Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 1, с. 63 – 67 © 2021 г. 10 января

Зонная структура оксида вольфрама $W_{20}O_{58}$ с идеальными октаэдрами

М. М. Коршунов[+1)], *И. А. Некрасов*[*], *Н. С. Павлов*[*], *А. А. Слободчиков*[*1)]

[+]*Институт физики им. Л. В. Киренского, Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН", 660036 Красноярск, Россия*

[*]*Институт Электрофизики Уральского отделения РАН, 620016 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 24 ноября 2020 г.
После переработки 25 ноября 2020 г.
Принята к публикации 25 ноября 2020 г.

Методами теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении получены зонная структура, плотность состояний и поверхность Ферми оксида вольфрама $WO_{2.9}$ с идеализированной кристаллической структурой (идеальные октаэдры WO_6, объединенные в "квадратную решетку"). Из-за упорядочения кислородных вакансий рассмотренная система эквивалентна соединению $W_{20}O_{58}$ (фаза Магнели), где в элементарной ячейке присутствуют 78 атомов. Показано, что основной вклад в состояния вблизи уровня Ферми вносят $5d$-состояния атомов вольфрама, находящихся непосредственно вокруг пустот, образованных зигзагообразным расположением октаэдров, имеющих общую грань. Именно эти атомы, вносящие разупорядочение в идеальное расположение остальных октаэдров, ответственны за низкоэнергетические свойства системы.

DOI: 10.31857/S1234567821010092

1. Введение. Сверхпроводимость, как одно из фундаментальных основных состояний в физике твердого тела, реализуется, порой, в самых неожиданных случаях. Это и высокотемпературные сверхпроводящие купраты [1], которые в недопированном случае являются диэлектриками, а также пниктиды и халькогениды железа [2–5], хотя в нормальных условиях железо является ферромагнетиком. Перечисленные системы являются необычными сверхпроводниками, т.е. имеющими анизотропную импульсную зависимость параметра порядка. С оксидами вольфрама их роднит наличие частично заполненной d-оболочки. Соединения триоксида вольфрама с нестихиометрией по кислороду WO_{3-x} известны давно, их структура и свойства хорошо изучены [6, 7]. Однако совсем недавно появилось сообщение об обнаружении аномалии в диамагнитной восприимчивости, интерпретированной авторами как проявление сверхпроводимости в соединении $WO_{2.9}$ с $T_c = 80\,\mathrm{K}$ и с $T_c = 94\,\mathrm{K}$ при интеркалировании литием [8]. Этому предшествовало наблюдение сверхпроводимости вблизи доменных стенок в WO_{3-x} [9], тонких пленках [10] и в WO_3 с натрием, нанесенным на поверхность, $Na_{0.05}WO_3$ [11], что привело к предсказанию возможности реализации сверхпроводимости в WO_{3-x} [12].

Несмотря на давнюю историю исследований оксидов вольфрама, на сегодняшний день есть всего несколько работ по расчетам зонной структуры WO_3. Это работы по исследованию электронной структуры объемных образцов, тонких пленок и кластеров [13–20], роли вакансий кислорода [21–25] и катионного допирования [26–33]. Расчеты для фаз Магнели с упорядоченными кислородными вакансиями, WO_{3-x}, описаны только в одной работе [34], где показано, что соединения $W_{32}O_{84}$, W_3O_8, $W_{18}O_{49}$, $W_{17}O_{47}$, W_5O_{14}, $W_{20}O_{58}$ и $W_{25}O_{73}$ демонстрируют металлические свойства.

Упорядочение вакансий кислорода в системе WO_{3-x} приводит к возникновению достаточно больших элементарных ячеек, что существенно усложняет ее описание. Так, сверхпроводимость реализуется в системе $W_{20}O_{58}$, содержащей 78 атомов в элементарной ячейке. Октаэдры, сформированные атомом вольфрама, окруженным атомами кислорода, имеют либо общую грань, либо общий угол. Сами октаэдры искажены, искажены также и связи W-O-W между октаэдрами, что приводит к дополнительному усложнению описания электронной структуры $W_{20}O_{58}$.

Поскольку основой для построения теории сверхпроводящего состояния является зонная структура нормальной фазы, расчет последней из первых принципов будет первым шагом на этому пути. В дан-

[1)]e-mail: mkor@iph.krasn.ru; slobodchikov@iep.uran.ru

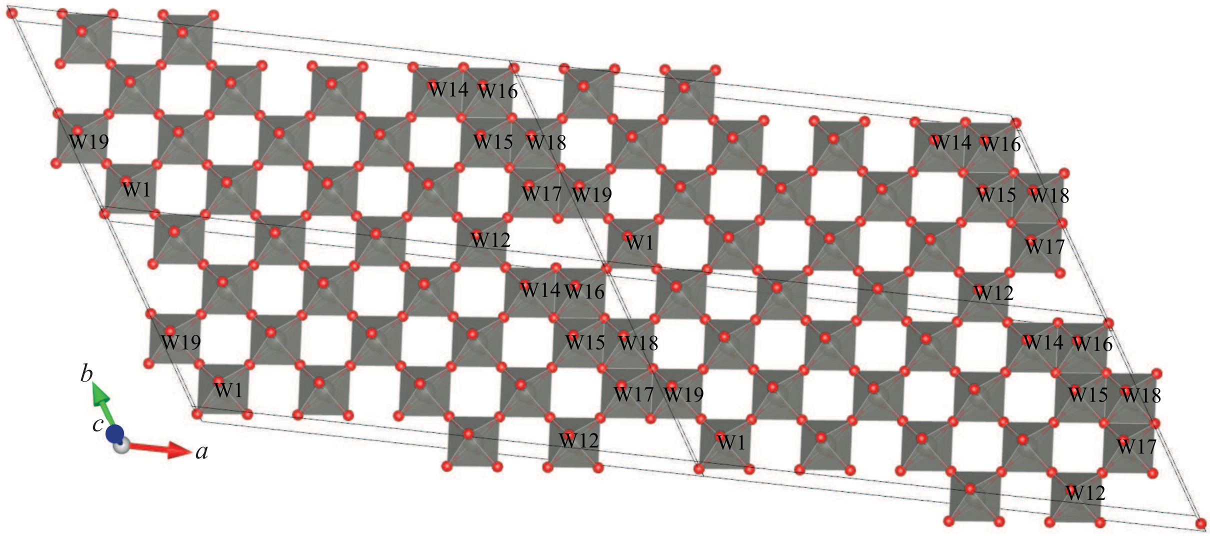

Рис. 1. (Цветной онлайн) Идеализированная кристаллическая структура $W_{20}O_{58}$. Показана суперячейка $2 \times 2 \times 1$

ной работе нами получена зонная структура, плотность состояний и поверхность Ферми для соединения WO_{3-x} с идеальными октаэдрами, образующими "квадратную решетку", что является первым приближением в описании данного сложного соединения.

2. Структура и результаты расчетов. $W_{20}O_{58}$ принадлежит семейству оксидов со структурой Магнели и общей формулой W_nO_{3n-2} [6]. Пространственная группа $P2/m$:b, параметры решетки $a = 23.39$ Å, $b = 12.1$ Å, $c = 3.78$ Å, $\gamma = 95°$ [35]. Кристаллическая структура состоит из октаэдров WO_6, соединенных между собой либо общим углом, либо имеющих общую грань в плоскости (100).

Как уже говорилось ранее, в соединении $W_{20}O_{58}$ октаэдры WO_6 искажены и длина связи O-O варьируется в диапазоне значений 2.63–2.72 Å. Для того чтобы смоделировать идеализированную кристаллическую структуру, все октаэдры были сделаны идеальными с усредненным расстоянием кислород-кислород, равным 2.68 Å. При этом основания всех идеальных октаэдров образуют "квадратную решетку". На рисунке 1 приведена суперячейка $2 \times 2 \times 1$ для идеализированной кристаллической структуры $W_{20}O_{58}$.

Для расчета зонной структуры, плотности состояний (*Density Of States* – DOS) и поверхности Ферми мы использовали теорию функционала плотности (*Density Functional Theory* – DFT) в рамках полнопотенциального метода линеаризованных присоединенных плоских волн (FP-LAPW) с обобщенной градиентной апроксимацией (GGA) [36], реализованными в пакете Elk [37]. Для самосогласованного расчета основного состояния мы использовали сетку **k**-точек с разбиением $8 \times 8 \times 8$ в неприводимой зоне Бриллюэна, убедившись, что результаты практически не отличаются от результатов для сетки $6 \times 6 \times 6$.

Плотность состояний в широком энергетическом диапазоне приведена на рис. 2. Потолок валентной зоны от -0.8 до -4.0 эВ образован в основном O-2p состояниями. В области от -4.0 до -9.0 эВ мы видим сильную гибридизацию W-5d и O-2p состояний.

В стехиометрическом соединении WO_3 вольфрам W^{6+} имеет конфигурацию $5d^0$, т.е. пустую 5d-оболочку и, следовательно, полностью заполненную O-2p оболочку, являясь зонным диэлектриком. Дефицит кислорода в WO_{3-x} приводит к электронному легированию и конечной величине проводимости [7]. Это хорошо видно и в нашем расчете, где состояния W-5d практически пустые и формируют зону проводимости. На уровне Ферми наблюдается лишь низкоинтенсивный хвост W-5d состояний (см. рис. 2), которые заполняются электронами за счет дефицита по кислороду в сравнении со стехиометрическим составом WO_3.

Хотелось бы особо отметить наличие плоских зон на уровне Ферми в направлении $A-E$ и вблизи него, а также в направлении $\Gamma-A$, которые показаны на рис. 3a. Для построения зон были использованы высокосимметричные **k**-точки и соответствующие направления, сгенерированные при помощи программы SeeK-path [38] и показанные на рис. 3b.

Для демонстрации того, какие состояния образуют данные плоские зоны, на рис. 3a изображена зон-

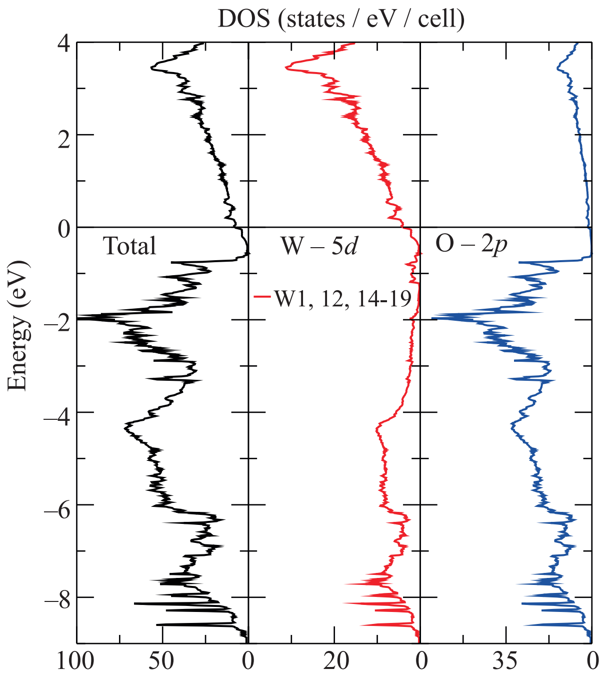

Рис. 2. (Цветной онлайн) Полная плотность состояний $W_{20}O_{58}$ с идеализированной кристаллической структурой (слева), DOS атомов вольфрама W1, 12, 14-19 (в центре), DOS атомов кислорода (справа) в широком энергетическом диапазоне. Уровень Ферми принят за нуль

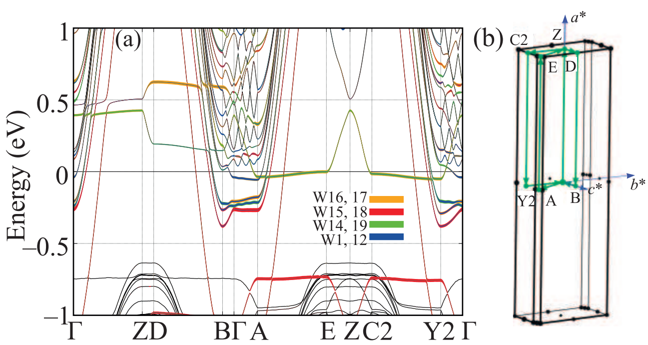

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Зонная структура $W_{20}O_{58}$ с идеализированной кристаллической структурой вблизи уровня Ферми. Вклады отдельных атомов вольфрама W1, 12, 14-19 выделены цветом. Уровень Ферми принят за нуль. (b) – Зона Бриллюэна для идеализированной кристаллической структуры $W_{20}O_{58}$

ная структура с учетом вкладов отдельных атомов в окрестности уровня Ферми. Видно, что плоские зоны образованы $5d$-состояниями атомов вольфрама W1, 12, 14-19, которые расположены вокруг пустот в зигзагообразных нитях из октаэдров, имеющих общую грань (см. рис. 1). Причем наибольший вклад дают атомы W14, 19 и W16, 17, находящиеся непосредственно вокруг пустот. Также стоит сказать, что $5d$-состояния вольфрама W1, 12, 14-19 дают вклад порядка 70 % в величину полной плотности состояния на уровне Ферми. Отметим, что некоторая “хаотичная” зонная структура в направлении $\Gamma - A$, видимая выше уровня Ферми, есть не что иное, как многократное пересечение зон, возникающее вследствии достаточно малого объема зоны Бриллюэна и большого числа атомов в элементарной ячейке, расщепленных между собой небольшим гибридизационным взаимодействием.

На рисунке 4 представлена поверхность Ферми для $W_{20}O_{58}$ с идеализированной кристаллической

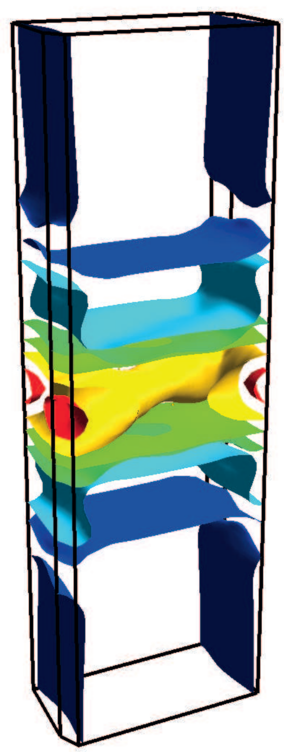

Рис. 4. (Цветной онлайн) Поверхность Ферми для идеализированной кристаллической структуры $W_{20}O_{58}$

структурой. Соответствующая поверхность Ферми содержит 6 листов. Листы, расположенные вблизи Γ-точки (желтый и красный) имеют явно выраженный трехмерный характер, в то время как остальные листы имеют квазидвумерный характер. Отметим, что плоские зоны на уровне Ферми в направлении $A - E$ формируют достаточно большие дырочные двумерные карманы по углам зоны Бриллюена.

3. Заключение. С помощью первопринципного DFT-GGA рассчета исследовано соединение $W_{20}O_{58}$ с идеализированной кристаллической структурой. Показано, что, несмотря на большое количество атомов (семьдесят восемь) в элементарной ячейке, основной вклад в состояния вблизи уровня Ферми вносят $5d$-состояния атомов вольфрама, находящихся непосредственно вокруг пустот, образованных зигзагообразным расположением октаэдров, имеющих общую грань. Следовательно, именно эти зигзагообразные образования, нарушающие идеальное расположение октаэдров, ответственны за проводимость и другие эффекты, связанные с состояниями вблизи поверхности Ферми. С одной стороны, мы имеем дело со сложной кристаллической структурой с громадной элементарной ячейкой, что обусловлено неупорядоченным расположением некоторых атомов вольфрама, а с другой стороны, $5d$-состояния именно этих атомов и определяют низкоэнергетическую физику соединения WO_{3-x}.

Мы выражаем благодарность С. Г. Овчинникову и М. В. Садовскому за обсуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта “Эффекты электронных корреляций и многоорбитальная физика в соединениях железа и купратах” # 19-42-240007 (М. М. Коршунов), проекта Российского фонда фундаментальных исследований # 20-02-00011 (И. А. Некрасов, Н. С. Павлов), проекта Российского фонда фундаментальных исследований # 18-02-00281 (И. А. Некрасов, Н. С. Павлов, А. А. Слободчиков), работа Н. С. Павлова и А. А. Слободчикова частично поддержана грантом Президента РФ МК-1683.2019.2. Расчеты были выполнены на суперкомпьютере “УРАН” Института механики и математики УрО РАН.

1. J. G. Bednorz and K. A. Müller, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **64**, 189 (1986).
2. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
3. М. В. Садовский, УФН **178**, 1243 (2008).
4. P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, and I. I. Mazin, Rep. Prog. Phys. **74**, 124508 (2011).
5. М. М. Коршунов, УФН **184**, 882 (2014).
6. L. A. Bursill and B. G. Hyde, J. Solid State Chem. **4**, 430 (1972).
7. W. Sahle and M. Nygren, J. Solid State Chem. **48**, 154 (1983).
8. A. Shengelaya, K. Conder, and K. A. Müller, J. Supercond. Nov. Magn. **33**, 301 (2020).
9. A. Aird and E. K. H. Salje, J. Phys. Condens. Matter **10**, L377 (1998).
10. Y. Kopelevich, R. R. da Silva, and B. C. Camargo, Physica C: Superconductivity and its Applications **514**, 237 (2015).
11. S. Reich and Y. Tsabba, The European Physical Journal B – Condensed Matter and Complex Systems **9**, 1 (1999).
12. A. Shengelaya and K. A. Müller, J. Supercond. Nov. Magn. **32**, 3 (2019).
13. H. Hamdi, E. K. H. Salje, Ph. Ghosez, and E. Bousquet, Phys. Rev. B **94**, 245124 (2016).
14. G. A. de Wijs, P. K. de Boer, R. A. de Groot, and G. Kresse, Phys. Rev. B **59**, 2684 (1999).
15. P. P. González-Borrero, F. Sato, A. N. Medina, M. L. Baesso, A. C. Bento, G. Baldissera, C. Persson, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and A. Ferreira da Silva, Appl. Phys. Lett. **96**, 061909 (2010).
16. M. B. Johansson, G. Baldissera, I. Valyukh, C. Persson, H. Arwin, G. A. Niklasson, and L. Österlund, J. Phys. Condens. Matter **25**, 205502 (2013).
17. Y. Ping, D. Rocca, and G. Galli, Phys. Rev. B **87**, 165203 (2013).
18. A. C. Tsipis and C. A. Tsipis, J. Phys. Chem. A **104**, 859 (2000).
19. M. G. Stachiotti, F. Cor’a, C. R. A. Catlow, and C. O. Rodriguez, Phys. Rev. B **55**, 7508 (1997).
20. F. Corà, A. Patel, N. M. Harrison, R. Dovesi, and C. R. A. Catlow, J. Am. Chem. Soc. **118**, 12174 (1996).
21. D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, V. N. Rodin, and V. E. Borisenko, J. Appl. Phys. **108**, 093713 (2010).
22. F. Wang, C. Di Valentin, and G. Pacchioni, J. Phys. Chem. C **115**, 8345 (2011).
23. F. Wang, C. Di Valentin, and G. Pacchioni, Phys. Rev. B **84**, 073103 (2011).
24. S. Zh. Karazhanov, Y. Zhang, A. Mascarenhas, S. DebaL, and W. Wang, Solid State Ion. **165**, 43 (2003).
25. F. Mehmood, R. Pachter, N. R. Murphy, W. E. Johnson, and Ch. V. Ramana, J. Appl. Phys. **120**, 233105 (2016).
26. A. D. Walkingshaw, N. A. Spaldin, and E. Artacho, Phys. Rev. B **70**, 165110 (2004).
27. S. Tosoni, C. Di Valentin, and G. Pacchioni, J. Phys. Chem. C **118**, 3000 (2014).
28. A. Hjelm, C. G. Granqvist, and J. M. Wills, Phys. Rev. B **54**, 2436 (1996).
29. B. Ingham, S. C. Hendy, S. V. Chong, and J. L. Tallon, Phys. Rev. B **72**, 075109 (2005).
30. M. N. Huda, Y. Yan, S.-H. Wei, M. M. Al-Jassim, Phys. Rev. B **80**, 115118 (2009).
31. F. Corà, M. G. Stachiotti, C. R. A. Catlow, and C. O. Rodriguez, J. Phys. Chem. **101**, 3945 (1997).
32. M. N. Huda, Y. Yan, Ch.-Y. Moon, S.-H. Wei, and M. M. Al-Jassim, Phys. Rev. B **77**, 195102 (2008).

33. B. Chen, J. Laverock, L. F. J. Piper, A. R. H. Preston, S. W. Cho, A. DeMasi, K. E. Smith, D. O. Scanlon, G. W. Watson, R. G. Egdell, P.-A. Glans, and J.-H. Guo, J. Phys. Condens. Matter **25**, 165501 (2013).
34. D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, and V. E. Borisenko, J. Appl. Phys. **108**, 093714 (2010).
35. A. Magnéli, Arkiv för Kemi **1**, 513 (1949).
36. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
37. The Elk Code, http://elk.sourceforge.net/.
38. Y. Hinuma, G. Pizzi, Y. Kumagai, F. Oba, and I. Tanaka, Comput. Mater. Sci. **128**, 140 (2017).