

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Me-ЗАМЕЩЕННЫХ КРЕМНИЕВЫХ КЛАТРАТОВ (Me = Cu, Ag, Au)

© 2011 Н. А. Борщ¹, Н. С. Переславцева¹, С. И. Курганский²

¹Воронежский государственный технический университет, Московский пр. 14, 394026 Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 09.11.2010 г.

Аннотация. Представлены результаты комплексного теоретического исследования электронного строения клатратов $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Si}_{40}$, $\text{Ba}_8\text{Ag}_6\text{Si}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$. Была рассчитана зонная структура, полные и парциальные плотности электронных состояний, а также рентгеновские эмиссионные спектры клатратов. Для расчетов использовался метод линейаризованных присоединенных плоских волн.

Ключевые слова: кремниевые клатраты; кластеры; электронная структура; плотность состояний; рентгеновские эмиссионные спектры.

ВВЕДЕНИЕ

Около полувека назад были синтезированы первые кремниевые клатраты [1]. Это кристаллы, элементарная ячейка которых строится из фуллереноподобных кремниевых кластеров Si_{20} и Si_{24} (или Si_{28} , в зависимости от типа структуры), полости которых заполняются атомами другого сорта (Na, K, Ba и др.) [2—4]. Инкапсулированные атомы обеспечивают стабильность решетки. Системное исследование физических и химических свойств клатратов началось только в последнее десятилетие. Оказалось, что на свойства этих кристаллов можно легко повлиять. Для этого существуют два способа: изменение сорта инкапсулированного атома [2—4] и легирование полупроводниковой подрешетки [5—7]. Кроме того, эти способы могут комбинироваться, что открывает широкие возможности для получения новых материалов с управляемыми свойствами.

Так, на основе клатрата $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ был синтезирован ряд замещенных клатратов $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Si}_{40}$, $\text{Ba}_8\text{Ag}_6\text{Si}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ [8]. Клатрат $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ известен как сверхпроводник с температурой сверхпроводящего перехода 8 К [3]. Как выяснилось, при замещении части атомов кремния атомами другого сорта температура сверхпроводящего перехода уменьшается, и при определенной концентрации замещающих атомов кристалл теряет сверхпроводящие свойства [9].

Электронная структура клатратов $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Si}_{40}$, $\text{Ba}_8\text{Ag}_6\text{Si}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$ изучалась только поверхностно. В работе [10] представлены результаты

расчета зонной структуры клатратов $\text{Ba}_8\text{Ag}_6\text{Si}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$, однако представленные там зонные картины не могут дать детальной информации об особенностях электронно-энергетического спектра в этих кристаллах. Экспериментально электронная структура клатратов практически не изучалась. Известны только результаты исследования валентной зоны Ag-замещенного клатрата методом фотоэлектронной спектроскопии [9].

В данной работе представлены результаты комплексного теоретического исследования электронного строения клатратов $\text{Ba}_8\text{Cu}_6\text{Si}_{40}$, $\text{Ba}_8\text{Ag}_6\text{Si}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Au}_6\text{Si}_{40}$. Была рассчитана зонная структура, полные и парциальные плотности электронных состояний, а также рентгеновские эмиссионные спектры клатратов.

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет электронной структуры клатратов $\text{Ba}_8\text{Me}_6\text{Si}_{40}$ (Me = Cu, Ag, Au) проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [11] в рамках локального приближения функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала в аппроксимации [12] и скалярно-релятивистского приближения [13]. В этом приближении учитываются все релятивистские эффекты, кроме спин-орбитального расщепления. Для расчетов электронной структуры клатратов использовался базис в 2500 ЛППВ. В разложении базисной функции по сферическим гармоникам учитывались вклады до $l_{\text{max}} = 7$.

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:

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

(i — номер энергетической зоны, Ω_{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, $M_i^2(\mathbf{k})$ — матричный элемент вероятности рентгеновского перехода, E_c — энергия остова состояния, на которое происходит переход).

В элементарной ячейке клатратов имеется три неэквивалентных кристаллографических позиции атомов кремния — $6c$, $16i$ и $24k$ [8]. В клатратах $Ba_8Cu_6Si_{40}$, $Ba_8Ag_6Si_{40}$ и $Ba_8Au_6Si_{40}$ атомы металла замещают атомы кремния в позиции $6c$ [8].

ЗОННАЯ СТРУКТУРА, ПОЛНЫЕ И ПАРЦИАЛЬНЫЕ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

В клатратах $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$) валентную зону образуют 122 энергетические зоны.

В Cu- и Ag-замещенных клатратах 119 зон заполнены полностью, а три зоны — частично и пересекают уровень Ферми (рис. 1). В Au-замещенном клатрате полностью заполнены 118 энергетических зон, а частично, соответственно, четыре зоны, пересекающие уровень Ферми (рис. 1). Такая структура энергетических зон около уровня Ферми характерна для высоколегированных дырочных полупроводников. Ширина запрещенной зоны составляет 1.11 эВ в Cu-замещенном клатрате, 0.87 эВ в Ag-замещенном и 0.70 эВ в Au-замещенном.

Без учета зон, соответствующих Me d -состояниям, в валентной зоне каждого из рассматриваемых клатратов содержится одинаковое количество зон, а именно — 92 энергетические зоны. Объяснить это можно тем, что замещающие атомы 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 Cu, Ag и Au имеют только по одному валентному s -электрону, то для образования тетраэдрических связей с атомами кремния им необходимо по три дополнительных электрона, т.е. 18 электронов на элементарную ячейку. Следовательно, для образования тетраэдрических связей используются все электроны, от-

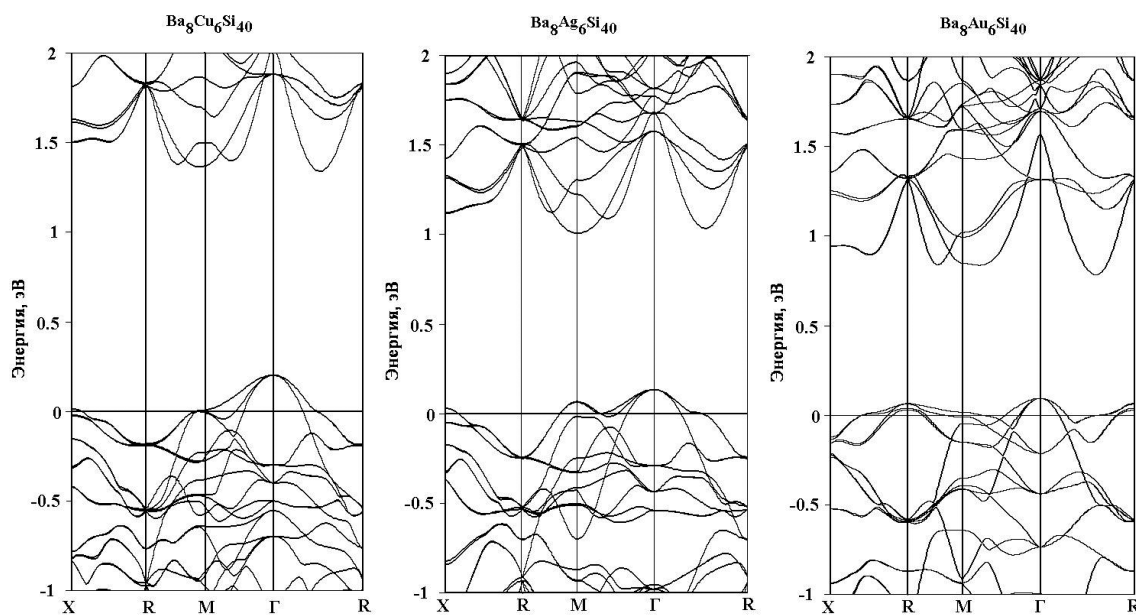


Рис. 1. Зонная структура в клатратах $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$) около уровня Ферми

данные атомами Ва, но остается дефицит двух электронов. Именно этим дефицитом обусловлено неполное заполнение энергетических зон у потолка валентной зоны.

Расчет полных и парциальных плотностей электронных состояний показал, что в низкоэнергетической части валентной зоны доминирует вклад Si *s*-состояний, а в области более высоких энергий — вклад Si *p*-состояний. (рис. 2). В Cu-

замещенном клатрате Cu *d*-состояния локализованы в энергетическом интервале от -1 до -4 эВ. В Ag- и Au-замещенных клатратах *d*-состояния металлов локализованы в интервале от -4 до -6 эВ.

Характерной особенностью строения валентной зоны в незамещенных кремниевых клатратах является разделение Si *s*- и Si *p*-состояний по энергетической шкале, которое обуславливает наличие энергетической щели между областью с домини-

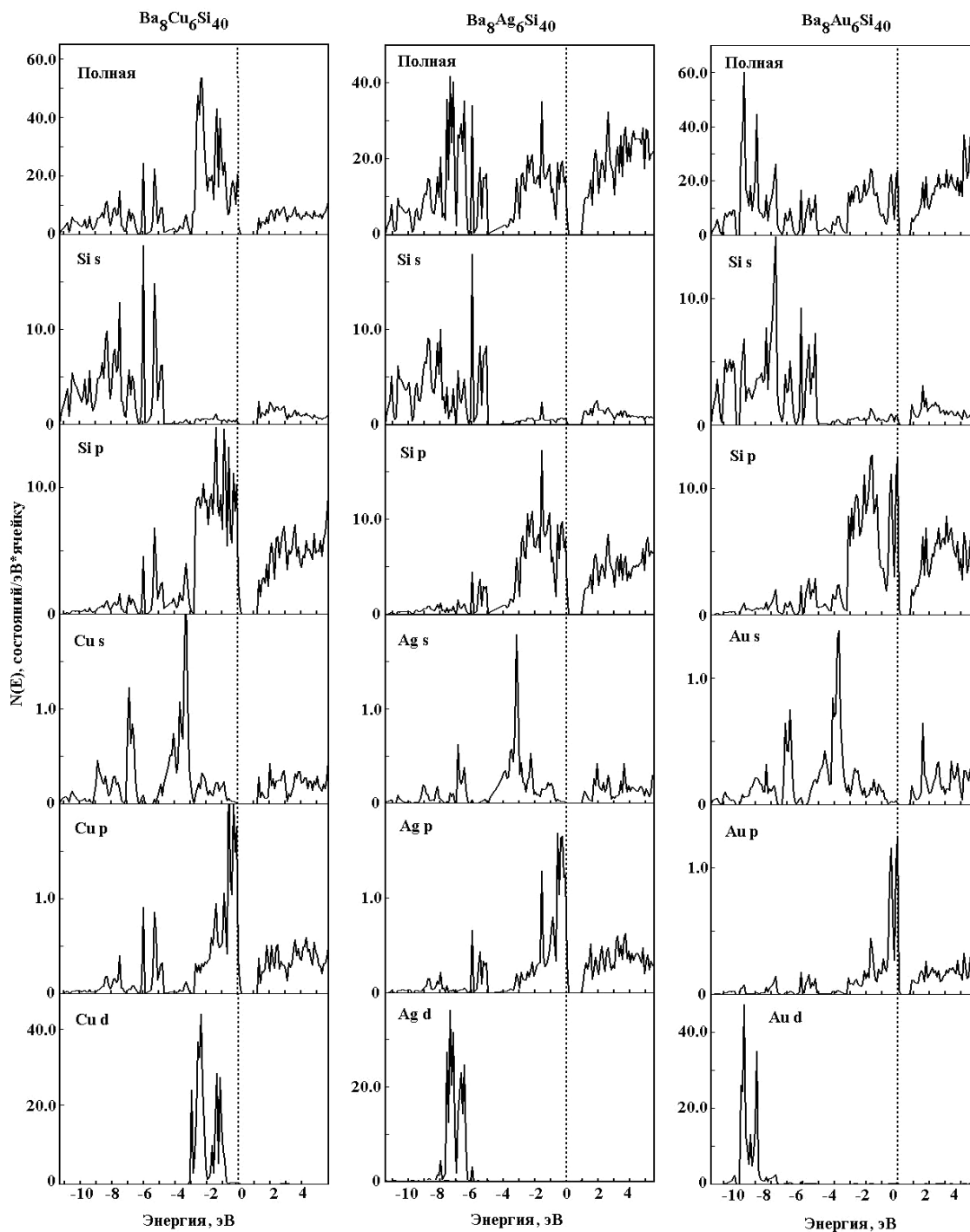


Рис. 2. Полные и парциальные плотности электронных состояний в клатратах $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$)

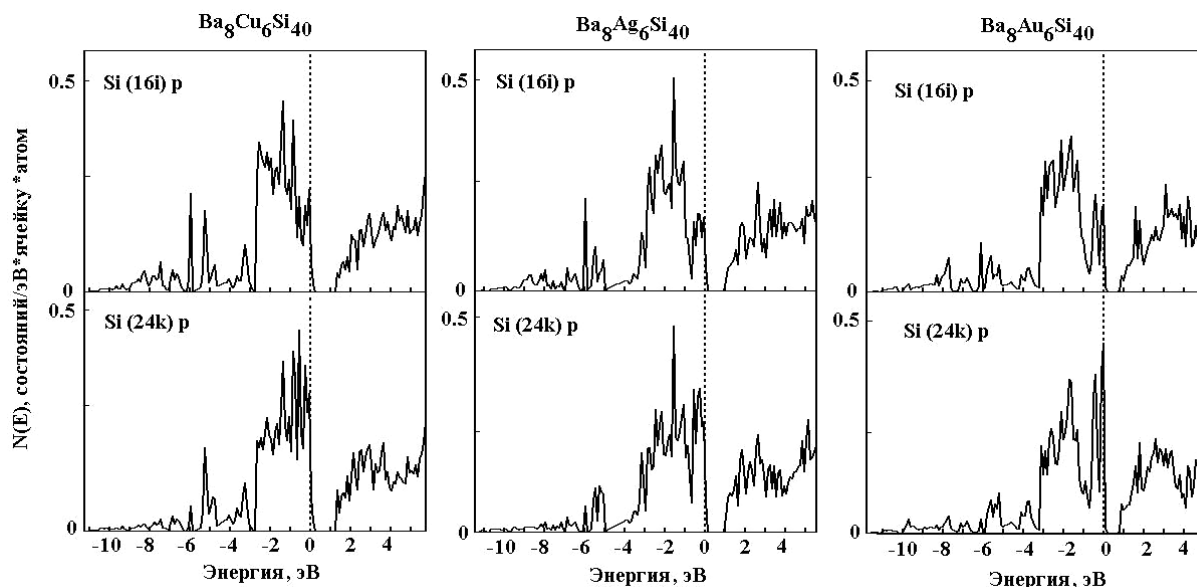


Рис. 3. Локальные плотности электронных Si p -состояний в клатратах $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$)

рующим вкладом Si s -состояний и областью, в которую преобладающий вклад вносят Si p -состояния [14, 15]. В валентной зоне замещенных клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$) такая щель отсутствует, и вместо нее имеется область гибридизации Si $3p$ - и Me s -состояний, в Ag- и Au-замещенных клатратах — с существенным вкладом d -состояний металлов (рис. 2).

В Cu-замещенном клатрате плотность электронных состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$) составляет 19 сост/эВ·эл. ячейку, в Ag-замещенном клатрате — 22 сост/эВ·эл. ячейку, в Au-замещенном клатрате — 23 сост/эВ·эл. ячейку. Основной вклад в полную плотность состояний на уровне Ферми вносят Si $3p$ -состояния (см. рис. 2). На рис. 3 показаны локальные парциальные плотности электронных состояний для атомов кремния из неэквивалентных кристаллографических позиций — позиции 16 i и позиции 24 k . Из рисунка видно, что на уровне Ферми плотность p -состояний 24 k -атомов

существенно выше, чем плотность p -состояний 16 i -атомов. Причина этого в том, что атомы в позиции 24 k имеют в своем окружении один $6c$ -атом, т.е. один замещающий атом металла [8]. В ближайшем окружении 16 i -атомов присутствуют только атомы кремния [8]. Гибридизация Si $3p$ -состояний 24 k -атомов с валентными Me p -состояниями приводит к смещению первых вверх по энергии относительно Si $3p$ -состояний 16 i -атомов. В результате вклад в плотность электронных состояний на уровне Ферми от тех атомов кремния, которые соседствуют с атомами металла, существенно больше, чем от атомов кремния, в окружении которых атомов металла нет.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ

На рис. 4 показаны полные и локальные рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$), а в табл. 1 приведены

Таблица 1. Энергетическое положение особенностей (в эВ, относительно уровня Ферми) в Si $L_{2,3}$ -спектрах клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$)

Клатрат \ Особенность	$Ba_8Cu_6Si_{40}$	$Ba_8Ag_6Si_{40}$	$Ba_8Au_6Si_{40}$
A_L	-7.9	-8.3	-8.3
A'_L	-11.0	-10.5	-11.0
B_L	-5.2	-5.6	-5.6
C_L	-1.5	-1.6	-1.6

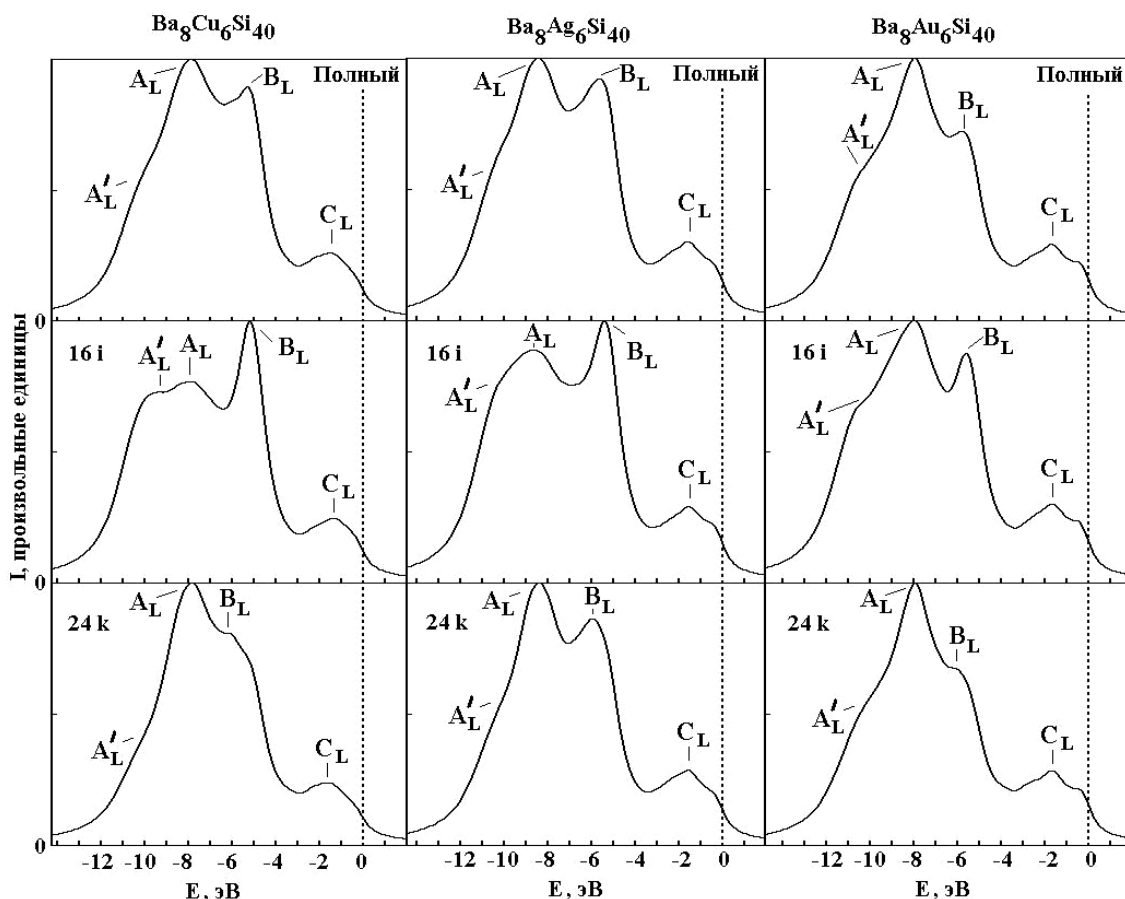


Рис. 4. Полные и локальные рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$)

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

В полных Si $L_{2,3}$ -спектрах всех трех клатратов можно выделить три основных максимума — A_L , C_L и D_L . В низкоэнергетической части спектров имеется дополнительная особенность A'_L , причем ее интенсивность растет с ростом порядкового номера замещающего атома (рис. 4).

Интенсивность максимума B_L заметно уменьшается по мере роста порядкового номера замещающего атома. Расчет локальных спектров показывает, что снижение интенсивности максимума B_L преимущественно обусловлено перераспределением интенсивностей в спектрах атомов из $16i$ -позиции. В спектре $16i$ -атомов в Cu-замещенном клатрате максимум B_L является доминирующим (рис. 4), а в соответствующих спектрах Ag- и Au-замещенных клатратов его относительная интен-

сивность значительно уменьшается и доминирует уже максимум A_L . В спектрах $24k$ -атомов максимум A_L доминирует во всех трех клатратах. Известно, что максимум B_L в Si $L_{2,3}$ -спектрах кремниевых систем соответствует связям Si–Si. Уменьшение интенсивности этого максимума свидетельствует об ослаблении связей между атомами кремния.

Максимум D_L в спектрах Ag- и Au-замещенных клатратов имеет тонкую структуру (рис. 4). Расщепление этого максимума происходит из-за гибридизации Si $3s$ -состояний с валентными p -состояниями замещающих атомов. Расчет парциальных плотностей электронных состояний показал, что Me p -состояния частично заполнены и локализованы в прифермиевской области (рис. 2). Как видно из рис. 2, главный максимум в плотности Me p -состояний расщеплен, что приводит и к расщеплению прифермиевского максимума D_L в Si $L_{2,3}$ -спектрах.

На рис. 5 показаны полные и локальные рентгеновские эмиссионные Si $K_{\beta 1,3}$ -спектры клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$), а в табл. 2 приведены энергии основных максимумов. Si $K_{\beta 1,3}$ -спектры

Таблица 2. Энергетическое положение особенностей (в эВ, относительно уровня Ферми) в Si $K_{\beta_{1,3}}$ -спектрах клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ (Me = Cu, Ag, Au)

Особенность \ Клатрат	$Ba_8Cu_6Si_{40}$	$Ba_8Ag_6Si_{40}$	$Ba_8Au_6Si_{40}$
A_K	-5.0	-5.2	-5.2
B_K	-1.3	-1.6	-2.0
B'_K	—	-0.6	-0.7

соответствуют $3p \rightarrow 1s$ переходам, то есть отражают валентные p -состояния кремния. В Si $K_{\beta_{1,3}}$ -спектрах рассматриваемых клатратов имеются два основных максимума — A_K и B_K . В Ag- и Au-замещенных клатратах максимум B_K имеет тонкую структуру с дополнительной особенностью B'_K . В спектре Ag-замещенного клатрата особенность B'_K представляет собой небольшой наплыв около основного максимума B_K , тогда как в спектре Au-замещенного клатрата это полноценный максимум, т. е. в Au-замещенном клатрате происходит рас-

щепление главного максимума Si $K_{\beta_{1,3}}$ -спектра. Причина расщепления главного максимума в Si $K_{\beta_{1,3}}$ -спектре та же, что и для максимума D_L — гибридизация валентных состояний атомов кремния и частично заполненных p -состояний замещающих атомов. Как видно из рис. 5, в локальном спектре 24k-атомов кремния расщепление максимума B_K более заметно, чем в спектре 16i-атомов. Это легко объяснить, если заметить, что 24k-атомы соседствуют с замещающими атомами металла, а 16i-атомы — нет [8].

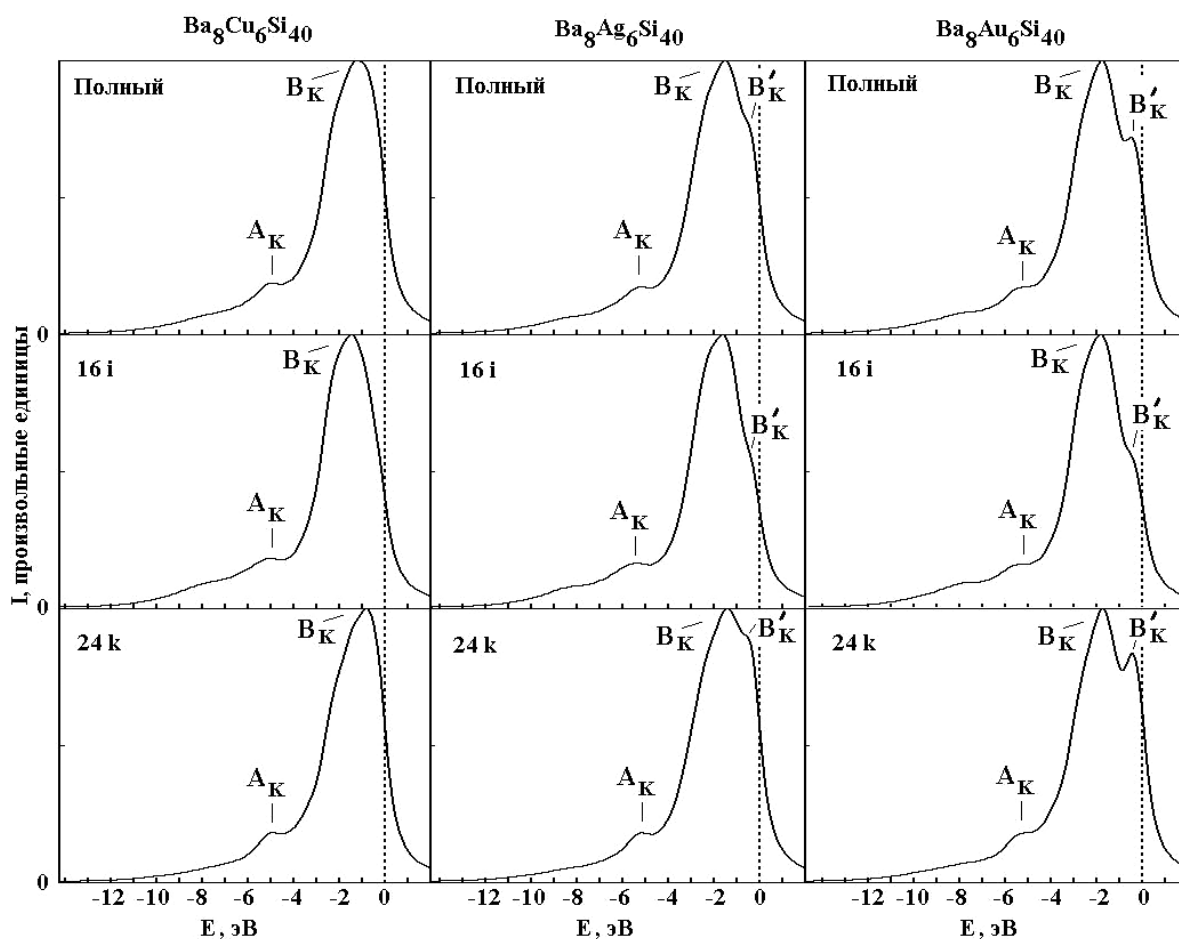


Рис. 5. Полные и локальные рентгеновские эмиссионные Si $K_{\beta_{1,3}}$ -спектры клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ (Me = Cu, Ag, Au)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В низкоэнергетической части валентной зоны замещенных клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$) доминирует вклад $Si\ 3s$ -состояний, в области высоких энергий — вклад $Si\ 3p$ -состояний. Замещающие атомы металлов являются акцепторами электронов в элементарной ячейке клатрата и стремятся образовать валентную конфигурацию, необходимую для создания ковалентных тетраэдрических связей с атомами кремния. Уровень Ферми пересекает потолок зоны проводимости, вследствие дефицита электронов в элементарной ячейке, структура энергетических зон около уровня Ферми характерна для высоколегированных дырочных полупроводников. Энергетическая щель в валентной зоне, свойственная незамещенным полупроводниковым клатратам, в клатратах $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$) закрывается.

2. $Si\ L_{2,3}$ -спектры клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$) имеют структуру с тремя основными максимумами. Относительная интенсивность максимумов в локальных $Si\ L_{2,3}$ -спектрах зависит от наличия атомов металла в ближайшем окружении атомов кремния. На основе анализа относительных интенсивностей в $Si\ L_{2,3}$ -спектрах можно заключить, что в Au-замещенном клатрате связи $Si-Si$ ослаблены по сравнению со связями в Cu- и Ag-замещенных клатратах.

3. $Si\ K_{\beta_{1,3}}$ -спектры клатратов $Ba_8Me_6Si_{40}$ ($Me = Cu, Ag, Au$) имеют структуру с двумя основными максимумами. Гибридизация $Si\ p$ -состояний с p -состояниями замещающих атомов металла приводит к расщеплению главного максимума, которое

наиболее заметно в Au-замещенном клатрате. Расщепление наиболее заметно в локальных $K_{\beta_{1,3}}$ -спектрах тех атомов кремния, которые имеют в ближайшем окружении атомы Me.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kasper J. S., Hagemuller P., Pouchard M., et al. // Science. 1965. № 150. P. 1713.
2. Tse J. S., Uehara K., Rousseau R., et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. № 85. P. 114.
3. Yamanaka S., Enishi E., Fukuoka H., et al. // Inorg. Chem. 2000. № 39. P. 56.
4. Tse J. S., Desgreniers S., Li Zhi-qiang, et al. // Phys. Rev. B. 2002. № 89. P. 195507.
5. Fukuoka H., Kiyoto J., Yamanaka S. // J. Solid State Chem. 2003. № 175. P. 237.
6. Sakamoto H., Tou H., Ishii H., et al. // Physica C. 2000. № 341—348. P. 2135.
7. Jaussaud N., Gravereau P., Pechev S., et al. // C. R. Chimie. 2005. № 8. P. 39.
8. Cordier G., Woll P. // J. Less-Common Met. 1991. № 169. P. 291.
9. Kamakura N., Nakano T., Ikemoto Y., et al. // Phys. Rev. B. 2004. № 72. P. 14511.
10. Tse J. S., Iitaka T., Kume T., et al. // Phys. Rev. B. 2005. № 72. P. 155441.
11. Vosko S. N., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. № 58. P. 1200.
12. Koelling D. D., Arbmán G. O. // J. Phys. F. 1975. № 5. P. 2041.
13. MacDonald A. H., Pickett W. E., Koelling D. D. // J. Phys. C. 1980. № 13. P. 2675.
14. Moriguchi K., Yonemura M., Shintani A., et al. // Phys. Rev. B. 2000. № 61. P. 9859.
15. Saito S., Oshiyama A. // Phys. Rev. B. 1995. № 51. P. 2628.

Борщ Надежда Алексеевна — к.ф.-м.н., доцент кафедры ВМФММ Воронежского государственного технического университета; тел.: (4732) 464222, e-mail: borsch-nadya@ya.ru

Переславцева Наталья Сергеевна — к.ф.-м.н., доцент кафедры Прикладной и теоретической механики Воронежского государственного технического университета; тел.: (4732) 527480

Курганский Сергей Иванович — д.ф.-м.н., профессор кафедры Физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208363

Borshch Nadezhda A. — PhD (physical and mathematical sciences), assistant professor, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 464222, e-mail: borsch-nadya@ya.ru

Pereslavitseva Natalia S. — PhD (physical and mathematical sciences), assistant professor, Voronezh State Technical University; tel.: (4732) 527480

Kurganskii Sergey I. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208363