

Электронная структура Zn-замещенных германиевых клатратов

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

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

* Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

(Получена 19 июня 2008 г. Принята к печати 23 июня 2008 г.)

Представлены результаты расчета электронной структуры клатратов $\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x}$ ($x = 4, 6, 8$). В результате расчета были получены зонные структуры, полные и парциальные плотности электронных состояний в клатратах. Рассматривается влияние количества замещенных атомов на электронно-энергетический спектр. Для расчетов использовался метод линеаризованных присоединенных плоских волн.

PACS: 71.20.Nr, 71.15.Ap, 73.22.-f

1. Введение

Развитие технологий невозможно без использования качественно новых материалов. Особенно важно, чтобы это были материалы со свойствами, которые можно легко изменить и адаптировать для решения той или иной задачи. Такими материалами могут служить, в частности, клатратные неорганические кристаллы. Кристаллическая решетка этих соединений представляет собой упорядоченную систему сфероидальных кластеров из 20 и 24 (или 28) атомов полупроводникового элемента (Si, Ge, Sn) [1–3]. Внутри сфероидов помещается атом другого сорта, который стабилизирует полупроводниковую подрешетку. Сорт атома влияет на свойства клатратного кристалла. Кроме того, часть атомов полупроводникового элемента может замещаться атомами металлов, что также изменяет свойства кристалла [4–6]. Таким образом, появляются два пути получения полупроводниковых клатратов с заданными свойствами: во-первых, подбор инкапсулированного атома и, во-вторых, легирование полупроводниковой решетки-хозяина. Эти два способа могут комбинироваться [7,8], что открывает широкие возможности для получения новых материалов.

В частности, на основе полупроводниковых клатратов могут быть получены новые термоэлектрические материалы. Согласно гипотезе Слэка [9,10], соединения, в которых слабосвязанные атомы могут колебаться в ограниченном объеме, должны обладать низкой теплопроводностью при высокой электропроводности. Поэтому полупроводниковые клатраты являются одними из самых перспективных термоэлектрических материалов.

Оказалось, что среди клатратов наилучшие факторы добротности имеют клатраты на осеве Ge и Sn [11]. При этом величина этого фактора крайне чувствительна к изменениям в составе клатратного кристалла. Фактор добротности определяется значением коэффициента Зеебека, величина которого в свою очередь зависит от особенностей электронно-энергетического спектра соединения. Поэтому изучение электронной структуры

полупроводниковых клатратов играет важную роль в понимании механизма из термоэлектрических свойств.

Электронная структура клатратов на основе Ge и Sn с различными замещающими атомами в настоящее время изучена мало. В данной работе представлены результаты расчета электронной структуры ряда клатратов $\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x}$ ($x = 4, 6, 8$). Как следует из последних сообщений о синтезе этих соединений, среди германиевых клатратов они имеют одни из лучших термоэлектрических характеристик: для клатрата $\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Ge}_{38}$, согласно экстраполяционным оценкам, значение $ZT = 0.42$ при 700 K [6].

2. Метод расчета

Расчет электронной структуры клатратов проводился методом линеаризованных 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. Для расчетов электронной структуры использовался базис из 2500 ЛППВ. В разложении базисной функции по сферическим гармоникам учитывались вклады до $l_{\max} = 7$.

Zn-замещенные германиевые клатраты $\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x}$ ($x = 4, 6, 8$) кристаллизуются в примитивную кубическую ячейку пространственной группы $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$ [6]. Кристаллическая решетка строится из двух типов полиэдров: Ge_{20} и Ge_{24} . На одну элементарную ячейку приходится два полиэдра Ge_{20} и шесть полэдров Ge_{24} . Атомы бария заполняют пустоты в германиевых полиэдрах. В элементарной ячейке имеются две неэквивалентных кристаллографических позиции атомов бария — 2a и 6b и три неэквивалентных позиции атомов клатратной решетки — 6c, 16i и 24k [6]. В клатратах $\text{Ba}_8\text{Zn}_4\text{Ge}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Zn}_6\text{Ge}_{40}$ атомы цинка замещают атомы германия в позиции 6c, в Zn8-замещенном клатрате шесть атомов Zn занимают позиции 6c, а еще два — позицию 16i [6]. В Zn4-замещенном клатрате имеются

[¶] E-mail: nadi@box.vsi.ru

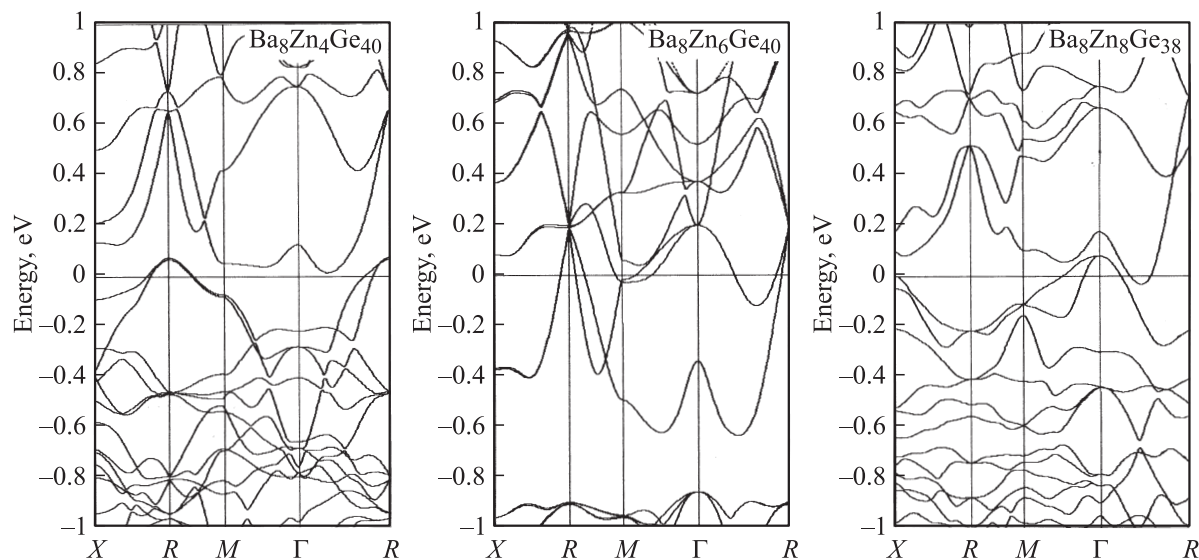


Рис. 1. Зонная структура клатратов $\text{Ba}_8\text{Zn}_4\text{Ge}_{40}$, $\text{Ba}_8\text{Zn}_6\text{Ge}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Ge}_{38}$ около уровня Ферми.

также две вакансии в 6с-позиции [6], поэтому его точная формула имеет вид $\text{Ba}_8\text{Zn}_4\text{Ge}_{40}$. Вакансии также были учтены в расчете.

На основе расчета была получена зонная структура клатратов, полные и парциальные плотности электронных состояний.

3. Зонная структура и плотность электронных состояний

В клатрате $\text{Ba}_8\text{Zn}_4\text{Ge}_{40}$ валентная зона состоит из 112 энергетических зон. Из них 110 зон заполнены полностью, а две — частично и пересекают уровень Ферми. В валентной зоне клатрата $\text{Ba}_8\text{Zn}_6\text{Ge}_{40}$ полностью заполненными являются 122 энергетические зоны. Еще три зоны, относящиеся к группе зон проводимости, заполнены неполностью и пересекают уровень Ферми. В Zn8-замещенном клатрате валентная зона включает 132 энергетические зоны: 130 из них заполнены полностью, а еще две пересекают уровень Ферми, т.е. заняты частично. Кроме того, уровень Ферми пересекает еще одна энергетическая зона, отщепленная от зоны проводимости.

Таким образом, в Zn6-замещенном клатрате уровень Ферми лежит в зоне проводимости, и данное соединение по структуре энергетических зон напоминает металл. В клатратах $\text{Ba}_8\text{Zn}_4\text{Ge}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Ge}_{38}$ валентная зона и зона проводимости перекрываются в шкале энергий, но соответствующие энергетические зоны не пересекаются (рис. 1), что характерно для полуметаллов.

Если не учитывать зоны, соответствующие Zn 3d-состояниям, то оказывается, что в валентной зоне каждого из рассматриваемых клатратов содержится одинаковое количество зон, а именно — 92 энергетические зоны. Причина этого заключается в том, что клатраты

на основе германия относятся к так называемым фазам Цинтля [15]. Это значит, что атомы клатратной решетки стремятся к образованию тетраэдрических связей. 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 подсистема получает 16 дополнительных электронов на элементарную ячейку. В элементарной ячейке Zn4-замещенного клатрата имеется два вакансии. Каждая вакансия тетраэдрически окружена четырьмя атомами Ge, т.е. восемь атомов Ge имеют оборванные связи. Для компенсации этих связей необходимо 8 электронов, которые и поступают от атомов Ba. Остальные 8 электронов задействованы в образовании тетраэдрических связей четырех атомов Zn с атомами Ge. В клатрате $\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Ge}_{38}$ для образования тетраэдрически связанной решетки недостает 16 электронов, поэтому все электроны, отданные атомами Ba, используются для образования ковалентных связей Zn–Ge. В Zn6-замещенном клатрате 12 из 26 полученных от атомов Ba электронов используются для образования тетраэдрических ковалентных связей атомов Zn с атомами Ge, а оставшиеся четыре заполняют зоны у дна зоны проводимости. Таким образом, уровень Ферми в клатрате $\text{Ba}_8\text{Zn}_6\text{Ge}_{40}$ расположен выше, чем в клатратах $\text{Ba}_8\text{Zn}_4\text{Ge}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Ge}_{38}$.

Структура зон во всех трех Zn-замещенных клатратах имеет общую особенность — в зонной картине выделяются три группы энергетических зон. Первая и вторая группы образуют валентную зону клатрата, а третья группа — зону проводимости. Такая картина характерна для полупроводниковых клатратов [16,17] и объясняется в рамках модели жестких зон [18]. Согласно этой модели, для изоструктурных соединений, которыми и являются полупроводниковые клатраты, характерна схо-

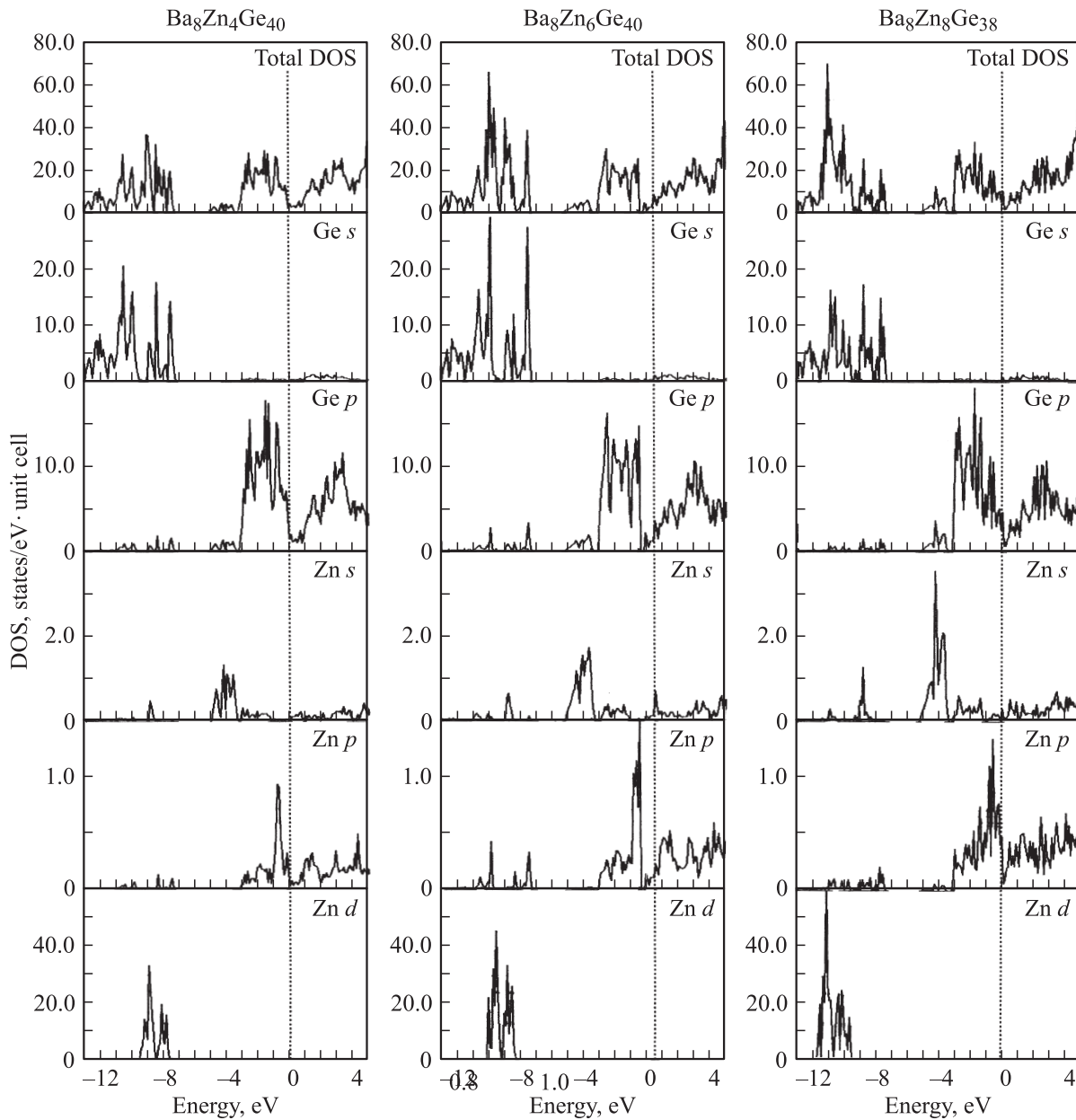


Рис. 2. Полные и парциальные плотности электронных состояний в клатратах $\text{Ba}_8\text{Zn}_4\text{Ge}_{40}$, $\text{Ba}_8\text{Zn}_6\text{Ge}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Ge}_{38}$.

жая структура энергетических зон. Основные отличия зонных картин заключаются в ширине энергетических щелей между группами зон, а также в положении уровня Ферми.

Первая группа энергетических зон, согласно расчету парциальных плотностей электронных состояний (рис. 2), включает Ge 4s- и Zn 3d-зоны. Zn 3d-состояния сосредоточены в узком энергетическом интервале при средней энергии около -10 эВ.

Вторая группа зон образована преимущественно Ge 4p- и Zn 3s-зонами с заметным вкладом Zn 4p-состояний. Как было отмечено выше, в Zn-замещенных германиевых клатратах атомы цинка стремятся достичь валентной конфигурации, которая позволила бы обра-

зовать тетраэдрические связи с атомами германия. Это значит, что Zn 4p-оболочки заполняются дополнительными электронами, поступившими в клатратную решетку от атомов бария, и Zn 4p-состояния также вносят вклад в валентную зону.

У дна второй группы зон отщепляется небольшая подгруппа. В Zn4-замещенном клатрате в эту подгруппу входят четыре зоны, в Zn6-замещенном клатрате она включает шесть энергетических зон, а в Zn8-замещенном клатрате — восемь. Из расчета парциальных плотностей состояний следует, что эти зоны соответствуют области гибридизации Ge 4p- и Zn 4s-состояний. Как известно из представленных ранее расчетов электронной структуры клатратов на основе кремния и герма-

ния [16,17], в валентной зоне этих соединений имеется область перекрытия s- и p-состояний кремния или германия. Эта область расположена у потолка первой группы зон [16,17]. В Zn-замещенных германиевых клатратах перекрытие Ge 4s- и Ge 4p-состояний практически отсутствует. На рис. 2 видно, что вклад Ge 4p-состояний в низкоэнергетической части валентной зоны незначителен. Вместо этого появляется область перекрытия Ge 4p-состояний с Zn 4s-состояниями (рис. 2). Вклад Ge 4s-состояний в высокоэнергетической части валентной зоны незначителен.

Ширина щели между первой и второй группами зон составляет 2.21, 2.12 и 2.25 эВ в клатратах $Ba_8Zn_4Ge_{40}$, $Ba_8Zn_6Ge_{40}$ и $Ba_8Zn_8Ge_{38}$ соответственно.

Третья группа зон во всех клатратах включает преимущественно незанятые зоны, т.е. относится к зоне проводимости. В клатрате $Ba_8Zn_6Ge_{40}$ вторая и третья группы зон разделены щелью, ширина которой составляет 0.23 эВ. В Zn4- и Zn8-замещенных клатратах эта щель закрыта. Закрытие щели происходит из-за того, что две энергетические зоны у потолка второй группы зон поднимаются к уровню Ферми, в результате чего вторая и третья группы зоны в Zn4- и Zn8-замещенных клатратах перекрываются. Природа этих зон становится понятной, если проанализировать парциальные плотности электронных состояний.

На рис. 3 показаны локальные парциальные плотности электронных состояний атомов Ge из неэквивалентных кристаллографических позиций в клатрате $Ba_8Zn_4Ge_{40}$. Из рисунка видно, что на уровне Ферми доминиру-

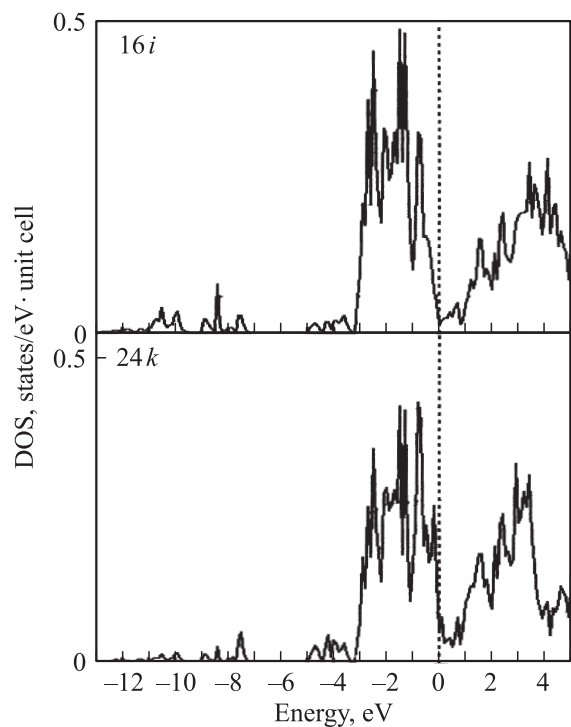


Рис. 3. Локальные парциальные плотности электронных Ge 4p-состояний в клатрате $Ba_8Zn_4Ge_{40}$.

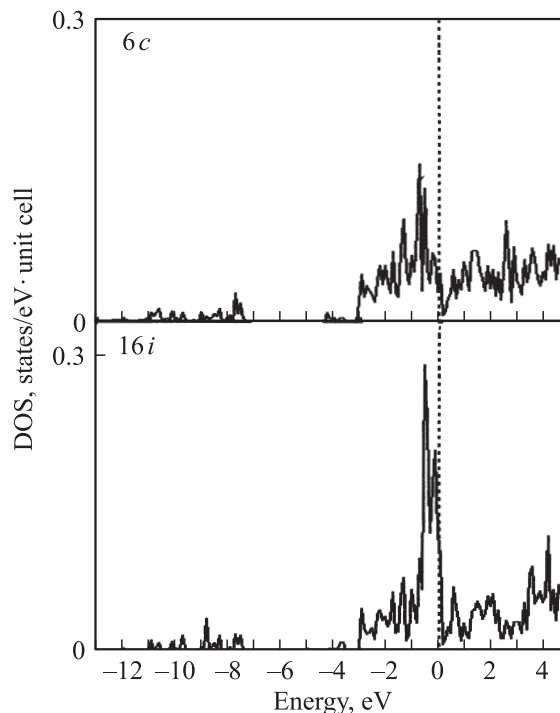


Рис. 4. Локальные парциальные плотности электронных Zn 4p-состояний в клатрате $Ba_8Zn_8Ge_{38}$.

ет вклад 4p-состояний атомов Ge из 24k-позиции, а вклад от 4p-состояний 16i-атомов заметно меньше. Это объясняется наличием вакансий в элементарной ячейке клатрата [6]. Атомы из 16i-позиции не соседствуют с вакансией, тогда как 24k-атомы имеют ее в своем окружении. Таким образом, у 24k-атомов Ge имеются оборванные связи. Как было отмечено выше, эти связи компенсируются электронами, поступившими в клатратную решетку от атомов Ba. Дополнительные электроны слабо связаны с атомами и заполняют в прифермиевской области две энергетические зоны, которые перекрываются с зоной проводимости (рис. 1).

В элементарной ячейке Zn8-замещенного клатрата имеются две неэквивалентные позиции атомов Zn: 6c- и 16i-позиция. На рис. 4 показаны локальные парциальные плотности электронных 4p-состояний атомов Zn из этих позиций. Как видно из рисунка, 16i-атомы вносят существенно больший вклад в плотность состояний вблизи уровня Ферми. Таким образом, две валентные энергетические зоны у потолка второй группы зон соответствуют Zn 4p-состояниям атомов из 16i-позиции.

4. Заключение

Структура валентной зоны в клатратах $Ba_8Zn_xGe_{46-x}$ ($x = 4, 6, 8$) идентична: в области низких энергий доминирует вклад Ge 4s- и Zn 3d-состояний, а в высокоэнергетической области преобладают Ge 4p-состояния с заметным вкладом Zn 4s- и Zn 4p-состояний. Области

разделены щелью. Около уровня Ферми в структуре зон имеются существенные отличия. В клатрате $\text{Ba}_8\text{Zn}_6\text{Ge}_{40}$ имеется энергетическая щель под уровнем Ферми, тогда как в клатратах $\text{Ba}_8\text{Zn}_4\text{Ge}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Ge}_{38}$ соответствующая щель отсутствует. В Zn4-замещенном клатрате закрытие щели обусловлено влиянием 4p-состояний атомов Ge, соседствующих с вакансиями, в Zn8-замещенном клатрате — влиянием 4p-состояний атомов Zn из 16i-позиций. Zn6-замещенный клатрат является металлом, а Zn4- и Zn8-замещенные клатраты — полуметаллами.

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 Y5-P-10-01 программы „Фундаментальные исследования и высшее образование“ (BRHE)).

Список литературы

- [1] S. Bobev, S.C. Sevon. *J. Sol. St. Chem.*, **153**, 92 (2000).
- [2] K.S. Jim, S. Hu, C. Uher, T. Hogan, B. Huang, J.D. Corbett. *J. Sol. St. Chem.*, **153**, 321 (2000).
- [3] C.W. Myles, J. Dong, O.F. Sankey. *Phys. Rev. B*, **64**, 165 202 (2001).
- [4] Y. Li, J.H. Ross, jr., J.A. Larrea, E. Baggio-Saitovich. *Physica C*, **408-410**, 869 (2004).
- [5] N. Jausaund, P. Gravereau, S. Pechev, B. Chevalier. *C.R. Chimie*, **8**, 39 (2005).
- [6] N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv, L. Fornasari, H. Kaldarar, H. Michor, F. Rohrbacher, M. Koza, E. Royanian, E. Bauer, P. Rogl, M. Rotter, H. Schmid, F. Marabelli, A. Devishvili, M. Doerr, G. Giester. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 216 223 (2007).
- [7] M.M. Shatruk, K.A. Kovnir, A.V. Shevelkov, I.A. Presniakov, B.A. Popovkin. *Inorg. Chem.*, **38**, 3455 (1999).
- [8] K.A. Kovnir, M.M. Shatruk, L.N. Reshetova, I.A. Precniakov, E.V. Dikarev, M. Baitinger, F. Haarmann, W. Schnelle, M. Baenitz, Y. Grin, A.V. Shevelkov. *Sol. St. Sci.*, **7**, 957 (2005).
- [9] G.A. Slack. *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. D.M. Rowe (Chemical Rubber, 1995).
- [10] G.A. Slack. *Mater. Res. Symp. Proc.*, **478**, 47 (1997).
- [11] Bo B. Iversen, E. Anders, E.C. Palmqvist, D.E. Cox, A. George, S. Nolas, B. Galen, D. Stucky, N.P. Blake, H. Metiu. *J. Sol. St. Chem.*, **149**, 455 (2000).
- [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. Mac Donald, W.E. Pickett, D.D. Koelling. *J. Phys. C*, **13**, 2675 (1980).
- [15] G. Miller, J.D. Robert. *Chemistry, structure and bonding of Zintl phases and ions* (N.Y., VCH, 1996).
- [16] K. Moriguchi, S. Munetoh, A. Shintani. *Phys. Rev. B*, **62**, 7138 (2000).
- [17] K. Moriguchi, M. Yonemura, A. Shintani, S. Yamanaka. *Phys. Rev. B*, **61**, 9859 (2000).
- [18] Дж. Займан. *Принципы теории твердого тела* (М., Мир, 1974).

Редактор Л.В. Беляков

Electron structure of Zn-substituted germanium clathrates

N.A. Borshch, N.S. Pereslavtseva*, S.I. Kurganskii

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

* Voronezh State Technical University,
394026 Voronezh, Russia

Abstract The results of electron structure calculation of $\text{Ba}_8\text{Zn}_x\text{Ge}_{46-x}$ ($x = 4, 6, 8$) clathrates are presented. Band structure, total and partial density of state were obtained as results of the calculation. Influence of the number of substituted atoms on electron spectra was considered. In calculation the linearized augmented plane wave method was used.