

05.3;06

Фазовые переходы полупроводник—металл и полупроводник—магнитный полуметалл в слоистом SrAgSeF при допировании атомами кислорода и азота

© В.В. Банников, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Поступило в Редакцию 20 июля 2012 г.

На основе *ab initio* зонных расчетов установлено, что для слоистого немагнитного полупроводника SrAgSeF, включающего блоки [SrF]/[AgSe], частичное замещение $O \rightarrow F$ приводит к фазовому переходу полупроводник—металл за счет „металлизации“ блоков [AgSe], и допированная фаза SrAgSeF_{1-x}O_x представляет собой периодическую структуру металл/полупроводник, образованную чередующимися проводящими и полупроводниковыми блоками: [AgSe] и [SrF_{1-x}O_x] соответственно. Наоборот, частичное замещение $N \rightarrow F$ индуцирует фазовый переход полупроводник—магнитный полуметалл, и система SrAgSeF_{1-x}N_x может представить интерес как новый материал для спинтронники.

Слоистые (квазидвумерные) системы со структурой типа ZrCuSiAs (1111 фазы) привлекли особое внимание после открытия так называемых Fe-1111 сверхпроводников с температурами перехода до $T_C \sim 56$ К, обзоры [1–4]. Кроме того, ряд 1111 фаз рассматривают как перспективные материалы для генерации высоких магнитных полей, для создания термоэлектрических модулей, работающих в области азотных температур, а также в качестве оптических материалов (см. [5,6]).

Недавно было показано [7,8], что комплекс функциональных свойств немагнитных полупроводниковых 1111-фаз может быть существенно расширен при допировании их металлических подрешеток атомами магнитных $d^{n < 10}$ металлов. Это открывает возможности получения новых магнитных материалов: магнитных полупроводников, магнитных полуметаллов или магнитных бесщелевых полуметаллов.

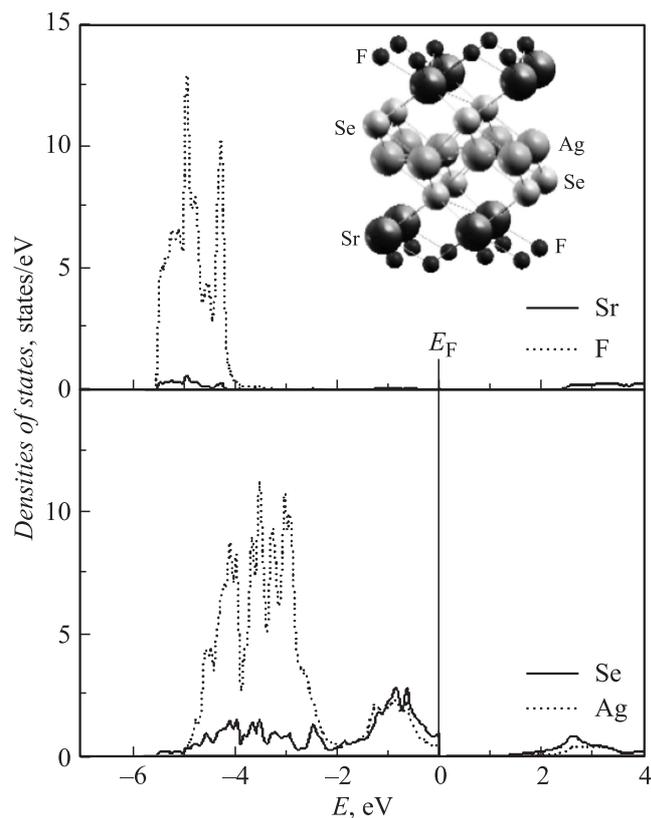


Рис. 1. Парциальные плотности электронных состояний в блоках [SrF] и [AgSe] слоистой фазы SrAgSeF. На вставке: фрагмент структуры SrAgSeF.

В представленном сообщении анализируется альтернативный вариант допирования 1111 фаз: введение атомов *sp*-неметаллов в узлы их неметаллических подрешеток.

В качестве модельной системы рассмотрена фаза SrAgSeF с тетрагональной структурой (простр. группа $P4/nmm$, $Z = 2$, составленная чередующимися блоками \dots [SrF]/[AgSe]/[SrF] \dots , рис. 1), на примере которой изучали допирование подрешетки фтора атомами кислорода и азота. Допированные системы номинального состава

$\text{SrAgSeF}_{0.89}(\text{O}, \text{N})_{0.11}$ моделировали 72-атомными ($3 \times 3 \times 1$) сверхъядчейками $\text{Sr}_{18}\text{Ag}_{18}\text{Se}_{18}\text{F}_{18}$, где два атома F замещались атомами кислорода или азота. Спин-поляризованные расчеты электронного строения выполнены полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k [9]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала в форме PBE [10]. Детали FLAPW-GGA расчетов 1111 фаз изложены в [11,12].

Согласно выполненным расчетам (оптимизированные параметры решетки $a = 4.205 \text{ \AA}$, $c = 9.367 \text{ \AA}$ и так называемые „внутренние“ координаты $z_{\text{Sr}} = 0.1500$, $z_{\text{Se}} = 0.6959$ хорошо соответствуют эксперименту [13]), SrAgSeF является немагнитным полупроводником с шириной запрещенной щели $\sim 1.1 \text{ eV}$. Из рис. 1 видно, что валентные состояния атомов, входящих в структурные блоки $[\text{AgSe}]$ и $[\text{SrF}]$, существенно разделены по энергиям. При этом прифермиевская часть валентной полосы составлена преимущественно состояниями атомов $[\text{AgSe}]$ блоков, а состояния атомов $[\text{SrF}]$ блоков расположены в области от -6 до -4 eV ниже уровня Ферми ($E_{\text{F}} = 0 \text{ eV}$) и образуют дно валентной зоны. Тогда в рамках простой модели „жесткой зоны“ можно ожидать, что частичное замещение атомов фтора на атомы кислорода или азота (дырочные допанты) приведет к уменьшению общей электронной концентрации в системе и сдвигу E_{F} в область верхнего края валентной зоны SrAgSeF . В результате произойдет переход полупроводник–металл, причем для $\text{SrAgSeF}_{1-x}(\text{O}, \text{N})_x$ блоки $[\text{AgSe}]$ станут проводящими (за счет „опустошения“ части валентных состояний), тогда как спектр блоков $[\text{SrF}]$ сохранит полупроводниковый тип.

Результаты численных расчетов $\text{SrAgSeF}_{0.89}(\text{O}, \text{N})_{0.11}$ представлены на рис. 2. В спектре $\text{SrAgSeF}_{0.89}\text{O}_{0.11}$ $2p$ -состояния допанта (кислорода) располагаются существенно ниже E_{F} . Дефицит электронной концентрации, возникающий при гетеровалентном замещении фтора на кислород, приводит к частичному опустошению состояний блоков $[\text{AgSe}]$ и переходу $\text{SrAgSeF}_{0.89}\text{O}_{0.11}$ в состояние немагнитного металла — в соответствии с представлениями упомянутой модели „жесткой зоны“. Блоки $[\text{SrF}_{0.89}\text{O}_{0.11}]$ сохраняют полупроводниковый тип. Таким образом, допирование блоков $[\text{SrF}]$ атомами кислорода индуцирует фазовый переход полупроводник (SrAgSeF) \rightarrow немагнитный металл ($\text{SrAgSeF}_{0.89}\text{O}_{0.11}$); при этом допированная фаза представляет собой периодическую структуру металл/полупроводник, составленную чередующимися блоками: металлоподобными $[\text{AgSe}]$ и полупроводниковыми $[\text{SrF}_{0.89}\text{O}_{0.11}]$.

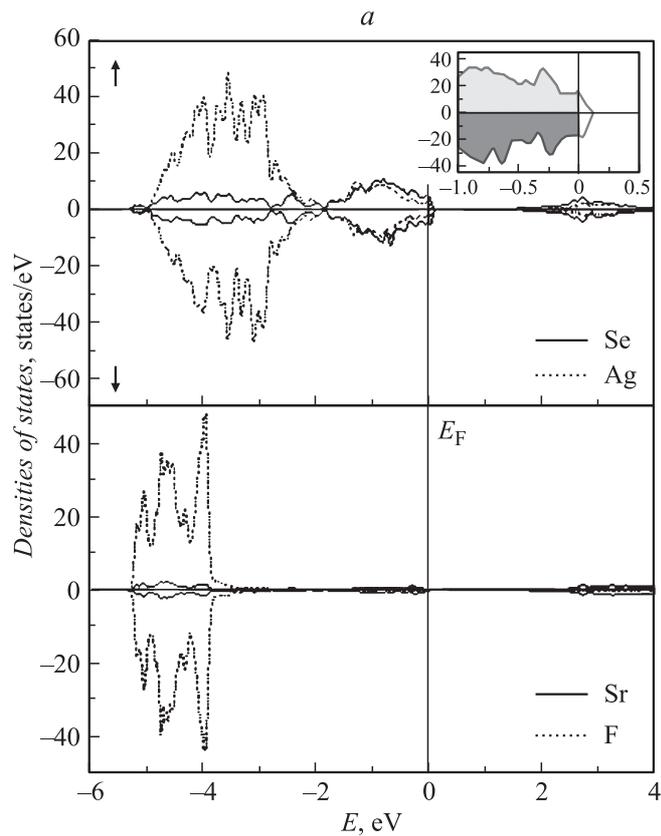


Рис. 2. Плотности спиновых состояний в блоках [SrF] и [AgSe] для допированных систем: 1 — $\text{SrAgSeF}_{0.89}\text{O}_{0.11}$ и 2 — $\text{SrAgSeF}_{0.89}\text{N}_{0.11}$. На вставках: прифермиевская часть спектра; для $\text{SrAgSeF}_{0.89}\text{N}_{0.11}$ выделен парциальный вклад примесных N-2*p*-состояний.

Принципиально иная ситуация возникает для системы $\text{SrAgSeF}_{0.89}\text{N}_{0.11}$ (рис. 2), когда замещение фтора на азот приводит к дальнейшему сдвигу E_F в область валентной зоны исходного SrAgSeF , что сопровождается спонтанной спиновой поляризацией состояний. На рис. 2 (вставка) видно, что вблизи E_F полоса низкоспиновых электронных состояний $\text{SrAgSeF}_{0.89}\text{N}_{0.11}$ сдвигается относительно

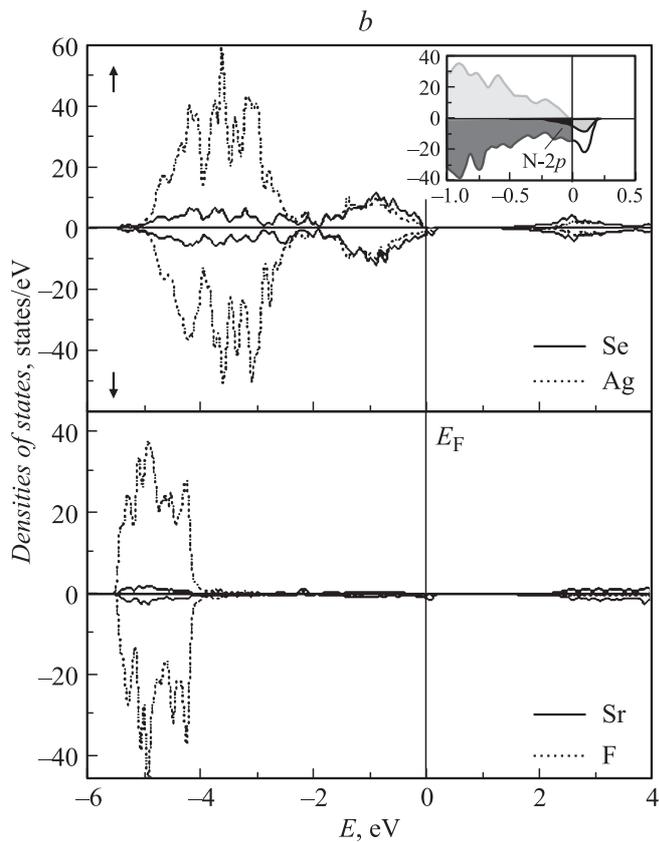


Рис. 2 (продолжение).

высокоспиновой в сторону больших энергий связи. При этом высокоспиновые состояния полностью заняты (плотность состояний на уровне Ферми $N^\uparrow(E_F) = 0$), тогда как низкоспиновые состояния заняты лишь частично, с высокой плотностью на уровне Ферми $N^\downarrow(E_F) = 12.72 \text{ states/eV}$. Иными словами, имеет место переход $\text{SrAgSeF}_{0.89}\text{N}_{0.11}$ в состояние магнитного полуметалла (см. [14,15]) со 100%-спиновой поляризацией прифермиевских электронных состояний.

Важно подчеркнуть, что в отличие от $\text{SrAgSeF}_{0.89}\text{O}_{0.11}$, который представляет собой периодическую структуру металл/полупроводник,

для $\text{SrAgSeF}_{0.89}\text{N}_{0.11}$ состояние магнитного полуметалла реализуется для обоих структурных блоков: $[\text{AgSe}]$ и $[\text{SrF}_{0.89}\text{N}_{0.11}]$, однако механизм формирования этого состояния для разных блоков принципиально отличается. Так, если для блока $[\text{AgSe}]$ спиновые расщепления испытывают $4p$ -состояния „собственных“ атомов селена, то для блоков $[\text{SrF}_{0.89}\text{N}_{0.11}]$ спиновая поляризация касается исключительно $2p$ -состояний допант-азота. В результате, согласно расчетам, примесные атомы азота получают существенные магнитные моменты ($\sim 0.98 \mu_B$), а суммарный магнитный момент (на ячейку) для $\text{SrAgSeF}_{0.89}\text{N}_{0.11}$ составляет $\sim 4.0 \mu_B$.

Таким образом, проведенные расчеты показали, что введение атомов sp -неметаллов в узлы неметаллической подрешетки полупроводниковых 1111-фаз оказывается (наряду с допированием их металлических подрешеток атомами магнитных $d^{n < 10}$ металлов [7,8]) перспективным способом тонкой настройки их функциональных характеристик, который позволяет управлять магнитными и проводящими свойствами этих материалов.

В частности, допирование слоистого немагнитного полупроводника SrAgSeF атомами кислорода (по подрешетке фтора) приводит к фазовому переходу полупроводник–металл за счет „металлизации“ блоков $[\text{AgSe}]$. Допированная фаза $\text{SrAgSeF}_{1-x}\text{O}_x$ является слоистой структурой, составленной чередующимися проводящими и полупроводниковыми блоками: $[\text{AgSe}]$ и $[\text{SrF}_{1-x}\text{O}_x]$ соответственно. Такие периодические структуры металл/полупроводник в настоящее время привлекают значительное внимание как материалы с нетривиальными электрофизическими и оптическими характеристиками. Другой тип допирования SrAgSeF (атомами азота по подрешетке фтора) индуцирует фазовый переход полупроводник–магнитный полуметалл, и фаза $\text{SrAgSeF}_{1-x}\text{N}_x$ может представить интерес как новый материал для спинтроники.

Работа поддержана РФФИ, грант № 11-03-00052-а.

Список литературы

- [1] Ивановский А.Л. // УФН. 2008. Т. 178. № 12. С. 1273–1306.
- [2] Ren Z.A., Zhao Z.X. // Adv. Mater. 2009. V. 21. N 45. P. 4584–4592.
- [3] Wilson J.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. N 20. Art. 22. P. 203 201.
- [4] Johnson D.C. // Adv. Phys. 2010. V. 59. N 6. P. 803–1061.
- [5] Ueda K., Hiramatsu H., Hirano M., Kamiya T., Hosono H. // Thin Solid Films. 2006. V. 496. N 1. P. 8–15.

- [6] *Hiramatsu H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H.* // *Physica C*. 2009. V. 469. N 9–12. P. 657–666.
- [7] *Bannikov V.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L.* // *Solid State Comm.* 2010. V. 150. N 41–42. P. 2069–2071.
- [8] *Банников В.В., Ивановский А.Л.* // *ФГТ*. 2012. Т. 54. В. 6. С. 1048–1052.
- [9] *Błaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Luitz J.* WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Wien: Techn. Universität Wien, 2001.
- [10] *Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. N 8. P. 3865–3868.
- [11] *Shein I.R., Kozhevnikov V.L., Ivanovskii A.L.* // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 78. N 10. Art. 104 519.
- [12] *Shein I.R., Bannikov V.V., Ivanovskii A.L.* // *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47. N 18. P. 6741–6747.
- [13] *Charkin D.O., Urmanov A.V., Kazakov S.M.* // *J. Alloys Comp.* 2012. V. 516. P. 134–138.
- [14] *Ивановский А.Л.* // *УФН*. 2007. Т. 177. № 10. С. 1083–1105.
- [15] *Sato K., Bergqvist L., Kudrnovsky J., Dederichs P.H. et al.* // *Rev. Modern Phys.* 2010. V. 82. N 2. P. 1633–1690.