

Электронная структура и спектральные характеристики Zn-замещенных клатратных силицидов

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

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия
Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

(Получена 30 ноября 2010 г. Принята к печати 3 декабря 2010 г.)

Представлены результаты комплексного теоретического исследования электронного строения Zn-замещенных клатратов на основе кремния. Расчет проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн. В результате расчета были получены зонные картины, полные и парциальные плотности электронных состояний, рентгеновские эмиссионные спектры. Анализируется влияние числа замещений и их положения в элементарной ячейке на электронно-энергетический спектр клатратов.

1. Введение

Первый клатратный силицид — силицид натрия был синтезирован в 1965 году [1]. Элементарная ячейка этого кристалла представляет собой упорядоченную совокупность кремниевых сфероидов, в полости которых находятся атомы Na, обеспечивающие стабильность решетки. Долгое время силициды с клатратной структурой не вызывали особого интереса исследователей. Их интенсивное изучение началось только в конце прошлого века. К тому времени были синтезированы клатратные силициды калия и бария, и оказалось, что свойства кремниевых клатратов зависят от сорта стабилизирующего атома [2–4]. Затем были синтезированы клатраты, в которых часть атомов клатратной решетки замещали атомы другого сорта [5–7]. Таким образом, появились широкие возможности для изменения свойств клатратных кристаллов. В 90-х годах прошлого века Слэк выдвинул гипотезу [8], согласно которой соединения, в которых слабо связанные атомы могут колебаться в ограниченном объеме, должны обладать аномально низкой теплопроводностью при высокой электропроводности. В клатратных кристаллах атом, стабилизирующий сфероид, заключен в ограниченном объеме и слабо связан с клатратной подрешеткой. Таким образом, клатраты оказались очевидными кандидатами на роль новых, перспективных термоэлектриков. Это послужило толчком интенсивным исследованиям их термоэлектрических свойств и попыткам эти свойства улучшить путем подбора сорта замещающего атома или атома, стабилизирующего сфероиды.

В настоящее время мало изучен механизм влияния замещающих атомов на электронную структуру клатратов. Немногочисленные теоретические работы (например, [9–12]) дают лишь общую информацию об электронном строении некоторых клатратных кристаллов. Экспериментальные работы практически отсутствуют. Однако очевидно, что без детального расчета электронного строения клатратов невозможно выяснить,

как и почему изменяются свойства полупроводниковых клатратов при замещении атомов решетки-хозяина на атомы другого сорта.

В данной работе представлены результаты расчета электронной структуры ряда Zn-замещенных клатратов на основе кремния — $\text{Ba}_8\text{Zn}_6\text{Si}_{40}$, $\text{Ba}_8\text{Zn}_7\text{Si}_{39}$ и $\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Si}_{38}$. Клатрат $\text{Ba}_8\text{Zn}_7\text{Si}_{39}$ впервые был синтезирован в 2009 году [13], и его электронная структура не изучена ни экспериментально, ни теоретически. В данной работе представлены также результаты расчета электронной структуры клатратов $\text{Ba}_8\text{Zn}_6\text{Si}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Si}_{38}$, что позволило проанализировать влияние количества замещающих атомов Zn на электронно-энергетический спектр клатратов. Кроме того, для клатратов $\text{Ba}_8\text{Zn}_7\text{Si}_{39}$ и $\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Si}_{38}$ были рассмотрены случаи с различным положением замещающих атомов в элементарной ячейке и изучено влияние кристаллографической позиции замещающего атома на электронные свойства кристалла.

2. Метод расчета

Расчет электронной структуры клатратов проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [14] в рамках локального приближения функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала в аппроксимации [15] и скалярно-релятивистского приближения [16]. В этом приближении учитываются все релятивистские эффекты, кроме спин-орбитального расщепления. Для расчетов электронной структуры использовался базис из 2517 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

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

[¶] E-mail: borsch-nadya@ya.ru

локальных парциальных плотностей электронных состояний

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

(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 интенсивности рентгеновских эмиссионных спектров

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

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

Zn-замещенные кремниевые клатраты кристаллизуются в примитивную кубическую ячейку пространственной группы $Pm\bar{3}n$ [13]. На одну элементарную ячейку приходится два полиэдра Si_{20} и шесть полиэдров Si_{24} . Атомы бария заполняют пустоты в 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 [13]. В расчете использовались данные о параметрах кристаллической решетки и координатах атомов для клатрата $\text{Ba}_8\text{Zn}_7\text{Si}_{39}$ из работы [13]. В этой работе сообщается о синтезе клатрата $\text{Ba}_8\text{Zn}_7\text{Si}_{39}$, в котором пять атомов цинка помещаются в позиции 6c и два атома — в позиции 24k (далее обозначается как Zn7(5_{6c}, 2_{24k})-замещенный клатрат). Чтобы изучить влияние кристаллографической позиции замещающих атомов на электронно-энергетический спектр клатрата, было проведено также теоретическое исследование электронной структуры клатрата $\text{Ba}_8\text{Zn}_7\text{Si}_{39}$ (Zn7(6_{6c}, 1_{24k})-замещенный клатрат), в котором шесть атомов цинка занимают 6c-позицию и один атом — 24k-позицию, и Zn7-замещенного клатрата, в котором шесть атомов цинка находятся в позиции 6c и один — в позиции 16i (далее обозначается как Zn7(6_{6c}, 1_{16i})-замещенный клатрат). Для изучения влияния числа замещающих атомов на электронные свойства клатрата была рассчитана электронная структура Zn6-замещенного клатрата $\text{Ba}_8\text{Zn}_6\text{Si}_{40}$ и Zn8-замещенного клатрата $\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Si}_{38}$. В клатрате $\text{Ba}_8\text{Zn}_6\text{Si}_{40}$ атомы цинка замещают атомы кремния в позиции 6c, для Zn8-замещенного клатрата рассматривались два варианта замещения: во-первых, когда шесть атомов Zn занимают позиции 6c, а еще два — позицию 16i (Zn8(6_{6c}, 2_{16i})-замещенный клатрат); во-вторых, когда шесть атомов Zn занимают позиции 6c, а еще два — позицию 24k (Zn8(6_{6c}, 2_{24k})-замещенный клатрат).

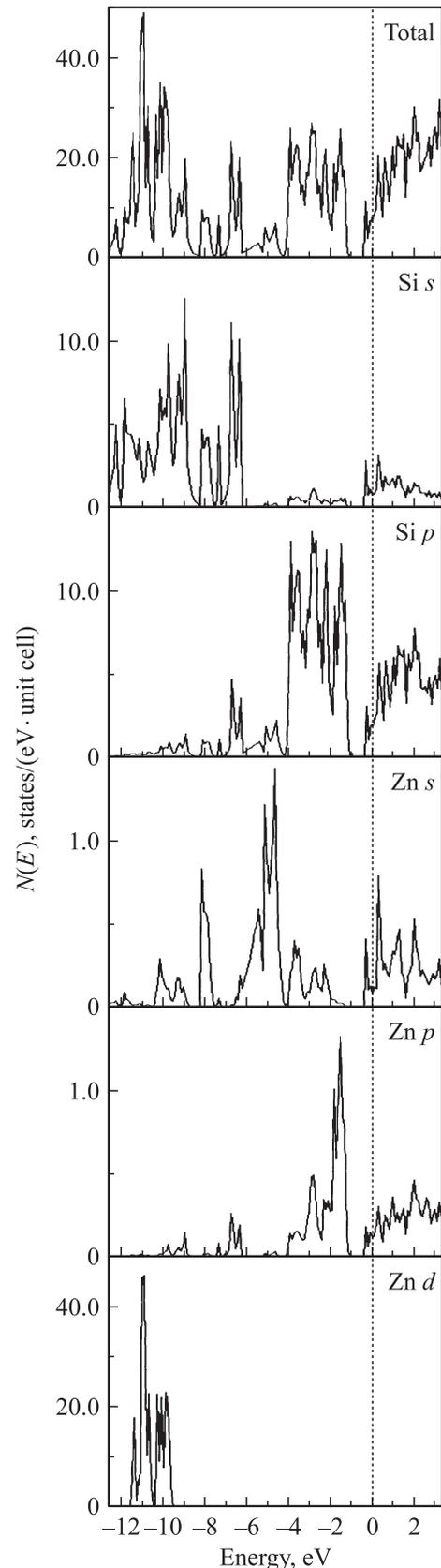


Рис. 1. Полная и парциальные плотности электронных состояний в клатрате $\text{Ba}_8\text{Zn}_6\text{Si}_{40}$.

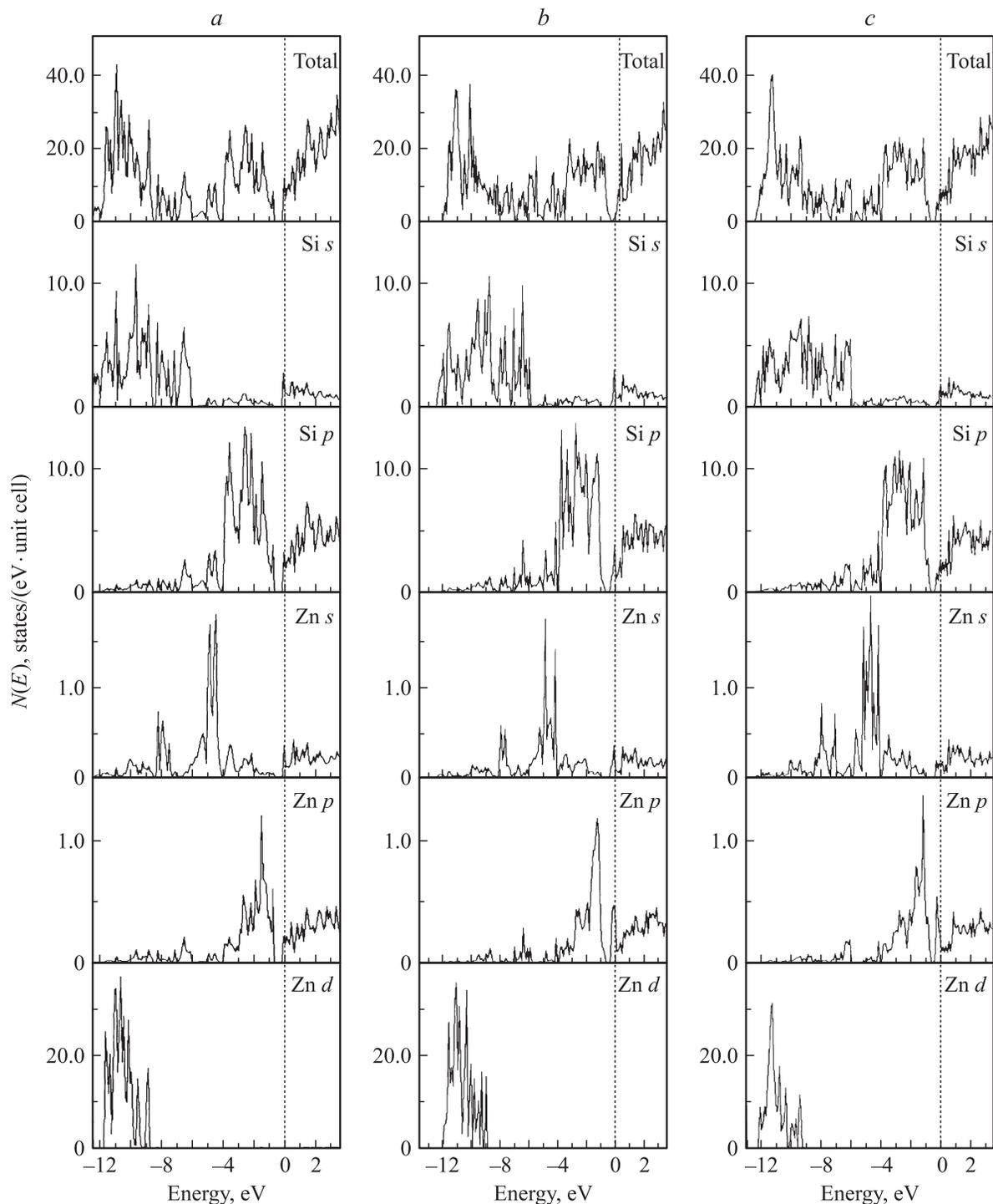


Рис. 2. Полная и парциальные плотности электронных состояний в клатратах $\text{Ba}_8\text{Zn}_7\text{Si}_{39}$ около уровня Ферми: *a* — в $\text{Zn}_7(6_{6c}, 1_{16i})$ -замещенном клатрате, *b* — в $\text{Zn}_7(6_{6c}, 1_{24k})$ -замещенном, *c* — в $\text{Zn}_7(5_{6c}, 2_{24k})$ -замещенном.

3. Зонная структура и плотность состояний

В валентной зоне Zn6-замещенного клатрата находится 122 энергетические зоны, валентную зону Zn7-замещенных клатратов образуют 127 энергетических зон, а Zn8-замещенных — 122 зоны. Если не учитывать зоны,

соответствующие $3d$ -состояниям Zn, то оказывается, что в валентной зоне каждого из рассматриваемых клатратов содержится одинаковое число зон, а именно 92 энергетические зоны. Причина заключается в том, что атомы решетки-хозяина стремятся к образованию тетраэдрических связей. Для этого необходимо заполнение Zn $4p$ -оболочек, т.е. атомы Zn должны иметь

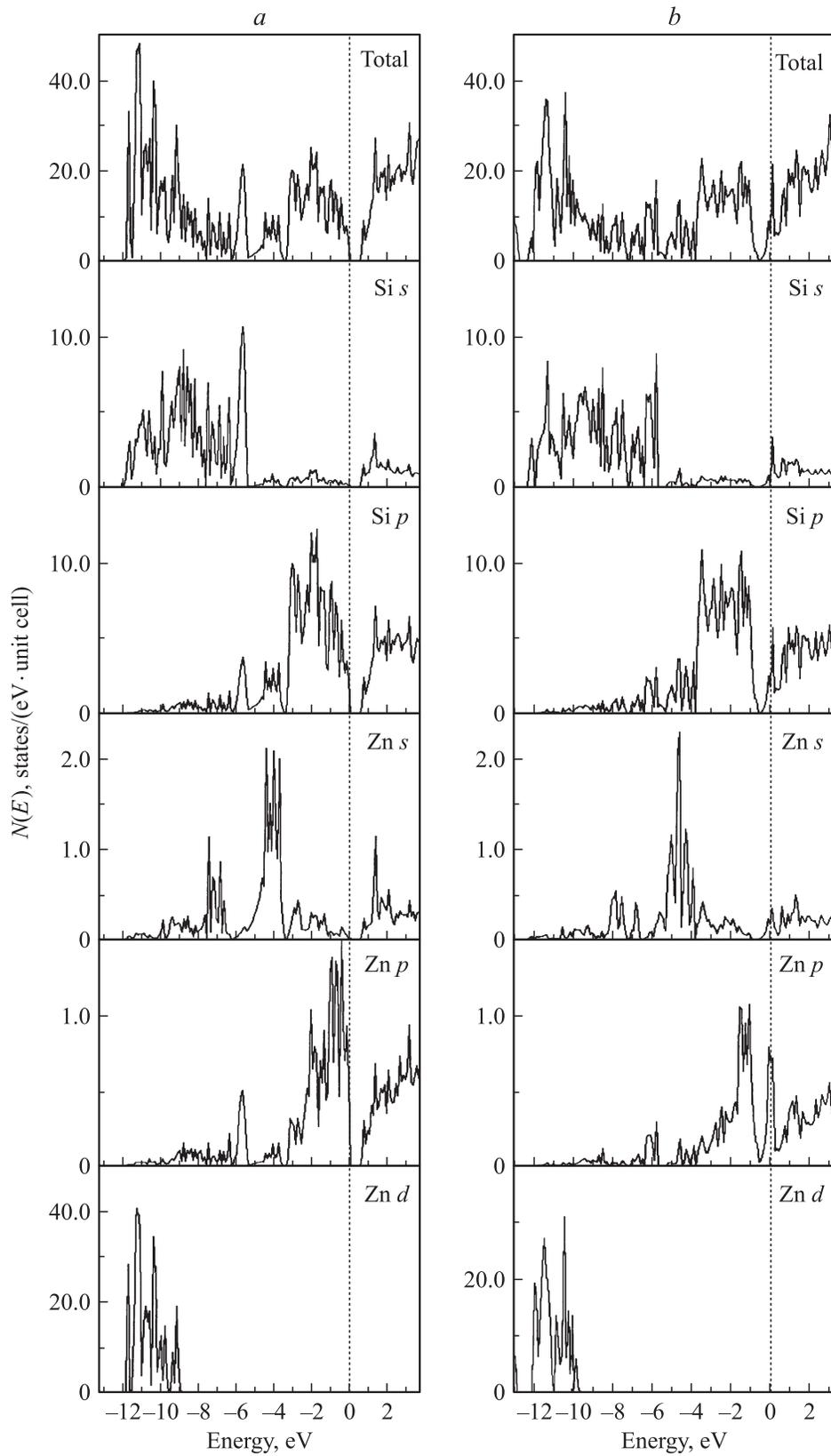


Рис. 3. Полная и парциальные плотности электронных состояний в клатратах $\text{Ba}_8\text{Zn}_8\text{Si}_{38}$ около уровня Ферми: *a* — в $\text{Zn}_8(66c, 216i)$ -замещенном клатрате, *b* — в $\text{Zn}_8(66c, 224k)$ -замещенном.

валентную конфигурацию $4s^2 4p^2$. Атомы Ва 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 Zn6-замещенном клатрате 12 из 16 полученных от атомов Ва электронов используются для образования тетраэдрических ковалентных связей атомов Zn с атомами Si, а оставшиеся 4 электрона заполняют зоны у дна зоны проводимости. В Zn7-замещенном клатрате для образования ковалентных связей Zn–Si необходимо 14 электронов, таким образом в этих клатратах имеется два избыточных электрона на элементарную ячейку. В клатрате $Ba_8Zn_8Si_{38}$ для образования связей Zn–Si нужно как раз 16 электронов, поэтому все электроны, отданные атомами Ва, используются для этого и в ячейке нет ни дефицита, ни избытка электронов.

Для незамещенных кремниевых клатратов, в том числе для клатрата Ba_8Si_{46} , характерно разделение зонной картины на три группы энергетических зон [9,10]. При этом первая группа зон, расположенная в низкоэнергетической части валентной полосы, включает зоны, заполненные $3s$ -электронами Si, а вторая группа, в высокоэнергетической части валентной зоны, включает зоны, заполненные $3p$ -электронами Si. Третья группа энергетических зон преимущественно расположена в зоне проводимости клатратов. Группы зон разделяются энергетическими щелями.

В Zn-замещенных кремниевых клатратах валентная зона непрерывна, нет четкого разделения на группы энергетических зон. Как показывает расчет парциальных плотностей состояний (рис. 1–3), в низкоэнергетической части валентной зоны доминирует вклад $3s$ -состояний Si и у дна валентной зоны вклад $3d$ -состояний Zn. В высокоэнергетической части валентной зоны преимущественный вклад вносят $3p$ -состояния Si. В энергетическом интервале от -6 до -4 эВ происходит гибридизация валентных состояний кремния и $3s$ -состояний Zn, что и приводит к закрытию щели. Расчет локальных парциальных плотностей состояний показал, что в плотности $3s$ -состояний тех атомов кремния, которые не имеют в ближайшем окружении замещающих атомов цинка, имеется энергетическая щель, аналогичная той, которая разделяет валентную зону незамещенных клатратов. В свою очередь, наличие атомов цинка в ближайшем окружении атома кремния приводит к тому, что плотность его $3s$ -состояний практически непрерывно распределяется по валентной зоне. Для $3p$ -состояний Si такой закономерности нет — плотность $3p$ -состояний всех атомов кремния, независимо от наличия атомов Zn в ближайшем окружении, непрерывна.

В интервале от -8 до -6 эВ находится так называемая s – p -область, т.е. область гибридизации $3s$ - и $3p$ -состояний Si. В зонной картине всех рассматриваемых клатратов этой области соответствуют 14 энергетических зон.

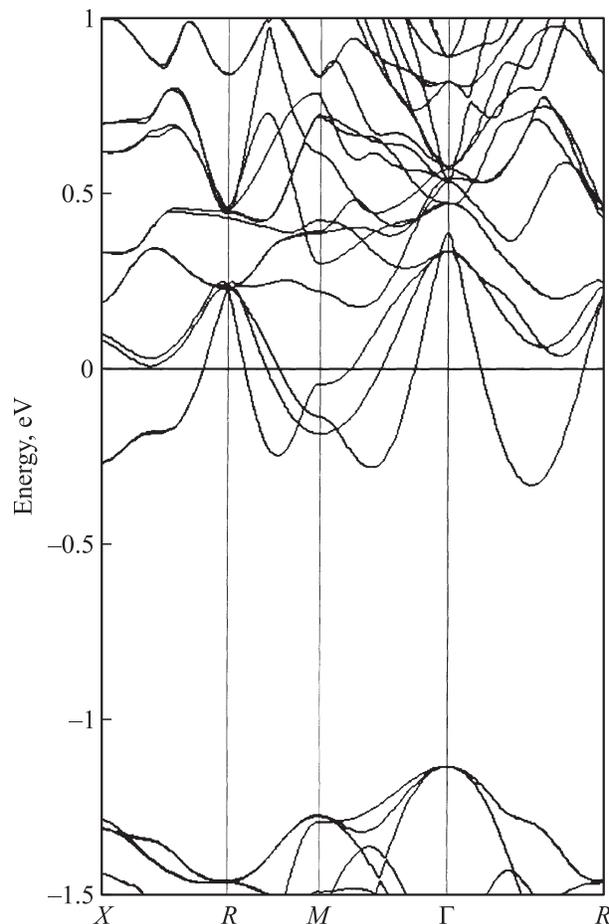


Рис. 4. Структура энергетических зон в клатрате $Ba_8Zn_6Si_{40}$ около уровня Ферми.

На рис. 4–6 показана структура зон в прифермиевской области клатратов. В Zn6-замещенном клатрате уровень Ферми пересекает дно зоны проводимости, т.е. этот клатрат обладает металлическими свойствами. В Zn7-замещенных клатратах две зоны у дна зоны проводимости заполнены частично, т.е. уровень Ферми также расположен в зоне проводимости, и эти клатраты являются металлами. Такой вывод согласуется с экспериментальными данными о проводимости Zn7(5_{6c} , 2_{24k})-замещенного клатрата [13]. В Zn8(6_{6c} , 2_{24k})-замещенном клатрате уровень Ферми пересекают две зоны — верхняя зона валентной полосы и нижняя зона зоны проводимости. Эти две энергетические зоны не пересекаются, но перекрываются по энергетической шкале. Такая структура энергетических зон на уровне Ферми свидетельствует о том, что данное соотношение является полуметаллом. В Zn8(6_{6c} , 2_{16i})-замещенном клатрате уровень Ферми расположен в запрещенной зоне, разделяя валентную зону и зону проводимости. Таким образом, этот клатрат является полупроводником. При этом максимум валентной зоны находится в точке Γ , а минимум зоны проводимости — в точке M , т.е. этот полупроводник —

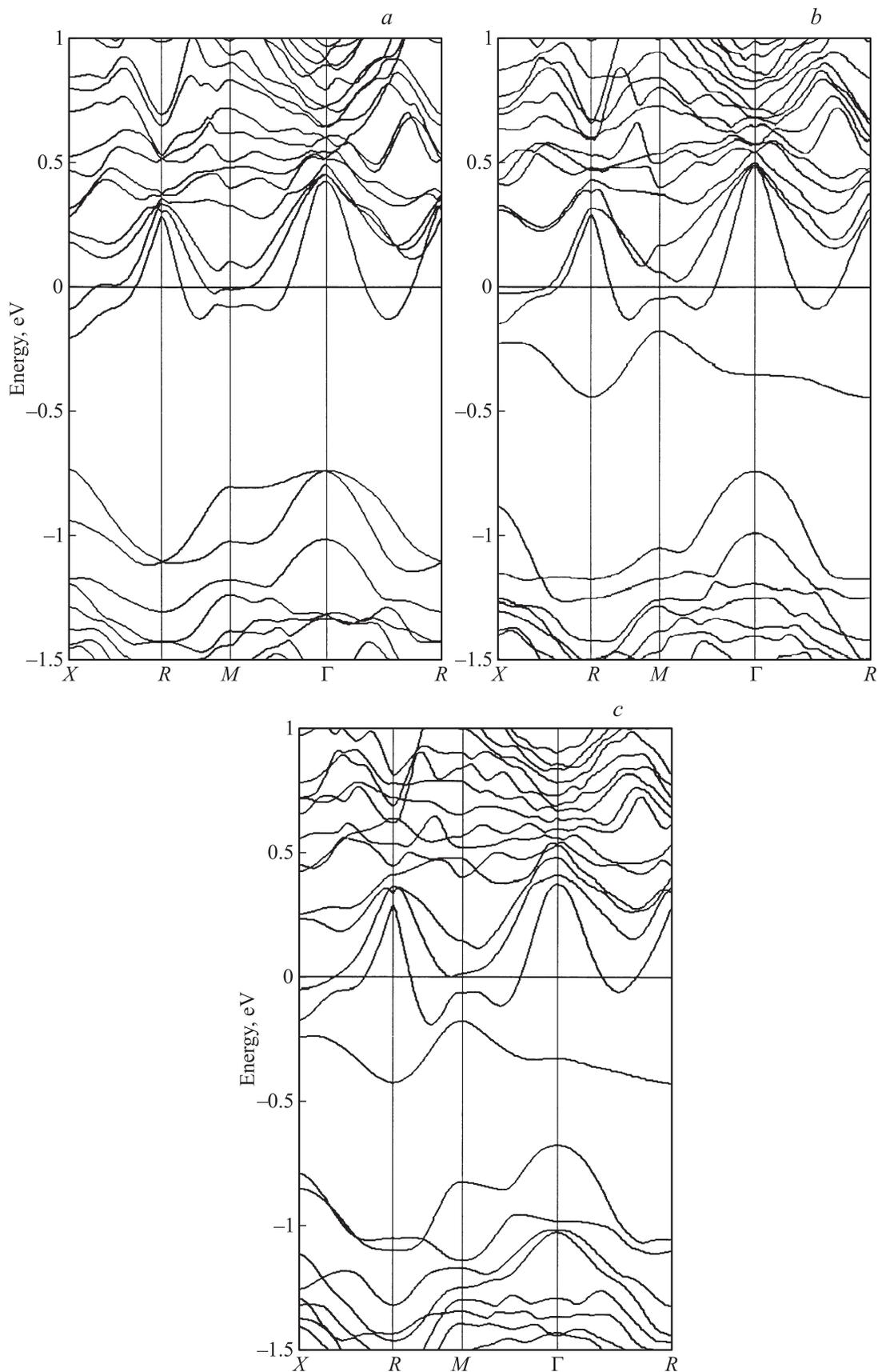


Рис. 5. Структура энергетических зон в клатратах $\text{Ba}_8\text{Zn}_7\text{Si}_{39}$ около уровня Ферми: *a* — в $\text{Zn}_7(6_{6c}, 1_{16i})$ -замещенном клатрате, *b* — в $\text{Zn}_7(6_{6c}, 1_{24k})$ -замещенном, *c* — в $\text{Zn}_7(5_{6c}, 2_{24k})$ -замещенном.

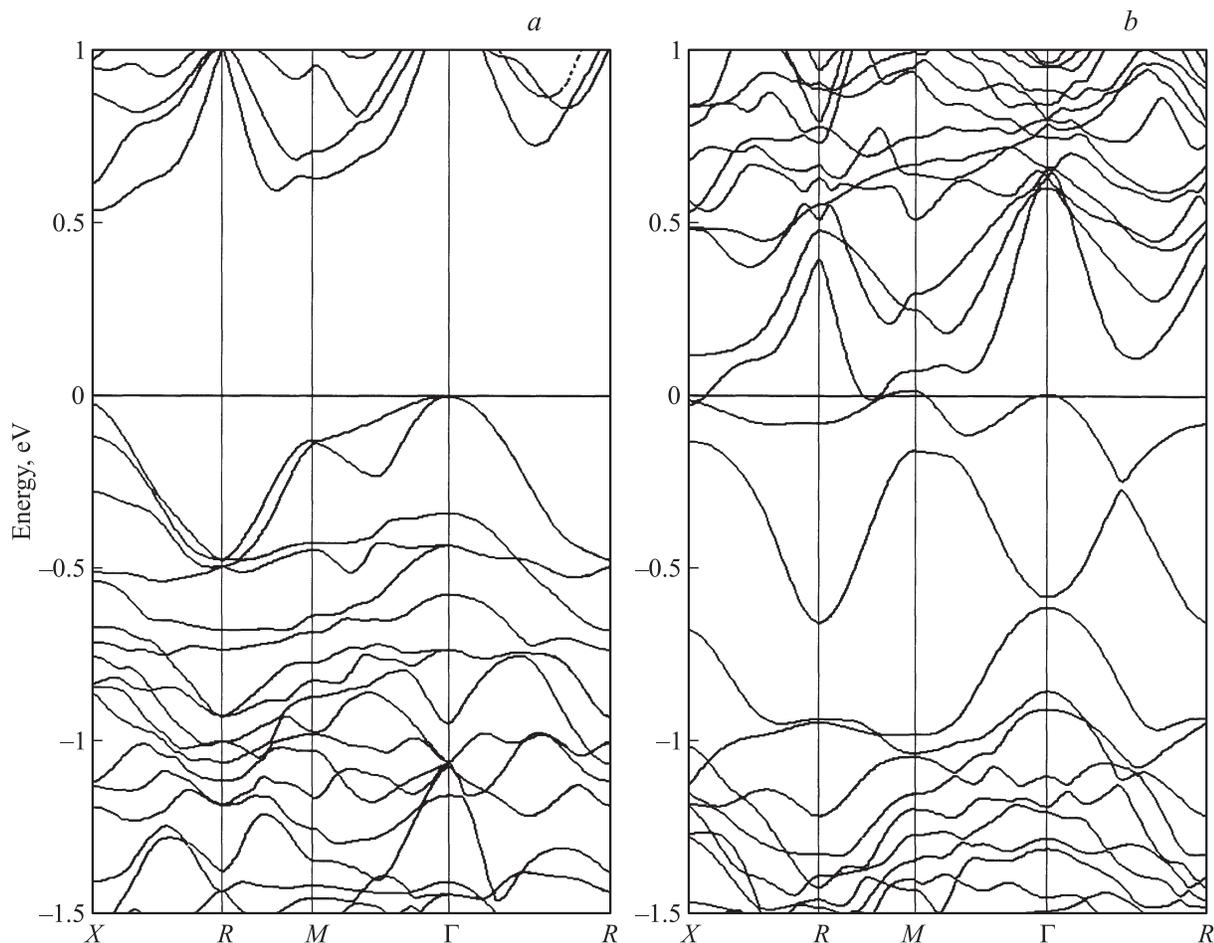


Рис. 6. Структура энергетических зон в клатратах $Ba_8Zn_8Si_{38}$ около уровня Ферми: *a* — в $Zn_8(6_{6c}, 2_{16i})$ -замещенном клатрате, *b* — в $Zn_8(6_{6c}, 2_{24k})$ -замещенном.

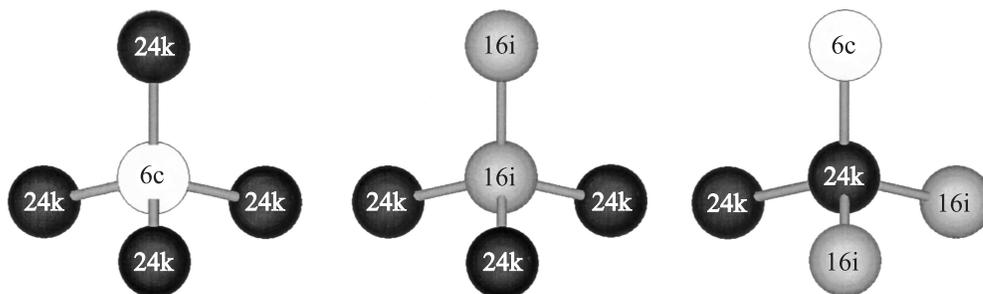


Рис. 7. Координационные тетраэдры атомов клатратной решетки из неэквивалентных кристаллографических позиций.

непрямоугольный. Ширина запрещенной зоны составляет 0.53 эВ.

В обоих Zn7-замещенных клатратах с замещением $6c + 24k$ от основной части валентной зоны отщепляется одна энергетическая зона, а в $Zn_8(6_{6c}, 2_{24k})$ -замещенном — две энергетические зоны, верхняя из которых перекрывается с нижней зоной зоны проводимости (рис. 5, 6). Природу этих зон легко понять, если рассмотреть локальные парциальные плотности электронных состояний для атомов цинка из неэкви-

валентных кристаллографических позиций. Ближайшее окружение $6c$ -атома состоит из трех $24k$ -атомов (рис. 7). При этом, в силу симметрии элементарной ячейки, в окружении $6c$ -атома может быть не более одного замещающего атома цинка. Следовательно, в клатратах с замещениями $6c + 24k$ обязательно есть пара соседствующих атомов цинка ($6c$ -атом и $24k$ -атом), и число этих пар равно числу замещающих атомов в $24k$ -позиции. Как показал расчет, плотность $4p$ -состояний атомов цинка, имеющих в своем окружении атомы цинка, рас-

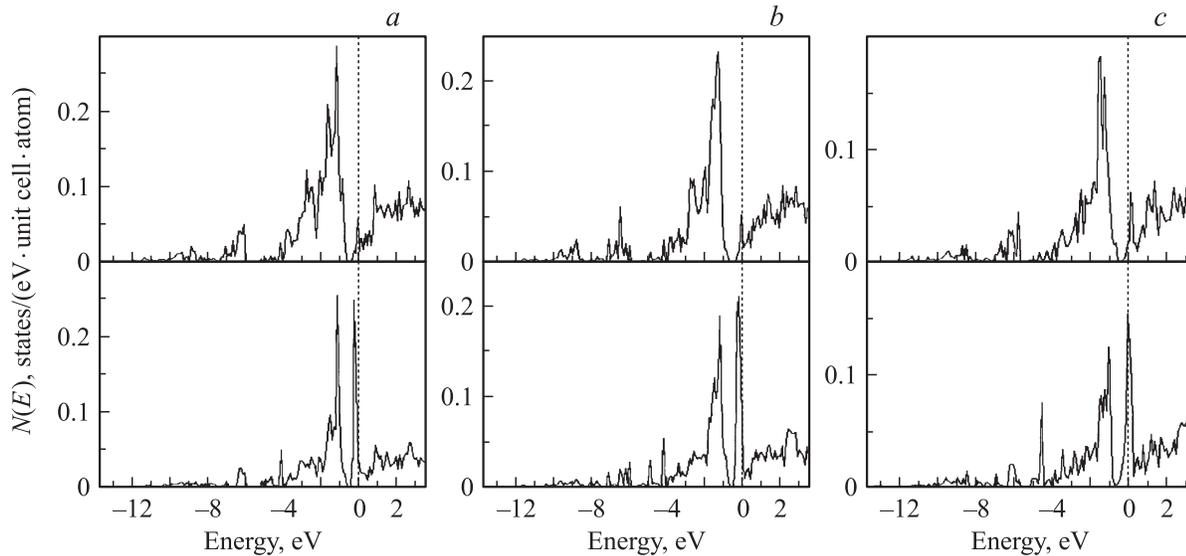


Рис. 8. Локальные парциальные плотности электронных состояний атомов цинка в клатратах с замещениями $6c + 24k$: *a* — в $Zn7(6_{6c}, 1_{24k})$ -замещенном, *b* — в $Zn7(5_{6c}, 2_{24k})$ -замещенном, *c* — в $Zn8(6_{6c}, 2_{24k})$ -замещенном. Сверху — для атомов цинка, не имеющих в ближайшем окружении атомов цинка, снизу — для атомов цинка, имеющих в ближайшем окружении атомы цинка.

щепляется около уровня Ферми (рис. 8). Плотность $4p$ -состояний таких атомов имеет два основных максимума — максимум при энергии -1.5 эВ, соответствующий связям $Zn-Si$, и максимум непосредственно около уровня Ферми, который соответствует менее прочным связям $Zn-Zn$. В клатратах $Ba_8Zn_7Si_{39}$ с замещениями $6c + 24k$ имеется только два соседствующих атома цинка, т.е. одна связь $Zn-Zn$. Этой связи соответствует одна отщепленная энергетическая зона. В элементарной ячейке клатрата $Ba_8Zn_8Si_{40}$ с замещениями $6c + 24k$ имеются две связи $Zn-Zn$, которым соответствуют две отщепленные энергетические зоны. В клатратах с замещениями $6c + 16i$ в ближайшем окружении $16i$ -атомов имеются три $24k$ -атома и один $16i$ -атом (рис. 7); следовательно, все замещающие атомы цинка окружены только атомами кремния. Поэтому плотность $4p$ -состояний Zn в этих клатратах равномерна, в ней отсутствует максимум на уровне Ферми, а значит и отщепленные зоны у потолка валентной зоны (рис. 2, 3).

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что кристаллографическая позиция замещающих атомов определяет ширину энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости клатрата. Это объясняет, почему в эксперименте был синтезирован именно $Zn7(5_{6c}, 2_{24k})$ -замещенный клатрат. В этом клатрате энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости отсутствует благодаря тому, что отщепленная верхняя зона валентной полосы перекрывается с зоной проводимости. Это значит, что в этом клатрате заполнение избыточными электронами дна зоны проводимости энергетически более выгодно, чем в клатратах с другими вариантами замещения.

$Zn8$ -замещенный клатрат, напротив, должен быть синтезирован при замещении атомов кремния в $16i$ -позиции. В $Zn8$ -замещенном клатрате нет избытка электронов, поэтому ширина энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости не является решающим фактором при выборе замещающими атомами кристаллографической позиции. Очевидно, что в этом случае решающим фактором являются характеристики кристаллографических позиций. Важным отличием $24k$ -позиции от остальных является то, что углы в координационном тетраэдре $24k$ -атома существенно отличаются от „идеального“ ковалентного угла 109.45° и составляют $\sim 124^\circ$ [13]. Это значит, что атомам, находящимся в этой позиции, сложнее образовать полноценные ковалентные связи, поэтому $Zn(24k)$ -атомы слабее связаны с соседними. В $Zn7$ -замещенных клатратах с замещениями $6c + 24k$ это приводит к появлению отщепленной зоны около уровня Ферми, что для такого стехиометрического состава энергетически выгодно. В $Zn8$ -замещенном клатрате из-за отсутствия лишних электронов в ячейке более выгодно замещение, при котором атомы Zn образуют наиболее стабильные ковалентные связи, т.е. замещение $6c + 16i$.

4. Рентгеновские эмиссионные спектры

На рис. 9, *a* показаны рентгеновские эмиссионные $Si L_{2,3}$ -спектры клатратов. Эти спектры соответствуют $3s3d \rightarrow 2p$ переходам и, следовательно, отражают $3s$ - и $3d$ -состояния валентной зоны Si . В спектрах рассматриваемых клатратов доминирует вклад $3s$ -состояний Si , а вклад $3d$ -состояний Si является незначительным.

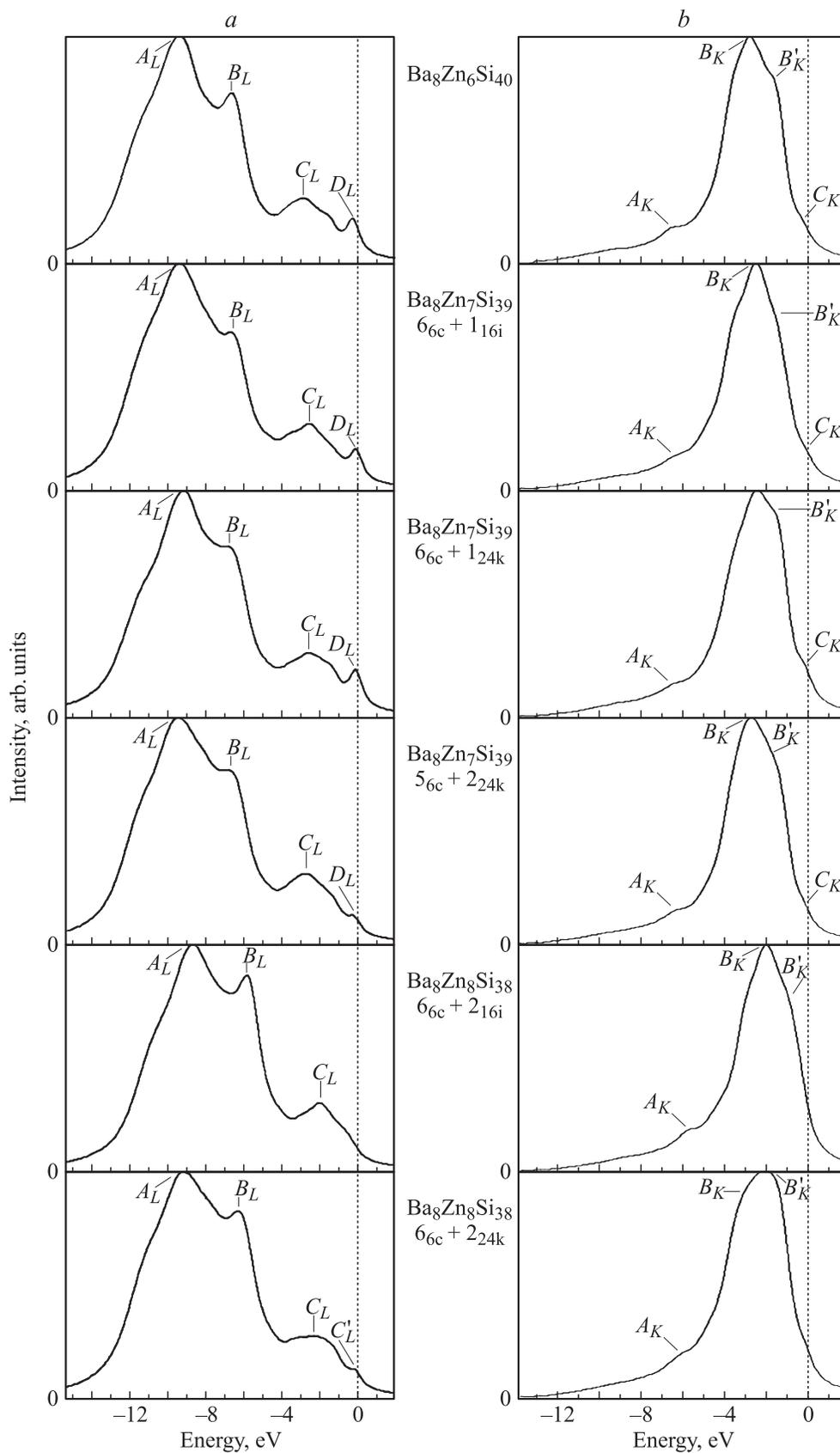


Рис. 9. Рентгеновские эмиссионные *a* — $K_{\beta 1,3}$ -спектры Si, *b* — $L_{2,3}$ -спектры клатратов.

В полных Si $L_{2,3}$ -спектрах Zn6- и Zn7-замещенных клатратов можно выделить четыре основных максимума — A_L , B_L , C_L и D_L , а в спектрах Zn8-замещенного — три максимума A_L , B_L , C_L (рис. 9, а). Наличие максимума D_L в прифермиевской области связано с избытком электронов в элементарной ячейке Zn6- и Zn7-замещенных клатратов. Как было отмечено выше, избыточные электроны (четыре в Zn6-замещенном клатрате и два — в Zn7-замещенном) заполняют зоны у дна зоны проводимости. В Si $L_{2,3}$ -спектрах этим зонам соответствует максимум D_L около уровня Ферми. В Zn8-замещенных клатратах нет избытка электронов и, следовательно, в Si $L_{2,3}$ -спектрах отсутствует максимум D_L . Отметим, что в спектре Zn8-замещенного клатрата с замещениями $6s + 24k$ около уровня Ферми имеется небольшой максимум C'_L . Однако его природа иная, чем у максимума D_L . Как показал расчет зонной структуры, в этом клатрате от валентной зоны отщепляются две энергетические зоны, что и является причиной появления дополнительной особенности C'_L . У потолка валентной зоны Zn7-замещенных клатратов также имеется отщепленная зона, но порожденный ею максимум C'_L в спектрах поглощается более интенсивным максимумом D_L и не может быть выделен.

Относительная интенсивность максимума B_L в полных Si $L_{2,3}$ -спектрах возрастает с ростом числа замещающих атомов в ячейке клатрата. Кроме того, наблюдается зависимость и от кристаллографической позиции атомов Zn. Так, в спектре Zn7(5_{6c} , 2_{24k})-замещенного клатрата интенсивность максимума B_L выше, чем в спектрах других Zn7-замещенных клатратов. И, напротив, в спектре Zn8-замещенного клатрата с замещениями $6s + 24k$ интенсивность ниже, чем в спектре клатрата с замещениями $6s + 16i$. Как можно увидеть из расчета парциальных плотностей состояний, максимум B_L отражает $3s$ -состояния Si, гибридные с $3p$ -состояниями Si, поэтому относительная интенсивность этого максимума свидетельствует о степени гибридизации $3s$ - и $3p$ -состояний Si. Можно предположить, что для Zn7-замещенного клатрата наиболее предпочтительно замещение $6s + 24k$, а для Zn8-замещенного — замещение $6s + 16i$, поскольку в этих случаях степень гибридизации $3s$ - и $3p$ -состояний Si выше. Этот вывод еще раз подтверждает изложенные в предыдущем разделе расчеты, основанные на анализе структуры зон около уровня Ферми.

Анализ локальных Si $L_{2,3}$ -спектров показал, что на форму спектра существенно влияет кристаллографическая позиция атомов в ячейке клатрата. В спектрах 16i-атомов интенсивность максимума B_L существенно выше, чем в спектрах 24k-атомов. Во всех клатратах в спектрах 24k-атомов доминирует максимум A_L , тогда как в 16i-спектрах Zn6-замещенного клатрата интенсивности максимумов A_L и B_L практически равны, а в 16i-спектрах Zn8-замещенного максимум B_L является доминирующим. В 16i-спектрах Zn7-замещенных клатратов, хотя наиболее интенсивным является максимум A_L ,

интенсивность максимума B_L значительно больше, чем в 24k-спектрах. Исходя из этих фактов, можно заключить, что валентные s -состояния атомов кремния из 16i-позиции активнее участвуют в $s-p$ -гибридизации.

На рис. 9, б показаны рентгеновские эмиссионные Si $K_{\beta 1,3}$ -спектры клатратов. Si $K_{\beta 1,3}$ -спектры соответствуют $3p \rightarrow 1s$ переходам, т.е. отражают валентные p -состояния кремния. В Si $K_{\beta 1,3}$ -спектрах Zn6- и Zn7-замещенных клатратов имеются три основных максимума — A_K , B_K и C_K , а в спектрах Zn8-замещенных — два максимума A_K и B_K . Максимум C_K в прифермиевской области обусловлен избытком электронов в элементарной ячейке клатратов.

Главный максимум B_K имеет тонкую структуру с дополнительной особенностью B'_K . Интенсивность особенности B'_K зависит от числа замещающих атомов и их кристаллографической позиции: по мере увеличения числа замещающих атомов Zn в элементарной ячейке клатрата максимум B'_K становится более интенсивным, и в спектрах $6s + 24k$ -замещенных клатратов его интенсивность больше, чем в спектрах $6s + 16i$ -замещенных с той же стехиометрией. Особенность B'_K при энергии -1.5 эВ обусловлена гибридизацией Si $3p$ - и Zn $4p$ -состояний, плотность которых имеет максимум как раз при этой энергии (рис. 1–3). В локальных Si $K_{\beta 1,3}$ -спектрах 24k-атомов интенсивность особенности B'_K значительно выше, чем в спектрах 16i-атомов, а в спектре 24k-атомов в Zn8(6_{6c} , 2_{24k})-замещенном клатрате интенсивность максимума B'_K даже превосходит интенсивность максимума B_K . Очевидно, что это связано с наличием атомов Zn в ближайшем окружении всех 24k-атомов и их отсутствием в окружении большинства 16i-атомов.

5. Заключение

В низкоэнергетической части валентной зоны Zn-замещенных клатратных силицидов доминирует вклад $3s$ -состояний Si, в области высоких энергий — вклад $3p$ -состояний Si. Замещающие атомы цинка являются акцепторами электронов в элементарной ячейке клатрата и стремятся образовать валентную конфигурацию, необходимую для создания ковалентных тетраэдрических связей с атомами кремния. Энергетическая щель в валентной зоне, свойственная незамещенным кремниевым клатратам, в Zn-замещенных клатратах закрывается.

Количество замещающих атомов цинка влияет на электронно-энергетический спектр в прифермиевской области клатрата и определяет характер проводимости кристалла. Кристаллографическая позиция замещающих атомов определяет ширину энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости клатрата.

Si $L_{2,3}$ -спектры Zn6- и Zn7-замещенных клатратов имеют структуру с четырьмя основными максимумами, а спектры Zn8-замещенных клатратов — трехпиковую структуру. Относительная интенсивность максимумов

в Si $L_{2,3}$ -спектрах зависит от количества замещающих атомов Zn и их кристаллографической позиции в элементарной ячейке.

В Si $K_{\beta_{1,3}}$ -спектрах Zn6- и Zn7-замещенных клатратов имеется три основных максимума, а в спектрах Zn8-замещенного клатрата — два. Гибридизация p -состояний Si с p -состояниями замещающих атомов цинка приводит к расщеплению главного максимума. Расщепление наиболее заметно в локальных $K_{\beta_{1,3}}$ -спектрах тех атомов кремния, которые имеют в ближайшем окружении атомы цинка.

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] F. Shimizu, Y. Maniwa, K. Kume, K. Kawaji, S. Yamanaka, M. Ishikawa. *Phys. Rev. B*, **54**, 13 242 (1996).
- [3] J.S. Tse, S. Desgreniers, Li Zhi-qiang, M.R. Ferguson, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B*, **89**, 195 507 (2002).
- [4] H. Kawaji, H. Horie, S. Yamanaka, M. Ishikawa. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1427 (1995).
- [5] H. Sakamoto, H. Tou, H. Ishii, Y. Maniwa, E.A. Reny, S. Yamanaka. *Physica C*, **341–348**, 2135 (2000).
- [6] H. Fukuoka, J. Kiyoto, S. Yamanaka. *J. Sol. St. Chem.*, **175**, 237 (2003).
- [7] N. Jaussaud, P. Gravereau, S. Pechev, B. Chevalier, M. Menetrier, P. Dordor, R. Decourt, G. Goglio, C. Cros, M. Pouchard. *C.R. Chimie*, **8**, **39** (2005).
- [8] G.A. Slack. *Mater. Res. Symp. Proc.*, **478**, 47 (1997).
- [9] K. Moriguchi, M. Yonemura, A. Shintani, S. Yamanaka. *Phys. Rev. B*, **61**, 9859 (2000).
- [10] K. Moriguchi, S. Munetoh, A. Shintani. *Phys. Rev. B*, **62**, 7138 (2000).
- [11] S. Saito, A. Oshiyama. *Phys. Rev. B*, **51**, 2628 (1995).
- [12] Yang Li, Ruihong Zhang, Yang Liul, Ning Chen, Z.P. Luo, Xingqiao Ma, Guohui Cao, Z.S. Feng, Chia-Ren Hu, Joseph H. Ross, Jr. *Phys. Rev. B*, **75**, 054 513 (2007).
- [13] N. Nasir, A. Grytsiv, N. Melnychenko-Koblyuk, P. Rogl, E. Bauer, R. Lackner, E. Royanian, G. Giester, A. Saccone. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **21**, 385 404 (2009).
- [14] S.N. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
- [15] D.D. Koelling, G.O. Arbman. *J. Phys. F*, **5**, 2041 (1975).
- [16] A.H. MacDonald, W.E. Pickett, D.D. Koelling. *J. Phys. C*, **13**, 2675 (1980).

Редактор Т.А. Полянская

Electron structure and spectral characteristics of Zn-substituted clathrate silicides

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

Voronezh State Technical University,

394026 Voronezh, Russia

* Voronezh State University,

394006 Voronezh, Russia

Abstract Theoretical investigation of electronic structure and spectral characteristics of Zn-substituted Si-based clathrates are presented. Band structure, total and partial density of states and X-ray emission spectra were obtained as results of the calculation. Influence of the sort, crystallographic position and number of substituted Zn atoms on a electron spectra was considered. In calculation the linearized augmented plane wave method was used.