовательности и ходе некоторых энергетических зон, деталях хода плотности состояний и, самое главное, мест локализации верха валентной зоны и дна зоны проводимости, а, следовательно, с переходами, формирующими прямую и непрямую щель. Кроме того, подавляющее большинство имеющихся расчетов зонной структуры 2*H*-$SnSe_2$ выполнены без учета релятивистских эффектов, а результаты теоретико-группового анализа, представленные в [9, 10], содержат ряд ошибок, на что указывали еще авторы [12]. Существенные различия наблюдаются также в экспериментальных значениях энергий

прямой и непрямой запрещенной зоны [17–19]. Не наблюдается также полного и согласованного описания всей совокупности теоретических и экспериментальных данных как для простого 2*H*-политипа, так и для других более сложных политипов $SnSe_2$ и для гетероструктур SnS_2–$SnSe_2$–SnS_2.

Таблица 1

Основные характеристики и параметры электронного спектра 2*H*-$SnSe_2$, полученные различными методами расчета

Метод расчета	Непрямые оптические переходы		Прямые оптические переходы		Литература
	E_{gi}, eB	тип перехода	E_{gd}, eB	тип перехода	
Метод эмпирического псевдопотенциала	0.81	$\Gamma_1' \to L_1'$	1.78	$M_1' \to M_2'$	[9]
Метод локального эмпирического псевдопотенциала	0.91	$\Gamma_1' \to L_1$	1.75	$M_2 \to M_1$	[10]
Метод локального эмпирического псевдопотенциала	1.1	$\Gamma_2^- \to U_1$	1.7	$M_2^+ \to M_1^+$	[12]
Метод априорного псевдопотенциала	1.4	$\Gamma_4 \to M_1$	1.1	$\Gamma_4 \to \Gamma_1$	[14]
Метод сильной связи	1.44	$\Gamma_2^- \to L_1^+$	1.63	$\Gamma_2^- \to \Gamma_1^+$	[15]
Полуэмпирический метод сильной связи	1.0	$M_2^+ \to \Gamma_1^+$	1.6	$M_2^+ \to M_1^+$	[16]

В данной работе методом теории функционала плотности (DFT) рассчитаны энергетическая зонная структура, полная и локальные парциальные плотности состояний, а также пространственное распределение плотности валентного заряда в 2*H*-$SnSe_2$. Выполнен теоретико-групповой анализ, позволивший установить симметрию волновых функций в ряде высокосимметричных точек зоны Бриллюэна и установить структуру зонного представления валентных зон и определить актуальные позиции Выкоффа в элементарной ячейке 2*H*-$SnSe_2$. Сведения о симметрии волновых функций дали возможность определить правила отбора для оптических дипольных переходов.

2. Кристаллическая структура

Для 2*H*-политипа $SnSe_2$ характерна структура типа брусита, основу которой составляют параллельные плоскости (001) трёхслойные пакеты – «сэндвичи». Каждый трёхслойный пакет состоит из монослоя атомов олова заключенного между

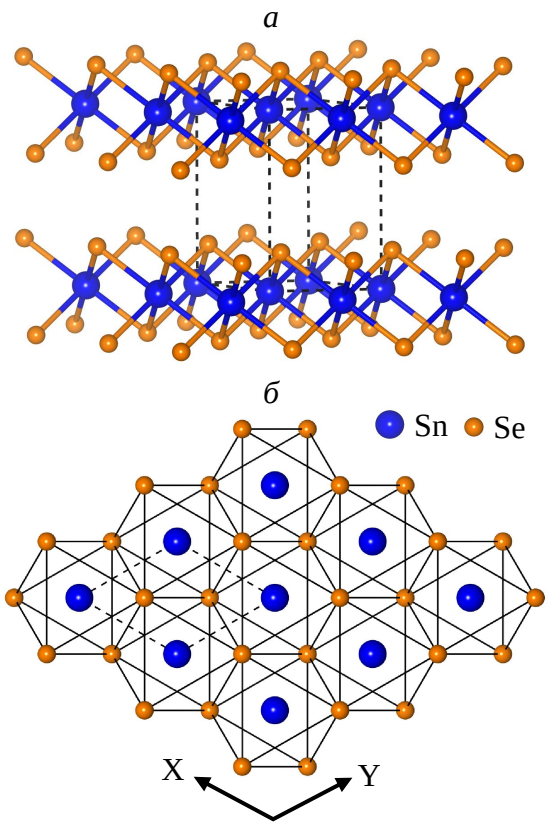

Рис. 1. Кристаллическая структура (*а*) и проекция структуры на плоскость XY с выделенными октаэдрами [$SnSe_6$] (*б*) 2*H*-$SnSe_2$.

двумя плотноупакованными монослоями атомов селена (рис. 1, *а*). В кристаллической структуре 2*H*-$SnSe_2$ атомы олова находятся в центре идеального октаэдра, в вершинах которого расположены атомы Se (рис. 1, *б*). Октаэдры [$SnSe_6$], связанные между собой общими ребрами, формируют трёхслойные пакеты –Se–Sn–Se–.

Внутри трёхслойных пакетов связь имеет ионно-ковалентный характер, а связь между трёхслойными пакетами осуществляется преимущественно силами Ван-дер-Ваальса, чем и обусловлена большая анизотропия физических свойств. В зависимости от характера укладки трёхслойных пакетов вдоль оси *c* формируются различные политипы диселенида олова. При этом базовыми структурами являются 2*H*-, 4*H*- и 18*R*-политипы, из которых формируются все другие известные политипы [3]. В случае наиболее простой структуры 2*H*-$SnSe_2$ порядок укладки слоёв [AγB, AγB], где γ – обозначает слой атома олова, а A и B – слои селена. Симметрия кристаллической решетки 2*H*-политипа характеризуется пространственной группой D_{3d}^3 ($P\bar{3}m1$), а кристаллический класс – точечной группой D_{3d}. Параметры кристаллической решетки: $a = b = 3.811$; $c = 6.141$ Å; $\gamma = 120°$ [3], а после релаксации $a = b = 3.787$; $c = 5.845$ Å; $\gamma = 120°$. Симорфная пространственная группа D_{3d}^3 содержит 12 основных элементов

$$D_{3d}^3 = \{h_1, h_3, h_5, h_7, h_9, h_{11}, h_{13}, h_{15}, h_{17}, h_{19}, h_{21}, h_{23}\},$$

где h_1(x, y, z); h_9(x–y, –y, –z);
h_3(–y, x–y, z); h_{11}(y, x, –z);
h_5(y–x, –x, z); h_{13}(–x,–y,–z);
h_7(–x, y–x, –z); h_{15}(y, y–x, –z);
h_{17}(x–y, x, –z);
h_{19}(x,–z, y);
h_{21}(y–x, y, z);
h_{23}(–y, –x, z).

Обозначения элементов симметрии соответствуют [20]. Отметим, что указанные элементы заданы в косоугольной системе координат, оси которой совпадают по направлению с векторами кристаллической решетки.

В элементарной ячейке 2*H*-политипа содержатся три атома, принадлежащие только одному трёхслойному пакету. Элементарная ячейка 2*H*-$SnSe_2$, если пользоваться при ее описании обычной координатной системой с двумя векторами $\boldsymbol{a}_1$ и $\boldsymbol{a}_2$ в плоскости XY, расположенными один по отношению к другому под углом в 120° и вектором $\boldsymbol{c}$ в Z направлении, состоит из атома Sn, находящегося в позиции Выкоффа *a* (0, 0, 0), и двух атомов селена, находящихся в позиции Выкоффа *d* (1/3, 2/3, z) и имеющие координаты (1/3, 2/3, *u*), (2/3, 1/3, *w*) с $u = 0.24920$, $w = 0.75080$ до релаксации и $u = 0.27059$, $w = 0.72941$ после релаксации. Симметрия указанных позиций описывается локальными группами $\bar{3}$m и 3*m* соответственно.

3. Метод расчета

Расчеты электронной структуры выполнены в локальном приближении функционала плотности Кона–Хоэнберга–Шэма [21, 22] с использованием обменно-корреляционного потенциала в аппроксимации [23]. Вычисления электронной структуры проведены с помощью современных компьютерных программных пакетов ABINIT и SIESTA [24–27]; в качестве принципиального расчетного базиса использовались плоские волны (ABINIT) и линейные комбинации атомных орбиталей (SIESTA). При расчетах использовались следующие электронные конфигурации для атомов Sn – [Kr]$5s^2 5p^2$ и для атомов Se – [Ar]$4s^2 4p^4$. Влияние остовных электронов учитывалось путем использования псевдопотенциалов в параметризации [23].

Расчеты плотностей электронных состояний выполнены модифицированным методом тетраэдров [28] для интегрирования по обратному пространству с использованием сетки 8×8×5 для 160 специальных *k*-точек в неприводимой части ЗБ. Базис для расчета энергетических состояний 2*H*-$SnSe_2$ насчитывал порядка 2600 плоских волн и был ограничен максимальной кинетической энергией $E_{cut} = 20$ Ha.

Характер химической связи анализируется на основе расчетов пространственного распределения плотности электронного заряда.

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Теоретико-групповой анализ электронных состояний. С целью анализа особенностей топологии энергетического зонного спектра проведен теоретико-групповой анализ электронных состояний 2*H*-политипа $SnSe_2$ в точках и направлениях высокой симметрии зоны Бриллюэна гексагональной решетки.

С целью включения в рассмотрение спиновой зависимости электронных волновых функций, необходимо найти неприводимые представления двойной пространственной группы. Число и размерности неприводимых представлений двойной группы определяют число и кратность вырождения подуровней, возникающих в результате включения спин-орбитального взаимодействия. Характеры соответствующих неприводимых представлений простой и двойной групп D_{3d}^3 (2*H*-$SnSe_2$) в точках высокой симметрии (табл. 2 – 4) используются нами при анализе энергетического зонного спектра, полученного при учете спин-орбитального взаимодействия. Элементы со звездочками получены при расширении простой группы до двойной.

Таблица 2

Характеры неприводимых представлений простой и двойной групп волнового вектора D_{3d}^3 в точках Г(0,0,0) и А (0,0,1/2)

g / Г, А	h_1	h_3, h_5^*	h_5, h_3^*	h_7, h_{11}, h_9^*	h_7^*, h_{11}^*, h_9	h_{13}	h_{13}^*	h_{15}, h_{17}^*	h_{15}^*, h_{17}	h_{19}, h_{23}, h_{21}^*	h_{19}^*, h_{23}^*, h_{21}	h_1^*	
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Простая группа
Γ_2	1	1	1	1	1	–1	–1	–1	–1	–1	–1	1	
Γ_3	1	1	1	–1	–1	1	1	1	1	–1	–1	1	
Γ_4	1	1	1	–1	–1	–1	–1	–1	–1	1	1	1	
Γ_5	2	–1	–1	0	0	2	2	–1	–1	0	0	2	
Γ_6	2	–1	–1	0	0	–2	–2	1	1	0	0	2	
$\{\Gamma_7 \oplus \Gamma_9\}$	2	–2	2	0	0	2	–2	–2	2	0	0	–2	Двойная группа
$\{\Gamma_8 \oplus \Gamma_{10}\}$	2	–2	2	0	0	–2	2	2	–2	0	0	–2	
Γ_{11}	2	1	–1	0	0	2	–2	1	–1	0	0	–2	
Γ_{12}	2	1	–1	0	0	–2	2	–1	1	0	0	–2	
$D^{1/2}$	2	1	–1	0	0	–2	2	–1	1	0	0	–2	Состояния после вкл. с-о взаимодействия
$\Gamma_1 \times D^{1/2}$	2	1	–1	0	0	–2	2	–1	1	0	0	–2	Γ_{12}
$\Gamma_2 \times D^{1/2}$	2	1	–1	0	0	2	–2	1	–1	0	0	–2	Γ_{11}
$\Gamma_3 \times D^{1/2}$	2	1	–1	0	0	–2	2	–1	1	0	0	–2	Γ_{12}
$\Gamma_4 \times D^{1/2}$	2	1	–1	0	0	2	–2	1	–1	0	0	–2	Γ_{11}
$\Gamma_5 \times D^{1/2}$	4	–1	1	0	0	–4	4	1	–1	0	0	–4	$\{\Gamma_8 \oplus \Gamma_{10}\} + \Gamma_{12}$
$\Gamma_6 \times D^{1/2}$	4	–1	1	0	0	4	–4	–1	1	0	0	–4	$\{\Gamma_7 \oplus \Gamma_9\} + \Gamma_{11}$

Таблица 3

Характеры неприводимых представлений простой и двойной групп волнового вектора (D_3) в точках К(1/3,1/3,0) и Н(1/3,1/3,1/2)

g / Н, К	h_1	h_3	h_5	h_7	h_9	h_{11}	h_1^*	h_3^*	h_5^*	h_7^*	h_9^*	h_{11}^*	
H_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Простая группа
H_2	1	1	1	–1	–1	–1	1	1	1	–1	–1	–1	
H_3	2	–1	–1	0	0	0	2	–1	–1	0	0	0	
$\{H_4 \oplus H_5\}$	2	–2	2	0	0	0	–2	2	–2	0	0	0	Двойная группа
H_6	2	1	–1	0	0	0	–2	–1	1	0	0	0	
$D^{1/2}$	2	1	–1	0	0	0	–2	–1	1	0	0	0	Состояния после вкл. с-о взаимодействия
$H_1 \times D^{1/2}$	2	1	–1	0	0	0	–2	–1	1	0	0	0	H_6
$H_2 \times D^{1/2}$	2	1	–1	0	0	0	–2	–1	1	0	0	0	H_6
$H_3 \times D^{1/2}$	4	–1	1	0	0	0	–4	1	–1	0	0	0	$\{H_4 \oplus H_5\} + H_6$

Таблица 4

Характеры неприводимых представлений простой и двойной групп волнового вектора (C_{2h}) в точках M(1/2,0,0) и L (1/2,0,1/2)

g / M, L	h_1	h_7	h_{13}	h_{19}	h_1^*	h_7^*	h_{13}^*	h_{19}^*	
M_1	1	1	1	1	1	1	1	1	Простая группа
M_2	1	1	–1	–1	1	1	–1	–1	
M_3	1	–1	1	–1	1	–1	1	–1	
M_4	1	–1	–1	1	1	–1	–1	1	
$\{M_5 \oplus M_7\}$	2	0	2	0	–2	0	–2	0	Двойная группа
$\{M_6 \oplus M_8\}$	2	0	–2	0	–2	0	2	0	
$D^{1/2}$	2	0	–2	0	–2	0	2	0	Состояния после вкл. с-о взаимодействия
$M_1 \times D^{1/2}$	2	0	–2	0	–2	0	2	0	$\{M_6 \oplus M_8\}$
$M_2 \times D^{1/2}$	2	0	2	0	–2	0	–2	0	$\{M_5 \oplus M_7\}$
$M_3 \times D^{1/2}$	2	0	–2	0	–2	0	2	0	$\{M_6 \oplus M_8\}$
$M_4 \times D^{1/2}$	2	0	2	0	–2	0	–2	0	$\{M_5 \oplus M_7\}$

Таблица 5

Разрешенные оптические дипольные переходы в точках высокой симметрии гексагональной зоны Бриллюэна для 2*H*-$SnSe_2$

Простая группа		Двойная группа	
$\vec{E} \parallel \vec{c}$	$\vec{E} \perp \vec{c}$	$\vec{E} \parallel \vec{c}$	$\vec{E} \perp \vec{c}$
$\Gamma_1(A_1) \to \Gamma_4(A_4)$	$\Gamma_1(A_1) \to \Gamma_6(A_6)$	$\Gamma_7 \to \Gamma_{10}$	$\Gamma_7 \to \Gamma_{12}$
$\Gamma_2(A_2) \to \Gamma_3(A_3)$	$\Gamma_2(A_2) \to \Gamma_5(A_5)$	$\Gamma_8 \to \Gamma_9$	$\Gamma_8 \to \Gamma_{11}$
$\Gamma_3(A_3) \to \Gamma_2(A_2)$	$\Gamma_3(A_3) \to \Gamma_6(A_6)$	$\Gamma_9 \to \Gamma_8$	$\Gamma_9 \to \Gamma_{12}$
$\Gamma_4(A_4) \to \Gamma_1(A_1)$	$\Gamma_4(A_4) \to \Gamma_5(A_5)$	$\Gamma_{10} \to \Gamma_7$	$\Gamma_{10} \to \Gamma_{11}$
$\Gamma_5(A_5) \to \Gamma_6(A_6)$	$\Gamma_5(A_5) \to \Gamma_2(A_2),\ \Gamma_4(A_4),\ \Gamma_6(A_6)$	$\Gamma_{11} \to \Gamma_{12}$	$\Gamma_{11} \to \Gamma_{12}, \Gamma_8, \Gamma_{10}$
$\Gamma_6(A_6) \to \Gamma_5(A_5)$	$\Gamma_6(A_6) \to \Gamma_1(A_1),\ \Gamma_3(A_3),\ \Gamma_5(A_5)$	$\Gamma_{12} \to \Gamma_{11}$	$\Gamma_{12} \to \Gamma_{11}, \Gamma_7, \Gamma_9$
$\Delta_1 \to \Delta_1$	$\Delta_1 \to \Delta_3$	$\Delta_6 \to \Delta_6$	$\Delta_4 \to \Delta_4,\ \Delta_5,\ \Delta_6$
$\Delta_2 \to \Delta_2$	$\Delta_2 \to \Delta_3$	$\Delta_4 \to \Delta_5$	$\Delta_4 \to \Delta_6$
$\Delta_3 \to \Delta_3$	$\Delta_3 \to \Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$	$\Delta_5 \to \Delta_4$	$\Delta_5 \to \Delta_6$
$K_1(H_1) \to K_2(H_2)$	$K_1(H_1) \to K_3(H_3)$	$K_6 \to K_6$	$K_6 \to K_4, K_5, K_6$
$K_2(H_2) \to K_1(H_1)$	$K_2(H_2) \to K_3(H_3)$	$K_4 \to K_5$	$K_4 \to K_6$
$K_3(H_3) \to K_3(H_3)$	$K_3(H_3) \to K_1(H_1), K_2(H_2), K_3(H_3)$	$K_5 \to K_4$	$K_5 \to K_6$

Простая группа		Двойная группа	
$\vec{E} \parallel \vec{b}$	$\vec{E} \perp \vec{b}$	$\vec{E} \parallel \vec{b}$	$\vec{E} \perp \vec{b}$
$M_1(L_1) \to M_2(L_2)$	$M_1(L_1) \to M_4(L_4)$	$M_5 \to M_8$	$M_5 \to M_6$
$M_2(L_2) \to M_1(L_1)$	$M_2(L_2) \to M_3(L_3)$	$M_6 \to M_7$	$M_6 \to M_5$
$M_3(L_3) \to M_4(L_4)$	$M_3(L_3) \to M_2(L_2)$	$M_7 \to M_6$	$M_7 \to M_8$
$M_4(L_4) \to M_3(L_3)$	$M_4(L_4) \to M_1(L_1)$	$M_8 \to M_5$	$M_8 \to M_7$
$\Sigma_1(U_1, R_1, F_1) \to \Sigma_2(U_2, R_2, F_2)$	$\Sigma_1(U_1, R_1, F_1) \to \Sigma_1(U_1, R_1, F_1)$	$\Sigma_3 \to \Sigma_3$	$\Sigma_3 \to \Sigma_4$
$\Sigma_2(U_2, R_2, F_2) \to \Sigma_1(U_1, R_1, F_1)$	$\Sigma_2(U_2, R_2, F_2) \to \Sigma_2(U_2, R_2, F_2)$	$\Sigma_4 \to \Sigma_4$	$\Sigma_4 \to \Sigma_3$
$T_1(S_1) \to T_1(S_1)$	$T_1(S_1) \to T_2(S_2)$	$T_3 \to T_4$	$T_3 \to T_3$
$T_2(S_2) \to T_2(S_2)$	$T_2(S_2) \to T_1(S_1)$	$T_4 \to T_3$	$T_4 \to T_4$

Используя данные табл. 2–4, получим прямые произведения неприводимых представлений $\tau^{(\alpha)}$ и матриц $D^{1/2}$. Разлагая $\tau^{(\alpha)} \times D^{1/2}$ на сумму неприводимых представлений $\pi^{(\beta)}$ соответствующей двойной группы, находим искомые соответствия $\tau^{(\alpha)} \times D^{1/2} = \sum_{\beta} p_{\beta} \pi^{(\beta)}$. В результате применения указанной процедуры получим:

для точки Г

$$\Gamma_1 \times D^{1/2} = \Gamma_{12};\ \Gamma_2 \times D^{1/2} = \Gamma_{11};\ \Gamma_3 \times D^{1/2} = \Gamma_{12};\ \Gamma_4 \times D^{1/2} = \Gamma_{11};$$
$$\Gamma_5 \times D^{1/2} = \Gamma_{12} + \{\Gamma_8 \oplus \Gamma_{10}\};\ \Gamma_6 \times D^{1/2} = \Gamma_{11} + \{\Gamma_7 \oplus \Gamma_9\};$$

для точки А

$$A_1 \times D^{1/2} = A_{12};\ A_2 \times D^{1/2} = A_{11};\ A_3 \times D^{1/2} = A_{12};\ A_4 \times D^{1/2} = A_{11};$$
$$A_5 \times D^{1/2} = A_{12} + \{A_8 \oplus A_{10}\};\ A_6 \times D^{1/2} = A_{11} + \{A_7 \oplus A_9\};$$

для точки Н

$$H_1 \times D^{1/2} = H_6;\ H_2 \times D^{1/2} = H_6;\ H_3 \times D^{1/2} = \{H_4 \oplus H_5\} + H_6;$$

для точки К

$$K_1 \times D^{1/2} = K_6;\ K_2 \times D^{1/2} = K_6;\ K_3 \times D^{1/2} = \{K_4 \oplus K_5\} + K_6.$$

В отличие от точек Г, А, К и Н, где спин-орбитальное взаимодействие обуславливает возникновение расщепления некоторых из состояний, в точке L учет спина приводит лишь к удвоению количества состояний без снятия вырождения:

$$L_1 \times D^{1/2} = \{L_6 \oplus L_8\};\ L_2 \times D^{1/2} = \{L_5 \oplus L_7\};$$
$$L_3 \times D^{1/2} = \{L_6 \oplus L_8\};$$
$$L_4 \times D^{1/2} = \{L_5 \oplus L_7\}.$$

Фигурными скобками объединены представления вырожденные из-за симметрии по отношению к инверсии времени. Таким образом, в центре ЗБ двукратно вырожденные уровни с симметрией Γ_5 и Γ_6, при учете спин-орбитального взаимодействия, расщепляются на пары уровней с симметрией Γ_{12} и $\{\Gamma_8 \oplus \Gamma_{10}\}$, Γ_{11} и $\{\Gamma_7 \oplus \Gamma_9\}$ соответственно.

Используя неприводимые представления (табл. 2–4), получены правила отбора для прямых оптических дипольных переходов (табл. 5) при различных поляризациях вектора электрического поля световой волны по отношению к кристаллографическим осям.

Теоретико-групповой анализ состояний валентной зоны позволяет также определить так называемое зонное представление, описывающее симметрийную структуру всей валентной зоны [29]. Для 2*H*-$SnSe_2$ последовательность состояний, формирующих валентную зону и нижнюю часть зоны проводимости вблизи запрещенной зоны без учета спин-орбитального взаимодействия (рис. 2, *a*):

Точка Г: $\Gamma_1, \Gamma_4, \Gamma_1, \Gamma_6, \Gamma_5, \Gamma_4 \downarrow \Gamma_1, \Gamma_4, \Gamma_6\ldots$
Точка М: $M_4, M_1, M_1, M_4, M_4, M_2, M_1, M_3 \downarrow M_1, M_4, M_1, M_2\ldots$
Точка А: $A_1, A_4, A_1, A_4, A_6, A_5 \downarrow A_1, A_4, A_6\ldots$
Точка L: $L_4, L_1, L_1, L_4, L_2, L_4, L_1, L_3, L_1 \downarrow L_4, L_4, L_1\ldots$
Точка К: $K_3, K_1, K_3, K_2, K_3 \downarrow K_1, K_3\ldots$
Точка Н: $H_3, H_1, H_3, H_2, H_3 \downarrow H_1, H_3\ldots$,

где стрелкой обозначено место расположения запрещенной зоны. Таким образом, зонное представление состоит из следующих минимальных комплексов:

$$\begin{gathered}(\Gamma_1 \oplus \Gamma_4) + (\Gamma_1 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_6)\\ (A_1 \oplus A_4) + (A_1 \oplus A_4 \oplus A_5 \oplus A_6)\\ (M_1 \oplus M_4) + (2M_1 \oplus M_2 \oplus M_3 \oplus 2M_4)\\ H_3 + (H_1 \oplus H_2 \oplus 2H_3)\\ K_3 + (K_1 \oplus K_2 \oplus 2K_3)\end{gathered} \quad (1)$$

Используя установленную структуру минимальных комплексов зон можно определить актуальные позиции Выкоффа, т.е. те локальные позиции в элементарной ячейке исследуемого кристалла, представления, индуцируемые из неприводимых представлений локальных групп, которые воспроизводят симметрийную структуру валентной зоны. Для 2*H*-$SnSe_2$ с симмет-

рией D_{3d}^3 элементарная ячейка содержит следующие позиции Выкоффа [20]:

$$a\ (0, 0, 0);\ b\ (0, 0, 1/2);\ c\ (0, 0, z);\ d\ (1/3, 2/3, z);\ e\ (0, 1/2, 0);$$
$$f\ (0, 1/2, 1/2,);\ g\ (0, y, 0);\ h\ (0, y, 1/2);\ i\ (x, 2x, z);\ j\ (x, y, z). \qquad (2)$$

Таблица. 6

Представления группы (D_{3d}^3) индуцированные неприводимыми представлениями локальной группы позиций Выкоффа *d* и *i* для высокосимметричных точек Г(0,0,0), A (0,0,1/2), M (1/2, 0, 0), L (1/2, 0, 1/2), H (1/3, 1/3, 1/2), K (1/3, 1/3, 0)

Позиция *d*(1/3,1/3,z)

	Г	A	M	L	H	K
I_1	$Г_1⊕Г_4$	$A_1⊕A_4$	$M_1⊕M_4$	$L_1⊕L_4$	H_3	K_3
I_2	$Г_2⊕Г_3$	$A_2⊕A_3$	$M_2⊕M_3$	$L_2⊕L_3$	H_3	K_3
I_3	$Г_5⊕Г_6$	$A_5⊕A_6$	$M_1⊕M_2⊕M_3⊕M_4$	$L_1⊕L_2⊕L_3⊕L_4$	$H_1⊕H_2⊕H_3$	$K_1⊕K_2⊕K_3$

Позиция *i*(x,2x,z)

	Г	A	M	L	H	K
I_1	$Г_1⊕Г_4⊕Г_5⊕Г_6$	$A_1⊕A_4⊕A_5⊕A_6$	$2M_1⊕M_2⊕M_3⊕2M_4$	$2L_1⊕L_2⊕L_3⊕2L_4$	$H_1⊕H_2⊕2H_3$	$K_1⊕K_2⊕2K_3$
I_2	$Г_2⊕Г_3⊕Г_5⊕Г_6$	$A_2⊕A_3⊕A_5⊕A_6$	$M_1⊕2M_2⊕2M_3⊕M_4$	$L_1⊕2L_2⊕2L_3⊕L_4$	$H_1⊕H_2⊕2H_3$	$K_1⊕K_2⊕2K_3$

Из сравнения индуцированных представлений, полученных из неприводимых представлений соответствующих локальных групп (табл. 6), и зонного представления (1), построенного на основании *ab inito* расчетов следует, что актуальными являются две позиции: позиция-линия *d*(1/3, 2/3, *z*) и позиция-плоскость *i*(*x*, 2*x*, *z*), содержащая позицию *d*. Согласно [29, 30] актуальная позиция является местом, в котором сосредоточена наибольшая плотность валентного заряда. Для 2*H*-политипа $SnSe_2$ атомы анионной подрешетки как раз расположены в позициях *d*(1/3, 2/3, *z*), что свидетельствует о повышенном значении валентного заряда в окрестности данной позиции. Что касается позиции–плоскости *i*(*x*, 2*x*, *z*), то она проходит через связи Sn–Se, вдоль которых также распределен значительный валентный заряд. Кроме того, плоскость *i*(*x*, 2*x*, *z*) перпендикулярна к трехслойным пакетам и ее актуальность является проявлением слоистого характера исследуемого политипа диселенида олова.

4.2. Зонная структура и плотность электронных состояний. Энергетические зоны 2*H*-$SnSe_2$, рассчитанные методом функционала плотности без учета и с учетом спин-орбитального взаимодействия во всех точках высокой симметрии и по всем симметричным направлениям в неприводимой части зоны Бриллюэна, представлены на рис. 2. За нуль энергии принято последнее заполненное состояние.

Учет спин-орбитального взаимодействия в 2*H*-$SnSe_2$ (рис. 2, *б*) приводит к расщеплению дважды вырожденных состояний $Г_6(\Delta_{so} \simeq 0.08$ эВ), $Г_5(\Delta_{so} \simeq 0.23$ эВ), $A_6(\Delta_{so} \simeq 0.3$ эВ), $A_5(\Delta_{so} \simeq 0.33$ эВ), $H_3(\Delta_{so} \simeq 0.1$ эВ), $K_3(\Delta_{so} \simeq 0.05$ эВ), снятию вырождения вдоль некоторых направлений в зоне Бриллюэна и существенно не влияет на величину запрещенной зоны, которая формируется непрямыми переходами из точки Г (симметрия $Г_4$) в точку вдоль направления U (симметрия U_1), т.е. не меняет мест локализации максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости.

Рассчитанная минимальная непрямая щель между пустыми и занятыми состояниями в 2*H*-политипе $SnSe_2$ с 16 валентными электронами на элементарную ячейку оказалась равной E_{gi} = 0.55 эВ (переходы $Г_4 \rightarrow U_1$). Из анализа экспериментальных спектров фундаментального поглощения монокристаллов $SnSe_2$, выращенных из газовой фазы, следует, что минимальная щель обусловлена непрямыми запрещенными переходами с энергетическим зазором E_{gi} = 0.98 эВ [17], 1.03 эВ [18], 0.97 эВ [19]. Известно, что первопринципные расчеты, в приближении локальной плотности

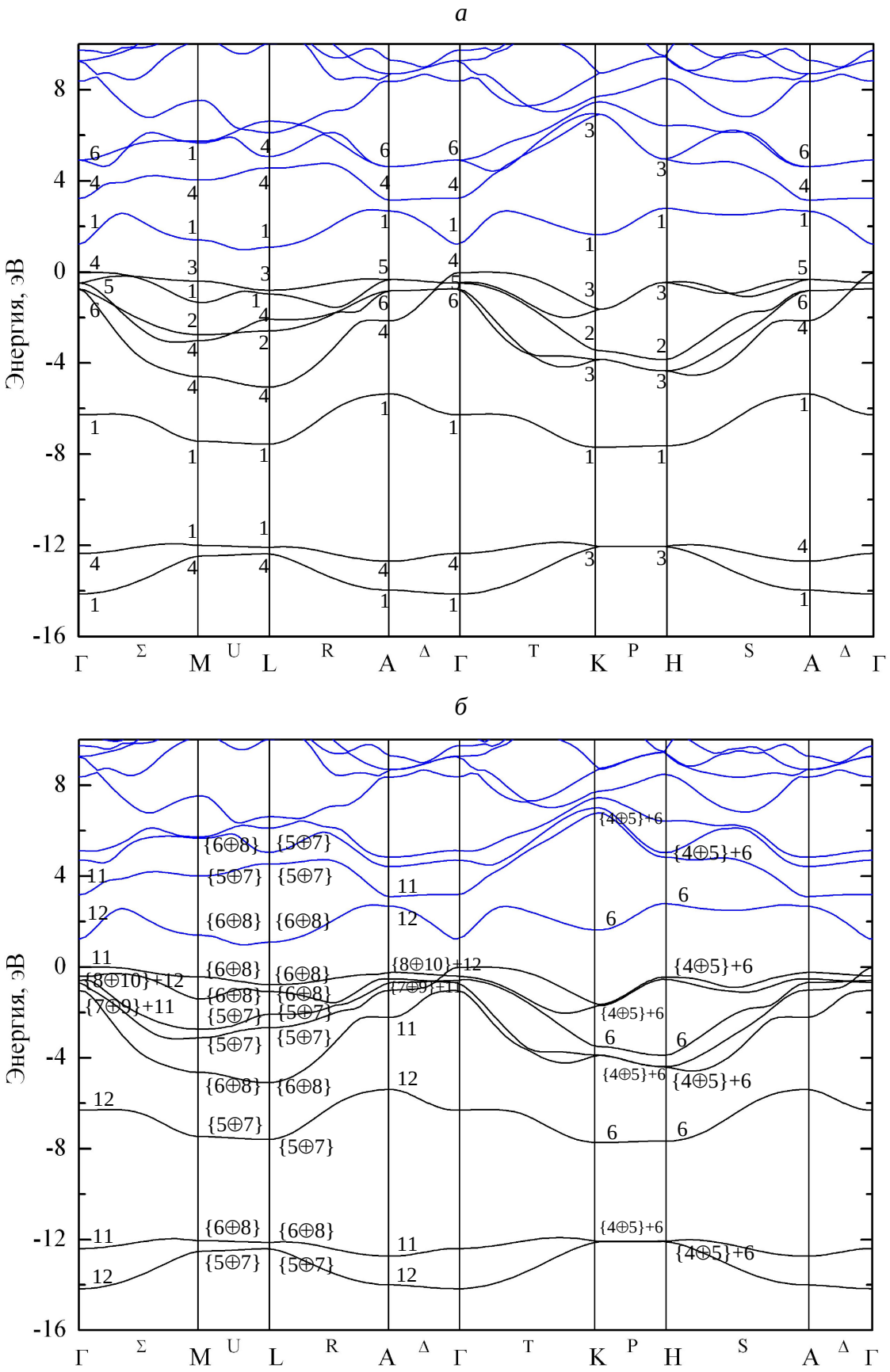

Рис. 2. Электронная структура 2*H*-$SnSe_2$, рассчитанная без учета (*а*) и с учетом спин-орбитального взаимодействия (*б*).

в рамках теории функционала плотности, точно описывая дисперсию валентных зон, всегда дают заниженные значения для энергетической щели между валентными состояниями и состояниями зоны проводимости. Для согласования данных расчета с экспериментом нами проведена коррекция результатов прямых вычислений, подгонкой их под экспериментальное значение E_{gi}. С этой целью зона проводимости на рис. 2 смещена вверх по энергии на величину 0.48 эВ по отношению к вершине валентной зоны.

Что касается прямых переходов, то здесь наблюдаются существенные различия в значениях E_{gd} у разных групп авторов. Так, Эванс и Газельвуд [18] указывают на существование непрямых запрещенных переходов с энергией 1.3 эВ и прямых разрешенных с энергией 1.97 эВ. Две другие группы авторов [17, 19] приводят значения для прямой разрешенной щели 2.1 эВ [17] и для прямых запрещенных переходов 1.62 эВ [19]. Установленные нами на основании теоретико-группового анализа правила отбора (табл. 5) позволяют сопоставить экспериментальные значения разрешенных и запрещенных прямых переходов со значениями энергетических промежутков в рассчитанной зонной структуре 2*H*-$SnSe_2$. С учетом внесенной поправки на разницу между экспериментальным и рассчитанным значениями непрямой щели $\Delta E_{gi} = E_{gi}^{эксп} - E_{gi}^{расч} = 1.03 - 0.55 = 0.48$ эВ и установленных правил отбора (табл. 5) наиболее близкими к экспериментальным являются рассчитанные прямые запрещенные переходы $E_{gd}^{/} = 1.3$ эВ (переходы $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$) и прямые разрешенные $E_{gd}^{//} = 2.02$ эВ (переходы $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_1$).

Информацию о вкладах атомных орбиталей в кристаллические состояния 2*H*-$SnSe_2$ дают расчеты полной (Total) и локальных парциальных плотностей состояний, приведенные на рис. 3. Основной вклад в валентную зону данного политипа вносят 4*s*- и 4*p*-состояния селена, в электронном спектре они не смешиваются и разделенны энергетическим интервалом шириной 4.17 эВ. Из анализа полной и локальных парциальных плотностей состояний кристалла 2*H*-$SnSe_2$ следует, что наиболее низкоэнергетическая связка из

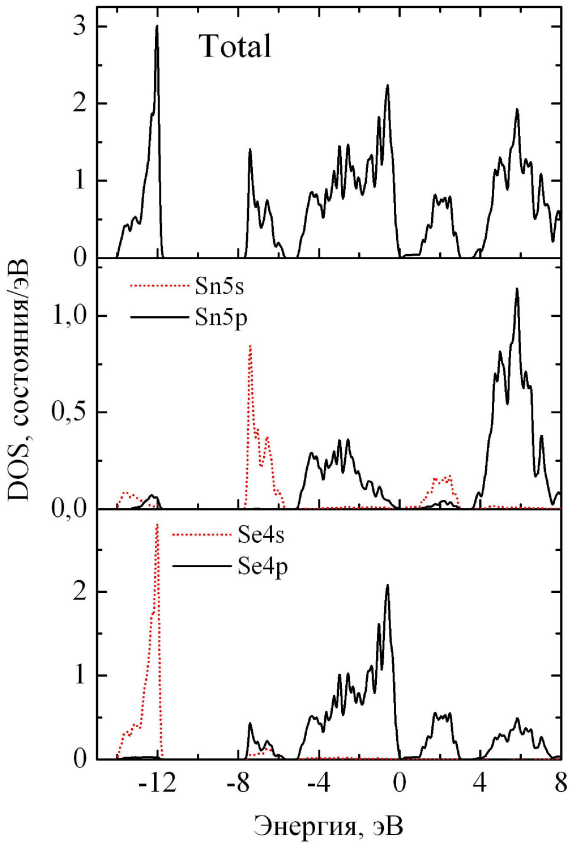

Рис. 3. Полная (Total) и парциальные плотности электронных состояний 2*H*-$SnSe_2$.

двух валентных зон, расположенных в интервале от –14.14 эВ до –11.87 эВ ниже последнего заполненного состояния, сформирована преимущественно 4*s*-орбиталями селена, с незначительной примесью 5*s*- и 5*p*-орбиталей олова. Средняя обособленная валентная зона (–7.69 ÷ –5.35 эВ) отделена от двух нижних заполненных зон энергетическим интервалом 4.17 эВ и образована гибридизованными Sn 5*s*- и Se 4*p*-состояниями, ответственными за ковалентную составляющую химической связи в октаэдрах [$SnSe_6$]. Самой сложной является верхняя связка из пяти валентных зон (от –5.05 до 0 эВ), имеющая смешанный характер с участием 4*p*-состояний Se и 5*p*-состояний Sn. По своему составу она условно делится на две части: нижнюю (–5.05 ÷ –2.0 эВ), сформированную Se 4*p*- и Sn 5*p*-орбиталями, отвечающими за ковалентные *p*-*p* связи Sn–Se и верхнюю (–2.0 ÷ 0 эВ), образованную преимущественно 4*p*-орбиталями селена, обеспечи-

вающими слабые связи между соседними трёхслойными пакетами. Самая нижняя незанятая зона в 2*H*-$SnSe_2$ отделена от других незаполненных зон запрещенным интервалом 0.41 эВ. Для нижней зоны проводимости характерна гибридизация 5*s*-состояний олова с 4*p*-орбиталями селена в соотношении ~1:3.

4.3. Сравнение теории с экспериментом. Основным и наиболее информативным экспериментальным методом исследования электронной энергетической структуры слоистых кристаллов является фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy – ARPES), дающая информацию о дисперсии электронных состояний в валентной зоне твердого тела [31].

Законы дисперсии для верхних ветвей валентной зоны получают из анализа угловой зависимости спектров фотоэмиссии и зависимости интенсивности полос в спектре от энергии излучения. Впервые угловая зависимость спектров фотоэмиссии электронов с поверхности (001) монокристаллов $SnSe_2$ при энергии возбуждающих фотонов 21.2 эВ (He I) исследована в [32]. Однако использование для возбуждения электронов синхротронного излучения (высокая интенсивность, полная поляризация, сплошной спектр) позволяет более точно определить положения электронных уровней, что очень важно при сравнении результатов эксперимента с расчетами зонной структуры. Угловая зависимость спектров фотоэмиссии электронов слоистых кристаллов 2*H*-$SnSe_2$ при возбуждении синхротронным излучением исследована в двух режимах [33]: 1) с изменением полярного угла в интервале $\theta = -10 \div 67.5^{o}$ относительно нормали к поверхности (001) при постоянной энергии падающих фотонов $h\nu$ = 21 эВ; 2) с изменением энергии падающих фотонов в интервале $h\nu = 19 \div 24$ эВ при постоянном полярном угле $\theta = 45^{o}$.

Полученные данные о положениях пиков в спектре в зависимости от полярного угла θ использованы авторами [33] для построения дисперсионных кривых шести верхних валентных зон 2*H*-$SnSe_2$ для направления Г–М–Г зоны Бриллюэна, которые сопоставлены нами на рис. 4 с результатами вычислений $E(\boldsymbol{k})$ методом функционала плотности. Как видно из этого рисунка, между расчетными с учетом спин-орбитального взаимодействия и экспериментальными дисперсионными кривыми в целом наблюдается хорошее согласие. Энергия излучения 21 эВ оказалась недостаточной для того, чтобы исследовать две самые нижние валентные зоны, расположенные на 12–15 эВ ниже верха валентной зоны. Использование поляризованного синхротронного возбуждающего излучения показало, что в 2*H*-$SnSe_2$ наблюдается слабая дисперсия пиков на кривых энергетического распределения нормальной эмиссии по отношению к изменению энергии фотонов, что указывает на слабое межслоевое взаимодействие в диселениде олова.

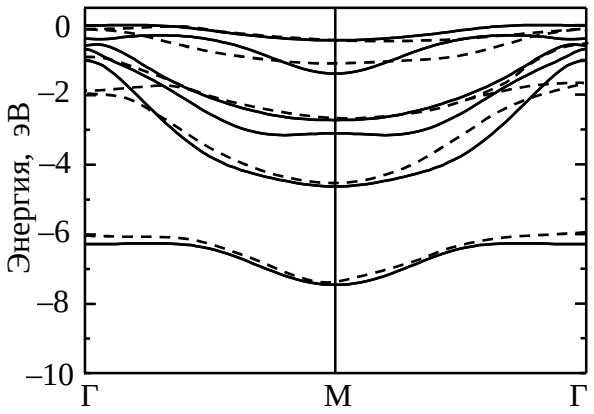

Рис. 4. Экспериментальные (пунктирные линии) [33] и рассчитанные (сплошные линии) дисперсионные кривые $E(k_{||})$ вдоль направления Г–М–Г зоны Бриллюэна 2*H*-$SnSe_2$.

В отличие от фотоэлектронных спектров с низкой энергией возбуждения ($h\nu$ = 21 эВ), где угловая зависимость ФЭС в основном связана с дисперсией энергетических зон, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (Angle-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy – ARXPS) при энергии возбуждающих фотонов $h\nu$ = 1500 эВ позволяет непосредственно изучать пространственную симметрию структуры валентных зон [31]. Фотоэлектронные спектры валентных состояний слоистых

кристаллов 2*H*-$SnSe_2$, измеренные при возбуждении рентгеновским излучением с энергией фотонов $h\nu = 1500$ эВ для двух значений полярного угла $\theta = 22$ и 82 °, взятые с работы [34], совмещены на рис. 5 в единой энергетической шкале с рассчитанными нами локальными парциальными $p_{x,y}$- и p_z-состояниями селена в диселениде олова. Как видно из этого рисунка, согласие результатов расчета и экспериментальных данных является удовлетворительным для всех полос, за исключением того, что в экспериментальном спектре полосы более уширены. В спектре XPS в интервале энергий 0–16 эВ ниже потолка валентной зоны наблюдается шесть отчетливых максимумов (рис. 5, кривые 1, 2). Интенсивный широкий пик D у дна валентной зоны обусловлен главным образом 4*s*-электронами селена, а у потолка валентной

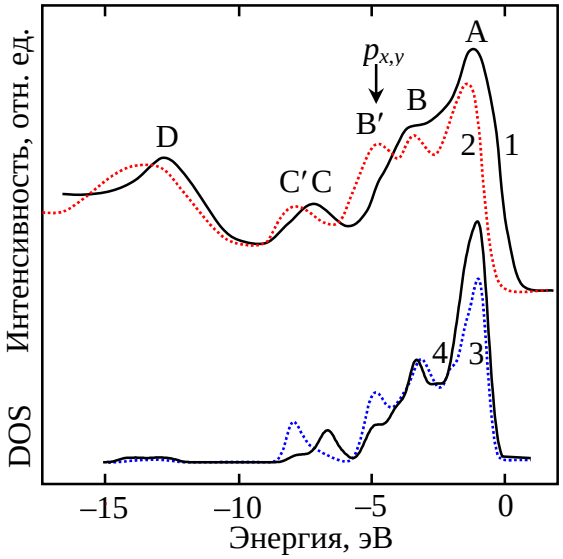

Рис. 5. XPS спектры (1 – $\theta = 22^o$, 2 – $\theta = 82^o$) [34] и рассчитанные парциальные плотности $p_{x,y}$- (3) и p_z-состояний (4) селена в 2*H*-$SnSe_2$.

зоны (максимумы A, B и B′), где локализованы *p*-электроны селена и олова, вклад первых в фотоэлектронный спектр является доминирующим. При изменении угла вылета электронов происходит перераспределение интенсивностей отдельных полос спектра, по которому можно судить об энергетическом распределении Se4*p*-состояний различной пространственной симметрии. Так, в области энергий от 0 до –2 эВ, где плотность Se4*p*-состояний достигает максимальной величины (пик A), плотность p_z-состояний больше плотности $p_{x,y}$-состояний селена, и вершина валентной зоны 2*H*-$SnSe_2$ в точке Γ (симметрии Γ_4) формируется p_z-состояниями. Лежащие в базисной плоскости $p_{x,y}$-орбитали ответственны за формирование пиков B′ и C′.

4.4. Пространственное распределение электронной плотности. Для анализа химической связи в слоистых кристаллах 2*H*-$SnSe_2$ удобно использовать пространственное распределение электронной плотности [35]. Нами выполнены самосогласованные вычисления электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ кристалла 2*H*-$SnSe_2$, включающие в себя гибридизационные эффекты между всеми атомами, в трех плоскостях – плоскости, расположенной перпендикулярно трёхслойным пакетам (110), катионной и анионной плоскостях (рис. 6). Анализ карт распределения полной электронной плотности показывает, что распределение электронной плотности в слоистом кристалле 2*H*-политипа диселенида олова анизотропно, что обусловлено различием природы межатомных взаимодействий, имеющих комбинированный характер, и включает ковалентную, ионную и ван-дер-ваальсовую составляющие. Из рис. 6, *a* видно, что основной заряд сосредоточен на анионе (Se), а минимальный в межанионном ван-дер-ваальсовом пространстве. При этом прослеживается поляризация электронного облака в направлении от атома Se к атому Sn. Ярко выраженная деформация контуров $\rho(\mathbf{r})$ от атомов селена в сторону атомов олова вдоль линии связи Sn–Se и наличие общих контуров, охватывающих максимумы электронной плотности на катион-анионных связях, отражают ковалентную составляющую химической связи в трёхслойных пакетах. Наличие ковалентной составляющей в 2*H*-$SnSe_2$ обусловлено гибридизацией 4*p*-состояний селена и 5*s*-, 5*p*-состояний олова (рис. 3). Именно заряд ковалентной связи является ответственным за стабильность октаэдрических структурных образований [$SnSe_6$] в данном политипе. Ионная компонента определяется частичным переносом зарядовой плотности от атомов олова к более электроотрицательным атомам селена. На картах электронной плотности это отражается в большей плотности

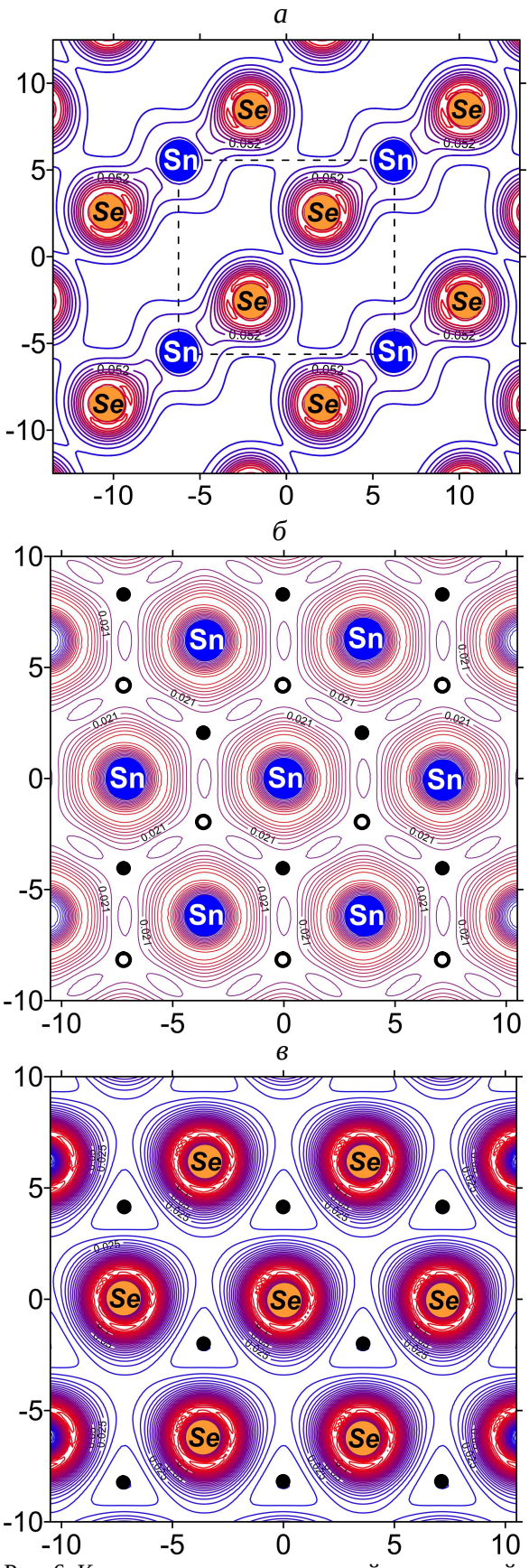

Рис. 6. Карты распределения полной электронной плотности кристалла 2*H*-$SnSe_2$ в плоскости (110) (*а*), в катионной (точками и кружечками отмечены местоположения ионов Se, находящиеся в двух различных анионных монослоях трёхслойного пакета) (*б*) и анионной (*в*) плоскостях (001).

валентных электронов вблизи мест локализации атомов селена и сокращением заряда на ковалентной связи между атомами селена и олова.

Распределение электронного заряда между различными ионами селена (олова), принадлежащие одному анионному (катионному) монослою в трёхслойном пакете, передают карты, приведенные на рис. 6, *б*, *в*. Видно, что не наблюдается общих линий уровня $\rho(\mathbf{r})$ для соседних анионов (катионов) в монослоях селена (олова), что свидетельствует о слабом перекрывании их волновых функций. Распределение заряда в одном трёхслойном пакете образует практически замкнутую оболочку, что указывает на слабое межпакетное взаимодействие, обусловленное p_z-состояниями селена, которые частично входят в межслоевое пространство.

Из представленных на рис. 6 контуров распределения плотности валентных электронов становится понятной и анизотропия электрических, оптических и механических свойств слоистых кристаллов диселенида олова.

Выводы

В настоящей работе проведено детальное изучение зонной структуры 2*H*-политипа $SnSe_2$, включающее в себя теоретико-групповой анализ состояний валентной зоны, вычисления зонной структуры без учета и с учетом спин-орбитального взаимодействия, полной и локальных парциальных плотностей состояний, пространственного распределения электронной плотности. Теоретико-групповым методом исследована симметрия электронных состояний в соединении 2*H*-$SnSe_2$, кристаллизующимся в гексагональной структуре с пространственной группой D_{3d}^3. Установлена кратность состояний, формирующих вершину валентной зоны и дно зоны проводимости, получены правила отбора для прямых оптических дипольных переходов в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна.

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. Palosz B., Gierlotka S., Levy F. Polytypism of $SnSe_2$ crystals grown by chemical transport: structures of six large-period polytypes of $SnSe_2$ // Acta Cryst. C. – 1985. – V. 41, № 10. – P. 1404–1406.
3. Palosz B., Salje E. Lattice parameters and spontaneous strain in AX_2 polytypes: CdI_2, PbI_2, SnS_2 and $SnSe_2$ // J. Appl. Crystallography. – 1989. – V. 22, № 6. – P. 622–623
4. Yamaki J., Yamaji A. Layered materials for lithium secondary batteries // Physica B. – 1981. – V. 105, № 1. – P. 466–470.
5. Choi J., Jin J., Jung I.G., Kim J.M., Kim H.J., Son S.U. $SnSe_2$ nanoplate–graphene composites as anode materials for lithiumion batteries // Chem. Commun. – 2011. – V. 47, № 18. – P. 5241–5243.
6. Chung K.M., Wamwangi D., Woda M., Wuttig M., Bensch W. Investigation of SnSe, $SnSe_2$, and Sn_2Se_3 alloys for phase change memory applications // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 103, № 8. – P. 083523–083523-7.
7. Chun D., Walser R.M., Bene R.W., Courtney T.H. Polarity-dependent memory switching in devices with SnSe and $SnSe_2$ crystals // Appl. Phys. Lett. – 1974. – V. 24, № 10. – P. 479–481.
8. Schlaf R., Pettenkofer C., Jaegermann W. Band lineup of a $SnS_2/SnSe_2/SnS_2$ semiconductor quantum well structure prepared by van der Waals epitaxy // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 85, № 9. – P. 6550–6556.
9. Au-Yang M., Cohen M.L. Electronic structure and optical properties of SnS_2 and $SnSe_2$ // Phys. Rev. B. – 1969. – V. 178, № 3. – P. 1279–1283.
10. Fong C.Y., Cohen M.L. Electronic energy-band structure of SnS_2 and $SnSe_2$ // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 5, № 8. – P. 3095–3101.
11. Fong C.Y., Cohen M.L. Electronic charge densities for layer semiconductors: SnS_2 and $SnSe_2$ // J. Phys. C. – 1974. – V. 7, № 1. – P. 107–112.
12. Schlüter I.Ch., Schlüter M. The electronic structure of SnS_2 and $SnSe_2$ // Phys. Status Solidi (b). – 1973. – V. 57, № 1. – P. 145–155.
13. Schlüter M., Cohen M.L. Valence-band density of states and chemical bonding for several non-transition-metal layer compounds: $SnSe_2$, PbI_2, BiI_3 and GaSe // Phys. Rev. B. – 1976. – V. 14, № 2. – P. 424–431.
14. Aymerich F., Meloni F., Mula G. Pseudopotential band structure of solid solutions SnS_xSe_{2-x} // Solid State Commun. – 1973. – V.12, № 2. – P.139–141.
15. Robertson J. Electronic structure of SnS_2, $SnSe_2$, CdI_2 and PbI_2 // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1979. – V. 12, № 22. – P. 4753–4766.
16. Murray R.B., Williams R.H. Band structure and photoemission studies of SnS_2 and $SnSe_2$: II. Theoretical // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1973. – V. 6, № 24. – P. 3643–3651.
17. Garg A.K., Agnihotri O.P., Jain A.K. Optical absorption spectrum of tin diselenide single crystals // J. Appl. Phys. – 1976. – V. 47, № 3. – P. 997–100.
18. Evans B.L., Hazelwood R.A. Optical and electrical properties of $SnSe_2$ // Brit. J. Appl. Phys. – 1969. – V. 2, № 2. – P. 1507–1516.
19. Domingo G., Itoga R.S., Kannewurf C.R. Fundamental optical absorption in SnS_2 and $SnSe_2$ // Phys. Rev. B. – 1966. – V. 143, № 2. – P. 536–541.
20. Ковалев О.В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп. Справочное руководство. – М.: Наука. – 1986. – 368 с.
21. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. – 1964. – V. 136, № 3. – P. B864–B871.
22. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. – 1965. –

V. 140, № 4. – P. A1133–A1138
23. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // Phys. Rev. B. – 1981. – V. 23, № 10. – P. 5048–5079.
24. http://abinit.org
25. 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.
26. http://icmab.cat/leem/siesta/
27. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garc´ıa A., Junquera J., Ordej´on P., S´anchez-Portal D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – V. 14, № 11. – P. 2745–2779.
28. Blöchl P.E, Jepsen O., Andersen O.K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49, № 23. – P. 16223–16233.
29. Bercha D.M., Rushchanskii K.Z., Sznajder M., Matkovskii A., Potera P. Elementary energy bands in ab initio calculations of the $YAlO_3$ and SbSI crystal band structure // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66, № 19. – P. 195203–195211.
30. Bercha D.M., Slipukhina I.V, Sznajder M., Rushchanskii K.Z. Elementary energy bands in the band structure of the narrow-band-gap semiconductor CdSb // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70, № 23. – P. 235206–235213.
31. Кардона Ю.П. Основы физики полупроводников. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 560 с.
32. Williams R.H., Murray R.B., Govan D.W., Thomas J.M., Evans E.I. Band structure and photoemission studies of SnS_2 and $SnSe_2$. I. Experimental. // J. Phys. C.: Solid State Phys. – 1973. – V. 6, № 24. – P. 3631–3642.
33. Bertrand Y., Solal F., Levy F. Experimental band structure of 2H-$SnSe_2$ by synchrotron radiation photoemission spectroscopy // J.Phys. C:Solid State Phys. – 1984. – V.17, № 16. – P. 2879–2888.
34. Ley L., Williams R.H., Kemeny P.C. Spatial symmetries of valence band structures by angularly resolved X-ray photoelectron spectroscopy // Nuovo Cimento B. – 1977. – V. 39, № 2. – P.715–719.
35. Коэн М. Плотность электронного заряда в полупроводниках // УФН. – 1974. – Т. 112, № 4. – С. 711–724.

Статья поступила в редакцию 04.12.2013

D.I. Bletskan, K.E. Glukhov, V.V. Frolova
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshyn Str. 54

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF 2*H*-POLYTYPE $SnSe_2$

The energy band structure (with and without spin-orbital interaction), total and local partial density of states, the spatial distribution of electronic charge densities of 2*H*-$SnSe_2$ crystal was calculated by the density functional method. The group-theoretic analysis, which allowed to establish transformation properties of wave functions in high symmetry points of a Brillouin zone and structure of band representations of a valence band was conducted. Based on the symmetry of wave functions the selection rules for direct optical dipole transitions were obtained. From the results of band structure calculation follows that 2*H*-$SnSe_2$ is an indirect-gap semiconductor. Calculated band structure was compared with dispersive curves $E(k)$, constructed by the measurement results of angular dependence of photoemission spectra. There is a good agreement between theoretical and experimental dispersive curves.

Keywords: tin disulphide, electronic structure, density of states.

Д.І. Блецкан, К.Є. Глухов, В.В. Фролова
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА 2*H*-ПОЛІТИПУ $SnSe_2$

Методом функціонала густини без врахування та з врахуванням спін-орбітальної взаємодії розраховані енергетична зонна структура, повна й локальні парціальні густини станів, просторовий розподіл густини електронного заряду 2*H*-$SnSe_2$. Виконаний теоретико-груповий аналіз, який дозволив встановити трансформаційні властивості хвильових функцій у високосиметричних точках зони Брилюена та структуру зонних зображень валентної зони. Виходячи із симетрії хвильових функцій встановлені правила відбору для прямих оптичних дипольних переходів. З результатів розрахунків зонної структури випливає, що 2*H*-$SnSe_2$ є непрямозонним напівпровідником. Розрахована зонна структура зіставлена з дисперсійними кривими $E(k)$, побудованими за результатами вимірювання кутової залежності спектрів фотоемісії. Спостерігається хороше узгодження теоретичних і експериментальних дисперсійних кривих.

Ключові слова: дисульфід олова, електронна структура, густина станів.