

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОСТОЯНИЯ В ОКСИСУЛЬФОСТИБНИТАХ $RSbS_2O$ ПРИ $R = Dy, Ho, Er$

С. Т. Байдак , А. В. Лукоянов*

*Институт физики металлов им. М. Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия*

*Физико-технологический институт,
Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 3 февраля 2024 г.,
после переработки 29 апреля 2024 г.
Принята к публикации 7 мая 2024 г.

Исследованы особенности формирования полупроводникового состояния в оксисульфостибнитах редкоземельных металлов $DySbS_2O$, $HoSbS_2O$ и $ErSbS_2O$. Теоретические расчеты, выполненные в рамках метода $GGA+U$ с учетом электронных корреляций в $4f$ -оболочке редкоземельных элементов, показали, что три соединения, $DySbS_2O$, $HoSbS_2O$ и $ErSbS_2O$, являются полупроводниками с малой по величине прямой щелью 0.06, 0.10 и 0.09 эВ для $DySbS_2O$, $HoSbS_2O$ и $ErSbS_2O$ соответственно в высокосимметричной точке X . Обнаружено, что для формирования запрещенной зоны в оксисульфостибнитах редкоземельных металлов важными оказываются как проведение оптимизации кристаллической структуры, так и учет спин-орбитального взаимодействия. Оксисульфостибниты редкоземельных металлов, как и их слоистые структурные аналоги оксисульфиды, благодаря своим свойствам могут найти широкое применение в биомедицине, фотолюминесценции и других областях.

DOI: 10.31857/S0044451024090104

1. ВВЕДЕНИЕ

Соединения редкоземельных металлов обладают огромным разнообразием физических и химических свойств [1], представляющих как фундаментальный, так и прикладной интерес [2]. В ряду редкоземельных металлов разнообразные применения получили соединения гадолиния [3] и металлов конца ряда лантаноидов. В частности, в последние несколько лет активно исследуются соединения редкоземельных металлов и сурьмы, висмута и других p -элементов, такие как $LaBi$, $GdBi$, $GdSb$, RSb ($R = Y, Ce, Gd, Dy, Ho, Tm, Lu$) и подобные, в которых обнаружены топологические эффекты зонной структуры [4–6]. В то время как бинарные соединения RSb уже были исследованы ранее при помощи различных экспериментальных и теоретических мето-

дов [7, 8], более сложные соединения могут представлять еще больший интерес. Серия молекулярных легированных соединений на основе Gd_2SO_2 нашла применение в виде ультратонких пленок для визуализации холодных нейтронов [9], а также в биомедицине [10], благодаря контролируемому размеру частиц [11, 12] и фотолюминесцентным свойствам [10, 13–15]. Вместе с тем, близкие по химическому составу и слоистой структуре молекулярные соединения $RSbS_2O$ на сегодняшний день совершенно не изучены. Соединения $RSbS_2O$ были синтезированы только в одной экспериментальной работе [16], где сообщается, что они являются полупроводниками p -типа, однако других сведений по данным соединениям обнаружено не было. Электронная структура одного из молекулярных соединений $GdSbS_2O$ была исследована нами в предыдущей работе [17], однако кроме гадолиния другие редкоземельные элементы не рассматривались.

* E-mail: baidak@imp.uran.ru

Таблица 1. Оптимизированные параметры структуры соединений DySbS₂O, HoSbS₂O, ErSbS₂O и их экспериментальные значения [16]. Группа симметрии *P4/nmm*

| Соединение | <i>a</i> , Å | <i>b</i> , Å | <i>c</i> , Å | <i>a</i> , Å [16] | <i>b</i> , Å [16] | <i>c</i> , Å [16] |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| DySbS ₂ O | 3.879 | 3.879 | 13.997 | 3.88 | 3.88 | 13.83 |
| HoSbS ₂ O | 3.817 | 3.817 | 13.942 | 3.85 | 3.85 | 13.80 |
| ErSbS ₂ O | 3.797 | 3.797 | 13.755 | 3.82 | 3.82 | 13.80 |

Таблица 2. Оптимизированные позиции атомов в стандартизованных координатах в соединениях RSbS₂O (R = Dy, Ho, Er)

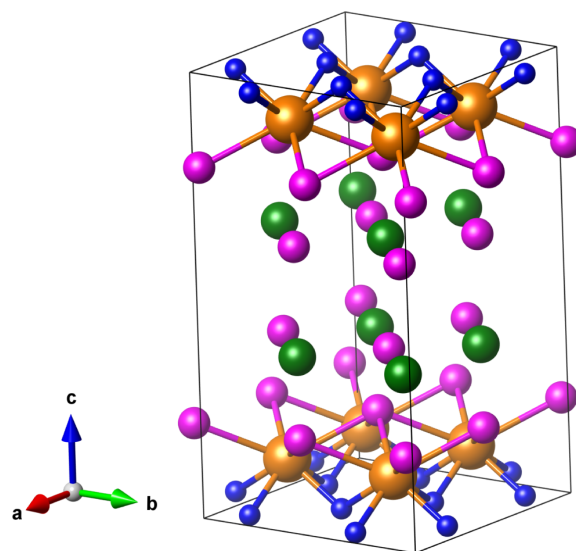
| Ион | Символ Вайкоффа | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> (Dy) | <i>z</i> (Ho) | <i>z</i> (Er) |
|----------|-----------------|----------|----------|---------------|---------------|---------------|
| Dy/Ho/Er | 2 <i>c</i> | 0.25 | 0.25 | 0.0864 | 0.0844 | 0.0821 |
| Sb | 2 <i>c</i> | 0.25 | 0.25 | 0.6213 | 0.6155 | 0.6010 |
| S1 | 2 <i>c</i> | 0.25 | 0.25 | 0.390 | 0.387 | 0.375 |
| S2 | 2 <i>c</i> | 0.25 | 0.25 | 0.846 | 0.845 | 0.821 |
| O | 2 <i>a</i> | 0.75 | 0.25 | 0 | 0 | 0 |

2. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Электронная структура была рассчитана в программном пакете Quantum Espresso [18, 19] с использованием метода DFT+*U*(+SO) [20]. Данный метод широко используется для учета сильных электронных корреляций между электронами 4*f*-оболочки в редкоземельных металлах. Обменно-корреляционный функционал брался в приближении обобщенной градиентной поправки (GGA) версии Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE) [21]. Параметры в методе GGA+*U* были выбраны следующие: обменный параметр Хунда *J* = 0.7 эВ и параметр прямого кулоновского взаимодействия *U* = 5.8 эВ для элемента Dy, *U* = 5.9 эВ для элемента Ho, *U* = 4.9 эВ для элемента Er. Для элементов Sb, S и O использовались псевдопотенциалы PAW (projected augmented wave) из библиотеки Quantum Espresso. Для редкоземельных элементов Dy, Ho и Er были взяты PAW-псевдопотенциалы с валентными 4*f*-электронными состояниями [22]. Для получения корректного решения в расчетах были выбраны следующие значения параметров сходимости: отсечение кинетической энергии для волновых функций $E_{cutwfc} = 70 \text{ Ry}$, отсечение кинетической энергии для электронной плотности и потенциала $E_{cutho} = 700 \text{ Ry}$, порог сходимости полной энергии для самосогласования 10^{-6} Ry . Представленных значений параметров сходимости достаточно для достижения самосогласования в расчетах.

На рис. 1 представлена кристаллическая структура рассматриваемых соединений, построенная в программе Vesta [23]. Элементарная ячейка соеди-

нений RSbS₂O с группой симметрии *P4/nmm* (номер группы 129) содержит 2 формульные единицы: 2 атома редкоземельной земли, 2 атома сурьмы, 4 атома серы и 2 атома кислорода. Параметры кристаллической структуры соединений по литературным данным [16] и оптимизированные в данной работе показаны в табл. 1; оптимизированные в результате структурной релаксации атомные позиции в стандартизованных координатах приведены в табл. 2. Можно заметить, что кристаллическая структура изученных в данной работе оксисульфидов

**Рис. 1.** (В цвете онлайн) Кристаллическая структура соединений RSbS₂O в программе Vesta [23]. Атомы R показаны оранжевым, атомы Sb — зеленым, атомы S — розовым, атомы O — синим

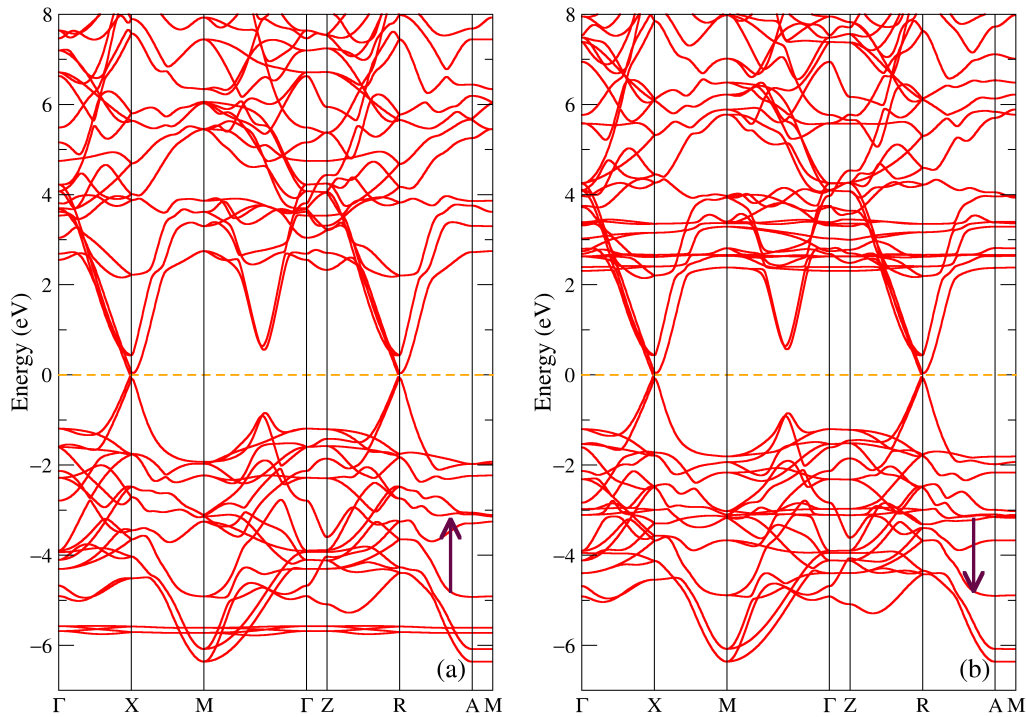


Рис. 2. (В цвете онлайн) Зонная структура соединения DySbS_2O для направлений спиновых проекций вверх (a) и вниз (b)

стибнитов DySbS_2O , HoSbS_2O и ErSbS_2O имеет слоистую структуру с чередованием двух слоев Sb-S и одного слоя S-R-O .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были проведены расчеты методом $\text{GGA}+U$ для возможных случаев упорядочения магнитных моментов редкоземельных ионов в ячейке, ферромагнитного и антиферромагнитного. Рассчитанные значения полной энергии представлены в табл. 3. Как видно из табл. 3, ферромагнитный порядок оказывается более предпочтительным для всех трех соединений. По причине наибольшей стабильности ниже представлены результаты расчетов именно для данного типа дальнего порядка. Стоит отметить, что в литературе отсутствуют данные о магнитных свойствах оксисульфистибнитов RSbS_2O .

На рис. 2 представлена зонная структура для двух спиновых проекций соединения DySbS_2O . Кристаллическая структура соединения была предварительно оптимизирована в рамках метода $\text{GGA}+U$. На рис. 2 видно, что добавление S_2O к формуле DySb открывает небольшую энергетическую щель в зонной структуре шириной 0.04 эВ для направления спина вверх (рис. 2a) и 0.05 эВ для направления спина вниз (рис. 2b). Наименьшее значение ширины

Таблица 3. Полные энергии DySbS_2O , HoSbS_2O , ErSbS_2O , рассчитанные для случаев ферромагнитного E_{FM} и антиферромагнитного E_{AFM} упорядочений (в эВ/эл. яч.) относительно упорядочения с наименьшей энергией

| Соединение | E_{FM} | E_{AFM} |
|--------------------------|----------|-----------|
| DySbS_2O | 0.00 | 3.02 |
| HoSbS_2O | 0.00 | 6.91 |
| ErSbS_2O | 0.00 | 0.14 |

щели достигается в высокосимметричной точке X , это говорит о том, что соединение DySbS_2O — полупроводник с узкой прямой щелью шириной 0.04 эВ. Из экспериментов с электрической проводимостью известно, что ширина термической щели в данном соединении равна 1.16 эВ [16]; других экспериментальных данных по соединению DySbS_2O не обнаружено. На рис. 2 также можно заметить присутствие локализованных по энергии зон при энергии -5.7 эВ для одной спиновой проекции и в районе 3.0 эВ для другой спиновой проекции, которые соответствуют состояниям $4f$ -оболочки диспрозия. Полный магнитный момент соединения в расчете оказался равен $10.00 \mu_B$ /форм. ед. и сформирован за счет большого магнитного момента Dy ; о каких-либо исследованиях магнитных свойств в литературе не сообщалось.

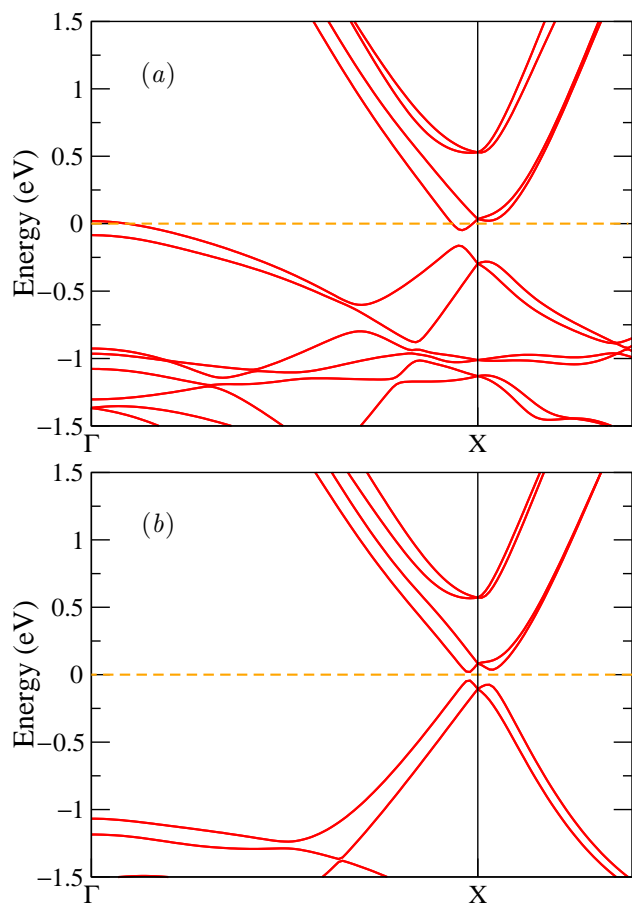


Рис. 3. (В цвете онлайн) Зонная структура соединения DySbS_2O с учетом спин-орбитального взаимодействия без структурной оптимизации (a) и со структурной оптимизацией (b)

На рис. 3a,b представлена небольшая часть зонной структуры возле уровня Ферми, рассчитанная с учетом спин-орбитального взаимодействия. В первом случае (рис. 3a) использовались структурные данные, взятые из литературы [16], а во втором случае (рис. 3b) кристаллическая структура была предварительно оптимизирована в рамках метода $\text{GGA}+U$. Результаты расчетов для случая без оптимизации структуры (рис. 3a) показывают, что соединение является полуметаллом с небольшим дырочным карманом в районе высокосимметричной точки Γ и электронным карманом возле точки X . На рис. 3b (с предварительной релаксацией структуры) зоны, формировавшие дырочный карман в точке Γ , смещаются вниз по энергии на 1 эВ, открывая щель в зонной структуре. Тогда соединение DySbS_2O оказывается полупроводником с прямой щелью шириной 0.06 эВ. Таким образом, сравнивая с рис. 2, можем увидеть, что учет спин-орбитального взаимодействия лишь немного увеличивает ширину запрещенной зоны с 0.04 до 0.06 эВ.

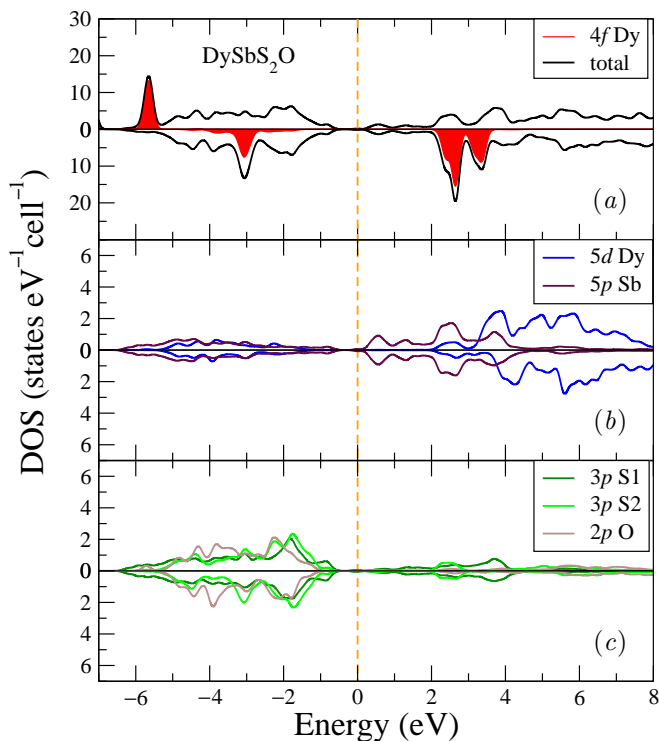


Рис. 4. (В цвете онлайн) Полные и парциальные плотности состояний для соединения DySbS_2O

На рис. 4 представлены полные и парциальные плотности состояний соединения DySbS_2O . Можно заметить несколько пиков интенсивности (рис. 4a) состояний $4f$ Dy при энергии -5.7 эВ для одного спинового направления и при энергиях -3.1 , 2.8 и 3.3 эВ, которые соответствуют локализованным по энергии плоским зонам на рис. 2. Основной вклад в валентную зону дают электронные состояния $3p$ S1, $3p$ S2, $2p$ O, которые появились в структуре с добавлением атомов S и O. Зона проводимости по большей части состоит из электронных состояний $5p$ Sb, которые находились в валентной зоне в бинарном соединении DySb [7], а состояния $5d$ Dy сместились еще выше по энергии относительно того же соединения DySb. Другие (не представленные на рис. 4) электронные состояния имеют пренебрежимо малые вклады в полную плотность состояний.

На рис. 5 и 6 представлена небольшая часть зонной структуры для двух других молекулярных соединений, HoSbS_2O и ErSbS_2O . Предварительно для всех соединений была проведена оптимизация кристаллической структуры. На рис. 5 и 6 видно, что

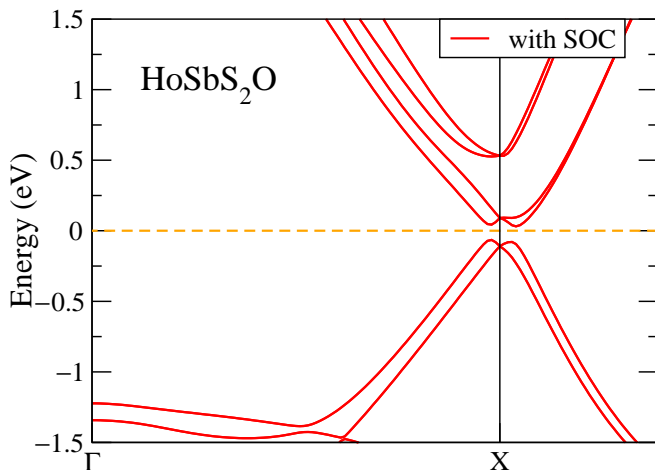


Рис. 5. (В цвете онлайн) Зонная структура соединения HoSbS_2O с учетом спин-орбитального взаимодействия и со структурной оптимизацией

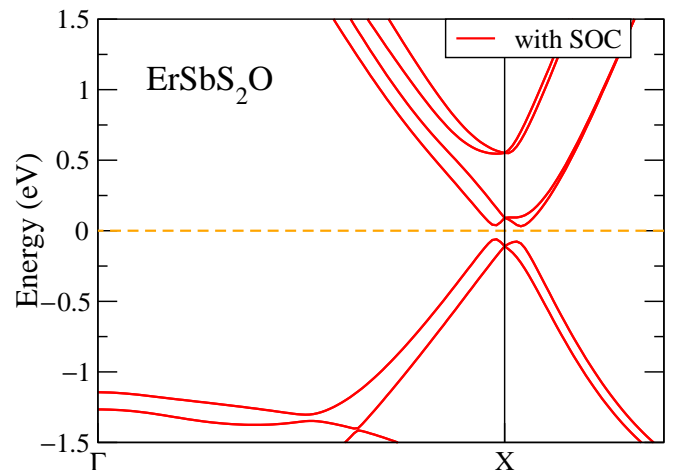


Рис. 6. (В цвете онлайн) Зонная структура соединения ErSbS_2O с учетом спин-орбитального взаимодействия и со структурной оптимизацией

соединения имеют очень похожую зонную структуру. Как и предыдущее рассмотренное соединение DySbS_2O (см. рис. 3*b*), соединения с редкоземельными элементами Ho и Er также оказались полупроводниками с небольшой энергетической щелью в районе высокосимметричной точки X. Ширина запрещенной зоны составила 0.10 эВ для HoSbS_2O (рис. 5) и 0.09 эВ для ErSbS_2O (рис. 6). В литературе приведена только одна оценка термической ширины запрещенной зоны, которая составляет для всех трех оксисульфидистибнитов около 1 эВ [16] и определяется в значительной степени низкой плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми [24], а не их полным отсутствием, см. рис. 4. Однако данная величина вычислена из температурной зависимости удельной электропроводности [16] и требует подтверждения оптическими и спектральными фотоэмиссионными данными, которые по этим соединениям в литературе не представлены. Также были рассчитаны полные магнитные моменты соединений, которые составили 6.09 и 8.08 μ_B /форм. ед. для ErSbS_2O и HoSbS_2O соответственно.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были впервые теоретически исследованы электронная и зонная структуры трех оксисульфидистибнитов, DySbS_2O , HoSbS_2O и ErSbS_2O . Проведенные расчеты показали, что при использовании метода $\text{GGA}+U$ локализованные электронные $4f$ -состояния редкоземельных элемен-

тов оказываются удалены от уровня Ферми, а потому не должны участвовать в формировании полупроводникового состояния. Все три соединения оказались полупроводниками с небольшой прямой щелью в высокосимметричной точке X. Магнитные моменты соединений достаточно велики и определяются моментами только редкоземельных металлов. Для расчетов с учетом спин-орбитального взаимодействия и с предварительно проведенной оптимизацией кристаллической структуры ширина запрещенной зоны составила 0.06, 0.10 и 0.09 эВ для DySbS_2O , HoSbS_2O и ErSbS_2O соответственно. Можно также отметить, что соединение DySbS_2O оказалось полуметаллом с дырочными и электронными карманами в районе высокосимметричных точек Γ и X в случае, когда релаксация структуры не проводилась. Для формирования запрещенной зоны в оксисульфидистибнитах редкоземельных металлов DySbS_2O , HoSbS_2O и ErSbS_2O необходимо как проведение оптимизации кристаллической структуры, так и учет спин-орбитального взаимодействия. Полученные свойства трех оксисульфидистибнитов свидетельствуют о перспективности их дальнейших исследований для выявления направлений практического использования.

Финансирование. Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема «Электрон», № 122021000039-4). Вычисления были выполнены на суперкомпьютере Uran в Институте математики и механики УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. L. Voncken, *The Rare Earth Elements*, Springer Briefs in Earth Sciences (2016).
2. V. Balaram, *Geosci. Front.* **10**, 1285 (2019).
3. *Gadolinium: Compounds, Production and Applications*, ed. by C. C. Thompson, Nova Sci. Publ. Inc, UK (2011).
4. J. Nayak, S.-C. Wu, N. Kumar, C. Shekhar, S. Singh, J. Fink, E. E. D. Rienks, G. H. Fecher, S. S. P. Parkin, B. Yan, and C. Felser, *Nat. Commun.* **8**, 13942 (2017).
5. Z. Li, D.-D. Xu, S.-Y. Ning, H. Su, T. Iitaka, T. Tohyama, and J.-X. Zhang, *Int. J. Mod. Phys. B* **31**, 1750217 (2017).
6. Y. Wu, Y. Lee, T. Kong, D. Mou, R. Jiang, L. Huang, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and A. Kaminski, *Phys. Rev. B* **96**, 035134 (2017).
7. S. T. Baidak and A. V. Lukoyanov, *Materials* **16**, 242 (2023).
8. Yu. V. Knyazev, Yu. I. Kuz'min, S. T. Baidak, and A. V. Lukoyanov, *Sol. St. Sci.* **136**, 107085 (2023).
9. L. Chen, Y. Wu, H. Huo, B. Tang, X. Ma, J. Wang, C. Sun, J. Sun, and S. Zhou, *ACS Appl. Nano Mater.* **5**, 8440 (2022).
10. B. Ortega-Berlanga, L. Betancourt-Mendiola, C. Angel-Olarte, L. Hernández-Adame, S. Rosales-Mendoza, and G. Palestino, *Crystals* **11**, 1094 (2021).
11. J. Lian, X. Sun, J.-G. Li, B. Xiao, and K. Duan, *Mater. Chem. Phys.* **122**, 354 (2010).
12. C. Larquet and S. Carenco, *Inorg. Chem. Front.* **8**, 179 (2020).
13. F. Wang, X. Chen, D. Liu, B. Yang, and Y. Dai, *J. Mol. Struct.* **1020**, 153 (2012).
14. X. Wang, J.-G. Li, M. S. Molokeev, X. Wang, W. Liu, Q. Zhu, H. Tanaka, K. Suzuta, B.-N. Kim, and Y. Sakka, *RSC Adv.* **7**, 13331 (2017).
15. F. Li, M. Jin, Z. Li, X. Wang, Q. Zhu, and J.-G. Li, *Appl. Surf. Sci.* **609**, 155323 (2023).
16. О. М. Алиев и В. С. Танрывердиев, *Ж. неорг. химии* **42**, 1918 (1997).
17. S. T. Baidak and A. V. Lukoyanov, *Int. J. Mol. Sci.* **24**, 8778 (2023).
18. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, and I. Dabo, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
19. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, and M. Cococcioni, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
20. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan and A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
21. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
22. M. Topsakal and R. M. Wentzcovitch, *Comput. Mater. Sci.* **95**, 263 (2014).
23. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
24. V. V. Marchenkov, A. V. Lukoyanov, S. T. Baidak, A. N. Perevalova, B. M. Fominykh, S. V. Naumov, and E. B. Marchenkova, *Micromachines* **14**, 1888 (2023).