

# Влияние примесей фтора, азота и углерода на электронные и магнитные свойства $WO_3$

© И.Р. Шеин, А.Л. Ивановский

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

(Получена 9 июня 2012 г. Принята к печати 10 сентября 2012 г.)

В рамках теории функционала электронной плотности (программный пакет VASP) изучено влияние *sp* примесей замещения: фтора (электронный допант), азота и углерода (дырочные допанты) на электронные и магнитные свойства триоксида вольфрама  $WO_3$ . Установлено, что эти примеси индуцируют переход триоксида вольфрама (немагнитный полупроводник) в состояние немагнитного металла ( $WO_3 : F$ ), магнитного полуметалла ( $WO_3 : N$ ) или магнитного металла ( $WO_3 : C$ ).

## 1. Введение

Введение примесей замещения — атомов *sp* элементов — в состав полупроводников открывает широкие возможности регулирования их электронных и магнитных свойств, что интенсивно используется в настоящее время при поиске новых сверхпроводящих и магнитных материалов. Например, широко известно открытие сверхпроводимости в алмазе с примесью бора (см. обзор [1]). С другой стороны, *sp* примеси в составе ряда полупроводников могут привести к возникновению так называемого  $d^0$  магнетизма [2]. В результате может быть получен широкий ряд новых магнитных материалов: магнитные металлы, магнитные полуметаллы (*magnetic half-metals*) или так называемые разбавленные магнитные полупроводники (*dilute magnetic semiconductors, DMSs*), магнитные полупроводники или так называемые магнитные бесщелевые полупроводники (*spin gapless semiconductors*) [3–12].

В общем случае, *sp* примеси в конкретной матрице могут выступать в качестве электронных или дырочных допантов. Так, для оксидных полупроводников при замещении атомов кислорода атомами фтора концентрация электронных носителей в системе будет расти, т.е. фтор в данном случае является „универсальным“ электронным допантом. Обратное действие будут оказывать примеси азота или углерода, которые при этом могут рассматриваться как „универсальные“ дырочные допанты. В рамках упрощенной модели жесткой полосы (*rigid band model*) можно ожидать, что в обоих случаях, за счет роста (уменьшения) электронной концентрации в системе, уровень Ферми ( $E_F$ ) будет сдвинут в область занятых состояний: дна зоны проводимости (для F, электронный допант) или вершины валентной зоны (для N или C, дырочные допанты). Таким образом, для оксидных полупроводников с примесями F, N или C следует ожидать переход полупроводник → металл. Эта ситуация в виде схемы представлена на рис. 1.

С другой стороны, данная упрощенная модель не учитывает многих факторов, которые могут принципиально изменить указанную картину. К ним относится

прежде всего энергетическое положение состояний примесных атомов в спектре оксидной матрицы, которое в свою очередь зависит от характера взаимодействия примесь–матрица, а также от химического состава и кристаллической структуры исходного оксидного полупроводника [2–12].

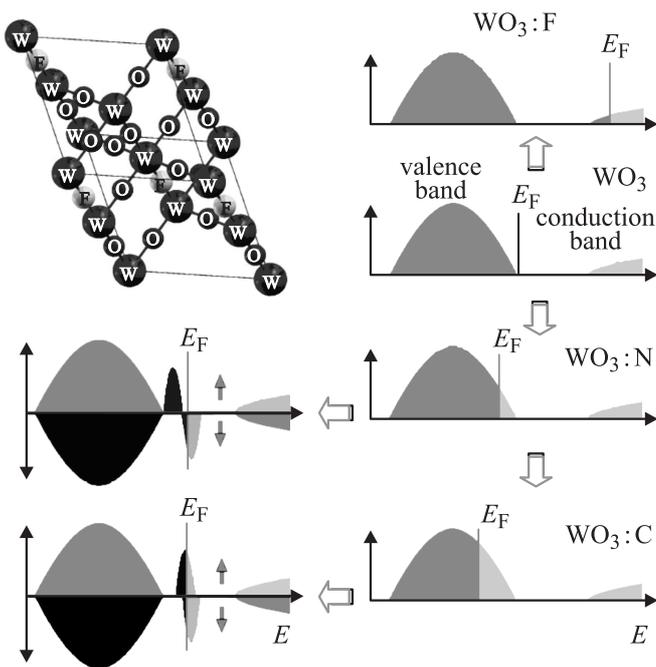
В настоящей работе, в рамках метода *ab initio* псевдопотенциалов — проекционных присоединенных волн PAW (пакет VASP) выполнено систематическое исследование электронных и магнитных свойств широкощелевого полупроводника — триоксида вольфрама  $WO_3$  с примесями замещения по кислородной подрешетке — фтора, азота и углерода.

Особый интерес к одной из этих систем ( $WO_3 : F$ ) обусловлен недавним [13] открытием перехода полупроводник → сверхпроводник в образцах  $WO_{3-x}F_x$  ( $x \leq 0.45$ ), полученных при взаимодействии  $WO_3$  с тефлоном. Эффект связывают с электронным фактором: частичным заполнением антисвязывающих состояний  $W 5d-O 2p$  дна зоны проводимости  $WO_3$  при его фторировании [14]. Экспериментальные сведения о получении  $WO_3$  с примесями азота и углерода приводятся в работах [15–17].

## 2. Модели и метод расчета

В общем случае кристаллическую структуру  $WO_3$  можно описать как составленную из сопряженных вершинами октаэдров  $\{WO_6\}$ , или как структуру перовскита  $ABO_3$  с удаленной подрешеткой А. В зависимости от давления и температуры может меняться как наклон базисных октаэдров  $WO_6$ , так и происходить их искажения. В результате возникает большой ряд полиморфных модификаций  $WO_3$ , в том числе: кубическая (пространственная группа *Pm-3m*), орторомбическая (пространственная группа *Pbcn*), моноклинная (пространственная группа *P21/c*), тетрагональные (пространственные группы *P4/ncc* и *P4/nmm*) и ряд других, (см., например [18]).

Поскольку, согласно [13], легированные фтором образцы  $WO_{3-x}F_x$  имеют кубическую симметрию, в качестве исходной фазы  $WO_3$  нами рассмотрен кубический полиморф (тип  $ReO_3$ , пространственная группа



**Рис. 1.** Фрагмент кристаллической структуры WO<sub>3</sub> с примесями замещения по кислородной подрешетке X = C, N или F (моделирует формальный состав WO<sub>2.5</sub>X<sub>0.5</sub>). Справа: схема трансформации электронного спектра WO<sub>3</sub> при частичном замещении атомов кислорода на фтор, азот и углерод в рамках упрощенной модели жесткой полосы. Для систем WO<sub>3</sub>:C и WO<sub>3</sub>:N показаны также схемы модификации их электронных спектров (для магнитных состояний — со спином „вверх“ (↑) и „вниз“ (↓) с учетом расчетов *ab initio*.

*Pm-3m*), с атомными координатами W: 1a(0, 0, 0) и O: 3d(1/2, 0, 0). В расчетах использована модель периодической 32-атомной суперъячейки 2 × 2 × 2 (W<sub>8</sub>O<sub>24</sub>). Затем, частичным замещением части атомов кислорода на атомы X = C, N или F (ячейки W<sub>8</sub>O<sub>20</sub>X<sub>4</sub>) моделировали триоксид вольфрама с примесями замещения формального состава WO<sub>2.5</sub>X<sub>0.5</sub>. Отметим, что этот модельный состав близок составам синтезированных образцов WO<sub>~2.55</sub>F<sub>~0.45</sub> [13]. В дальнейших расчетах ячейки W<sub>8</sub>O<sub>20</sub>X<sub>4</sub> были редуцированы до 16-атомных ячеек W<sub>4</sub>O<sub>10</sub>X<sub>2</sub> (орторомбическая симметрия, пространственная группа *Fmm2*) с параметрами решетки:  $a' = 2a$ ,  $b' = c' = 2\sqrt{2}a$ , где  $a$  — параметр решетки кубической фазы (типа ReO<sub>3</sub>), (рис. 1).

Расчеты WO<sub>3</sub> и WO<sub>2.5</sub>X<sub>0.5</sub> проведены методом *ab initio* псевдопотенциалов — проекционных присоединенных волн PAW (пакет VASP, *Vienna Ab-initio Simulation Package*) [19–21]. Интегрирование в зоне Бриллюэна проводилось по 12 × 12 × 12 *k*-точкам, кинетическая энергия обрезания (*cutoff*) выбрана равной 400 эВ. Для расчета атомных и структурных релаксаций использован градиентный метод с условием сходимости по силам ~ 0.001 эВ/Å. Плотности электронных состояний получены методом тетраэдров [22].

### 3. Результаты и обсуждение

Основные результаты расчетов представлены на рис. 2, 3 и в таблице. Рассчитанный параметр решетки стехиометрического WO<sub>3</sub>  $a = 3.8334 \text{ \AA}$  разумно согласуется с имеющимися экспериментальными данными и результатами предыдущих расчетов (см. [18]). При введении примесей (F, N и C) изменение параметров решетки незначительно, и не превышает ~ 1%. Следует также учесть, что, согласно [14], основное влияние на свойства триоксида вольфрама при его фторировании (переход полупроводник → сверхпроводник) оказывает не структурный фактор, а перестройка электронной подсистемы, которая происходит при введении примеси. Обсудим электронные свойства рассматриваемых материалов более детально.

#### 3.1. Стехиометрический оксид вольфрама WO<sub>3</sub>

Валентная зона WO<sub>3</sub> содержит две основные подполосы, нижняя из которых (в области от -7 эВ до -1 эВ ниже E<sub>F</sub>, см. рис. 2) включает смешанные состояния W 5*d*-O 2*p* типа, образующие ковалентные связи W-O в октаэдрах {WO<sub>6</sub>}. Верхний край валентной зоны (в области от -1 эВ до E<sub>F</sub>) сформирован в основном W 5*d* состояниями, тогда как нижний край зоны проводимости — антисвязывающими состояниями O 2*p*. Запрещенная щель (ЗЩ) WO<sub>3</sub>, согласно расчетам, составляет около 0.52 эВ. Данная величина заметно меньше экспериментальной (см. [23,24]), что является хорошо известной особенностью расчетных схем LDA-GGA [23–25].

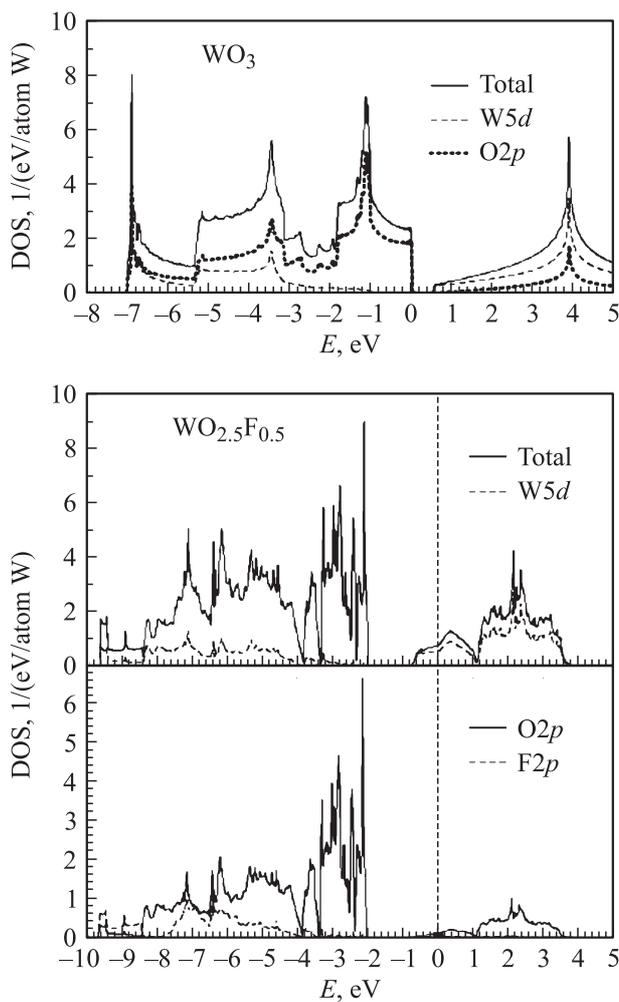
#### 3.2. Система WO<sub>3</sub>:F

При частичном замещении кислорода на фтор электронная концентрация (ЭК, в пересчете на формульную единицу) при переходе от WO<sub>3</sub> к WO<sub>2.5</sub>F<sub>0.5</sub> возрастает на 0.5*e*, что приводит к сдвигу E<sub>F</sub> вверх по шкале энергий и к заполнению края зоны проводимости (рис. 2). В результате при фторировании WO<sub>3</sub> происходит переход полупроводник → металл. Проводящие свойства WO<sub>2.5</sub>F<sub>0.5</sub> определяются в основном W 5*d*-состояниями, доминирующими вблизи уровня Ферми: согласно расчетам, плотность этих состояний

Оптимизированные параметры кристаллической структуры (в Å) для WO<sub>3</sub> с примесями фтора, азота и углерода

Система	$a'$	$b'$	$c'$
WO <sub>2.5</sub> F <sub>0.5</sub>	7.634	10.960	10.977
WO <sub>2.5</sub> N <sub>0.5</sub>	7.595	10.855	11.696
WO <sub>2.5</sub> C <sub>0.5</sub>	7.617	11.016	11.193

*Примечание.* Оптимизированные структурные параметры для систем WO<sub>2.5</sub>(F,N,C)<sub>0.5</sub> отличаются от идеальных:  $a' = 2a$ ,  $b' = c' = 2\sqrt{2}a$  (см. текст) за счет анизотропной релаксации решетки WO<sub>3</sub> при введении примесных атомов.



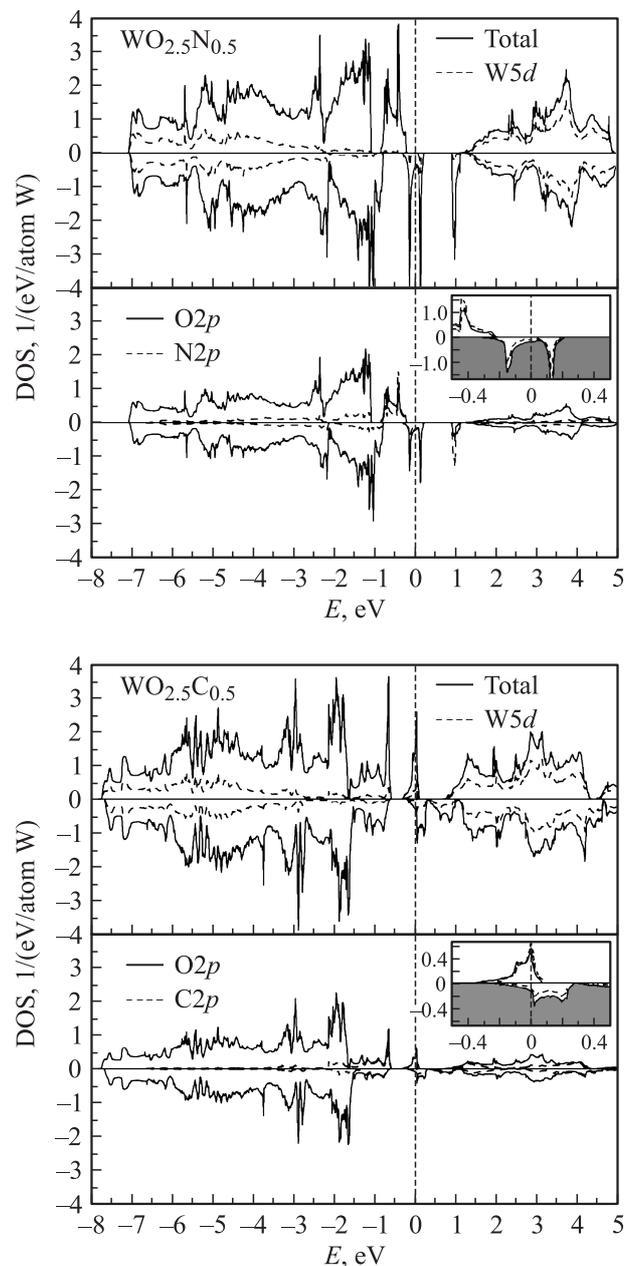
**Рис. 2.** Полные и парциальные плотности состояний  $\text{WO}_3$  и триоксида вольфрама с примесью фтора. Вертикальная линия — уровень Ферми.

на уровне Ферми,  $N(E_F)^{W5d} = 0.635$  сост./атом W, или  $\sim 74\%$  от полной ПС ( $N(E_F)^{\text{tot}} = 0.857$  сост./атом W). Вклады состояний неметаллических атомов много меньше:  $N(E_F)^{O2p} = 0.116$  сост./атом W и  $N(E_F)^{F2p} = 0.012$  сост./атом W. Полоса состояний F 2p расположена существенно ниже  $E_F$  — в области от  $-4$  до  $-9.8$  эВ. Таким образом, основной эффект введения в состав  $\text{WO}_3$  фтора — как электронного допанта — сводится к повышению ЭК и переходу допированного триоксида в металлоподобное состояние. При этом валентные состояния фтора на состав прифермиевских зон системы  $\text{WO}_3$ : F практически не влияют.

### 3.3. Система $\text{WO}_3$ : N

При переходе от  $\text{WO}_3$  к  $\text{WO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$  ЭК уменьшается на  $0.5e$ . Однако в отличие от представлений модели жесткой полосы расчеты показали, что перестройка спектра  $\text{WO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$  имеет принципиально иной характер. Как видно из рис. 3, валентные состояния

азота в октаэдрах  $\{\text{WN}_6\}$  расщепляются на две подполосы, первая из которых полностью заполнена и расположена в области валентной зоны  $\text{WO}_3$  смешанного типа ( $W5d-O2p$ ) +  $W5d$ . Наиболее интересным является поведение второй подполосы  $N2p$  состояний, которая локализована в области ЗЩ матрицы. Эта подполоса частично заполнена, причем состояния  $N2p$  испытывают спонтанную спиновую поляризацию (так называемый  $d^0$  магнетизм [2]). В результате прифермиевская область спектра  $\text{WO}_{2.5}\text{N}_{0.5}$  принимает вид, свойственный семейству магнитных полуметаллов, которые характеризуются ненулевой плотностью носи-



**Рис. 3.** Полные и парциальные плотности состояний  $\text{WO}_3$  с примесями азота и углерода. Вертикальные линии — уровень Ферми.

телей на уровне Ферми для одной проекции спина ( $N^\downarrow(E_F) > 0$ ), но содержит запрещенную щель для противоположной проекции спина ( $N^\uparrow(E_F) = 0$ ) (см. обзор [4,5]). Из рис. 3 видно, что для высокоспиновой подсистемы  $WO_{2.5}N_{0.5}$  реализуется изоляторное состояние (с ЗЩ  $\sim 1.5$  эВ), когда  $N2p^\uparrow$ -состояния полностью заполнены и  $N^\uparrow(E_F) = 0$ . Наоборот, для низкоспиновой подсистемы  $E_F$  пересекает частично занятую полосу  $N2p^\uparrow$ -состояний, и спектр имеет металлический характер. Таким образом, расчеты показывают, что, как для всех магнитных полуметаллов, для  $WO_{2.5}N_{0.5}$  поляризация спиновой плотности на уровне Ферми  $P = N^\downarrow(E_F) - N^\uparrow(E_F) / N^\uparrow(E_F) + N^\downarrow(E_F) = 1$ , свидетельствуя, что проводимость в этой системе будет осуществляться исключительно за счет состояний низкоспинового канала. Что касается атомных магнитных моментов ( $MM$ ), то, согласно нашим оценкам, для  $WO_{2.5}N_{0.5}$  максимальные  $MM$  локализованы на примесных атомах азота ( $MM^{(N)} \approx 0.57 \mu_B$ ), кроме того, заметные примесно-индуцированные  $MM^{(W)}$  ( $\sim 0.22 \mu_B$ ) возникают на ближайших к примеси атомах вольфрама — за счет частичной гибридизации состояний  $W5d-N2p$  (см. рис. 3). Магнитные моменты атомов кислородной подрешетки пренебрежимо малы:  $MM^{(O)} \approx 0.02 \mu_B$ . Важно также подчеркнуть, что в октаэдрах  $\{WN_6\}$  магнитные моменты атомов азота и вольфрама ориентированы противоположным образом, т.е. при внедрении атомов азота в  $WO_3$  формируется „локальный антиферромагнетизм“.

### 3.4. Система $WO_3 : C$

При внедрении атомов углерода в  $WO_3$  спектр системы  $WO_{2.5}C_{0.5}$  вновь меняется. Хотя, как и в случае  $WO_{2.5}N_{0.5}$ , для  $WO_{2.5}C_{0.5}$  подполоса примесных  $C2p$  состояний расположена в области ЗЩ и является спин-поляризованной, обе спиновых подсистемы  $C2p^\uparrow$  частично заполнены и имеют ненулевую плотность состояний на уровне Ферми (рис. 3). Таким образом,  $WO_{2.5}C_{0.5}$  является магнитным металлом. Рассчитанные атомные магнитные моменты составляют:  $MM^{(C)} \approx 0.25 \mu_B$ ,  $MM^{(W)} \approx 0.22 \mu_B$  и  $MM^{(O)} \approx 0.05 \mu_B$ . При этом в отличие от  $WO_{2.5}N_{0.5}$  ориентация всех атомных  $MM$  (в октаэдрах  $\{WC_6\}$ ) совпадает. Отметим также, что уменьшение  $MM$  примесных атомов  $C$  (в сравнении с атомами  $N$ ) связано с дальнейшим уменьшением ЭК в ряду  $WO_{2.5}N_{0.5} \rightarrow WO_{2.5}C_{0.5}$ , когда полностью занятая  $2p^\uparrow$  подполоса примеси, обеспечивающая изоляторное состояние высокоспинового канала для  $WO_{2.5}N_{0.5}$ , для  $WO_{2.5}C_{0.5}$  оказывается заполненной лишь частично (уровень Ферми находится в области  $C2p^\uparrow$ -состояний, рис. 3).

## 4. Заключение

В настоящей работе в рамках метода *ab initio* зонного метода (пакет VASP) изучено влияние *sp* примесей

замещения: фтора, азота и углерода на электронные и магнитные свойства  $WO_3$ .

Установлено, что в зависимости от типа примеси происходит переход  $WO_3$  (немагнитный полупроводник) в состояние немагнитного металла ( $WO_3 : F$ ), магнитного полуметалла ( $WO_3 : N$ ) или магнитного металла ( $WO_3 : C$ ). Намагничивание систем  $WO_{2.5}N_{0.5}$  и  $WO_{2.5}C_{0.5}$  связано со спиновой поляризацией  $2p$ -состояний примеси (так называемый  $d^0$  магнетизм), а также присутствием примесно-индуцированных магнитных моментов на ближайших к примесным центрам атомах  $W$ . Величины атомных  $MM$ , а также их взаимная ориентация (локальный антиферромагнитный или ферромагнитный порядок для  $WO_{2.5}N_{0.5}$  и  $WO_{2.5}C_{0.5}$  соответственно) определяются положением и степенью заполнения примесных  $2p$ -состояний в спектре матрицы  $WO_3$ . Следовательно, при введении в состав  $WO_3$  примесей  $2p$  неметаллов электронные и магнитные характеристики этого материала (тип проводимости, атомные магнитные моменты, их взаимная ориентация, плотность спиновых носителей на уровне Ферми и величина ЗЩ) могут существенно меняться (как в зависимости от типа примеси, так, очевидно, и от ее концентрации), что открывает широкие возможности регулирования этих свойств.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 10-03-96004-р\_урал\_a.

## Список литературы

- [1] E. Bustarret. Phys. Status Solidi A, **205**, 997 (2008).
- [2] J.M.D. Coey. Solid State Sci., **7**, 660 (2005).
- [3] I.S. Elfimov, A. Rusydi, S.I. Csiszar, Z. Hu, H.H. Hsieh, H.J. Lin, C.T. Chen, R. Liang, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. Lett., **98**, 137 202 (2007).
- [4] H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V.A. Dinh, P.H. Dederichs. Phys. Status Solidi A, **204**, 15 (2007).
- [5] А.Л. Ивановский. Успехи физ. наук, **177**, 1083 (2007).
- [6] I.R. Shein, M.A. Gorbunova, V.S. Kiiko, A.L. Ivanovskii. Rev. Adv. Mater. Sci., **26**, 48 (2010).
- [7] M.A. Gorbunova, I.R. Shein, Yu.N. Makurin, V.V. Ivanovskaya, V.S. Kiiko, A.L. Ivanovskii. Physica E, **41**, 164 (2008).
- [8] Y.F. Li, Z. Zhou, P.W. Shen, Z.F. Chen. ACS Nano, **3**, 1952 (2009).
- [9] G. Drera, M.C. Mozzati, P. Galinetto, Y. Diaz-Fernandez, L. Malavasi, F. Bondino, M. Malvestuto, L. Sangaletti. Appl. Phys. Lett., **97**, 012 506 (2010).
- [10] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. J. Supercond. Novel Maget., **24**, 1693 (2011).
- [11] D.V. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii. Phys. Status Solidi B, **248**, 2884 (2011).
- [12] K.S. Yang, Y. Dai, B.B. Huang. Appl. Phys. Lett., **100**, 062 409 (2012).
- [13] D. Hirai, E. Climent-Pascual, R.J. Cava. Phys. Rev. B, **84**, 174 519 (2011).
- [14] И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский. Письма ЖЭТФ, **95**, 72 (2012).

- [15] Y. Sun, C.J. Murphy, K.R. Reyes-Gil, E.A. Reyes-Garcia, J.M. Thornton, N.A. Morris, D. Raftery. *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, 8476 (2009).
- [16] X.L. Sun, Z.M. Liu, H.T. Cao. *Thin Sol. Films*, **519**, 3032 (2011).
- [17] Y.Y. Liu, Y. Li, W.Z. Li, S. Han, C.J. Liu. *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 5038 (2012).
- [18] T. Pagnier, A. Pasturel. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 3121 (2003).
- [19] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993).
- [20] G. Kresse, J. Furthmuller. *Phys. Rev. B*, **54**, 11 169 (1996).
- [21] G. Kresse, J. Joubert. *Phys. Rev. B*, **59**, 1758 (1999).
- [22] P.E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Anderson. *Phys. Rev. B*, **49**, 16 223 (1994).
- [23] G.A. de Wijs, P.K. de Boer, R.A. de Groot, G. Kresse. *Phys. Rev. B*, **59**, 2684 (1999).
- [24] F.G. Wang, C. Di Valentin, G. Pacchioni. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 8345 (2011).
- [25] J. Robertson, K. Xiong, S.J. Clark. *Thin Solid Films*, **496**, 1 (2006).

*Редактор Т.А. Полянская*

## **The influence of impurities of fluorine, nitrogen and carbon on the electronic and magnetic properties of WO<sub>3</sub>**

*I.R. Shein, A.L. Ivanovskii*

Institute of Solid State Chemistry,  
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
620990 Ekaterinburg, Russia

**Abstract** By means of density functional theory (using Vienna *ab initio* simulation package, VASP) we have examined the influence of *sp* impurities: fluorine (as electronic dopant) as well as nitrogen and carbon (as hole dopants) on the electronic and magnetic properties of WO<sub>3</sub>. We have found that these impurities induce the transformation of WO<sub>3</sub> (non-magnetic semiconductor) into non-magnetic metal (WO<sub>3</sub> : F), magnetic half-metal (WO<sub>3</sub> : N) or magnetic metal (WO<sub>3</sub> : C).