

Влияние решеточных вакансий на зонную структуру тройного оксида $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$

© И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

E-mail: shein@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 22 сентября 2004 г.)

На основе самосогласованных полипотенциальных ЛМТО-расчетов обсуждается влияние структурных вакансий в подрешетке серебра на зонную структуру и природу межатомных взаимодействий в тройном оксиде $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$.

Работа выполнена в рамках Программы поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (гранты НШ 829.2003.3 и НШ 1046.2003.3).

Изучая проводящие свойства поликристаллических керамик Ag-Pb-C-O , авторы [1] высказали предположение о возможности обнаружения в этой системе нового высокотемпературного сверхпроводника. Более детальные исследования показали, что электрофизические характеристики образцов [1] в основном определяются тройным оксидом $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ — фазой Бистрема-Эверса [2]. Особенностью данного оксида являются широкие области гомогенности для Ag- и O-подрешеток: номинальные составы синтезированных образцов [3] соответствовали соединениям $\text{Ag}_{5-x}\text{Pb}_2\text{O}_{6-y}$ (где $0.25 \leq x \leq 0.5$; $y \sim 0.13$), которые (при 10–400 К) имеют металлический тип проводимости, отрицательные коэффициенты Зеебека и обнаруживают слабый диамагнетизм. Недавно появилось сообщение [4] об обнаружении „колоссальной“ (анизотропной) электропроводности ($> 10^9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) в интервале температур 210–525 К для отожженных образцов оксида. Этот эффект связывают с образованием упорядоченных (вдоль оси c) „каналов“ Ag-вакансий.

Качественная трактовка электрофизических свойств $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ основана на полуэмпирическом расчете [5], согласно которому уровень Ферми E_F совпадает с локальным пиком плотности s -состояний серебра, причем основное участие в эффектах проводимости принимают делокализованные состояния Ag, формирующие в структуре оксида как цепи, так и слои (см. далее). Предполагается также, что электронное допирование оксида может обусловить его переход в полупроводниковое состояние.

В настоящей работе сообщаются результаты *ab initio* расчета зонной структуры тройного оксида $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ и обсуждается возможное влияние на его электронные свойства вакансий в Ag-подрешетке.

Структура $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ (пр.гр. $P-31m$, параметры решетки $a = 0.5932 \text{ nm}$ и $c = 0.6411 \text{ nm}$ [6]) состоит из чередующихся сеток атомов серебра (Ag^2) — так называемых 3б3б-сеток Кагомэ — и молекулярных слоев, составленных тригональными призмами PbO_6 и цепочечными мотивами атомов серебра (Ag^1). Атомы Ag^2 двукратно, а Ag^1 трехкратно координированы атомами кислорода (рис. 1). Оксид моделировался 13-атомной ячей-

кой $[\text{Ag}_2^1(\text{Ag}_3^2\text{Pb}_2\text{O}_6)]$. Дефектный (по Ag-подрешетке) оксид формального состава $\text{Ag}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$ описывался ячейкой $[\text{Ag}^1\Box(\text{Ag}_3^2\text{Pb}_2\text{O}_6)]$, где \Box — вакансия в позиции Ag^1 . Расчеты проведены скалярно-релятивистским полнопотенциальным методом ЛМТО [7] в рамках обобщенной градиентной аппроксимации обменно-корреляционных эффектов [8].

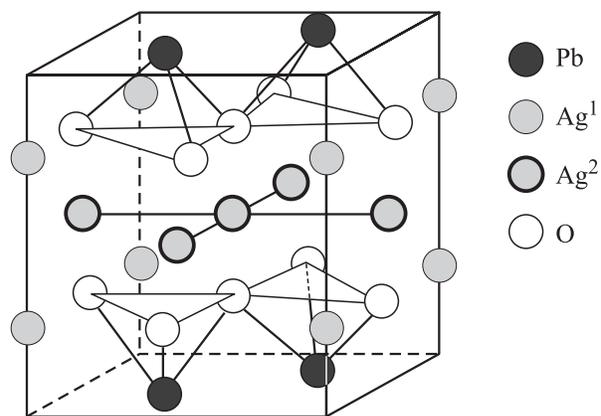


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ [4]. Указаны неэквивалентные позиции атомов серебра Ag^1 и Ag^2 .

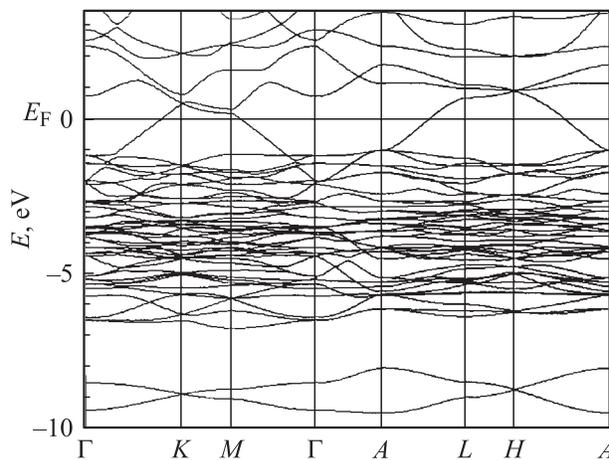


Рис. 2. Энергетические зоны тройного оксида $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$.

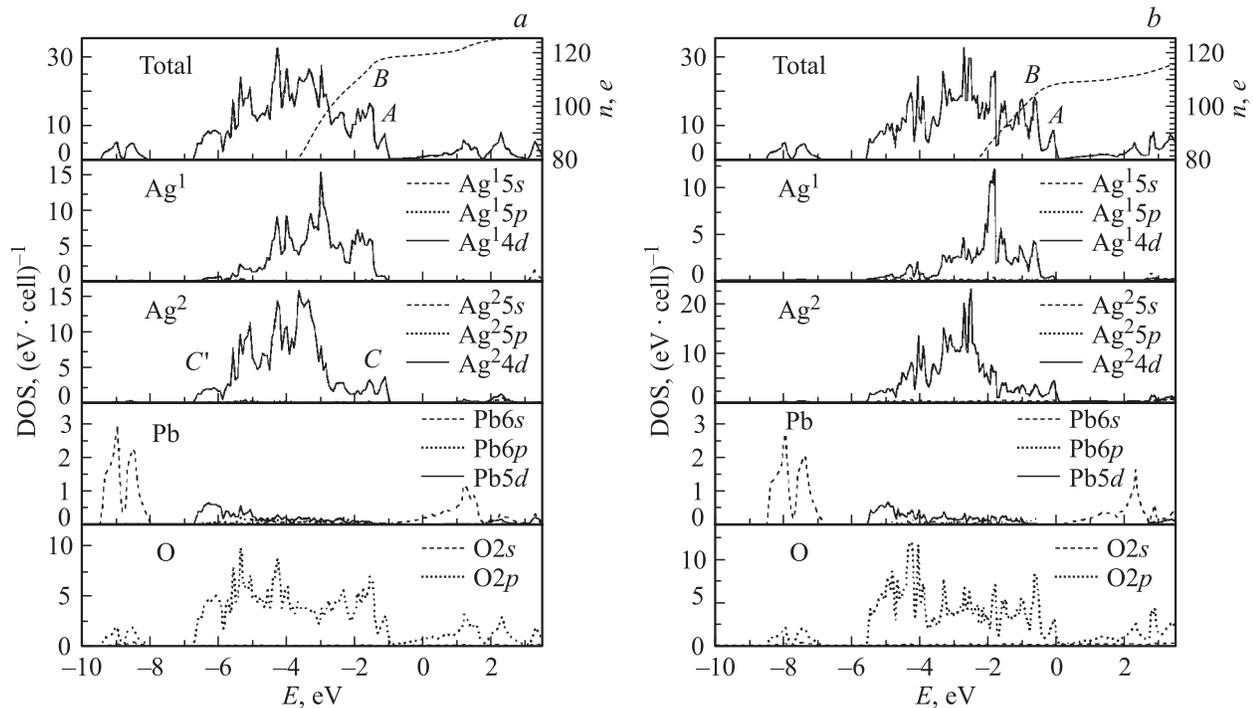


Рис. 3. Полная и парциальные плотности электронных состояний комплектного $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ (a) и содержащего 50% Ag^1 -вакансий оксида $\text{Ag}_{5-x}\text{Pb}_2\text{O}_6$ (b). Штриховыми линиями на верхней части показано число электронов n в ячейке.

На рис. 2, 3 приводятся дисперсионная зависимость $E(k)$, полные и парциальные плотности состояний (ПС) комплектного ($\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$) и дефектного ($\text{Ag}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$) оксидов. Валентная полоса $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ общей шириной 9.42 eV (без учета низкоэнергетических квазиостовных $2s$ -зон кислорода, расположенных на ~ 15 eV ниже E_F) состоит из двух групп энергетических зон, расположенных в интервалах -9.6 – -8.0) и $-(6.7$ – $1.0)$ eV, которые разделены непрямой (переход A – M) щелью ~ 1.3 eV. Нижняя группа включает две зоны $\text{O}2p$ – $\text{Pb}6s$ -состояний,

верхняя содержит плотную группу зон смешанного $\text{Ag}4d$ – $\text{O}2p$ – $\text{Pb}5d$, $6p$ -типа. Прифермиевские зоны антисвязывающих $\text{O}2p$ – $\text{Pb}6s$ -состояний имеют значительную дисперсию $E(k)$, образуя „плато“ ПС. Вклад в эти зоны s -состояний серебра, которым приписана [5] основная роль в эффектах проводимости, пренебрежимо мал: согласно нашим расчетам, занятые $\text{Ag}5s$ -состояния в основном примешиваются к группе зон $\text{Ag}4d$ – $\text{O}2p$ – $\text{Pb}5d$, $6p$ (рис. 2, 3). Общая ПС на уровне Ферми ($N(E_F) = 1.298$ state/eV · form.units) на $\sim 70\%$ определена $\text{O}2p$, $\text{Pb}6s$ -состояниями (см. таблицу).

Полная и парциальные плотности состояний (state/eV · form.units) на уровне Ферми $N(E_F)$ и на пиках A и B для комплектного и дефектного по Ag -подрешетке оксидов $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$

Оксид	Область спектра*	Полная ПС	Парциальные ПС							
			$\text{Ag}^1 5s$ $\text{Ag}^2 5s$	$\text{Ag}^1 5p$ $\text{Ag}^2 5p$	$\text{Ag}^1 4d$ $\text{Ag}^2 4d$	$\text{Pb}6s$	$\text{Pb}6p$	$\text{Pb}5d$	$\text{O}2s$	$\text{O}2p$
$\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$	$N(E_F)$	1.298	0.040	0.023	0.078	0.201	0.009	0.004	0.086	0.675
	Пик A	8.150	0.024	0.009	0.109	0.024	0.025	0.048	0.046	3.037
			0.284	0.012	3.806					
	Пик B	17.129	0.056	0.216	5.878	0.079	0.089	0.135	0.110	6.839
0.268			0.060	3.230						
$\text{Ag}_4\text{Pb}_2\text{O}_6$	$N(E_F)$	3.547	0.010	0.006	0.156	0.030	0.010	0.024	0.037	1.255
	Пик A	8.863	0.127	0.005	1.676	0.028	0.028	0.048	0.052	3.077
			0.358	0.016	4.317					
	Пик B	18.684	0.008	0.146	4.210	0.039	0.076	0.198	0.093	8.257
0.238			0.051	3.448						

* Пики A и B показаны на рис. 3.

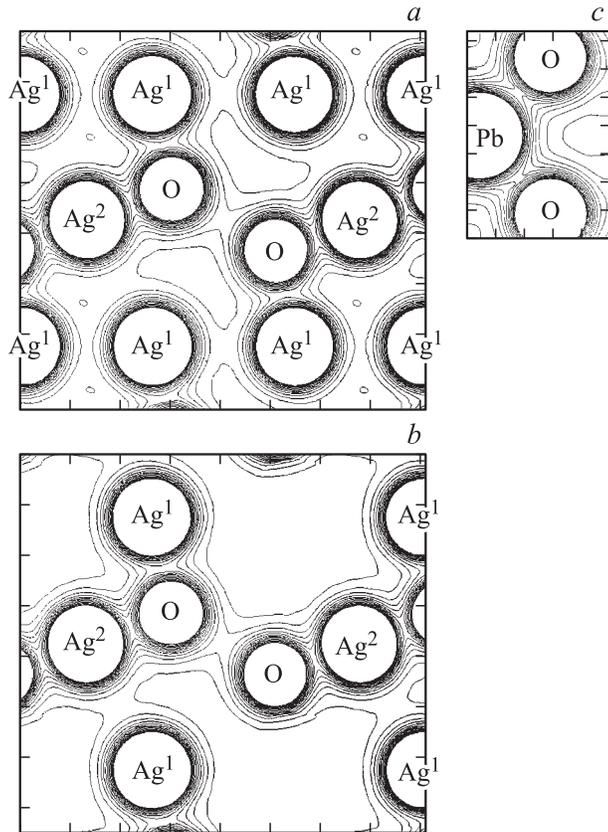


Рис. 4. Распределения зарядовой плотности в плоскости сечения комплектного ($Ag_5Pb_2O_6$) (a) и содержащего 50% Ag^1 -вакансий оксида $Ag_{5-x}Pb_2O_6$ (b). c — зарядовая плотность в сечении призмы PbO_6 в составе $Ag_5Pb_2O_6$. Интервал между изоэлектронными контурами $\Delta\rho = 0.075e/\text{\AA}^3$.

В зависимости от типа позиций (двух- или трехкратно координированные) энергетические распределения атомов Ag^1 и Ag^2 заметно различаются: центр полосы d -состояний атомов Ag^2 расположен на ~ 1.2 eV глубже, чем в случае атомов Ag^1 (рис. 3). Кроме того, вблизи верхнего и нижнего краев Ag^2 $4d$ -полосы присутствуют заметные пики (C и C' на рис. 3), свидетельствующие о гибридных взаимодействиях этих состояний с окружающими атомами кислорода. В результате ближайшие к E_F d -зоны серебра (пик A полной ПС оксида на рис. 3) образованы в основном состояниями двукратно координированных атомов Ag^2 , образующих сетки Кагомэ, а следующий по энергии пик B — состояниями трехкратно координированных атомов Ag^1 (см. таблицу). Данная особенность может быть объяснена различиями межатомных взаимодействий этих центров со своим ближайшим окружением, зависящими от их координационного числа и межатомных расстояний $Ag-O$, которые составляют для атомов в сетке (Ag^2) и в слое (Ag^1) соответственно 0.2122 и 0.2286 nm [6].

Из приведенной на рис. 4 карты зарядовой плотности ρ видно, что связывание Ag^2-O более сильное, чем Ag^1-O , причем связи серебро-кислород (и Pb-O) яв-

ляются в оксиде основными. Наоборот, связи $Ag-Ag$, которым приписана [5] основная роль в оксиде, крайне слабы, перекрывание контуров ρ для отдельных атомов Ag^2-Ag^2 (в сетке) незначительно, а в случае разнотипных центров (Ag^1-Ag^2) отсутствует.

Введение вакансий (в позиции Ag^1) мало меняет общую схему распределения ПС комплектного оксида (см. рис. 3 и таблицу), а их основное воздействие сводится к опустошению антисвязывающих зон $O2p-Pb6s$. Уровень Ферми смещается вниз по шкале энергий и совпадает с низкоэнергетическим склоном пика A. Практически невозмущенной остается и система межатомных взаимодействий в оксиде: судя по распределениям ρ (рис. 4), для нестехиометрического оксида формального состава $Ag_4Pb_2O_6$ новых связей (за исключением незначительного перекрывания контуров ρ вдоль направлений Ag^1-Ag^2) не возникает. Локализация зарядовой плотности в области вакансии мала: по нашим оценкам, заряд „пустой“ МТ-сферы не превышает $0.3e$. Основные изменения электронных свойств дефектного оксида связаны с ростом его „металлизации“ за счет резкого (в ~ 2.7 раза) возрастания $N(E_F)$, а также с принципиальным изменением структуры прифермиевских зон, которые содержат сравнимые вклады Ag^24d - (47%) и $O2p$ -состояний (35%).

Экспериментальные данные об изменениях свойств тройного оксида в области гомогенности (за исключением зависимостей параметров решетки от содержания серебра в образцах $Ag_{5-x}Pb_2O_{6-y}$ [3]) отсутствуют. Исходя из полученных результатов можно полагать, что эффекты нестехиометрии будут наиболее существенно влиять на свойства оксида, определяемые системой делокализованных (прифермиевских) электронов. Кроме того, расчеты показывают, что решеточные дефекты в $Ag_5Pb_2O_6$ (в отличие от ряда оксидов переход-

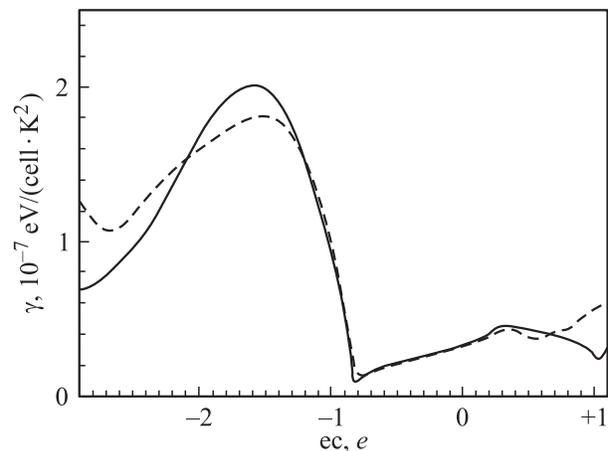


Рис. 5. Оценки зависимости коэффициента низкотемпературной электронной теплоемкости γ от электронной концентрации es в области гомогенности фазы Бистрема-Эверса по данным расчетов для комплектного $Ag_5Pb_2O_6$ (штриховая линия) и дефектного по Ag^1 -подрешетке оксида номинального состава $Ag_4Pb_2O_6$ (сплошная линия). Нулевое значение соответствует es в ячейке комплектного оксида.

ных металлов III–VI групп с частично заполненной *d*-оболочкой) не приводят к образованию в спектре новых „вакансионных“ состояний. Следовательно, действие вакансий на электронный спектр тройного оксида можно свести к изменению степени заполнения зон при варьировании электронной концентрации (*е*) в системе, т.е. в первом приближении описать его в рамках модели „жесткой зоны“. Тогда, например, коэффициент низкотемпературной электронной теплоемкости (оценки в модели свободных электронов $\gamma = (\pi^2/3)N(E_F)k_B^2$) в области гомогенности будет меняться немонотонно, уменьшаясь до минимума (при *е* в ячейке $\sim 108.15e$) и резко возрастающая при дальнейшем отклонении состава оксида от комплектного (рис. 5). Видно, что оценки величин и общего поведения γ в зависимости от *е*, выполненные на основании строгих зонных расчетов для комплектного и дефектного оксидов, оказываются близкими. Можно предположить, что данные оценки будут справедливы и для случая „двойной“ дефектности (по Ag- и O-подрешеткам), что было реализовано для образцов $Ag_{5-x}Pb_2O_{6-y}$ [3].

Таким образом, проведенные расчеты позволили установить основные особенности строения энергетического спектра $Ag_5Pb_2O_6$ и впервые изучить влияние вакансий на зонную структуру оксида. Найдено, что межатомные взаимодействия в тройном оксиде (который ранее описывали [5,6] как ионный металл) имеют ковалентную составляющую за счет гибридизации состояний (Ag,Pb)–O. Для комплектного оксида основную роль в эффектах проводимости играют состояния антисвязывающих зон $O2p$ – $Pb6s$. Наличие Ag-вакансий приводит к росту величины и изменению состава $N(E_F)$: определяющими становятся вклады $O2p$ -состояния, $4d$ -состояния, а также атомов серебра, составляющих сетки Кагомэ (Ag^2 -тип). Заметим также, что в отличие от полуэмпирического расчета [5] наши данные указывают на то, что как электронное, так и дырочное допирование не приведет к изменению металлоподобного состояния системы на полупроводниковое.

Список литературы

- [1] D. Djurek, Z. Medunic, A. Tonejc, M. Paljevic. *Physica C* **351**, 1, 78 (2001).
- [2] A. Bystrom, L. Evers. *Acta Chem. Scand.* **4**, 4, 613 (1950).
- [3] K. Iwasaki, H. Yamane, S. Kubota, J. Takahashi, Y. Miyazaki, T. Kajitani, K. Nakajima, T. Yamashita, M. Shimada. *Physica C* **382**, 2–3, 263 (2002).
- [4] D. Djurek, Z. Medunic, M. Paljevic, A. Tonejc. *Cond-matter/0310011*.
- [5] T.D. Brennan, J.K. Burdett. *Inorg. Chem.* **33**, 21, 4794 (1994).
- [6] M. Jansen, M. Bortz, K. Heidebrecht. *J. Less-Comm. Met.* **161**, 1, 17 (1990).
- [7] S.Y. Savrasov. *Phys. Rev. B* **54**, 23, 16 470. (1996).
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang. *Phys. Rev. B* **54**, 23, 16 533 (1996).