

Квантово-химическое моделирование электронной структуры и магнитных свойств $\text{Sn}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Sb}_y\text{O}_2$, $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ($x = 0.25; y = 0, 0.25$)

© В.М. Зайнуллина

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620041 Екатеринбург, Россия

E-mail: Veronika@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 10 декабря 2007 г.)

Неэмпирическим линейным методом „muffin-tin“-орбиталей в спин-поляризованном варианте выполнено моделирование электронной и магнитной структур, рассчитаны магнитные моменты на атомах переходных металлов для соединений $\text{Sn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Sn}_{0.5}\text{M}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$, $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ со структурой, производной от структуры рутила. На основе полученных данных анализируется влияние состава фаз $\text{Sn}_{1-x-y}\text{M}_x\text{Sb}_y\text{O}_2$ на их электронный спектр, магнитные и транспортные характеристики.

Работа выполнена при поддержке грантов Министерства образования и науки РФ и CRDF 2004 post-doctoral fellowship award № Y2-E-05-17, РФФИ № 05-03-32259, ведущих научных школ РФ НШ-8380.2006.

PACS: 71.15.Mb, 71.15.Nc, 71.20.-b, 75.50.-y

1. Введение

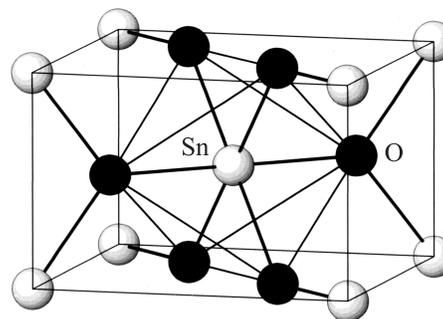
Диоксид олова — широкощелевой оксидный полупроводник (величина запрещенной щели ~ 3.54 eV) [1,2] — находит широкое применение в технике в качестве материала для высокочувствительных газовых сенсоров и солнечных батарей [3,4]. Известно, что при температурах выше 900 К в атмосфере высоких парциальных давлений кислорода SnO_2 является полупроводником n -типа [5,6]. При введении гетеровалентных примесей в матрицу диоксида олова существенно меняются его электрические, магнитные и оптические свойства [7–13]. Низкие значения сопротивления порядка $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ с концентрацией носителей тока 10^{21}cm^{-3} при комнатной температуре обнаружены в тонких пленках SnO_2 , легированных Sb и Ta (2–7 at.%) [7–11]. Установлено [14–16], что тонкие пленки SnO_2 , легированного Cr, Co и Fe, характеризуются ферромагнитным порядком и являются перспективным материалом для спинтроники. Вновь синтезированные твердые растворы $\text{Sn}_{2-2x}\text{Sb}_x\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($0.26 \leq x \leq 0.66$) [17] рассматриваются в качестве потенциального материала для электродных устройств. Для понимания особенностей физико-химических свойств этих фаз необходимо знание их электронной структуры, которая изучена недостаточно [18].

В связи с этим настоящая работа посвящена изучению влияния состава фаз $\text{Sn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Sn}_{0.5}\text{M}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$, $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ со структурой, производной от структуры рутила, на характеристики электронного спектра и магнитные свойства с помощью неэмпирического линейного метода „muffin-tin“-орбиталей в приближении сильной связи (ЛМТО-СС) в спин-поляризованном варианте.

2. Кристаллическая структура и методика расчета

Диоксид олова кристаллизуется в тетрагональную структуру рутила (пр.гр. $P4_2/mnm$, $Z = 2$) с параметрами решетки $a = b = 4.7373 \text{ \AA}$, $c = 3.1864 \text{ \AA}$ и $u = 0.307$ (рис. 1) [19]. В состав тетрагональной ячейки SnO_2 входят два атома олова в позициях $2a$ с координатами $(0; 0; 0)$ $(0.5; 0.5; 0.5)$ и четыре атома кислорода в позициях $4f$ с координатами $(u; u; 0)$ $(\bar{u}; \bar{u}; 0)$ $(0.5 + u; 0.5 - u; 0.5)$ $(0.5 - u; 0.5 + u; 0.5)$. В структуре рутила атомы олова имеют октаэдрическое окружение из атомов кислорода. В октаэдрах SnO_6 четыре атома кислорода — два в плоскости (000) и два в плоскости (001) — формируют основание октаэдра с длинами связей $4R_{\text{Sn-O}} = a\sqrt{2(0.5 - u)^2 + (c/2a)^2} = 2.052 \text{ \AA}$, а два оставшихся атома кислорода образуют вершины октаэдра с длинами связей $2R = au\sqrt{2} = 2.057 \text{ \AA}$ [19].

Расчеты электронной структуры и полной энергии соединений $\text{Sn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.5}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ выполнены мето-

Рис. 1. Элементарная ячейка SnO_2 .

дом ЛМТО-СС, основы которого представлены в работах [20,21]. Моделирование составов $\text{Sn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.5}\text{M}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ с ферромагнитным (ФМ) и антиферромагнитным (АФМ) упорядочением спинов магнитных атомов проведено с использованием ромбических суперъячеек ($\text{Sn}_6\text{M}_2\text{O}_{16}E_{32}$, $\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{M}_2\text{O}_{16}E_{32}$, где E — псевдоатомы с базисным набором s -состояний в путях междоузлиях кристаллической решетки рутила), полученных путем двукратной трансляции элементарной ячейки рутила в двух кристаллографических направлениях ($2 \times 1 \times 2$) с последующей заменой атомов олова на атомы M и Sb. Предполагалось, что атомы M и Sb, занимающие позиции атомов олова, приобретают его радиус. В расчетах использовался максимальный набор базисных функций, а именно валентные ns -, np -, $(n-1)d$ -орбитали атомов Sn, Cr, Mn, Co, Ni и $2s$ -, $2p$ -орбитали атомов кислорода.

3. Результаты расчетов и их обсуждение

3.1. Взаимодействие дефектов замещения, магнитная и электронная структуры $\text{Sn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_2$, $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$. Дефекты замещения типа M_{Sn} , как и любые атомные дефекты, влияют на характер электронного спектра (ЭС) твердофазных соединений и их свойства. При высоких концентрациях дефектов существенное значение приобретает взаимодействие между ними. Поэтому первоначально исследовали взаимодействие дефектов путем моделирования разных конфигураций двух дефектов замещения в выбранной суперъячейке на примере $\text{Sn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Sn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$, затем для энергетически предпочтительной конфигурации дефектов рассчитывали электронную и магнитную

Таблица 1. Изменение полной энергии для ФМ, ΔE_{FM}^* , и АФМ, ΔE_{AFM}^* , упорядочения спинов магнитных атомов в сравнении с полной энергией ФМ-конфигурации I; разность, $\Delta E_{\text{pref}}^{**}$, полных энергий АФМ- и ФМ- $\text{Sn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Sn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$

Энергия, eV/cell	Конфигурация I	Конфигурация II	Конфигурация III
$\text{Sn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_2$			
ΔE_{FM}	0	0.862	0.829
ΔE_{AFM}	0.326	0.897	0.901
ΔE_{pref}	0.326	0.035	0.072
$\text{Sn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$			
ΔE_{FM}	0	1.024	0.975
ΔE_{AFM}	0.097	1.038	1.019
ΔE_{pref}	0.097	0.014	0.044

* $\Delta E_{\text{FM(AFM)}} = E_{\text{FM(AFM)}} - E_{\text{min}}$, E_{min} — полная энергия конфигурации I с ФМ-упорядочением.

** $\Delta E_{\text{pref}} = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$.

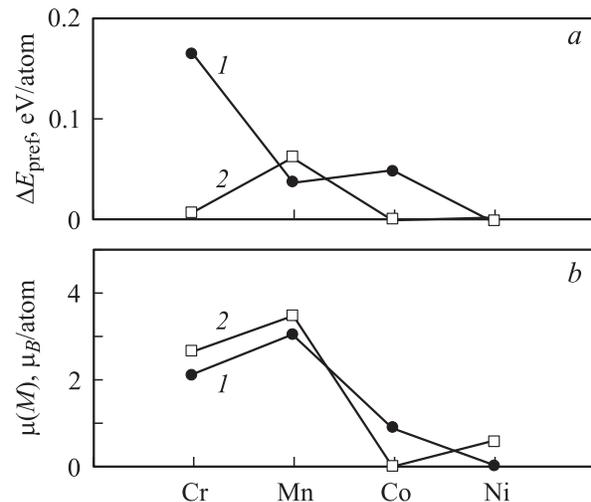


Рис. 2. Изменение полной энергии ΔE_{pref} для перехода ФМ \rightarrow АФМ (a) и магнитный момент $\mu(M)$ на атомах M (b) для составов $\text{Sn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_2$ (1) и $\text{Sn}_{0.5}\text{M}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ (2). $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$.

структуры и магнитные моменты на атомах переходных металлов (ПМ) в $\text{Sn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_2$.

Количественные оценки взаимодействия дефектов проводили с использованием величины ΔE — изменения полной энергии в зависимости от расстояния $d_{(M-M)}$ между атомами $M = \text{Cr}, \text{Co}$ (табл. 1). Значение ΔE вычислялось как разность между полной энергией конфигурации с ФМ- (АФМ-) упорядочением спинов магнитных атомов и полной энергией конфигурации I с ФМ-порядком. Расчеты выполнялись для трех возможных конфигураций пар Cr–Cr и Co–Co: в конфигурации I атомы Cr и Co помещались в позиции атомов олова вдоль направления [001] на расстоянии 3.186 Å друг от друга; в конфигурации II атомы хрома (кобальта) занимали позиции, удаленные на 4.73 Å в направлении [100], и, наконец, в конфигурации III магнитные атомы располагались на максимальном расстоянии друг от друга — 5.709 Å в направлении [101]. Из анализа полученных данных (табл. 1) следует, что: а) энергетически предпочтительной конфигурацией дефектов является конфигурация I; б) значение полной энергии для всех конфигураций в случае ФМ-упорядочения меньше, чем ее значение для аналогичных конфигураций с АФМ-порядком; в) ΔE немонотонно растет с увеличением расстояния между магнитными атомами для двух типов магнитного упорядочения. Вероятно, в $\text{Sn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_2$ имеет место образование пар типа $M-M$ с энергией диссоциации ~ 1.0 eV.

Оценка типа магнитного упорядочения спинов магнитных ионов проводилась с использованием величины ΔE_{pref} , которая определялась как разность между полной энергией соединения с АФМ-упорядочением спинов магнитных атомов и полной энергией соединения с ФМ-порядком, рассчитанных для конфигурации I магнитных пар (рис. 2, a). Видно, что полученные

Таблица 2. Изменение полной энергии для ФМ, ΔE_{FM}^* , и АФМ, ΔE_{AFM}^* , упорядочения спинов магнитных атомов в сравнении с полной энергией ФМ-конфигурации 3; разность, $\Delta E_{\text{pref}}^{**}$, полных энергий АФМ- и ФМ- $\text{Sn}_{0.5}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$

$\text{Sn}_{0.5}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$			
Энергия, eV/cell	Конфигурация 1 $d_{(\text{Sb}-\text{Sb})} = 3.186 \text{ \AA}$, $d_{(\text{Sb}-\text{Cr})} = 4.737 \text{ \AA}$	Конфигурация 2 $d_{(\text{Sb}-\text{Sb})} = 3.186 \text{ \AA}$, $d_{(\text{Sb}-\text{Cr})} = 3.709 \text{ \AA}$	Конфигурация 3 $d_{(\text{Sb}-\text{Sb})} = 4.737 \text{ \AA}$, $d_{(\text{Sb}-\text{Cr})} = 3.709 \text{ \AA}$
ΔE_{FM}	1.179	0.425	0
ΔE_{AFM}	1.398	0.484	0.015
ΔE_{pref}	0.219	0.059	0.015

* $\Delta E_{\text{FM(AFM)}} = E_{\text{FM(AFM)}} - E_{\text{min}}, E_{\text{min}}$ — полная энергия конфигурации 3 с ФМ-упорядочением.

** $\Delta E_{\text{pref}} = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$.

положительные значения ΔE_{pref} для рассматриваемых соединений соответствуют выигрышу полной энергии для этих систем за счет ФМ-упорядочения. Максимальное значение ΔE_{pref} получено для $\text{Sn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_2$, а его минимальное значение — для $\text{Sn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$.

Большие расчетные значения магнитных моментов $\mu(M)$ наблюдаются на атомах $M = \text{Cr}, \text{Mn}$ (рис. 2, b). Магнитный момент на атоме хрома для состава $\text{Sn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_2$ практически совпадает с расчетным значением $\mu(\text{Cr}^{4+}) = 2.04 \mu_{\text{B}}$ и $2.16 \mu_{\text{B}}$ [22] в оксиде CrO_2 со структурой типа рутила.

Полные плотности состояний для ферромагнитных $\text{Sn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$

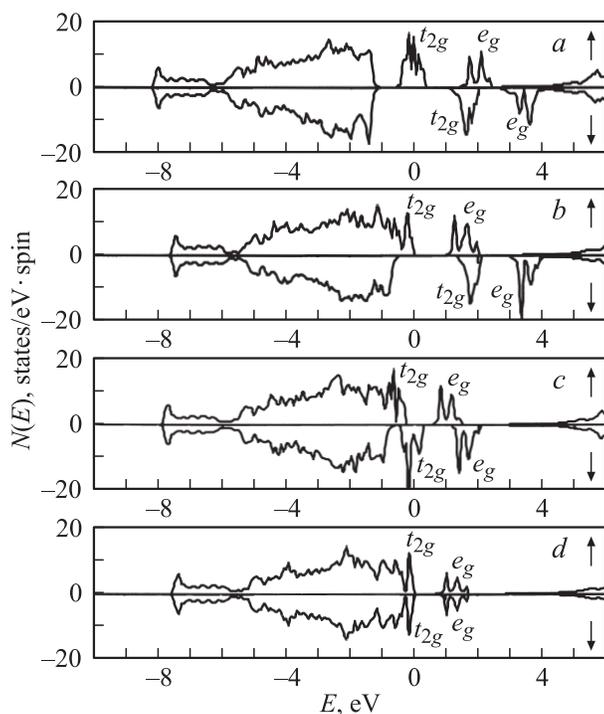


Рис. 3. Полные плотности состояний для $\text{Sn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_2$ (a), $\text{Sn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (b), $\text{Sn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ (c), $\text{Sn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ (d). Энергия уровня Ферми равна нулю.

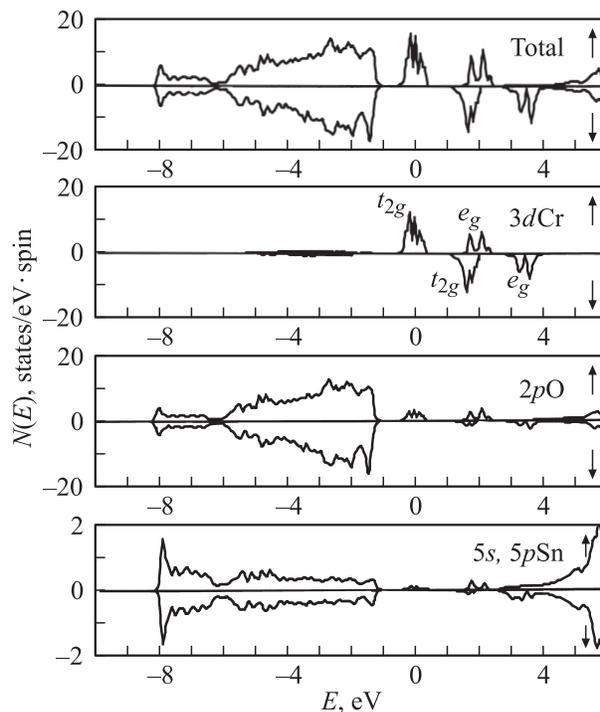


Рис. 4. Полная и парциальные плотности состояний для расчетной ячейки ФМ- $\text{Sn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_2$.

приводятся на рис. 3. В качестве примера на рис. 4 показаны парциальные плотности состояний для $\text{Sn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_2$. Во всех случаях характерными элементами электронной структуры являются низкоэнергетическая полоса 4d-состояний олова и полоса 2s-состояний кислорода (не показаны на рисунках), широкая валентная полоса гибридных $2p\text{O}-5s, 5p\text{Sn}-3d\text{M}$ -состояний с энергией от -8 до -1 eV, полосы 3dM-состояний в области запрещенной щели (от -1 до 4 eV) и пустая зона проводимости с энергиями выше 4 eV, в основном 5sSn-характера. Существенные различия ЭС $\text{Sn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_2$ наблюдаются в положении 3d-полос, расщепление которых на низкоэнергетические трехкратно вырожденные t_{2g} -состояния и высокоэнергетические двукратно вырожденные e_g -состояния со спином вверх (\uparrow) и спином

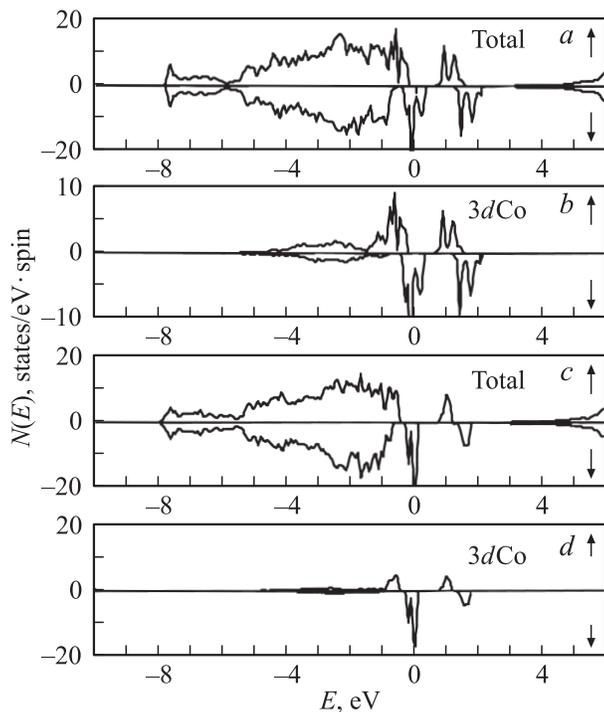


Рис. 5. Полные и парциальные плотности $3d$ -состояний Co для $\text{Sn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ (a, b) и $\text{Sn}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$ (c, d).

вниз (\downarrow) определяется сильным кристаллическим полем и спиновой поляризацией (рис. 3, 4). Как следует из рис. 3, с ростом атомного номера ПМ группа $3d$ -полос сдвигается в более низкоэнергетическую область ЭС, при этом одна из четырех $3d$ -подполос в $\text{Sn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_2$ перекрывается с зоной проводимости, а две $3d$ -подполосы в $\text{Sn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ сливаются с широкой валентной полосой. Полученные расчетные данные наглядно иллюстрируют сильную зависимость характера ЭС $\text{Sn}_{0.75}M_{0.25}\text{O}_2$ в прифермиевской области от природы атомов ПМ. Полупроводниковый тип электронного спектра предсказан для соединений $\text{Sn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (рис. 3, b) и $\text{Sn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ (рис. 3, d). Для первого состава запрещенная щель $\Delta = 0.9$ eV отделяет подполосу $t_{2g}^{(\uparrow)}$ -состояний от подполосы $e_g^{(\uparrow)}$ -типа. В случае $\text{Sn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ $\Delta = 0.7$ eV располагается между $t_{2g}^{(\uparrow)}$, $t_{2g}^{(\downarrow)}$ - и $e_g^{(\uparrow)}$, $e_g^{(\downarrow)}$ -состояниями. ЭС полуметалла получен для составов $\text{Sn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_2$ (рис. 3, a, 4) и $\text{Sn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ (рис. 3, c), где в случае $\text{Sn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_2$ наблюдается максимальная плотность $t_{2g}^{(\uparrow)}$ -состояний на уровне Ферми со спином вверх 55.1 (Ry · cell) $^{-1}$, а $t_{2g}^{(\downarrow)}$ -состояния со спином вниз отсутствуют.

На примере двух составов — $\text{Sn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Sn}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$ — проиллюстрируем влияние концентрации атомов Co на характер ЭС и, следовательно, тип его проводимости. Из рис. 5, где приводятся полные и парциальные плотности состояний для $\text{Sn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Sn}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$, видно, что уменьшение concentra-

ции кобальта приводит к смещению уровня Ферми к потолку частично заполненной $t_{2g}^{(\downarrow)}$ -полосы. Из анализа интегральной плотности состояний следует, что выше уровня Ферми располагаются один в $\text{Sn}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$ и два в $\text{Sn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ незанятых $t_{2g}^{(\downarrow)}$ -одноэлектронных энергетических уровня в расчете на ячейку. Суммируя эти данные, можно предположить, что в области концентраций $x \approx 0.0625$ будет наблюдаться полупроводниковый характер ЭС для $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$.

3.2. Изменение магнитных характеристик и электронного спектра в ряду $\text{Sn}_{0.5}M_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$, $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$. На примере системы $\text{Sn}_{0.5}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ изучено совместное влияние атомов Cr и Sb на полную энергию расчетной ячейки. Выполнено моделирование трех конфигураций дефектов замещения, в которых атомы хрома занимали позиции, расположенные вдоль направления $[001]$ на расстоянии 3.186 Å друг от друга (конфигурация I, раздел 3.1), а атомы сурьмы помещались в плоскости $(\bar{4}00)$, (200) и (002) расчетной ячейки ($2 \times 1 \times 2$), что соответствовало конфигурациям 1, 2 и 3 (табл. 2).

Результаты расчетов полной энергии для таких конфигураций дефектов в зависимости от расстояний $d_{(\text{Cr}-\text{Sb})}$ и $d_{(\text{Sb}-\text{Sb})}$ представлены в табл. 2. С уменьшением расстояния $d_{(\text{Cr}-\text{Sb})}$ (ростом $d_{(\text{Sb}-\text{Sb})}$) наблюдается понижение полной энергии $\text{Sn}_{0.5}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ в результате притяжения между атомами Cr и Sb и отталкивания между атомами сурьмы. Из расчетов следует, что конфигурация 3 (далее используемая в расчетах ЭС и свойств $\text{Sn}_{0.5}M_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$) является энергетически предпочтительной конфигурацией.

Установлено, что при введении атомов сурьмы в матрицу $\text{Sn}_{0.75}M_{0.25}\text{O}_2$ величина ΔE_{pref} (рис. 2, a) сильно и немонотонно уменьшается, при этом тип магнитного упорядочения (ФМ) сохраняется в ряду $\text{Sn}_{0.5}M_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$, $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$. Существенное уменьшение ΔE_{pref} наблюдается для состава $\text{Sn}_{0.5}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$, а в случае $\text{Sn}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ ΔE_{pref} понижается до нуля. Низкое значение ΔE_{pref} для $\text{Sn}_{0.5}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ позволяет полагать, что при высоких температурах возможен переход типа ФМ \rightarrow АФМ, в результате которого ЭС $\text{Sn}_{0.5}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ с металлическим типом проводимости меняется на ЭС полупроводникового типа с запрещенной щелью 0.4 eV.

Из расчетов также следует, что значения магнитных моментов на атомах ПМ в соединениях $\text{Sn}_{0.5}M_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ (рис. 2, b) увеличиваются в сравнении с их значениями для составов $\text{Sn}_{0.75}M_{0.25}\text{O}_2$ (рис. 2, b), за исключением Co-легированного состава. Наблюдаемое изменение $\mu(M)$ в $\text{Sn}_{0.5}M_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ объясняется ионной моделью двойного замещения, где формальная степень окисления (ФСО) магнитных атомов изменяется до $+3$ для $\text{Sn}_{0.5}M_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$, при этом ФСО атомов сурьмы равна $+5$.

Рассмотрим основные закономерности формирования полных плотностей состояний для $\text{Sn}_{0.5}M_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$

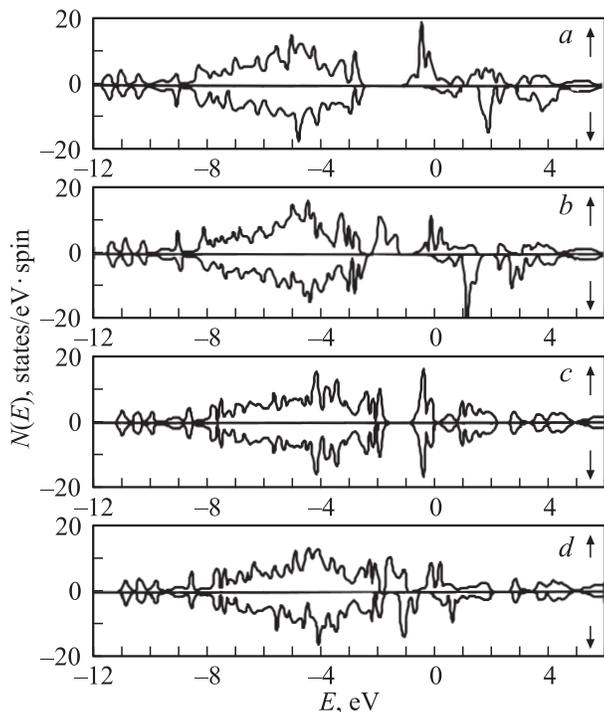


Рис. 6. Полные плотности состояний для соединений $\text{Sn}_{0.5}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ (a), $\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ (b), $\text{Sn}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ (c), $\text{Sn}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ (d). Энергия уровня Ферми равна нулю.

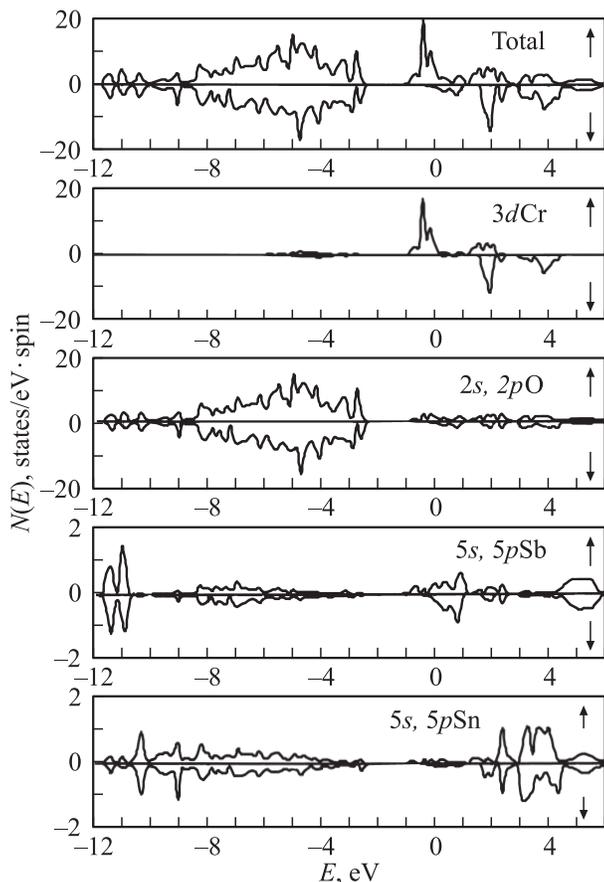


Рис. 7. Полная и парциальные плотности состояний для $\text{Sn}_{0.5}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$.

(рис. 6). Дополнительно для состава $\text{Sn}_{0.5}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ приводим парциальные плотности состояний (рис. 7). Видно, что природа состояний в прифермиевской области определяется главным образом $3d$ -состояниями ПМ, как и в случае $\text{Sn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_2$, и небольшими добавками $5s$ -состояний атомов сурьмы. Для составов $\text{Sn}_{0.5}\text{Cr}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ предсказан металлический характер электронного спектра. В случае $\text{Sn}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$, где отсутствует вклад валентных $5s$ Sb-состояний на уровне Ферми, расчеты предсказывают полупроводниковый характер ЭС.

4. Заключение

С помощью неэмпирического метода ЛМТО-СС в спин-поляризованном варианте впервые выполнены расчеты электронной структуры $\text{Sn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Sn}_{0.5}\text{M}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$. Установлена сильная зависимость ЭС этих соединений от состава фаз. Широкие полосы $3d$ -состояний атомов ПМ в прифермиевской области ЭС $\text{Sn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_2$ и дополнительно $5s$ -состояния атомов сурьмы в ЭС $\text{Sn}_{0.5}\text{M}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ определяют характер их проводимости. Для составов $\text{Sn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Sn}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ предсказан ЭС с полупроводниковым типом проводимости; для $\text{Sn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{Sn}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Sn}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$ — спектр металла или полуметалла. Для всех соединений установлено ФМ-упорядочение спинов магнитных атомов с заметными значениями магнитных моментов на атомах Cr и Mn в $\text{Sn}_{0.75}\text{M}_{0.25}\text{O}_2$ и $\text{Sn}_{0.5}\text{M}_{0.25}\text{Sb}_{0.25}\text{O}_2$.

Перспектива повышения точности расчетов заключается в учете релаксационных эффектов вокруг дефектов, которыми пренебрегали в настоящем исследовании. Они могут быть учтены в более трудоемких полнопотенциальных методах расчета электронной структуры.

Автор выражает благодарность В.П. Жукову за полезное обсуждение.

Список литературы

- [1] Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. (1978). С. 472.
- [2] П. Кофстад. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. Мир, М. (1975). 396 с.
- [3] W. Gopel. Sensors Actuators B **16**, 167 (1989).
- [4] С.И. Рембеза, Т.В. Свистов, Е.С. Рембеза, О.И. Борсякова. ФТП **35**, 796 (2001).
- [5] А.Н. Мень, Ю.П. Воробьев, Г.И. Чуфаров. Физико-химические свойства нестехиометрических оксидов. Химия, Л. (1973). 224 с.
- [6] J. Rudolph. Techn. Wissenschaft. Abhandl. Osram. **2**, 86 (1963).
- [7] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, K.L. Chopra. J. Appl. Phys. **51**, 6243 (1980).

- [8] S.W. Lee, Y.W. Kim, H. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 350 (2001).
- [9] C. Terrier, J.P. Chatelon, R. Berjoan, J.A. Roger. *Thin Solid Films* **263**, 37 (1995).
- [10] D. Jousse. *Phys. Rev. B* **31**, 5335 (1985).
- [11] T. Niitz, M. Haase. *J. Phys. Chem. B* **104**, 8430 (2000).
- [12] W. Liu, X. Cao, Y. Zhu, L. Cao. *Sensors Actuators B* **66**, 219 (2000).
- [13] D. Dobler, S. Oswald, K. Wetzig. *Anal. Bioanal. Chem.* **374**, 646 (2002).
- [14] J.M.D. Coey, A.P. Douvalis, C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1332 (2004).
- [15] A. Punnoose, J. Hays. *J. Appl. Phys.* **97**, 10D321-3 (2005).
- [16] N.H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, A. Hassini. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, 1697 (2005).
- [17] V.A. Govorov, A.M. Abakumov, M.G. Rozova, A.G. Borzenko, S.Yu. Vassiliev, V.M. Mazin, M.I. Afanasov, P.B. Fabritchnyi, G.A. Tsirlina, E.V. Antipov. *Chem. Mater.* **17**, 3004 (2005).
- [18] K.C. Mishra, K.H. Johnson, P.C. Schmidt. *Phys. Rev. B* **51**, 13972 (1995).
- [19] А. Вест. *Химия твердого тела. Теория и приложения.* Мир, М. (1988). Ч. 2. 336 с.
- [20] O.-K. Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen. *Phys. Rev. B* **34**, 5253 (1986).
- [21] O.-K. Andersen, O. Jepsen, M. Sob. In: *Electronic band structure and its applications* / Ed. M. Yussouf. Springer, Berlin (1987). P. 1–57.
- [22] M.A. Korotin, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4305 (1998).