

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА И
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В TlSe

Г.С. Оруджев, Ш.М. Эфендиев, З.А. Джагангиров

Азербайджанский технический университет, Баку
Поступило в Редакцию 6 июня 1994 г.

В настоящем сообщении приведены результаты расчета распределения электронного заряда для соединений TlSe. Селенид таллия относится к группе полупроводниковых соединений $A^{III}B^{VI}$ с цепочечной структурой. Кристаллическая решетка TlSe — объемноцентрированная тетрагональная. Пространственная группа симметрии — D_{4h}^{18} (14/mcm) [1]. В этой структуре половина атомов Tl(Tl_I) располагается в центрах слегка деформированных и скрученных на малый угол кубов с восемью атомами Se в вершинах, вторая половина атомов Tl(Tl_{II}) расположена в центрах тетраэдров из Se и образует с окружающими их атомами селена цепочки Se-Tl_{II}-Se [2]. Ниже приведены параметры решетки и координаты атомов Tl и Se в элементарной ячейке селенида таллия, при этом начало координат выбрано посередине между атомами Tl_{II} на тетрагональной оси.

$$\begin{aligned} \text{Tl}_I &: a(1, 0, u/2) & a(-1, 0, -u/2), \\ \text{Tl}_{II} &: a(0, 0, u/2) & a(0, 0, -u/2), \\ \text{Se} &: a(\lambda, \lambda, u) & (-\lambda, -\lambda, -u), \\ & a(\lambda, -\lambda, 0) & (-\lambda, \lambda, 0), \end{aligned}$$

где $\lambda = 0.358$, $u = c/a = 0.873$, $2a = 8.02$ и $2c = 7.00 \text{ \AA}$ — длины ребер тетрагональной ячейки.

Расчет зонной структуры TlSe приведен нами ранее в [3] методом псевдопотенциала с учетом 310 плоских волн в разложении волновой функции электрона. Распределение заряда рассчитано с использованием псевдопотенциальных волновых функций, полученных из зонных расчетов.

Зарядовая плотность рассчитывалась по формуле

$$\rho(r) = \sum_n \sum_j \alpha_j |\psi_{nk_j}(r)|^2,$$

где α_j — весовые множители специальных точек зоны Бриллюэна, $\psi_{nk}(r)$ — волновые функции электронов валентной зоны. Специальные точки k_j для точек зоны Бриллюэна объемноцентрированной тетрагональной решетки определены нами по схеме, предложенной в [4]. Собственные функции и собственные значения находились в следующих точках зоны Бриллюэна: $k_1 = (0, 0, 0)$, $k_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$ с весом $\alpha = 1/8$, $k_3 = (0, 1/2, 0)$ с весом $\alpha = 1/2$, $k_4 = (0, 0, 1/2)$ с весом $\alpha = 1/4$, координаты точек приведены в единицах b_1, b_2, b_3 , где $b_1 = \pi(0, 1/a, 1/c)$, $b_2 = \pi(1/a, 0, 1/c)$, $b_3 = \pi(1/a, 1/a, 0)$.

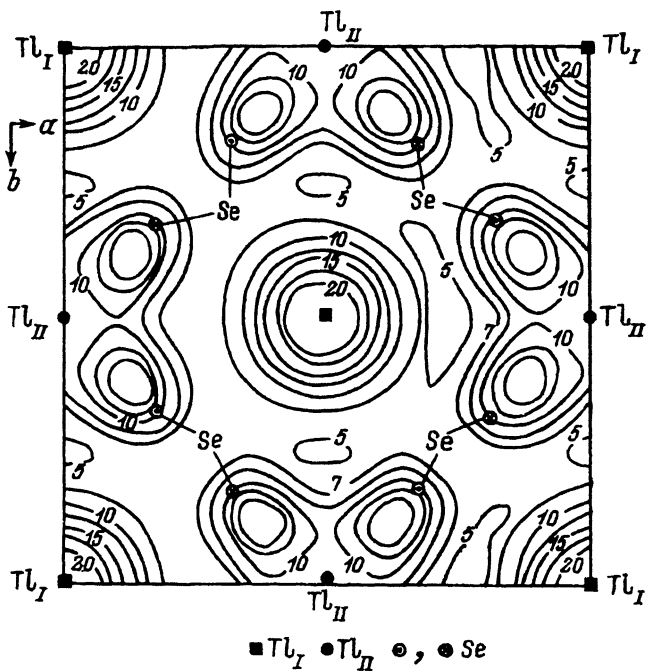


Рис. 1. Распределение заряда валентных электронов TlSe на плоскости симметрии (001), проходящих через атомы Tl_I и Tl_{II}. Атомы Se находятся на плоскостях (001), проходящих через $(0\ 0\ \pm 1/4)$. Расстояние между соседними изолиниями — $0.3\ e/\Omega$.

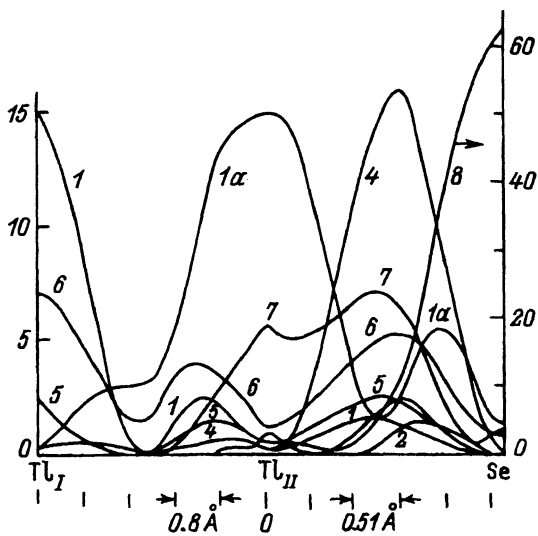


Рис. 2. Распределение заряда вдоль направлений связи для первых двух зон проводимости ($1a$) (левая ось), и валентных зон 1-2 (1), 3-4 (2), 5-6 (3), 7-8 (4), 9-10 (5), 11-12 (6), 13-14 (7), 15-18 (8) (правая ось).

На рис. 1 приведено распределение плотности заряда всех валентных электронов на плоскости симметрии (001), проходящей через атомы Tl_I и Tl_{II} . Картина распределения зарядов показывает наличие заметного максимума на линии, соединяющей атомы Tl_{II} и Se, что свидетельствует о ковалентности связи между этими атомами. Тем временем атомы Tl_I стоят обособленно и не участвуют в образовании ковалентных связей.

Нами рассчитано также распределение заряда для отдельных групп валентных зон вдоль направлений Tl_I - Tl_{II} -Se (рис. 2).

По характеру распределения заряда самых верхних валентных зон 1-2 (кривая 1) и первых двух зон проводимости (кривая 1a) около атомов Tl_I и Tl_{II} можно сделать вывод о том, что эти зоны обязаны своим происхождением *s*-состояниям атомов Tl_I и Tl_{II} соответственно.

Кривая 8 (рис. 2) изображает распределение заряда четырех самых нижних валентных зон. Видно, что заряд этих зон по мере удаления от атома Se резко спадает, что указывает на происхождение данных зон из *s*-состояний Se.

Ход кривых для всех остальных групп валентных зон вдоль направлений связей Tl_{II} -Se практически совпадает. Почти посередине направлений Tl_{II} -Se имеется ярко выраженный максимум, что свидетельствует об их вкладе в связывающие состояния и о ковалентности связи между атомами Tl_{II} и Se.

В [5] была предложена модель химической связи кристаллов типа $TlSe$, и на их основе были объяснены полупроводниковые свойства этих соединений. Согласно этой модели, половина атомов $Tl(Tl_I)$ отдает свой внешний *p*-электрон другим атомам $Tl(Tl_{II})$, превращаясь при этом в ион Tl_I^{1+} . Ионы Tl_{II}^{1+} , обладая четырьмя электронами, приобретают sp^3 -конфигурацию и имеют возможность образовать тетраэдрические связи с атомами Se. Таким образом, образуются цепи из тетраэдров, вытянутые вдоль тетрагональной оси, *C*. Однозарядные ионы Tl^{1+} локализуются между этими цепями, оставаясь при этом в окружении восьми атомов Se, и не принимают участия в ковалентной связи.

В заключение благодарим Ф.М. Гашим-заде за ценные советы и плодотворное обсуждение данной работы.

Список литературы

- [1] Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950.
- [2] Ketelaar J.A.A., Hart W.H., Moorel R., Polder D. // Z. Kristallogr. A. 1939. V. 101. P. 396-404.
- [3] Гашим-заде Ф.М., Оруджев Г.С. // ФТП. 1981. Т. 15. № 7. С. 1311-1315.
- [4] Эварестов Р.А., Смирнов В.П. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. Л., 1987. С. 375.
- [5] Mooser E., Pearson W. // J. Electron. 1956. V. 1. P. 629.