

ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ПРОВОДИМОСТЬ СКУТТЕРУДИТОВ MP_3 ($M = Co, Ni$)

© В.П.Жуков

Институт химии твердого тела Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия
(Поступила в Редакцию 5 июня 1995 г.)

Полуэмпирическим методом Хюккеля и самосогласованным методом ЛМТО исследована электронная зонная структура скуттерудитов CoP_3 и NiP_3 . Выяснено происхождение полупроводниковой щели CoP_3 . Показано, что электроны проводимости в NiP_3 и в сверхпроводящем соединении $LaFe_3P_{12}$ принадлежат преимущественно фосфорной подрешетке.

В структуре скуттерудита (типа $CoAs_3$) кристаллизуются бинарные соединения MX_3 , где $M = Co, Rh, Ir$, $X = P, As, Sb$, а также тройные соединения RM_4X_{12} , где $M = PЗЭ, Fe, Ru, Os$, $X = P, As, Sb$ [1-5]. Данная кристаллическая структура интересна тем, что в ней наряду с почти правильными октаэдрами MX_6 присутствуют цепочки из ориентированных перпендикулярно друг другу прямоугольников из атомов фосфора. Среди скуттерудитов встречаются металлы и полупроводники, а среди тройных скуттерудитов также и сверхпроводники. Для понимания характера проводимости в подобных соединениях необходимо знание их электронной зонной структуры, однако исследована она весьма недостаточно. Для скуттерудитов с фосфором была рассчитана полуэмпирическим расширенным методом Хюккеля (РМХ) лишь электронная структура $LaFe_3P_{12}$ [6]. Авторы [6] пришли, в частности, к интересному выводу о том, что проводимость в данном соединении (обладающем сверхпроводимостью при $T < 4.1$ К) обеспечивается в основном электронами фосфорной подрешетки. Недостатки метода Хюккеля общеизвестны. Поэтому с целью проверки выводов работы [6] и получения более надежной информации об электронной структуре подобных соединений мы выполнили исследование зонной структуры CoP_3 и NiP_3 как методом РМХ, так и высокоточным самосогласованным линейным методом «muffin-tin»-орбиталей (ЛМТО). Совместное использование методов, как будет видно из последующего изложения, позволяет получить надежное отнесение участков электронного энергетического спектра к фрагментам кристаллической структуры, объяснить изменение параметров кристаллической решетки в зависимости от числа валентных электронов, выяснить электронные конфигурации атомов, связать наличие полупроводниковой щели с определенными типами гибридизации атомных орбиталей, определить характер электронных состояний, обеспечивающий проводимость.

1. Кристаллическая структура

Атомы фосфора встречаются в кристаллической структуре скуттерудитов упакованными в прямоугольники с почти равными сторонами (для CoP_3 это 224 и 234 Å). Соседние прямоугольники ориентированы перпендикулярно друг другу и образуют одинаковые цепочки в направлениях x, y, z (рис. 1, *a*). Периоды решетки равны для CoP_3 и NiP_3 соответственно 7.70 и 7.81 Å, причем размеры фосфорных групп почти одинаковы. Длины сторон групп P_4 достаточно малы, чтобы подозревать наличие сильной гибридизации состояний атомов фосфора и связанного с этим уширения зонных состояний. Ориентация групп P_4 относительно атомов переходных элементов характеризуется рис. 1, *b*, который показывает, что ближайшим окружением является почти правильный октаэдр из атомов фосфора. Упаковка этих малых кубов в кубическую элементарную ячейку показана на рис. 1, *c*. В целом кристаллическая структура является кубической объемно центрированной с примитивной ячейкой, включающей четыре формульные единицы, которая и была использована в наших расчетах.

2. Электронная структура и химическая связь в CoP_3 , NiP_3 , согласно зонному методу Хюккеля

Расчеты зонной структуры методом Хюккеля выполнялись с набором параметров, приведенном в табл. 1 [6]. Полные плотности состояний (ПС) CoP_3 и NiP_3 близки друг другу; для примера на рис. 2 приведена полная ПС CoP_3 вместе с парциальной ПС d -состояний атомов кобальта. d -состояния Co , Ni формируют узкий пик ПС с энергиями максимумов, почти равными соответствующим потенциалам ионизации свободных атомов. В пределах данных пиков имеется по десять зонных состояний на один d -атом. Наряду с этими пиками имеются и «хвосты» плотности d -состояний, обусловленные гибридизацией d -состояний с атомными состояниями фосфора. Однако их величина незначительна.

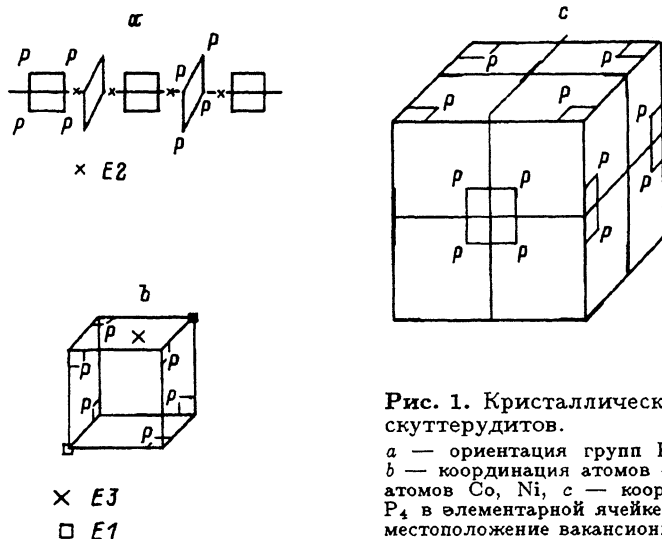


Рис. 1. Кристаллическая структура скуттерудитов.

a — ориентация групп P_4 в цепочках, *b* — координация атомов фосфора вокруг атомов Co , Ni , *c* — координация групп P_4 в элементарной ячейке. E_1, E_2, E_3 — местоположение вакансионных сфер.

Таблица 1

Атомные параметры, использованные в расчетах по методу Хюккеля: потенциалы ионизации валентных орбиталей H_{ii} , показатели экспонент ζ_i и весовые коэффициенты C_i при экспонентах в выражениях для орбиталей слэтеровского типа

Атом	Орбиталь	H_{ii} , eV	$\zeta_1(C_1)$	$\zeta_2(C_2)$
Co	4s	-9.21	2.00	
	4p	-5.29	2.00	
	3d	-13.18	5.55 (0.5686)	2.1 (0.600)
Ni	4s	-10.95	2.10	
	4p	-5.24	2.10	
	3d	-14.20	5.75 (0.5683)	2.3 (0.6292)
P	3s	-18.6	1.75	
	3p	-14.00	1.30	

Таким образом, расчеты показывают, что гибридизация состояний переходных элементов и фосфора не приводит к сколь-либо существенному расщеплению d -состояний на t_{2g} -, e_g -компоненты, и следует считать, что d -атомы находятся в конфигурации d^{10} . Этому соответствуют и результаты анализа заселенности по Малликену, показывающие для Co наличие конфигурации $s^{0.19}p^{1.61}d^{9.44}$.

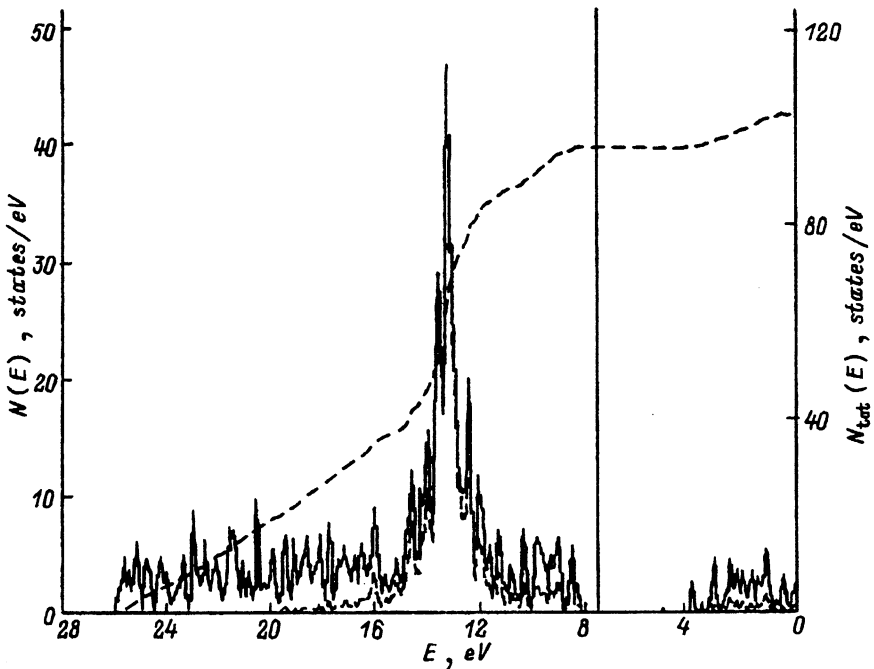


Рис. 2. Полная ПС для CoP_3 и вклад в полную ПС от d -состояний Co (штриховая линия) согласно расчета по методу Хюккеля.



Рис. 3. Псевдопространственное изображение нижней вакантной, $MO = 5$ ($1a_u$, $E = -10.359$ eV) (a), и верхней занятой, $MO = 6$ ($1b_{1g}$, $E = -13.439$ eV) (b), молекулярных орбиталей группы P_4 .

Поэтому остальные зонные состояния (за пределами узкого высокого пика) можно рассматривать как результат дисперсионного уширения и гибридизации с d -состояниями Co, Ni электронных состояний группы P_4 . В спектре этих состояний имеется щель вблизи -5 eV шириной 4.6 eV для CoP_3 и 3.6 eV для NiP_3 . Уровень Ферми CoP_3 находится на нижнем краю этой щели, что соответствует наблюдаемому в эксперименте наличию полупроводниковых свойств CoP_3 [7-10]. При большем количестве валентных электронов уровень Ферми NiP_3 погружен в континуум преимущественно фосфорных состояний выше данной щели, что соответствует наблюдаемому в эксперименте парамагнетизму Паули [11]. Для CoP_3 при конфигурации d^{10} остается по двадцать два валентных электрона на каждую группу P_4 . Как показывают расчеты электронной структуры фрагмента P_4 , выполненные при значениях параметров, приведенных в табл. 1, при данном числе электронов верхней занятой молекулярной орбиталью будет орбиталь $1b_{1g}$ с энергией -13.439 eV, а нижней вакантной — орбиталь $1a_u$ при -10.36 eV. На рис. 3 приведено полученное с помощью сетки параллелей и меридианов псевдопространственное изображение поверхностей со значением данных волновых функций, равным 0.15 . Сеткой сплошных линий указаны участки с положительным значением волновой функции, сеткой из штриховых линий — отрицательные значения. Видно, что обе молекулярные орбитали построены из p -орбиталей фосфора, перпендикулярных плоскости группы P_4 . Верхняя занятая орбиталь является связывающей относительно двух пар P-P и антисвязывающей относительно двух других пар P-P, тогда как нижняя вакантная орбиталь является полностью антисвязывающей. Таким образом, полупроводниковая щель оказывается щелью между связывающими и антисвязывающими состояниями группы P_4 . В соответствии с количеством электронов на группе, атомам фосфора следует приписать формальный заряд -0.5 .

Имеется ряд расхождений между этими результатами и представлениями об электронной структуре трифосфидов переходных элементов, развитыми ранее в работах [6, 10, 12] на основе феноменологической двухэлектронной модели связи и зонных расчетов по методу Хюккеля. Авторы этих работ считают, что атомы фосфора имеют формальный заряд -1 , состояния ниже полупроводниковой щели CoP_3 происходят от t_{2g} -состояний, а состояния выше полупроводниковой щели — от e_g -состояний переходного элемента. Сопоставление с нашими данными, вполне подтверждаемыми, как будет видно далее, более строгими

зонными расчетами, показывает, что расчеты [6] дают преувеличенное значение энергии $t_{2g} - e_g$ -расщепления d -состояний. Это связано, вероятно, с не вполне удачным выбором хюккелевских параметров. Однако и наши расчеты, и расчеты [6] показывают, что зонные состояния, обеспечивающие проводимость соединений, построены преимущественно из атомных состояний фосфора. Далее приводятся результаты, подтверждающие это. Кроме того, наши расчеты подтверждают и выдвинутое в [10,12] положение о том, что состояния выше полупроводниковой щели являются антисвязывающими относительно взаимодействия металл-фосфор. По нашим данным, малликеновская заселенность понижается от 0.42 для связи Co-P до 0.39 для связи Ni-P, что соответствует увеличению в данном направлении периода решетки.

3. Зонная структура CoP_3 , NiP_3 , согласно методу ЛМТО

Самосогласованные расчеты электронной зонной структуры CoP_3 , NiP_3 были выполнены скалярно-релятивистским линейным методом «muffin-tin»-орбиталей в приближении атомных сфер (LMTO-ASA) [13,14]. Использовалось обычное в подобных методах приближение заполнения объема кристалла объемами атомных сфер. Однако применение для этого только атомных сфер фосфора и Co или Ni было бы недостаточным. При малых расстояниях между атомами фосфора в группах P_4 пришлось бы ввести большие радиусы для Co, Ni. Вследствие этого перекрывание атомных сфер фосфора и Co или Ni заметно превысило бы верхний предел в 30%, принятый в подобных расчетах [15], и привело бы к чрезмерным ошибкам в расчете кинетической энергии электронов. Поэтому в наших расчетах были введены с использованием автоматической процедуры, описанной в [16], дополнительные вакансионные сферы с базисом. Весьма важным моментом в подобных расчетах является правильный выбор соотношений радиусов атомных сфер, а именно суперпозиция сферически усредненных потенциалов в атомных сферах должна быть близкой, насколько это возможно, к потенциалу, который мог бы быть получен в результате расчетов, не имеющих каких-либо ограничений на форму потенциала. В указанной процедуре считается, что сумма потенциалов Хартри свободных атомов является достаточно хорошим приближением к потенциалу общего вида. Поэтому сначала путем поиска в пространстве точек равенства атомных потенциалов Хартри определяются соотношения радиусов «muffin-tin»-сфер, а затем радиусы сфер увеличиваются до тех пор, пока сферы не заполняют все пространство.

Применение этой процедуры привело к необходимости введения трех типов вакансионных сфер. Положения и радиусы этих сфер (вместе с этими же данными для атомов) приводятся на рис. 1 и в табл. 2 (заметим, что введение дополнительных сфер является решающим для правильного описания проводимости CoP_3 ; при их отсутствии CoP_3 оказывается полуметаллом). Сферы первого типа ($E1$) по одной на примитивную ячейку заполняют вакансии в вершинах малого куба, показанного на рис. 1, *b*. Шесть сфер второго типа ($E2$) располагаются на осях, перпендикулярных группам P_4 , и дополняют их до почти правильных октаэдров. Двенадцать сфер третьего типа ($E3$) располагаются на диагоналях граней малого куба и делят их в отношении 2:1.

Таблица 2

Радиусы атомных сфер
для CoP_3 и NiP_3 (в at.u.)

	CoP_3	NiP_3
$R(\text{Co,Ni})$	2.41	2.44
$R(\text{P})$	2.45	2.49
$R(E1)$	3.91	3.97
$R(E2)$	1.88	1.90
$R(E3)$	1.46	1.48

Расчеты выполнялись для минимального набора базисных орбиталей сильной связи [14,15]. Сначала структурные константы генерировались в прямом пространстве для базиса сильной связи; затем делалось преобразование к обычному в ЛМТО базису ортонормированных орбиталей. Для построения матрицы гамильтониана в этом базисе применялась техника свертывания («down-folding») [14], основанная на теории возмущений Левдина [17]. В учет брались все s, p, d -орбитали атомов и вакансионных сфер. Из них s, p, d -орбитали $\text{Co}, \text{Ni}, \text{P}$ были отнесены к так называемому «нижнему набору», т.е. для них вычислялись все матричные элементы диагоналируемого нижнего блока гамильтониана H^{ll} , d -орбитали вакансионных сфер были отнесены к так называемому «среднему набору», т.е. соответствующие им матричные элементы непосредственно не входили в диагоналируемую матрицу гамильтониана, а использовались только для вычисления поправок H^{lh}, H^{hh} к нижнему блоку по методу Левдина

$$H^{ll}(E) = H^{ll} + H^{lh}(H^{hh} - E)^{-1}H^{hl}.$$

Интегрирование в k -пространстве проводилось методом тетраэдрических микронзон [18]. Как в процессе самосогласования, так и при расчетах плотностей состояний использовалась сеть из 512 k -точек на неприводимую часть зоны Бриллюэна.

Результаты расчетов некоторых ПС приведены на рис. 4–7 (на рис. 5, 7 они даны в расчете на все атомы Co, Ni , входящие в примитивную ячейку). В целом они находятся в качественном согласии с расчетами по методу Хюккеля. Очевидно разделение полных ПС на две очень широкие зоны (от -16 до 0 eV и от 0 до 25 eV). В соответствии с РМХ-расчетами первая зона может быть отнесена к связывающим состояниям групп P_4 , а вторая — к антисвязывающим орбиталам этих групп. Как и в РМХ-расчетах, d -состояния Co, Ni погружены в первую зону. Всего имеется по десять дисперсионных кривых, отвечающих этим состояниям, т.е. подтверждаются полученная в РМХ-расчетах электронная конфигурация d -оболочек и как следствие природа полупроводниковой щели.

Имеются, однако, заметные количественные различия между РМХ- и ЛМТО-результатами для состояний вблизи уровня Ферми. Согласно ЛМТО, ширина прямой полупроводниковой щели для CoP_3 в отличие от метода Хюккеля равна только 0.07 eV, но имеется непрямая щель между точкой Γ и точкой зоны Бриллюэна, расположенной между Γ и H , на 0.3 этого расстояния от Γ (рис. 8). Мы опускаем дисперсионные

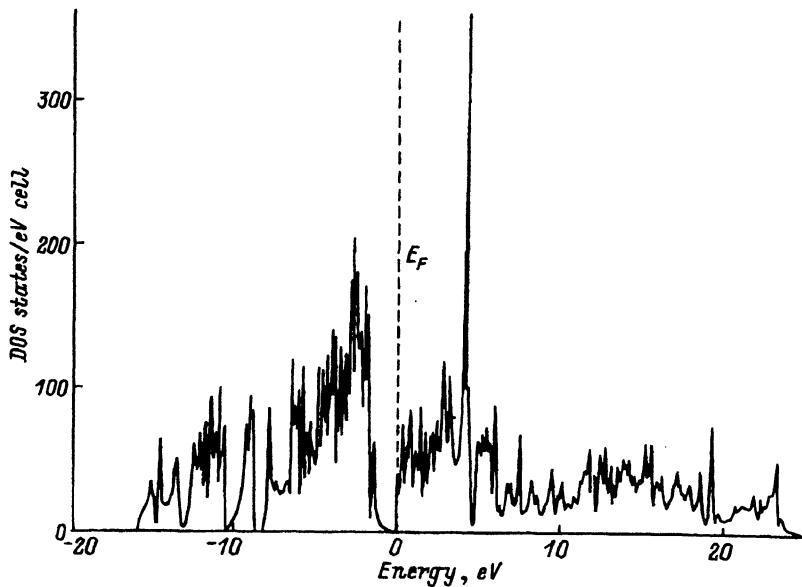


Рис. 4. Полная ПС для CoR_3 согласно расчетам по методу ЛМТО-ТВ. За нуль принят уровень Ферми.

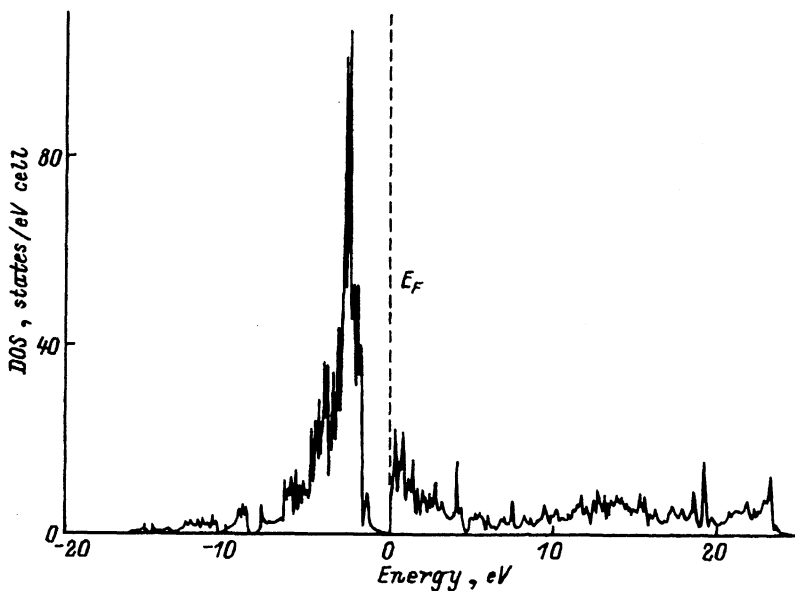


Рис. 5. Парциальная плотность d -состояний Co согласно методу ЛМТО-ТВ.

кривые, полученные по методу РМХ, так как ввиду полуэмпирического несамосогласованного характера этих расчетов их надежность явно ниже надежности аналогичных результатов по методу ЛМТО. Заметим, однако, что размер полупроводниковой щели, вычисленный по методу ЛМТО, является, по-видимому, заниженным, что типично для расчетов, основанных на теории функционала электронной плотности (см., например, [19,20]).

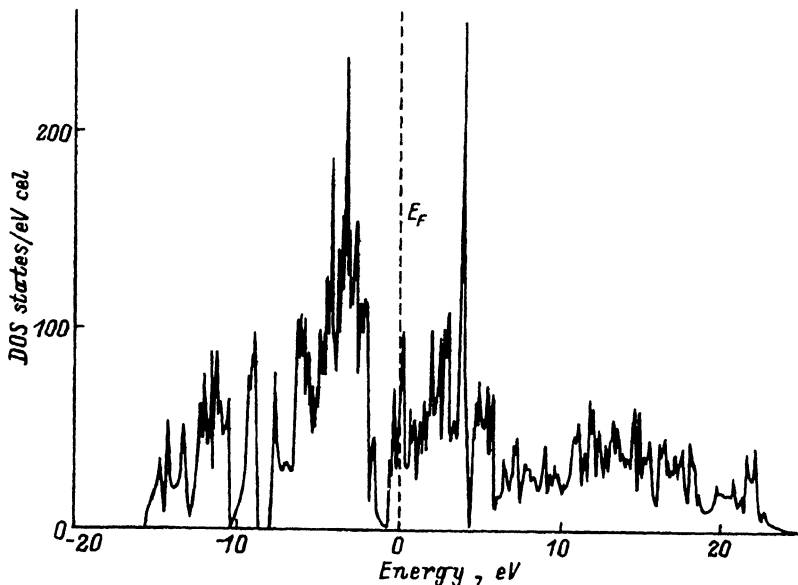


Рис. 6. Полная ПС для NiP_3 согласно расчетам по методу ЛМТО-ТВ.

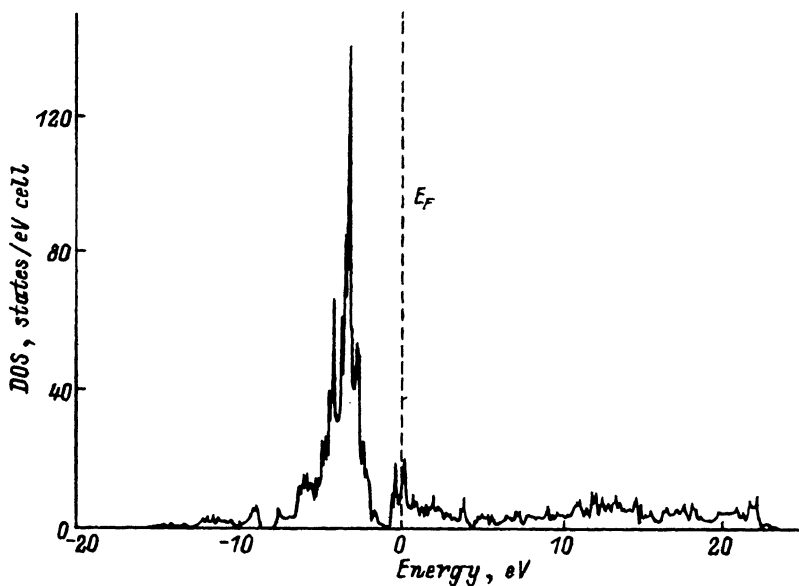


Рис. 7. Парциальная плотность d -состояний Ni согласно расчетам по методу ЛМТО-ТВ.

Из рис. 4–7 следует, что как верхние занятые состояния валентной зоны CoP_3 , так и состояния зоны проводимости NiP_3 составлены преимущественно из орбиталей фосфора. В случае NiP_3 атомы фосфора вносят вклад в полную ПС на уровне Ферми, равный 51.7 states/eV, а атомы никеля — только 13.7 states/eV. Дополнительные сведения о характере проводимости могут быть получены при построении кон-

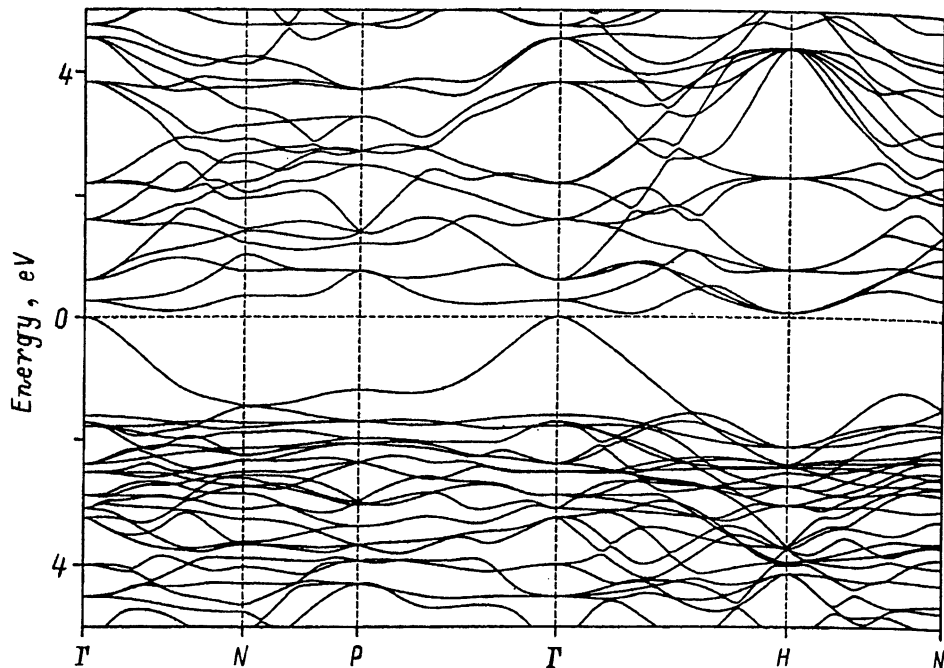


Рис. 8. Дисперсионные кривые для CoP_3 .

турных карт электронной плотности. Мы выполнили его для зонных состояний NiP_3 , расположенных внутри двух энергетических интервалов. Первый интервал имеет ширину 0.02 Ry и расположен под уровнем Ферми. При выбранной ширине интервала вычисленная электронная плотность (рис. 9, а) включает состояния от уровня Ферми NiP_3 до дна узкого пика, на левом склоне которого он расположен (рис. 6). Второго

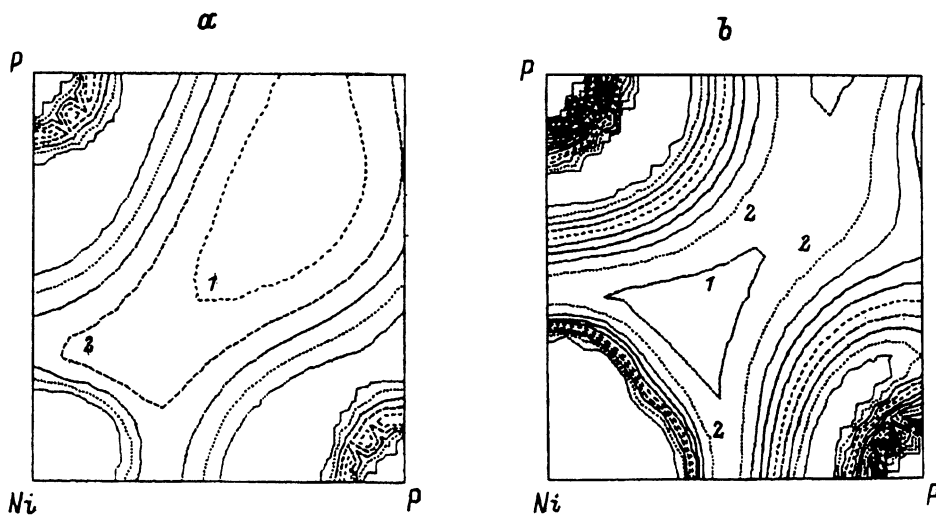


Рис. 9. Контурные карты электронной плотности для состояний вблизи уровня Ферми в NiP_3 (а) и в центре зоны ниже «полупроводниковой щели» (б).

интервал (от -0.22 до -0.20 Ry), согласно шкале на рис. 6, соответствует центру зоны, которая является верхней занятой для CoP_3 . Состояния этой зоны, отделенной от прочих зон CoP_3 (рис. 7), построены преимущественно из орбиталей фосфора, ориентированных перпендикулярно плоскости групп P_4 , что вполне соответствует результатам хюккелевских расчетов. Очевидно, в модели жестких зон данная зона является зоной проводимости соединения $\text{LaFe}_3\text{P}_{12}$ [6]. Контурные карты рис. 9, *a, b* строились по единой методике в интервале от 0.00001 до 0.001 electron/(at.u)³ проводилось по десять контуров для равноудаленных значений электронной плотности. Об участии атомов фосфора и никеля в формировании электронных состояний можно судить, например, по контурам 1 и 2. Их форма явно указывает на то, что вклады атомов фосфора занимают заметно большую часть пространства, чем вклады атомов никеля. Таким образом, подтверждается сделанный в [6] вывод о том, что электроны проводимости в $\text{LaFe}_3\text{P}_{12}$ принадлежат а основному фосфорной подрешетке, что оказывается справедливым и для NiP_3 .

Список литературы

- [1] Rundqvist S., Errson N.O. Ark. Kemi. **23**, 335 (1964).
- [2] Rundqvist S., Errson N.O. Ark. Kemi. **30**, 103 (1968).
- [3] Kjekshus A., Pedersen G. Acta Crystallogr. **14**, 1065 (1961).
- [4] Mandel N., Donohue J. Acta Crystallogr. Sect. **B27**, 2288 (1971).
- [5] Kjeksus A., Rakke T. Acta Chem. Scand. Sect. **A28**, 99 (1974).
- [6] Jung D., Whangbo M.-H., Alvarez S. Inorganic Chemistry **29**, 2252 (1990).
- [7] Alvarez S. Tables of parameters for extended Huckel calculations. University of Barcelona, Barcelona (1989). 35 p.
- [8] Hulliger F. Structure and Bonding (Berl.) **4**, 83 (1968).
- [9] Ackerman J., Wold A. J. Phys. Chem. Sol. **38**, 1013 (1977).
- [10] Jeitschko W., Braun D. Acta Crystallogr. Sect. **B33**, 3401 (1977).
- [11] Zappenfeld K., Jeitschko W. J. Phys. Chem. Sol. **54**, 1527 (1993).
- [12] Grandjean F., Gerard A., Braun D.J., Jeitschko W. J. Phys. Chem. Sol. **45**, 877 (1984).
- [13] Andersen O.K., Jepsen O. Phys. Rev. Lett. **53**, 2571 (1984); Andersen O.K., Pawlowska Z., Jepsen O. Phys. Rev. **B34**, 5253 (1986).
- [14] Andersen O.K., Jepsen O., Glotzel D. In: Highlights of Condensed-Matter Theory / Ed. F. Bassani, F. Fumi, M. P. Tosi. North-Holland. N.Y. (1985). P. 131.
- [15] Andersen O.K., Sob M. In: Electronic band structure and its applications / Ed. M. Yussouff. Springer. Berlin (1987). P. 77.
- [16] Krier G., Andersen O.K., Jepsen O., to be published.
- [17] Lowdin P.-O. J. Chem. Phys. **19**, 1396 (1951).
- [18] Jepsen O., Andersen O.K. Solid State Commun. **9**, 1763 (1971); Blochl P., Jepsen O., Andersen O.K. Phys. Rev. **B49**, 16223 (1994).
- [19] Жуков В.П., Медведева Н.И., Васильева И.Г., Губанов В.А. ФТТ **32**, 3676 (1990).
- [20] Medvedeva N.I., Zhukov V.P., Khodos M.Ya., Gubanov V.A. Phys. Stat. Sol. (b) **160**, 517 (1990).