

Особенности электронной структуры халькогенидов элементов 4-ой и 5-ой группы – эффективных термоэлектриков и перспективных материалов для изготовления лазерной дисковой и энергонезависимой памяти

В.Г. Орлов^{1,2}, Г.С. Сергеев¹

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

²Московский физико-технический институт (государственный университет)

С помощью кода WIEN2k (программа для расчетов свойств кристаллов на основе метода присоединенных плоских волн плюс локальные орбитали) [1] выполнены расчеты электронной зонной структуры кристаллов стехиометрических соединений GeTe, Sb₂Te₃ и Bi₂Te₃, которые являются узкозонными полупроводниками, известными как материалы с высокой термоэлектрической эффективностью [2]. Интегральной характеристикой кинетических свойств полупроводника является термоэлектрическая добротность

$$Z = \sigma s^2 / \kappa, \quad (1)$$

где σ – проводимость, s – термоэдс (коэффициент Зеебека), κ – теплопроводность. Данный параметр, умноженный на температуру T , безразмерен. Безразмерная термоэлектрическая добротность ZT определяет эффективность термоэлектрического преобразования энергии и чувствительна к физическим характеристикам образца [2], в частности, к особенностям его электронной зонной структуры. У лучших материалов максимальные значения ZT в оптимальной для работы термоэлектрических устройств области температур порядка 1.

С целью определения путей поиска новых, более эффективных термоэлектрических полупроводниковых материалов нами были проведены исследования особенностей в распределении электронной плотности в указанных выше полупроводниковых соединениях, которые, как выяснилось в последние годы, послужили основой для разработки сплавов, переходящих из кристаллического состояния в аморфное и совершающих обратный переход под действием лазерного излучения или импульса электрического тока за необычайно короткие времена порядка 1-100 нсек. Эти сплавы, получившие название материалов, меняющих свое фазовое состояние (phase change materials (PCM)), стали широко использоваться для изготовления различных видов оптической перезаписываемой памяти – компакт-дисков (CD), цифровых универсальных дисков (DVD), дисков на основе Blu-Ray технологии (Blu-Ray discs BD) [3]. Высоко также оцениваются потенциальные возможности создания на основе PCM энергонезависимой электронной памяти [4]. Востребованность PCM в практически важных приложениях для хранения данных обусловлена сочетанием их уникальных свойств: заметным различием оптических характеристик (коэффициентов отражения и пропускания лазерного света в широком спектральном диапазоне) в аморфном и кристаллическом состоянии, малыми временами и низким энергетическим порогом кристаллизации и аморфизации под действием лазерного излучения или импульса электрического тока, резким увеличением электросопротивления при переходе из кристаллического в аморфное состояние, стабильностью фазового состояния в области температур от комнатной до 150-200 °С и способностью выдерживать большое число циклов перезаписи данных без заметного ухудшения свойств ячейки памяти. Признано, что выяснение особенностей электронного строения PCM является ключевым моментом для понимания их уникальных свойств [5].

В качестве метода исследования особенностей в распределении электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в полупроводниковых соединениях GeTe, Sb₂Te₃ и Bi₂Te₃ нами был использован метод, широко применяющийся в квантовой химии молекул [6] и конденсированных сред [7], основанный на анализе матрицы вторых производных электронной плотности по координатам, называемой матрицей Гессе или гессианом:

$$(\partial^2 \rho / \partial x_i \partial x_j), \quad (2)$$

где $i, j = 1, 2, 3$, $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$. При этом электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$, которая находится либо из экспериментов, либо расчетным путем, рассматривается как скалярное поле. Точки \mathbf{r}_c , в которых градиент электронной плотности обращается в ноль $\nabla \rho(\mathbf{r}_c) = 0$, называются критическими. В этих точках электронная плотность обладает экстремальными свойствами (имеет минимум или максимум, а также может быть седловой точкой). Сумма диагональных

матричных элементов – лапласиан $\nabla^2 \rho = \partial^2 \rho / \partial x^2 + \partial^2 \rho / \partial y^2 + \partial^2 \rho / \partial z^2$ выполняет важную роль в анализе особенностей в распределении электронной плотности. Знак лапласиана и его величина в критической точке служат одним из признаков типа химической связи [6, 7]. Собственные значения l_i ($i = 1, 2, 3$), симметричной матрицы Гессе ρ (главные значения кривизны) действительны, могут иметь любой знак, а также равняться нулю. Классификация особых точек ρ осуществляется по числу ненулевых главных значений кривизны - рангу ω и по алгебраической сумме их знаков - сигнатуре σ : (ω, σ). Из двух седловых критических точек (3, +1) – кольцо (ring) и (3, -1) – связь (bond) последняя, как следует из названия, играет важную роль в классификации типа химической связи. В простейшем варианте классификации типов химической связи в кристаллах в качестве критериев рассматриваются знак лапласиана электронной плотности $\nabla^2 \rho_b$ в седловой критической точке (3, -1), знаки и соотношения абсолютных величин главных значений кривизны l_i ($i = 1, 2, 3$) в данной критической точке, величина заряда ρ_b , а также характер распределения электронной плотности в межатомной области кристалла. В частности, ковалентная связь характеризуется отрицательным знаком лапласиана $\nabla^2 \rho_b < 0$, отрицательными значениями $l_{1,2} < 0$, большими по абсолютной величине $|l_{1,2}| > l_3$, большим значением электронной плотности в критической точке ρ_b [6, 7].

На основе выполненных расчетов электронной структуры полупроводниковых соединений GeTe, Sb₂Te₃ и Bi₂Te₃ определены параметры критических точек – максимумов, минимумов и седловых точек в распределении электронной плотности указанных соединений. Найдено, что седловые критические точки типа bond располагаются в точках высокой симметрии кристаллической структуры исследованных соединений. При этом, несмотря на то, что исследованные соединения являются полупроводниками, параметры критических точек типа bond у них заметно отличаются от параметров критических точек для полупроводников с явно выраженным ковалентным характером химической связи, например, таким как у Ge. В частности, для критических точек типа bond, находящихся между ближайшими соседними атомами, величина лапласиана электронной плотности $\nabla^2 \rho_b$ близка к нулю, а для второй седловой критической точки типа bond лапласиан положителен и большой по величине. Подобные параметры критических точек характерны для полуметаллов типа Sb и указывают на неустойчивость в распределении электронной плотности у исследованных соединений. Наличие неустойчивости электронной структуры исследованных полупроводниковых соединений может служить объяснением аномально малым временам и низким энергетическим порогам кристаллизации и аморфизации данных соединений под действием лазерного излучения или импульса электрического тока, а также оказывает существенное влияние на термоэлектрическую эффективность полупроводника.

С.Г.С. выражает благодарность РФФИ за поддержку проведенных исследований (грант № 16-32-00107).

Литература

1. Blaha P., Schwarz K., Madsen G. K. H., Kvasnicka D., Luitz J. WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties // Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
2. Wood C. Materials for thermoelectric energy conversion. // Rep. Prog. Phys. 1988. V. 51. P. 459.
3. Wuttig M., Yamada N. Phase-change materials for rewritable data storage. // Nature Mater. 2007. V. 6. P. 824.
4. Siegrist T., Merkelbach P., Wuttig M. Phase Change Materials: Challenges on the Path to a Universal Storage Device. // Ann. Rev. Condens. Matter Phys. 2012. V. 3. P. 215.
5. Deringer V.L., Dronkowski R., Wuttig M. Microscopic Complexity in Phase-Change Materials and its Role for Applications. // Adv. Funct. Mater. 2015. V. 25. P. 6343.
6. Bader R. Atoms in molecules. A Quantum theory. // Clarendon Press. Oxford, 1990.
7. Gatti C. Chemical bonding in crystals: new directions. // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 399.