

Электронная структура и спектральные характеристики клатратов Si_{46} и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$

© С.И. Курганский[¶], Н.А. Борщ, Н.С. Переславцева*

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

* Воронежская государственная технологическая академия,
394000 Воронеж, Россия

(Получена 2 февраля 2005 г. Принята к печати 3 февраля 2005 г.)

Представлены результаты расчета электронной структуры клатратов Si_{46} и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$. Для расчетов использовался метод линейаризованных присоединенных плоских волн. В результате расчета были получены зонная структура, полные и парциальные плотности электронных состояний, а также рентгеновские эмиссионные $\text{Si}K_{\beta 1,3}$ - и $\text{Si}L_{2,3}$ -спектры. Для клатрата $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ приводится сопоставление рассчитанных спектров с экспериментальными.

1. Введение

Кремниевые клатраты впервые были синтезированы в 1965 году [1]. Однако только в последние годы они стали объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований [2–6]. Такой интерес вызван прежде всего активным поиском новых полупроводниковых материалов. Поскольку кремний является самым распространенным и доступным полупроводником, многие исследования направлены на получение новых наночастиц именно кремния. Клатраты представляют собой весьма перспективные с этой точки зрения соединения. При синтезе кремниевых клатратных соединений существовала проблема стабилизации кремниевой клатратной структуры. Решить ее удалось путем внедрения в полости полупроводниковой решетки атомов щелочных и (или) щелочноземельных металлов [7,8]. При этом оказалось, что атомы металлов сильно влияют на свойства кремниевых клатратных соединений. Так, клатраты M_8Si_{46} ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) являются термоэлектрическими материалами, обладают предельно низкой теплопроводностью [6]. Частичная замена атомов Na на атомы Ba приводит к появлению сверхпроводящих свойств. Клатрат $\text{Na}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Si}_{46}$ становится сверхпроводником при температуре 2–4 К, в зависимости от соотношения концентраций атомов Na и Ba [9,10]. При замене всех атомов Na на атомы Ba температура сверхпроводящего перехода повышается до 8 К [8]. Таким образом, путем легирования кремниевой клатратной структуры атомами различных металлов реально становится получение соединений с заданными свойствами. Однако изучение влияния различных примесей на свойства кремниевых клатратных соединений невозможно без детального исследования электронной структуры кремниевых и кремниевых-металлических клатратов. В данной работе мы представляем расчет электронной структуры клатратов Si_{46} и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$. На основе проведенного расчета нами были получены такие характеристики электронной структуры, как полные и парциальные плотности

электронных состояний, а также рентгеновские эмиссионные $\text{Si}K_{\beta 1,3}$ - и $\text{Si}L_{2,3}$ -спектры. Кроме того, нами также был проведен расчет электронной структуры кристаллического кремния *c*-Si, на основе которого были получены $\text{Si}K_{\beta 1,3}$ - и $\text{Si}L_{2,3}$ -спектры. Для клатрата $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и кристаллического кремния приводится сопоставление рассчитанных спектров с экспериментальными [11].

2. Детали расчета

Расчет электронной структуры клатратных соединений Si_{46} и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и кристаллического кремния *c*-Si проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [12] в рамках локального приближения функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала в аппроксимации [13] и скалярно-релятивистского приближения [14]. В этом приближении учитываются все релятивистские эффекты, кроме спин-орбитального расщепления. Реализованный нами метод ЛППВ ранее успешно применялся для расчетов электронной структуры и спектральных характеристик силицидов переходных металлов [15–17]. Для расчетов электронной структуры клатратов использовался базис в 1213 ЛППВ, а для кристаллического кремния *c*-Si — 113 ЛППВ. В разложении базисной функции по сферическим гармоникам учитывались вклады до $l_{\text{max}} = 5$.

С помощью полученных в результате зонного расчета собственных функций $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и собственных значений энергии $E_i(\mathbf{k})$ в одноэлектронном приближении вычислялась интенсивность 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, Ω_{BZ} — объем зоны Бриллюэна, E_c — энергия остоного состояния, на

[¶] E-mail: ssd18@phys.vsu.ru

Таблица 1. Координаты атомов в клатратах Si_{46} [11] и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ [12] в единицах параметра элементарной ячейки $a = 10.069 \text{ \AA}$ для Si_{46} , $a = 10.196 \text{ \AA}$ для $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$

Позиция атома	x		y		z	
	Si_{46}	$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$	Si_{46}	$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$	Si_{46}	$\text{Na}_8\text{Si}_{46}$
Si1(6c)	0.25	0.25	0	0	0.5	0.5
Si2(16i)	0.1840	0.1851	0.1840	0.1851	0.1840	0.1851
Si3(24k)	0	0	0.3160	0.3077	0.1170	0.1175
Na1(2a)	—	0	—	0	—	0
Na2(6b)	—	0.25	—	0.5	—	0

которое происходит переход, $M_i^2(\mathbf{k})$ — матричный элемент вероятности рентгеновского перехода, при вычислении которого нами использовалось дипольное приближение).

Кремниевые и кремниво-металлические клатраты кристаллизуются в примитивную кубическую ячейку, пространственная группа $Pm\bar{3}n$ [3,18]. Кристаллическая решетка строится из двух додекаэдров Si_{20} и шести тетракайдекаэдров Si_{24} , соединенных между собой. В $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ пустоты в полиэдрах заняты атомами Na. В структуре имеется две неэквивалентные позиции атомов натрия (2a и 6b) и три неэквивалентных позиции атомов кремния: 6c, 16i и 24k, с симметрией 4m2, 3 и m соответственно. Параметры элементарной ячейки, а также координаты атомов приведены в табл. 1.

3. Зонная структура

На рис. 1 представлена зонная структура клатратов Si_{46} (рис. 1, a) и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (рис. 1, b) в прифермиевской области. Энергетические зоны в рассматриваемых соединениях имеют практически одинаковую структуру. Различие заключается только в относительном положении уровня Ферми. Объяснение этого эффекта можно провести в рамках модели жестких зон [13]. Согласно этой модели, для изоструктурных соединений, которыми и являются клатраты Si_{46} и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, характерна схожая структура энергетических зон. При легировании кремниевой структуры атомами Na увеличивается число валентных электронов (добавляется по одному валентному электрону от каждого атома металла), и поэтому растет заполнение зон, вследствие чего уровень Ферми смещается вверх.

В Si_{46} полностью заполненными являются 92 энергетические зоны, уровень Ферми попадает в запрещенную зону. Таким образом, данное соединение является полупроводником. Ширина запрещенной зоны составляет 0.9 эВ.

В $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ уровень Ферми расположен в зоне проводимости, т. е. этот клатрат обладает металлическими свойствами. Уровень Ферми отсекает от зоны проводимости энергетический интервал, который имеет максимальную

ширину в точке X, равную 0.6 эВ. Этот интервал отделен от основной части валентной зоны щелью шириной в 0.7 эВ.

Структура основной части валентной зоны в клатратах Si_{46} и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ идентична. В ней можно выделить две области, каждая из которых включает по 46 зон. В клатрате Si_{46} эти области отделены друг от друга

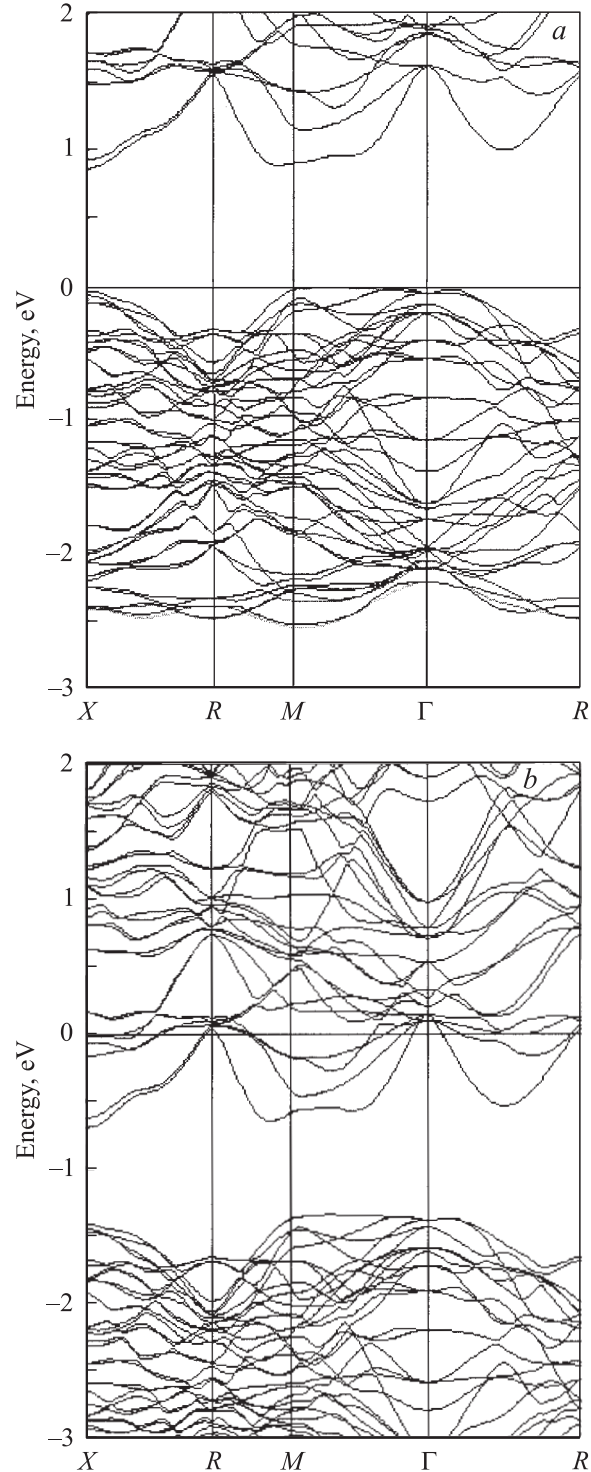


Рис. 1. Зонная структура клатратов Si_{46} (a) и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (b) в прифермиевской области.

Таблица 2. Энергетические зазоры (в эВ) валентной зоны кристаллического кремния *c*-Si в точках Γ , X и L зоны Бриллюэна (обозначения направлений приняты в соответствии с [19])

Направление	Наш расчет	По данным [19]
X_1-X_4	5.4	5.0
$\Gamma'_{25}-\Gamma_1$	12.3	11.7
$L_1-L'_2$	2.9	2.7
$L_1-L'_3$	6.1	6.4

щелью шириной в 2.0 эВ, а в $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ — щелью в 1.8 эВ. Ширина области, расположенной у дна валентной зоны, составляет 7.4 эВ в чисто кремниевом клатрате и уменьшается до 7.2 эВ в $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$. Область, расположенная ближе к уровню Ферми, хотя и включает также 46 зон, но значительно более узкая: 2.3 эВ в клатрате Si_{46} и 2.5 эВ в $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$.

Структура рассчитанной нами валентной зоны кристаллического кремния *c*-Si в целом подобна хорошо известной из литературы. В табл. 2 мы сравниваем энергетические зазоры полученной нами валентной зоны в некоторых высокосимметричных точках зоны Бриллюэна с результатами (ставшего уже классическим) расчета эмпирическим методом ортогонализированных плоских волн [19].

4. Плотность электронных состояний

На рис. 2 показаны полные и парциальные плотности электронных состояний (DOS) в клатратах Si_{46} и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$. Полные DOS в клатратных соединениях имеют схожие профили, но при легировании кремниевой структуры атомами Na происходит смещение уровня Ферми в область более высоких энергий, и он попадает в зону проводимости. Такая ситуация может быть интерпретирована, если обратиться к описанной выше модели жестких зон. Как было показано, при переходе от кремниевое клатрата к кремниевому-натриевому структура зон остается практически неизменной, а изменяется только положение уровня Ферми. Следовательно, не должно быть существенных различий и в профилях полных DOS.

В клатрате $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ вклад от состояний атомов металла в полную DOS является незначительным. Во всем рассматриваемом энергетическом интервале преобладает вклад от электронных состояний атомов кремния. Как видно из рисунков, у потолка валентной зоны доминирующим является вклад *p*-состояний кремния, при движении в глубь валентной зоны преобладает вклад Si-*s*-состояний. Такая же ситуация наблюдается и в чисто кремниевом клатрате. Область, в которой больший вклад в полную DOS вносят Si-*p*-состояния, отделена от области с преобладанием Si-*s*-состояний щелью в 1.4 эВ в клатрате Si_{46} и щелью в 1.7 эВ в $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$.

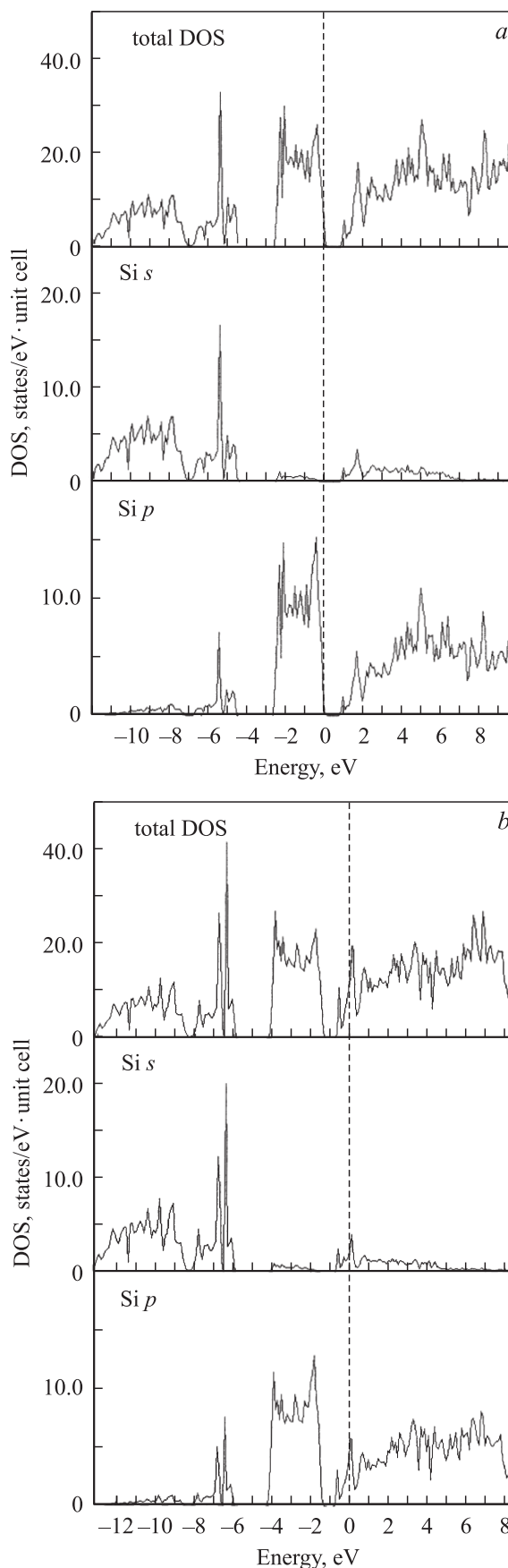


Рис. 2. Полная и парциальные плотности электронных состояний клатратов Si_{46} (a) и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (b).

5. Рентгеновские эмиссионные спектры

На рис. 3 и 4 показаны полученные в результате расчета $\text{Si}K_{\beta 1,3}$ - и $\text{Si}L_{2,3}$ -спектры клатратных соединений Si_{46} и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и кристаллического кремния $c\text{-Si}$, а в табл. 3 и 4 приведены энергетические положения основных особенностей спектров. Для кристаллического кремния и легированного клатрата проводится также сопоставление рассчитанных спектров с экспериментальным [11]. Совмещение теоретического и экспериментального спектров проводилось по положению главного максимума.

$\text{Si}K_{\beta 1,3}$ -спектры соответствуют $3p \rightarrow 1s$ переходам, т.е. отражают валентные p -состояния кремния. В $K_{\beta 1,3}$ -спектре кремниевого клатрата выделяются две особенности: главный максимум B в прифермиевской области и значительно менее интенсивный максимум A при энергии -5.2 эВ. Максимум B имеет сложную структуру с дополнительной особенностью B' . В спектре $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ главный максимум смещается в глубь валентной зоны, а около уровня Ферми появляется максимум C . Появление этой особенности можно интерпретировать, если обратиться к рис. 2, где показаны плотности электронных

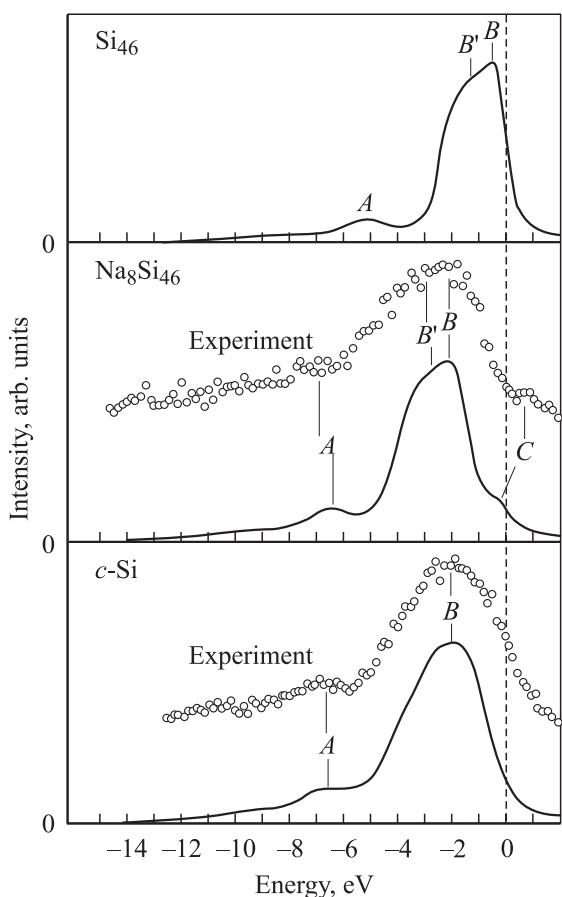


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные рассчитанные и экспериментальные [11] $\text{Si}K_{\beta 1,3}$ -спектры клатратов Si_{46} и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и кристаллического кремния $c\text{-Si}$.

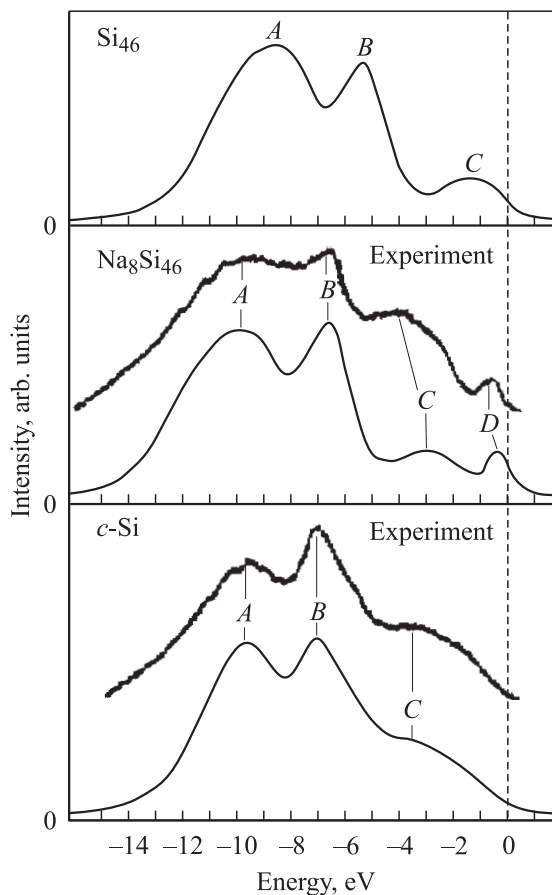


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные рассчитанные и экспериментальные [11] $\text{Si}L_{2,3}$ -спектры клатратов Si_{46} и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и кристаллического кремния $c\text{-Si}$.

состояний. Как уже говорилось, в легированном клатрате уровень Ферми смещается в зону проводимости. Это и приводит к возникновению в $\text{Si}K_{\beta 1,3}$ -спектре дополнительной особенности вблизи E_F . Сравнение $\text{Si}K_{\beta 1,3}$ -спектров клатратов и кристаллического кремния $c\text{-Si}$ показывает, что в целом структура спектров идентична, однако можно отметить и некоторые отличия. Главный максимум B в спектре кристаллического кремния имеет симметричную форму, тогда как в спектрах клатратов этот максимум расщеплен и асимметричен.

$\text{Si}L_{2,3}$ -спектры соответствуют $3s3d \rightarrow 2p$ переходам и, следовательно, отражают $\text{Si}3s$ - и $\text{Si}3d$ -состояния валентной зоны. В спектрах рассматриваемых клатратов доминирует вклад $\text{Si}3s$ -состояний, а вклад $3d$ -состояний кремния является значительно меньшим.

В $\text{Si}L_{2,3}$ -спектре клатрата Si_{46} , как и в спектре кристаллического кремния, можно выделить три особенности, которые обозначены на рис. 4 как A , B и C . В спектре $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ появляется дополнительный максимум D в прифермиевской области. Его появление обусловлено, как и в случае $\text{Si}K_{\beta 1,3}$ -спектра, смещением уровня Ферми в зону проводимости.

Таблица 3. Энергетическое положение особенностей (в эВ, относительно уровня Ферми) в Si $K_{\beta 1,3}$ -спектрах клатратов Si_{46} и Na_8Si_{46} и кристаллического кремния c -Si

Особенность	Si_{46}	Na_8Si_{46}		c -Si	
		расчет	эксперимент [11]	расчет	эксперимент [11]
A	-5.2	-6.5	-6.9	-6.8	-6.9
B	-0.6	-2.2	-2.2	-2.0	-2.0
B'	-1.3	-2.8	-3.0	-	-
C	-	-0.2	0.8	-	-

Таблица 4. Энергетическое положение особенностей (в эВ, относительно уровня Ферми) в $SiL_{2,3}$ -спектрах клатратов Si_{46} и Na_8Si_{46} и кристаллического кремния c -Si

Особенность	Si_{46}	Na_8Si_{46}		c -Si	
		расчет	эксперимент [11]	расчет	эксперимент [11]
A	-8.4	-9.7	-9.7	-9.6	-9.5
B	-5.2	-6.7	-6.7	-7.0	-7.0
C	-1.3	-3.1	-4.0	-3.4	-3.5
D	-	-0.4	-0.7	-	-

Кроме этого отличия в $L_{2,3}$ -спектрах клатратов следует отметить, что в $SiL_{2,3}$ -спектре кремниевометаллического клатрата увеличивается относительная интенсивность максимума B и он превосходит максимум A. Из рис. 4, на котором приводится сопоставление экспериментального и рассчитанного $SiL_{2,3}$ -спектров, видно, что форма спектров и энергетическое положение особенностей совпадают. Некоторые расхождения наблюдаются только в соотношении интенсивностей основных максимумов. Причиной этого может быть неидеальная стехиометрия и кристаллическая структура реального клатрата Na_8Si_{46} . В представленном нами расчете исследовалась структура Na_8Si_{46} с идеальным стехиометрическим составом и кристаллической структурой. Это и могло послужить причиной того, что относительные интенсивности особенностей экспериментального и рассчитанного спектров отличаются.

6. Заключение

1. Структура зон в клатратах Si_{46} и Na_8Si_{46} идентична. Различия заключаются только в положении уровня Ферми. Клатрат Si_{46} является полупроводником, тогда как Na_8Si_{46} обладает металлическими свойствами.

2. В полной плотности электронных состояний рассматриваемых клатратов вклад Si- s -состояний доминирует в глубине валентной зоны, тогда как около уровня Ферми преобладающим является вклад p -состояний

кремния. Влияние состояний атомов металла в Na_8Si_{46} на полную DOS является незначительным.

3. $SiK_{\beta 1,3}$ -спектр клатрата Si_{46} имеет двухпиковую, а $SiL_{2,3}$ -спектр трехпиковую структуру. Легирование кремниевой структуры атомами Na приводит к появлению дополнительного максимума в прифермиевской области спектров.

4. Сравнение рассчитанных $SiK_{\beta 1,3}$ - и $SiL_{2,3}$ -спектров с экспериментальными [11] показывает хорошее согласие теории и эксперимента. Различие можно отметить только в соотношении интенсивностей основных максимумов. Мы интерпретируем такое расхождение как следствие неидеальной стехиометрии и кристаллической структуры реальных клатратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития для независимых государств бывшего Советского Союза (CRDF) и Министерства образования и науки Российской Федерации (грант Y2-P-10-11 программы „Фундаментальные исследования и высшее образование“ (BRHE)).

Список литературы

- [1] J.S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, C. Cros. Science, **150**, 1713 (1965).
- [2] T. Yokoya, A. Fukushima, T. Kiss. Phys. Rev. B, **64**, 172 504 (2001).
- [3] K. Moriguchi, M. Yonemura, A. Shintani, S. Yamanaka. Phys. Rev. B, **61**, 9859 (2000).
- [4] L. Qui, M.A. White, Z. Li, J.S. Tse, C.I. Ratcliffe, C.A. Tulk, J. Dong, O.F. Sankey. Phys. Rev. B, **64**, 24 303 (2001).
- [5] R.F.W. Herrmann, K. Tanigaki, T. Kawaguchi, S. Kuroshima, O. Zhou. Phys. Rev. B, **60**, 13 245 (1999).
- [6] J.S. Tse, K. Uehara, R. Rousseau, A. Ker, C.I. Ratcliffe, M.A. White, G. MacKay. Phys. Rev. Lett., **85**, 114 (2000).
- [7] C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmuller. J. Sol. St. Chem., **2**, 570 (1970).
- [8] S. Yamanaka, E. Enishi, H. Fukuoka, M. Yasukawa. Inorg. Chem., **39**, 56 (2000).
- [9] H. Kawaji, H. Horie, S. Yamanaka, M. Ishikawa. Phys. Rev. Lett., **74**, 1427 (1995).
- [10] S. Yamanaka, H. Horie, H. Nakano, M. Ishikawa. Fullerene Sci. Technol., **3**, 21 (1995).
- [11] A. Moewes, E.Z. Kurmaev, J.S. Tse, M. Geshi, M.J. Ferguson, V.A. Trofimova, Y.M. Yarmoshenko. Phys. Rev. B, **65**, 153 106 (2002).
- [12] S.N. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Can. J. Phys., **58**, 1200 (1980).
- [13] D.D. Koelling, G.O. Arbman. J. Phys. F, **5**, 2041 (1975).
- [14] A.H. MacDonald, W.E. Pickett, D.D. Koelling. J. Phys. C, **13**, 2675 (1980).
- [15] С.И. Курганский, Н.С. Переславцева, Е.В. Левицкая. ФТТ, **45**, 193 (2003).
- [16] S.I. Kurganskii, N.S. Pereslavitseva, E.V. Levitskaya, Yu.A. Yurakov. Phys. Status Solidi B, **223** (2), 306 (2002).
- [17] S.I. Kurganskii, N.S. Pereslavitseva, E.V. Levitskaya, Yu.A. Yurakov, I.G. Rudneva, E.P. Domashevskaya. J. Phys.: Condens Matter, **14**, 6833 (2002).

- [18] G.K. Ramachandran, P.F. McMillan, J. Diefenbacher, J. Gryko, J. Dong, O.F. Sankey. Phys. Rev. B, **60**, 12 294 (1999).
- [19] F. Herman, R. Kortum, C. Kuglin. Int. J. Quant. Chem., **1S**, 533 (1967).

Редактор Л.В. Беляков

Electronic structure and spectral properties of Si_{46} and $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ clathrates

*S.I. Kurganskii, N.A. Borsch, N.S. Pereslavl'tseva **

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

* Voronezh State Technological Academy,
394000 Voronezh, Russia

Abstract In this work, the results of electronic structure of Si_{46} and $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ clathrates are presented. In calculation the linearized augmented plane wave method was used. Band structure, total and partial density of states and x -ray emission $\text{Si}K_{\beta 1,3}$ - and $\text{Si}L_{2,3}$ -spectra were obtained as results of the calculation. The comparison of calculated and experimental spectra for $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ are presented.