

05

## **Новые магнитные полуметаллические материалы на основе ионных изоляторов, допированных немагнитными примесями: система MgO + B, C, N**

© В.В. Банников, И.Р. Шеин, А.Л. Ивановский

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург  
E-mail: bannikov@ihim.uran.ru

Поступило в Редакцию 13 декабря 2006 г.

Для немагнитного изолятора — оксида магния при введении в его решетку немагнитных примесей — бора, углерода и азота обнаружен переход системы в состояние магнитного полуметалла. Обсуждаются возможности получения новых магнитных материалов для спин-троники при допировании ионных изоляторов немагнитными примесями.

PACS: 71.15.Ap, 71.55.Ak

Магнитные полуметаллы (МПМ) определяют [1,2] как сильные магнетики, характеризующиеся 100%-ной спиновой поляризацией прифермиевских электронов. Эти материалы обладают нетривиальными спин-зависящими транспортными свойствами, перспективными для спиновой электроники, обзор [3]. Среди первых МПМ известны так называемые сплавы Гейслера, некоторые оксиды, халькогениды и пниктиды  $d$ -металлов. В последние годы число новых МПМ материалов стремительно растет. Одним из наиболее эффективных приемов их поиска и создания является направленное допирование различных кристаллов, например со структурами типа сфалерит, вюрцит или перовскит.

Так, недавно предложен новый класс МПМ материалов [4–6] на основе кубических перовскитов  $AMO_3$  (где А — лантаниды или щелочно-земельные металлы, М — переходные  $d$ -металлы). Их МПМ и псевдо-МПМ поведения удалось достичь при контроле типа носителей и ширины М  $d$ -зоны за счет допирования: 1) немагнитной подрешетки А немагнитными ионами [4], 2) магнитной подрешетки М магнитными ионами [4,5] или 3) магнитной подрешетки М немагнитными ионами [6].

Физическая картина формирования полуметаллического состояния этих магнетиков весьма сложна и определяется комбинацией сверх-обменных взаимодействий в цепях магнитные ионы (М) — кислород и конкуренцией гибридизационных  $pd_\sigma, pd_\pi$  эффектов М с кислородом [4–6]. Серия МПМ материалов получена также при допировании более простых по составу бинарных оксидов ( $TiO_2, ZnO$  и ряд других) атомами М.

В последнее время сходный прием — допирование различных наноструктур магнитными  $d$ -атомами — успешно применяют для создания новых МПМ наноматериалов. Например, МПМ состояние для наносистем формируется при экзо- или эндоэдральном допировании каркасных наноструктур — нанотрубок. Примером может служить так называемый нанокабель, представляющий собой углеродную нанотрубку (С-НТ), внутренняя полость которой заполнена кобальтом:  $Co@C-NT$  [7]. Аналогичный эффект предсказан для подобных наноструктур с участием атомов других магнитных металлов, например  $Fe@C-NT$  или  $Ni@C-NT$ , или для нанокабелей с другими „оболочками“ — нанотрубками нитрида бора ( $Fe@BN-NT$  или  $Ni@BN-NT$  [8]). Допированные марганцем нанотрубки нитрида галлия предложены в качестве спиновых эмиттеров [9].

Подчеркнем, что подавляющее большинство известных МПМ материалов содержит магнитные  $d$ -атомы или различные комбинации нескольких разнородных магнитных атомов.

В настоящей работе на примере системы  $MgO + B, C, N$  мы сообщаем о возможности достижения магнитного полуметаллического состояния материала принципиально иным способом — за счет допирования немагнитной матрицы примесями немагнитных атомов.

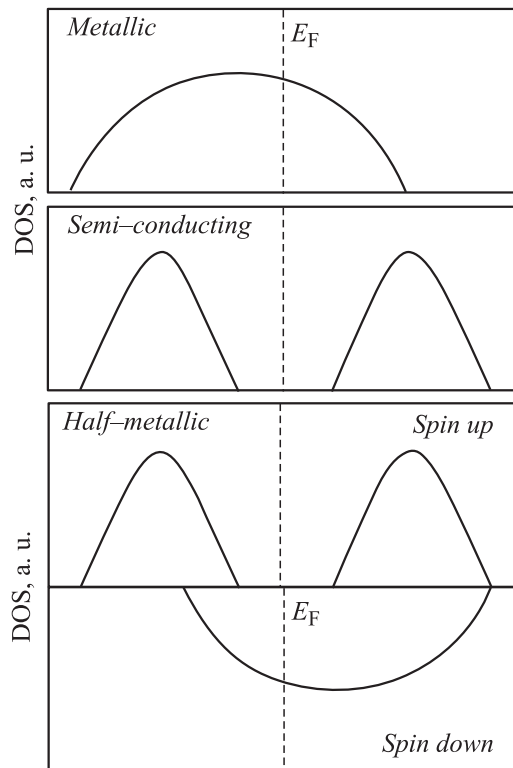
В качестве исходной матрицы мы рассмотрели кубический (типа В1) оксид магния ( $MgO$ ) — хорошо известный материал, широко применяющийся в технике, например в качестве подложек для нанесения пленок, катализаторов, матриц активных сред твердотельных лазеров. Допантами, замещающими в решетке  $MgO$  атомы кислорода, выступали  $2p$ -элементы — бор, углерод и азот.

Расчеты электронного строения систем  $\text{MgO} + \text{B}, \text{C}, \text{N}$  выполнены полнопотенциальным линейным методом присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2k [10]) с обобщенной градиентной аппроксимацией (GGA) обменно-корреляционного потенциала [11]. Набор плоских волн  $K_{\text{cut}}$  определялся как  $R_{\text{mt}}K_{\text{cut}} = 7.0$ . Число  $k$ -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна составляло 120. При моделировании использовали ячейку  $\text{Mg}_4\text{O}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{N}$ ). Геометрия всех систем оптимизировалась по условию минимума полной энергии, в спин-поляризованных расчетах предполагался ферромагнитный тип магнитного упорядочения.

В согласии с многочисленными предшествующими данными получено, что идеальный  $\text{MgO}$  — немагнитный изолятор с шириной запрещенной щели (ЗЩ) около 7.8 eV [12]. Его валентная зона образована в основном  $\text{O}2p$ -состояниями, край зоны проводимости имеет смешанный тип с участием внешних орбиталей магния и кислорода. Частичное замещение кислорода на атомы бора, углерода и азота ведет к общему уменьшению электронной концентрации системы (ЭК, в пересчете на ячейку — 3, 2 и 1e для  $\text{MgO}_{0.75}\text{B}_{0.25}$ ,  $\text{MgO}_{0.75}\text{C}_{0.25}$  и  $\text{MgO}_{0.75}\text{N}_{0.25}$  соответственно). Тогда, согласно представлениям известной модели жесткой зоны, можно предположить, что уменьшение ЭК для допированных систем приведет, за счет частичного опустошения части верхних занятых в  $\text{MgO}$  зон, к сдвигу уровня Ферми ( $E_F$ ) в область валентной полосы и системы  $\text{MgO}_{0.75}\text{X}_{0.25}$  приобретут металлические свойства.

Наши расчеты показали, что перестройка зонной структуры допированных систем  $\text{MgO}_{0.75}\text{X}_{0.25}$  имеет принципиально иной характер: формируется вид спектра, характерный для МПМ материалов. Как отмечалось, спектр магнитных полуметаллов имеет металлический тип для одной спиновой подсистемы (плотность носителей на уровне Ферми  $N_{\downarrow}(E_F) > 0$ ), но содержит запрещенную щель для противоположной проекции спина ( $N_{\uparrow}(E_F) = 0$ ) (рис. 1).

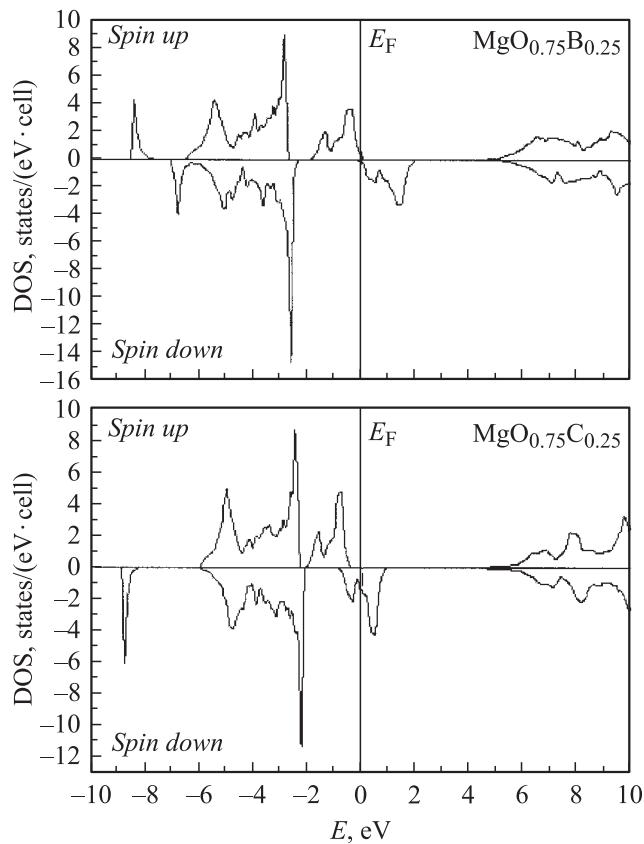
На рис. 2 представлены плотности электронных состояний (ПС) рассчитанных нами систем  $\text{MgO}_{0.75}\text{X}_{0.25}$ . Видно, что электронные и магнитные свойства этих материалов принципиально отличаются от исходного  $\text{MgO}$ . Согласно расчетам,  $\text{MgO}_{0.75}\text{X}_{0.25}$  — ферромагнитные полуметаллы, причем это состояние организовано за счет спонтанной спиновой поляризации  $2p$ -зон атомов-допантов, которые располагаются выше валентной  $\text{O}2p$ -зоны матрицы. Видно, что для высокоспиновой подсистемы реализуется изоляторное состояние:  $\text{X}2p_{\uparrow}$ -орбитали оказываются полностью заполнены и  $N_{\uparrow}(E_F) = 0$ . Наоборот,



**Рис. 1.** Схемы распределения плотностей состояний для металлического, полупроводникового и магнитного полуметаллического состояния материала.

для низкоспиновой подсистемы  $E_F$  пересекает частично занятую полосу  $X2p_{\downarrow}$ -состояний,  $N_{\downarrow}(E_F) > 0$  и спектр имеет металлический характер. В результате для  $MgO_{0.75}X_{0.25}$  проводимость будет осуществляться исключительно за счет спиновых  $X2p_{\downarrow}$ -состояний.

Наши расчеты позволили выявить интересные закономерности изменения электронных и магнитных свойств этих материалов в зависимости от природы допанта X (см. рис. 2 и таблицу). Обсудим их с учетом величин  $2p$ -орбитальных энергий ( $\epsilon$ , см. [13]) допантов: бора ( $\epsilon = -8.429$  eV), углерода ( $\epsilon = -11.788$  eV), азота ( $\epsilon = -15.439$  eV)



**Рис. 2.** Спиновые плотности состояний для  $\text{MgO}_{0.75}\text{B}_{0.25}$ ,  $\text{MgO}_{0.75}\text{C}_{0.25}$  и  $\text{MgO}_{0.75}\text{N}_{0.25}$  согласно FLAPW-GGA расчетам.

и образующего валентную полосу кислорода ( $\epsilon = -17.188$  eV). Видно, что максимальное (практически полное) спиновое расщепление ( $2p_{\uparrow} - 2p_{\downarrow}$ ) испытывают  $2p$ -орбитали бора, которые располагаются в области ЗЦ матрицы и наиболее удалены от ее  $O2p$ -зоны. По мере уменьшения энергетического интервала  $\Delta\epsilon(O2p - X2p)$  и роста ЭК в системе происходит низкоэнергетический сдвиг  $2p$ -полосы допанта, ее прогрессирующее перекрывание с валентной  $O2p$ -зоной и падение величины расщепления  $2p_{\uparrow} - 2p_{\downarrow}$ -зон.

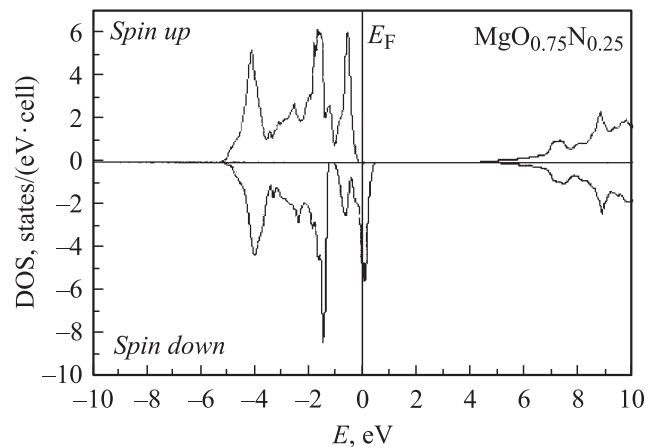


Рис. 2 (продолжение).

В результате в ряду МПМ  $\text{MgO}_{0.75}\text{B}_{0.25} \rightarrow \text{MgO}_{0.75}\text{C}_{0.25} \rightarrow \text{MgO}_{0.75}\text{N}_{0.25}$ :

1) для низкоспиновой системы наблюдается увеличение заполнения  $X2p_{1/2}$ -зоны и рост  $N_1(E_F)$ ;

2) для высокоспиновой системы происходит некоторое увеличение ширины ЗЩ — от 4.35 eV (для  $\text{MgO}_{0.75}\text{B}_{0.25}$ ) до 4.57 eV (для  $\text{MgO}_{0.75}\text{C}_{0.25}$ ) и 4.52 eV (для  $\text{MgO}_{0.75}\text{N}_{0.25}$ );

3) магнитные моменты (ММ) на атомах-допантах монотонно уменьшаются — от  $1.343 \mu_B$  (для  $\text{MgO}_{0.75}\text{B}_{0.25}$ ) до  $0.623 \mu_B$  (для  $\text{MgO}_{0.75}\text{N}_{0.25}$ ).

Подчеркнем, что для  $\text{MgO}_{0.75}\text{X}_{0.25}$  максимальное спиновое расщепление испытывают  $2p$ -оболочки допантов, тогда как оболочки ионов матрицы (Mg и O) поляризуются незначительно: например, индуцированные ММ ближайших к допанту атомов кислорода и магния при внедрении в состав оксида магнитного иона бора составляют  $0.166 \mu_B$  и  $0.096 \mu_B$  соответственно в сравнении с ММ бора —  $1.343 \mu_B$ . Как можно видеть из таблицы, индуцированные ММ на атомах Mg и O при уменьшении ММ допанта (в ряду  $\text{MgO}_{0.75}\text{B}_{0.25} \rightarrow \text{MgO}_{0.75}\text{C}_{0.25} \rightarrow \text{MgO}_{0.75}\text{N}_{0.25}$ ) также закономерно уменьшаются.

Таким образом, представленные результаты позволяют утверждать, что при замещении в составе оксида магния кислорода на атомы бора, углерода и азота имеет место спонтанная спиновая поляризация

Магнитные моменты на атомах ( $\mu_B$ ), спиновая плотность состояний на уровне Ферми (для низкоспиновой системы:  $N_{\uparrow}(E_F)$  states ( $eV \cdot cell$ )) и ширины запрещенной щели (для высокоспиновой системы: ЗЩ, eV) для MgO, допированного бором, углеродом и азотом по данным FLAPW-GGA расчетов.

Система	Магнитные моменты				$N_{\uparrow}(E_F)$	ЗЩ
	примесь	Mg	O	на ячейку		
MgO <sub>0.75</sub> B <sub>0.25</sub>	1.343	0.096	0.166	2.963	0.040	4.35
MgO <sub>0.75</sub> C <sub>0.25</sub>	1.136	0.036	0.144	1.999	0.380	4.57
MgO <sub>0.75</sub> N <sub>0.25</sub>	0.623	0.007	0.096	0.998	1.351	4.52

валентных состояний последних, и материал становится магнетиком. Обнаружено, что соединения MgO + B, C, N являются магнитными полуметаллами со спин-зависящими транспортными свойствами, где проводимость будет осуществляться исключительно за счет спиновых  $X2p_{\downarrow}$ -состояний, что может представлять интерес для спиновой электроники. Важно также, что электронные и магнитные характеристики этих материалов (атомные магнитные моменты, плотность спиновых носителей на уровне Ферми и величина ЗЩ) зависят, согласно расчетам, от типа допанта (и, очевидно, от его концентрации), т.е. могут направленно регулироваться.

В заключение отметим, что предложенный подход к получению МПМ материалов, вероятно, может быть реализован для большого числа матриц — ионных изоляторов, таких как оксиды, хлориды или фториды щелочных или щелочноземельных металлов, например SrO, CaF<sub>2</sub>, NaCl или CsCl, при их допировании немагнитными  $p$ -атомами. При этом допанты должны выбираться так, чтобы орбитальные энергии их  $p$ -состояний были выше, чем  $p$ -зона кислорода (или хлора, фтора) в матрице, с тем чтобы эти состояния были локализованы в запрещенной щели исходного кристалла и тем самым создались условия для их спонтанной спиновой поляризации. Еще один интригующий вопрос связан с возможностью спонтанного намагничивания соответствующих наноматериалов в присутствии  $p$ -допантов. Например, большой интерес в настоящее время вызывают нанотрубки MgO [14]. Более того, имеются сведения о синтезе композиционных наноматериалов (углерод)/(нанотрубки оксида магния) [15], для которых, основываясь на результатах настоящих расчетов, также можно ожидать эффекта спон-

танного намагничивания атомов углерода при частичном замещении ими в стенках MgO нанотрубок атомов кислорода. Соответствующие исследования сейчас проводятся.

Работа выполнена по гранту поддержки ведущих школ ВШ-5138.2006.3.

## Список литературы

- [1] *De Groot R.A., Mueller F.M., van Engen P.G., Buschow K.H.J.* // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 2024.
- [2] *Ирхин В.Ю., Кацнельсон М.И.* // УФН. 2004. Т. 164. С. 705.
- [3] *Zutic I., Fabian J., Das Sarma S.* // Rev. Mod. Phys. 2004. V. 76. P. 323.
- [4] *Pickett W.E., Moodera J.S.* // Phys. Today. 2001. V. 54. P. 39.
- [5] *Jeng H.T., Guo G.Y.* // Phys. Rev. 2003. V. B67. N 9. art. 094438.
- [6] *Шеин И.Р., Кожевников В.Л., Ивановский А.Л.* // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 82. С. 239.
- [7] *Yang C.-K., Zhao J., Lu J.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 90. art. 257203.
- [8] *Xiang H.J., Yang J., Hou J.G., Zhu Q.* // New J. Physics. 2005. V. 7. P. 39.
- [9] *Hao S., Zhou G., Wu J., Duan W., Gu B.-L.* // Phys. Rev. 2004. V. 69. art. 113403.
- [10] *Blaaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Luitz J.* WIEN2K, An Augmented Plane Wavelus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Wien: Techn. Universität Wien, 2001.
- [11] *Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
- [12] *Лазарев В.Т., Соколов В.В., Шаплыгин И.С.* Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983.
- [13] *Фудзинага С.* Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983.
- [14] *Еняшин А.Н., Зайферт Г., Ивановский А.Л.* // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 751.
- [15] *Kalyanikutty K.P., Deepak F.L., Edem C., Govindaraj A., Rao C.N.R.* // Materials Res. Bull. 2005. V. 40. P. 831.