

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.16

## ВАКАНСИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЙ МАГНЕТИЗМ МОНОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

© 2007 И. Р. Шенин, А. Л. Ивановский\*

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 28 апреля 2007 г.

С использованием *ab initio* зонного метода PAW-VASP изучены электронные и магнитные состояния монооксида бериллия BeO с решеточными вакансиями. В присутствии дефектов по подрешетке бериллия обнаружено возникновение вакансионно-индуцированных магнитных моментов на атомах кислорода и переход нестехиометрического оксида Be<sub>1-x</sub>O в состояние магнитного полуметалла.

**Ключевые слова:** решеточные вакансии, монооксид бериллия, магнетизм, моделирование.

Широкий интерес к поиску новых магнитных материалов для спиновой электроники (спинтроники) связан с привлекательными технологическими перспективами, которые открывают создание и использование соответствующих устройств, см., например, [1–4]. Один из наиболее интересных классов таких материалов составляют так называемые магнитные полуметаллы (МПМ — *magnetic half-metals*) [5]. Эти системы характеризуются ненулевой плотностью носителей на уровне Ферми ( $E_F$ ) для одной проекции спина ( $N\uparrow(E_F) > 0$ ), но имеют запрещенную щель (ЗЩ) для противоположной проекции спина ( $N\downarrow(E_F) = 0$ ). Поэтому в идеальном случае для МПМ поляризация спиновой плотности на уровне Ферми  $P = \{N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)\} / \{N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)\} = 1$ . В результате проводимость магнитных полуметаллов осуществляется по выделенным спиновым каналам, и МПМ материалы обнаруживают нетривиальные спинзависящие транспортные свойства.

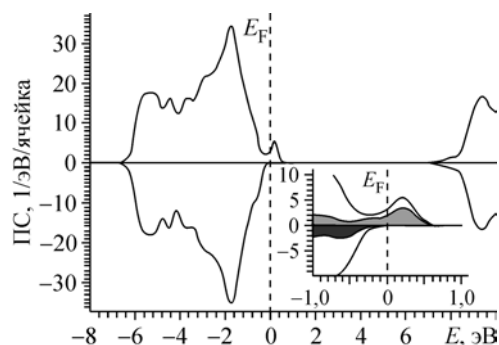
подавляющее большинство известных в настоящее время МПМ материалов получают путем легирования различных матриц; при этом наиболее популярными приемами создания искомого МПМ-состояния являются: 1) направленная модификация спектра спиновых состояний **магнитных** матриц различными примесями или 2) введение в **немагнитные** матрицы атомов **магнитных** *d, f*-металлов [6–8].

Гораздо более нестандартным приемом, который вызывает в последнее время большой интерес как с точки зрения возможных технологических приложений, так и фундаментальных аспектов физики магнетизма, является формирование **магнитного** состояния материалов за счет введения **немагнитных** *sp*-элементов в **немагнитные** *sp*-матрицы [8–10]. В составе матрицы такие допанты должны переходить в спин-поляризованное состояние и получать собственные локальные магнитные моменты (ММ), которые могут затем упорядочиваться с образованием различных магнитных структур. Вторым способом достижения **магнитного** состояния **немагнитных** *sp*-материалов является возможность их намагничивания в области нестехиометрии, т.е. в присутствии решеточных вакансий.

В работе [10] авторы обнаружили, что при введении в состав диамагнитного ионного изолятора BeO точечных дефектов: *sp*-примесей замещения по кислородной подрешетке (бора, углерода и азота) наблюдается спонтанная спиновая поляризация  $2p\uparrow$ — $2p\downarrow$ -состояний этих примесей, и замещенные системы становятся магнитным полупроводником (BeO:V) либо маг-

\* E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Спиновые плотности состояний нестехиометрического оксида бериллия состава  $\text{Be}_{0,972}\text{O}$ . Расчет методом PAW-VASP. Вставка: вклады в общую ПС  $\text{Be}_{0,972}\text{O}$   $2p_{\uparrow}, 2p_{\downarrow}$  состояний атомов кислорода, окружающих Ве-вакансию, вблизи уровня Ферми



нитными полуметаллами ( $\text{BeO}:\text{C},\text{N}$ ). При этом имеет место **примесно-индуцированный магнетизм**: максимальные ММ в составе  $\text{BeO}$  получают атомы примесей — бора ( $1,2 \mu_B$ ), углерода ( $0,7 \mu_B$ ) и азота ( $0,4 \mu_B$ ), тогда как наведенные магнитные моменты атомов матрицы (бериллия и кислорода) на порядок меньше.

Мы предприняли исследование магнитных эффектов в  $\text{BeO}$  в присутствии другого типа точечных дефектов — решеточных вакансий, т.е. рассмотрели возможность возникновения **вакансионно-индуцированного магнетизма**, и в настоящем сообщении приводим результаты расчетов электронных и магнитных состояний  $\text{BeO}$  с вакансиями по подрешеткам бериллия и кислорода. Экспериментальные свидетельства наличия этих дефектов в кристаллическом вюртцитоподобном ( $B4$ ) оксиде бериллия обсуждаются в монографии [ 11 ].

В качестве модельных использовали 72-атомные суперъячейки  $\text{Be}_{36}\text{O}_{35}\square$  и  $\text{Be}_{35}\blacksquare\text{O}_{36}$  (здесь  $\square, \blacksquare$  — нейтральные вакансии по подрешеткам O и Be), описывающие формальные составы нестехиометрических (по анионной и катионной подрешеткам) оксидов  $\text{Be}_{0,972}$  и  $\text{Be}_{0,972}\text{O}$  соответственно. Расчеты проведены *ab initio* зонным методом PAW-VASP [ 12, 13 ] с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала в форме PBE [ 14 ]. Геометрию систем оптимизировали по условию минимума полной энергии (с точностью  $0,01$  мэВ), и сил, действующих на атомы в ячейке (с точностью  $0,025$  эВ/Å). В спин-поляризованных расчетах предполагался ферромагнитный тип магнитного упорядочения.

В согласии с предшествующими данными (см. обзор в [ 11 ]) наши расчеты показали, что основное состояние идеального  $B4$   $\text{BeO}$  — немагнитное; его полностью занятая валентная зона образована преимущественно  $2p$ -орбиталями кислорода (с малой примесью состояний  $\text{Be}2s, 2p$ ) и отделена от свободной  $\text{Be}2p$ -подобной зоны проводимости прямой ЗЩ, межзонный переход в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна. Немагнитное состояние оксида сохраняется при введении в его состав кислородных вакансий: эффекты спиновой поляризации для  $\text{BeO}_{0,972}$  отсутствуют, и эту систему мы далее не обсуждаем.

Принципиально иная картина возникает в присутствии вакансии по катионной подрешетке. Как можно видеть из рисунка, где приводятся плотности состояний (ПС)  $\text{Be}_{0,972}\text{O}$ , спектр нестехиометрического оксида имеет вид, характерный для МПМ материалов: для одной спиновой подсистемы плотность носителей на уровне Ферми  $N_{\uparrow}(E_F) > 0$ , тогда как спектр ПС носителей с противоположной проекцией спина содержит ЗЩ ( $N_{\downarrow}(E_F) = 0$ ). Анализ парциальных ПС свидетельствует, что обнаруженный эффект обусловлен спонтанной спиновой поляризацией  $2p_{\uparrow, \downarrow}$  зон четырех атомов кислорода, координирующих решеточную вакансию ( $\text{O}_4^V$ ). Видно, что для низкоспиновой подсистемы реализуется изоляторное состояние:  $\text{O}^V 2p_{\downarrow}$  орбитали полностью заполнены и  $N_{\downarrow}(E_F) = 0$ . Наоборот, для высокоспиновой подсистемы  $E_F$  пересекает частично занятую полосу  $\text{O}^V 2p_{\uparrow}$ -состояний, и спектр имеет металлический характер. Численные оценки показывают, что основной вклад ( $1,98$  сост./эВ, или  $63\%$ ) в  $N(E_F)$  вносят  $\text{O}^V 2p_{\uparrow}$ -состояния атомов ( $\text{O}_4^V$ ). В результате для системы  $\text{Be}_{1-x}\text{O}$  проводимость будет осуществляться исключительно за счет спиновых  $\text{O}^V 2p_{\uparrow}$ -состояний.

Поскольку для  $\text{Be}_{0,972}\text{O}$  максимальное спиновое расщепление испытывают  $2p$ -оболочки атомов кислорода, окружающих дефект, то на этих атомах образуются заметные локальные

магнитные моменты:  $MM(O^V) = 0,289 \pm 0,398 \mu_B$ . Указанные различия (на  $\sim 27\%$ ) ММ атомов кислорода первой сферы ( $O_4^V$ ) связаны с их анизотропным типом релаксации вокруг вакансии, когда, как показали расчеты, происходят неэквивалентные смещения этих атомов из позиций идеальной решетки типа вюртцита.

Качественно картину обнаруженного эффекта вакансионно-индуцированного намагничивания нестехиометрического монооксида бериллия можно пояснить с помощью следующей простой схемы. При возникновении вакансии по подрешетке бериллия в спектре  $Be_{1-x}O$  образуются так называемые "вакансионные" состояния, хорошо известные в электронной теории нестехиометрических фаз (см., например, [15]). Их происхождение связано с локальным нарушением симметрии и координационных чисел ионов кислорода  $O_4^V$ , окружающих вакансию. А именно, появление катионной вакансии изменяет ближнее окружение атомов  $O^V$  от  $[Be^{2+}]_4$  до  $[Be^{2+}]_3$ , приводя к уменьшению эффективного положительного заряда катионной сферы  $O^V$ . В результате величина кулоновского взаимодействия валентных электронов  $O^V$  атомов, т.е. энергии связи  $O^V$   $2p$ -зон уменьшается, и эти зоны сдвигаются в область запрещенной щели матрицы, образуя полосу "вакансионных" состояний. Далее, как показали наши расчеты, происходит спонтанная спиновая поляризация "вакансионных" состояний, что приводит к наиболее энергетически выгодному магнитному состоянию  $O_V$  и общему МПМ-виду спектра нестехиометрического  $Be_{1-x}O$ .

Важно отметить, что ММ атомов (Be и O) для следующих (после  $O_4^V$ ) координационных сфер вакансии много меньше и составляют около 0,05 и 0,075  $\mu_B$  соответственно. В итоге общий магнитный момент  $Be_{0,972}O$  (1,864  $\mu_B$ , в расчете на суперъячейку) на 72% определен магнитными моментами, локализованными на ближайших к вакансии атомах кислорода.

Таким образом, для нестехиометрического  $Be_{1-x}O$  возникает эффект вакансионно-индуцированного намагничивания "собственных" атомов решетки оксида — в отличие от упоминавшегося случая примесно-индуцированного магнетизма допированных систем ( $BeO:C,N$ ) [10], общий магнитный момент которых в основном обусловлен ММ примесных центров, в то время как намагниченность атомов матрицы — бериллия и кислорода — крайне мала.

Основываясь на приведенных результатах, можно предположить возможность "смешанного" (примесно-вакансионного) механизма намагниченности  $BeO$ , когда в бериллий-оксидной матрице одновременно присутствует два типа решеточных дефекта: структурные вакансии и примеси замещения. Примеры такой "двойной" дефектности широко известны: в частности, эти эффекты возникают при гетеровалентном легировании оксидных матриц. Исходя из приведенных данных, можно ожидать существенного роста общей намагниченности подобных систем — за счет суммарного эффекта возникновения значительных ММ на примесных атомах и намагничивания атомов исходной матрицы, обеспечиваемого присутствием решеточных вакансий. Анализ предложенного механизма намагничивания (на примере системы  $Be_{0,972}O_{0,972}C_{0,028}$ ) сейчас проводится.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект 05-08-01279.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolf S.A., Awschalom D.D., Buhrman R.A. et al. // Science. — 2001. — **294**, N 5546. — P. 1488 – 1495.
2. Zutic I., Fabian J., Das Sarma S. // Rev. Mod. Phys. — 2004. — **76**. — P. 323 – 410.
3. Ivanov V.A., Aminov T.G., Novotortsev V.M. et al. // Russ. Chem. Bull. — 2004. — **53**, N 11. — P. 2357 – 2405.
4. Jungwirth T., Sinova J., Masek J. et al. // Rev. Mod. Phys. — 2006. — **78**, N 3. — P. 809 – 864.
5. Ирхин В.Ю., Кацнельсон М.И. // Успехи физ. наук. — 1994. — **164**, № 7. — С. 705 – 724.
6. Шейн И.Р., Кожевников В.Л., Ивановский А.Л. // Письма в ЖЭТФ. — 2005. — **82**, № 4. — С. 239 – 242.
7. Шейн И.Р., Кожевников В.Л., Ивановский А.Л. // Физ. тех. полупровод. — 2006. — **40**, № 11. — С. 1295 – 1299.

8. *Katayama-Yoshida H., Sato K., Fukushima T. et. al.* // *Phys. Stat. Sol. (A)*. – 2007. – **204**, N 1. – P. 15 – 32.
9. *Банников В.В., Шейн И.Р., Ивановский А.Л.* // *Письма в ЖТФ*. – 2007. – **33**, № 13. – С. 1 – 8.
10. *Шейн И.Р., Рыжков М.В., Горбунова М.А. и др.* // *Письма в ЖЭТФ*. – 2007. – **85**, № 5. – С. 298 – 303.
11. *Кийко В.С., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л.* *Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение.* – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006.
12. *Kresse G., Furthmuller J.* // *Phys. Rev.* – 1996. – **B54**, N 16. – P. 11169 – 11186.
13. *Kresse G., Joubert J.* // *Ibid.* – 1999. – **B59**, N 3. – P. 1758 – 1775.
14. *Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**, N 18. – P. 3865 – 3868.
15. *Ивановский А.Л., Жуков В.П., Губанов В.А.* *Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов.* – М.: Наука, 1990.