

03

## Электронно-энергетический спектр в Pd-замещенных клатратных кристаллах на основе кремния

© Н.А. Борщ<sup>1</sup>, Н.С. Переславцева<sup>1</sup>, С.И. Курганский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E-mail: borsch-nadya@ya.ru

(Поступила в Редакцию 3 мая 2011 г.)

В окончательной редакции 27 июня 2011 г.)

Представлены результаты теоретического исследования электронного строения Pd-замещенных клатратов на основе кремния. Расчет проводился методом линеаризованных присоединенных плоских волн. В результате расчета была получена зонная структура, полные и парциальные плотности электронных состояний, рентгеновские эмиссионные спектры. Проведен анализ влияния числа замещений в элементарной ячейке на электронно-энергетический спектр клатратов.

### 1. Введение

Термоэлектрические материалы используются для преобразования электрической энергии в тепловую и наоборот. Традиционно в качестве термоэлектриков используются теллуриды висмута и свинца, однако эти материалы дороги и малоэффективны, поэтому они не находят массового применения. Получение термоэлектрика с более высокой эффективностью позволит совершить прорыв во многих областях промышленности.

В 90-х гг. прошлого века появилась гипотеза о том, что высокоэффективные термоэлектрические материалы можно получить на основе соединений, в которых слабо-связанные атомы могут колебаться в ограниченном объеме [1]. Оказалось, что такие соединения известны еще с 1965 г., когда впервые были синтезированы силициды натрия с клатратной структурой [2]. Кристаллическая ячейка этих кристаллов строится из сфероидальных кластеров кремния, внутри которых помещается атом Na, стабилизирующий кремниевый сфероид. Поздее выяснилось что интеркалировать в полости клатратной решетки можно не только атомы натрия, но и атомы других щелочных металлов (исключая литий), щелочноземельных металлов, а также европий [3–5]. Сорт интеркалированного атома влияет на свойства клатратного кристалла [6–8]. Кроме того, часть атомов кремния может заменяться атомами другого сорта (Al, Ga, In, Ni, Pd, Pt, Zn, Cd и др.) [9–15]. На свойства клатрата в таком случае влияют как сорт замещающих атомов, так и их количество. В результате имеются два способа получения кремниевых клатратов с заданными свойствами: первый — подбор интеркалированного атома, и второй — замещение атомов клатратной подрешетки атомами другого сорта. Эти два способа можно комбинировать, что открывает широкие возможности для получения новых материалов с оптимальными термоэлектрическими свойствами.

Главная проблема заключается в том, что способы улучшения термоэлектрических свойств клатратов не разработаны. Было установлено, что характер электрической проводимости и теплопроводности клатратных кристаллов существенно зависит от количества замещающих атомов в элементарной ячейке кристалла. Коэффициент Зеебека, от которого зависит фактор добротности, значительно меняется даже при незначительном изменении стехиометрического состава клатратного кристалла [9–15]. В свою очередь величина коэффициента Зеебека связана с особенностями электронного строения кристалла, такими, как плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми. Поэтому понимание механизма влияния замещений на электрофизические свойства замещенных клатратных силицидов невозможно без детального исследования их электронного строения. Однако в настоящее время изучена электронная структура только небольшого числа замещенных клатратных силицидов [16–18].

В настоящей работе представлены результаты теоретического исследования электронной структуры ряда Pd-замещенных клатратных силицидов  $\text{Ba}_8\text{Pd}_x\text{Si}_{46-x}$  ( $x = 2, 4, 6$ ). Получение новых металл-замещенных клатратных силицидов на основе клатрата  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  является одним из направлений синтеза новых термоэлектриков с улучшенными свойствами [12,13]. В работе [13] сообщается о синтезе и экспериментальных исследованиях электрофизических характеристик ряда Pd-замещенных клатратных силицидов  $\text{Ba}_8\text{Pd}_x\text{Si}_{46-x}$ . Авторами [13] установлено, что на электрофизические характеристики клатратов  $\text{Ba}_8\text{Pd}_x\text{Si}_{46-x}$  радикальным образом влияет число замещающих атомов. Механизм этого явления не может быть понят без детальных данных об электронном строении кристаллов, но электронная структура Pd-замещенных клатратных силицидов ранее не изучалась ни экспериментально, ни теоретически. В настоящей работе представлены результаты комплексного

расчета электронной структуры клатратных силицидов ряда  $\text{Ba}_8\text{Pd}_x\text{Si}_{46-x}$ , включающие зонную структуру, полные и парциальные плотности электронных состояний и рентгеновские эмиссионные спектры различных серий.

## 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. Метод реализован авторами в программном комплексе и был неоднократно апробирован для расчетов силицидов [22–24], в том числе клатратных [25].

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

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

( $i$  — номер энергетической зоны,  $\Omega_{BZ}$  — объем первой зоны Бриллюэна) и для вычисления интенсивности рентгеновских эмиссионных спектров

$$I(E) = \frac{2}{\Omega_{BZ}} \sum_i \int_{\Omega_{BZ}, E_i(\mathbf{k}) \leq E_F} M_i^2(\mathbf{k}) \delta(E - E_i(\mathbf{k}) + E_c) d\mathbf{k}$$

( $i$  — номер энергетической зоны,  $M_i^2(\mathbf{k})$  — вероятность испускания фотона с энергией  $E$  при переходе с валентного уровня с энергией  $E_i(\mathbf{k})$  на остоновый уровень с энергией  $E_c$ ).

Pd-замещенные кремниевые клатраты кристаллизуются в примитивную кубическую ячейку пространственной группы  $Pm\bar{3}n$  [13]. На одну элементарную ячейку приходится два полиэдра  $\text{Si}_{20}$  и шесть полиэдров  $\text{Si}_{24}$ . Атомы бария заполняют пустоты в полиэдрах. В элементарной ячейке имеются две неэквивалентные кристаллографические позиции атомов бария —  $2a$  и  $6b$  и три неэквивалентные позиции атомов клатратной решетки —  $6c$ ,  $16i$  и  $24k$  [13]. Атомы Pd замещают атомы кремния в  $6c$ -позициях. В расчете использовались данные о параметрах кристаллической решетки и координатах атомов из работы [13].

## 3. Зонная структура и плотность электронных состояний

Структура энергетических зон во всех трех Pd-замещенных клатратах имеет общую особенность — в ней можно выделить три группы зон. Первая и вторая группы образуют валентную зону клатрата, а третья — зону проводимости. Такая картина характерна для полупроводниковых клатратов [22–24] и объясняется в рамках модели жестких зон [25,26]. Согласно этой модели, для изоструктурных соединений, которыми и являются полупроводниковые клатраты, характерна схожая структура энергетических зон. Основные отличия зонных структур заключаются в ширине энергетических щелей между группами зон и в положении уровня Ферми.

Без учета зон, соответствующих Pd  $4d$ -состояниям, в валентной зоне каждого из рассматриваемых клатратов содержится одинаковое число зон, а именно 92 энергетические зоны. Объяснить это можно тем, что замещающие атомы Pd в клатратной решетке 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  $6s$ -электрона. Таким образом, от восьми атомов бария клатратная решетка получает 16 дополнительных электронов на элементарную ячейку. Поскольку атомы Pd имеют незаполненные  $5s$ - и  $5p$ -оболочки, то для образования тетраэдрических связей с атомами кремния им необходимо по четыре дополнительных электрона.

В Pd2-замещенном клатрате восемь электронов, полученных клатратной подсистемой от атомов бария, используются для образования связей Pd–Si, а избыточные восемь заполняют энергетические зоны у дна зоны проводимости клатрата. Как видно из рис. 1, в Pd2-замещенном клатрате уровень Ферми отсекает от зоны проводимости три полностью заполненные энергетические зоны, еще две энергетические зоны из зоны проводимости заполнены частично и пересекают уровень Ферми. Таким образом, этот клатрат имеет металлический характер проводимости. В Pd4-замещенном клатрате число электронов, необходимых для образования атомами Pd связей с атомами Si, равно числу электронов, которые отдают в клатратную подрешетку атомы бария. Поэтому в элементарной ячейке клатрата нет свободных электронов, и уровень Ферми лежит между зоной проводимости и валентной зоной, т.е. Pd4-замещенный клатрат является полупроводником. Ширина запрещенной зоны составляет 0.04 eV. В Pd6-замещенном клатрате имеется дефицит электронов для образования связей Pd–Si, поэтому шесть энергетических зон у потолка валентной зоны не полностью заполнены и пересекают уровень Ферми. Зонная структура в прифермиевской области Pd6-замещенного клатрата характерна для сильнолегированных дырочных полупроводников.

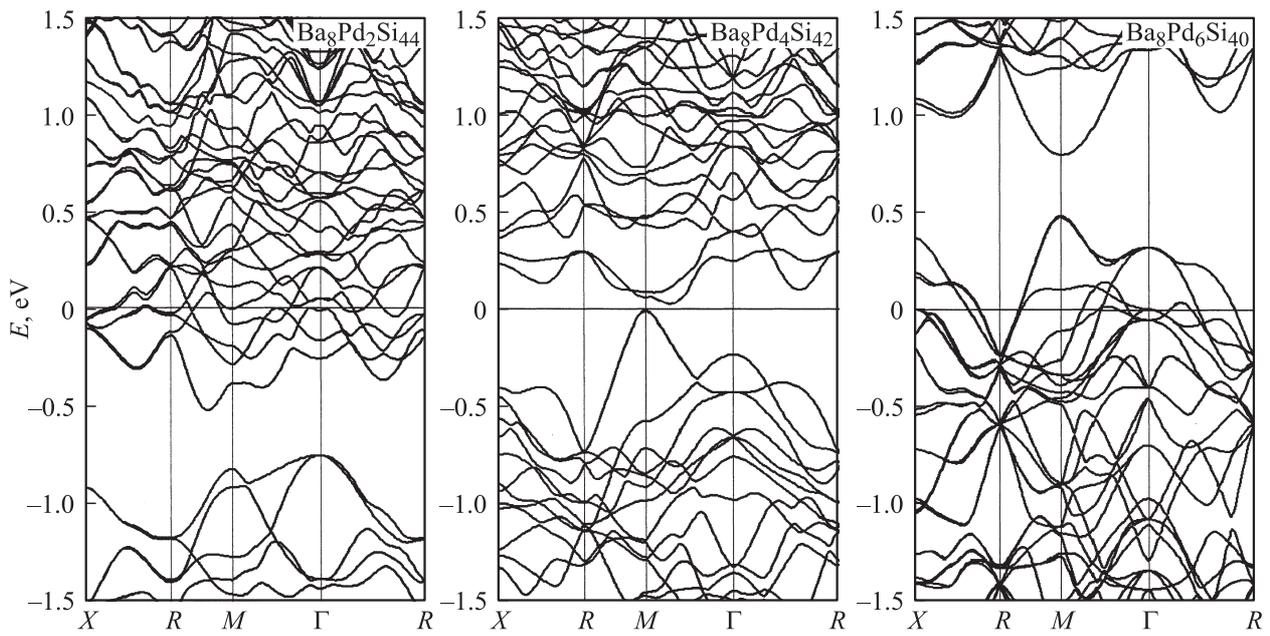


Рис. 1. Зонная структура Pd-замещенных кремниевых клатратов около уровня Ферми.

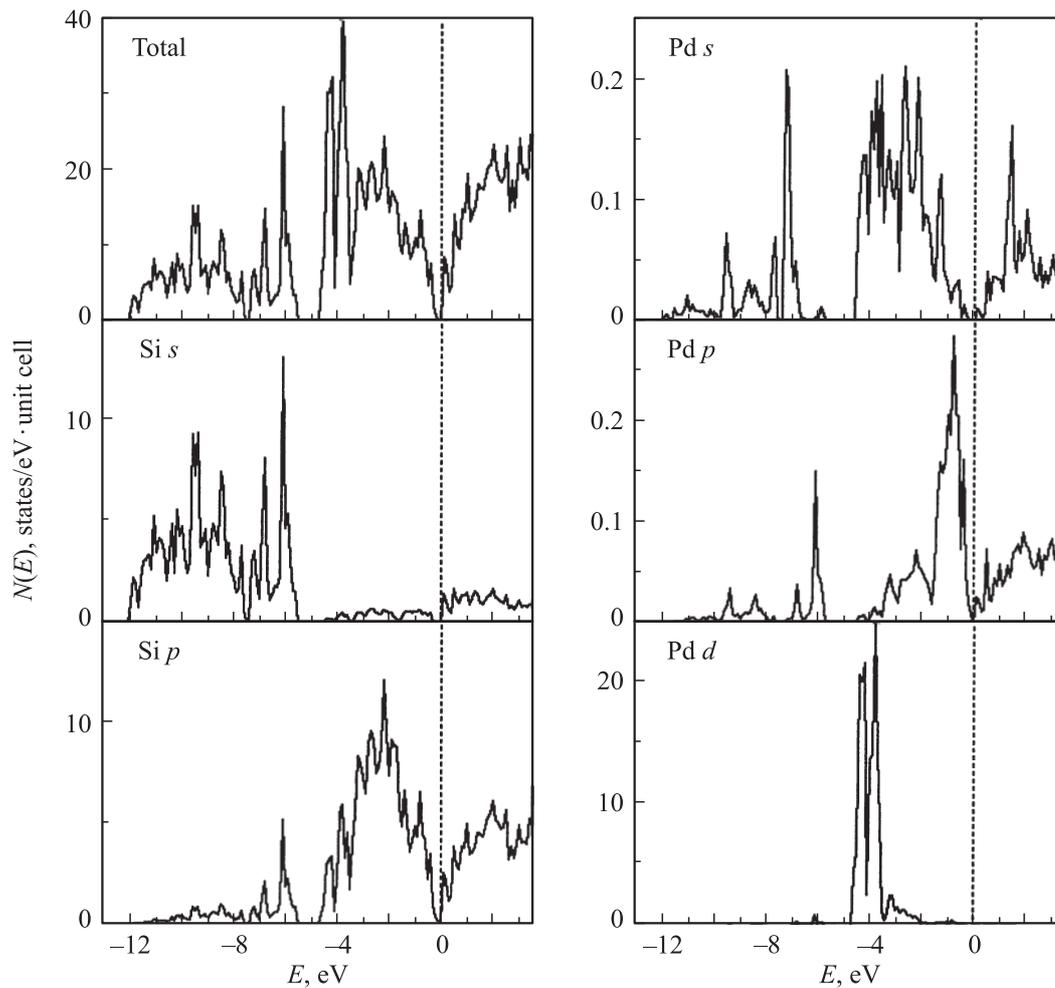


Рис. 2. Полная и парциальные плотности электронных состояний в клатрате  $Ba_8Pd_4Si_{42}$ .

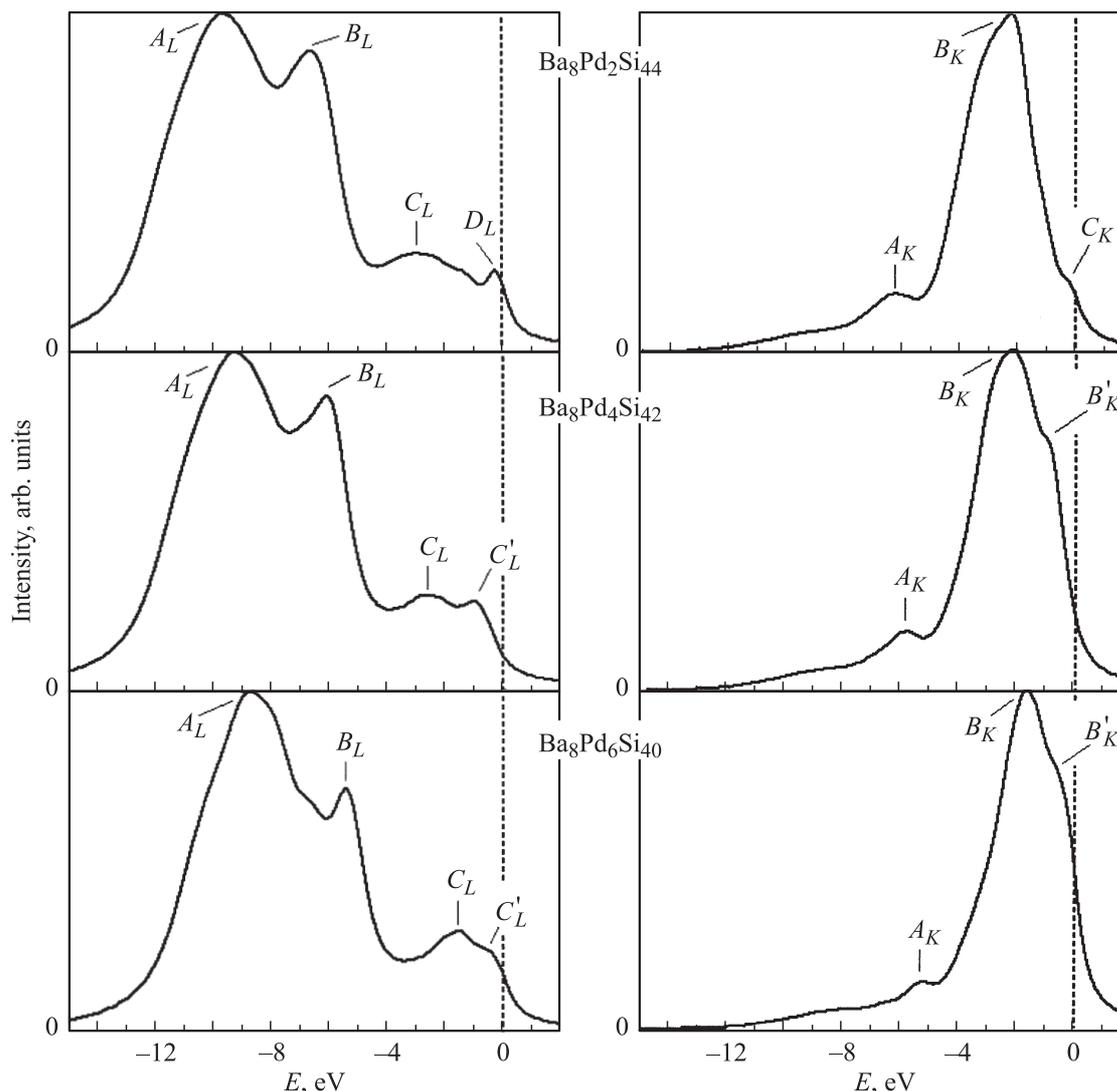


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные Si  $L_{2,3}$ -спектры (a) и Si  $K_{\beta 1,3}$ -спектры (b) Pd-замещенных кремниевых клатратов.

На рис. 2 показаны парциальные плотности электронных состояний в Pd4-замещенном клатрате. В низкоэнергетической части валентной зоны доминирует вклад  $3s$ -состояний Si, а в высокоэнергетической области — вклад  $3p$ -состояний Si. Кроме того, в эту часть валентной зоны вносят вклад  $4d$ -состояния Pd, а также валентные  $5s$ - и  $5p$ -состояния Pd.

#### 4. Рентгеновские эмиссионные спектры

На рис. 3, a показаны рентгеновские эмиссионные Si  $L_{2,3}$ -спектры клатратов  $Ba_8Pd_xSi_{46-x}$ . Si  $L_{2,3}$ -спектры соответствуют  $3s3d \rightarrow 2p$  переходам и, следовательно, отражают плотность  $3s$ - и  $3d$ -состояний валентной зоны Si. В спектрах рассматриваемых клатратов доминирует вклад  $3s$ -состояний Si, а вклад  $3d$ -состояний является незначительным.

В Si  $L_{2,3}$ -спектре Pd2-замещенного клатрата имеется четыре максимума —  $A_L$ ,  $B_L$ ,  $C_L$  и  $D_L$ , а спектры Pd4- и Pd6-замещенных клатратов имеют трехпиковую структуру с максимумами  $A_L$ ,  $B_L$  и  $C_L$ . Наличие максимума  $D_L$  в спектре Pd2-замещенного клатрата связано с избытком электронов в элементарной ячейке. Как было отмечено выше, избыточные электроны заполняют зоны у дна зоны проводимости. В Si  $L_{2,3}$ -спектре этим зонам соответствует максимум  $D_L$  около уровня Ферми. В Pd4- и Pd6-замещенных клатратах нет избытка электронов и, следовательно, в Si  $L_{2,3}$ -спектрах отсутствует максимум  $D_L$ .

Максимум  $A_L$  доминирует по интенсивности в спектрах всех трех клатратов. Относительная интенсивность максимума  $B_L$  уменьшается с ростом числа атомов Pd в элементарной ячейке клатрата. Как показал расчет плотностей электронных состояний, в энергетическом интервале, соответствующем максимуму  $B_L$ , находится область  $sp$ -гибридизации (рис. 2). Таким образом, относительная интенсивность максимума  $B_L$  позволяет

оценить степень гибридизации — уменьшение его интенсивности по мере увеличения количества атомов Pd в ячейке клатрата свидетельствует об ослаблении связей Si–Si в клатратах с большим числом замещений.

В спектрах клатратов  $\text{Ba}_6\text{Pd}_4\text{Si}_{42}$  и  $\text{Ba}_4\text{Pd}_6\text{Si}_{40}$  высокоэнергетический максимум  $C_L$  имеет тонкую структуру с дополнительной особенностью  $C'_L$ . Наличие этой особенности связано с влиянием  $5p$ -состояний Pd (см. рис. 2). Гибридизация Si  $3s$ - и Pd  $5p$ -состояний и приводит к возникновению дополнительного максимума  $C'_L$ .

На рис. 3, *b* показаны полные и локальные рентгеновские эмиссионные Si  $K_{\beta 1,3}$ -спектры клатратов  $\text{Ba}_8\text{Pd}_x\text{Si}_{46-x}$ . Si  $K_{\beta 1,3}$ -спектры соответствуют  $3p \rightarrow 1s$  переходам, то есть отражают плотность валентных  $p$ -состояний кремния.

Si  $K_{\beta 1,3}$ -спектр Pd2-замещенного клатрата имеет трехпиковую структуру с максимумами  $A_K$ ,  $B_K$  и  $C_K$ . В Si  $K_{\beta 1,3}$ -спектрах Pd4- и Pd6-замещенных клатратов имеются два основных максимума —  $A_K$  и  $B_K$ . Наличие максимума  $C_K$  в Si  $K_{\beta 1,3}$ -спектре клатрата  $\text{Ba}_8\text{Pd}_2\text{Si}_{44}$  обусловлено теми же причинами, что и наличие максимума  $D_L$  в его Si  $L_{2,3}$ -спектре, а именно избытком электронов в элементарной ячейке.

В спектрах Pd4- и Pd6-замещенных клатратов главный максимум  $B_K$  имеет тонкую структуру с дополнительной особенностью  $B'_K$ . Особенность  $B'_K$  обусловлена гибридизацией Si  $3p$ - и Pd  $5p$ -состояний, плотность которых имеет максимум как раз при этой энергии (рис. 2).

Как видно из рис. 3, по мере увеличения количества замещающих атомов происходит смещение рентгеновских эмиссионных спектров к уровню Ферми. Очевидно, что это связано с изменением положения уровня Ферми: как было показано выше, при увеличении числа атомов палладия на элементарную ячейку клатрата уровень Ферми опускается.

## 5. Заключение

В зонной структуре клатратов выделяются три группы энергетических зон, характерные для кремниевых клатратов. Группы разделяются энергетическими щелями, ширина которых зависит от количества замещающих атомов Pd в элементарной ячейке. Структура энергетических зон около уровня Ферми, а значит и тип проводимости кристалла, определяется числом замещающих атомов. Клатрат  $\text{Ba}_8\text{Pd}_2\text{Si}_{44}$  имеет металлический характер проводимости, клатрат  $\text{Ba}_8\text{Pd}_4\text{Si}_{42}$  — полупроводник, а в клатрате  $\text{Ba}_8\text{Pd}_6\text{Si}_{40}$  структура зон около уровня Ферми характеризует его как сильнолегированный дырочный полупроводник.

Форма рентгеновских эмиссионных Si  $L_{2,3}$ - и Si  $K_{\beta 1,3}$ -спектров определяется числом замещающих атомов Pd в элементарной ячейке. Анализ относительных интенсивностей максимумов в спектрах указывает на ослабление связей Si–Si по мере увеличения количества замещающих атомов Pd в ячейке клатрата.

## Список литературы

- [1] G.A. Slack. Mater. Res. Symp. Proc. **47**, 478 (1997).
- [2] J.S. Kasper, P. Hagemuller, M. Pouchard, C. Cros. Science **150**, 1713 (1965).
- [3] G.K. Ramachandran, P.F. McMillan, J. Dong, O.F. Sankey. J. Solid State Chem. **154**, 626 (2000).
- [4] S. Bobev, S.C. Sevon. J. Am. Chem. Soc. **121**, 3795 (1999).
- [5] H. Shimizu, T. Kume, T. Kuroda, S. Sasaki, H. Fukuoka, H. Fukuoka, S. Yamanaka. Phys. Rev. B **68**, 212 102 (2003).
- [6] H. Kawaji, H. Horie, S. Yamanaka, M. Ishikawa. Phys. Rev. Lett. **74**, 1427.
- [7] J.S. Tse, S. Desgreniers, Li Zhi-qiang, M.R. Ferguson, Y. Kawazoe. Phys. Rev. B **89**, 195 507 (2002).
- [8] J.S. Tse, K. Uehara, R. Rousseau, A. Ker, C.I. Ratcliffe, M.A. White, G. MacKay. Phys. Rev. Lett. **85**, 114 (2000).
- [9] H. Fukuoka, J. Kiyoto, S. Yamanaka. J. Solid State Chem. **175**, 237 (2003).
- [10] N. Jaussaud, P. Gravereau, S. Pechev, B. Chevalier. C.R. Chimie. **8**, 39 (2005).
- [11] G. Cordier, P. Woll. J. Less-Common Met. **169**, 291 (1991).
- [12] N. Nasir, A. Grytsiv, N. Melnychenko-Koblyuk, P. Rogl, E. Bauer, R. Lackner, E. Royanian, G. Giester, A. Saccone. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 385 404 (2009).
- [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] Ya. Mudryk, P. Rogl, C. Paul, S. Berger, E. Bauer, G. Hilscher, C. Godart, H. Noël, A. Saccone, R. Ferro. Physica B **328**, 44 (2003).
- [15] Ya. Mudryk, P. Rogl, C. Paul, S. Berger, E. Bauer, G. Hilscher, C. Godart, H. Noël, A. Saccone. J. Phys.: Cond. Matter **14**, 7991 (2002).
- [16] J.S. Tse, T. Iitaka, T. Kume, H. Shimizu, K. Parlinski, H. Fukuoka, N. Yamanaka. Phys. Rev. B **72**, 155 441 (2005).
- [17] Yang Li, Yang Liu, Ning Chen, Guohui Cao, Zhaosheng Feng, Joseph H. Ross, Jr. Phys. Lett. A **345**, 398 (2005).
- [18] E.N. Nenghabi, C.W. Myles. J. Phys.: Cond. Matter **20**, 415 214 (2008).
- [19] D.D. Koelling, G.O. Arbman. J. Phys. F **5**, 2041 (1975).
- [20] S.N. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [21] A.H. MacDonald, W.E. Pickett, D.D. Koelling. J. Phys. C **13**, 2675 (1980).
- [22] S.I. Kurganskii, N.S. Pereslavl'tseva, E.V. Levitskaya, Yu.A. Yurakov, I.G. Rudneva, E.P. Domashevskaya. J. Phys.: Cond. Matter **14**, 6833 (2002).
- [23] S.I. Kurganskii, N.S. Pereslavl'tseva, E.V. Levitskaya, Yu.A. Yurakov. Phys. Status Solidi B **233**, 306 (2002).
- [24] С.И. Курганский, Н.С. Переславцева, Е.В. Левицкая. ФТТ **45**, 193 (2003).
- [25] С.И. Курганский, Н.А. Борщ, Н.С. Переславцева. ФТП **39**, 1218 (2005).
- [26] S. Saito, A. Oshiyama. Phys. Rev. B **51**, 2628 (1995).