

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

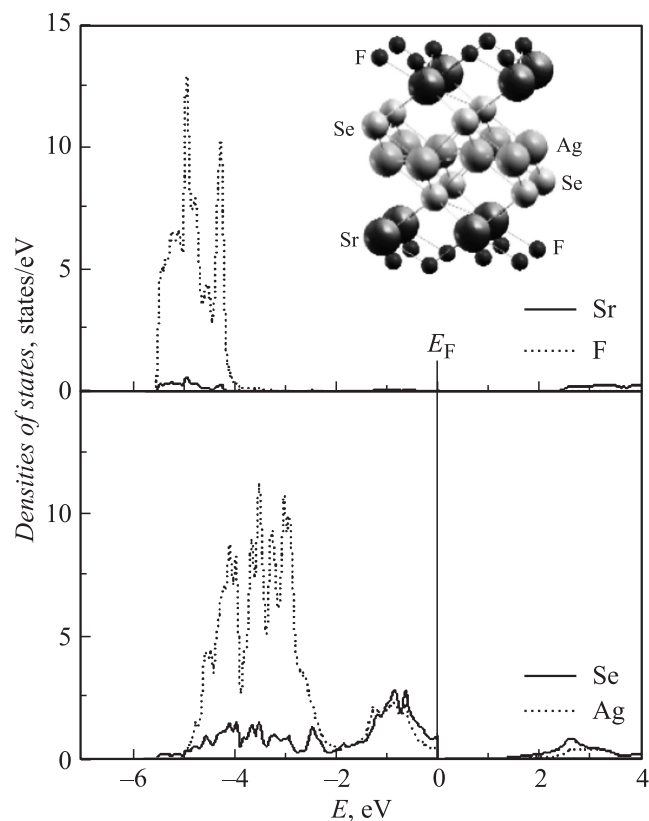
E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

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<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> представляет собой периодическую структуру металл/полупроводник, образованную чередующимися проводящими и полупроводниковыми блоками: [AgSe] и [SrF<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub>] соответственно. Наоборот, частичное замещение  $N \rightarrow F$  индуцирует фазовый переход полупроводник—магнитный полуметалл, и система SrAgSeF<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 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.

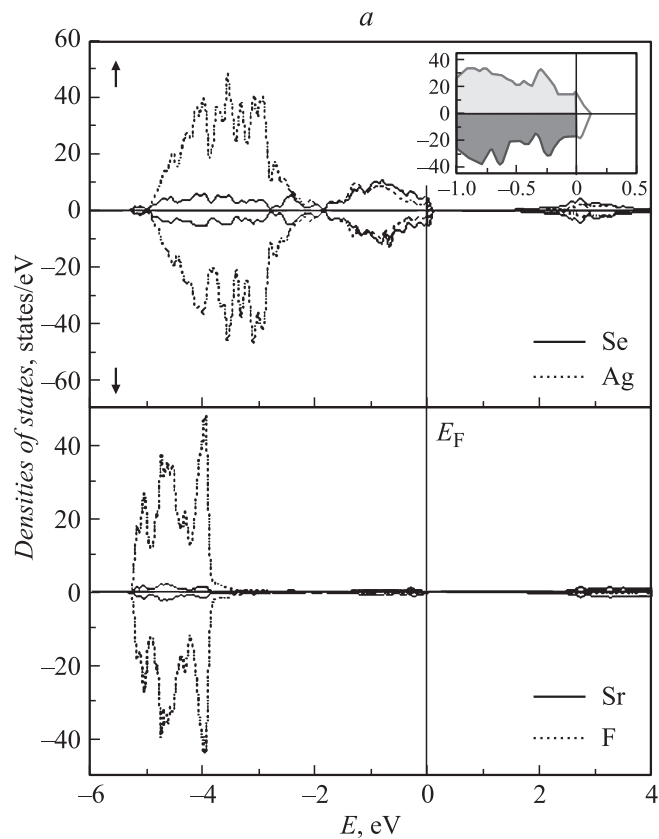
В представленном сообщении анализируется альтернативный вариант допирования 1111 фаз: введение атомов *sp*-неметаллов в узлы их неметаллических подрешеток.

В качестве модельной системы рассмотрена фаза SrAgSeF с тетрагональной структурой (простр. группа  $P4/nmm$ ,  $Z = 2$ , составленная чередующимися блоками ... [SrF]/[AgSe]/[SrF]..., 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]),  $\text{SrAgSeF}$  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  $-4 \text{ eV}$  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  $E_{\text{F}}$  в область верхнего края валентной зоны  $\text{SrAgSeF}$ . 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  $E_{\text{F}}$ . 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 ( $\text{SrAgSeF}$ )  $\rightarrow$  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  $\text{SrAgSeF}$ , 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

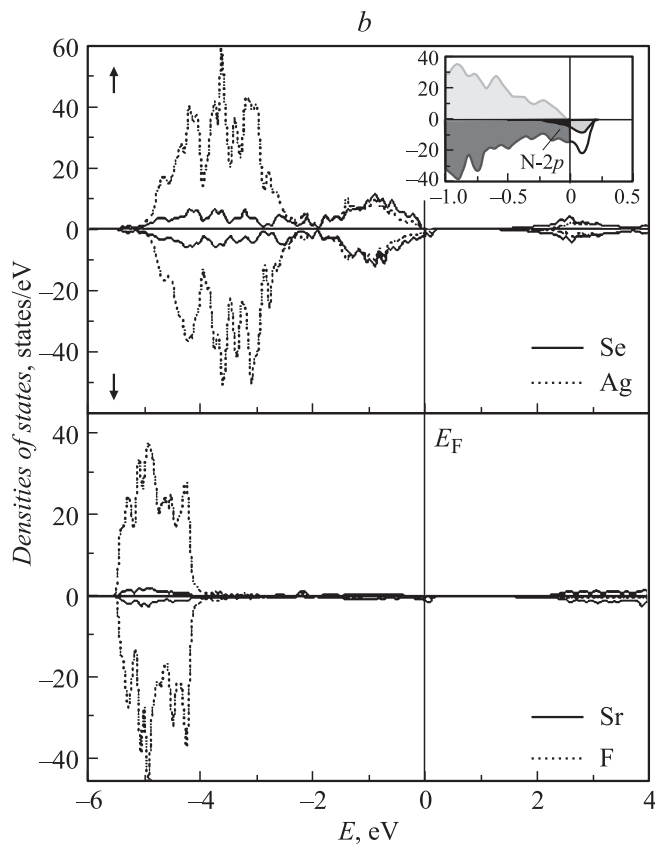


Рис. 2 (продолжение).

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 допанта 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  $\text{SrAgSeF}$  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  $\text{SrAgSeF}$  (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.