

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЛАТРАТОВ $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ И ГИПОТЕТИЧЕСКОГО КЛАТРАТА $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$

Н. А. Борщ, Н. С. Переславцева, С. И. Курганский*

Воронежский государственный технический университет

**Воронежский государственный университет*

В работе представлены результаты расчета электронной структуры кремний-металлических клатратов $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ и гипотетического клатрата $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$. Расчет проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн. В результате были получены зонные картины клатратов, полные и парциальные плотности электронных состояний, а также рентгеновские эмиссионные Si $K_{\beta 1,3}$ - и Si $L_{2,3}$ -спектры. Для клатрата $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ приводится сравнение рассчитанных Si $K_{\beta 1,3}$ - и Si $L_{2,3}$ -спектров с экспериментальными.

ВВЕДЕНИЕ

Клатратные кристаллы кремния известны с 1965 г., когда впервые был синтезирован клатрат $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ [1]. Решетка кремниевых клатратов строится из правильных полиэдров $\text{Si}_{20} + \text{Si}_{24}$ или $\text{Si}_{20} + \text{Si}_{28}$. В первом случае получается клатратная структура I типа — Si_{46} , во втором — структура II типа — Si_{136} . Чисто кремниевые клатраты являются крайне неустойчивыми и до сих пор не синтезированы [1]. Для стабилизации клатратной структуры необходимо внедрять в центр кремниевых полиэдров атомы металлов [1].

При этом оказалось, что свойства клатратов определяются сортом атома металла, заполняющего полости кремниевой решетки [2–5]. Так, клатраты $\text{Na}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Si}_{46}$ ($x=0-2$) обладают сверхпроводящими свойствами [3, 4], клатрат $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ обладает предельно низкой теплопроводностью [5]. Таким образом, изменяя сорт легирующих атомов металла, можно синтезировать кремниевые клатраты с заданными свойствами.

Долгое время не удавалось синтезировать клатраты, легированные атомами металлов, электроотрицательность которых была бы выше, чем электроотрицательность кремния. Однако в 2000 г. был синтезирован клатрат $\text{I}_8\text{Si}_{46-x}\text{I}_x$ ($x \approx 1.8$) [6]. Это позволяет надеяться, что в будущем будут получены клатратные кристаллы и с другими металлами, в частности, переходными. Клатраты кремния, легированные атомами переходных металлов, представляют

особенный интерес, обусловленный, прежде всего, спецификой влияния валентных d -состояний металла на свойства клатратной структуры. В последние годы взаимодействие переходных металлов с кремниевыми наноструктурами (кластерами и нанотрубками) стало предметом многочисленных теоретических и экспериментальных исследований [7–9]. Однако кремниевые клатраты, легированные атомами переходных металлов, до сих пор не изучались.

Изучение свойств кремниевых клатратных соединений невозможно без детального исследования их электронной структуры. Мы впервые представляем детальный анализ парциальных плотностей электронных состояний, рассчитанные рентгеновские эмиссионные спектры клатратов. Кроме того, нами проведено подробное исследование электронной структуры гипотетического клатрата $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$, что позволило проанализировать специфику влияния d -состояний металла на электронный спектр кремниевой подрешетки клатратов.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Расчеты электронной структуры клатратов были выполнены методом линейаризованных присоединенных плоских волн [10] в приближении функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала в аппроксимации Воско [11] и скалярно-релятивистского приближения [12]. Для расчетов использовался базис 1213 ЛППВ, в разложении базисной функции по сферическим гармоникам учитывались вклады до $l_{\max} = 7$.

С помощью полученных в результате зонно-го расчета собственных функций $\psi_{i,k}(\mathbf{r})$ и собс-

© Борщ Н. А., Переславцева Н. С., Курганский С. И., 2006

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

В расчетах клатратов $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ использовались экспериментально полученные кристаллические структуры [13, 14]. Параметры решетки и координаты атомов в элементарной ячейке кремний-молибденового клатрата мы приняли такими же, как для клатрата $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$, поскольку атомные радиусы Ba и Mo отличаются незначительно.

Клатраты $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$ кристаллизуются в примитивную кубическую ячейку пространственной группы $Pm\bar{3}n$ [13, 14]. Кристаллическая решетка строится из двух типов полиэдров: Si_{20} и Si_{24} . На одну элементарную ячейку приходится два додекаэдра Si_{20} и шесть тетракайдекаэдров Si_{24} . Атомы металла заполняют пустоты в кремниевых полиэдрах. В элементарной ячейке имеются две неэквивалентные кристаллографические позиции атомов металла — $2a$ и $6b$ и три неэквивалентные позиции атомов кремния — $6c$, $16i$ и $24k$ [13].

ЗОННАЯ СТРУКТУРА

Зонная структура клатратов $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$ показана на рис. 1. В зонной картине

клатратов можно выделить три группы зон. Первая группа расположена в нижней части валентной зоны. Она включает 46 зон и имеет идентичную структуру во всех трех клатратах. Ширина этой области практически одинакова для всех соединений: 7.3 эВ в $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ и 7.1 эВ в $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$.

Вторая группа зон в клатратах $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ расположена в высокоэнергетической части валентной полосы. Она содержит также 46 энергетических зон, но расположены они значительно более плотно, чем зоны первой группы: ширина этой области 2.7 эВ в кремний-натриевом клатрате и 2.8 эВ в клатрате $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$.

В кремний-молибденовом клатрате структура второй группы зон и ее положение относительно уровня Ферми значительно изменяются. Это происходит за счет влияния энергетических зон, соответствующих Mo d -состояниям. Поскольку электроотрицательность молибдена больше, чем электроотрицательность кремния, то часть электронов с атомов Si переходит на атомы Mo, вследствие чего неполностью занятые $5d$ -орбитали Mo заполняются, а занятые ранее валентные оболочки кремния становятся заполненными лишь частично. В зонной картине это отражается как изменение положения уровня Ферми, за счет чего в клатрате $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$ он пересекает вторую группу зон. Ширина этой группы в кремний-молибденовом клатрате составляет 3.6 эВ и включает в себя 86 энергетических зон.

Во всех трех клатратах вторая группа зон отделена от низкоэнергетической части валентной полосы щелью. Ширина щели составляет 1.8 эВ в клатратах $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ и 0.7 эВ в кремний-молибденовом клатрате.

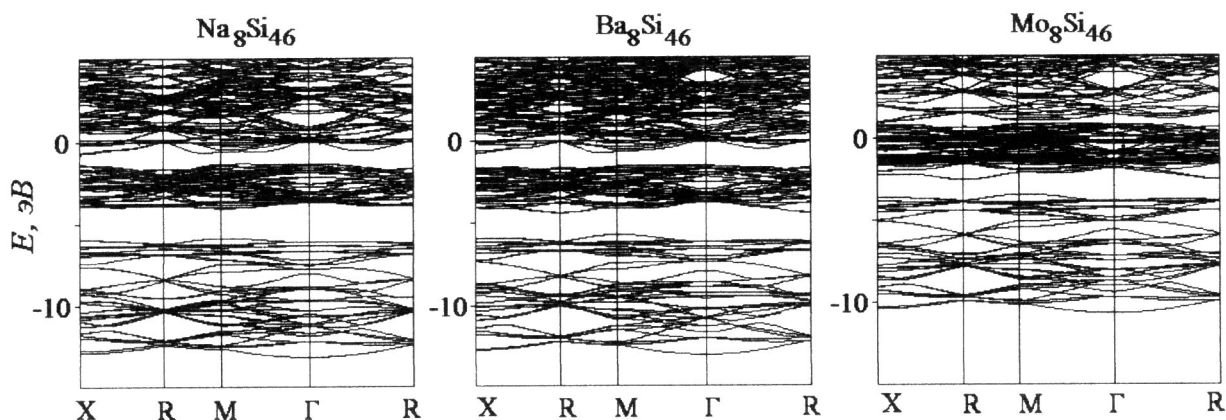


Рис. 1. Электронная структура клатратов $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$

Третья группа зон в клатратах $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ пересекает уровень Ферми. Энергетический интервал между второй и третьей группами зон в этих клатратах составляет 0.7 эВ. Зоны из этой группы, лежащие под уровнем Ферми или пересекающие его, заполнены полностью или частично вследствие того, что атомы Na и Ba являются донорами электронов для кремниевой решетки. В результате переноса заряда заполняется нижняя часть кремниевой зоны проводимости. В клатрате $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$ третья группа состоит только из незаполненных энергетических зон и полностью лежит в зоне проводимости.

ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

На рис. 2 представлены полные и парциальные плотности электронных состояний клатратов $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (рис. 2a), $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ (рис. 2b) и $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$ (рис. 2c).

Во всех рассматриваемых соединениях Si *s*-состояния распределены у дна валентной зоны, а около уровня Ферми доминирует вклад Si *p*-состояний. Область с доминирующим вкладом Si *s*-состояний отделена от области, в которую преобладающий вклад вносят Si *p*-состояния, щелью. Ширина щели составляет 1.8 эВ в кремний-натриевом и кремний-бариевом клатратах и 0.7 эВ в клатрате $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$. Отметим, что валентная зона кристаллического кремния является непрерывной, то есть области, образованные преимущественно Si *s*- и преимущественно Si *p*-состояниями, перекрываются. Появление энергетической щели в полной плотности состояний клатратов можно объяснить, если рассмотреть особенности кристаллического строения этих соединений. В клатратной кремниевой решетке 87 % составляют пятичленные кольца и только 13 % — шестиугольные, тогда как в структуре кристаллического кремния *s*-Si все кремниевые кольца шестичленные. В алмазной решетке кремния *s*-орбитали образуют насыщенные связи, поэтому Si 3*s*-состояния распределены при достаточно высоких энергиях и перекрываются с Si 3*p*-состояниями, за счет чего образуется непрерывная валентная зона. В решетке с пятичленными кольцами связь не является насыщенной. Поэтому в клатратной кремниевой структуре Si 3*s*-состояния расположены при значительно более низких энергиях, чем в алмазной структуре, и не перекрываются с Si 3*p*-состояниями. Как результат, в ва-

лентной зоне кремниевых и кремний-металлических клатратов появляется щель между областями с доминирующим вкладом Si *s*- или Si *p*-состояний.

Как уже было замечено, в клатрате $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$ ширина щели в валентной зоне существенно меньше, чем в клатратах $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ — 0.7 эВ против 1.8 эВ. Факторы, влияющие на ширину щели в валентной зоне полупроводниковых клатратных кристаллов, обсуждались и ранее в работе [15]. Авторы этой работы предположили, что на ширину щели влияет геометрия координационных тетраэдров в решетке клатрата, а именно углы между связями. В расчете электронной структуры кремний-молибденового клатрата нами были использованы параметры элементарной ячейки клатрата $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$, т. е. параметры координационных тетраэдров в клатратах $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ абсолютно идентичны. Поэтому можно утверждать, что одним из наиболее существенных факторов, определяющих ширину щели в валентной зоне кремниевых клатратных кристаллов, является сорт атомов металла, заполняющих полости кремниевой решетки.

Вклад состояний атомов натрия в полную плотность валентных состояний клатрата $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ является незначительным. В клатрате $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ *p*-состояния атомы бария вносят значительный вклад в низкоэнергетическую часть валентной зоны. В кремний-молибденовом клатрате электронные состояния атомов Mo оказывают сильное влияние на распределение плотности состояний в прифермиевской части валентной зоны. Ближний к E_F максимум парциальной плотности Mo *d*-состояний соответствует *d*-состояниям атомов молибдена из позиции 2*a*, а максимум при энергии около 1.5 эВ — Mo *d*-состояниям атомов из позиции 6*d*. Тот факт, что Mo *d*-состояния локализованы в валентной зоне свидетельствует о том, что атомы молибдена в клатрате $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$ являются акцепторами электронов и, следовательно, имеют отрицательный эффективный заряд. Электроны с валентных 3*s*- и 3*p*-орбиталей атомов кремния частично переходят на 5*d*-орбитали атомов молибдена. Растет число свободных кремниевых состояний, и вследствие этого изменяется положение уровня Ферми. Поэтому происходит сужение валентной зоны клатрата, и значительно возрастает полная плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$

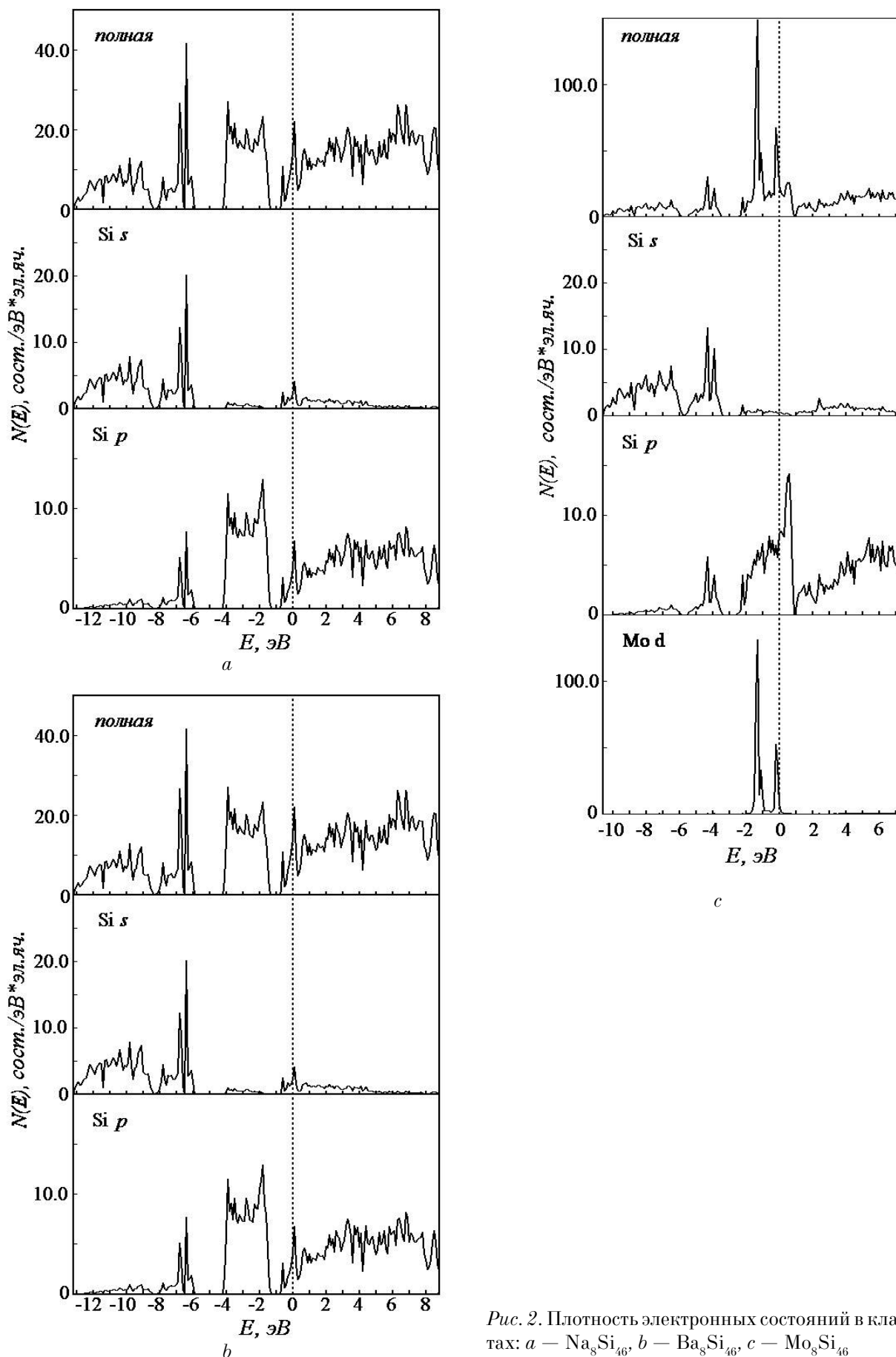


Рис. 2. Плотность электронных состояний в клатратах: $a - \text{Na}_8\text{Si}_{46}$, $b - \text{Ba}_8\text{Si}_{46}$, $c - \text{Mo}_8\text{Si}_{46}$

преимущественно за счет роста парциальной плотности Si p -состояний.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРЫ

На рис. 3 и 4 показаны рентгеновские эмиссионные Si $K_{\beta_{1,3}}$ - и Si $L_{2,3}$ -спектры клатратов $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$. Для кремний-натриевого клатрата приводится сопоставление рассчитанных спектров с экспериментальными

[16]. Совмещение теоретических и экспериментальных спектров проводилось по положению главного максимума.

Si $K_{\beta_{1,3}}$ -спектры соответствуют $3p \rightarrow 1s$ переходам, т. е. отражают валентные p -состояния кремния. В спектре клатратов $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ можно выделить три особенности, которые обозначены на рис. 3 как A_K , B_K и C_K . Si $K_{\beta_{1,3}}$ -спектр клатрата $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$ имеет двухпиковую структуру.

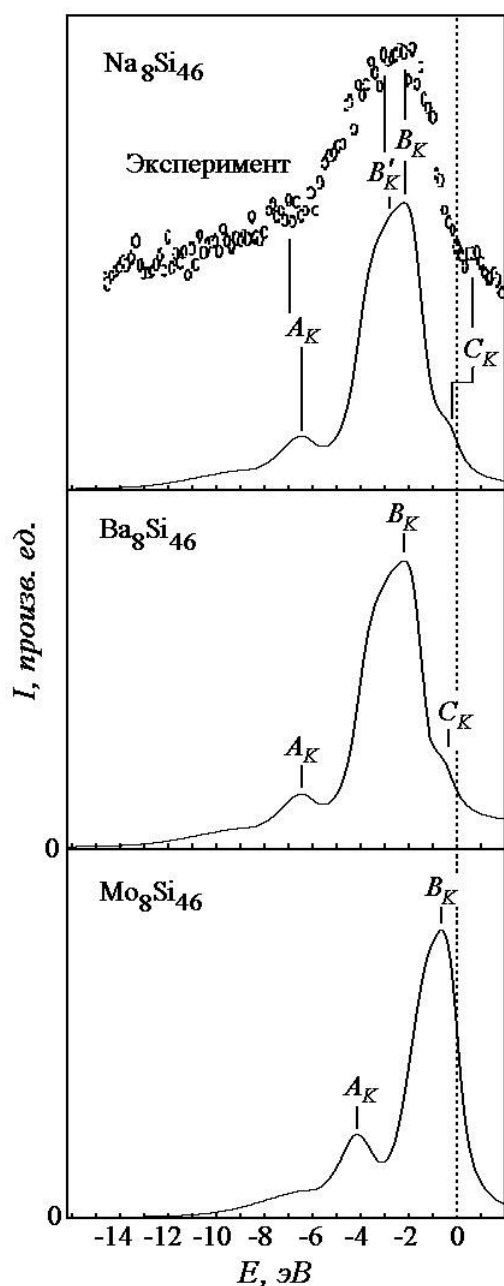


Рис. 3. Теоретические и экспериментальные [16] рентгеновские эмиссионные Si $K_{\beta_{1,3}}$ спектры клатратов $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$

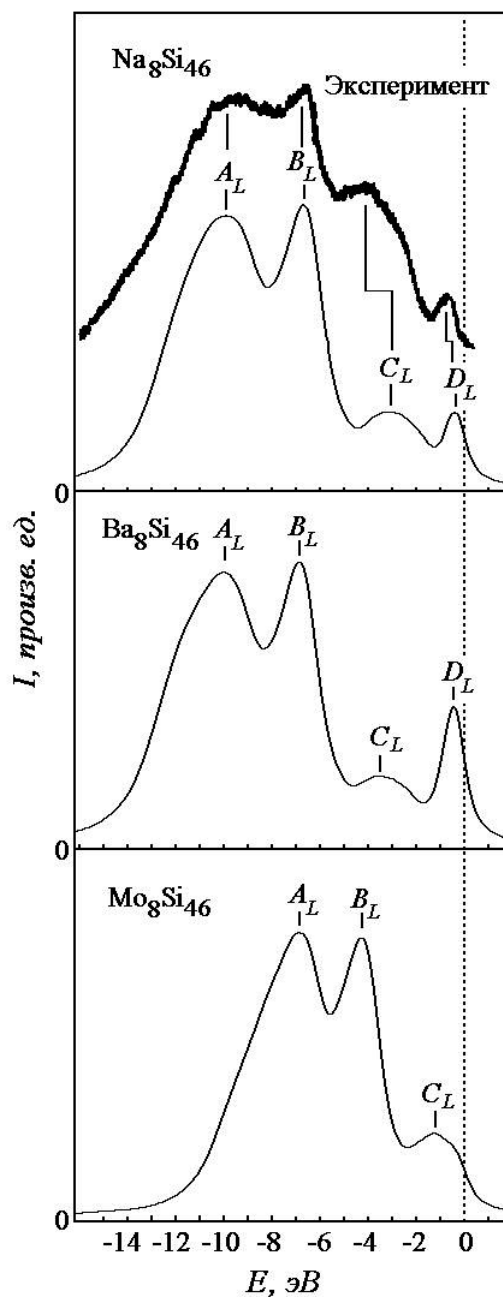


Рис. 4. Теоретические и экспериментальные [16] рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ спектры клатратов $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$

Si $L_{2,3}$ -спектры соответствуют $3s3d \rightarrow 2p$ переходам и, следовательно, отражают Si $3s$ - и Si $3d$ -состояния. В спектрах рассматриваемых клатратов доминирует вклад Si $3s$ -состояний, а вклад $3d$ -состояний кремния является незначительным. Si $L_{2,3}$ -спектры кремний-натриевого и кремний-бариевого клатратов (рис. 4а и 4б) имеют три особенности, которые обозначены как A_L , B_L , C_L и D_L . В спектре клатрата $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$ можно выделить только три максимума.

В спектрах клатрата $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ максимумы C_R и D_L значительно интенсивнее, чем в спектрах кремний-натриевого клатрата. Это легко объяснить, если учесть, что наличие особенностей C_R и D_L в спектрах клатратов $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ обусловлено тем, что электроны переходят от атомов металла к атомам кремния. Как говорилось выше, за счет этого уровень Ферми пересекает зону проводимости, что и приводит к появлению особенностей в прифермиевской области рентгеновских эмиссионных спектров этих клатратов. Далее следует заметить, что атомы Ba отдают 16 электронов на элементарную ячейку, а атомы Na — только восемь. Поэтому очевидно, что интенсивность максимумов C_R и D_L в спектрах кремний-бариевого клатрата выше, чем в спектрах клатрата $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$.

Максимум A_L доминирует по интенсивности в Si $L_{2,3}$ -спектре клатрата $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$. В спектрах клатратов $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ происходит перераспределение интенсивности между максимумами A_L и B_L , и B_L становится главным максимумом. В результате форма Si $L_{2,3}$ -спектра этих клатратов значительно ближе к форме $L_{2,3}$ -спектра кристаллического кремния с алмазной структурой cd -Si. Известно, что максимум B_L в Si $L_{2,3}$ -спектрах кремниевых систем соответствует связям Si-Si. Поэтому такое соотношение интенсивностей в Si $L_{2,3}$ -спектрах рассматриваемых клатратов позволяет утверждать, что в клатратах, интеркалированных атомами Na или Ba, кремниевые связи значительно прочнее, чем в кремний-молибденовом клатрате.

Энергетическое положение особенностей относительно уровня Ферми в спектрах клатратов $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ практически совпадает. В спектрах кремний-молибденового клатрата положение этих особенностей существенно отличается: в Si $K_{\beta 1,3}$ -спектре на величину около 1 эВ, а в Si $L_{2,3}$ -спектре — примерно на 3 эВ. В то же время расстояние между ними практически не изменяется.

ВЫВОДЫ

1. Структура энергетических зон в клатратах $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$ идентична в низкоэнергетической части валентной зоны и в зоне проводимости. Зонная картина клатрата $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$ существенно отличается в прифермиевской области за счет влияния Mo d -зон.

2. В валентной зоне клатратов $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Mo}_8\text{Si}_{46}$ имеется щель, отделяющая область с доминирующим вкладом Si s -состояний от области с преобладающим вкладом Si p -состояний. Ширина щели зависит от сорта атома металла.

3. Si $K_{\beta 1,3}$ - и Si $L_{2,3}$ -спектры клатратов $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ практически одинаковы как по форме, так и по энергетическому положению основных особенностей. Спектры кремний-молибденового клатрата отличаются энергетическим положением и относительной интенсивностью основных особенностей и отсутствием максимума около уровня Ферми.

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)).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kasper J.S., Hagenmuller P., Pouchard M., Cros C. // *Science*. — 1965. — Vol. 150. — P. 1713.
2. He J., Klug D.D., Uehara K., Preston K.F., Ratcliffe C.I. and Tse J.S. // *J. Phys. Chem. B*. — 2001. — Vol. 105. — P. 3475.
3. Yamanaka S., Enishi E., Fukuoka H. and Yasukawa M. // *Inorg. Chem.* 2000. — Vol. 39. — P. 56.
4. Shimizu F., Maniwa Y., Kume K., Kawaji K., Yamanaka S., Ishikawa M. // *Phys. Rev. B*. — 1996. — Vol 54. — P. 13242.
5. Tse J.S., Uehara K., Rousseau R., Ker A., Ratcliffe C.I., White M.A., MacKay G. // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 85—114.
6. Reny E., Yamanaka S., Cros C., Pouchard M. // *Chem. Commun.* — 2000. — P. 2505.
7. Andriotis A.N., Mpourmpakis G., Froudakis G., Menon M. // *New J. Phys.* — 2002. — Vol. 4. — P. 78.
8. Mpourmpakis G., Froudakis G.E., Andriotis A.N., Menon M. // *J. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 119. — P. 7498.
9. Koelling D.D., Arbman G.O. // *J. Phys. F*. — 1975. Vol. 5. — P. 2041.

11. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. — 1980. — Vol. 80, № 8. — P. 1200.
12. MacDonald A.H., Pickett W.E., Koelling D.D. // J. Phys. C. — Vol. 13. — P. 2675.
13. Ramachandran G.K., McMillan P.F et al. // Phys. Rev. B — 1999. — Vol. 60. — P. 12294.
14. Fukuoka H., Kiyoto J., Yamanaka S. // J. Solid State Chem. — 2003. — Vol. 175. — P. 237.
15. Moriguchi K., Munetoh S., Shintani A. // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 62. — P. 7138.
16. Moewes A., Kurmaev E.Z., Tse J.S., Geshi M., Ferguson M.J., Trofimova V.A., Yarmoshenko Y.M. // Phys. Rev.B. — 2002. — Vol. 65. — P. 153106—153108.