

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.16

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ Li и Na НА ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА БЕРИЛЛИЯ

© 2010 М.А. Горбунова¹, И.Р. Шейн², Ю.Н. Макурин¹, В.С. Кийко¹,
А.Л. Ивановский^{2*}¹Уральский государственный технический университет — УПИ, Екатеринбург²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 29 октября 2009 г.

Методом *ab initio* псевдопотенциалов (пакет VASP) в рамках градиентной аппроксимации обменно-корреляционного потенциала (GGA) впервые изучено влияние замещения атомов Be атомами Li и Na на электронные и магнитные свойства вюртцитоподобного монооксида бериллия BeO при концентрации допантов 0,028. Установлено, что при введении в состав BeO примеси Li система остается немагнитной, тогда как для системы BeO:Na за счет спиновой поляризации *2p*-состояний атомов кислорода, окружающих примесный центр, в системе возникают магнитные моменты (~0,8 μ_B на ячейку). При введении в состав BeO лития спектр BeO:Li приобретает металлоподобный тип, а при введении атомов натрия спектр BeO:Na имеет тип магнитного полуметалла.

Ключевые слова: оксид бериллия, примеси лития, натрия, электронные, магнитные свойства, моделирование.

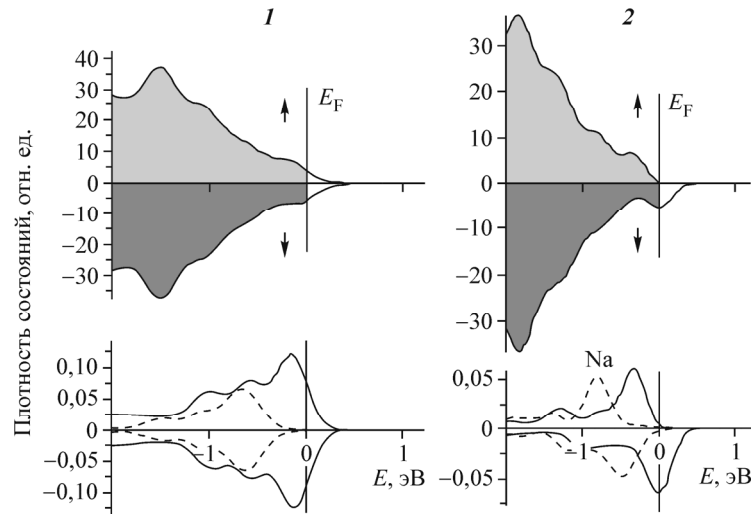
Оксид бериллия (BeO) и керамика на его основе обладают набором уникальных физико-химических свойств, что делает эти материалы перспективными для применения в электронике, ряде новых областей техники и специального приборостроения [1]. Кроме того, BeO принадлежит к обширному семейству II—VI и III—V систем — широкозонных полупроводников, которые в последнее время привлекают большое внимание как матрицы для получения новых материалов с нетривиальными магнитными и транспортными характеристиками — в частности, при их легировании различными примесями (обзор [2]).

В последние годы в рамках *ab initio* методов выполнены работы [3—9] по исследованию влияния на спектр BeO различных примесей (*d*-металлов, *sp*-элементов — бора, углерода и азота), а также решеточных вакансий. В частности, были обнаружены новые эффекты **примесно-индуцированного** намагничивания допированных систем (BeO:3*d*-металлы, В, С, N) [4, 6], **вакансионно-индуцированного** намагничивания нестехиометрического Be_{1-x}O [5] и **"смешанного"** (**примесно-вакансионного**) намагничивания BeO — в присутствии примесей *2p*-элементов и катионных вакансий [7]. Было установлено, что введение *d*- или *sp*-примесей, а также присутствие решеточных вакансий в оксиде бериллия может позволить получить на его основе широкий спектр новых материалов — как немагнитных (металлов или полупроводников), так и магнитных (металлов, полупроводников или полуметаллов) [8]. Кроме того, показано, что эффекты примесно- и вакансионно-индуцированного намагничивания можно ожидать в присутствии *sp*-примесей для наноструктурированного BeO, в частности, для бериллий-оксидных нанотрубок [9].

В настоящем сообщении приводятся результаты *ab initio* исследований влияния на электронные свойства вюртцитоподобного BeO еще одного типа дефектов: *s*-примесей замещения, в качестве которых мы рассмотрели литий и натрий. Отметим, что эти элементы могут как при-

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

Рис. 1. Вверху: полные спиновые плотности электронных состояний оксида бериллия с примесью Li (1) и Na (2). Внизу: Спиновые плотности s (пунктир) и p (сплошные линии) примесных атомов лития и натрия. E_F — уровень Ферми (0 эВ)



существовать в образцах бериллий-оксидной керамики при их синтезе, так и специально имплантироваться в состав BeO для модификации свойств материалов (см. [1]).

Расчеты проводили с использованием метода сверхъядеек; "чистый" BeO описывали 72-атомной сверхъядеейкой $Be_{36}O_{36}$, примесные системы BeO:Li и BeO:Na (где атомы щелочных металлов помещались в узлы подрешетки Be) моделировали ячейками $Be_{35}LiO_{36}$ и $Be_{35}NaO_{36}$. Таким образом, были изучены примесные системы BeO:Li и BeO:Na с формальной стехиометрией $Be_{0,972}Li_{0,028}O$ и $Be_{0,972}Na_{0,028}O$.

Вычисления проводили методом проекционных присоединенных волн (PAW) в рамках формализма теории функционала плотности (пакет VASP [10, 11]) с нелокальной обобщенной градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного потенциала (GGA) в форме PBE [12]. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовали метод тетраэдров [13]. Релаксационные эффекты, возникающие при внедрении примесного атома, учитывали на основе расчета сил F , действующих на атомы. Критерий сходимости при оптимизации геометрии соответствовал условию $F < 0,005$ эВ/Å. В спин-поляризованных расчетах предполагали ферромагнитный тип магнитного упорядочения.

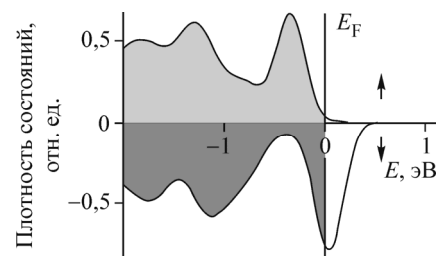
Основные результаты расчетов представлены на рис. 1 и 2. Их анализ приводит к следующим заключениям.

В согласии с предшествующими данными (см. обзор в [8]), наши расчеты показали, что основное состояние бездефектного BeO — немагнитное; его полностью занятая валентная зона образована преимущественно $2p$ -орбиталями кислорода (с малой примесью $Be2s, 2p$ -состояний) и отделена от свободной $Be2p$ -подобной зоны проводимости прямой запрещенной щелью $\sim 7,8$ эВ.

Как видно из рис. 1, дефицит электронов, обусловленный заменой атома Be на Li, приводит к уменьшению степени заполнения валентной зоны (ВЗ) оксида бериллия, и уровень Ферми (E_F) сдвигается в глубь ВЗ. В результате спектр системы BeO:Li имеет металлоподобный тип. Основное состояние для $Be_{0,972}Li_{0,028}O$ — немагнитное.

Принципиально иной результат получен для системы BeO:Na (см. рис. 1). Как и для предыдущей системы, для BeO:Na происходит смещение E_F в глубь ВЗ, сформированной преимущественно $2p$ -состояниями кислорода. Однако в этом случае наблюдается заметное спиновое расщепление состояний: как можно видеть из рис. 1, спектр $Be_{0,972}Na_{0,028}O$ принимает вид, характерный для так называемых магнитных полуметаллов (МПМ, см. [2]), когда для одной спиновой подсистемы плотность носителей на уровне Ферми $N_{\uparrow}(E_F) \sim 0$ и ее спектр содержит запрещенную щель, тогда как спектр плотности состояний носителей с противоположной проекцией спина имеет металлоподобный тип: $N_{\downarrow}(E_F) > 0$.

Рис. 2. Парциальная спиновая плотность $2p$ -состояний ближайших к примесному атому натрия атомов кислорода в системе BeO:N. E_F — уровень Ферми (0 эВ)



Анализ парциальных ПС свидетельствует, что обнаруженный эффект обусловлен прежде всего спиновой поляризацией зон $2p_{\uparrow,\downarrow}$ четырех атомов кислорода, координирующих примесный атом Na (O_4^{Na}). Из рис. 2 видно, что для высокоспиновой подсистемы реализуется изоляторное состояние: состояния $O^{\text{Na}}2p_{\uparrow}$ полностью заполнены, и $N_{\uparrow}(E_F) = 0$. Наоборот, для низкоспиновой подсистемы E_F пересекает частично занятую полосу состояний $O^{\text{Na}}2p_{\downarrow}$, и спектр имеет металлический характер. В результате для системы $\text{Be}_{0,972}\text{Na}_{0,028}\text{O}$ проводимость будет осуществляться за счет спиновых состояний $O^{\text{Na}}2p_{\downarrow}$.

Поскольку для $\text{Be}_{0,972}\text{Na}_{0,028}\text{O}$ спиновое расщепление испытывают в основном $2p$ -оболочки атомов кислорода, окружающих дефект, то на этих атомах образуются максимальные локальные магнитные эффекты, определяющие общий магнитный момент системы, который, по данным наших расчетов, составляет около $0,81\mu_B$ на ячейку.

Таким образом, в отличие от других примесных систем ($\text{BeO}:3d$ -металлы, В, С, N), где магнитный момент ячейки определен в основном за счет *собственных локальных магнитных моментов примесных атомов* (см. обзор [8]), для $\text{BeO}:\text{Na}$ магнитный момент ячейки определен за счет *возникновения магнитных моментов на атомах кислорода, координирующих примесь*.

Качественно картину обнаруженного эффекта можно пояснить с помощью следующей простой схемы. При замещении в подрешетке бериллия $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Na}^{1+}$ изменяется ближнее окружение атомов O^{Na} от $[\text{Be}^{2+}]_4$ до $[\text{Be}_3^{2+}\text{Na}^{1+}]$, приводя к уменьшению эффективного положительного заряда катионной сферы O^{Na} . Как следствие, энергия связи $O^{\text{Na}}2p$ -зон уменьшается, и эти зоны сдвигаются в область запрещенной щели матрицы, причем за счет дефицита электронов часть $O^{\text{Na}}2p$ -состояний оказывается свободной. Это, как показали наши расчеты, приводит к спонтанной спиновой поляризации $O^{\text{Na}}2p$ -зон и общему МПМ типу спектра системы $\text{Be}_{0,972}\text{Na}_{0,028}\text{O}$.

Подчеркнем, что аналогичный (вакансионно-индуцированный) механизм формирования ММ обнаружен нами для нестехиометрического (по подрешетке бериллия) оксида бериллия Be_{1-x}O [5]. Интересно указать, что степень спиновой поляризации и, соответственно, величины индуцированных на ближайших к вакансии (примеси Na) атомах кислорода (для Be_{1-x}O ММ $\sim 1,9\mu_B$, в расчете на ячейку [5]) оказываются пропорциональными дефициту электронов, генерируемых вакансией ($2e$) или примесью натрия ($1e$) в кристалле.

В заключение отметим, что отсутствие намагничивания атомов кислорода в присутствии s -примеси для системы $\text{BeO}:\text{Li}$ может быть связано со структурным фактором: различиями ионных радиусов Li и Na и, соответственно, характером перестройки $O2p$ -зон, координирующей примесь атомов кислорода. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект 08-08-00178-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куйко 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.
2. Ивановский А.Л. // Успехи физ. наук. – 2007. – **177**, № 10. – С. 1083 – 1105.
3. Софронов А.А., Горбунова М.А., Макурин Ю.Н. и др. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 4. – С. 773 – 775.
4. Шейн И.Р., Рыжков М.В., Горбунова М.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – **85**, № 5. – С. 298 – 303.
5. Шейн И.Р., Ивановский А.Л. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1210 – 1213.
6. Gorbunova M.A., Shein I.R., Makurin Yu.N. et al. // Physica B. – 2007. – **400**, N 1-2. – P. 47 – 52.
7. Shein I.R., Gorbunova M.A., Makurin Yu.N. et al. // Intern. J. Modern Phys. B. – 2008. – **22**, N 28. – P. 4987 – 4992.
8. Ивановский А.Л., Макурин Ю.Н., Куйко В.С. и др. // Неорган. матер. – 2009. – **45**, № 3. – С. 223 – 234.
9. Gorbunova M.A., Shein I.R., Makurin Yu.N. et al. // Physica E. – 2008. – **41**, N 1. – P. 164 – 168.
10. Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. – 1996. – **B54**, N 16. – P. 11169 – 11186.
11. Kresse G., Furthmüller J. // Comput. Mater. Sci. – 1996. – **6**, N 1. – P. 15 – 50.
12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**, N 8. – P. 3865 – 3868.
13. Blochl P.E., Jepsen O., Anderson O.K. // Phys. Rev. – 1994. – **B49**, N 23. – P. 16223 – 16233.