

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.4

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ ФАЗ $\text{LaZnAsO}_{1-\delta}$
СО СТРУКТУРОЙ ZrCuSiAs : FLAPW-GGA МОДЕЛИРОВАНИЕ

В.В. Банников, И.Р. Шенин

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: bannikov@ihim.uran.ru

Статья поступила 30 сентября 2015 г.

Представлено краткое обсуждение особенностей электронного строения слоистых фаз $\text{LaZnAsO}_{1-\delta}$ со структурой типа ZrCuSiAs при $\delta = 0,11$ и $0,44$ по результатам *ab initio* расчетов. Показано, что влияние кислородных вакансий на электронное строение нестехиометрических фаз эквивалентно влиянию электронного допанта, а зарядовая компенсация происходит внутри структурных блоков $[\text{La—O}]$ за счет изменения заселенности состояний атомов лантана.

DOI: 10.15372/JSC20160425

Ключевые слова: 1111 фазы, нестехиометрия, *ab initio* моделирование.

Физико-химические свойства слоистых фаз со структурой ZrCuSiAs (так называемых 1111 фаз), в частности оксиарсенидов и оксихалькогенидов LaZnAsO , YZnPO , LaCuSeO , LaAgSO и т.д., оказываются весьма чувствительными к влиянию легирования и нестехиометрии вследствие сложного состава структурных блоков этих соединений и нетривиальной картины межатомных связей [1]. Образование нестехиометрических по кислороду оксидных 1111 фаз до недавнего времени представлялось маловероятным вследствие высоких значений энергии формирования в них кислородных вакансий [2], однако в недавней работе [3] сообщалось о синтезе составов $\text{LaZnAsO}_{1-\delta}$ ($x = 0,1—0,35$), а также о результатах исследований их электропроводности и магнитных свойств.

В настоящем сообщении кратко обсуждаются результаты *ab initio* моделирования электронного строения нестехиометрических 1111 фаз $\text{LaZnAsO}_{1-\delta}$ (моделировавшихся ячейками состава $\text{La}_{18}\text{Zn}_{18}\text{As}_{18}\text{O}_{16}$ и $\text{La}_{18}\text{Zn}_{18}\text{As}_{18}\text{O}_{10}$ для $\delta = 0,11$ и $0,44$ соответственно). Расчеты зонной структуры выполняли спин-поляризованным методом FP-LAPW (код Wien2k [4]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала в форме PBE [5], использовали сетку *k*-точек $9 \times 9 \times 12$. Для всех рассматриваемых систем как локальные атомные магнитные моменты, так и полный момент моделируемой ячейки не превышали $0,01 \mu_B$, и спин-поляризованное решение по существу сходилось к спин-ограниченному.

Известно, что идеальная фаза LaZnAsO является прямозонным полупроводником с расчетной шириной запрещенной щели (ЗЩ) $\sim 0,65$ эВ [1]. Потолок ее валентной полосы (ВП) составлен преимущественно заполненными *As4p*- и *Zn3d*-состояниями, а дно зоны проводимости (ЗП) — вакантными *La5d,4f*-состояниями (рис. 1). Следуя модели жесткой зоны, можно ожидать, что появление кислородных вакансий должно приводить к частичному опустошению ВП и появлению у нестехиометрических составов электронной проводимости. Однако результаты расчета зонной структуры фаз $\text{LaZnAsO}_{1-\delta}$ дают принципиально иную картину их электронного строения.

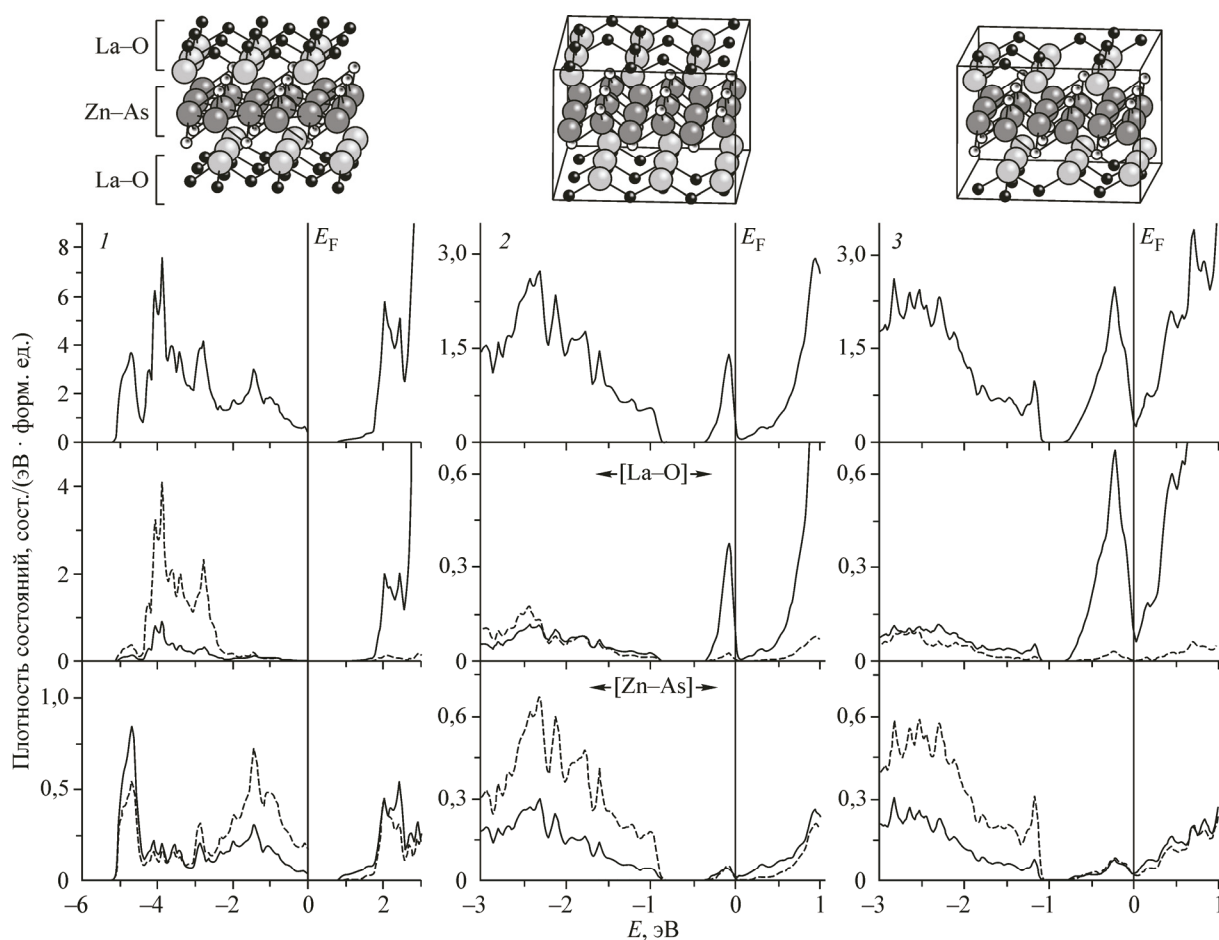


Рис. 1. Полные (верхний ряд) и парциальные атомные (сгруппированные по структурным блокам) плотности электронных состояний $\text{LaZnAsO}_{1-\delta}$ при $\delta = 0$ (1), $\delta = 0,11$ (2) и $\delta = 0,44$ (3). Сплошная линия — вклад состояний атомов металла, пунктирная — атомов неметалла. Приведены также фрагменты соответствующих кристаллических структур

Как видно из рис. 1, наличие вакансий в кислородной подрешетке LaZnAsO приводит к частичному заполнению $\text{La}5d,4f$ -состояний, лежащих выше ЗЦ исходной матрицы, иными словами, вакансии оказывают на электронный спектр нестехиометрической системы влияние, эквивалентное не дырочному, а *электронному* допанту. Низкосимметричные поля вакансий приводят к кардинальной перестройке электронного спектра, в частности, к "орбитальному" расщеплению $\text{La}5d,4f$ -зоны и отделению пика изначально вакантных состояний лантана от края ЗП. При $\delta = 0,11$ уровень Ферми (E_F) лежит вблизи потолка этого пика, отделенного от основной зоны узкой областью ($\sim 0,1$ эВ), плотность состояний (ПС) в которой $\sim 0,05$ сост./эВ, в то время как при $\delta = 0,44$ ее значение в окрестности E_F оказывается на порядок выше ($\sim 0,3$ — $0,5$ сост./эВ). Этот результат качественно согласуется с экспериментальным [3], согласно которому составы $\text{LaZnAsO}_{1-\delta}$ при $\delta \sim 0,1$ — $0,2$ характеризуются зависимостью электропроводности от температуры полупроводникового типа, а при $\delta > 0,3$ — металлического.

С целью выяснить характер распределения зарядовой плотности в $\text{LaZnAsO}_{1-\delta}$ был выполнен расчет эффективных атомных зарядов (Q) в схеме Бейдера [6]. Величины $Q(\text{O})$, $Q(\text{As})$ и $Q(\text{Zn})$ для всех систем $\text{LaZnAsO}_{1-\delta}$ составляют примерно $-1,30e$, $-1,10e$ и $+0,45e$ соответственно, слабо изменяясь ($\pm 0,02e$) для различных неэквивалентных атомных позиций в кристалле. Для идеального LaZnAsO $Q(\text{La}) = +1,93e$, в то время как при $\delta = 0,11$ заряды ближайших к вакансии атомов лантана (обозначены "a" на рис. 2, 1) существенно отличаются от этого значе-

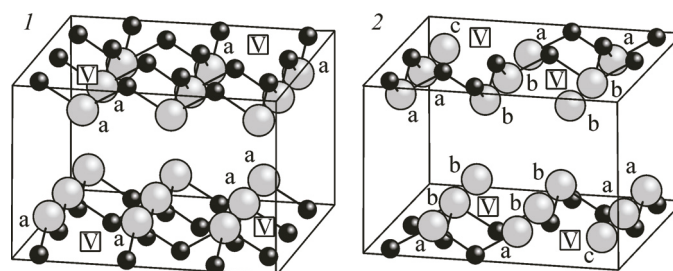


Рис. 2. Неэквивалентные позиции атомов лантана, соответствующие различным атомным зарядам, в кристалле $\text{LaZnAsO}_{1-\delta}$ при $\delta = 0,11$ (1) и $\delta = 0,44$ (2) (см. текст)

ния, составляя $+1,65e$, а при $\delta = 0,44$ заряды атомов лантана во всех трех неэквивалентных позициях (рис. 2, 2) различны и составляют $Q(\text{La},a) = +1,65e$, $Q(\text{La},b) = +1,37e$ и $Q(\text{La},c) = +0,28e$. При этом перенос заряда между структурными блоками $[\text{La}-\text{O}]$ и $[\text{Zn}-\text{As}]$ слабо зависит от δ , составляя (на формульную единицу $\text{LaZnAsO}_{1-\delta}$) $\sim 0,64e$ для идеального LaZnAsO и $\sim 0,66-0,67e$ для нестехиометрических фаз. Следовательно, зарядовая компенсация происходит главным образом внутри структурных блоков $[\text{La}-\text{O}]$ за счет изменения зарядовых состояний атомов лантана, иными словами, за счет увеличения заселенности $\text{La}5d,4f$ -состояний, обуславливающих электронную проводимость нестехиометрических фаз $\text{LaZnAsO}_{1-\delta}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Банников В.В., Ивановский А.Л. // Журн. структур. химии. – 2015. – **56**, № 1. – С. 155 – 170.
2. Hiramatsu H., Kamiya T., Tohei T. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – **132**. – P. 15060.
3. Wang X., Guo Y., Li B., Tsujimoto Y., Yamaura K. // J. All. Comp. – 2014. – **582**. – P. 241.
4. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H. et al. // WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. – Vienna: Vienna Univ. Technol., 2001 (www.wien2k.at).
5. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**, N 8. – P. 3865.
6. Bader R.F.W. // Atoms in Molecules: A Quantum Theory, International Series of Monographs on Chemistry. – Oxford: Clarendon Press, 1990.