

Новые ферромагнитные полуметаллы: двойные перовскиты $\text{Sr}(\text{FeM})\text{O}_3$ (M=Sn, Ti, Zr)

И. Р. Шейн¹⁾, В. Л. Кожевников, А. Л. Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 5 июля 2005 г.

На основе расчетов в рамках теории функционала локальной спиновой плотности (LSDA) предсказана новая группа ферромагнитных полуметаллов – двойных перовскитов $\text{Sr}_2\text{FeSnO}_6$, $\text{Sr}_2\text{FeTiO}_6$ и $\text{Sr}_2\text{FeZrO}_6$ – систем с одним типом магнитных ионов, которые могут быть получены при “разбавлении” магнитной подрешетки SrFeO_3 ионами немагнитных p^n - и d^0 -металлов.

PACS: 71.15.Мь, 71.20.–b, 72.80.Ga

Магнитные полуметаллы (МПМ) определяют [1, 2] как сильные магнетики, спектр которых имеет металлический тип для одной спиновой подсистемы (плотность носителей на уровне Ферми $N\uparrow(E_F) > 0$), но содержит запрещенную щель для противоположной проекции спина ($N\downarrow(E_F) = 0$). При 100%-ной спиновой поляризации прифермиевских электронов МПМ имеют нетривиальные спин-зависящие транспортные свойства, перспективные для спиновой электроники [3]. Широко известными МПМ являются сплавы Гейслера, ряд халькогенидов и пниктидов d -металлов, обзоры [2, 4].

Большое внимание при поиске МПМ привлекают перовскитоподобные оксиды, электрофизические и магнитные свойства которых определяются нестандартными комбинациями эффектов спинового, зарядового и орбитального упорядочений.

Среди простейших кубических перовскитов идеального состава $\text{A}\text{M}\text{O}_3$ (где А – лантаниды или щелочноземельные металлы, М – переходные d -металлы) полуметаллических магнетиков не обнаружено. Добиться МПМ и псевдо-МПМ поведения перовскитоподобных систем удастся при контроле типа носителей и ширины М d -зоны за счет дырочного или электронного допирования исходного перовскита $\text{A}\text{M}\text{O}_3$. В настоящее время это достигается двумя способами.

1. *Легированием немагнитной подрешетки А немагнитными ионами.* Наиболее известным примером подобных МПМ систем является перовскит $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ [4], привлекая особое внимание в связи с обсуждением природы эффекта колоссального магнетосопротивления манганитов.

2. *Легированием магнитной подрешетки М магнитными ионами.* Прием оказался эффективным при

поиске антиферромагнитных и ферримагнитных полуметаллов. Все предложенные материалы (так называемые двойные перовскиты $\text{A}_2\text{MM}'\text{O}_6$ – например, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$, Sr_2CrWO_6 и т.д. [4, 5]) включают комбинации двух различных магнитных ионов. В качестве одного из них выступает, как правило, ион $3d$ -, второго – ионы $3d$ – $5d$ -переходных металлов с открытыми оболочками d^n ($1 \leq n \leq 9$). Картина формирования полуметаллического состояния этих магнетиков оказывается весьма сложной и определяется комбинацией сверхобменных взаимодействий в цепях М–О–М' и конкуренцией гибридизационных pd_σ , pd_π эффектов М–М' пар с кислородом. Недавно рассмотрена возможность “двойного” легирования для получения антиферромагнитных полуметаллов LaAVRuO_6 (A = Ca, Sr, Ba) [6].

В настоящей работе обсуждается возможность получения МПМ материалов легированием магнитной подрешетки М немагнитными ионами. Выполнен теоретический прогноз новой группы перовскитоподобных ферромагнитных полуметаллов (ФМПМ) $\text{Sr}_2\text{FeSnO}_6$, $\text{Sr}_2\text{FeTiO}_6$ и $\text{Sr}_2\text{FeZrO}_6$ как систем с одним типом магнитных ионов, которые могут быть получены при “разбавлении” магнитной подрешетки SrFeO_3 ионами немагнитных p^n - и d^0 -металлов.

Основой нашего поиска явилось предположение, что полуметаллического поведения материалов типа A_2MBO_6 (где М – магнитные d^n -, В – немагнитные p^n -, d^0 -металлы) можно достичь за счет сочетания свойств магнетика $\text{A}\text{M}\text{O}_3$ и немагнитного полупроводника $\text{A}\text{B}\text{O}_3$. Иными словами, ожидалось, что в двойных перовскитах A_2MBO_6 ионы В будут способствовать созданию в спектре зонной щели, а “подстройка” $\text{M}d^n \uparrow\downarrow$ орбиталей может обусловить выполнение искомого условия: $N \uparrow(E_F) > 0$, $N \downarrow(E_F) = 0$.

¹⁾e-mail: shein@ihim.uran.ru

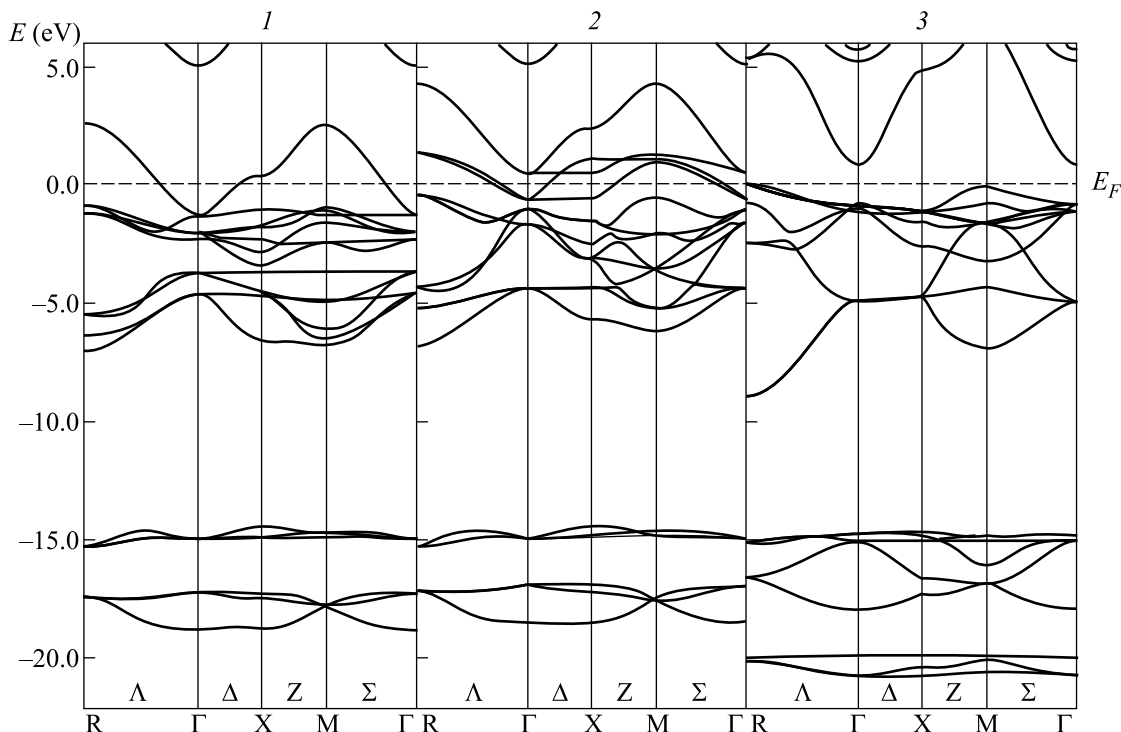


Рис.1. Энергетические зоны ферромагнитного SrFeO_3 для проекций спинов: вверх (1), вниз (2) и немагнитной кубической фазы SrSnO_3 (3)

На первом этапе исследована система $\text{SrFeO}_3 - \text{SrSnO}_3$, для которой получен [7] непрерывный ряд твердых растворов $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_{3-\delta}$ с кубической структурой (пр. группа $Fm\bar{3}m$) в широкой области концентраций: $0.1 < x < 0.7$. Были рассмотрены исходные перовскиты SrFeO_3 , SrSnO_3 и их взаимный твердый раствор стехиометрического состава $\text{Sr}_2\text{FeSnO}_6$.

Расчеты проведены в рамках теории функционала локальной спиновой плотности (LSDA) полнопотенциальным методом FLAPW (код WIEN2k) [8]. Геометрия всех систем оптимизировалась по условию минимума полной энергии E_{tot} . Для SrFeO_3 выполнен сравнительный анализ коллинеарных магнитных структур: ФМ и АФМ (типы А, С и G); для SrSnO_3 рассмотрены две модификации: низкотемпературная орторомбическая (пр. группа $Pbmn$) и высокотемпературная кубическая (пр. группа $Fm\bar{3}m$).

Согласно LSDA расчетам, основным состоянием SrFeO_3 является ФМ фаза, остальные располагаются (в порядке убывания их стабильности) в ряд: ФМ > АФМ(А) > АФМ(С) > АФМ(Г). Особенности зонной структуры ФМ SrFeO_3 определены спиновой поляризацией $\text{Fe}3d$ зон и различиями гибридизации $t_{2g} \downarrow, \uparrow$ и $e_g \uparrow, \downarrow$ орбиталей с $2p_{x,y,z}$ состояниями кислорода (в интервале от -7.2 эВ до

E_F , рис.1). Состояния t_{2g} расщеплены на преимущественно занятую, $t_{2g} \uparrow$, и свободную $t_{2g} \downarrow^*$, зоны ($\Delta(t_{2g} \uparrow - t_{2g} \downarrow^*) \sim 1.9$ эВ). Состояния e_g образуют широкую полосу и ответственны за pd_σ -связи Fe-O. Металлические свойства феррита определяются $\text{Fe}(t_{2g} \downarrow, e_g \uparrow)$ орбиталями, которые вносят основной вклад ($\sim 64\%$) в $N(E_F)$. Собственные магнитные моменты (ММ) для Fe равны $2.85 \mu_B$, индуцированные (за счет перекрывания орбиталей железо-кислород) магнитные моменты атомов кислорода незначительны ($\sim 0.16 \mu_B$). Стронций находится в катионной форме, близкой к Sr^{2+} .

Обе фазы SrSnO_3 – немагнитные полупроводники. Запрещенные щели (ЗЩ) кубической и орторомбической фаз SrSnO_3 равны 1.03 и 1.70 эВ, соответственно.

Согласно расчетам, электронные и магнитные свойства $\text{Sr}_2\text{FeSnO}_6$ принципиально отличаются от исходных систем, и этот материал – ферромагнитный полуметалл, рис.2. Для $\text{Sr}_2\text{FeSnO}_6$ состояния Sr и Sn поляризованы крайне незначительно (ММ $< 0.01 \mu_B$), индуцированные ММ атомов кислорода за счет появления в ближнем окружении немагнитных атомов олова в сравнении с ФМ SrFeO_3 уменьшились в два раза – до $\sim 0.08 \mu_B$. Наоборот, ММ ионов железа резко возросли (до $3.23 \mu_B$).

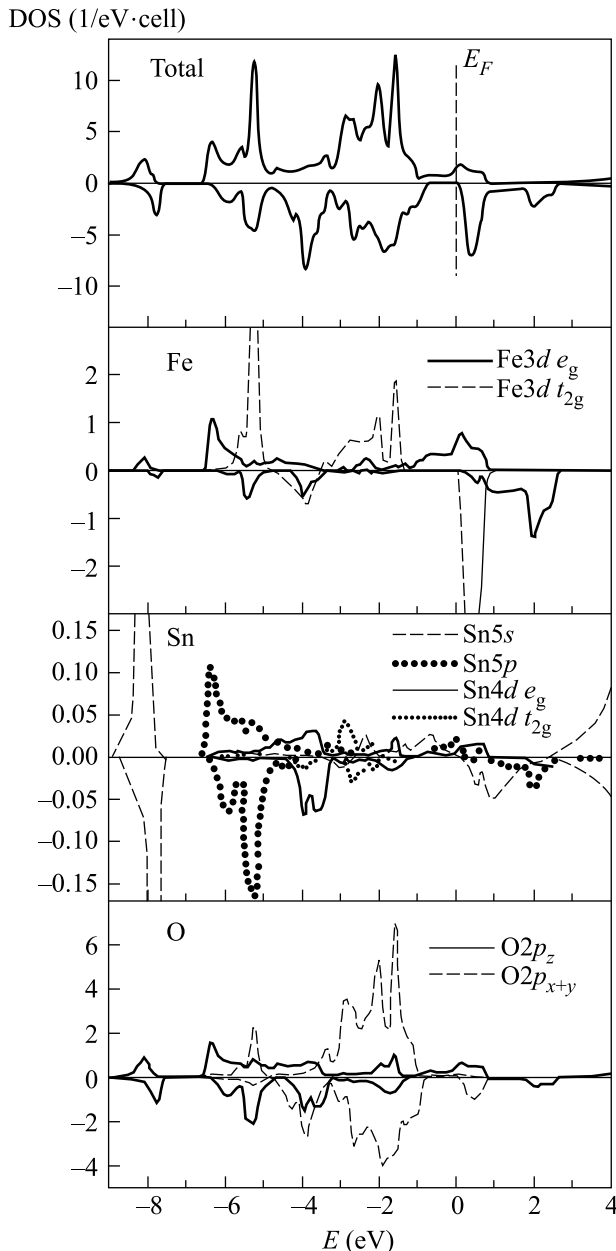


Рис. 2. Полная (вверху) и парциальные плотности состояний ФМП Sr₂FeSnO₆

Особо интересны эффекты спиновой поляризации Fe3d ↑↓ зон, а также состав прифермиевской области спектра. Для высокоспиновой подсистемы в занятой полосе доминируют t_{2g} ↑- и e_g ↑-орбитали – в свободной полосе. Спектр имеет металлический тип. Для низкоспиновой подсистемы e_g ↓- и t_{2g} ↓-орбитали полностью расщепляются на группы занятых связывающих (обеспечивают σ, π-связи Fe–O) и свободных антисвязывающих состояний; спектр имеет изоляторный тип. Запрещенная щель (~ 0.8 эВ) – непрямая, с переходом между точками Г–Х верхней занятой Fet_{2g} ↓ и нижней свободной Fet_{2g} ↓* зон. Под-

черкнем, что для Sr₂FeSnO₆ расщепление Fet_{2g} ↓, ↑ зон велико (Δ(t_{2g} ↑ – t_{2g} ↓*) ~ 4.7 эВ) и много больше, чем для SrFeO₃. В результате для ФМПМ перовскита проводимость будет осуществляться исключительно за счет Fee_g ↑-состояний.

Природу формирования полуметаллического состояния Sr₂FeSnO₆ обсудим, стартуя с ФМ SrFeO₃. Для этого рассмотрим основные факторы, влияющие на спектр SrFeO₃ при частичном замещении Sn→Fe. При этом меняются: (i) концентрация электронов (n_e, от 5.6 до 5.2 э/атом), (ii) размерный фактор (параметр решетки a, релаксация кислородной подрешетки) и (iii) условия гибридизации спиновых состояний Fe3d ↑↓ – O2p при изменении ближнего окружения кислорода: Fe–O–Fe→Fe–O–Sn.

Поскольку зонный спектр ФМ SrFeO₃ для обеих спиновых систем – непрерывный, то *концентрационный эффект*, то есть уменьшение n_e (сдвиг E_F вниз по шкале энергий по модели жесткой зоны) причиной формирования ФМПМ не является. При анализе *размерного эффекта* учтем, что при переходе от SrFeO₃ к Sr₂FeSnO₆ происходит как рост параметра a (на ~ 0.29 Å), так и сдвиги атомов кислорода из “идеальных” позиций d_{Fe–O}/a = 0.250 (d_{Fe–O} – расстояние Fe–O) в положения d_{Fe–O}/a = 0.242. Тестовые расчеты SrFeO₃ с параметром a, равным оптимизированному параметру решетки Sr₂FeSnO₆, а также с “релаксированной” кислородной подрешеткой, то есть с атомами кислорода, сдвинутыми из идеальных позиций на d_{Fe–O}/a = 0.242, к заметным изменениям спектра феррита не привели. Следовательно, основную роль при формировании полуметаллического состояния Sr₂FeSnO₆ играют *гибридизационные эффекты*. При этом немагнитные ионы олова приводят к образованию зонной щели и модифицируют гибридизацию спиновых состояний Fe3d ↑↓ – O2p так, что для низкоспиновой системы выполняется условие 100%-ной спиновой поляризация.

Очевидно, SrSnO₃ – не единственный перовскит, который может быть использован при поиске новых ФМПМ материалов. В качестве ближайших кандидатов можно указать семейства перовскитов ASnO₃ (A = Ca, Ba, Cd) или пироксенов A₂SnO₃ (A = Y, La, Lu) – полупроводников с ЗЩ от 3.0 до 4.8 эВ [9]. Близость ионных радиусов Snⁿ⁺ и Feⁿ⁺ вполне позволяет ожидать возможности частичного замещения Fe→Sn и образования “смешанных” систем, где одновременно присутствуют ионы немагнитного (pⁿ) и магнитного (Fe) металлов. Их анализ составляет отдельную задачу.

Здесь же приведем результаты LSDA расчетов другого типа систем, где одновременно присут-

ствуют ионы магнитного (Fe) и немагнитных d^0 -металлов: $\text{Sr}_2\text{FeTiO}_6$ и $\text{Sr}_2\text{FeZrO}_6$. Как и в предыдущем случае, твердые растворы $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_{3-\delta}$ могут быть синтезированы по известным схемам [10, 11]. Данные рис.3, где в ка-

DOS (1/eV·cell)

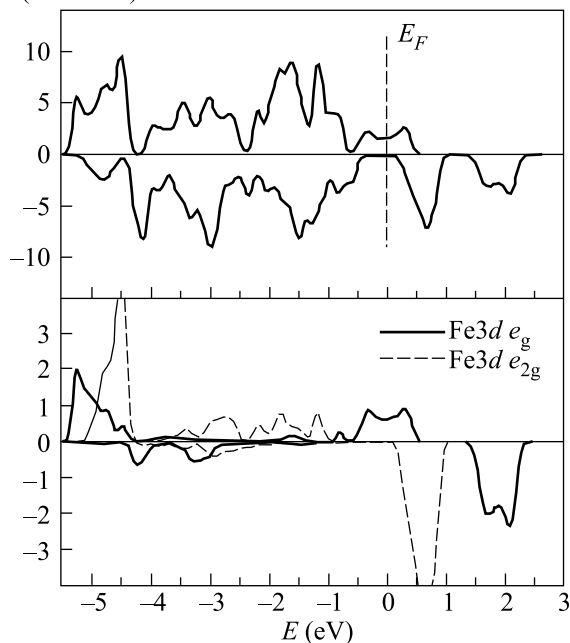


Рис.3. Полные (вверху) и парциальные $\text{Fe}d \uparrow\downarrow$ состояния ФМПМ $\text{Sr}_2\text{FeZrO}_6$

честве примера демонстрируются результаты для $\text{Sr}_2\text{FeZrO}_6$, свидетельствуют, что эти двойные перовскиты также являются ферромагнитными полуметаллами. Их проводимость будет обусловлена $\text{Fe}e_g \uparrow$ состояниями. Отметим, что замена d^0 -металла ($\text{Ti} \leftrightarrow \text{Zr}$) приводит к некоторым изменениям распределения высокоспиновых прифермиевских состояний (величины и парциального состава $N \uparrow (E_F)$) и величин ЗЩ в спектрах низкоспиновых состояний, которые составляют 1.1 и 0.6 эВ для $\text{Sr}_2\text{FeTiO}_6$ и $\text{Sr}_2\text{FeZrO}_6$, соответственно.

Обратим внимание, что предложенные ферромагнитные полуметаллы представляют лишь один – эквиатомный ($\text{Fe}/(\text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr}) = 1$) состав реально синтезируемых непрерывных твердых растворов $\text{Sr}(\text{Fe}_x(\text{Sn}, \text{Ti}, \text{Zr})_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$. Это указывает на возможность регулирования свойств таких материалов изменением их составов “внутри” системы – без введения иных легирующих примесей. Дополнительные способы влияния на особенности распределения спиновых состояний данных ФМПМ материалов связаны с эффектами нестехиометрии по кислородной подрешетке и (или) легированием подрешетки А атомами щелочно-земельных или f элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РАН “Водородная энергетика и топливные элементы”.

1. R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
2. В. Ю. Ирхин, М. И. Кацнельсон, *УФН* **164**, 705 (1994).
3. I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
4. W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Phys. Today* **54**, 39 (2001).
5. H.-T. Jeng and G. Y. Guo, *Phys. Rev. B* **67**, 094438 (2003).
6. J. H. Park, S. K. Kwon, and B. I. Min, *Phys. Rev. B* **65**, 174401 (2002).
7. V. Thangadurai, P. Schmid Beurmann, and W. Weppner, *Mater. Sci. Engin. B* **100**, 18 (2003).
8. P. Blacha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculations Crystal Properties*, Vienna Univ. Technol. Vienna, 2001.
9. H. Mizoguchi, H. W. Eng, and P. M. Woodward, *Inorg. Chem.* **43**, 1667 (2004).
10. P. Adler and S. Eriksson, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626**, 118 (2000).
11. M. Wyss, A. Reller, and H. R. Oswald, *Solid State Ionics* **101–103**, 547 (1997).