

Электронная структура и спектральные характеристики Cd-замещенных германиевых клатратов

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

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

* Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

(Получена 14 декабря 2009 г. Принята к печати 28 декабря 2009 г.)

Представлены результаты теоретического исследования электронно-энергетического спектра замещенных клатратов системы Ва–Сd–Ge с различным содержанием атомов Cd. Расчет проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн. В результате расчета были получены зонные картины, полные и парциальные плотности электронных состояний, рентгеновские эмиссионные спектры.

1. Введение

Несмотря на то что первые полупроводниковые клатраты были синтезированы еще в 1965 году [1], их интенсивное изучение началось только в последнее десятилетие. Это связано прежде всего с необходимостью поиска новых материалов, обладающих легко варьруемыми свойствами. Клатратные кристаллы оказались одними из самых перспективных направлений такого поиска.

Кристаллическая решетка этих соединений представляет собой упорядоченную систему фуллереноподобных кластеров из 20 и 24 (или 28) атомов полупроводникового элемента (Si, Ge, Sn) [1–4]. Внутри сфероидов помещается атом другого сорта, который стабилизирует полупроводниковую подрешетку. Сорт атома влияет на свойства клатратного кристалла [5–8]. Кроме того, часть атомов полупроводникового элемента может заменяться атомами металлов, что также изменяет свойства кристалла [9–12]. Таким образом, появляются два пути получения полупроводниковых клатратов с заданными свойствами: во-первых, подбор инкапсулированного атома и, во-вторых, замещения в полупроводниковой решетке-хозяине. Эти два способа могут комбинироваться, что открывает широкие возможности для получения новых материалов.

В частности, существует гипотеза, согласно которой на основе полупроводниковых клатратов могут быть синтезированы материалы с уникальными термоэлектрическими свойствами [13,14]. Исследования в этом направлении показали, что среди клатратов наилучшие факторы добротности имеют клатраты на основе Ge и Sn [14]. 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 электронной структуры соединения. Поэтому изучение электронной структуры полупроводниковых клатратов играет важную роль в изучении их термоэлектрических свойств.

В данной работе представлены результаты расчета электронной структуры ряда Cd-замещенных клатратов на основе германия — Ва₈Cd₂Ge₄₂, Ва₈Cd₄Ge₄₀, Ва₈Cd₆Ge₄₀ и Ва₈Cd₈Ge₃₈. Эти клатраты впервые были синтезированы в 2007 году [12] и их электронная структура не изучена ни экспериментально, ни теоретически.

2. Метод расчета

Расчет электронной структуры клатратов проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [15] в рамках локального приближения функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала в аппроксимации [16] и скалярно-релятивистского приближения [17]. 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 $l_{\max} = 7$.

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

$$n(E) = \frac{2}{\Omega_{\text{BZ}}} \sum_i \int_{\Omega_{\text{BZ}}} \delta(E - E_i(\mathbf{k})) d\mathbf{k}, \quad (1)$$

локальных парциальных плотностей электронных состояний

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

(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) и для вычисления

[¶] E-mail: nadi@box.vsi.ru

интенсивности рентгеновских эмиссионных спектров

$$I(E) = \frac{2}{\Omega_{\text{BZ}}} \sum_i \int_{\Omega_{\text{BZ}}, E_i(\mathbf{k}) \leq E_F} \left(M_i^2(\mathbf{k}) \delta(E - E_i(\mathbf{k}) + E_c) \right) d\mathbf{k} \quad (3)$$

$(M_i^2(\mathbf{k})$ — матричный элемент вероятности рентгеновского перехода, E_c — энергия основного состояния, на которое происходит переход).

Cd-замещенные германиевые клатраты кристаллизуются в примитивную кубическую ячейку пространственной группы $Pm\bar{3}n$ [12]. Кристаллическая решетка строится из двух типов полиэдров: Ge_{20} и Ge_{24} . На одну элементарную ячейку приходится 2 полиэдра Ge_{20} и 6 полиэдров Ge_{24} . Атомы бария заполняют пустоты в германиевых полиэдрах. В элементарной ячейке имеются 2 неэквивалентные кристаллографические позиции атомов бария — $2a$ и $6b$ и 3 неэквивалентные позиции атомов клатратной решетки — $6c$, $16i$ и $24k$ [12]. В клатратах $\text{Ba}_8\text{Cd}_2\text{Ge}_{42}$, $\text{Ba}_8\text{Cd}_4\text{Ge}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Cd}_6\text{Ge}_{40}$ атомы кадмия замещают атомы германия в позиции $6c$, в Cd8-замещенном клатрате 6 атомов Cd занимают позиции $6c$, а еще 2 — позицию $16i$ [12]. В Cd2- и Cd4-замещенных клатратах имеются 2 вакансии в $6c$ -позиции [12].

3. Зонная структура и плотность электронных состояний

В зонной структуре Cd-замещенных клатратов можно выделить три группы энергетических зон, что характерно для полупроводниковых клатратов [18–20]. Первая группа зон расположена в низкоэнергетической части валентной полосы и включает 52, 60, 70 и 78 зон в Cd2-, Cd4-, Cd6- и Cd8-замещенных клатратах соответственно. Расчет парциальных плотностей электронных состояний показывает, что эти зоны заполнены Ge $4s$ - и Cd $4d$ -электронами (рис. 1, 2). Вторая группа расположена в верхней части валентной зоны и включает 50 энергетических зон в клатрате $\text{Ba}_8\text{Cd}_2\text{Ge}_{42}$, 52 энергетические зоны в клатратах $\text{Ba}_8\text{Cd}_4\text{Ge}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Cd}_6\text{Ge}_{40}$ и 54 зоны в Cd8-замещенном клатрате. Эти зоны заняты Ge $4p$ -, Cd $5s$ - и Cd $5p$ -электронами (рис. 1, 2). Третья группа энергетических зон преимущественно расположена в зоне проводимости клатратов.

Если не учитывать зоны, соответствующие Cd $4d$ -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. Это значит, что атомы решетки-хозяина стремятся к образованию тетраэдрических связей. Для этого необходимо заполнение Cd $5p$ -оболочек, т.е. атомы Cd должны иметь валентную конфигурацию $5s^2 5p^2$. Атомы Ba являются донорами электронов для клатратной решетки. Каждый атом бария отдает решетке-хозяину по

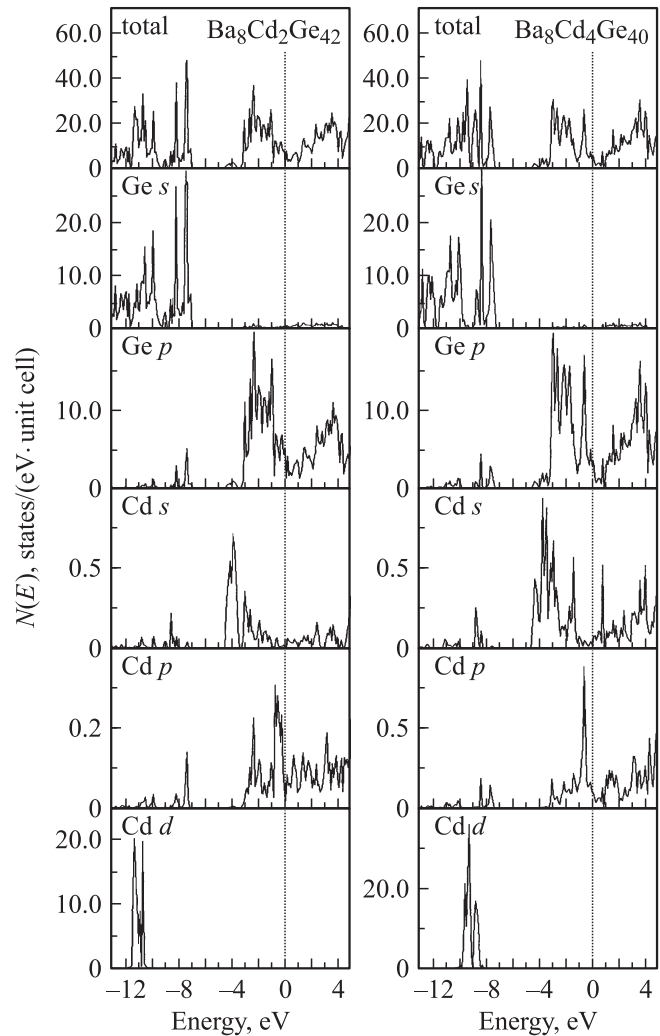


Рис. 1. Полные и парциальные плотности электронных состояний в Cd2- и Cd4-замещенных германиевых клатратах.

2 валентных $6s$ -электрона. Таким образом, от 8 атомов бария клатратная подсистема получает 16 дополнительных электронов на элементарную ячейку. В элементарной ячейке Cd2- и Cd4-замещенных клатратов имеются 2 вакансии. Каждая вакансия тетраэдрически окружена 4 атомами Ge, т.е. 8 атомов Ge имеют оборванные связи. Для компенсации этих связей необходимо 8 электронов, которые и поступают от атомов Ba. Остальные электроны задействованы в образовании тетраэдрических связей атомов Cd с атомами Ge. В Cd6-замещенном клатрате 12 и 16 полученных от Ba электронов используются для образования тетраэдрических ковалентных связей атомов Cd с атомами Ge, а оставшиеся 4 заполняют зоны у дна зоны проводимости. В клатрате $\text{Ba}_8\text{Cd}_8\text{Ge}_{38}$ для образования атомами Cd тетраэдрических связей не хватает 16 электронов, поэтому все электроны, отданные атомами Ba, используются для образования связей Cd–Ge.

Во всех рассматриваемых клатратах первая и вторая группы зон разделены энергетической щелью. Шири-

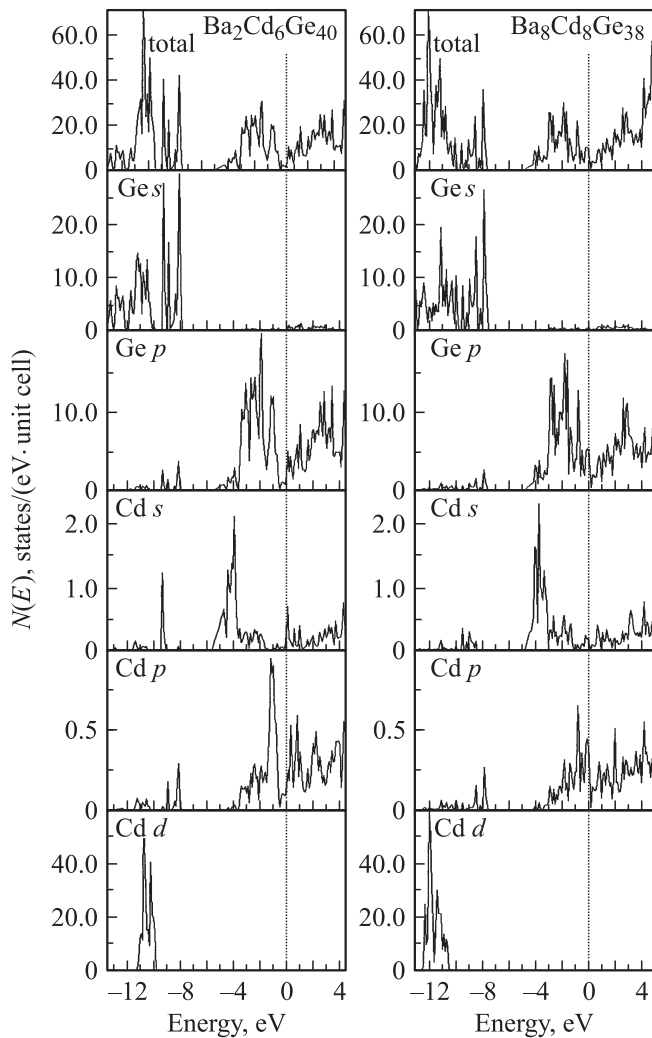


Рис. 2. Полные и парциальные плотности электронных состояний в Cd6- и Cd8-замещенных германиевых клатратах.

на щели максимальна в точке *R*, минимальна в точке Γ . Минимальная ширина щели составляет 2.55, 2.21, 2.12 и 2.25 эВ в клатратах $Ba_8Cd_2Ge_{42}$, $Ba_8Cd_4Ge_{40}$, $Ba_8Cd_6Ge_{40}$ и $Ba_8Cd_8Ge_{38}$ соответственно. Эта щель отделяет область с доминирующим вкладом *s*-состояний от области с доминирующим вкладом *p*-состояний и является характерной особенностью зонной структуры полупроводниковых клатратов [18–20]. Как известно, в полупроводниках со структурой алмаза валентная зона непрерывна, *s*- и *p*-области перекрываются [21]. В полупроводниковых клатратах также имеется область перекрытия валентных Ge *s*- и Ge *p*-состояний, которая расположена у потолка первой группы зон [18–20]. В Cd-замещенных германиевых клатратах *s*–*p*-область отделена небольшой (0.1–0.2 эВ) энергетической щелью от основной части первой группы зон. Во всех рассматриваемых клатратах *s*–*p*-область включает 14 энергетических зон.

На рис. 3 приведена структура энергетических зон около уровня Ферми. В Cd2-замещенном клатрате уро-

вень Ферми пересекают две зоны — одна из них относится к зоне проводимости, вторая — к валентной зоне. Эти зоны не пересекаются, но перекрываются, что характерно для полуметаллов. В Cd4-замещенном клатрате уровень Ферми пересекают три зоны. Две зоны относятся к валентной зоне клатрата и одна — к зоне проводимости. Эти зоны перекрываются по энергетической шкале, таким образом, клатрат $Ba_8Cd_4Ge_{40}$ также является полуметаллом. В Cd6-замещенном клатрате уровень Ферми пересекают три энергетические зоны, относящиеся к зоне проводимости, т.е. данное соединение имеет металлический характер проводимости. В Cd8-замещенном клатрате верхняя валентная зона пересекается с зоной проводимости. Следовательно, этот клатрат является металлом. Эти выводы согласуются с экспериментальными исследованиями проводимости Cd-замещенных клатратов [12].

На рис. 4 показаны локальные парциальные плотности Ge 4*p*-состояний в Cd-замещенных клатратах. Из рисунка видно, что в прифермиевской области вклад в полную плотность *p*-состояний от атомов из 24*k*-позиции значительно больше, чем от 16*i*-атомов. Объяснение этому легко найти, если обратить внимание на особенности кристаллической структуры клатратов [12]. Ближайшее окружение 24*k*-атома состоит из двух 16*i*-атомов, одного

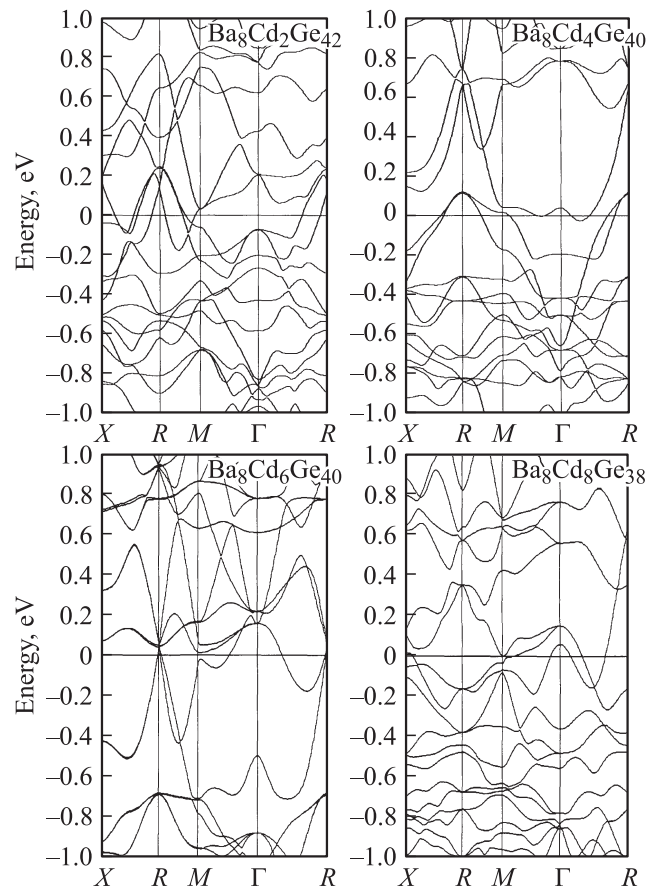


Рис. 3. Зонная структура в прифермиевской области Cd-замещенных германиевых клатратов.

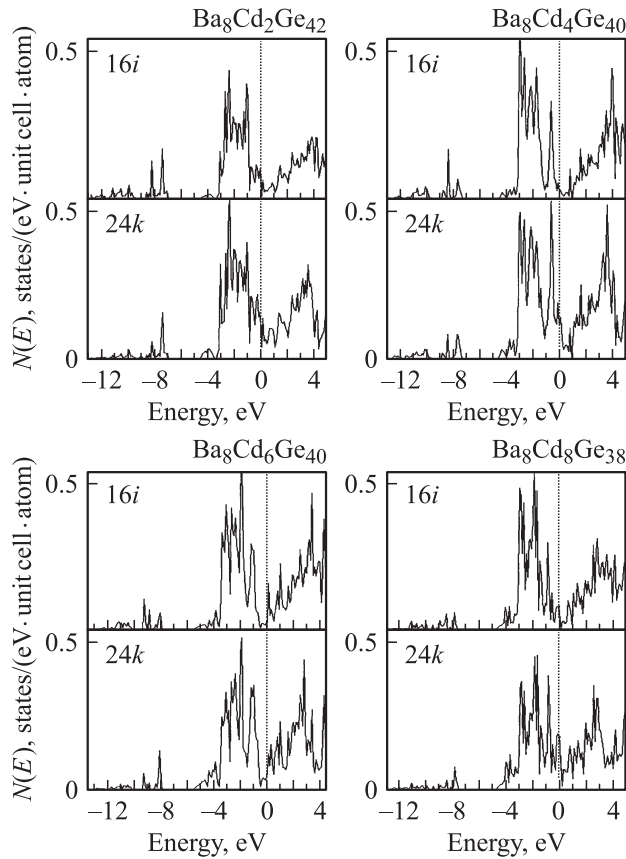


Рис. 4. Локальные парциальные плотности p -состояний Ge для атомов из различных кристаллографических позиций в Cd-замещенных клатратах.

6с-атома и одного 24к-атома. В ближайшем окружении 16i-атомов имеются три 24к-атома и один 16i-атом. Поскольку замещающие атомы Cd полностью или частично занимают позицию 6с и в Cd-замещенном клатрате частично позицию 16i, то оказывается, что именно 24к-атомы германия имеют их в своем окружении. Кроме того, в Cd2- и Cd4-замещенных клатратах в позиции 6с имеются вакансии. Так, в Cd2-замещенном клатрате в 6с-позиции находятся 2 замещающих атома кадмия, 2 атома германия и 2 вакансии. Таким образом, в ближайшем окружении восьми 24к-атомов имеется атом кадмия, у еще восьми — вакансия. Остальные 24к-атомы имеют окружение только из атомов германия. В Cd4-замещенном клатрате в позиции 6с находятся 4 атома Cd и 2 вакансии. Восемь 24к-атомов германия имеют вакансии в ближайшем окружении, а остальные — по одному атому кадмия. В Cd8-замещенном клатрате помимо 6 атомов кадмия в 6с-позиции, еще 2 замещают атомы германия в 16i-позиции, т.е. все атомы германия из 24к-позиции имеют в своем окружении атом кадмия, а в ближайшем окружении шести 24к-атомов — два атома кадмия.

Наличие атомов кадмия и вакансий в ближайшем окружении атомов германия существенно влия-

ет на распределение плотности электронных состояний. Cd 4р-оболочки заполнены лишь частично, и Cd 4р-состояния локализованы в прифермиевской области (рис. 1, 2). В результате образования ковалентных связей между атомами германия и кадмия и гибридизации Cd 4р- и Ge 4р-состояний происходит смещение электронного спектра последних к уровню Ферми. Присутствие вакансий, как было отмечено выше, приводит к возникновению оборванных связей, которые компенсируются электронами, поступившими в клатратную решетку от атомов Ba. Дополнительные электроны слабо связаны с атомами, вследствие чего плотность 4р-состояний смещается к уровню Ферми. Таким образом, те атомы германия, которые имеют в своем окружении атомы кадмия или (атомы кадмия) + вакансии, вносят больший вклад в плотность электронных состояний на уровне Ферми и в прифермиевской области.

4. Рентгеновские эмиссионные спектры

На рис. 5 показаны рентгеновские эмиссионные Ge $M_{2,3}$ -спектры. Эти спектры соответствуют переходам $4s4d \rightarrow 3p$ и, следовательно, отражают Ge 4s- и Ge 4d-состояния валентной зоны. В спектрах рассматриваемых клатратов доминирует вклад Ge 4s-состояний, а вклад Ge 4d-состояний является незначительным.

Спектры всех рассматриваемых клатратов имеют трехпиковую структуру с максимумами A_M , B_M и C_M . Максимум C_M в прифермиевской области имеет сложную структуру с дополнительной особенностью C'_M непосредственно около уровня Ферми. Относительные интенсивности максимумов зависят от количества замещающих атомов кадмия в элементарной ячейке клатрата. Так, в спектре Cd2-замещенного клатрата максимум B_M является доминирующим, в спектре Cd4-замещенного клатрата доминирует максимум A_M , а в спектрах Cd6- и Cd8-замещенных клатратов интенсивности максимумов A_M и B_M практически одинаковы.

Анализ локальных Ge $M_{2,3}$ -спектров атомов из неэквивалентных кристаллографических позиций показывает, что относительная интенсивность особенностей в спектрах зависит от положения атома в элементарной ячейке (рис. 5). В спектрах 16i-атомов всех клатратов, кроме Cd4-замещенного, доминирует максимум B_M . В Ge $M_{2,3}$ -спектрах 24к-атомов всех клатратов, кроме Cd2-замещенного, доминирует максимум A_M .

На рис. 6 показаны полные и локальные рентгеновские эмиссионные Ge K_γ -спектры. В Ge K_γ -спектрах всех рассматриваемых клатратов имеется два основных максимума — A_K и B_K . Главный максимум B_K имеет тонкую структуру с дополнительной особенностью B'_K , появление которой обусловлено гибридизацией Cd 4р- и Ge 4р-состояний. Как видно из рис. 6, интенсивность особенности B'_K зависит от количества замещающих атомов кадмия в элементарной ячейке клатрата. С ростом

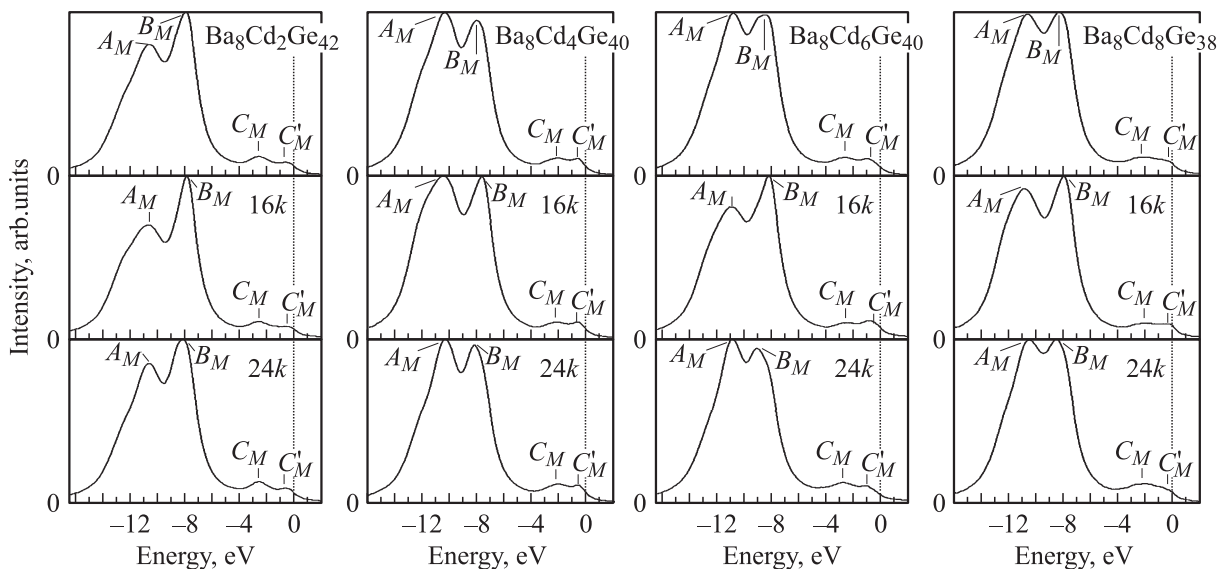


Рис. 5. Полные и локальные рентгеновские эмиссионные Ge $M_{2,3}$ -спектры Cd-замещенных германиевых клатратов.

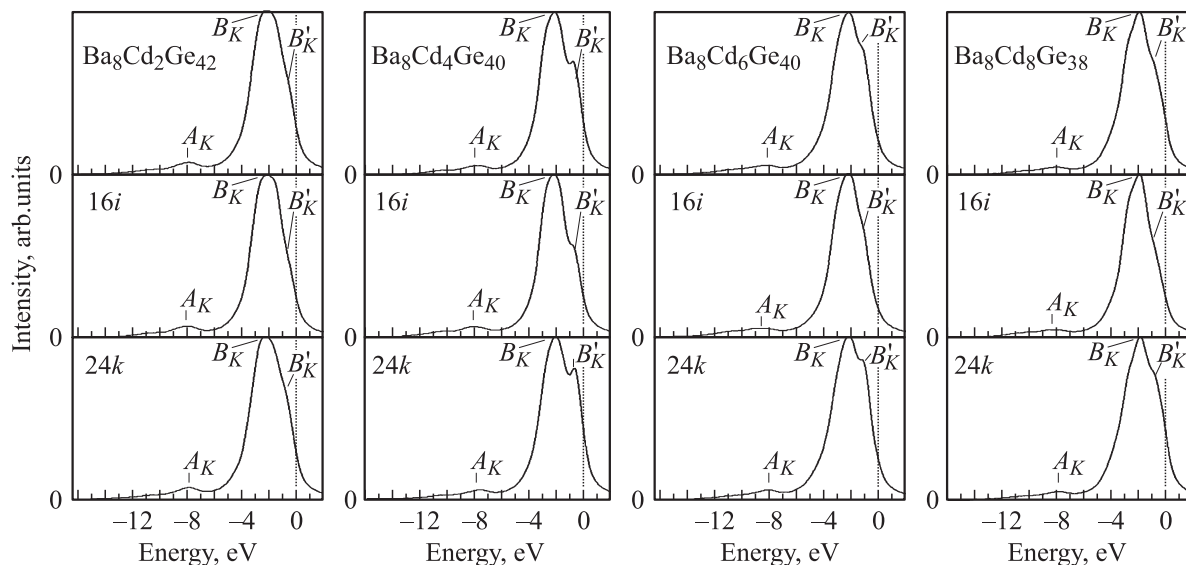


Рис. 6. Полные и локальные рентгеновские эмиссионные Ge K_{γ} -спектры Cd-замещенных германиевых клатратов.

содержания атомов Cd от 2 до 6 атомов в элементарной ячейке интенсивность максимума B'_K растет, а в спектре Cd8-замещенного клатрата — уменьшается. Наибольшее расщепление главного максимума (т.е. наибольшее энергетическое расстояние между максимумами B_K и B'_K) наблюдается в спектре Cd4-замещенного клатрата. Это связано с наличием вакансий в элементарной ячейке этого клатрата. Как было отмечено выше, наличие вакансий приводит к смещению плотности электронных состояний атомов, соседствующих с ними, к уровню Ферми. В полном Ge K_{γ} -спектре это проявляется как расщепление главного максимума и смещение особенности B'_K в сторону больших энергий.

В локальных Ge K_{γ} -спектрах 24k-атомов интенсивность максимума B'_K значительно больше, чем в спек-

трах 16i-атомов (рис. 6). Как было отмечено выше, на распределение Ge p -состояний в прифермиевской области влияет их гибридизация с валентными Cd p -состояниями. Поскольку 24k-атомы соседствуют с атомами Cd, а 16i-атомы — нет, то интенсивность максимума B'_K в их спектрах выше.

5. Заключение

Строение валентной зоны в Cd-замещенных германиевых клатратах идентично: в области низких энергий доминирует вклад Ge $4s$ - и Cd $4d$ -состояний, а в высокоэнергетической области преобладают Ge $4p$ -состояния с заметным вкладом Cd $5s$ и Cd $5p$ -состояний. Области

разделены энергетической щелью. Структура энергетических зон на уровне Ферми указывает на то, что Cd2- и Cd4-замещенные клатраты являются полуметаллами, а Cd6- и Cd8-замещенные имеют металлический характер проводимости. В прифермиевской области доминирует вклад p -состояний тех атомов германия, которые имеют в своем ближайшем окружении атомы кадмия или их вакансии.

Ge $M_{2,3}$ -спектры клатратов Cd-замещенных германиевых клатратов имеют структуру с тремя основными максимумами. Относительная интенсивность максимумов в полном Ge $M_{2,3}$ -спектре зависит от количества замещающих атомов Cd в элементарной ячейке, а в локальных спектрах и от кристаллографической позиции атома в элементарной ячейке.

Ge K_{γ} -спектры Cd-замещенных германиевых клатратов имеют двухпиковую структуру. Гибридизация Ge p -состояний с валентными p -состояниями атомов кадмия приводит к расщеплению главного максимума, которое сильнее всего проявляется в спектре Cd4-замещенного клатрата. Расщепление наиболее заметно в локальных Ge K_{γ} -спектрах тех атомов, которые имеют в ближайшем окружении атомы Cd.

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] J.S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, C. Cros. *Science*, **150**, 1713 (1965).
- [2] G.S. Nolas, T.J. Weakley, J.L. Cohn, R. Sharma. *Phys. Rev. B*, **61**, 3845 (2000).
- [3] G.S. Nolas, C.A. Kendziora. *Phys. Rev. B*, **61**, 7157 (2000).
- [4] I. Ishii, H. Higaki, T. Sakata, D. Huo, T. Takabatake, T. Suzuki. *Physica B: Condens. Matter*, **359**, 1210 (2005).
- [5] F. Shimizu, Y. Maniwa, K. Kume, K. Kawaji, S. Yamanaka, M. Ishikawa. *Phys. Rev.* **54**, 13 242 (1996).
- [6] J.S. Tse, S. Desgreniers, Li Zhi-qiang, M.R. Ferguson, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B*, **89**, 195 507 (2002).
- [7] H. Kawaji, H. Horie, S. Yamanaka, M. Ishikawa. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1427 (1995).
- [8] H. Fukuoka, J. Kiyoto, S. Yamanaka. *Inorg. Chem.*, **42**, 2933 (2003).
- [9] H. Fukuoka, J. Kiyoto, S. Yamanaka. *J. Sol. St. Chem.*, **175**, 237 (2003).
- [10] N. Jaussaud, P. Gravereau, S. Pechev, B. Chevalier. *C. R. Chimie*, **8**, 39 (2005).
- [11] Yang Li, Yang Liua, Ning Chen, Guohui Cao, Zhao-sheng Feng, J.H. Ross, jr. *Phys. Lett. A* **345** 398 (2005).
- [12] N. Melnychenko-Koblyuk, A. Grytsiv, L. Fornasari. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 046 203 (2007).
- [13] G.A. Slack. *Matter. Res. Symp. Proc.*, **478**, 47 (1997).

- [14] 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. Sol. St. Chem.*, **149**, 455 (2000).
- [15] S.N. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- [16] D.D. Koelling, G.O. Arbmán. *J. Phys. F*, **5**, 2041 (1975).
- [17] A.H. MacDonald, W.E. Pickett, D.D. Koelling. *J. Phys. C*, **13**, 2675 (1980).
- [18] K. Moriguchi, S. Munetoh, A. Shintani. *Phys. Rev. B*, **62**, 7138 (2000).
- [19] K. Moriguchi, M. Yonemura, A. Shintani, S. Yamanaka. *Phys. Rev. B*, **61**, 9859 (2000).
- [20] S. Saito, A. Oshiyama. *Phys. Rev. B*, **51**, 2628 (1995).
- [21] И.М. Цидильковский. *Зонная структура полупроводников* (М., Наука, 1978).

Редактор Т.А. Полянская

Electronic structure and spectral characteristics of Cd-substituted germanium clathrates

N.A. Borshch, N.S. Pereslavitseva, S.I. Kuganskii*

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia

* Voronezh State Technical University,
394026 Voronezh, Russia

Abstract The results of electron structure calculation of Cd-substituted germanium clathrates are presented. Band structure, total and partial density of states, X-ray emission spectra were obtained as results of the calculation. Influence of the number of substituted atoms on a electron spectra was considered. In calculation the linearized augmented plane wave method was used.