

УДК 621.315.592

## Электронная структура Pt-замещенных клатратных силицидов $\text{Ba}_8\text{Pt}_x\text{Si}_{46-x}$ ( $x = 4-6$ )

© Н.А. Борщ

Воронежский государственный технический университет,  
394026 Воронеж, Россия

E-mail: n.a.borshch@ya.ru

(Получена 14 сентября 2015 г. Принята к печати 21 сентября 2015 г.)

Представлены результаты расчета электронного строения Pt-замещенных клатратов на основе кремния. Расчет проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн. Анализируется влияние числа замещений и их кристаллографической позиции в элементарной ячейке на электронно-энергетический спектр и электронные свойства Pt-замещенных клатратов.

### 1. Введение

Клатратные силициды известны с 1965 года, когда были синтезированы клатраты  $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$  и  $\text{Na}_8\text{Si}_{136}$  [1]. Элементарная ячейка этих кристаллов представляет собой упорядоченную совокупность кремниевых сфероидов, в полости которых находятся атомы Na, обеспечивающие стабильность решетки. Затем были синтезированы клатратные силициды калия и бария [2–4]. Дальнейшие исследования свойств клатратных кристаллов позволили установить, что их свойства радикальным образом зависят от сорта стабилизирующего атома [5–7]. Это послужило толчком к многочисленным экспериментам по синтезу все новых клатратных кристаллов на основе кремния. В частности, создание новых клатратов происходит путем замещений части атомов кремния на атомы другого сорта, чаще металла [8–11]. В результате получают соединения с радикально отличающимися электрофизическими характеристиками, такими как электро- и теплопроводность [8–11].

Благодаря возможности относительно легко варьировать свойства кремниевых клатратов открывается широкий спектр областей их применения. Например, в рамках одной из гипотез предполагается, что на основе клатратных кристаллов могут быть синтезированы термоэлектрические материалы с уникальными значениями коэффициента Зеебека [12].

В данной работе представлены результаты теоретического исследования электронной структуры ряда Pt-замещенных клатратных силицидов  $\text{Ba}_8\text{Pt}_x\text{Si}_{46-x}$  ( $x = 4-6$ ). Получение новых металлзамещенных клатратных силицидов на основе клатрата  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  является одним из направлений синтеза новых клатратных силицидов [13]. В работе [13] сообщается о синтезе и экспериментальных исследованиях электрофизических характеристик ряда Pt-замещенных клатратных силицидов ряда  $\text{Ba}_8\text{Pt}_x\text{Si}_{46-x}$ . Авторами работы [13] установлено, что на электрофизические характеристики клатратов  $\text{Ba}_8\text{Pt}_x\text{Si}_{46-x}$  радикальным образом влияет число замещающих атомов. Механизм этого явления нельзя понять без детальных данных об электронном

строении кристаллов. Однако электронная структура Pt-замещенных клатратных силицидов ранее не изучалась ни экспериментально, ни теоретически. В настоящей работе представлены результаты комплексного расчета электронной структуры клатратных силицидов ряда  $\text{Ba}_8\text{Pt}_x\text{Si}_{46-x}$ , включающие зонные картины, полные, парциальные и локальные парциальные плотности электронных состояний. Рассматриваются клатраты с различным положением замещающих атомов платины в элементарной ячейке.

### 2. Метод расчета

Расчет электронной структуры клатратов проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [14] в рамках локального приближения функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала в аппроксимации [15] и скалярно-релятивистского приближения [16]. В этом приближении учитываются все релятивистские эффекты, кроме спин-орбитального расщепления. Этот метод был неоднократно апробирован для расчетов силицидов, в том числе клатратных [17,18].

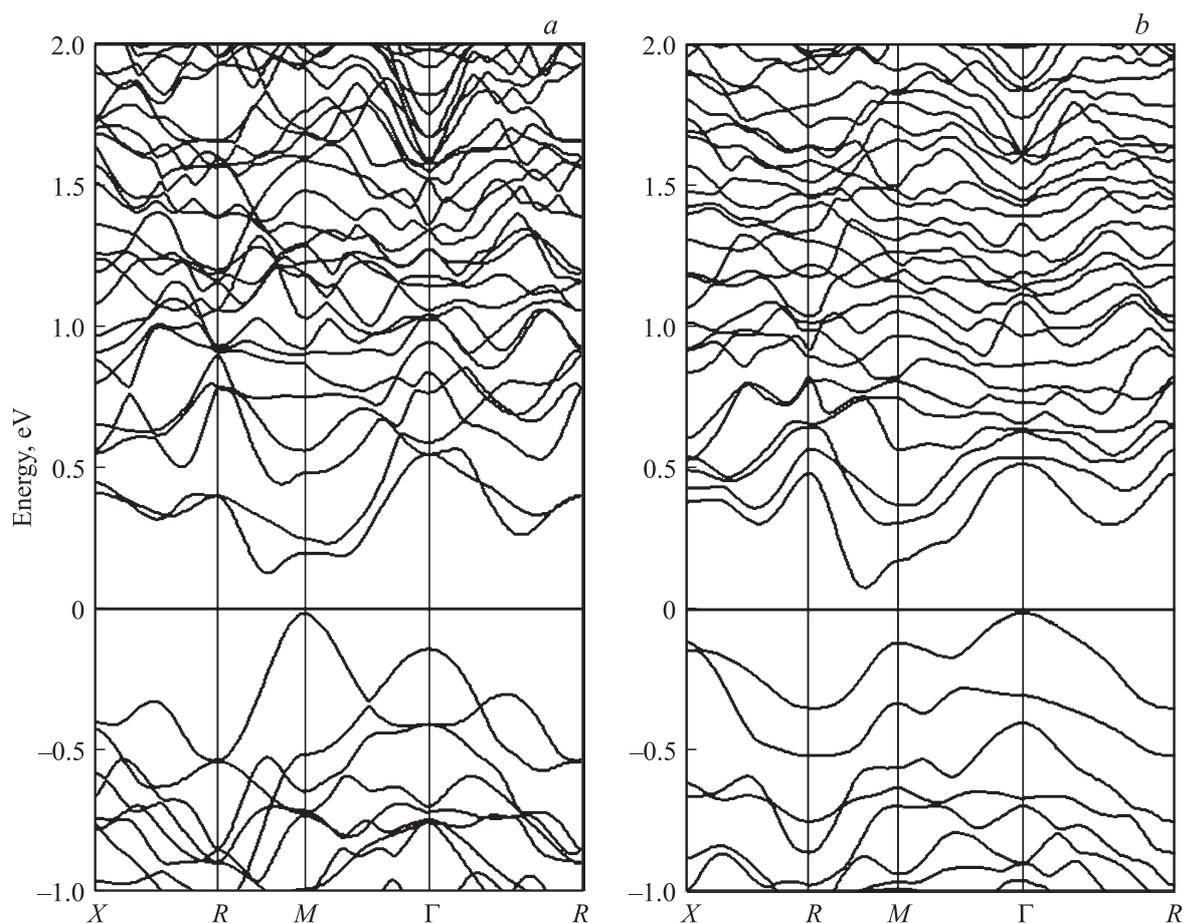
Для расчетов электронной структуры использовался базис из 2517 ЛППВ. В разложении базисной функции по сферическим гармоникам учитывались вклады до  $l_{\max} = 7$ . Полученные в результате зонного расчета собственные функции  $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  и собственные значения энергии  $E_i(\mathbf{k})$  использовались для расчета полных плотностей электронных состояний

$$n(E) = \frac{2}{\Omega_{\text{BZ}}} \sum_i \int_{\Omega_{\text{BZ}}} \delta(E - E_i(\mathbf{k})) d\mathbf{k},$$

локальных парциальных плотностей электронных состояний

$$n_{sl}(E) = \frac{2}{\Omega_{\text{BZ}}} \sum_i \int_{\Omega_{\text{BZ}}} Q_{\mathbf{k}}^{sl} \delta(E - E_i(\mathbf{k})) d\mathbf{k},$$

где  $i$  — номер энергетической зоны,  $\Omega_{\text{BZ}}$  — объем первой зоны Бриллюэна.



**Рис. 1.** Структура энергетических зон около уровня Ферми в Pt(6*d*)-замещенном клатрате (а) и в Pt(6*d* + 24*k*)-замещенном клатрате (б).

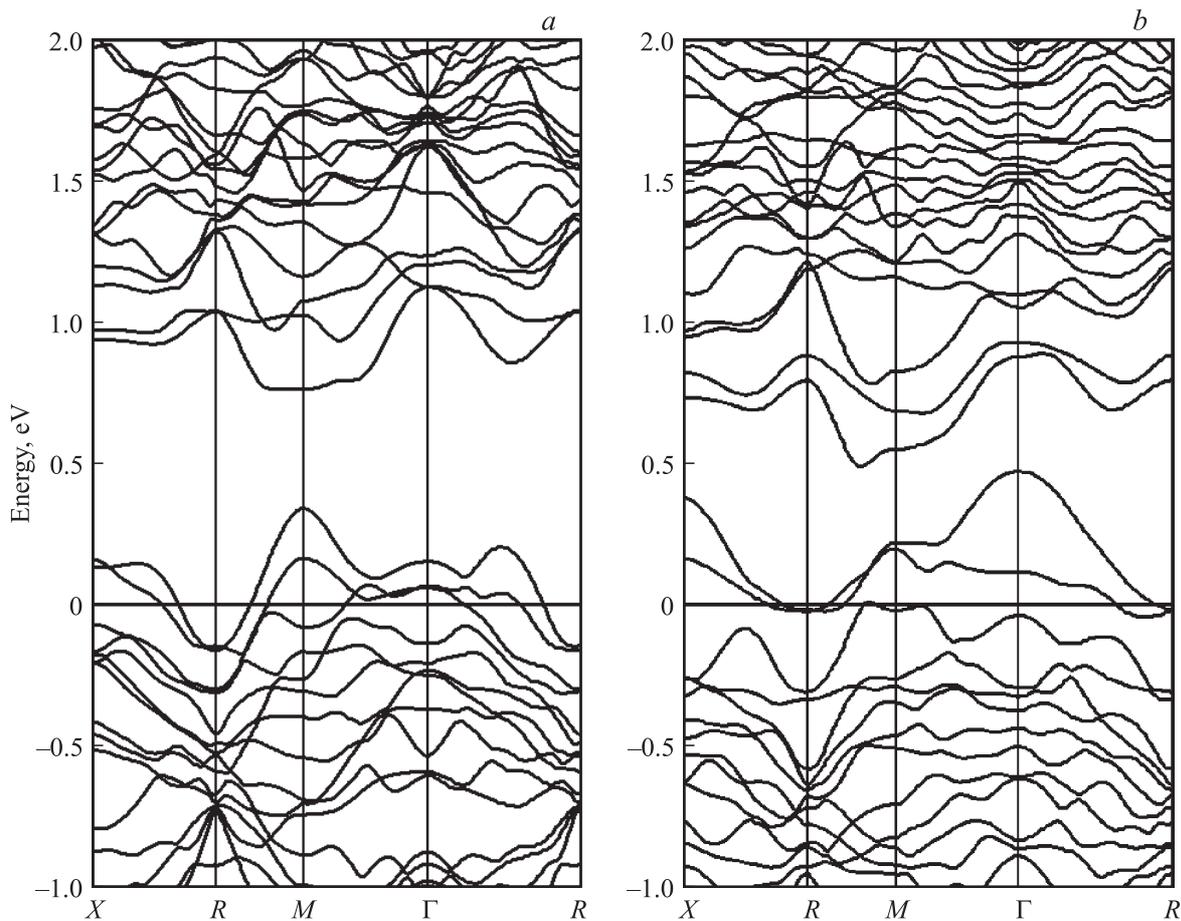
Pt-замещенные кремниевые клатраты кристаллизуются в примитивную кубическую ячейку пространственной группы  $Pm\bar{3}n$  [13]. На одну элементарную ячейку приходится два полиэдра  $Si_{20}$  и шесть полиэдров  $Si_{24}$ . Атомы бария заполняют пустоты в полиэдрах. В элементарной ячейке имеются две неэквивалентные кристаллографические позиции атомов бария —  $2a$  и  $6c$  и три неэквивалентные позиции атомов клатратной решетки —  $6d$ ,  $16i$  и  $24k$  [13]. Атомы Pt замещают атомы кремния в  $6d$ -позициях или в  $6d$ - и  $24k$ -позициях. В первом случае клатраты обозначены как Pt*x*(6*d*)-замещенные, во втором — как Pt*x*(6*d* + 24*k*)-замещенные (*x* — число замещающих атомов платины). В расчете использовались данные о параметрах кристаллической решетки и координатах атомов из работы [13].

### 3. Результаты и их обсуждение

Без учета зон, соответствующих Pt 5*d*-состояниям, в валентной зоне каждого из рассматриваемых клатратов содержится одинаковое число зон, а именно 92

энергетические зоны. Объяснить это можно тем, что замещающие атомы Pt в решетке клатрата стремятся к образованию тетраэдрических ковалентных связей, для которых необходима четырехэлектронная валентная конфигурация. Недостающие электроны поступают от атомов Ba, которые являются донорами электронов для клатратной решетки. Каждый атом бария отдает по два валентных 6*s*-электрона. Таким образом, от восьми атомов бария клатратная решетка получает 16 дополнительных электронов на элементарную ячейку. Поскольку атомы Pt имеют частично заполненную 6*s*-оболочку и незаполненную 6*p*-оболочку, то для образования тетраэдрических связей с атомами кремния им необходимо по три дополнительных электрона.

Как было показано в расчетах электронной структуры металл-замещенных клатратов [18], избыточные электроны, не задействованные в образовании связей металл–кремний, заполняют энергетические зоны у дна зоны проводимости, в результате чего уровень Ферми располагается в зоне проводимости, и клатрат является металлом или полуметаллом. В Pt4(6*d*)-замещенном клатрате только двенадцать электронов из шестнадцати, полученных клатратной решеткой от атомов бария,



**Рис. 2.** Структура энергетических зон около уровня Ферми в Pt5(6*d*)-замещенном клатрате (а) и в Pt5(6*d* + 24*k*)-замещенном клатрате (б).

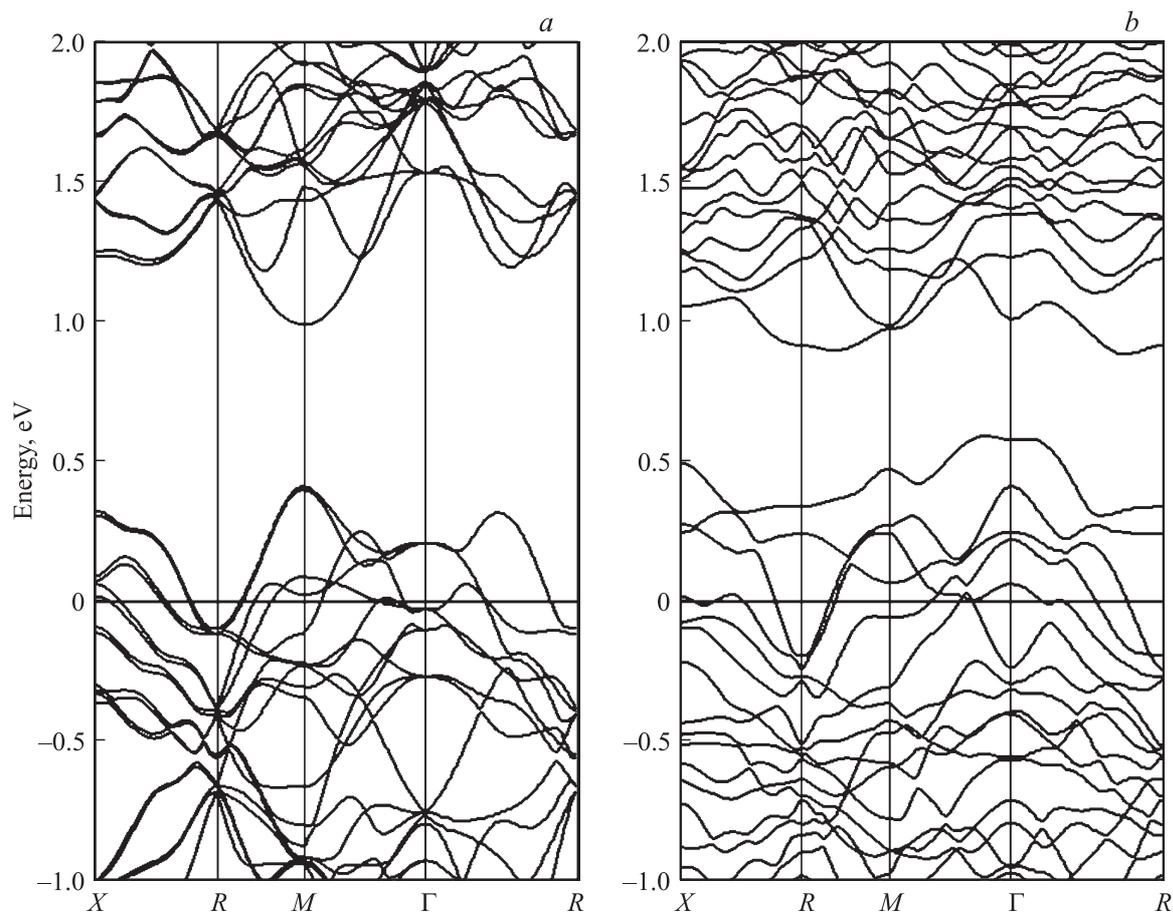
используются для образования связей Pt–Si. Таким образом, на элементарную ячейку клатрата приходится четыре избыточных электрона. В отличие от других металлзамещенных клатратов, эти избыточные электроны не заполняют энергетические зоны у дна зоны проводимости. Как видно из рис. 1, а в Pt4(6*d*)-замещенном клатрате уровень Ферми расположен в энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости, т. е. в запрещенной зоне. Вместо этого четыре электрона, не задействованные в образовании связей Pt–Si, заполняют 5*d*-оболочки атомов платины. Проводимость в этом клатрате относится к полупроводниковому типу, ширина запрещенной зоны составляет 0.15 эВ.

В Pt5(6*d*)-замещенном клатрате для полного заполнения 5*d*-оболочки у атомов платины и построения у них четырехэлектронной валентной оболочки необходимо 20 электронов. Следовательно, в элементарной ячейке клатрата возникает дефицит из четырех электронов, в результате которого только 114 энергетических зон заполнены полностью, а три заполнены частично, и уровень Ферми пересекает потолок валентной зоны (рис. 2, а). Такая картина в прифермиевской области характерна для сильно легированных полупроводников

или „плохих“ металлов. Ширина запрещенной зоны в этом клатрате составляет 0.44 эВ.

Валентная зона Pt6(6*d*)-замещенного клатрата включает 122 энергетические зоны, 117 из которых заполнены полностью, а пять не заполнены или заполнены частично. Наличие незаполненных или частично заполненных зон обусловлено нехваткой электронов для образования связей Pt–Si. Поскольку для шести атомов платины необходимо 18 электронов для образования связей с атомами кремния и еще шесть электронов для формирования закрытой 5*d*-оболочки, то в элементарной ячейке образуется дефицит восьми электронов. Таким образом, уровень Ферми в Pt6(6*d*)-замещенных клатратах пересекает потолок валентной зоны, пять зон у потолка валентной полосы заполнены частично (рис. 3, а). Ширина запрещенной зоны в этом клатрате возрастает до 0.60 эВ.

В клатратах, содержащих замещающие атомы платины не только в 6*d*-, но и в 24*k*-позиции, картина энергетических зон в прифермиевской области существенно иная. В Pt4(6*d* + 24*k*)-замещенном клатрате структура зон в прифермиевской области характерна для сильно легированных полупроводников. Ширина запрещенной



**Рис. 3.** Структура энергетических зон около уровня Ферми в Pt6(6d)-замещенном клатрате (a) и в Pt6(6d + 24k)-замещенном клатрате (b).

зоны составляет 0.05 эВ. В Pt5(6d + 24k)-замещенном клатрате две верхние зоны валентной полосы слабо заполнены (рис. 2, b). При этом верхняя зона валентной полосы перекрывается с нижней зоной из зоны проводимости, т.е. по типу проводимости клатрат является „плохим“ металлом. В Pt6(6d + 24k)-замещенном клатрате две верхние энергетические зоны отщепляются от валентной полосы и оказываются незаполненными, а три нижележащие заполнены частично (рис. 3, b). Клатрат является полупроводником с шириной запрещенной зоны равной 0.30 эВ.

Основные закономерности распределения плотности электронных состояний одинаковы для всех рассматриваемых клатратов. В низкоэнергетической части валентной зоны доминирует вклад Si 3s-состояний, а в высокоэнергетической области — вклад Si 3p-состояний. Характерной особенностью строения валентной зоны незамещенных клатратных силицидов является наличие энергетической щели между областью с доминирующим вкладом Si 3s-состояний и областью, в которой преобладает вклад Si 3p-состояний [19]. В Pt-замещенных кремниевых клатратах эта энергетическая щель оказывается заполненной Pt 5d- и Pt 5s-состояниями. Pt 5p-состоя-

ния в свою очередь локализованы в прифермиевской области.

#### 4. Заключение

В низкоэнергетической части валентной зоны Pt-замещенных клатратных силицидов доминирует вклад Si 3s-состояний, в области высоких энергий — вклад Si 3p-состояний. Замещающие атомы платины являются акцепторами электронов в элементарной ячейке клатрата и стремятся образовать валентную конфигурацию, необходимую для создания ковалентных тетраэдрических связей с атомами кремния. Энергетическая щель в валентной зоне, свойственная незамещенным кремниевым клатратам, в Pt-замещенных клатратах закрывается. Количество замещающих атомов платины влияет на электронно-энергетический спектр в прифермиевской области клатрата и определяет характер проводимости кристалла. Кристаллографическая позиция замещающих атомов определяет ширину энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости клатрата.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 13-02-97510 p\_центр\_a.

## Список литературы

- [1] J.S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, C. Cros. *Science*, **150**, 1713 (1965).
- [2] J.S. Tse, S. Desgreniers, Zhi-qiang Li, M.R. Ferguson, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B*, **89**, 195 507 (2002).
- [3] H. Fukuoka, J. Kiyoto, S. Yamanaka. *Inorg. Chem.*, **42**, 2933 (2003).
- [4] F. Shimizu, Y. Maniwa, K. Kume, K. Kawaji, S. Yamanaka, M. Ishikawa. *Phys. Rev. B*, **54**, 132 42 (1996).
- [5] E. Reny, S. Yamanaka, C. Cros, M. Pouchard. *Chem. Commun.*, **24**, 2505 (2000).
- [6] G.K. Ramachandran, P.F. McMillan, J. Dong, O.F. Sankey. *J. Solid State Chem.*, **154**, 626 (2000).
- [7] B.B. Iversen, E. Anders, E.C. Palmqvist, D.E. Cox, A. George, S. Nolas, B. Galen, D. Stucky, N.P. Blake, H. Meti. *J. Solid State Chem.*, **149**, 455 (2000).
- [8] H. Fukuoka, J. Kiyoto, S. Yamanaka. *J. Solid State Chem.*, **175**, 237 (2003).
- [9] N. Jaussaud, P. Gravereau, S. Pechev, B. Chevalier, M. Menetrier, P. Dordor, R. Decourt, G. Goglio, C. Cros, M. Pouchard. *C.R. Chimie*, **8**, 39 (2005).
- [10] N. Nasir, A. Grytsiv, N. Melnychenko-Koblyuk, P. Rogl, E. Bauer, R. Lackner, E. Royanian, G. Giester, A. Saccone. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 385 404 (2009).
- [11] J.S. Tse, T. Iitaka, T. Kume, H. Shimizu, K. Parlinski, H. Fukuoka, S. Yamanaka. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 155 441 (2005).
- [12] G.A. Slack. *Mater. Res. Symp. Proc.*, **47**, 478 (1997).
- [13] N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv, P. Rogl, E. Bauer, R. Lackner, E. Royanian, M. Rotter, G. Giester. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A*, **77**, 54 (2008).
- [14] S.N. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- [15] D.D. Koelling, G.O. Arbman. *J. Phys. F*, **5**, 2041 (1975).
- [16] A.H. MacDonald, W.E. Pickett, D.D. Koelling. *J. Phys. C*, **13**, 2675 (1980).
- [17] S.I. Kurganskii, N.S. Pereslavl'tseva, E.V. Levitskaya, Yu.A. Yurakov, I.G. Rudneva, E.P. Domashevskaya. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14** (27), 6833 (2002).
- [18] Н.А. Борщ, Н.С. Переславцева, С.И. Курганский. *ФТП*, **45**(6), 241 (2011).
- [19] K. Moriguchi, M. Yonemura, A. Shintani, S. Yamanaka. *Phys. Rev. B*, **61**, 9859 (2000).

Редактор А.Н. Смирнов

## Electronic structure of Pt-substituted clathrate silicides $Ba_8Pt_xSi_{46-x}$ ( $x = 4-6$ )

N.A. Borshch

Voronezh State Technical University,  
394026 Voronezh, Russia

**Abstract** Theoretical investigation of electronic structure of Pt-substituted Si-based clathrates are presented. In calculation the linearized augmented plane wave method was used. Influence of the number of Pt atoms on an electron spectra was considered.