

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА РОМБИЧЕСКОГО GeSe****Д.И. Блецкан<sup>1</sup>, К.Е. Глухов<sup>1</sup>, В.Н. Кабаций<sup>2</sup>, А.Р. Лукьянчук<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, 88000, Ужгород, Украина<sup>2</sup>Мукачевский государственный университет, ул. Ужгородская, 26  
89600, Мукачево, Украина, e-mail: crystal\_lab457@yahoo.com

Методом функционала электронной плотности выполнены самосогласованные вычисления зонного спектра, полной и парциальных плотностей электронных состояний и пространственного распределения плотности валентного заряда ромбического кристалла GeSe. По результатам расчетов сделан детальный анализ структуры валентных состояний. Показано, что вершина валентной зоны и дно зоны проводимости ромбического GeSe формируются преимущественно  $4p$ -состояниями Se и Ge. Рассчитанная полная плотность электронных состояний в валентной зоне сравнивается с ультрафиолетовыми и рентгеновскими фотоэлектронными спектрами. 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 GeSe. Исходя из симметрии волновых функций, установлены правила отбора для оптических дипольных переходов.

*Ключевые слова:* моноселенид германия, электронная структура, плотность электронных состояний, фотоэлектронные спектры.

**1. Введение**

Интенсивные исследования бинарных соединений  $A^{IV}B^{VI}$  со слоистой структурой обусловлены открывающимися возможностями их практического использования в качестве среды для записи голограмм [1], создания на их основе фотоанализаторов линейно-поляризованного излучения [2] и гетероструктур посадкой на оптический контакт [3], обнаружения эффектов переключения и электрической памяти [4], а также структурных фазовых переходов [5, 6]. В этой связи важным представляется изучение кроме полезных в практическом отношении свойств монокристаллов германия и их электронных структур, во многом обуславливающих эти свойства.

Ранее уже изучалась структура энергетических зон GeSe с помощью экспериментальных и теоретических методов. Экспериментально электронная структура изучалась методами ультрафиолетовой (UPS) и рентгеновской (XPS) фотоэлектронной спектроскопии [7–11]. Теоретические расчеты электронной структуры GeSe проводились методами полуэмпирического псевдопотенциала [12, 13], ЛКАО [14, 16],

[14, 16], функционала плотности (DFT) [15, 16], Хартри-Фока и полно-потенциальным методом линейаризованных при соединенных плоских волн (FP-LAPW) [16]. Несмотря на то, что в большинстве работ основные черты электронной структуры кристалла GeSe воспроизводятся, имеются расхождения результатов для дисперсии зон, величин промежутков и даже порядка чередования зон. Существенные различия наблюдаются также в экспериментальных результатах по изучению края фундаментального поглощения, и особенно в значениях энергий непрямой и прямой запрещенной зоны [17–23].

В настоящей работе методом теории функционала электронной плотности рассчитаны энергетическая зонная структура, полная и локальные парциальные плотности состояний, а также пространственное распределение плотности валентного заряда в ромбическом  $\alpha$ -GeSe. 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 GeSe. Сведения о симметрии волновых функций дали возможность установить правила отбора для оптических дипольных переходов.

## 2. Кристаллическая структура GeSe

В обычных условиях моноселенид германия обладает искаженной структурой NaCl и параметрами решетки  $a = 4.388$ ,  $b = 3.833$ ,  $c = 10.825$  Å,  $Z = 4$ . Расчетные равновесные параметры ячейки после релаксации несколько меньше (табл. 1). При  $T = 924$  К происходит переход ромбической структуры в идеальный структурный тип NaCl с параметром решетки новой кубической  $\beta$ -фазы  $a = 5,730$  Å (при  $T = 929$  К). Последняя устойчива вплоть до температуры плавления  $T_{пл} = 943$  К [5]. В соответствии с габитусом и спайностью стабильная при нормальных условиях низкотемпературная ромбическая  $\alpha$ -фаза GeSe имеет ярко выраженную слоистую структуру. Структура  $\alpha$ -GeSe является производной от структуры черного фосфора, в ромбической ячейке которого половина атомов заменена атомами германия, а другая половина атомами селена (рис. 1,а) [6].

Таблица 1

**Параметры решетки, длины и углы связей в ромбическом GeSe до и после релаксации**

	До релаксации [5]	После релаксации
$a$ , Å	4.388	4.23628
$b$ , Å	3.833	3.80822
$c$ , Å	10.825	10.56577
$d_1(\text{Ge}_1\text{-Se}_1)$ , Å	2.52747	2.55786
$d_2(\text{Ge}_1\text{-Se}_2)$ , Å	2.51404	2.55017
$d_3(\text{Ge}_1\text{-Se}_3)$ , Å	3.38001	3.19589
$d_4(\text{Ge}_1\text{-Se}_4)$ , Å	3.37903	3.21650
$\theta_1(\text{Ge}_1\text{-Se}_1\text{-Ge}_1)$ , град	98.6233	96.2176
$\theta_2(\text{Ge}_1\text{-Se}_2\text{-Ge}_2)$ , град	105.1958	102.6927
$\theta_3(\text{Se}_1\text{-Ge}_1\text{-Se}_2)$ , град	91.7492	90.2354

Таким образом, структура построена из двухслойных пакетов, каждый из которых состоит из двух пар атомных плоскостей с чередующимися сортами атомов. Связи

между Ge и Se внутри двухслойных пакетов носят преимущественно ковалентный характер. Связь между двухслойными пакетами слабая и осуществляется ван-дер-ваальсовыми силами. Элементарная ячейка содержит 4 атома Ge и 4 атома Se. Симметрия соответствует пространственной группе  $D_{2h}^{16}$  (Pcnn) Расположение атомов в ячейке представлено на рис. 1,б.

Атомы германия имеют искаженную (3:3) октаэдрическую координацию. С точки зрения координации атомов германия в халькогенной упаковке допуск октаэдрического окружения Ge селеном (вследствие родственности с типом NaCl) указывает на слишком сильное геометрическое искажение соответствующих координационных октаэдров [GeSe<sub>6</sub>]. Учитывая стереохимически активную неподеленную электронную пару атома Ge и значительную разницу в валентных углах 91.74° и 105.19°, намного менее искаженным выглядит  $\psi$ -октаэдр [GeSe<sub>5</sub>•E•], где вместо шестого из халькогенидных лигандов соседнего слоя функционирует неподеленная электронная пара атома Ge размещенная со стороны границы двухслойного пакета (рис. 1,в). Близлежащие границы соседних двухслойных пакетов оказываются сильно отрицательно перезаряженными (анионы селена отталкивают  $\psi$ -электронные пары), что приводит к наличию весьма совершенной спайности кристаллов по (001). Рисунок 1,в иллюстрирует укладку координационных  $\psi$ -октаэдров [GeSe<sub>5</sub>•E•] сочлененных между собой ребрами в описанные выше двухслойные пакеты.

## 3. Методика расчета

Расчет электронной структуры проводился в локальном приближении функционала плотности [24, 25] с использованием обменно-корреляционного потенциала в аппроксимации [26]. Электронная структура рассчитывалась с использованием программного пакета ABINIT [27–28], базирующегося на эффективном алгоритме быстрого преобразования Фурье (используемом для преобразования волновых функций между реальным и обратным пространством), зонном методе

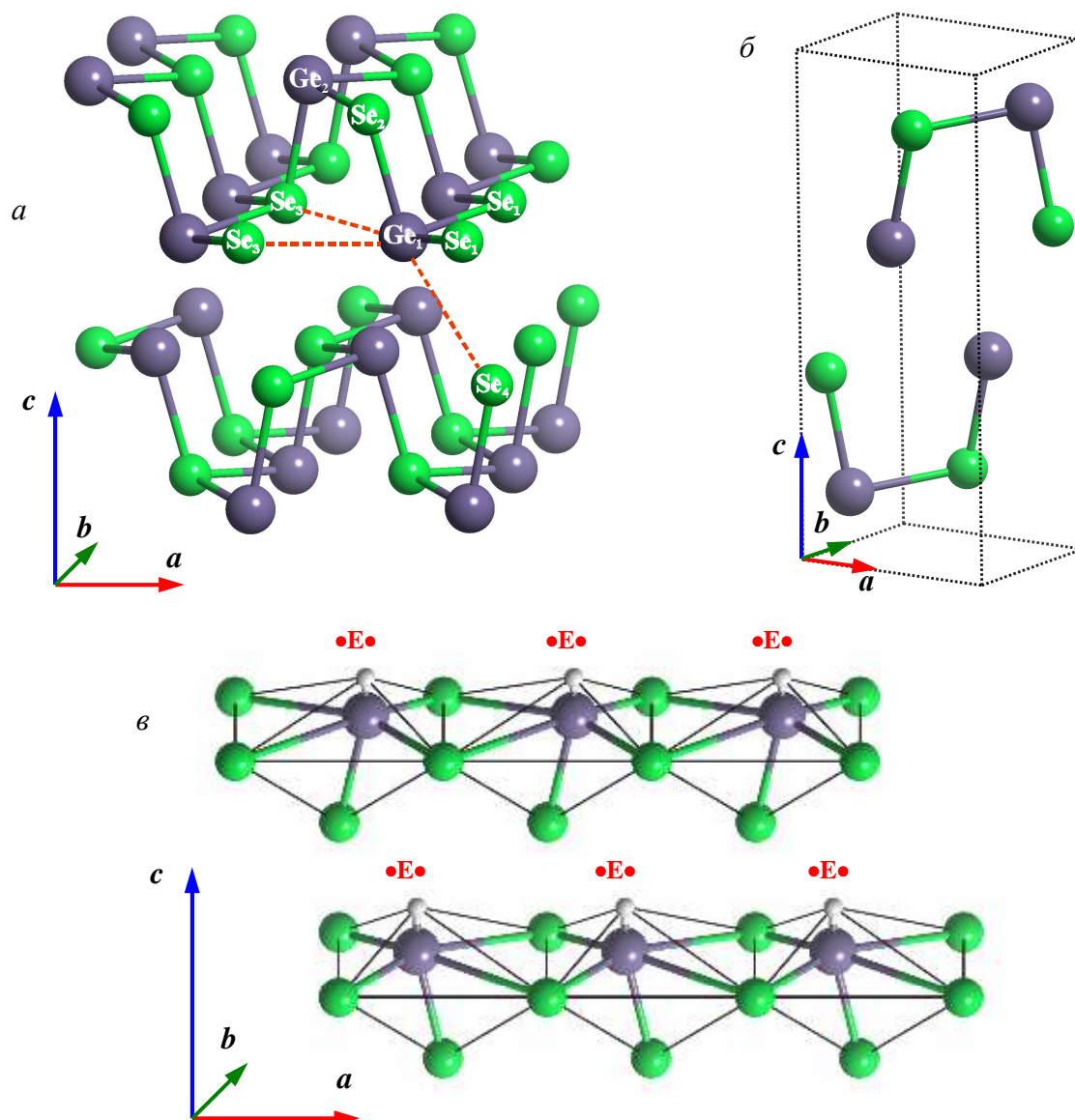


Рис. 1. Кристаллическая структура (а), элементарная ячейка (б) и укладка  $\psi$ -октаэдров атомов германия (в) в кристаллической структуре GeSe. •E• – Неподделенная электронная пара атома Ge.

сопряженного градиента [29], алгоритме сопряженного градиента потенциала, позволяющих определить самосогласованный потенциал [30], полную энергию и оптимизировать кристаллографические параметры решетки. В качестве принципиального расчетного базиса использовались плоские волны. Периодическая структура кристалла учитывалась через граничные условия на границе элементарной ячейки. В расчете использовались первопринципные атомные нормосберегающие псевдопотенциалы [26], для следующих электронных конфигураций: для атома Ge –  $[\text{Ar}]4s^24p^2$ , для атома Se –  $[\text{Ar}]4s^24p^4$ . Энергия отсечки плоских волн для самосогласованного расчета выбира-

лась таким образом, чтобы получить сходимость по полной энергии ячейки не хуже  $0,001 \text{ Ry/atom}$ , и равнялась  $E_{cut} = 30 \text{ Ry}$ . При этом базис насчитывал порядка 5200 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  $4 \times 6 \times 6$  в обратном пространстве. Полная и парциальные плотности электронных состояний определялись модифицированным методом тетраэдров [31], для которого спектр энергии и волновые функции рассчитывались на  $k$ -сетке, содержащей 18 точек. Все расчеты проводились без учета и с учетом спин-орбиталь-

ного взаємодія.

**4. Результати и их обсуждение**

**4.1. Теоретико-групповой анализ**

С целью анализа особенностей топологии энергетического зонного спектра и последующей интерпретации результатов экспериментальных исследований оптических и фотоэмиссионных спектров кристаллического GeSe, нами проведен теоретико-групповой анализ состояний валентной зоны в точках и направлениях высокой симметрии в зоне Бриллюэна ромбической решетки (рис. 2). Элементы симметрии пространственной группы  $D_{2h}^{16}$  следующие:

- $\{h_1|0\}$ ;  $\{h_2(x,-y,-z)|(1/2,1/2,1/2)\}$ ;
- $\{h_3(-x,y,-z)|(0,1/2,0)\}$ ;
- $\{h_4(-x,-y,z)|(1/2,0,1/2)\}$
- $\{h_{25}|0\}$ ;  $\{h_{26}(-x,y,z)|(1/2,1/2,1/2)\}$ ;
- $\{h_{27}(x,-y,z)|(0,1/2,0)\}$ ;
- $\{h_{28}(x,y,-z)|(1/2,0,1/2)\}$ .

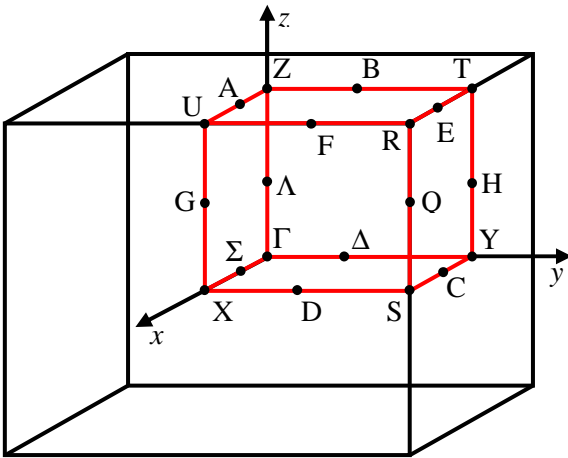


Рис. 2. Зона Бриллюэна ромбического GeSe. Направления  $x, y, z$  соответствуют кристаллографическим осям  $c, b$  и  $a$ .

Координаты точек и направлений высокой симметрии и характеры соответствующих неприводимых представлений группы  $D_{2h}^{16}$  приведены в табл. 2 – 6.

Последовательность неприводимых представлений, описывающих симметрию состояний волновых функций, полученных в результате теоретико-группового анализа состояний валентной зоны в точке  $\Gamma(0,0,0)$  имеет вид:

$$(\Gamma_1, \Gamma_8, \Gamma_5, \Gamma_4), (\Gamma_5, \Gamma_4, \Gamma_1, \Gamma_1),$$

$$(\Gamma_8, \Gamma_5, \Gamma_4, \Gamma_7, \Gamma_8, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_1, \Gamma_6, \Gamma_8, \Gamma_5, \Gamma_4) \downarrow$$

$$(\Gamma_5, \Gamma_4, \Gamma_5, \Gamma_1, \Gamma_8, \Gamma_4, \Gamma_3, \Gamma_6).$$

Таблица 2

**Характеры неприводимых представлений группы  $D_{2h}^{16}$  в точке  $\Gamma(0,0,0)$**

	$h_1$	$\tilde{h}_2$	$\tilde{h}_3$	$\tilde{h}_4$	$h_{25}$	$\tilde{h}_{26}$	$\tilde{h}_{27}$	$\tilde{h}_{28}$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_3$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$\Gamma_4$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
$\Gamma_5$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$\Gamma_6$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$\Gamma_7$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$\Gamma_8$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

Таблица 3

**Характеры неприводимых представлений группы  $D_{2h}^{16}$  в направлении  $\Lambda(0,0,k_z)$**

	$h_1$	$\tilde{h}_4$	$\tilde{h}_{26}$	$\tilde{h}_{27}$
$\Lambda_1$	1	1	1	1
$\Lambda_2$	1	1	-1	-1
$\Lambda_3$	1	-1	1	-1
$\Lambda_4$	1	-1	-1	1

Таблица 4

**Характеры неприводимых представлений группы  $D_{2h}^{16}$  в точке  $Z(0,0,1/2)$**

	$h_1$	$\tilde{h}_2$	$\tilde{h}_3$	$\tilde{h}_4$	$h_{25}$	$\tilde{h}_{26}$	$\tilde{h}_{27}$	$\tilde{h}_{28}$
$Z_1$	2	0	0	0	0	0	2	0
$Z_2$	2	0	0	0	0	0	-2	0

Таблица 5

**Характеры неприводимых представлений группы  $D_{2h}^{16}$  в точке  $Y(0,1/2,0)$**

	$h_1$	$\tilde{h}_2$	$\tilde{h}_3$	$\tilde{h}_4$	$h_{25}$	$\tilde{h}_{26}$	$\tilde{h}_{27}$	$\tilde{h}_{28}$
$Y_1$	2	0	0	0	0	0	0	2
$Y_2$	2	0	0	0	0	0	0	-2

Таблица 6

**Характеры неприводимых представлений группы  $D_{2h}^{16}$  в направлении  $\Delta(k_x,0,0)$**

	$h_1$	$\tilde{h}_3$	$\tilde{h}_{26}$	$\tilde{h}_{28}$
$\Delta_1$	1	1	1	1
$\Delta_2$	1	1	-1	-1
$\Delta_3$	1	-1	1	-1
$\Delta_4$	1	-1	-1	1

Место возникновения запрещенной зоны

отмечено стрелкой, а состояния, формирующие отдельные подзоны взяты в скобки. Полученная информация позволяет определить так называемые зонные представления, описывающие симметричную структуру всей валентной зоны [32]. Для GeSe зонные представления состоят из следующих минимальных комплексов:

$$4(\tilde{A}_1 \oplus \tilde{A}_4 \oplus \tilde{A}_5 \oplus \tilde{A}_8) + (\tilde{A}_2 \oplus \tilde{A}_3 \oplus \tilde{A}_6 \oplus \tilde{A}_7) - 4(2X_1) + 2X_2 - 4(2Z_1) + 2Z_2 - 4(Y_1 \oplus Y_2) + (Y_1 \oplus Y_2).$$

Используя установленную структуру минимальных комплексов зон можно определить актуальные позиции Выкоффа – те локальные позиции в элементарной ячейке исследуемого кристалла, представления, индуцируемые из неприводимых представлений локальных групп, которых воспроизводят симметричную структуру валентной зоны. Для GeSe с симметрией  $D_{2h}^{16}$  элементарная ячейка содержит следующие позиции Выкоффа:

$$a(0, 0, 0); b(0, 0, 1/2); c(x, 1/4, z); d(x, y, z).$$

Из сравнения индуцированных представлений, полученных из неприводимых представлений соответствующих локальных групп (см. табл. 7) и зонных представлений, полученных из *ab initio* расчетов следует, что актуальной являются позиция-плоскость  $c(x, 1/4, z)$ , содержащая атомы Ge и Se и проходящая через связь Ge–Se.

Согласно [32, 33] актуальная позиция является местом в котором сосредоточена наибольшая плотность валентного заряда. Для GeSe атомы катионной и анионной подрешеток как раз расположены в позициях  $c(x, 1/4, z)$ , что свидетельствует о повышенном значении валентного заряда в окрестности данной плоскости. Кроме того, плоскость  $c(x, 1/4, z)$  перпендикулярна двухслойным пакетам и ее актуальность является проявлением слоистого характера исследуемой фазы моноселенида германия.

Учитывая, что элементарная ячейка ромбического GeSe содержит два трансляционно-неэквивалентных двухслойных пакета, следовало ожидать проявления так называемого давидовского расщепления [34]. Методы теории симметрии позволяют

определить структуру возникающих давидовских дублетов. Исходным пунктом такого анализа является определение симметрии отдельного двухслойного пакета. Выполненный нами расчет показывает, что в случае моноселенида германия группой слоя является  $C_{2V}^7$ . Из анализа неприводимых представлений группы волнового вектора в точке  $\Gamma(D_{2h}^{16})$  и группы слоя ( $C_{2V}^7$ ) (см. табл. 8) следует, что между представлениями имеется следующая связь:

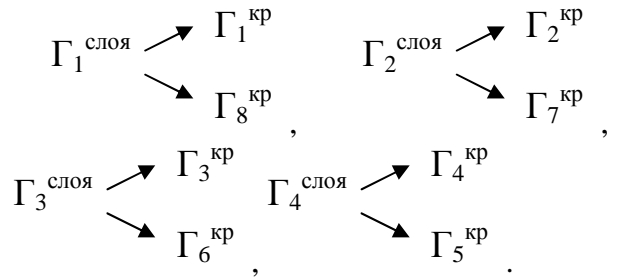


Таблица 7

**Представления пространственной группы  $D_{2h}^{16}$ , индуцированные неприводимыми представлениями локальных групп позиций Выкоффа  $a(0,0,0)$ ,  $b(0,0,1/2)$  и  $c(x,1/4, z)$**

**Позиция (a)**

	$\Gamma, U$	X, Y, Z, T, S, R
I <sub>1</sub>	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_7$	$X_1 \oplus X_2$
I <sub>2</sub>	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_6 \oplus \Gamma_8$	$X_1 \oplus X_2$

**Позиция (b)**

	$\Gamma$	X, Y, Z, T, S, R	U
I <sub>1</sub>	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_8$	$X_1 \oplus X_2$	$U_2 \oplus U_4 \oplus U_6 \oplus U_8$
I <sub>2</sub>	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_6 \oplus \Gamma_7$	$X_1 \oplus X_2$	$U_1 \oplus U_3 \oplus U_5 \oplus U_7$

**Позиция (c)**

	$\Gamma, U$	X, Z	Y, T, S, R
I <sub>1</sub>	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5 \oplus \Gamma_8$	$2X_1$	$Y_1 \oplus Y_2$
I <sub>2</sub>	$\Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_6 \oplus \Gamma_7$	$2X_2$	$Y_1 \oplus Y_2$

Таблица 8

**Характеры неприводимых представлений группы симметрии слоя ( $C_{2V}^7$ ) структуры GeSe в т.  $\Gamma(0,0,0)$**

	$h_1$	$\tilde{h}_4$	$\tilde{h}_{26}$	$\tilde{h}_{27}$	$f$
$\Gamma_1^I$	1	1	1	1	$r^2$
$\Gamma_2^I$	1	1	-1	-1	$x \cdot y$
$\Gamma_3^I$	1	-1	1	-1	$y$
$\Gamma_4^I$	1	-1	-1	1	$X$

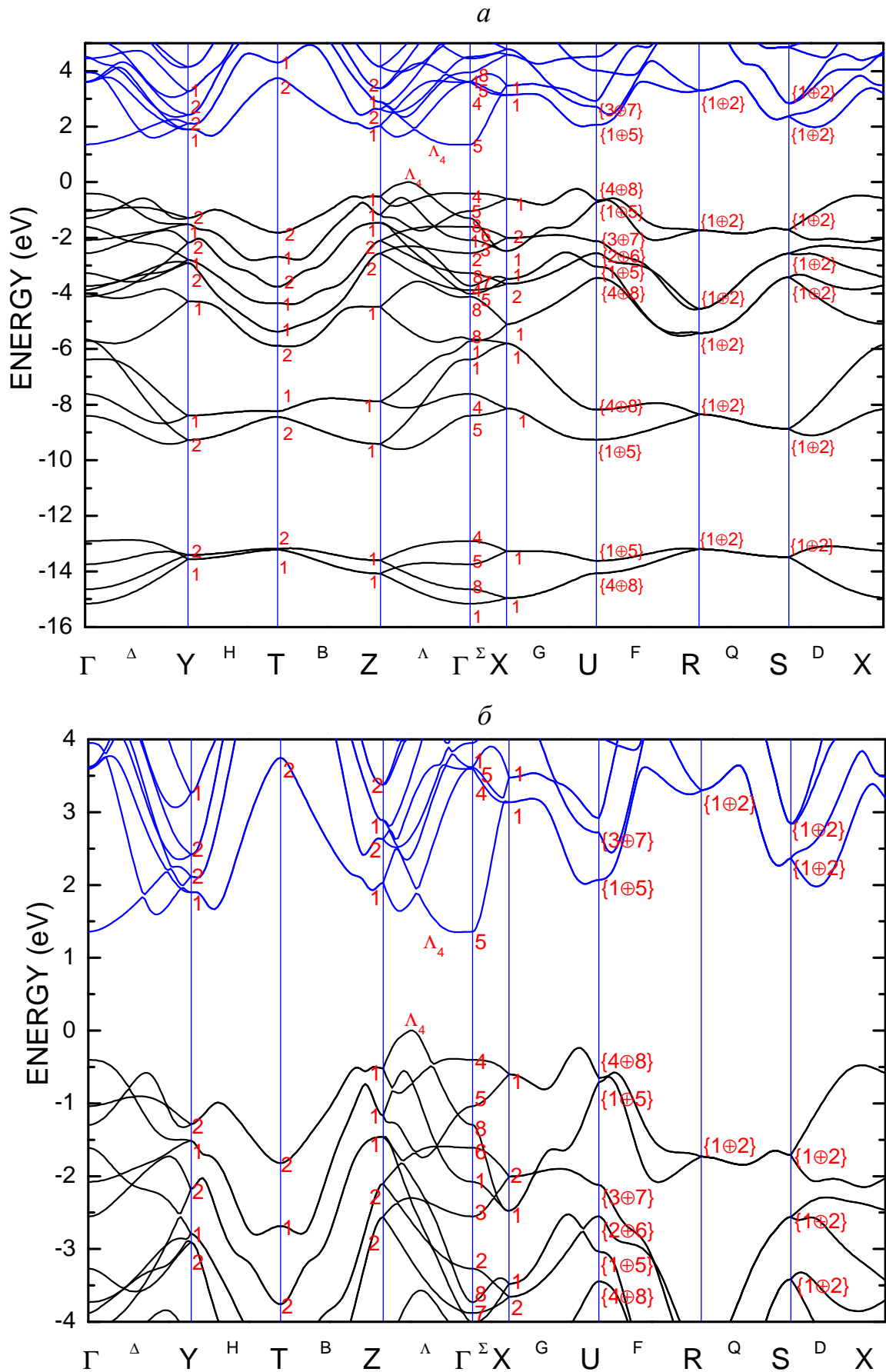


Рис. 3. Електронна структура релаксованого GeSe, розрахована без урахування спин-орбитального взаємодії.

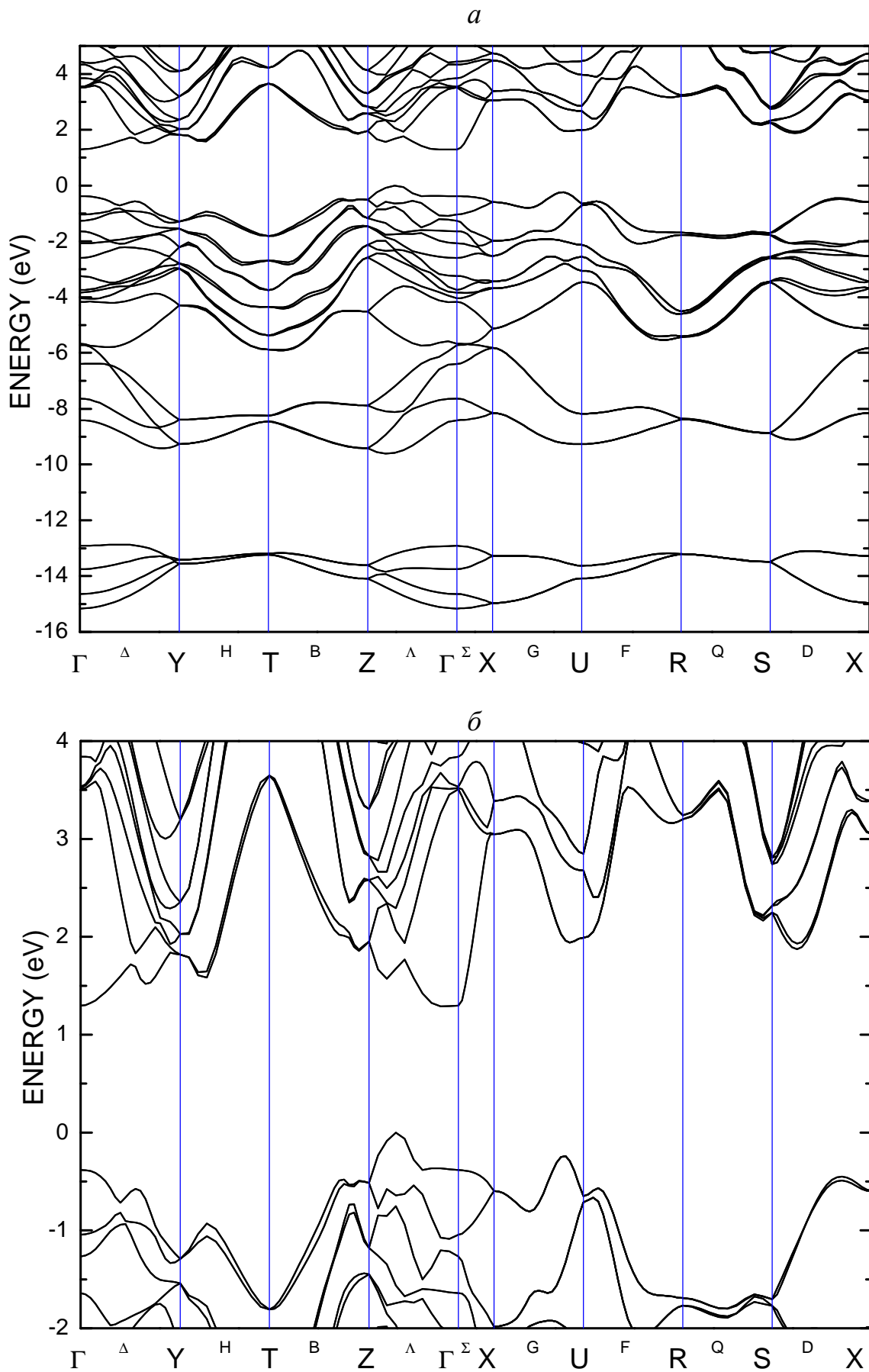


Рис. 4. Электронная структура релаксированного GeSe, рассчитанная с учетом спин-орбитального взаимодействия.

То есть каждому неприводимому представлению группы симметрии двухслойного пакета в зонном спектре кристалла соответствует давидовский дублет. Именно такая структура энергетических состояний и наблюдается в зонном спектре  $\alpha$ -GeSe (рис. 3).

#### 4.2. Зонная структура

Структура энергетических зон ромбического  $\alpha$ -GeSe с четырьмя молекулами в элементарной ячейке, рассчитанная методом функционала плотности без учета и с учетом спин-орбитального взаимодействия в точках высокой симметрии и по всем симметричным направлениям зоны Бриллюэна (рис. 2), приведена на рис. 3,а и 4,а, где за ноль энергии принято последнее заполненное состояние. На рис. 3,б и 4,б представлена часть зонной структуры GeSe вблизи энергетического зазора. Из сравнения рис. 3 и 4 следует, что спин-орбитальное взаимодействие оказывает незначительное влияние на зонную структуру GeSe. На это указывает также сильная поляризация ряда пиков в спектрах электроотражения монокристаллов GeSe [23].

Важными классификационными принципами при анализе электронной структуры валентной зоны кристаллов является число валентных электронов, позволяющее установить количество дисперсионных ветвей, характер партнеров по химической связи (определяется взаимное энергетическое расположение валентных подзон) и кристаллическая структура вещества (указывает на распределение состояний, в особенности верхних подзон валентной зоны) [35]. Учитывая это и используя расчеты полной и парциальных плотностей электронных состояний (рис. 5) проведем анализ электронной структуры GeSe, представленной на рис. 3.

Полная ширина занятых зон составляет 15.16 эВ и имеет сложную форму. Энергетический спектр  $E(k)$  валентной зоны GeSe состоит из 20 дисперсионных ветвей, которые сгруппированы в три хорошо разделенных по энергиям полосы состояний (подзоны VBI, VBII и VBIII).

Энергетическое распределение  $s$ - и  $p$ -состояний селена и германия таково, что в каждую из трех подзон они дают различ-

ные вклады, отличающиеся друг от друга величиной. Максимальные значения плотностей состояний  $d$ -электронов селена и германия существенно меньше максимальных значений плотностей  $s$ - и  $p$ -состояний, поэтому они практически не оказывают значительного влияния на форму полной плотности состояний GeSe (рис. 5). Наибольший статистический вес в электронной структуре GeSe имеют электронные  $4s$ -состояния Se, лежащие в низкоэнергетической области валентной подзоны (VBIII). Совпадение пиков в спектрах локальных парциальных состояний электронов атомов Ge и Se (рис. 5) указывает на существование резонансных  $s$ ,  $p$ ,  $d$ -взаимодействий германия с  $s$  и  $p$ -орбиталями селена валентного типа. Особенно ярко это взаимодействие проявляется между  $4s$ - и  $4p$ - орбиталями Ge и  $4p$ -орбиталями Se.

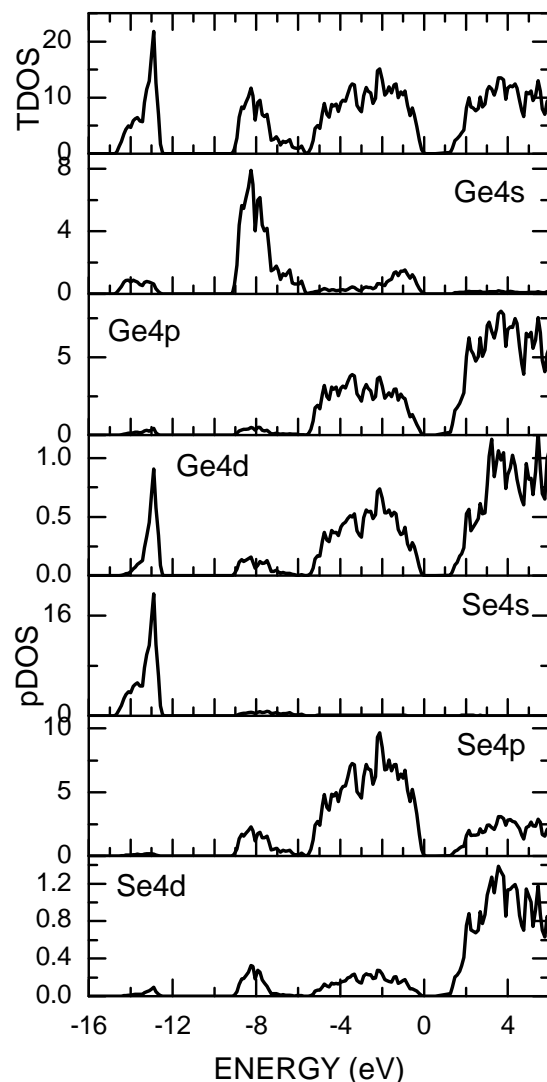


Рис. 5. Полная (TDOS) и локальные парциальные (pDOS) плотности электронных состояний в GeSe.



Самая нижняя подзона VBIII, расположенная в энергетическом интервале от  $-15.16$  до  $-12.91$  эВ, сформирована преимущественно  $4s$ -состояниями селена с незначительной примесью  $4s$ -состояний Ge по всей подзоне и  $4p$ - и  $4d$ -состояний германия только в ее верхней части.

Средняя подзона VBII, расположенная в интервале  $-9.61$  ÷  $-5.66$  эВ, сформирована  $4s$ -состояниями германия и  $4p$ -состояниями селена с незначительной примесью  $4p$ -состояний Ge и  $4s$ -состояний Se. Эти электронные состояния обеспечивают прочные ковалентные связи Ge–Se в гофрированных двухслойных пакетах. Подзона VBII отделена от подзоны VBIII квазизапрещенной щелью  $3.3$  эВ.

Таблица 9

## Разрешенные дипольные переходы

	$E \parallel a$	$E \parallel b$	$E \parallel c$
$\Gamma_1$	$\Gamma_8$	$\Gamma_6$	$\Gamma_4$
$\Gamma_2$	$\Gamma_7$	$\Gamma_5$	$\Gamma_3$
$\Gamma_3$	$\Gamma_6$	$\Gamma_8$	$\Gamma_2$
$\Gamma_4$	$\Gamma_5$	$\Gamma_7$	$\Gamma_1$
$\Gamma_5$	$\Gamma_4$	$\Gamma_2$	$\Gamma_8$
$\Gamma_6$	$\Gamma_3$	$\Gamma_1$	$\Gamma_7$
$\Gamma_7$	$\Gamma_2$	$\Gamma_4$	$\Gamma_6$
$\Gamma_8$	$\Gamma_1$	$\Gamma_3$	$\Gamma_5$

Подзона VBI, состоящая из 12 дисперсионных ветвей, простирающаяся от  $-5.66$  эВ до верха валентной зоны, имеет смешанный характер с участием гибридованных  $4p$ - и  $4s$ -состояний Ge и  $4p$ -состояний Se. В этой энергетической области можно выделить две подполосы состояний. Самый верх подзоны VBI, расположенный непосредственно вблизи вершины валентной зоны ( $-2.0$  ÷  $0$  эВ), состоит из  $4p$ -состояний Se и вкладом  $4s$ -,  $4p$ - и  $4d$ -состояний германия. Нижняя часть этой подзоны ( $-5.66$  ÷  $-2.0$  эВ) сформирована в равной степени  $4p$ -состояниями селена и  $4p$ -состояниями германия.

Энергетический спектр свободных состояний электронов в окрестности XANES в кристалле  $\alpha$ -GeSe формируется в основном  $4p$ -состояниями Ge и  $4p$ -состояниями Se с незначительным замешиванием  $d$ -состояний электронов германия и селена.

Потолок валентной зоны находится в направлении  $\Lambda$  вблизи точки Z ( $\sim 0.66$  расстояния от Z до  $\Gamma$ ) и соответствующее состояние обладает симметрией  $\Lambda_4$ . Дно зоны проводимости также локализовано в этом направлении зоны Бриллюэна (состояние  $\Lambda_4$ ) и смещено от центра ЗБ на  $\sim 0.1$  расстояния Z –  $\Gamma$ . Второй максимум валентной зоны расположен на линии G вблизи точки U, а третий – на линии D и находится на  $\sim 0.4$  эВ ниже основного максимума (рис. 3,б). Следовательно, согласно результатам вычислений ромбический моноселенид германия является непрямозонным полупроводником с расчетной величиной ширины запрещенной зоны  $E_{gi}^{d\bar{a}\bar{a}z} = 0.35$  эВ.

Поскольку рассматриваемые кристаллы имеют слоистую структуру и содержат в элементарной ячейке трансляционно-неэквивалентные структурные единицы, в их энергетическом спектре должно проявляться так называемое давидовское расщепление [34]. Действительно, на рис. 3,а и 4,а видно, что  $s$ -ветви вдоль направлений  $\Delta$ ,  $\Sigma$  и  $\Lambda$  образуют пары, проходящие почти параллельно друг другу. Расщепление этих ветвей (максимальная величина которого достигает  $0.5$  и  $0.7$  эВ в точке  $\Gamma$ ) обусловлено взаимодействием электронов, принадлежащих соседним двойным слоям структуры GeSe.

#### 4.3. Сопоставление теории с экспериментом

При сопоставлении результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными в большинстве случаев привлекаются результаты, полученные при изучении оптических спектров поглощения и отражения кристаллов, а также данные фотоэлектронной спектроскопии, так как именно эти методы позволяют непосредственно получить сведения об энергиях занятых и свободных состояний.

Экспериментально оптическую ширину запрещенной зоны полупроводников определяют из анализа края собственного поглощения. Характерной особенностью слоистых кристаллов GeSe является ярко выраженная анизотропия коэффициента

поглощения и его сложная спектральная зависимость при измерениях в плоскости слоев, т.е. в поляризации  $\mathcal{E} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathcal{E} \parallel \mathbf{b}$ . Многочисленные исследования длинноволнового края собственного поглощения кристаллов моноселенида германия, полученных различными методами, также указывают на то, что он является непрямозонным полупроводником [19–22]. Вместе с тем, необходимо отметить, что значения не прямой ширины запрещенной зоны  $E_{gi}$  у различных авторов существенно отличаются: 1.16 эВ [19]; 1.22 и 1.18 эВ [20]; 1.075 и 1.080 эВ [22] для поляризации света  $\mathcal{E} \parallel \mathbf{a}$  и  $\mathcal{E} \parallel \mathbf{b}$  соответственно.

Одной из возможных причин такого расхождения в экспериментальных значениях  $E_{gi}$  является тот факт, что кристаллы GeSe всегда вырастают с отклонением от стехиометрии, степень которого зависит от метода и условий получения [6]. При этом концентрация катионных вакансий может достигать от  $5 \cdot 10^{17}$  до  $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [36]. При таких концентрациях вакансий Ge формируется примесная акцепторная зона, которая перекрывается с валентной зоной и кристаллы имеют металлический характер проводимости. А переход полупроводник–металл происходит при концентрации дырок  $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [36]. При слиянии примесной зоны с валентной зоной на поведение края собственного поглощения накладывается эффект Бурштейна-Мосса. Поскольку на длинноволновый край фундаментального поглощения накладывается поглощение, связанное с примесной зоной и экситонами [13, 17, 18, 21], поэтому невозможно из анализа края определить точное значение не прямой оптической щели. В этом случае более предпочтительными являются результаты, полученные с помощью измерений электроотражения [23] и термоотражения [12], так как для примесей в полупроводниках изменения показателя поглощения и связанного с этим изменением показателя преломления невелики и находятся в пределах обнаружительной способности метода электроотражения [37]. Согласно результатам модуляционной спектроскопии [12, 23] ширина запрещенной зоны ромбического GeSe равна  $E_g = 1.29 \text{ эВ}$ , что на  $0.94 \text{ эВ}$  больше теорети-

чески рассчитанной.

Известно, что расчеты в приближении локальной плотности в рамках обобщенной теории функционала плотности всегда дают заниженное значение для энергетической щели между валентными состояниями и состояниями зоны проводимости. Для лучшего согласования данных расчета с экспериментом нами проведена корректировка результатов прямых вычислений подгоняя их под экспериментальное значение  $E_g$ . С этой целью зона проводимости на рис. 3 и 4 смещена вверх по энергии на величину  $0.94 \text{ эВ}$  по отношению к потолку валентной зоны. В результате такой подгонки результаты плотности электронных состояний значительно лучше соответствуют эксперименту.

Для ромбических кристаллов GeSe экспериментально полученные рентгеновские и ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры, приведены в [7–11]. Результаты расчета полной плотности валентных состояний и экспериментальные UPS и XPS спектры кристаллического GeSe, совмещенные в единой энергетической шкале, приведены на рис. 6. За начало отсчета энергии принято положение верха валентной зоны.

При установлении соответствия между особенностями на экспериментальных кривых и особыми точками энергетической зоны  $E(k)$  и плотности электронных состояний  $N(E)$  необходимо учитывать величину разрешающей способности спектрометра. Для ультрафиолетового диапазона стандартное экспериментальное разрешение спектрометров находится в пределах  $0.1\text{--}0.2 \text{ эВ}$ , хотя в современных спектрометрах уже достигнуто разрешение до  $0.02 \text{ эВ}$ . Это позволяет уже выявить достаточно тонкие детали в экспериментальных фотоэлектронных спектрах. В опытах с характеристическим рентгеновским излучением экспериментальное разрешение по энергии гораздо ниже и составляет  $\sim 1 \text{ эВ}$ . Использование рентгеновского монохроматора позволяет повысить разрешение до  $0.5\text{--}0.6 \text{ эВ}$ , но при этом интенсивность излучения падает примерно на три порядка в сравнении с ультрафиолетовым диапазоном.

Учитывая энергетическое разрешение, с которым получены экспериментальные фотоэлектронные спектры ромбического GeSe [7], вычисленная плотность электронных состояний размывались на кривую аппаратных искажений спектрометра. Размытие кривой  $N(E)$  осуществлялось гауссовой кривой с  $\sigma = 0.8$  эВ (кривая 5) для сопоставления с XPS и с  $\sigma = 0.2$  эВ (кривая 1) для сопоставления со спектром UPS.

Помимо конечного инструментального разрешения можно указать еще на четыре возможных причины, проводящих к различию результатов, полученных с помощью рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [38]: влияние плотности состояний в зоне проводимости, зависимость сечений фотоионизации от энергии возбуждающих квантов, разные глубины выхода электронов и релаксации.

В УФ области спектра вследствие больших величин сечений фотоионизации валентных электронов интенсивность велика и поэтому электронные спектрометры в этой области характеризуются высоким разрешением. Благодаря этому исследование ультрафиолетовых фотоэлектронных спектров кристаллического GeSe, возбужденных резонансными линиями гелия с энергиями 21.2 и 40.8 эВ позволило авторам [7] получить более богатый спектр (пики  $A_1, A_2, A_3, A_4$  на кривых 2, 3, рис. 6) в области энергий верхней валентной подзоны VB I.

Основной вывод, который можно сделать из сопоставления теоретической TDOS и экспериментальных фотоэлектронных спектров, что теоретически вычисленные сглаженные энергетические спектры электронной плотности занятых состояний GeSe качественно и количественно передают основные экспериментальные особенности XPS и UPS спектров. Необходимо также отметить, что из-за большого числа зон (дисперсионных ветвей) практически невозможно различить вклады от каждой из них в UPS и XPS с инструментальным разрешением  $\sim 0.1-0.2$  эВ. Можно только констатировать, что основной вклад в формирование особенностей в виде ярко выраженных широких

максимумов А, В, С в экспериментальных спектрах UPS и XPS проистекает от целых групп зон и поэтому непосредственная связь между ними и зонной структурой весьма затруднительна.

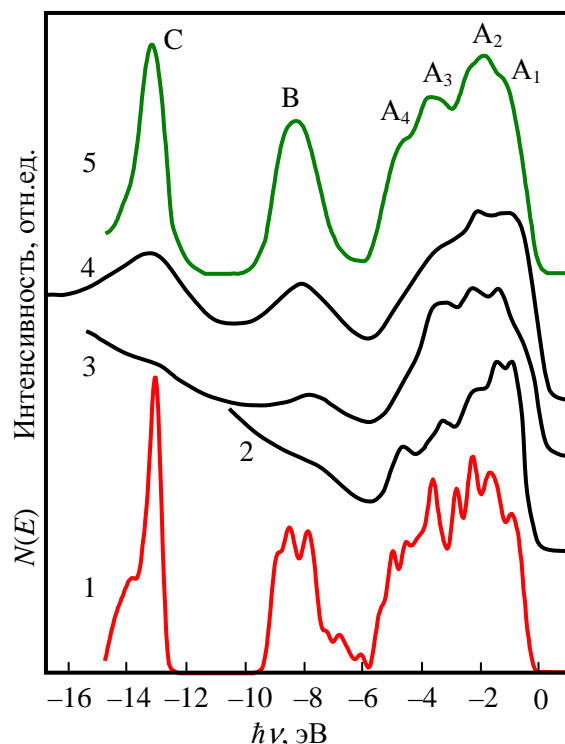


Рис. 6. Сравнение рассчитанной сглаженной полной плотности состояний в валентной зоне GeSe (1, 5) с экспериментальными фотоэмиссионными данными: 2,3 – UPS (21.2; 40.8 эВ); 4 – XPS (1486.6 эВ) [7].

Вместе с тем теоретически рассчитанные парциальные плотности электронных состояний (рис. 4) позволяют идентифицировать какими именно электронными состояниями определяется тот или иной максимум фотоэлектронного спектра. Энергетический спектр электронов заполненных состояний подзоны VBI в кристалле GeSe характеризуется широкой полосой гибридованных состояний с четырьмя основными пиками  $A_1, A_2, A_3$  и  $A_4$ , наблюдаемыми в экспериментальных фотоэлектронных спектрах (кривые 2–4, рис. 6). Энергетическое положение самого верхнего участка подзоны VBI, образованного  $4p$ -состояниями Se и вкладом  $4s$ -,  $4p$ - и  $4d$ -состояний Ge, соответствует пикам  $A_1$  и  $A_2$  на рентгеновских и ультрафиолетовых фотоэлектронных спектрах GeSe. Как уже отмечалась, нижняя часть подзоны VBI формируется преимущественно гибриди-

зированими електронними  $4p$ -состояниями атомов селена и германия. Этим состояниям соответствуют пики  $A_3$  и  $A_4$  на кривых UPS и XPS. У формировании пика В дают вклады  $Ge4s$ - и  $Se4p$ -гибридизированные состояния. Причем вклады этих состояний в пик В соотносятся 3:1. Наиболее интенсивный низкоэнергетический пик С в спектре XPS обусловлен преимущественно  $Se4s$ -состояниями с незначительным вкладом  $4s$ - и  $4p$ -состояний германия.

#### 4.4. Распределение электронной плотности

Карты распределения электронной плотности, в пределах нескольких элемен-

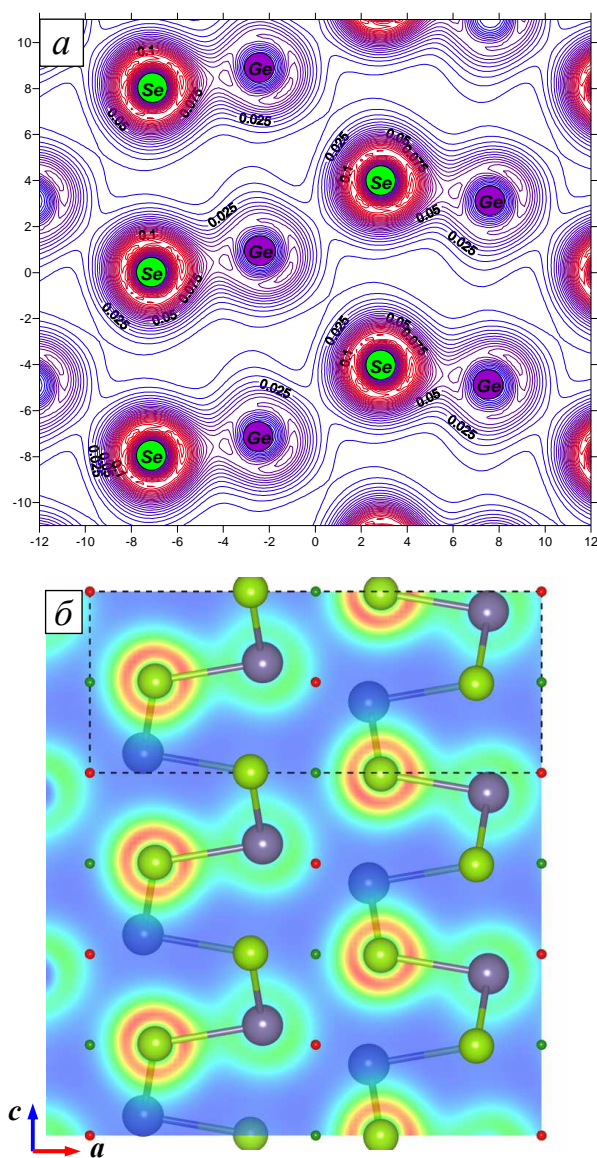


Рис. 7. Карта электронной плотности GeSe (а) в плоскости (010), проходящей на расстоянии  $\frac{1}{4}b$  от начала координат (б).

тарных ячеек, в плоскости (010) (рис. 7,б) и в плоскости, проходящей через два атома Se и один атом Ge, принадлежащие одному двухслойному пакету (рис. 8,б), изображены на рис. 7,а и 8,а. При формировании химической связи в ромбическом GeSe происходит перераспределение валентного заряда анионов на линии связи с катионами (ковалентная составляющая) и в области за анионом. Из карт видно, что на связях Ge–Se имеются локализованные максимумы, которые объединены между собой общими контурами. Эти максимумы характеризуют ковалентную составляющую химической связи.

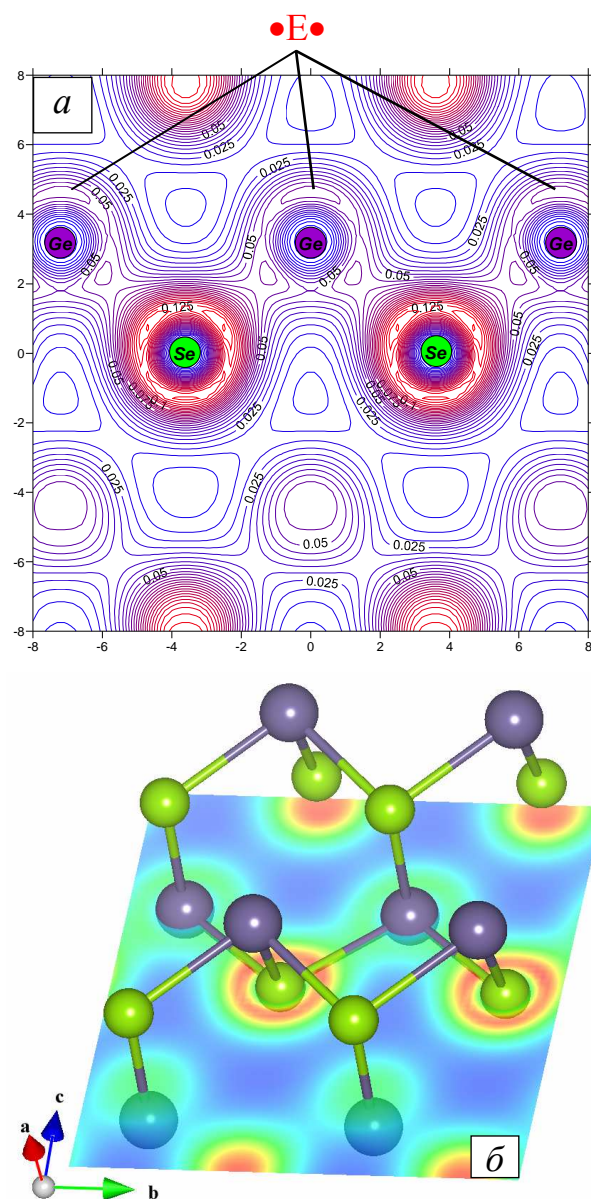


Рис. 8. Карта электронной плотности GeSe (а) в плоскости, проходящей через два атома Se и атом Ge, принадлежащих одному слоевому пакету (б).

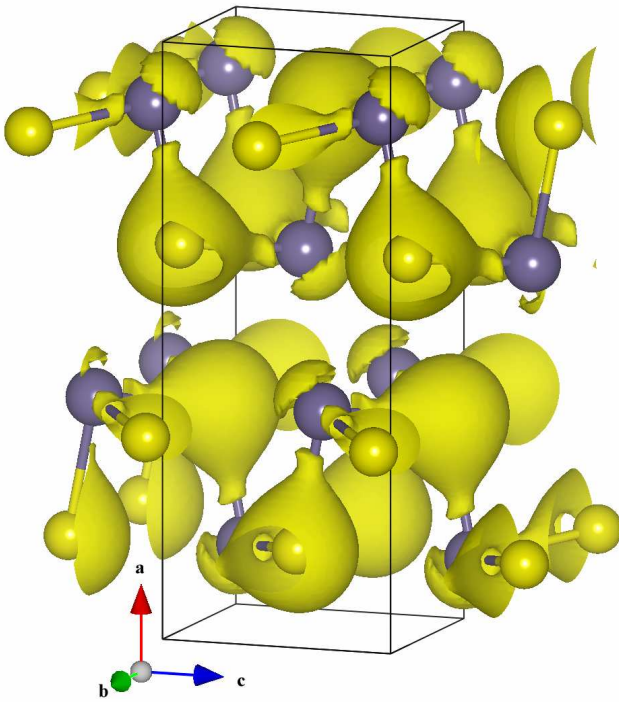


Рис. 9. Пространственное распределение плотности валентного заряда в элементарной ячейке GeSe.

Вычисленные пространственные распределения плотности валентного заряда показывают, что существует сильная ковалентная связь между ионами германия и ионами селена, лежащими в одном двухслойном пакете. Ионы, находящиеся в двух разных двухслойных пакетах, взаимодействуют слабо (рис. 7,а). Наличие некоторого перекрытия волновых функций относящихся к атомам двух соседних двухслойных пакетов обусловлено состояниями неподеленной электронной пары германия, которая обращена в сторону межслоевого пространства (рис. 8,а). Анизотропия зарядовой плотности отражает различие во взаимодействии между атомами Se относящимися к разным двухслойным пакетам, а также между анионами и катионами, принадлежащими одному двухслойному пакету.

На рис. 9 представлена общая картина распределения зарядовой плотности в ромбическом GeSe. Видно, что зарядовая плотность концентрируется в основном

внутри октаэдров  $[\text{GeSe}_5 \bullet \text{E} \bullet]$ , формирующих двухслойные пакеты, которые связаны друг с другом за счет ван-дер-ваальсового взаимодействия. В двухслойных пакетах изоповерхности  $\rho(r)$  сильно деформированы вдоль направления связей Ge–Se, указывая на существенную ковалентную составляющую химической связи.

## 5. Выводы

Проведено теоретическое исследование электронной зонной структуры моноселенида германия, кристаллизующегося в ромбической решетке. Рассчитаны законы дисперсии вдоль всех симметричных направлений приведенной зоны Бриллюэна. Особенностью электронной структуры слоистых кристаллов GeSe является наличие давидовских дублетов, вызванных расщеплением зон. Электронно-энергетическое строение валентной зоны формируют  $p$ - и  $s$ -состояния селена сильно гибридные в средней (VBII) и верхней (VBI) подзонах с  $p$ - и  $s$ -состояниями германия.

Установлено, что GeSe является непрямозонным полупроводником с расчетной шириной запрещенной зоны  $E_{gi} = 0.35$  эВ. Выполнен теоретико-групповой анализ электронного зонного спектра. Приведены соотношения совместимости и правила отбора для прямых оптических переходов при различных ориентациях вектора напряженности электрического поля  $\mathcal{E}$  относительно декартовых осей ординат, связанных с кристаллом.

Анализ теоретически рассчитанных полной и парциальных плотностей электронных состояний и экспериментальных фотоэлектронных спектров (XPS и UPS) позволил расшифровать генезис элементов структуры электронных спектров валентной зоны ромбического GeSe.

## Литература

1. Блецкан Д.И., Копинец И.Ф., Погорецкий П.П., Салькова Е.Н., Че-

пур Д.В. Получение монокристаллов GeS, исследование морфологии и ее

- влияние на запись голографических решеток // Кристаллография. – 1975. – Т. 20, № 5. – С. 1008–1012.
2. Блецкан Д.И., Полажинец Н.В., Чепур Д.В. Поляризаационные исследования фотопроводимости слоистых кристаллов  $\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$  // ФТП. – 1983. – Т. 17, № 7. – С. 1270–1274.
  3. Блецкан Д.И., Кабаций В.Н., Мадяр Й.Й., Сакал Т.А. Гетеропереходы на основе слоистых полупроводников  $\text{SnS}_2$  и  $\text{GeS}(\text{Se})$  // Тезисы докладов четвертой Международной научно-практической конференции “Современные информационные и электронные технологии” – Одесса (Украина), 2003. – С. 276.
  4. Блецкан Д.И., Таран В.И., Сичка М.Ю. Эффект переключения в слоистых кристаллах  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  // Украинский физический журнал. – 1976. – Т. 21, №9. – С. 1436–1441.
  5. Wiedemeier H., Schnering H. G. Refinement of the structures of  $\text{GeS}$ ,  $\text{GeSe}$ ,  $\text{SnS}$  and  $\text{SnSe}$  // Z. Kristallogr. – 1978. – Bd. 148. – S. 295–303. Wiedemeier H., Siemers P. A. The thermal expansion of  $\text{GeSe}$  and  $\text{GeTe}$  // Z. anorg. allg. Chem. – 1977. – Bd. 431, № 4. – S. 299–304.
  6. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$  и сплавы на их основе. – Ужгород: ВАТ «Видавництво «Закарпаття»». – 2004. – Т. I. – 292 с.
  7. Kemeny P.C., Azoulay J., Cardona M., Ley L. Photoelectron spectra of  $\text{GeS}$ ,  $\text{GeSe}$ ,  $\text{SnS}$  and  $\text{SnSe}$  and their relation to structural trends and phase transitions within the average-valence –  $\langle 5 \rangle$  compounds // Nuovo Cimento B. – 1977. – V. 39, № 2. – P.709–714.
  8. Kosakov A., Neumann H., Leonhardt G. Investigation of the band structure of germanium chalcogenides by means of photoelectron spectroscopy // J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. – 1977. – V. 12, № 2. – P. 181–189.
  9. Shalvoy R.B., Fisher G.B., Stiles P.J. X-ray photoemission studies of the valence bands of nine IV–VI compounds // Phys. Rev. B. – 1977. – V. 15, № 4. – P. 2021–2024.
  10. Davis G.D., Viljoen P.E., Lagally M.G. Comparison of site-specific valence band densities of states determined from Auger spectra and XPS-determined valence band structure in  $\text{GeS}$  (001) and  $\text{GeSe}$  (001) // J. Electron. Spectros. and Relat. Phenom. – 1980. – V. 21, № 2. – P. 135–152.
  11. Taniguchi M., Johnson R. L., Ghijsen J., Cardona M. Core excitons and conduction-band structures in orthorhombic  $\text{GeS}$ ,  $\text{GeSe}$ ,  $\text{SnS}$ , and  $\text{SnSe}$  single crystals // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 42, № 6. – P. 3634–3643.
  12. Valiukonis G., Gashimzade F.M., Guseinova D.A., Krivaite G., Kulibekov A.M., Orudzhev G.S., Sileika A. Reflectance and thermorelectance spectra and energy band structure of  $\text{GeSe}$  crystals // Phys. Status Solidi (b). – 1983. – V.117, № 1. – P. 81–92.
  13. Гусейнова Д.А., Кулибеков А.М., Оруджев Р.С. Непрямой экситон в селениде германия // ФТП. – 1985. – Т.19, № 11. – С. 2059–2061.
  14. Gashimzade F.M., Guliev D.G., Guseinova D.A., Shteinshrayber V.Y. Band-structure calculation for  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  layered crystals by the equivalent-orbital linear combination of atomic orbitals method // J. Phys.: Condens. Matter. – 1992. – V. 4, № 4. – P. 1081–1091.
  15. Hsueh H.C., Vass H., Clark S. J., Ackland G.J., Crain J. High-pressure effects in the layered semiconductor germanium selenide // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51, № 23. – P. 16750–16760.
  16. Rathor A., Sharma V., Heda N.L., Sharma Y., Ahuja B.L. Compton profiles and band structure calculations of IV–VI layered compounds  $\text{GeS}$  and  $\text{GeSe}$  // Radiation Physics and Chemistry. – 2008. – V. 77, № 4. – P. 391–400.
  17. Lisitsa M.P., Zakharchuk A.P., Terekhova S.F., Tsebulya G.G., Mladov L.K., Todorov S.M. Anisotropy of the absorption edge in germanium selenide single crystals // Phys. Status Solidi (b). – 1976. – V.75. – № 1. – P. K51–K54.
  18. Захарчук А.П., Терехова С.Ф., Тодо-

- ров С.М., Цебуля Г.Г. Край поглощения монокристаллов GeSe // ФТП. – 1976. – Т. 10, № 12. – С. 2367–2370.
19. Todorov S., Mladjov L., Karbanov S. On some optical properties of germanium selenide single crystals // Докл. Болг. АН. – 1976. – Т. 29, № 5. – С. 635–637.
  20. Vlachos S.V., Lambros A.P., Economou N.A. Exponential absorption edges in GeSe // Solid State Communications. – 1976. – V. 19, № 8. – P. 759–763.
  21. Гусейнова Д.А., Кулибеков А.М., Нейманзаде И.К. Экситонный край поглощения монокристаллов GeSe // ФТП. – 1983. – Т. 17, № 4. – С. 738–740.
  22. Elkorashy A.M. Indirect forbidden fundamental absorption edge in germanium selenide single crystals // Phys. Stat. Solidi (b). – 1986. – V. 135, № 2. – P. 707–713.
  23. Тягай В.А., Бондаренко В.Н., Красико А.Н., Блецкан Д.И., Шека В.И. Спектры электроотражения монокристаллов германия и олова // ФТП. – 1976. – № 5. – С. 1433–1436.
  24. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. B – 1964. – V. 136, № 3. – P. 864–871.
  25. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. A. – 1965. – V. 140, № 4. – P. 1133–1138.
  26. 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.
  27. <http://www.pcpm.ucl.ac.be/ABINIT>
  28. 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.
  29. Payne M.C., Teter M.P., Allan D.C., Arias T.A., Joannopoulos J.D. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients // Rev. Mod. Phys. – 1992. – V. 64, № 4. – P. 1045–1097.
  30. Gonze X. Towards a potential-based conjugate gradient algorithm for order-*N* self-consistent total energy calculations // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54, № 7. – P. 4383–4386.
  31. Blöchl P. E. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49, № 23. – P. 16223–16233.
  32. Bercha D. M., Rushchanskii K. Z., Sznajder M., Matkovskii A., Potera P. Elementary energy bands in *ab initio* calculations of the YAlO<sub>3</sub> and SbSI crystal band structure // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66, № 19. – P. 195203–195211.
  33. 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.
  34. Давыдов А.С. Теория твердого тела. – М.: Наука, 1976. – 639 с.
  35. Майзель А., Леонхардт Г., Сарган Р. Рентгеновские спектры и химическая связь. – Киев: Наукова думка, 1981. – 420 с.
  36. Ishihara Y., Ohno Y., Nakada I. Anisotropic Electrical Properties of GeSe // Phys. Status Solidi b. – 1984. – V. 121, № 1. – P. 407–412.
  37. Тягай В.А., Снитко О.В. Электроотражение света в полупроводниках. – Киев: Наукова думка, 1980. – 304 с.
  38. Немошкаленко В. В., Алешин В. Г. Электронная спектроскопия кристаллов. – Киев: Наукова думка, 1983. – 288 с.

## ELECTRONIC BAND STRUCTURE OF THE ORTHORHOMBIC GeSe CRYSTAL

D.I. Bletskan<sup>1</sup>, K.E. Glukhov<sup>1</sup>, V.M. Kabacii<sup>2</sup> and A.R. Lukyanchuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Uzhhorod National University, Voloshyn Str., 54, 88000 Uzhhorod, Ukraine

<sup>2</sup>Mukachevo State University, Uzhhorodska Str. 26, Mukachevo, 89600, Ukraine

In the framework of Density Functional Theory the self consistent calculations of energy band structure, total and projected densities of states and the spatial distribution of the valence charge of orthorhombic GeSe crystal were carried out. Results of these calculations were used for detailed analysis of valence states structure. It was shown, that the top of the valence band and the bottom of the conduction band of orthorhombic GeSe crystal are formed mainly by  $4p$ -Ge and Se states. Calculated total density of the electronic states in the valence band is compared with XPS and UPS data. Group theory analysis which allows to find the symmetry of the wave functions in the set of high-symmetry points of the Brillouin zone and to find structure of the band representation and to determinate the actual Wyckoff positions in the unit cell of GeSe crystal was carried out. On the basis of the wave functions symmetry properties the selection rules for optical dipole transitions were found.

*Key words:* monoselenide germany, electronic structure, electronic density of states, photoelectron spectra.

## ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА РОМБІЧНОГО GeSe

Д. І. Блецкан<sup>1</sup>, К. Є. Глухов<sup>1</sup>, В. М. Кабацій<sup>2</sup>, О. Р. Лук'янчук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, 88000, Ужгород, Україна

<sup>2</sup>Мукачівський державний університет, вул. Ужгородська, 26  
89600, Мукачево, Україна

Методом функціонала електронної густини виконані самоузгоджені розрахунки зонного спектру, повної та парціальних густин електронних станів та просторового розподілу густини валентного заряду ромбічного кристала GeSe. За результатами розрахунків зроблено детальний аналіз структури валентних станів. Показано, що вершина валентної зони і дно зони провідності ромбічного GeSe формуються переважно  $4p$ -станами Se і Ge. Розрахована повна густина електронних станів у валентній зоні порівнюється з ультрафіолетовими і рентгенівськими фотоелектронними спектрами. Виконано теоретико-груповий аналіз, що дозволило встановити симетрію хвильових функцій у ряді високо-симетричних точок зони Бріллюена і встановити структуру зонного представлення валентних зон та визначити актуальні позиції Викоффа в елементарній комірці GeSe. Виходячи з симетрії хвильових функцій встановлені правила відбору для оптичних дипольних переходів.

*Ключові слова:* моноселенід германія, електронна структура, густина електронних станів, фотоелектронні спектри.