

УДК 541.16

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ
В НОВОМ СЛОИСТОМ ОКСИСЕЛЕНИДЕ HgCuSeO****В.В. Банников, И.Р. Шеин, А.Л. Ивановский***Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru**Статья поступила 12 сентября 2011 г.*

Полнопотенциальным методом FLAPW-GGA впервые изучено электронное строение нового слоистого оксиселенида HgCuSeO с тетрагональной структурой. Получена и проанализирована зонная структура, плотность электронных состояний, поверхность Ферми, эффективные атомные заряды, выполнены оценки коэффициента низкотемпературной теплоемкости и парамагнитной восприимчивости Паули. Показано, что новая слоистая фаза HgCuSeO может быть охарактеризована как немагнитный ионный металл.

Ключевые слова: слоистый оксиселенид HgCuSeO, электронная структура, химическая связь, FLAPW-GGA, моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

После недавнего открытия сверхпроводящего перехода (с критической температурой $T_c \sim 26$ К) в допированном фтором оксиарсениде $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [1] слоистые четырехкомпонентные **оксиниктидные фазы** $\text{MM}'\text{PnO}$ (где М — редкоземельные (РЗМ), М' — переходные металлы, Pn — пниктогены) с тетрагональной структурой типа ZrCuSiAs (так называемые "1111" фазы) стали объектом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований, обзоры [2—5]. Кроме того, ряд фаз $\text{MM}'\text{PnO}$ рассматривают как перспективные материалы для генерации высоких магнитных полей, создания термоэлектрических модулей, работающих в области азотных температур, а также в качестве оптических материалов [6]. Недавно обсуждены [7] возможности создания новых магнитных материалов (магнитных полупроводников, магнитных полуметаллов и т.д.) на основе полупроводниковых $\text{MM}'\text{PnO}$ фаз.

Гораздо меньше сведений имеется о родственных четырехкомпонентных **оксихалькогенидных фазах** $\text{MM}'\text{ChO}$ (где Ch — халькоген), причем подавляющее большинство синтезированных "1111" оксихалькогенидов (обзоры [8—10]) содержат редкоземельные металлы. Относительно недавно начаты исследования свойств "1111" оксихалькогенидов без участия РЗМ и их синтез. Так, внимание привлекли свойства оксисульфида BiCuSO [11—15], для которого обнаружен переход из полупроводникового в сверхпроводящее состояние при допировании дырками. Родственная "1111" фаза BiCuSeO является полупроводником с шириной запрещенной щели около 0,8 эВ [12], тогда как для BiCuTeO зависимость электросопротивления от температуры имеет вид, характерный для металлов [12].

Недавно [16] с помощью твердофазного синтеза получена новая слоистая "1111" фаза HgCuSeO (из смеси HgO, CuSe и Se, реакцию проводили в течение 50 ч при $t = 455$ °С), измерены температурные зависимости ее электросопротивления и намагниченности, на основании которых сделан вывод [16], что HgCuSeO является слабым ферромагнетиком.

В настоящей работе представлены первые результаты исследований (полнопотенциальным методом FLAPW-GGA) зонной структуры, плотности электронных состояний, поверхности Ферми и особенностей химической связи в новой слоистой "1111" фазе HgCuSeO.

МОДЕЛИ И МЕТОД РАСЧЕТА

Оксиселенид HgCuSeO имеет тетрагональную структуру типа ZrCuSiAs (пр. гр. $P4/nmm$, $Z=2$) и составлен из чередующихся блоков ...[HgO]/[CuSe]/[HgO]/[CuSe]... (рис. 1). Позиции атомов: Hg ($1/4; 1/4; z_{\text{Hg}}$), Cu ($3/4; 1/4; 1/2$), Se ($1/4; 1/4; z_{\text{Se}}$) и O ($3/4; 1/4; 0$), где z_{Hg} и z_{Se} — так называемые внутренние координаты [2—5]. Расчеты проведены полнопотенциальным линейризованным методом присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k [17]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [18]. Плотности электронных состояний рассчитаны методом тетраэдров [19]. Расчет осуществлен с использованием экспериментальных значений параметров решетки: $a = b = 4,31 \text{ \AA}$ и $c = 6,09 \text{ \AA}$ [16]; оптимизированные значения внутренних координат составляют: $z_{\text{Hg}} = 0,13606$ и $z_{\text{Se}} = 0,34479$.

Расчеты выполнялись в двух вариантах: немагнитном и магнитном. В последнем случае (с учетом данных [16]) предполагался ферромагнитный (ФМ) спиновый порядок. Сразу отметим, что в процессе самосогласования ФМ решение сходилось к немагнитному, т.е., согласно нашим данным, идеальный кристалл HgCuSeO является немагнитным материалом. Вероятно, экспериментально обнаруженный в оксиселениде слабый ферромагнетизм может быть связан, в частности, с кислородной нестехиометрией исследованных образцов, о чем упоминают авторы [16].

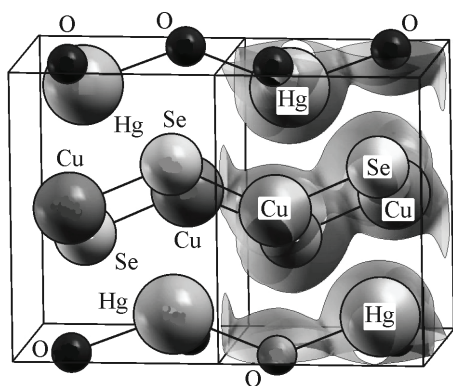
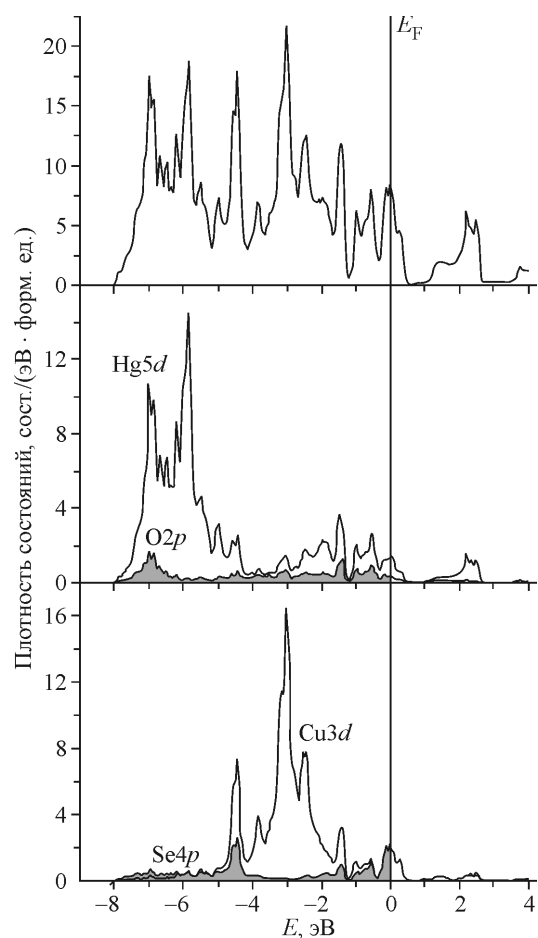


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры и изоповерхность ($\rho = 0,05 \text{ e/\AA}^3$) электронной плотности для слоистого оксиселенида HgCuSeO

Рис. 2 (справа). Полная (вверху) и парциальные плотности состояний оксиселенида HgCuSeO



Эффективные заряды атомов (ΔQ , e), полная ($N(E_F)^{\text{tot}}$, сост./эВ) и парциальные плотности электронных состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$, сост./эВ в расчете на один атом) для слоистого оксиселенида HgCuSeO

$N(E_F)^{\text{Hg}5d}$	$N(E_F)^{\text{Cu}3d}$	$N(E_F)^{\text{Se}4p}$	$N(E_F)^{\text{O}2p}$	$N(E_F)^{\text{tot}}$	ΔQ^{Hg}	ΔQ^{Cu}	ΔQ^{Se}	ΔQ^{O}
0,168	1,073	1,128	0,698	8,739	0,776	0,434	-0,352	-0,869

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленная на рис. 2 плотность электронных состояний (ПС) HgCuSeO позволяет выявить основные особенности зонной структуры этой фазы. Прежде всего отметим, что уровень Ферми E_F находится в области разрешенных состояний, т.е. HgCuSeO обладает металлоподобным типом проводимости. Профиль распределения ПС оксиселенида имеет сложный многопиковый характер; тем не менее, в области валентной зоны HgCuSeO можно выделить три основных интервала. Два нижних из них: от $-8,0$ до $-4,4$ эВ и от $-4,4$ до $-1,2$ эВ в основном составлены вкладами Hg5d и Cu3d состояний, с примесями O2p и Se4p состояний соответственно. Указанные состояния ответственны за формирование ковалентных взаимодействий $d-p$ -типа Hg—O и Cu—Se в блоках [HgO] и [CuSe] соответственно. Эти связи отчетливо видны на карте электронной плотности HgCuSeO (см. рис. 1). Из этого рисунка также видно, что прямые ковалентные связи между соседними блоками ([HgO] и [CuSe]) в слоистом оксиселениде практически отсутствуют, и взаимодействие между этими блоками относится к ионному типу, см. ниже.

Очень интересным оказывается состав верхнего, прифермиевского интервала валентной полосы: от $-1,2$ эВ до E_F . Как видно из рис. 2 и таблицы, где приведены парциальные атомные и орбитальные вклады в плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, эта область сформирована с участием всех состояний Hg5d, Cu3d, O2p и Se4p. Следовательно, в отличие от изоструктурных сверхпроводящих оксипниктидных фаз $\text{MM}'\text{PnO}$, где проводимость осуществляется исключительно за счет состояний пниктидных блоков $[\text{M}'\text{Pn}]$, а оксидные блоки $[\text{MO}]$ играют роль так называемых "зарядовых резервуаров" [2—5], проводимость HgCuSeO обеспечивается за счет состояний обоих составляющих кристалл блоков: [HgO] и [CuSe]. Кроме того, как видно из таблицы, для блоков [CuSe] вклады в $N(E_F)$ состояний Cu3d и Se4p оказываются сравнимыми, тогда как для [HgO] вблизи уровня Ферми доминируют вклады состояний O2p. Иными словами, блоки [CuSe] и [HgO] будут вести себя как d - и p -металлы соответственно. Отметим, что сходная нестандартная ситуация обнаружена недавно [20] для более сложной слоистой фазы $(\text{Fe}_2\text{As}_2)(\text{Sr}_4\text{Mg}_2\text{O}_6)$, где составляющие ее блоки $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$ и $[\text{Sr}_4\text{Mg}_2\text{O}_6]$ ведут себя как d - и p -металлы.

Наши расчеты позволяют также выявить принципиальные различия типа дисперсии прифермиевских зон и топологии поверхности Ферми (ПФ) между хорошо изученными фазами $\text{MM}'\text{PnO}$ [2—5] и новым оксиселенидом HgCuSeO. Для HgCuSeO уровень Ферми пересекает три высокодисперсные энергетические зоны (рис. 3), формирующие достаточно сложную топологию ПФ этой фазы. Как видно из рис. 4, ПФ HgCuSeO имеет выраженный трехмерный тип — в отличие от квазидвумерной топологии поверхностей Ферми фаз $\text{MM}'\text{OPn}$, которые образованы отдельными цилиндрическими электронными и дырочными листами [2—5]. Для HgCuSeO ПФ составлена из трех вложенных друг в друга листов (см. рис. 4), где незамкнутые листы a и b являются дырочными, а замкнутый лист v , центрированный в точке Γ , носит электронный характер.

Используя рассчитанное значение $N(E_F)$ для HgCuSeO, мы оценили (в модели свободных электронов) коэффициенты низкотемпературной теплоемкости (γ) и парамагнитной восприимчивости Паули (χ) как $\gamma = (\pi^2/3)N(E_F)k_B^2$ и $\chi = \mu_B^2 N(E_F)$. Полученные значения составили: $\gamma = 20,6$ мДж·К⁻²·моль⁻¹ и $\chi = 2,8 \cdot 10^{-4}$ эме·моль⁻¹.

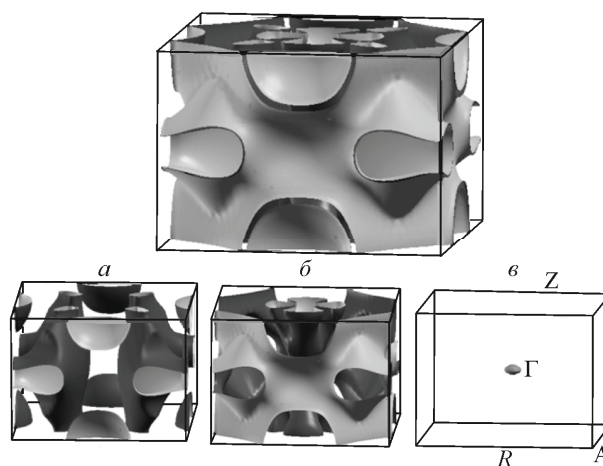
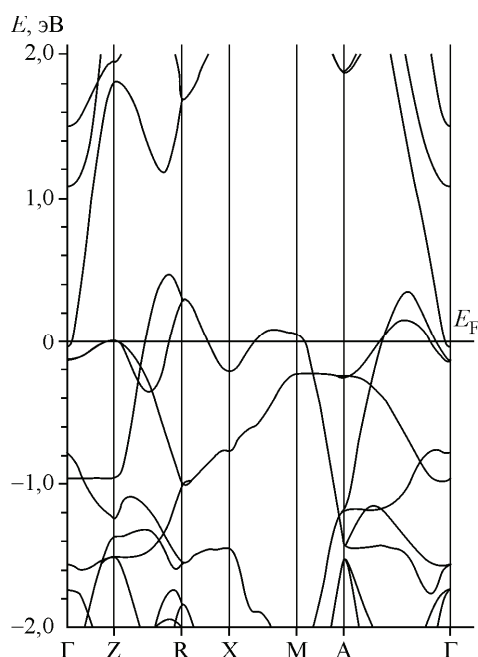


Рис. 3 (слева). Энергетические зоны оксиселенида HgCuSeO

Рис. 4 (справа). Общий вид поверхности Ферми оксиселенида HgCuSeO (вверху) и составляющие ее листы (а—в)

Обратимся к обсуждению особенностей химической связи в оксиселениде HgCuSeO. Как отмечалось, внутри блоков [HgO] и [CuSe] образуются ковалентные связи Hg—O и Cu—Se типа $d-p$. Кроме того, с учетом различий электроотрицательностей образующих HgCuSeO элементов, следует предположить наличие ионной компоненты связей Cu—O и Hg—O. Действительно, исходя из формальной валентности атомов и с учетом их распределения по структурным блокам, ионная формула оксиселенида может быть представлена как $[\text{Cu}^{2+}\text{Se}^{2-}][\text{Hg}^{2+}\text{O}^{2-}]$. Иными словами, ионные связи возникают между разнородными атомами в каждом блоке, тогда как в рамках ионной модели оба составляющих блока HgCuSeO должны быть электронейтральными. Эта ситуация принципиально отличается от ионной картины для большинства "1111" фаз, где соседние блоки имеют противоположные заряды [2—5, 10].

Однако численные оценки величин эффективных зарядов атомов (в рамках схемы Бейдера [21], см. таблицу) дают следующую ионную формулу оксиселенида: $[\text{Cu}^{0,43+}\text{Se}^{0,35-}]^{0,08+} \times [\text{Hg}^{0,78+}\text{O}^{0,87-}]^{0,09-}$. Таким образом, в HgCuSeO происходит поляризация зарядовых состояний соседних блоков с "межблочным" зарядовым переносом (величиной около $0,1 e$), обуславливающим ионную связь между этими блоками. Важно подчеркнуть также, что в оксиселениде HgCuSeO зарядовый перенос происходит в направлении [CuSe] \rightarrow [HgO], т.е. роль "зарядового резервуара" играют халькогенидные блоки — в отличие от подавляющего большинства других "1111" фаз, где аналогичную роль играют оксидные блоки [2—5, 10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с использованием метода FLAPW-GGA впервые исследована электронная структура и химическая связь в недавно синтезированном оксиселениде HgCuSeO — новом представителе обширного семейства так называемых "1111" фаз.

Установлено, что:

1) идеальный стехиометрический оксиселенид HgCuSeO является немагнитным материалом;

2) проводимость HgCuSeO обеспечивается за счет состояний обоих составляющих кристалл блоков, при этом блоки [CuSe] и [HgO] будут вести себя как d - и p -металлы соответственно;

3) поверхность Ферми HgCuSeO имеет трехмерный тип и составлена вложенными друг в друга электронными и дырочными листами;

4) химическая связь в HgCuSeO является существенно анизотропной: внутри блоков [HgO] и [CuSe] присутствуют ковалентно-ионные связи Hg—O и Cu—Se, тогда как между соседними блоками возникает ионная связь за счет поляризации зарядовой плотности в направлении [CuSe] → [HgO].

Все вышесказанное позволяет характеризовать новую фазу HgCuSeO как *немагнитный ионный металл*.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проекты 09-03-00946-а и 11-03-00052-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H. // J. Amer. Chem. Soc. – 2008. – **130**, N 11. – P. 3296 – 3298.
2. Садовский М.В. // Успехи физ. наук. – 2008. – **178**, № 8. – С. 1243 – 1271.
3. Ивановский А.Л. // Успехи физ. наук. – 2008. – **178**, № 8. – С. 1272 – 1306.
4. Ren Z.A., Zhao Z.X. // Adv. Mater. – 2009. – **21**, N 45. – P. 4584 – 4592.
5. Johnston D.C. // Adv. Phys. – 2010. – **59**, N 6. – P. 803 – 1061.
6. Hiramatsu H., Kamihara Y., Yanagi H., Ueda K., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. // J. Europ. Ceram. Soc. – 2009. – **29**, N 2. – P. 245 – 253.
7. Bannikov V.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L. // Solid State Comm. – 2010. – **150**, N 41-42. – P. 2069 – 2071.
8. Ueda K., Hiramatsu H., Hirano M., Kamiya T., Hosono H. // Thin Solid Films. – 2006. – **496**, N 1. – P. 8 – 15.
9. Hosono H. // Thin Solid Films. – 2007. – **515**, N 15. – P. 6000 – 6014.
10. Pöttgen R., Johrendt D. // Z. Naturforsch. – 2008. – **B63**, N 10. – S. 1135 – 1148.
11. Kusianova A.M., Berdonosov P.S., Akselrud L.G., Kholodkovskaya L.N., Dolgikh A.V., Popovkin B.A. // J. Solid State Chem. – 1994. – **112**, N 2. – P. 189 – 191.
12. Hiramatsu H., Yanagi H., Kamiya T., Ueda K., Hirano M., Hosono H. // Chem. Mater. – 2008. – **20**, N 1. – P. 326 – 334.
13. Shein I.R., Ivanovskii A.L. // Solid State Commun. – 2010. – **150**, N 13-14. – P. 640 – 643.
14. Mazin I.I. // Phys. Rev. – 2010. – **B81**, N 14. – art. 140508.
15. Ubaldini A., Giannini E., Senatore C., van der Marel D. // Physica. – 2010. – **C470**, N SI. – P. S356 – S357.
16. Kim G.C., Cheon M., Park I.S., Ahmad D., Kim Y.C. // arXiv:0911.5305. – 2011.
17. 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.
18. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**, N 8. – P. 3865 – 3868.
19. Blochl P.E., Jepsen O., Anderson O.K. // Phys. Rev. – 1994. – **B49**, N 23. – P. 16223 – 16233.
20. Suetin D.V., Shein I.R., Ivanovskii A.L. // Phys. Lett. – 2011. – **A375**, N 20. – P. 2075 – 2078.
21. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory, International Series of Monographs on Chemistry. – Oxford: Clarendon Press, 1990.