

Электронная структура четырехкомпонентных клатратных кристаллов системы Ba–Zn–Si–Ge

© Н.А. Борщ¹, С.И. Курганский²

¹ Воронежский государственный технический университет, 394026 Воронеж, Россия

² Воронежский государственный университет, 394036 Воронеж, Россия

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

(Получена 19 апреля 2017 г. Принята к печати 31 августа 2017 г.)

Представлены результаты расчета электронной структуры четырехкомпонентных клатратных кристаллов на основе кремния и германия. Расчет проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн. Анализ результатов расчета позволил установить зависимость свойств кристаллов от соотношения числа атомов кремния и германия в элементарной ячейке, а также от положения замещающих атомов цинка.

DOI: 10.21883/FTP.2018.03.45612.8615a

1. Введение

Синтез новых функциональных материалов всегда является актуальной задачей. Развитие современных технологий в различных сферах производства невозможно без применения качественно новых материалов. Наноклеточные кристаллы представляют собой идеальные объекты для конструирования новых функциональных материалов. Первый такой кристалл был синтезирован в 1965 году — это был силицид натрия с клатратной структурой [1], в которой внутри кремниевых сфероидов помещается атом натрия. Позднее были синтезированы кремниевые клатраты с инкапсулированными атомами калия, бария и других металлов [2–4]. Кроме того, был осуществлен синтез клатратов на основе германия и олова [5–7].

До начала 90-х годов прошлого века исследование клатратных кристаллов практически не проводилось. Однако, после того как в 90-х годах прошлого века Слэк выдвинул гипотезу [8], согласно которой соединения, в которых слабо связанные атомы могут колебаться в ограниченном объеме, должны обладать аномально низкой теплопроводностью при высокой электропроводности, клатраты оказались очевидными кандидатами на роль новых, перспективных термоэлектриков. Это послужило толчком к многочисленным работам по синтезу новых клатратов [9–12]. Оказалось, что существует сразу несколько возможностей влиять на свойства таких кристаллов. Прежде всего это сорт инкапсулированного атома. Показано как экспериментально, так и теоретически, что сорт этого атома влияет на электронные, сверхпроводящие, а также механические свойства кристалла [2–4, 13, 14]. Еще одна возможность — замещение атомов решетки-хозяина атомами другого сорта. Свойства кристалла при этом определяются как сортом замещающих атомов, так и их положением в элементарной ячейке [15–18].

В данной работе представлены результаты расчета электронной структуры четырехкомпонентных клатратных кристаллов на основе кремния и германия —

Ba₈Zn₈Si₂₈Ge₁₀, Ba₈Zn₈Si₁₉Ge₁₉, Ba₈Zn₈Si₁₀Ge₂₈. Анализ результатов расчета позволил установить зависимость свойств кристаллов от соотношения числа атомов кремния и германия в элементарной ячейке, а также от положения замещающих атомов цинка.

2. Метод расчета

Расчет электронной структуры клатратов проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [19] в рамках локального приближения функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала в аппроксимации [20] и скалярно-релятивистского приближения [21]. В этом приближении учитываются все релятивистские эффекты, кроме спин-орбитального расщепления. 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

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

локальных парциальных плотностей электронных состояний

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

(i — номер энергетической зоны, Ω_{BZ} — объем первой зоны Бриллюэна, $Q_{\mathbf{k}}^{sl}$ определяет заряд l -типа симметрии, содержащийся внутри атомной сферы, окружающей в элементарной ячейке атомы s -типа).

Твердые растворы системы Ba–Zn–Si–Ge кристаллизуются в примитивную кубическую ячейку пространственной группы Pm3n [22]. На одну элементарную ячейку приходится два полиэдра Si(Ge)₂₀ и шесть полиэдров

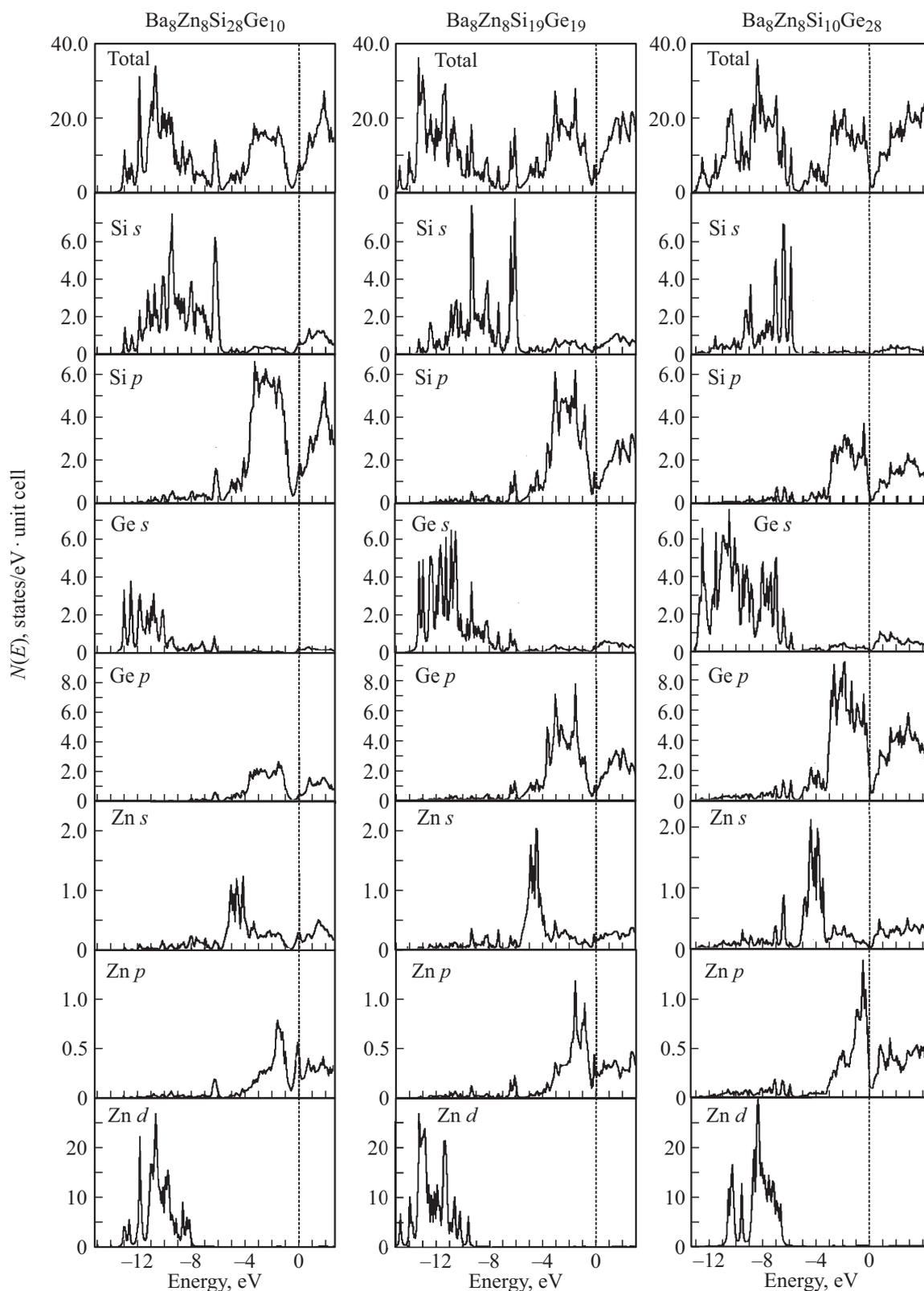


Рис. 1. Полные и парциальные плотности электронных состояний в клатратах системы Ba–Zn–Si–Ge.

Si(Ge)₂₄. Атомы бария заполняют пустоты в полиэдрах. В элементарной ячейке имеется две неэквивалентные кристаллографические позиции атомов бария — *2a* и *6b*

и три неэквивалентных позиции атомов клатратной решетки — *6c*, *16i* и *24k* (рис. 1) [22]. Шесть атомов цинка полностью замещают атомы клатратной подрешетки в

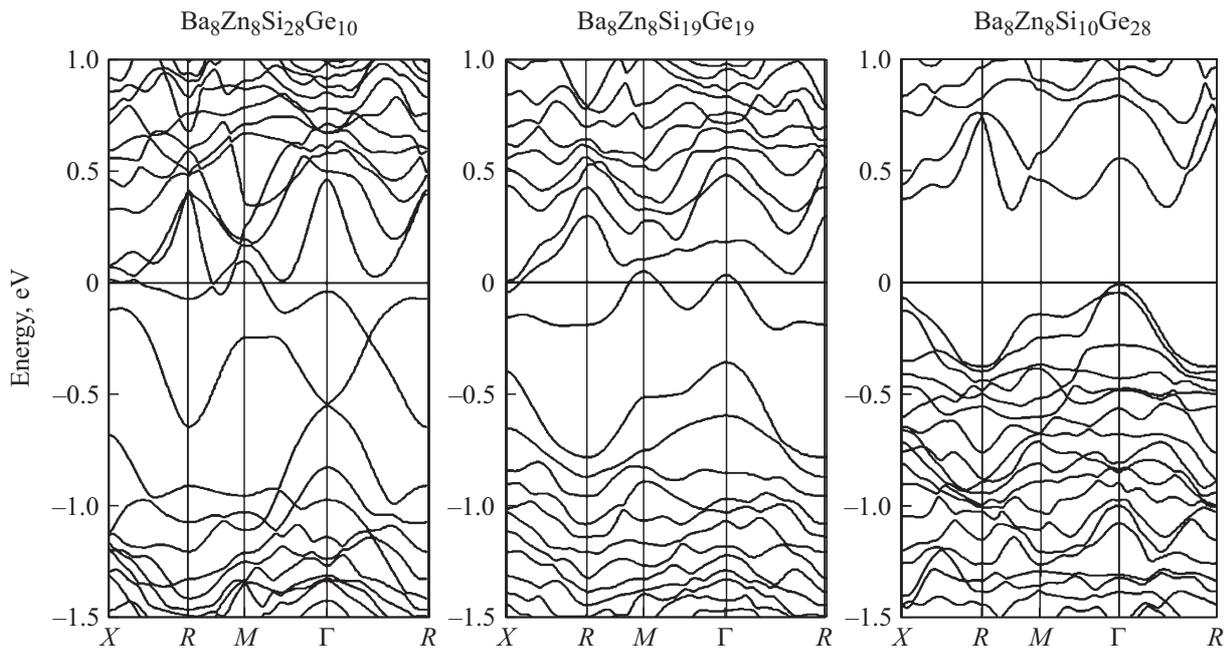


Рис. 2. Структура энергетических зон в клатратах системы Ba–Zn–Si–Ge около уровня Ферми.

позиции $6c$, а еще два атома цинка — в позициях $16i$ и(или) $24k$. В клатрате $Ba_8Zn_8Si_{28}Ge_{10}$ замещение происходит по схеме $6c + 24k$, в клатрате $Ba_8Zn_8Si_{19}Ge_{19}$ — $6c + 16i + 24k$, а в клатрате $Ba_8Zn_8Si_{10}Ge_{28}$ — $6c + 16i$.

3. Зонная структура и плотность состояний

Зонную картину валентной зоны всех клатратов образуют 132 энергетические зоны. Как показал расчет парциальных плотностей электронных состояний (рис. 1), в низкоэнергетической части валентной зоны доминирует вклад валентных Si(Ge) s -состояний, в высокоэнергетической части — вклад валентных Si(Ge) p -состояний. Парциальные плотности Si s - и Ge s -состояний становятся тем более локализованными, чем меньше содержание соответствующего элемента в элементарной ячейке клатрата. При этом s -состояния германия локализуются у дна валентной зоны, а s -состояния кремния — на несколько эВ выше. p -состояния кремния и германия расположены в одной энергетической области у вершины валентной зоны. Zn $3d$ -состояния локализованы у дна валентной зоны, а Zn $4s$ - и Zn $4p$ -состояния вносят заметный вклад в электронный спектр высокоэнергетической части валентной зоны.

Атомы решетки-хозяина стремятся к образованию тетраэдрических связей. Для этого необходимо, чтобы замещающие атомы Zn имели четырехэлектронную валентную конфигурацию. Атомы Ba являются донорами электронов для клатратной решетки. Каждый атом бария отдает решетке-хозяину по два валентных $6s$ -электрона. Таким образом, от восьми атомов бария клатратная решетка-хозяин получает 16 дополнительных электронов

на элементарную ячейку. В рассматриваемых клатратах для образования связей Zn-Si(Ge) нужно 16 электронов, поэтому все электроны, отданные атомами Ba, используются для этого, и в ячейке нет ни дефицита, ни избытка электронов.

На рис. 2 показана структура энергетических зон в прифермиевской области клатратов. В клатрате $Ba_8Zn_8Si_{28}Ge_{10}$ от основной части валентной зоны отщепляются две энергетические зоны. Одна из них пересекает уровень Ферми. В результате уровень Ферми пересекают две энергетические зоны — верхняя зона валентной полосы и нижняя зона зоны проводимости, которые перекрываются по энергетической шкале, что характерно для полуметаллов или „плохих“ металлов. В клатрате $Ba_8Zn_8Si_{19}Ge_{19}$ от основной части валентной зоны отщепляется только одна энергетическая зона, которая также пересекает уровень Ферми, перекрываясь по энергетической шкале с частично заполненной нижней зоной зоны проводимости. Это значит, что клатрат $Ba_8Zn_8Si_{19}Ge_{19}$ является типичным полуметаллом. В клатрате $Ba_8Zn_8Si_{10}Ge_{28}$ нет отщепленных зон, верхняя энергетическая зона валентной полосы полностью заполнена и не пересекает уровень Ферми, что свидетельствует о том, что клатрат $Ba_8Zn_8Si_{10}Ge_{28}$ является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.29 эВ.

Наличие или отсутствие отщепленных зон у потолка валентной зоны клатрата объясняется особенностями расположения замещающих атомов цинка в его элементарной ячейке. Как упоминалось выше, шесть атомов Zn занимают в элементарной ячейке клатрата $6c$ -позицию, а два — $16i$ - и(или) $24k$ -позицию в зависимости от соотношения числа атомов Si/Ge. Ближайшее окружение

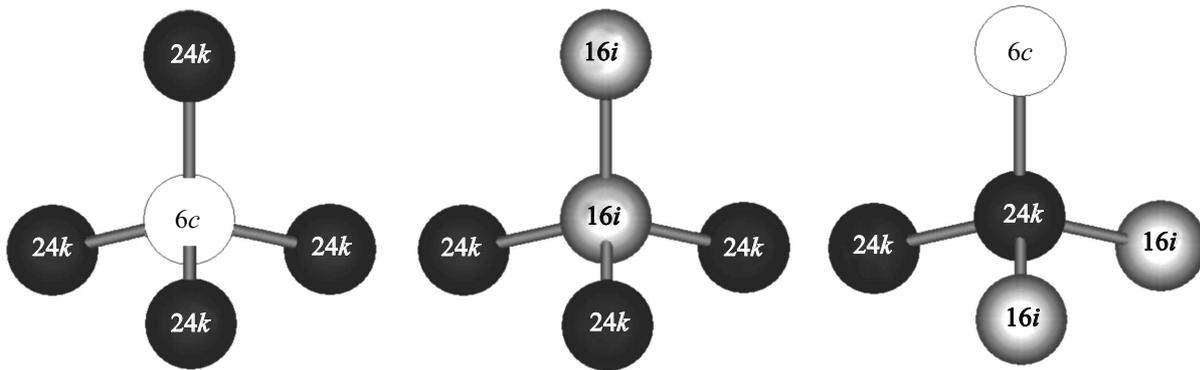


Рис. 3. Координационные тетраэдры атомов клатратной решетки из неэквивалентных кристаллографических позиций.

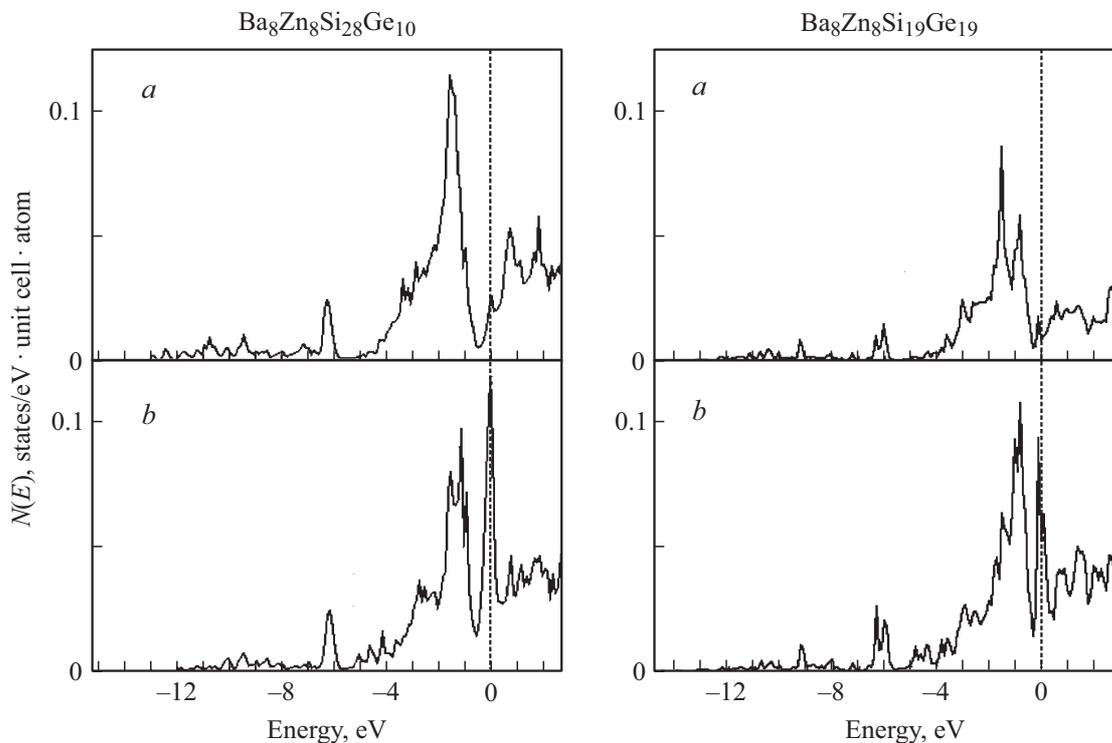


Рис. 4. Локальные парциальные плотности электронных состояний атомов цинка из разных кристаллографических позиций в клатратах системы Ba–Zn–Si–Ge.

6*c*-атома состоит из трех 24*k*-атомов (рис. 3). При этом в силу симметрии элементарной ячейки в окружении 6*c*-атома может быть не более одного замещающего атома цинка. Следовательно, в клатратах с 6*c* + 24*k* замещениями обязательно есть пара соседствующих атомов цинка (6*c*-атом и 24*k*-атом), и число этих пар равно числу замещающих атомов в 24*k*-позиции.

Кристаллографическая позиция атомов цинка влияет на особенности локальных парциальных плотностей электронных состояний. Как показал расчет, плотность 4*p*-состояний атомов цинка, имеющих в своем окружении атомы цинка, расщепляется около уровня Ферми (рис. 4). Плотность 4*p*-состояний таких атомов имеет два основных максимума — максимум при энергии

–1.5 эВ, соответствующий связям Zn–Si(Ge), и максимум непосредственно около уровня Ферми, который соответствует менее прочным связям Zn–Zn. В элементарной ячейке клатрата Ba₈Zn₈Si₂₈Ge₁₀ с 6*c* + 24*k* замещениями имеются две связи Zn–Zn, которым соответствуют две отщепленные энергетические зоны. В клатрате Ba₈Zn₈Si₁₉Ge₁₉ имеется только два соседствующих атома цинка, т.е. одна связь Zn–Zn. Этой связи соответствует одна отщепленная энергетическая зона. В клатрате Ba₈Zn₈Si₁₀Ge₂₈ с 6*c* + 16*i* замещениями в ближайшем окружении 16*i*-атомов имеются три 24*k*-атома и один 16*i*-атом (рис. 3), следовательно, все замещающие атомы цинка окружены только атомами кремния. Поэтому в плотности Zn 4*p*-состояний в этом

клатрате отсутствует максимум на уровне Ферми, а значит, и отщепленные зоны у потолка валентной зоны (см. рис. 2).

Таким образом, можно заключить, что в клатратах ряда Ba–Zn–Si–Ge кристаллографическая позиция замещающих атомов цинка определяет характер проводимости кристалла и ширину энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости клатрата.

4. Заключение

Зонная картина в наноклеточных твердых растворах системы Ba–Zn–Si–Ge имеет особенности, общие для всех рассмотренных кристаллов. У дна валентной зоны наряду с $3d$ -состояниями атомов цинка доминирует вклад валентных s -состояний германия и кремния, в высокоэнергетической части валентной зоны основной вклад вносят Si $3p$ - и Ge $4p$ -состояния. Плотность электронных состояний около уровня Ферми формируют состояния атомов цинка и тех атомов кремния и германия, которые имеют в ближайшем окружении атомы цинка.

Характер проводимости и ширина энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости в твердых растворах Ba–Zn–Si–Ge зависит от кристаллографической позиции атомов цинка, которая в свою очередь определяется соотношением числа атомов кремния и германия в элементарной ячейке кристалла. Наличие атомов цинка в $24k$ -позиции приводит к возникновению эффекта отщепленных энергетических зон, вследствие которого ширина запрещенной зоны уменьшается. Клатраты $Ba_8Zn_8Si_{28}Ge_{10}$ и $Ba_8Zn_8Si_{19}Ge_{19}$ являются полуметаллами, а клатрат $Ba_8Zn_8Si_{10}Ge_{28}$ — непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0.29 эВ.

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**, 195507 (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**, 13242 (1996).
- [5] N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv, L. Fornasari. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 046203 (2007).
- [6] H. Fukuoka, S. Yamanaka, K. Yoza, L. Häming. *J. Solid State Chem.*, **151**, 117 (2000).
- [7] S. Bobev, S.C. Sevov. *J. Solid State Chem.*, **153**, 92 (2000).
- [8] G.A. Slack, *Mater. Res. Symp. Proc.*, **478**, 47 (1997).
- [9] 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).
- [10] Ya. Mudryk, P. Rogl, C. Paul, S. Berger, E. Bauer, G. Hilscher, C. Godart, H. Noël. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 7991 (2002).
- [11] H.F. Wang, K.F. Cai, H. Li, D.H. Yu, X. Wang, C.W. Zhou, X.L. Li, Y.Y. Wang, B.J. An, Y. Du. *J. Alloys Comp.*, **491**, 684 (2010).
- [12] M. Falmbigl, N. Nasir, A. Grytsiv, P. Rogl, S. Seichter, A. Zavarisky, E. Royanian, E. Bauer. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 215308 (2012).
- [13] A. Bentien, E. Nishibori, S. Paschen, B.B. Iversen. *Phys. Rev. B*, **71**, 144107 (2005).
- [14] S. Paschen, W. Carrillo-Cabrera, A. Bentien, V.H. Tran, M. Baenitz, Yu. Grin, F. Steglich. *Phys. Rev. B*, **64**, 214404 (2001).
- [15] H. Fukuoka, J. Kiyoto, S. Yamanaka. *J. Solid State Chem.*, **175**, 237 (2003).
- [16] H.A. Борщ, Н.С. Переславцева, С.И. Курганский. *ФТП*, **45** (6), 729 (2011).
- [17] N. Jaussaud, P. Gravereau, S. Pechev, B. Chevalier. *C. R. Chimie*, **8**, 39 (2005).
- [18] Yang Li, Yang Liua, Ning Chen, Guohui Cao, Zhao-sheng Feng, J.H. Ross. *J. Phys. Lett. A*, **345**, 398 (2005).
- [19] S.N. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- [20] D.D. Koelling, G.O. Arbmán. *J. Phys. F*, **5**, 2041 (1975).
- [21] A.H. MacDonald, W.E. Pickett, D.D. Koelling. *J. Phys. C*, **13**, 2675 (1980).
- [22] N. Nasir, A. Grytsiv, N. Melnychenko-Koblyuk, P. Rogl, I. Bednar, E. Bauer. *J. Solid State Chem.*, **183**, 2329 (2010).

Редактор Г.А. Оганесян

Electronic structure of four-element clathrates Ba–Zn–Si–Ge

N.A. Borshch¹, S.I. Kurganskii²

¹ Voronezh State Technical University,
394026 Voronezh, Russia

² Voronezh State University,
394036 Voronezh, Russia

Abstract Theoretical investigation of electronic structure and spectral characteristics of four-element clathrates Ba–Zn–Si–Ge are presented. Band structure, total and partial density of states were obtained as results of the calculation. Influence of the sort, crystallographic position and number of substituted Zn atoms on a electron spectra was considered. In calculation the linearized augmented plane wave method was used.