

УДК 546.28

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ Cd-ЗАМЕЩЕННЫХ КРЕМНИЕВЫХ КЛАТРАТОВ

© 2024 г. Н. А. Борщ^{1, *}, Н. С. Переславцева¹, В. Р. Радина², С. И. Курганский²

¹Воронежский государственный технический университет, Россия, 394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

²Воронежский государственный университет, Россия,

394018 Воронеж, Университетская пл., 1

*e-mail: n.a.borshch@ya.ru

Поступила в редакцию 18.02.2024 г.

После доработки 27.03.2024 г.

Принята к публикации 28.03.2024 г.

Представлены результаты теоретического исследования электронного строения ряда Cd-замещенных клатратов на основе кремния. Расчет проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн. В результате расчета была получена зонная структура, полные и парциальные плотности электронных состояний. Проведен анализ влияния количества замещающих атомом кадмия и их кристаллографической позиции в элементарной ячейке на электронно-энергетический спектр клатратов.

Ключевые слова: клатраты, кремний, электронное строение, термоэлектрики

DOI: 10.31857/S0002337X24050019, **EDN:** MXIFUR

ВВЕДЕНИЕ

Получение термоэлектрических материалов с оптимальными характеристиками является одной из актуальных задач современной науки. В 90-х годах прошлого века появилась гипотеза о том, что высокоэффективные термоэлектрические материалы могут быть получены на основе соединений, в которых слабо связанные атомы колеблются в ограниченном объеме [1]. В настоящее время наиболее перспективны с этой точки зрения так называемые клатратные кристаллы на основе элементов IV группы – кремния, германия и олова. Элементарная ячейка этих кристаллов строится из сфероидальных кластеров Si, Ge или Sn, внутри которых интеркалирован атом, стабилизирующий сфероид [2–4]. Благодаря такой специфической структуре появляется возможность модифицировать свойства клатратных кристаллов, изменяя сорт интеркалированного атома и/или замещая часть атомов клатратной подрешетки атомами другого сорта [5–12].

Способы оптимизации термоэлектрических свойств клатратов не разработаны. Например, установлено, что коэффициент Зеебека значительно изменяется при различных замещениях в клатратной подрешетке [13–15]. Однако причины этих изменений до сих пор не ясны. Величина коэффициента Зеебека связана с особенностями электронного строения кристалла, а точнее, с деталями электронной структуры и плотности состояний вблизи уровня Ферми, поэтому очевидно, что изучение электронного строения термоэлектрических клатратов является необходимым шагом на пути получения новых материалов с оптимальными термоэлектрическими характеристиками.

В данной работе представлены результаты расчета электронной структуры ряда Cd-замещенных клатратов на основе кремния. Клатрат $\text{Ba}_8\text{Cd}_7\text{Si}_{39}$ впервые был синтезирован в 2009 г. [16], и его электронная структура не изучена ни экспериментально, ни теоретически. Представлены также результаты

расчета электронной структуры клатратов $\text{Ba}_8\text{Cd}_6\text{Si}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Cd}_8\text{Si}_{38}$, что позволило проанализировать влияние количества замещающих атомов Cd на электронно-энергетический спектр клатратов. Кроме того, для клатратов $\text{Ba}_8\text{Cd}_7\text{Si}_{39}$ и $\text{Ba}_8\text{Cd}_8\text{Si}_{38}$ были рассмотрены случаи с различным положением замещающих атомов в элементарной ячейке и на этой основе изучено влияние кристаллографической позиции замещающего атома на электронные свойства кристалла.

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет электронной структуры клатратов проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [17] в рамках локального приближения функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала в аппроксимации [18] и скалярно-релятивистского приближения [19]. 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

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

и локальных парциальных плотностей электронных состояний

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

(i – номер энергетической зоны, Ω_{BZ} – объем первой зоны Бриллюэна, $Q_{\mathbf{k}}^{sl}$ – заряд l -типа симметрии, содержащийся внутри атомной сферы, окружающей в элементарной ячейке атомы s -типа).

Cd-замещенные кремниевые клатраты кристаллизуются в примитивную кубическую ячейку пр. гр. $Pm\bar{3}n$ [16]. На одну элементарную ячейку в этой структуре прихо-

дятся два полиэдра Si_{20} и шесть полиэдров Si_{24} . Атомы бария заполняют пустоты в этих полиэдрах. В элементарной ячейке имеются две неэквивалентные кристаллографические позиции атомов бария – $2a$ и $6b$ и три неэквивалентные позиции атомов клатратной решетки – $6c$, $16i$ и $24k$ (обозначения кристаллографических позиций даны в соответствии с [16]). В расчете использовались данные о параметрах кристаллической решетки и координатах атомов для клатрата $\text{Ba}_8\text{Cd}_7\text{Si}_{39}$ из работы [16]. В этой работе сообщается о синтезе клатрата $\text{Ba}_8\text{Cd}_7\text{Si}_{39}$, в котором шесть атомов кадмия замещают атомы кремния в позициях $6c$ и один атом – в позиции $24k$ (далее обозначается как Cd7($6c$, $24k$)-замещенный клатрат). Чтобы изучить влияние кристаллографической позиции замещающих атомов на электронно-энергетический спектр клатрата, было проведено также теоретическое исследование электронной структуры клатрата $\text{Ba}_8\text{Cd}_7\text{Si}_{39}$, в котором шесть атомов кадмия занимают $6c$ -позиции, и один атом – $16i$ -позицию (Cd7($6c$, $16i$)-замещенный клатрат). Для изучения влияния числа замещающих атомов на электронные свойства клатрата была рассчитана электронная структура Cd6-замещенного клатрата $\text{Ba}_8\text{Cd}_6\text{Si}_{40}$ и Cd8-замещенного клатрата $\text{Ba}_8\text{Cd}_8\text{Si}_{38}$. В клатрате $\text{Ba}_8\text{Cd}_6\text{Si}_{40}$ атомы кадмия замещают атомы кремния только в позициях $6c$, для Cd8-замещенного клатрата рассматривались два варианта замещения: во-первых, когда шесть атомов Cd занимают позиции $6c$, а еще два – позиции $16i$ (Cd8($6c, 16i$)-замещенный клатрат), во-вторых, когда шесть атомов Cd занимают позиции $6c$, а еще два – позиции $24k$ (Cd8($6c, 24k$)-замещенный клатрат).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В валентной зоне Cd6-замещенного клатрата имеются 122 энергетические зоны, валентную зону Cd7-замещенных клатратов образуют 127 энергетических зон, а Cd8-замещенных – 132 зоны. Зонную картину рассматриваемых клатратов можно разделить на три группы энергетических зон (рис. 1), что характерно для клатрат-

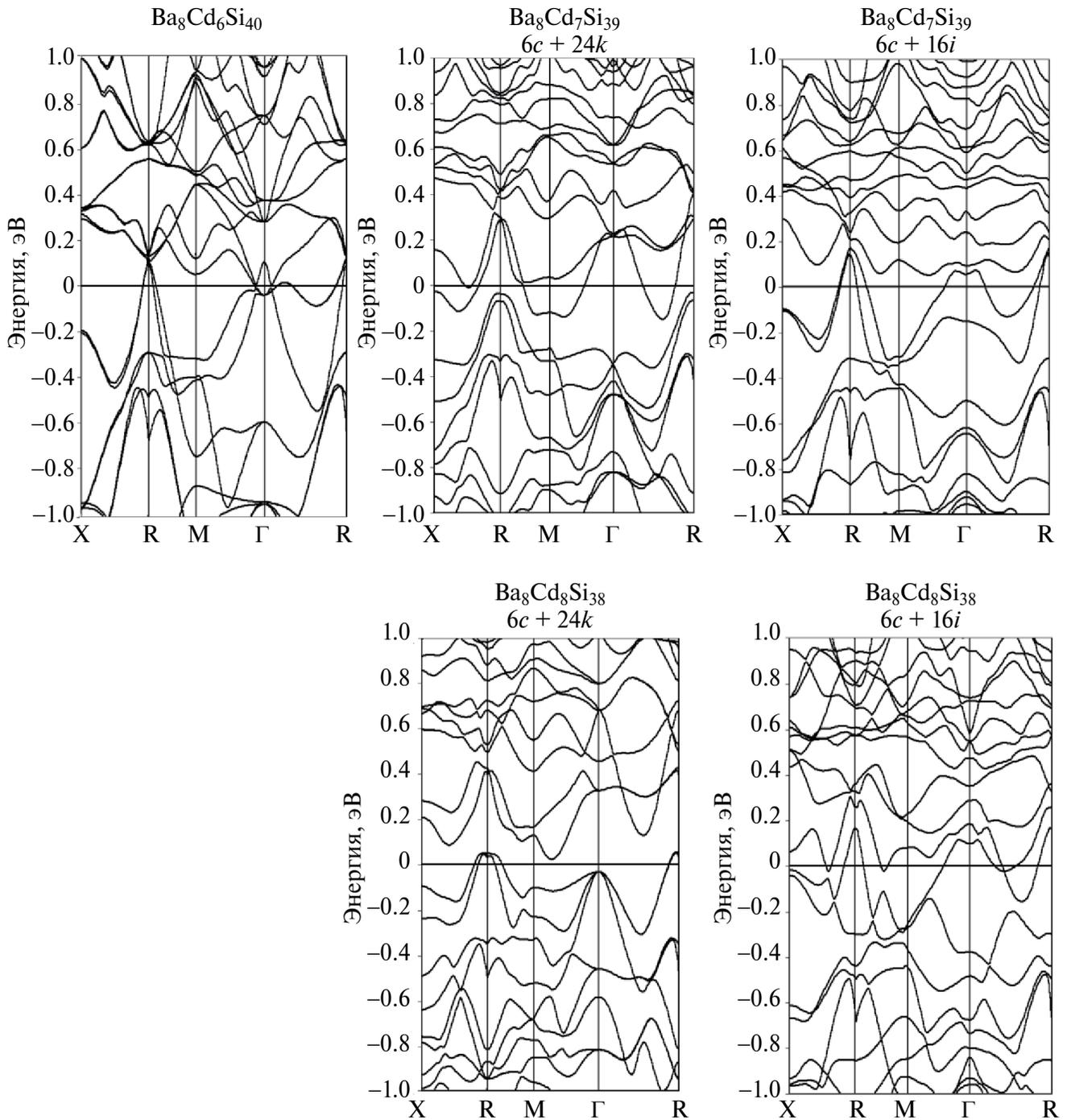


Рис. 1. Зонная структура Cd-замещенных кремниевых клатратов в окрестности уровня Ферми.

ных кристаллов [20–23]. Расчет плотностей электронных состояний показал (рис. 2–4), что первая группа зон, находящаяся в низкоэнергетической части валентной зоны в интервале энергий от -12 до -6 эВ, включает Si $3s$ - и Cd $4d$ -зоны. Вторая группа, расположенная при энергиях от -6 эВ до энергии Ферми, включает зоны, заполнен-

ные Si $3p$ -электронами, а также Cd $5s$ - и Cd $5p$ -электронами. Третья группа зон практически полностью находится в зоне проводимости клатрата.

За исключением зон, соответствующих Cd $4d$ -состояниям, в валентной зоне каждого из рассматриваемых клатратов содержится одинаковое количество зон, а имен-

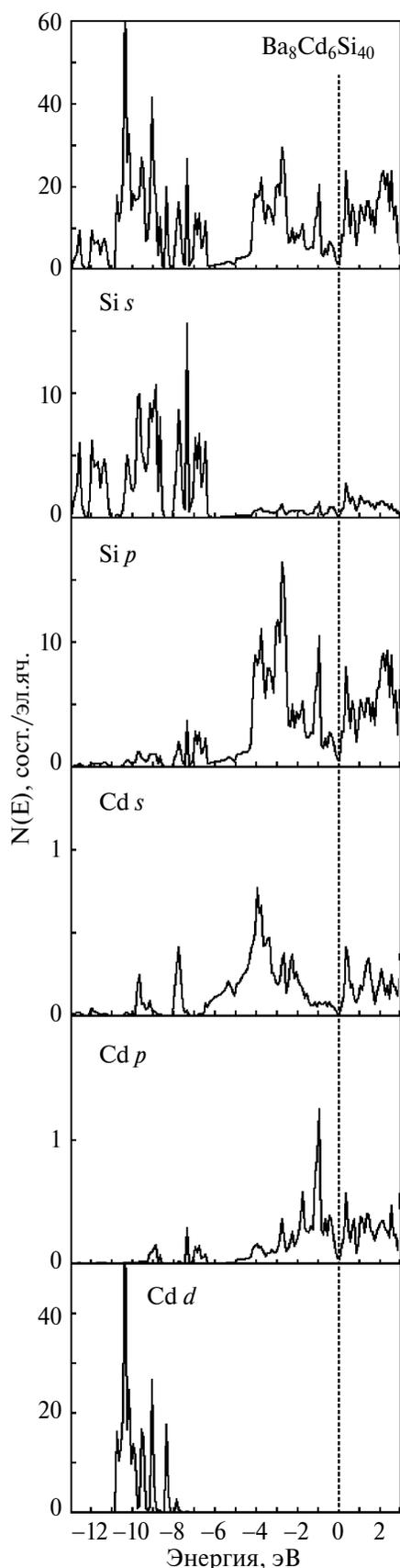


Рис. 2. Полная и парциальные плотности электронных состояний в клатрате $\text{Ba}_8\text{Cd}_6\text{Si}_{40}$.

но — 92 энергетические зоны. Причина этого заключается в том, что атомы решетки-хозяина стремятся к образованию тетраэдрических связей. Для этого необходимо заполнение Cd $5p$ -оболочек, т.е. атомы Cd должны иметь четырехэлектронную валентную конфигурацию. 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 Cd6-замещенном клатрате 12 из 16 полученных от атомов Ba электронов используются для образования тетраэдрических ковалентных связей атомов Cd с атомами Si, а оставшиеся четыре заполняют зоны у дна зоны проводимости. Поэтому в Cd6-замещенном клатрате уровень Ферми пересекает дно зоны проводимости, то есть этот клатрат обладает металлическими свойствами (рис. 1). В Cd7-замещенных клатратах имеются два избыточных электрона на элементарную ячейку, они заполняют зону у дна зоны проводимости. В Cd7($6s$, $16i$)-замещенном клатрате нижняя зона зоны проводимости пересекает уровень Ферми (рис. 1). В Cd7($6s$, $24k$)-замещенном клатрате уровень Ферми пересекают две зоны — нижняя зона зоны проводимости и верхняя зона валентной полосы (рис. 1). В Cd7-замещенных клатратах валентная зона и зона проводимости перекрываются по энергетической шкале, но не пересекаются, что характерно для полуметаллов. Такой вывод согласуется с экспериментальными данными о характере проводимости Cd7($6s$, $24k$)-замещенного клатрата [16]. В клатрате $\text{Ba}_8\text{Cd}_8\text{Si}_{38}$ для образования атомами Cd тетраэдрических связей не хватает 16 электронов, поэтому все электроны, отданные атомами Ba, используются для образования связей Cd—Si. В Cd8($6s$, $16i$)-замещенном клатрате уровень Ферми пересекает потолок валентной зоны, а в Cd8($6s$, $24k$)-замещенном валентная зона и зона проводимости перекрываются, в результате чего уровень Ферми пересекают верхняя зона валентной полосы и нижняя зона зоны проводимости (рис. 1). Следовательно, оба

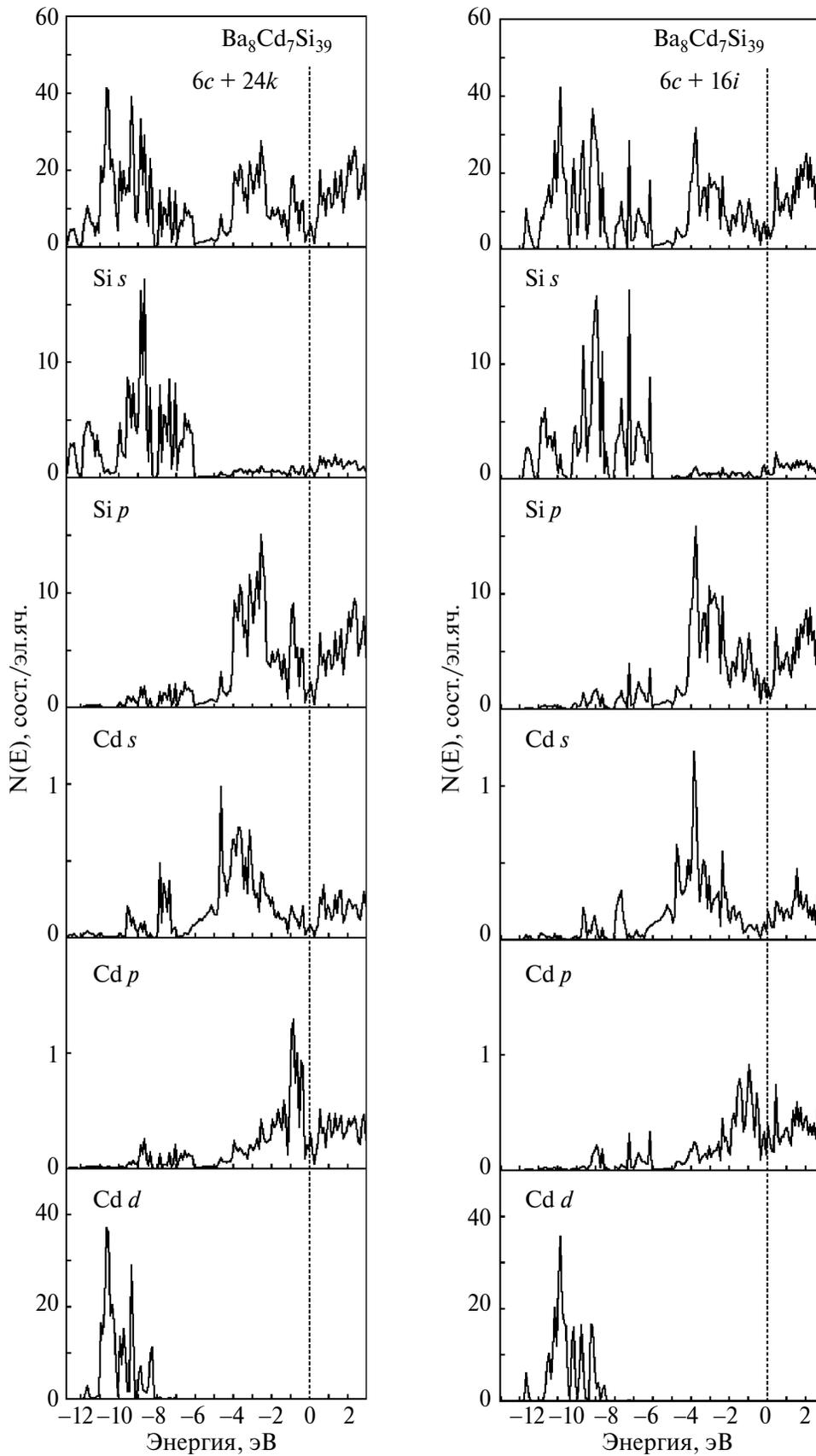


Рис. 3. Полная и парциальные плотности электронных состояний в клатрате $\text{Ba}_8\text{Cd}_7\text{Si}_{39}$.

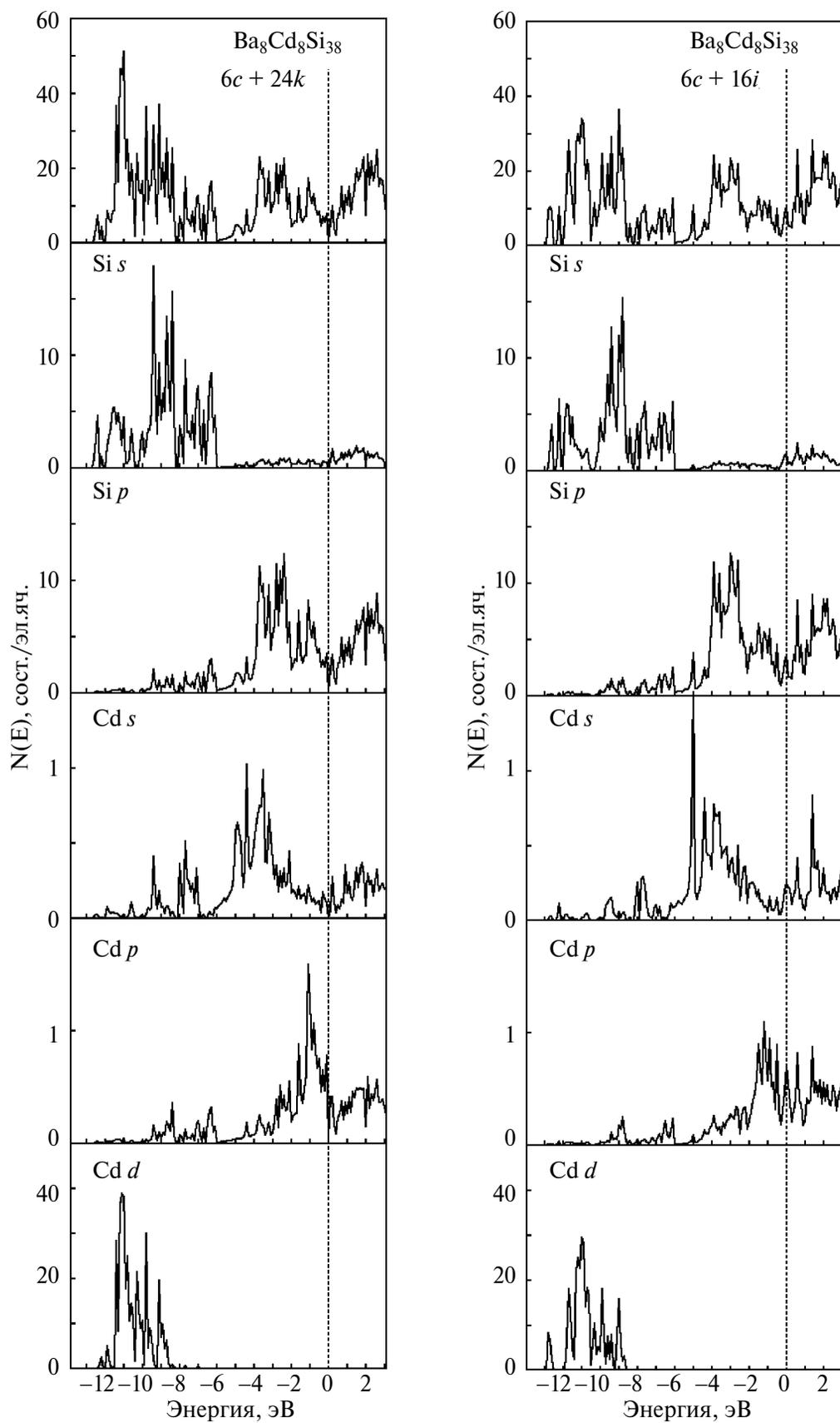


Рис. 4. Полная и парциальные плотности электронных состояний в клатрате $\text{Ba}_8\text{Cd}_8\text{Si}_{38}$.

Cd₈-замещенных клатрата являются полуметаллами.

В (6*c*, 24*k*)-замещенных клатратах перекрытие валентной зоны и зоны проводимости более глубокое, чем в (6*c*, 16*i*)-замещенных, поскольку в (6*c*, 24*k*)-замещенных клатратах от основной части валентной зоны отщепляются верхние энергетические зоны: одна в Cd₇(6*c*, 24*k*)-замещенном и две в Cd₈(6*c*, 24*k*)-замещенном. Отщепленные зоны поднимаются вверх по энергии и обеспечивают более глубокое перекрытие валентной зоны и зоны проводимости. Происхождение отщепленных зон легко объяснить, если рассмотреть локальные парциальные плотности электронных состояний для атомов кадмия из неэквивалент-

ных кристаллографических позиций (рис. 5). Ближайшее окружение 6*c*-атома состоит из трех 24*k*-атомов. Следовательно, в клатратах с 6*c*+24*k*-замещениями обязательно есть соседствующие атомы кадмия (6*c*-атом и 24*k*-атом). Как показал расчет, плотность 5*p*-состояний атомов кадмия, имеющих в своем окружении атомы кадмия, расщепляется около уровня Ферми (рис. 5). Плотность 5*p*-состояний таких атомов имеет два основных максимума: максимум при энергии ~ -1.5 эВ, соответствующий связям Cd–Si, и максимум непосредственно около уровня Ферми, который соответствует менее прочным связям Cd–Cd. В клатрате Ba₈Cd₇Si₃₉ с 6*c*+24*k*-замещениями имеются только два соседствующих атома

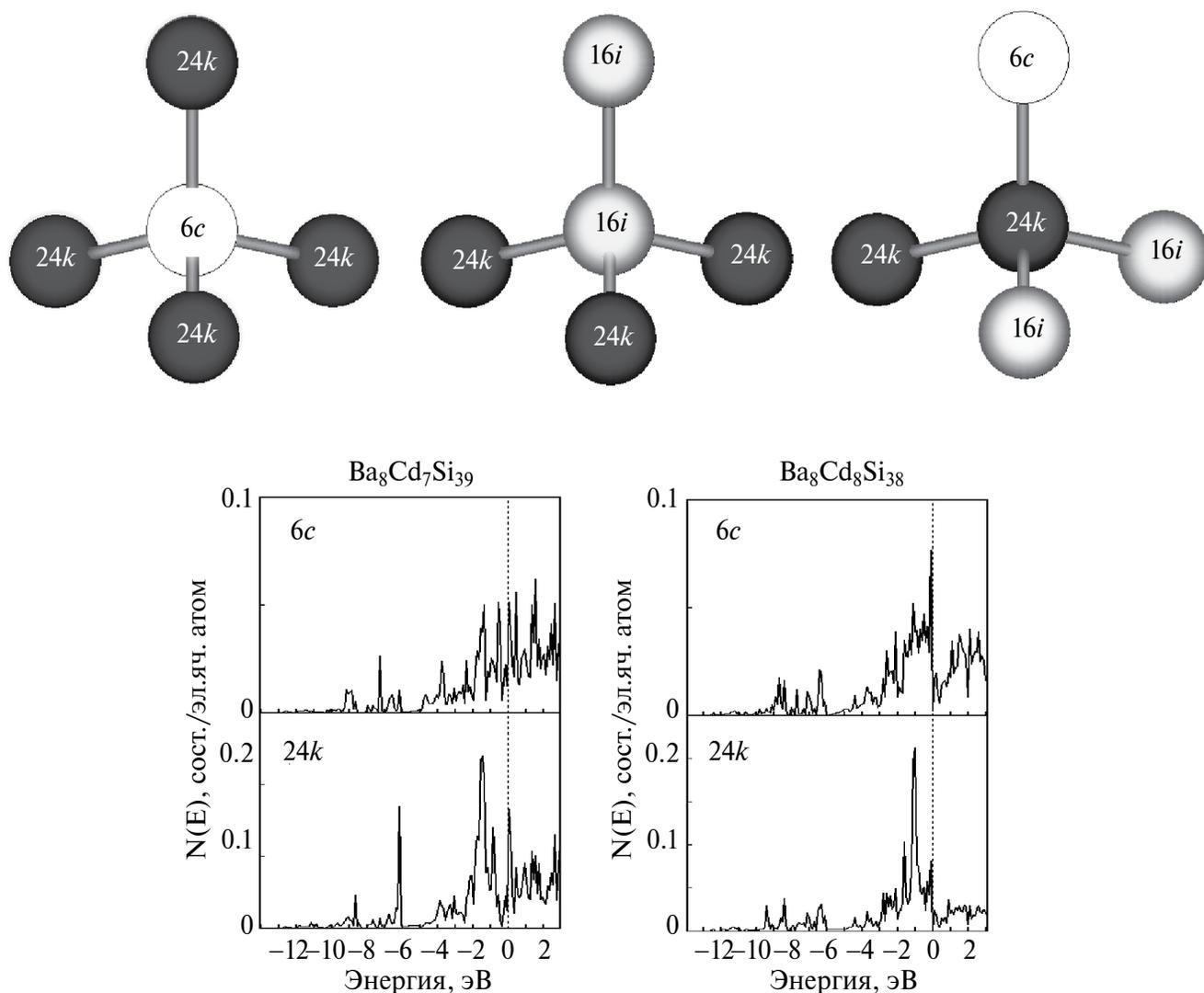


Рис. 5. Координационные тетраэдры атомов клатратной решетки из неэквивалентных кристаллографических позиций и локальные парциальные плотности электронных состояний атомов кадмия из неэквивалентных кристаллографических позиций в клатратах Ba₈Cd₇Si₃₉ и Ba₈Cd₈Si₃₈.

кадмия, т.е. одна связь Cd–Cd. Этой связи соответствует одна отщепленная энергетическая зона. В элементарной ячейке клатрата $\text{Ba}_8\text{Cd}_8\text{Si}_{40}$ с $6c+24k$ -замещениями имеются две связи Cd–Cd, которым соответствуют две отщепленные энергетические зоны. В Cd($6c$, $16i$)-замещенных клатратах в ближайшем окружении $16i$ -атомов имеются три $24k$ -атома и один $16i$ -атом (рис. 5), следовательно, все замещающие атомы кадмия окружены только атомами кремния. Поэтому в плотности Cd $5p$ -состояний в этих клатратах отсутствует максимум на уровне Ферми, а значит, и отщепленные зоны у потолка валентной зоны.

Характерной особенностью электронного строения базовых (незамещенных) кремниевых и германиевых клатратов является наличие энергетической щели вблизи середины валентной зоны [20–23]. В Cd-замещенных кремниевых клатратах валентная зона непрерывна. Как показывает расчет парциальных плотностей состояний (рис. 2–4), в энергетическом интервале от -6 до -5 эВ происходит гибридизация валентных состояний кремния и Cd $4s$ -состояний, что и приводит к закрытию щели. Расчет локальных парциальных плотностей состояний показал, что в плотности Si $3s$ -состояний тех атомов кремния, которые не имеют в ближайшем окружении замещающих атомов кадмия, имеется энергетическая щель, аналогичная той, которая разделяет валентную зону незамещенных клатратов. В свою очередь наличие атома кадмия в ближайшем окружении атома кремния приводит к тому, что плотность его Si $3s$ -состояний непрерывно распределяется по валентной зоне. Для Si $3p$ -состояний такой закономерности нет – плотность $3p$ -состояний всех атомов кремния, независимо от наличия атомов Cd в ближайшем окружении, непрерывна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В низкоэнергетической части валентной зоны Cd-замещенных кремниевых клатратов доминирует вклад Si $3s$ - и Cd $4d$ -состояний, а при более высоких энергиях преобладают Si $3p$ -состояния с заметным вкладом Cd $5s$ - и Cd $5p$ -состояний. Количество замещающих атомов кадмия влияет на электронно-энергетический спектр в прифер-

миевской области клатрата и определяет характер проводимости кристалла. Структура энергетических зон на уровне Ферми указывает на то, что Cd6-замещенный клатрат имеет металлический характер проводимости, а Cd7- и Cd8-замещенные являются полуметаллами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075–15–2021–1351.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Slack G.A. Design Concepts for Improved Thermoelectric Materials // MRS Proc. 1997. V. 478. P. 47–54. <https://doi.org/10.1557/PROC-478-47>
2. Kasper J. S., Hagemuller P., Pouchard M., Cros C. Clathrate Structure of Silicon $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ and $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x < 11$) // Science. 1965. V. 150. P. 1713–1716. <https://doi.org/10.1126/science.150.3704.1713>
3. Guloy A., Ramlau R., Tang Z., Schnelle M., Baitinger M., Grin Y. A Guest-Free Germanium Clathrate // Nature. 2006. V. 443. P. 320–323. <https://doi.org/10.1038/nature05145>
4. Myles C. W., Dong J., Sankey O. F. Structural and Electronic Properties of Tin Clathrate Materials // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 165202–165212. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.165202>
5. Shimizu F., Maniwa Y., Kume K., Kawaji K., Yamanaka S., Ishikawa M. NMR Study in the Superconducting Silicon Clathrate Compound $\text{Na}_x\text{Ba}_y\text{Si}_{46}$ // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 13242–13246. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.13242>
6. Tse J. S., Desgreniers S., Zhi-qiang L., Ferguson M. R., Kawazoe Y. Structural Stability and Phase Transitions in K_8Si_{46} Clathrate under High Pressure // Phys. Rev. B. 2002. V. 89. P. 195507–195510. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.89.195507>
7. Fukuoka H., Kiyoto J., Yamanaka S. Superconductivity and Crystal Structure of

- the Solid Solutions of $Ba_{8-8}Si_{46-8}Ge_x$ ($0 \leq x \leq 23$) with Type I Clathrate Structure // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 175. P. 237–244. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00253-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00253-6)
8. *Novikov V.V., Matovnikov A.V., Mitroshenkov N.V., Likhanov M.S., Morozov A.V., Shevelkov A.V.* Temperature-Dependent Influence of Disorder on the Thermodynamic Properties of $Sn_{20.53.5}As_{20}I_8$, a Vacancy-Driven Superstructure of the Type-I Clathrate // *Philos. Mag.* 2021. V. 101. № 19. P. 2092–2107. <https://doi.org/10.1080/14786435.2021.1953177>
 9. *Kawasaki K., Kishimoto K., Asada H., Akai K.* Synthesis and Some Properties of $Ba_{24-x}(Ga,Sn)_{136}$ ($x \sim 4$) Type-II Clathrates // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 290. P. 121540–121547. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121540>
 10. *Barkalov O.I., Kuzovnikov M.A., Sholin I.A., Orlov N.S.* Transformations of Silicon Clathrate Si_{136} Under High Hydrogen Pressure up to 11 GPa // *Solid State Commun.* 2021. V. 340. P. 114492–114498. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114492>
 11. *Gunatilleke W. D. C. B., Wong-Ng W., Zavalij P.Y., Zhang M., Chen Y.-S., Nolas G.S.* Revealing Uncommon Transport in the Previously Unascertained Very Low Cation Clathrate-I $Eu_2Ga_{11}Sn_{35}$ // *Cryst. Eng. Common.* 2023. V. 25. P. 48–52. <https://doi.org/10.1039/D2CE01026G>
 12. *Ghosh K., Ovchinnikov A., Baitinger M., Krnel M., Burkhardt U., Grin Y., Bobev S.* Lithium Metal Atoms Fill Vacancies in the Germanium Network of a Type-I Clathrate: Synthesis and Structural Characterization of $Ba_8Li_5Ge_{41}$ // *Dalton Trans.* 2023. V. 52. P. 10310–10322. <https://doi.org/10.1039/D3DT01168B>
 13. *Christensen M., Johnsen S., Iversen B. B.* Thermoelectric Clathrates of Type I // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 978–992. <https://doi.org/10.1039/B916400F>
 14. *Wang L.-H., Chang L.-S.* Thermoelectric Properties of p-Type $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ Type-I Clathrate Compounds Prepared by the Vertical Bridgman Method // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 722, P. 644–650. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.110>
 15. *Koga, K., Suzuki, K., Fukamoto, M., Anno H., Tanaka T., Yamamoto S.* Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Si-Based Clathrate Compounds // *J. Electron. Mater.* 2009. V. 38. P. 1427–1432. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0730-6>
 16. *Nasir N., Grytsiv A., Melnychenko-Koblyuk N., Rogl P., Bauer E., Lackner R., Royanian E., Giester G., Saccone A.* Clathrates $Ba_8\{Zn,Cd\}_xSi_{46-x}$, $x \sim 7$: Synthesis, Crystal Structure and Thermoelectric Properties // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. V. 21. № 38. P. 385404–385411. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/38/385404>
 17. *Koelling D.D., Arbman G.O.* Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper // *J. Phys. F.* 1975. V. 5. P. 2041–2054. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/5/11/016>
 18. *Vosko S.N., Wilk L., Nusair M.* Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: a Critical Analysis // *Can. J. Phys.* 1980. V. 58. P. 1200–1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>
 19. *MacDonald A.H., Pickett W.E., Koelling D.D.* A Linearised Relativistic Augmented-Plane-Wave Method Utilising Approximate Pure Spin Basis Functions // *J. Phys. C.* 1980. V. 13. P. 2675–2683. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/14/009>
 20. *Курганский С. И., Борщ Н. А., Переславцева Н. С.* Электронная структура и спектральные характеристики клатратов Si_{46} и Na_8Si_{46} // *Физика и техника полупроводников.* 2005. Т. 39. № 10. С. 1218–1223.
 21. *Борщ Н. А., Переславцева Н. С., Курганский С. И.* Электронная структура и спектральные характеристики Zn-замещенных клатратных силицидов // *Физика и техника полупроводников.* 2011. Т. 45. № 6. С. 729–739.
 22. *Борщ Н. А., Переславцева Н. С., Курганский С. И.* Электронно-энергетический спектр в Pd-замещенных клатратных кристаллах на основе кремния // *Физика твердого тела.* 2012. Т. 54. № 2. С. 241–245.
 23. *Борщ Н. А., Курганский С. И.* Электронная структура четырехкомпонентных клатратных кристаллов системы Ba-Zn-Si-Ge // *Физика и техника полупроводников.* 2018. Т. 52. № 3. С. 299–303. <https://doi.org/10.21883/FTP.2018.03.45612.8615a>