

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Магнитные эффекты в немагнитных *sp*-материалах, индуцированные *sp*-примесями и дефектами

А.Л. Ивановский

*Рассмотрено современное состояние исследований в области первопринципного моделирования, синтеза, изучения свойств и перспектив применения нового класса магнитных материалов, получаемых при допировании немагнитных *sp*-соединений (оксидов, халькогенидов, нитридов, боридов непереходных *sp*-элементов) или наноструктур (углеродные нанотрубки, BN-, AlN- и MgO-нанотрубки) немагнитными *sp*-примесями, а также при наличии в этих соединениях структурных вакансий и топологических дефектов.*

PACS numbers: 71.23.-k, 71.55.-i, 75.20.-g, 75.75.+a

DOI: 10.3367/UFNr.0177.200710b.1083

Содержание

1. Введение (1083).
 2. Новые магнитные материалы на основе немагнитных *sp*-фаз (1085).
2.1. Допированные оксиды *sp*-металлов. 2.2. Допированные *sp*-халькогениды и нитриды. 2.3. Магнетизм нестехиометрических *sp*-фаз, *d*⁰-ферромагнетизм.
 3. Новые магнитные наноматериалы на основе немагнитных нанотрубок (1096).
3.1. Магнетизм углеродных нанотрубок. Роль топологических дефектов. 3.2. Магнитные наноматериалы на основе допированных *sp*-элементами нанотрубок из нитридов бора и алюминия. 3.3. Примеси и магнитные свойства нанотрубок из MgO.
 4. Заключение (1102).
- Список литературы (1103).

1. Введение

Широкий интерес к поиску новых магнитных материалов для спиновой электроники (спинтроники) связан с заманчивыми технологическими перспективами, которые открывают создание и использование соответствующих устройств: ячеек магниторезистивной памяти (спиновая память), спиновых светодиодов, спиновых полевых транзисторов, спиновых клапанов, гальванических изоляторов, сенсоров магнитного поля, элементов квантового компьютера и т.д. [1–4]. Как известно, действие этих устройств основано на особенностях спин-зависимых явлений, таких как спиновый транспорт, оптическая ориентация спинов, процессы спиновой релаксации,

спиновая инжекция и т.д. Естественно, соответствующие материалы должны обладать высокой концентрацией спин-поляризованных электронов, что позволяет одновременно регулировать как зарядовые, так и спиновые состояния их электронной подсистемы [1–7].

Один из наиболее перспективных классов таких материалов составляют так называемые полуметаллические магнетики (ПММ) (magnetic half-metals) [8], которые характеризуются ненулевой плотностью носителей на уровне Ферми (E_F) для одной проекции спина ($N_\downarrow(E_F) > 0$), но имеют запрещенную щель (ЗЩ) для противоположной проекции спина ($N_\uparrow(E_F) = 0$) (рис. 1). Поэтому в идеальном случае для ПММ поляризация спиновой плотности на уровне Ферми

$$P = \frac{N_\downarrow(E_F) - N_\uparrow(E_F)}{N_\downarrow(E_F) + N_\uparrow(E_F)} = 1.$$

В результате проводимость полуметаллических магнетиков осуществляется по выделенным спиновым каналам и ПММ обнаруживают нетривиальные спин-зависимые транспортные свойства. Для ПММ могут быть реализованы различные типы магнитной структуры: ферро-, антиферро- и ферримагнитные [9, 10].

Подавляющее большинство известных сейчас ПММ-материалов создано направленным легированием различных матриц; эти материалы известны также как разбавленные магнитные полупроводники (РМП) (dilute magnetic semiconductors). В свою очередь, среди РМП функциональным требованиям спиновой электроники в наибольшей степени отвечают так называемые разбавленные ферромагнитные полупроводники (РФП) (dilute ferromagnetic semiconductors). Идеальный РФП должен иметь температуру Кюри T_C , превышающую комнатную температуру, и допускать создание зон с *n*- и *p*-проводимостью в одном монокристалле (см. обзоры [2–5, 11]).

При создании данных материалов встает задача выбора таких допирующих элементов, при введении которых в решетку исходной матрицы на примесных центрах (или других атомах матрицы) возникали бы

А.Л. Ивановский. Институт химии твердого тела УрО РАН, 620041 Екатеринбург, ул. Первомайская 91, Российская Федерация
Тел. (343) 374-53-31. Факс (343) 374-44-95
E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru

Статья поступила 3 апреля 2007 г.,
после доработки 4 июня 2007 г.

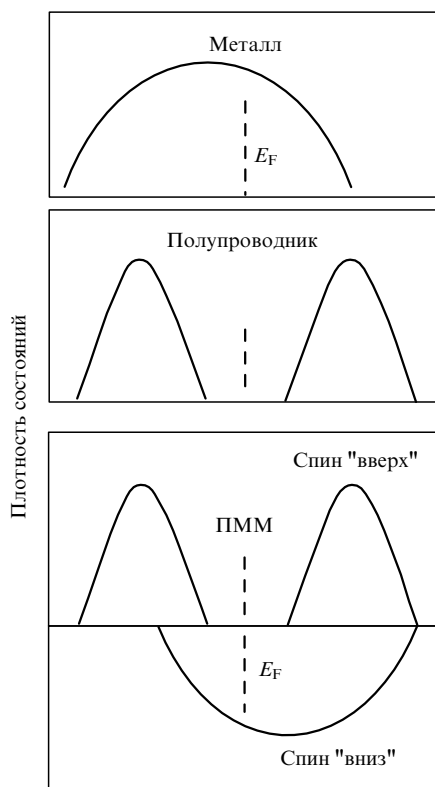


Рис. 1. Схемы зонной структуры металлического, полупроводникового и полуметаллического магнитного (ПММ) состояний материала.

магнитные моменты (ММ). Наиболее очевидный путь — использование в качестве примесей атомов магнитных металлов. На сегодня предложены разнообразные семейства РМП, из которых к наиболее известным относятся III–V фазы, допированные атомами переходных металлов (ПМ) из середины 3d-ряда: V, Cr, Mn и Co [12–18]. Многочисленные примеры РМП на основе других матричных фаз, содержащих d- и f-металлы, приводятся в обзорах [2–6, 11].

Наиболее популярные способы создания ПММ можно проиллюстрировать на примере октаэдрически координированных (кубических) перовскитов AMO_3 (где A — лантаниды или щелочно-земельные металлы, M — переходные d-металлы), для которых искомого магнитного состояния удастся достичь с помощью подбора типа носителей и регулирования ширины $Md_{\uparrow\downarrow}$ -зоны посредством легирования:

1) немагнитной подрешетки A немагнитными ионами (например при частичном замещении атомов щелочно-земельных металлов лантанидами: $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [10, 19]);

2) магнитной подрешетки M магнитными ионами: Sr_2FeMoO_6 , Sr_2FeReO_6 , La_2VCuO_6 , Ca_2FeReO_6 и др. [10, 20, 21], или обеих подрешеток A и M , используя комбинированный (1 + 2) способ, например, для системы типа $LaAVMoO_6$, где $A = Ca, Sr, Ba$ [22];

3) магнитной подрешетки M немагнитными ионами ($SrFe_{1-x}M_xO_3$, где $M = Ti, Zr, Sn$) [23, 24].

Физическая картина формирования ПММ-состояния этих систем определяется достаточно сложной комбинацией сверхобменных взаимодействий в цепях магнитные ионы (M)–кислород и конкуренцией гибридизационных

pd_{σ} - и pd_{π} -взаимодействий иона M с кислородом [10, 19–24].

Важно подчеркнуть, что подавляющее большинство известных ПММ содержит магнитные d-атомы с открытыми оболочками d^n ($1 \leq n \leq 9$) или различные комбинации нескольких разноразных магнитных атомов. Тем не менее до сих пор существуют значительные проблемы в получении высокотемпературных ($T_C > 300$ К) разбавленных ферромагнитных полупроводников, отвечающих многим функциональным требованиям к материалам для устройств спинтроники (см. [2–6, 11]).

Альтернативный путь создания новых групп РМП связан с поисками магнетиков, не содержащих магнитных d-атомов. В частности, положительного результата можно достичь, вводя в матрицу примеси немагнитных атомов. В качестве таковых могут выступать некоторые d-металлы, например Cu или Pd, введенные в состав ZnO или GaN [25–30].

Гораздо более нестандартным приемом, который в последнее время вызывает большой интерес как с точки зрения основ физики магнетизма, так и с точки зрения возможных перспектив технологических приложений, является формирование магнитного состояния материалов посредством введения немагнитных sp-элементов в немагнитные sp-матрицы. При введении в матрицу такие допанты должны переходить в спин-поляризованное состояние и приобретать собственные локальные магнитные моменты, которые затем могут упорядочиться в ферромагнитную структуру. Вторым возможным способом достижения магнитного состояния немагнитных sp-материалов является их намагничивание в области нестехиометрии, т.е. при наличии в них решеточных вакансий.

Особый интерес к изучению магнетизма sp-материалов возник благодаря нескольким важным открытиям последнего периода, среди которых — экспериментальное обнаружение ферромагнетизма в углеродных материалах (облученном графите и полимеризованных формах фуллерена: пленках C_{60} и допированном рубидием фуллерите RbC_{60} [31–33]), а также в борсодержащих фазах CaB_2C_2 [34] и CaB_6 [35, 36]. Интригующими оказались результаты экспериментов [37–39], согласно которым тонкие пленки немагнитных изоляторов — d^0 -диоксидов ZrO_2 и HfO_2 — обладают ферромагнетизмом при температурах намного выше комнатной.

Единой микроскопической теории магнитных явлений в sp-системах не существует. В теоретических работах обращают внимание на наличие системы неспаренных электронов. Причины их возникновения связывают с присутствием в кристаллах различных дефектов (примесей, вакансий, топологических дефектов и т.д.), которые нарушают трансляционную симметрию системы и инициируют значительные зарядовые и спиновые перераспределения, а также обусловленные этим эффекты локализации–делокализации прифермиевских электронов с образованием атомных магнитных моментов [40–48]. Что касается природы их ферромагнитного упорядочения, то однозначного ответа до сих пор не получено [40–43, 46, 47].

В данной статье предпринята попытка описать современное состояние исследований в области первопринципного моделирования, синтеза, изучения свойств и перспектив применения нового класса магнитных материалов, получаемых из немагнитных соединений (окси-

дов, халькогенидов, нитридов и боридов *sp*- и d^0 -элементов), допированных немагнитными *sp*-примесями или содержащих структурные вакансии.

Кроме того, согласно приведенным в литературе данным, магнитные свойства *sp*-материалов могут многократно усиливаться при переходе к их наноструктурированным формам. Например, в работах последних лет сообщается о ферромагнетизме низкоразмерных форм (наночастиц или тонких пленок) оксидов *sp*-металлов — ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , Al_2O_3 и др. [49–56]. Предполагается [55], что общей причиной ферромагнетизма низкоразмерных форм указанных оксидов *sp*-металлов является их нестехиометрия по кислороду (особенно во внешних слоях наночастиц). Более того, утверждается, что ферромагнетизм наночастиц (и тонких пленок) немагнитных оксидов *sp*-элементов (с характеристическими размерами 7–30 нм) представляет собой универсальное явление [55].

Результаты нового, интенсивно развивающегося направления поиска наноразмерных *sp*-магнетиков, в рамках которого достигнуты определенные успехи в прогнозе магнитных свойств неорганических нанотрубок, прежде всего углеродных и из нитрида бора, суммированы в разделе 3. Для создания таких магнитных наноматериалов предполагается использовать химические, литографические или молекулярно-кластерные технологии.

2. Новые магнитные материалы на основе немагнитных *sp*-фаз

Прежде чем приступить к рассмотрению магнитных материалов, получаемых при допировании *sp*-матрицы *sp*-примесями, отметим, что в отличие от магнетизма огромного числа сплавов и соединений с участием *d*- и *f*-металлов, магнетизм идеально кристаллических фаз, образованных *sp*-элементами, — редкое явление.

Среди *sp*-магнетиков наиболее известен молекулярный кислород, который является антиферромагнетиком (АФМ) при $T \sim 22$ К (α - O_2) и имеет локальный АФМ-порядок при $T = 30$ К (β - O_2) [57]. Антиферромагнетизм возникает благодаря наличию двух неспаренных электронов на π^* -оболочке молекулы (рис. 2). Ионная форма молекулы — супероксид O_2^{1-} — содержит на π^* -оболочке один неспаренный электрон и также является магнетиком, тогда как пероксид O_2^{2-} , имеющий замкнутую валентную оболочку, является немагнитным. Таким образом, "связывание" ионов O_2^{1-} , например атомами щелочных металлов, в конденсированные фазы может создать условия для реализации магнитного состояния этих кристаллов за счет магнетизма их кислородной подрешетки.

Примером таких магнетиков может служить [58] полуторный оксид рубидия Rb_2O_3 (ионная формула

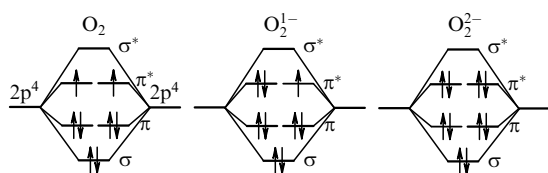


Рис. 2. Схемы электронных уровней нейтральной (O_2) молекулы кислорода и ее ионных форм O_2^{1-} и O_2^{2-} [58].

$(Rb^{1+})_4(O_2^{1-})_2(O_2^{2-})$), включающий в себя комбинацию ионов O_2^{1-} и O_2^{2-} . Анализ [58] электронной структуры Rb_2O_3 показал, что верхняя антисвязывающая π^* -зона кристалла является частично заполненной и содержит $2/3 e$ в пересчете на одну "молекулу" O_2 . Результаты расчетов [58] свидетельствуют о том, что Rb_2O_3 является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_C \sim 300$ К. Магнитный момент Rb_2O_3 , составляющий около $1 \mu_B$ (в расчете на формульную единицу), формируется за счет локальных магнитных моментов подрешетки кислорода ($MM \sim 1/3 \mu_B$ в пересчете на один атом O). Электронный спектр Rb_2O_3 имеет полуметаллический тип.

Другими кандидатами в *sp*-магнетики среди родственных фаз могут быть оксиды CsO_2 и Cs_2O_2 , содержащие ионы O_2^{1-} и O_2^{2-} [59], или полуторные оксиды других щелочных металлов, например Cs_2O_3 , $(Rb_{1-x}Cs_x)_2O_3$, $(K_{1-x}Cs_x)_2O_3$, а также оксиды, содержащие барий [58]. Однако их свойства остаются неизученными. Идея об определяющей роли димеров O_2 (и B_2) в формировании ферромагнитного состояния ряда *sp*-материалов выдвинута авторами работы [60].

Недавно предложена [61] иная группа *sp*-магнетиков: тетракоординированные пниктиды кальция CaX ($X = P, As, Sb$), число которых было дополнено авторами работы [62], выполнившими систематический теоретический поиск магнитных материалов среди 20 фаз соединения MX , где $M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba$; $X = N, P, As, Sb$, со структурой цинковой обманки. Результаты прогноза суммированы в табл. 1, из которой, в частности, видно, что все 13 найденных магнитных фаз — ферромагнетики. Эти магнитные MX -фазы имеют полуметаллический вид энергетического спектра, который формируется вследствие спинового расщепления квазиплоской Xp -зоны, пересекающей уровень Ферми E_F . Однако перечисленные тетракоординированные MX -магнетики термодинамически метастабильны по отношению к соответствующим немагнитным фазам с октаэдрической атомной координацией (структурные типы $NaCl$ и NaO). Предполагается [62], что тетракоординированные магнетики MX могут быть получены в специальных условиях, например при лазерно-индуцированном осаждении на подложки со структурами цинковой обманки или вюртцита.

В качестве полуметаллических ферромагнетиков предложены также тетраэдрически-координированные фазы (структура цинковой обманки) $CaBi$, $SrBi$ и $BaBi$;

Таблица 1. Прогноз немагнитных (nm) и магнитных (m) фаз в бинарных кристаллах MX ($M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba$; $X = N, P, As, Sb$) со структурой цинковой обманки [62]

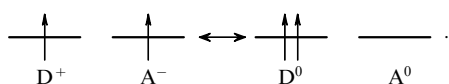
$M \backslash X$	N	P	As	Sb
Be	nm	nm	nm	nm
Mg	m(114)	nm	nm	nm
Ca	m(92)	m(71)	m(70)	m(60)
Sr	m(96)	m(67)	m(64)	m(58)
Ba	m(90)	m(56)	m(49)	m(63)

Примечание. Для магнитных фаз в скобках приведены разности полных энергий ФМ- и АФМ-состояний: $\Delta E = E_{АФМ} - E_{ФМ}$ (в единицах [мэВ] на один атом).

согласно оценкам [63] их намагниченность достигает $\sim 1 \mu_B$ в расчете на формульную единицу.

Имеются сообщения об обнаружении [34, 64] высокотемпературного ферромагнетизма (температура Кюри $T_C \sim 770$ К) слоистого борокарбида кальция CaB_2C_2 , хотя наблюдаемый эффект может быть обусловлен [65] кластеризацией атомов бора с магнитными примесями железа и никеля.

К обсуждаемым кристаллам можно отнести упомянутый ранее фуллерит RbC_{60} . Происхождение его магнитного состояния интерпретируют в рамках модели Мак-Коннелла [66, 67], развитой для описания магнетизма органических солей — молекулярных кристаллов, в которых молекулы — донор (D) или акцептор (A) — имеют основное триплетное состояние. Постулируется, что в ионной паре D^+A^- происходит зарядовый перенос таким образом, что в конечном итоге реализуется нейтральное триплетное состояние (D^0 -триплет) и пара $D+A$ также получает триплетное состояние, как показано на следующей схеме:



Фактически, модель Мак-Коннелла ферромагнетизма органических систем в общих чертах отражает идею Ван Флека [68] о механизме электронных корреляций для d-ферромагнетиков. Критическими факторами возникновения ФМ органических материалов является стабилизация упорядоченного расположения донорных и акцепторных центров в виде регулярной решетки и наличие каналов кинетического обмена. Считается, что возникновению таких каналов благоприятствует наличие структурных дефектов, активирующих электронные корреляции (см. также [69–71]).

В этом разделе и разделе 3 мы рассмотрим данные по намагничиванию немагнитных кристаллических и наноразмерных sp-материалов, содержащих примеси или структурные вакансии.

Необходимо отметить, что значительная часть этих данных получена в рамках вычислительной зонной теории, поэтому они носят модельный (прогностический) характер и, безусловно, требуют экспериментальной проверки.

Как правило, в обсуждаемых расчетных работах внимание сосредоточено на выяснении следующих взаимосвязанных вопросов.

1. В каких материалах и какие примеси (вакансии) могут индуцировать локальные магнитные моменты?

2. Каковы должны быть условия взаимодействия этих моментов для возникновения общей (и экспериментально детектируемой) намагниченности кристаллов?

Для того, чтобы ответить на эти вопросы, анализируют магнитное состояние кристалла (наносистемы), используя современные численные методы зонных расчетов, основанные на теории функционала электронной плотности (density functional theory — DFT). Наиболее популярными среди них являются полнопотенциальные методы, такие как линейаризованный метод присоединенных плоских волн (linearized augmented plane wave — LAPW), метод линейных muffin-tin-орбиталей (linear muffin-tin orbital — LMTO), первопринципный (*ab initio*) метод псевдопотенциалов, реализованный в программном пакете VASP (PAW-VASP), методы неэмпиричес-

кого псевдопотенциала, Корринги–Кона–Ростокера (KKR) в приближении когерентного потенциала (coherent potential approximation) (KKR-CPA) и ряд других. Формализм этих методов подробно изложен в обзорных работах [72–80]. Получаемые результаты касаются распределения энергетических зон, плотностей состояний и характера их спинового расщепления, величин магнитных моментов атомов-компонентов в дефектных системах. Важным элементом расчетов являются сравнительные энергетические оценки магнитного и немагнитного состояний системы, позволяющие судить об энергетической выгоде формирования магнитного состояния. Сходные оценки энергий альтернативных магнитных структур, например ферро- и антиферромагнитной и состояния спинового стекла, используются для обоснования того или иного типа спинового упорядочения в системе. Другими важными расчетными величинами, часто привлекаемыми при изучении типа коллективного магнетизма, являются параметры обменных взаимодействий.

Необходимо отметить, что анализ результатов, получаемых в рамках вычислительной квантовой теории, требует определенной осторожности, поскольку в DFT возникают известные затруднения, например, при описании корреляционных эффектов для систем с локализованными (узкими) зонами, при оценках величины ЗШ и т.д. (см. [79, 80]). Существенные успехи в преодолении этих затруднений связаны с разработкой способов учета электронных корреляций, в частности приближения локальной спиновой плотности (local spin-density approximation) с учетом кулоновских корреляций (LSDA + *U*) и ряда сходных схем (см. [79, 80]). Другим важным моментом, определяющим степень достоверности результатов, является учет эффектов структурной релаксации системы с дефектом. Дело в том, что энергетическая неустойчивость обсуждаемых далее примесных или нестехиометрических систем связана с высокой плотностью состояний на уровне Ферми и переход в устойчивое состояние может протекать как вследствие спинового расщепления прифермиевских зон (т.е. при переходе системы в магнитное состояние), так и за счет структурного фактора — отклонения атомов, соседствующих с дефектом, от их равновесных позиций в "идеальном" кристалле.

Наконец, при рассмотрении излагаемых результатов теоретических прогнозов следует учитывать тот факт, что получаемые выводы (представляющие несомненный интерес для теории магнетизма) часто носят сугубо модельный характер, т.е. относятся к гипотетическим системам с составами, реальный синтез которых в обычных условиях вряд ли может быть осуществлен.

Подобная ситуация отчетливо проявилась при попытках получения разбавленных ферромагнитных полупроводников с содержанием магнитных d-примесей, которые согласно прогнозам должны иметь высокие (превосходящие комнатную температуру) точки Кюри (см., например, [2–6, 11]). При этом требуемые (достаточно большие) концентрации примесей существенно превышают пределы их растворимости в выбранной матрице и попытки введения примесей приводили к изменению фазового состава и структуры исходного материала. На наш взгляд, эти трудности в полной мере будут присутствовать при реализации теоретических прогнозов для рассматриваемых в настоящей статье

материалов. Поэтому сам по себе факт обнаружения в рамках зонной теории спиновой поляризации примесных (или вакансионных) состояний в немагнитных *sp*-матрицах отнюдь не гарантирует возможности экспериментального наблюдения этого явления и тем более создания магнитного материала с высокой T_C , а может служить лишь предварительным ориентиром для продвижения в этом направлении.

Важным шагом, позволяющим приблизить теоретические прогнозы к анализу реальной возможности получения новых магнитных материалов, представляется предложенная в 2006 г. методика [81]. Авторы работы [81] формулируют четыре основных вопроса, при положительном ответе на которые можно надеяться, что при допировании немагнитной системы немагнитными атомами (или при введении структурных вакансий) может быть получен *ферромагнитный материал*.

1. Приведет ли электронная конфигурация (устойчивое зарядовое состояние) изолированного дефекта в матрице к формированию локального ММ?

2. Каков максимальный радиус обменного взаимодействия d_{\max} между двумя магнитными дефектами?

3. Какова должна быть минимальная концентрация дефектов c_{\min} в матрице, при которой реализуется непрерывная магнитная перколяция в решетке?

4. Может ли быть достигнута c_{\min} в реальных термодинамических условиях?

Сразу отметим, что для большинства изученных примесных или нестехиометрических систем получены ответы лишь на первые три вопроса.

2.1. Допированные оксиды *sp*-металлов

2.1.1. Кубические оксиды щелочно-земельных металлов.

Первой работой, в которой обратили внимание на возможность возникновения магнитных моментов в диамагнитном ионном кристалле при его допировании немагнитными *sp*-примесями, явилось исследование [82].

В этой работе с привлечением метода ККР – СРА решена задача об электронных и магнитных состояниях широкозонного (с шириной запрещенной щели (ЗЩ) около 7,8 эВ) полупроводника — кубического монооксида кальция СаО — при частичном замещении узлов его кислородной подрешетки атомами бора, углерода и азота (рис. 3). Примесные зоны всех допантов ($X = B, C, N$), расположенные над верхним краем $O2p$ -зоны матрицы (в области ЗЩ), оказываются спин-поляризованными, при этом для высокоспиновой подсистемы реализуется диэлектрическое состояние: $X2p_{\uparrow}$ -орбитали целиком заполнены и $N_{\uparrow}(E_F) = 0$. Наоборот, для низкоспиновой подсистемы E_F пересекает частично занятую полосу $X2p_{\downarrow}$ -состояний, $N_{\downarrow}(E_F) > 0$, и спектр имеет металлический характер. Величина обменного расщепления $2p_{\uparrow} - 2p_{\downarrow}$ является весьма значительной, составляя, например, для СаО:С около 1,2 эВ. Магнитные моменты (в пересчете на одну ячейку) для СаО:С и СаО:N равны $2,0 \mu_B$ и $1,0 \mu_B$ соответственно.

Интерпретация эффекта проведена с привлечением критерия Стонера, выражающего условие возникновения ММ на примесных центрах: $U > W$, где U — величина эффективной корреляционной энергии, W — ширина примесной полосы, которую пересекает уровень Ферми. Эффективная корреляционная энергия определяется величинами полных энергий:

$$U = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N),$$

где $E(N)$ — полная энергия N -электронной системы. В свою очередь, ширина примесной полосы W зависит от концентрации примеси c как $W \sim c^{1/2}$, т.е. параметры магнитного состояния матрицы, индуцированного примесями, будут зависеть от их концентрации. Стабилизация ферромагнитного состояния систем СаО:Х (которая оценивалась по величине $\Delta E = E_{CC} - E_{FM}$, где E_{CC} — полная энергия системы СаО:Х в состоянии спинового

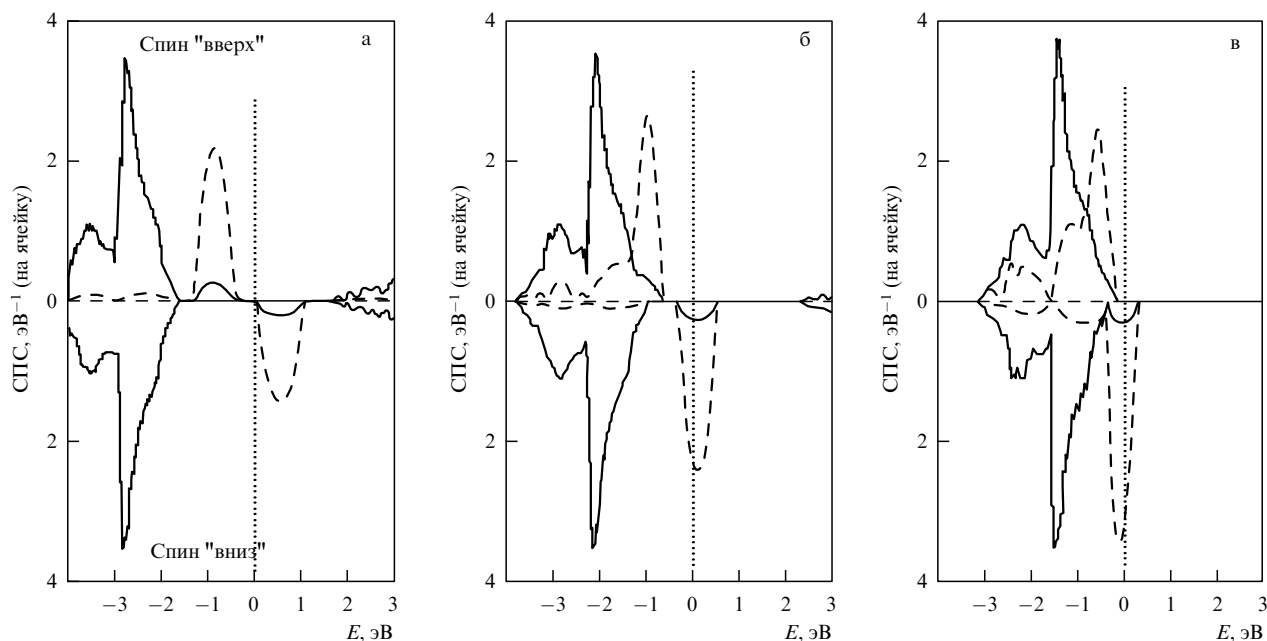


Рис. 3. Спиновые плотности состояний (СПС) допированного оксида кальция с 5 ат. % примесей бора (а), углерода (б) и азота (в) в подрешетке кислорода. Расчеты методом ККР-СРА [82]. Приведены полные СПС (сплошные кривые) и парциальные СПС примесей (штриховые кривые). Пунктирными прямыми показан уровень Ферми $E_F = 0$.

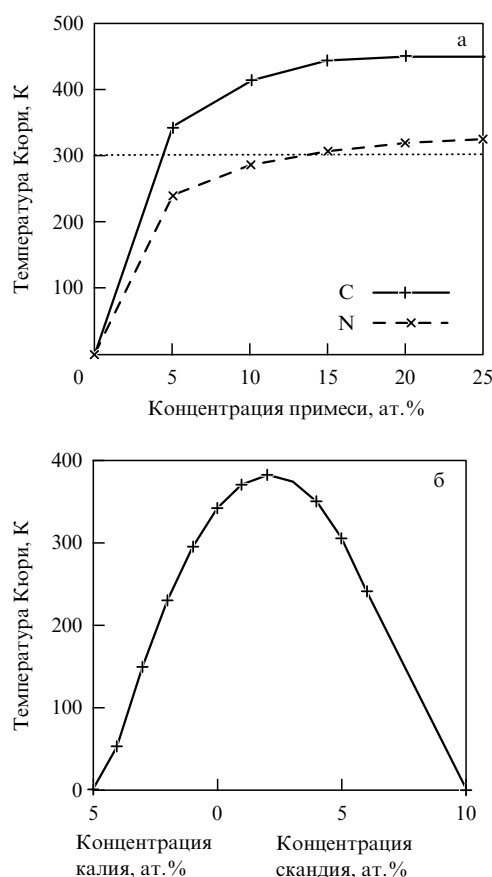


Рис. 4. Концентрационные зависимости температуры Кюри: (а) допированных систем $\text{CaO}:\text{C}$ и $\text{CaO}:\text{N}$, (б) системы $\text{CaO}:\text{C}$ (5 ат. % углерода) при ее "содопировании" калием (дырочное допирование) и скандием (электронное допирование) [82].

стекла, т.е. с произвольной ориентацией магнитных моментов примесей, $E_{\text{ФМ}}$ — полная энергия в ферромагнитном состоянии) была объяснена [82] в рамках теории двойного обмена Зинера.

Одним из основных вопросов при обсуждении возможности использования систем $\text{CaO}:X$ в качестве РФП-материалов для спинтроники является [82, 83] определение температуры Кюри T_C и ее зависимости от содержания примеси s . Величину T_C оценивали в модели Гейзенберга, используя приближение среднего поля, как $k_B T_C = 2\Delta E/(3c)$. Результаты (рис. 4) показали, что с повышением s величина T_C возрастает (вплоть до $T_C \sim 450$ К при 20%-ном допировании оксида кальция углеродом), а при одинаковом содержании примесей $T_C(\text{CaO}:\text{C}) > T_C(\text{CaO}:\text{N})$. Поскольку намагниченность системы зависит от ширины примесной зоны, были рассмотрены возможные приемы регулирования этого параметра — при дополнительном опустошении или заполнении этой зоны. Изменение ширины примесной зоны (на примере системы $\text{CaO} + 5$ ат. % C) моделировали с помощью введения дополнительных дырочных (атомы калия) или электронных (атомы скандия) допантов (так называемое "содопирование"). Оказалось, что при фиксированном составе системы $\text{CaO}:\text{C}$ температуру T_C в принципе можно увеличить на $\sim 10\%$ — при наличии 2,5 ат. % электронного "содопанта" Sc. Напротив, дырочное содопирование (примесь калия) ухудшает ферромагнитные характеристики $\text{CaO}:\text{C}$ [82, 83].

Закономерности изменения электронных и магнитных состояний кубического оксида магния (MgO) в зависимости от природы допантов — бора, углерода и азота — для систем с формальным составом $\text{MgO}_{0,75}\text{X}_{0,25}$, где $X = \text{B}, \text{C}, \text{N}$, рассмотрены [84] в рамках зонных расчетов с помощью полнопотенциального метода присоединенных плоских волн (full-potential linearized augmented plane wave — FLAPW) с обобщенной градиентной аппроксимацией (generalized gradient approximation — GGA) обменно-корреляционного потенциала. Частичное замещение кислорода атомами бора, углерода и азота (дырочные допанты) приводит к общему уменьшению электронной концентрации (ЭК) системы в пересчете на ячейку (на 3, 2 и 1 e 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 по представлениям известной модели жесткой зоны уменьшение ЭК для допированных систем должно приводить за счет частичного опустошения части верхних занятых в MgO зон к сдвигу уровня Ферми в область валентной полосы, т.е. системы $\text{MgO}_{0,75}\text{X}_{0,25}$ должны стать металлами. Согласно [84] перестройка зонной структуры $\text{MgO}_{0,75}\text{X}_{0,25}$ имеет принципиально иной характер: формируется спектр, характерный для ПММ, причем это состояние образуется вследствие спонтанной спиновой поляризации 2р-зон атомов-допантов, которые располагаются выше валентной O2р-зоны матрицы.

Выявлены [84] интересные закономерности изменения электронных и магнитных свойств этих материалов в зависимости от природы допанта X . Максимальное (практически полное) спиновое расщепление ($2p_{\uparrow} - 2p_{\downarrow}$) испытывают 2р-орбитали бора, которые расположены в области ЗЩ матрицы и наиболее удалены от ее O2р-зоны. По мере возрастания атомного номера примеси (и увеличения ЭК в системе) происходит низкоэнергетический сдвиг X2р-полосы, ее прогрессирующее перекрывание с валентной O2р-зоной и уменьшение величины расщепления $2p_{\uparrow}$ - и $2p_{\downarrow}$ -зон. В результате для ряда $\text{MgO}_{0,75}\text{B}_{0,25} \rightarrow \text{MgO}_{0,75}\text{C}_{0,25} \rightarrow \text{MgO}_{0,75}\text{N}_{0,25}$ имеем следующее: 1) в низкоспиновой системе возрастают заполнение X2р₁-зоны и величина $N_{\uparrow}(E_F)$; 2) в высокоспиновой системе увеличивается ширина ЗЩ — от 4,35 эВ для $\text{MgO}_{0,75}\text{B}_{0,25}$ до 4,57 эВ для $\text{MgO}_{0,75}\text{C}_{0,25}$ и до 4,52 эВ для $\text{MgO}_{0,75}\text{N}_{0,25}$; 3) магнитные моменты на атомах-допантах монотонно уменьшаются — от 1,343 μ_B (для $\text{MgO}_{0,75}\text{B}_{0,25}$) до 0,623 μ_B (для $\text{MgO}_{0,75}\text{N}_{0,25}$). В случае $\text{MgO}_{0,75}\text{X}_{0,25}$ максимальное спиновое расщепление испытывают 2р-оболочки допантов, тогда как оболочки ионов матрицы (Mg и O) поляризуются незначительно: например, индуцированные ММ атомов кислорода и магния, ближайших к допанту, при внедрении в состав оксида иона бора составляют всего 0,166 μ_B и 0,096 μ_B соответственно (для сравнения, ММ бора равен 1,343 μ_B). Индуцированные ММ на атомах Mg и O при уменьшении ММ допанта (в ряду $\text{MgO}_{0,75}\text{B}_{0,25} \rightarrow \text{MgO}_{0,75}\text{C}_{0,25} \rightarrow \text{MgO}_{0,75}\text{N}_{0,25}$) закономерно уменьшаются.

Недавно выполнены систематические расчеты [85] серии оксидов MO , где $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, допированных углеродом. В работе [85] наряду с изучением особенностей электронной структуры были проведены (с помощью метода Монте-Карло) оценки температур Кюри этих материалов. Из рисунка 5 видно, что все допированные системы — полуметаллические магне-

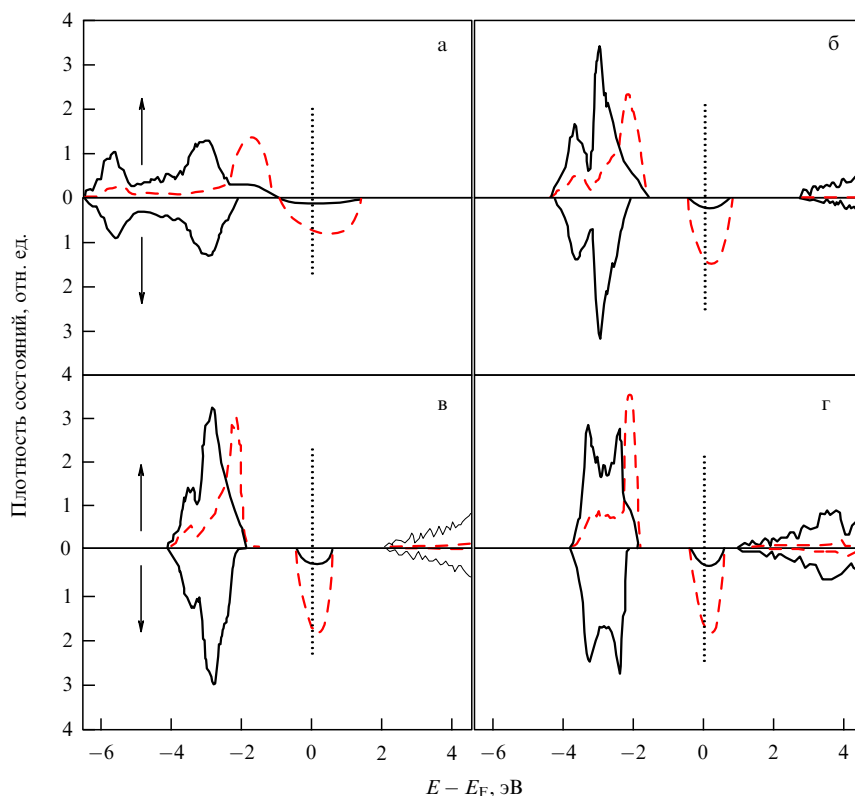


Рис. 5. Спинные плотности состояний — полная (сплошные кривые) и 2р-состояний примеси углерода (штриховые кривые) — серии допированных оксидов: (а) $\text{MgO}_{0,9}\text{C}_{0,1}$, (б) $\text{CaO}_{0,9}\text{C}_{0,1}$, (в) $\text{SrO}_{0,9}\text{C}_{0,1}$, (г) $\text{BaO}_{0,9}\text{C}_{0,1}$ [85]. Пунктирные прямые — уровень Ферми. Стрелками указаны направления спинов.

тики, однако в них наблюдается ряд различий, в зависимости от типа щелочно-земельного металла M . Так, для MgO с минимальным параметром решетки ($a = 4,123 \text{ \AA}$) углеродные $\text{C}2p$ -состояния расположены вблизи верхнего края валентной зоны, что приводит к заметной $p-p$ -гибридизации состояний примесь–матрица. В этом случае ширина примесной $\text{C}2p_1$ -зоны максимальна, а обменное расщепление ($J = 2,1 \text{ эВ}$) минимально. По мере возрастания a (в ряду $\text{MgO} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{BaO}$) зона $\text{C}2p_1$ сдвигается вверх по шкале энергий, ее ширина заметно уменьшается. В случае оксида Ва с максимальной постоянной решетки ($a = 5,520 \text{ \AA}$) узкая $\text{C}2p_1$ -зона расположена вблизи нижнего края зоны проводимости BaO , величина J составляет $2,3 \text{ эВ}$.

Оценки обменных параметров J_{ij} свидетельствуют о том [85], что а) для $\text{MgO}_{1-x}\text{C}_x$ наиболее сильными являются короткодействующие взаимодействия (величины J_{01} максимальны), но с возрастанием концентрации примеси в $\text{MgO}_{1-x}\text{C}_x$ эти взаимодействия ослабевают и оказываются полностью подавленными при $x = 0,20$; б) для $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{O}_{1-x}\text{C}_x$ важную роль играют обменные взаимодействия J_{02} , причем эта роль тем значительнее, чем больше величина a ; в) с возрастанием x стабильность ферромагнитного состояния этих систем увеличивается. Оценки концентрационных зависимостей T_C допированных оксидов показаны на рис. 6. Видно, что для $\text{MgO}_{1-x}\text{C}_x$ температура T_C изменяется немонотонно, достигая максимума при $x = 0,10$, тогда как при $x > 0,15$ ферромагнитное состояние материала разрушается. С позиций электронной структуры эта ситуация может быть объяснена как результат уширения и перекрывания разности спиновых полос, когда происходит взаимная ком-

пенсация $\text{C}2p_1$ - и $\text{C}2p_1$ -состояний. Для всех остальных $\text{MO}_{1-x}\text{C}_x$ температура Кюри с возрастанием x увеличивается, достигая значений $T_C \sim 110-120 \text{ К}$ при $x = 0,20$. Предполагают, что при дальнейшем увеличении содержания углерода в этих оксидах удастся достичь значений T_C , сопоставимых с комнатной температурой. Вместе с тем вопрос о возможности реализации высоких концент-

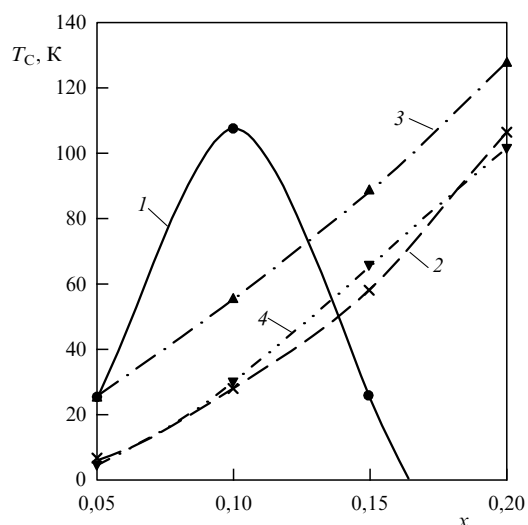


Рис. 6. Концентрационные зависимости температуры Кюри T_C для $\text{MgO}_{0,9}\text{C}_{0,1}$ (кривая 1), $\text{CaO}_{0,9}\text{C}_{0,1}$ (кривая 2), $\text{SrO}_{0,9}\text{C}_{0,1}$ (кривая 3), $\text{BaO}_{0,9}\text{C}_{0,1}$ (кривая 4). Аппроксимация по данным расчетов [85] для $x = 0,05, 0,10, 0,15, 0,20$.

раций примесного углерода в решетках этих оксидов остается открытым.

2.1.2. Вюртцитоподобные оксиды бериллия и цинка. Наряду с рассмотренными оксидами, обладающими кубической структурой, в которой координационными полиэдрами катионов и анионов являются октаэдры, важнейший класс оксидных материалов составляют тетракоординированные соединения, имеющие структурные типы вюртцита и цинковой обманки. В контексте обсуждаемой проблематики укажем, что, например, допированный переходными d^n -металлами ZnO рассматривается как один из наиболее перспективных материалов для спинтроники [86–96].

Другим широко известным материалом является вюртцитоподобный (структурный тип B4) монооксид бериллия (BeO) — немагнитный изолятор с шириной ЗЩ около 10 эВ, широко применяющийся в качестве материала для огнеупоров в специальной металлургии, для изоляторов-теплопроводов, тепловыделяющего матричного элемента в ядерных реакторах, отражателя нейтронов или нейтронных фильтров, а также в лазерной технике, дозиметрии ионизирующего излучения, радиотехнических сверхвысокочастотных устройствах и др. (см. [97]).

Авторы работы [98] с помощью метода PAW-VASP исследовали магнитное поведение примесей 2p-элементов: бора, углерода и азота в решетке BeO (формальный состав $\text{BeO}_{0.97}X_{0.03}$, где $X = \text{B}, \text{C}, \text{N}$). Важно отметить, что эти sp-элементы могут как входить в образцы бериллий-оксидной керамики при их синтезе, так и специально вводиться в состав BeO для модификации свойств: например борсодержащая BeO-керамика представляет интерес как материал для экранов, защищающих от нейтронов с различной энергией [97].

Установлено, что спектр $\text{BeO}_{0.97}\text{C}_{0.03}$ имеет вид, характерный для ПММ, вследствие спонтанной спиновой поляризации 2p-зон примесных атомов углерода, которые располагаются выше валентной O2p-зоны матрицы, когда для высокоспиновой подсистемы реализуется диэлектрическое состояние: $2p_{\uparrow}$ -орбитали целиком заполнены и $N_{\uparrow}(E_F) = 0$. Наоборот, для низкоспиновой подсистемы E_F пересекает частично занятую полосу $2p_{\uparrow}$ -состояний и спектр имеет металлический характер. При этом максимальное спиновое расщепление испыты-

тывает 2p-оболочка примесного центра, тогда как индуцированные ММ ближайших к примеси атомов матрицы — бериллия и кислорода — за счет гибридизации $2p_{\uparrow}$ -, $2p_{\downarrow}$ - и O2p-орбиталей (см. карту зарядовой плотности ρ , представленную на рис. 7) намного меньше: около $0,08 \mu_B$ и $0,03 \mu_B$ соответственно. Общую картину намагничивания системы BeO:C наглядно демонстрирует карта дифференциальной спиновой плотности $\Delta\rho_{\uparrow\downarrow} = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$ (см. рис. 7). Заметим, что контуры $\Delta\rho_{\uparrow\downarrow}$ заметно деформированы в направлении линий межатомных связей, что указывает на участие нескомпенсированной спиновой плотности в связывающих состояниях легирующая примесь — матрица.

В зависимости от природы легирующей примеси X в ряду $\text{BeO:B} \rightarrow \text{BeO:C} \rightarrow \text{BeO:N}$ осуществляются следующие возможные ситуации: 1) система BeO:B переходит в состояние магнитного полупроводника, тогда как системы BeO:C и BeO:N становятся полуметаллическими магнетиками, причем в ряду $\text{BeO:C} \rightarrow \text{BeO:N}$ заполнение $X2p_{\uparrow}$ -зоны и величина $N_{\uparrow}(E_F)$ возрастают; 2) для высокоспиновой системы увеличивается ширина ЗЩ — от 5,01 эВ для BeO:B до 6,27 эВ для BeO:N; 3) магнитные моменты легирующих атомов заметно уменьшаются — от $1,16 \mu_B$ для BeO:B до $0,42 \mu_B$ для BeO:N. В такой же последовательности уменьшаются индуцированные ММ на атомах Be, O и общая намагниченность легирующей системы. Следовательно, электронные и магнитные характеристики этих материалов (атомные магнитные моменты, плотность спиновых носителей на уровне Ферми и величина ЗЩ) зависят от типа легирующей примеси (и, очевидно, от ее концентрации), т.е. могут направленно регулироваться.

Недавно подобные исследования были выполнены для другого упоминавшегося тетракоординированного оксида — вюртцитоподобного ZnO [99]. В этих исследованиях анализировались три возможных позиции атома углерода в кристалле: в подрешетке кислорода (C_O), цинка (C_{Zn}) и в междоузлии (C_i). Обнаружено, что спиновая поляризация примеси достигается при ее единственном положении — в позиции C_O . В этом случае 2p-зона углерода располагается в ЗЩ матрицы, причем $2p_{\uparrow}$ -состояния целиком заполнены, тогда как $2p_{\downarrow}$ -состояния заполнены лишь частично, т.е. реализуется ПММ-тип электронного спектра. Единичный допант C_O генерирует магнитный момент около $1,78 \mu_B$ на одну

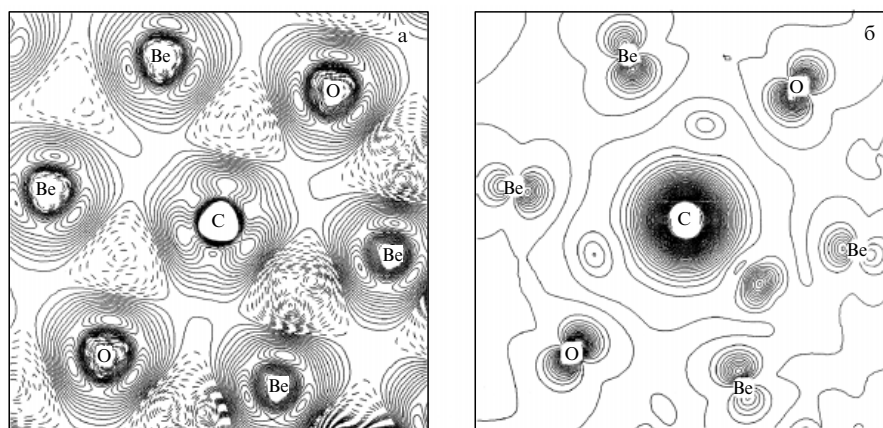


Рис. 7. Карты пространственных распределений (а) полной зарядовой плотности ρ и (б) дифференциальной спиновой плотности $\Delta\rho_{\uparrow\downarrow} = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow}$ для легированной системы BeO:C [98].

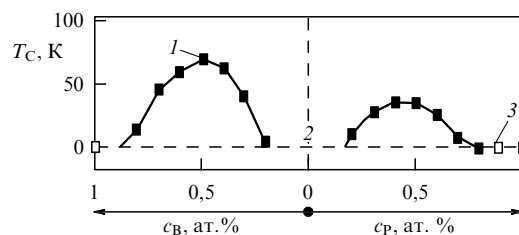
Таблица 2. Некоторые электромагнитные параметры пленок из оксида цинка, легированных углеродом [99]

Параметр / образец	I	II	III
Содержание углерода, ат. %	0	~ 1	~ 2,5
Намагниченность при 300 К, едм см ⁻³	0	3,8	7,1
Намагниченность при 300 К, едм см ⁻³	0	7,2	10,1
Температура Кюри, К	0	~ 670	~ 850
Магнитный момент атома углерода, μ_B	—	2,0–3,0	1,5–2,5
Электросопротивление, Ом см	4	0,195	0,108
Концентрация носителей, 10^{18} см ⁻³	0,1	2,1	3,8

ячейку, при этом собственный ММ углерода составляет $0,80 \mu_B$; индуцированные ММ атомов цинка и кислорода из его ближайшего окружения малы: $0,10 \mu_B$ и $0,04 \mu_B$ соответственно. Наряду с расчетами выполнены экспериментальные исследования магнитных свойств ZnO легированного углеродом. Образцы в виде тонких (толщиной ~ 200 нм) пленок были изготовлены лазерно-индуцированным осаждением на подложку из сапфира при $T = 673$ К и давлении $p = 10^{-7}$ торр с использованием ZnO/ C_x -мишеней ($x = 0, 0,5, 1, 5$ и 10). Основные результаты экспериментов по измерению магнитных свойств пленок (табл. 2) свидетельствуют о том, что легированный углеродом оксид цинка является ферромагнетиком с высокой (более 650 К) температурой Кюри, т.е. может рассматриваться как перспективный РМП-материал.

Магнитное поведение прогнозируется также для примеси азота, помещаемой в узел кислородной подрешетки ZnO [100]; при этом спиновая плотность атома азота оказывается делокализованной в плоскости, перпендикулярной оси c кристалла. Магнитный момент примеси составляет $0,66 \mu_B$, ММ ближайших атомов кислорода — не более $0,03 \mu_B$.

В связи с обсуждением тетракоординированных фаз, легированных *sp*-примесями, упомянем еще одну гипотетическую систему — так называемый ферромагнитный алмаз. Задачу о возможном намагничивании алмаза (C^a) с *sp*-примесями рассмотрели авторы работы [101]. В качестве исходной примеси взят водород, помещаемый в междоузлие решетки алмаза. Обнаружено, что в системе $C^a:H$ происходит полная спиновая поляризация примесной зоны водорода (в ЗЦ алмаза), когда высокоспиновые состояния являются полностью занятыми, а низкоспиновые — вакантными. Наиболее энергетически выгодным для $C^a:H$ оказывается состояние спинового стекла. Стабилизация ферромагнитного состояния $C^a:H$ может быть достигнута [101] при наличии "содопантов": электронного (фосфор) или дырочного (бор), замещающих атомы углерода. Их роль должна сводиться [101] к регулированию степени заполнения примесной зоны в $C^a:H$ и тем самым к созданию условий, диктуемых критерием Стонера, при которых ФМ-состояние будет формироваться по механизму Зинера. Общий результат иллюстрируется на рис. 8, из которого видно, что при определенных соотношениях междоузельного водорода и как дырочного, так и электронного содопантов (Р/Н и В/Н) удастся реализовать ФМ-состояние алмаза, причем при рассмотренной концентрации водорода (1 ат.%) максимальные температуры Кюри таких систем будут

**Рис. 8.** Зависимость температуры Кюри при легировании системы (алмаз + 1 ат. % водорода) бором или фосфором от их концентраций c_B и c_P . Указаны области существования системы в состояниях: ферромагнитном (1), спинового стекла (2) и немагнитном (3) [101].

составлять около 36 К при наличии 0,4 ат. % фосфора и около 68 К при наличии 0,5 ат. % бора [101]. Вопрос о возможности синтеза таких систем остается открытым.

2.1.3. Диоксид кремния (α -кварц). В качестве перспективной матрицы для создания РМП авторы работы [102] предложили широко известный оксид — SiO_2 (α -кварц) — и изучили, используя метод ККР-СРА [103], модификацию его электронных и спиновых состояний при наличии 2*p*-примесей (углерода и азота), замещающих атомы кислорода. Обнаружено, что на атомах С и N в составе α -кварца возникают ММ. Кроме того, очень интересной оказалась взаимосвязь между типом магнитного упорядочения легированных оксидов и типом вводимой 2*p*-примеси. Оценки величины $\Delta E = E_{CC} - E_{FM}$, где E_{CC} — полная энергия $Si(O_{1-x}C_x)_2$ или $Si(O_{1-x}N_x)_2$ в состоянии спинового стекла, E_{FM} — энергия ферромагнитного состояния, для $Si(O_{1-x}N_x)_2$ дают $\Delta E > 0$, что свидетельствует о стабилизации ФМ-фазы, причем эффект усиливается с увеличением концентрации примеси. Наоборот, при введении в кварц примеси углерода $\Delta E < 0$. Таким образом, в качестве потенциального ферромагнетика может быть предложена [102] лишь система $Si(O_{1-x}N_x)_2$.

2.2. Легированные *sp*-халькогениды и нитриды

Другими группами *sp*-соединений, на которые обратили внимание при поиске новых *sp*-магнетиков, явились халькогениды и нитриды непереходных элементов. Например, в качестве матрицы рассматривался [83, 104] сульфид калия K_2S с кубической структурой антифлюорита (анти- CaF_2), в подрешетку которого вводили допанты — Si и Ge — с переменной концентрацией. Обнаружено, что обе примеси в составе сульфида — магнитные, с ММ ~ $2,0 \mu_B$. Спектр легированных систем имеет ПММ-тип с ферромагнитным спиновым порядком, природу которого объясняют [104] в терминах двойного обмена Зинера между частично занятой примесной *p*-зоной и широкой валентной *p*-подобной зоной матрицы. Согласно численным оценкам концентрационных зависимостей температуры Кюри (рис. 9), для обеих систем ($K_2S:Si$, Ge) T_C достигает значения комнатной температуры при содержании допантов около 8 ат. %. Кроме того, для системы с фиксированным составом ($K_2S_{0,9}Si_{0,1}$) изучен эффект "солегирования", т.е. зависимость T_C соединения $K_2S_{0,9}Si_{0,1}$ от последующего легирования дырками или электронами, что имитировалось введением в решетку серы вакансий или атомов хлора соответственно. Фактически этим приемом варьировали

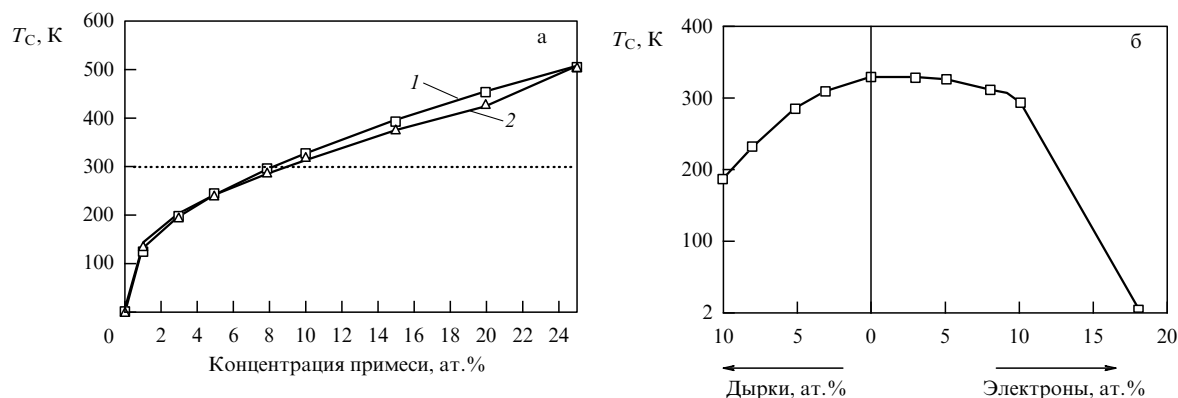


Рис. 9. (а) Зависимость температуры Кюри от содержания примеси для K_2S , допированного Si (1) и Ge (2). (б) Зависимость температуры Кюри ферромагнитного K_2S , допированного Si (10 ат. %), от последующего дырочного (вакансии в подрешетке серы) или электронного (замещение серы атомами хлора) допирования [104].

[104] ширину заполнения примесной зоны — параметр W критерия Стонера. Видно (см. рис. 9), что в целом оба эффекта оказывают отрицательное влияние на T_C : с возрастанием концентрации дырок T_C заметно уменьшается, а при 18 %-ном электронном допировании ферромагнитное состояние системы оказывается разрушенным. Причиной является заполнение примесной р-полосы, вследствие чего условие $U > W$ не выполняется.

Если во всех рассмотренных ранее случаях было реализовано замещение *sp*-допантами узлов анионной подрешетки матричных фаз, то авторы работы [105] рассмотрели вариант введения примеси в катионную подрешетку, взяв в качестве матрицы нитрид алюминия (AlN) с примесью Mg в позиции алюминия. Обнаружено, что система $AlN:Mg$ переходит в магнитное состояние; для низкоспиновой подсистемы плотность носителей на уровне Ферми $N_{\uparrow}(E_F) > 0$, тогда как спектр плотности состояний с противоположной проекцией спина содержит ЗЩ ($N_{\downarrow}(E_F) = 0$). Интересно, что собственный магнитный момент примеси ($0,12 \mu_B$) оказывается вдвое меньшим, чем ММ каждого атома азота из ближней сферы магния ($0,23 \mu_B$). Таким образом, в этом случае происходит общая спиновая поляризация атомного кластера — тетраэдра $[MgN_4]$ в составе AlN . Поэтому возникновение в допированном нитриде ферромагнитного порядка, энергетически более выгодного, чем антиферромагнитный (выигрыш в энергии 43 мэВ), относят к действию механизма двойного обмена между магнитными кластерами $[MgN_4]$. Значения $T_C \sim 300$ К можно ожидать [105] при введении в нитрид алюминия около 7 ат. % магния.

Изучено [106] намагничивание изоэлектронного нитрида алюминия гексагонального нитрида бора ($h-BN$), содержащего примесь углерода. Эта система интересна, в частности, тем, что в отличие от всех ранее рассмотренных кристаллов, в которых примесь имела шестикратные или четырехкратные координации, в графитоподобной сетке $h-BN$ атом углерода располагается в трехкратно координированных узлах: CB_3 или CN_3 . Оказалось, что введение атома С в позицию как бора, так и азота приводит к возникновению в ЗЩ кристалла $h-BN$ примесных $C2p$ -зон и их спонтанной спиновой поляризации. Как видно из рис. 10, тип позиции замещения (В или N) влияет на положение примесных $C2p$ -зон и

общий вид спектра (магнитный полупроводник) допированного $h-BN:C$, однако величина магнитного момента, индуцированного примесью ($\sim 1 \mu_B$ на ячейку), не зависит от типа узла замещения. К возникновению локаль-

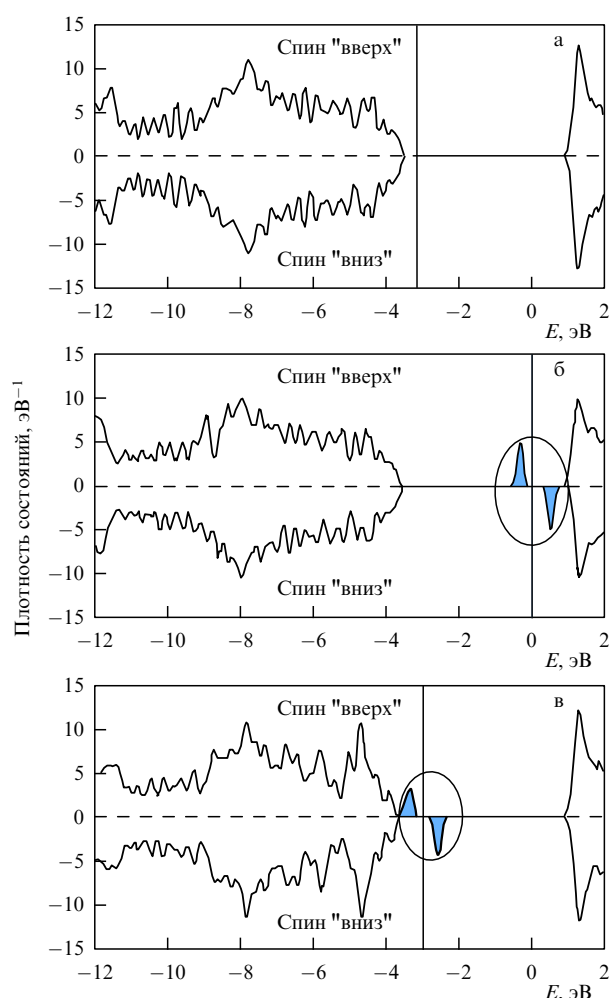


Рис. 10. Спиновые плотности состояний: (а) гексагонального нитрида бора и допированных систем $h-BN:C$, примесный атом углерода замещает бор (б) или азот (в). Для допированных систем на рис. 6 и в замкнутыми контурами выделены спин-поляризованные $C2p$ -состояния [106].

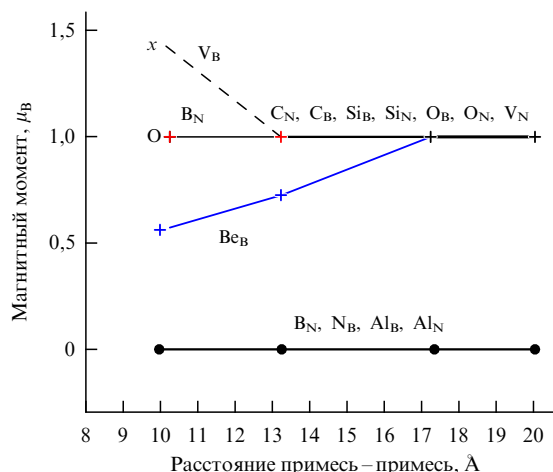


Рис. 11. Магнитные моменты примесных атомов X_B и X_N (на один атом) в зависимости от расстояния примесь–примесь в атомной сетке гексагонального нитрида бора [107].

ного магнетизма приводит также присутствие в составе h-BN некоторых других sp-элементов (Si, Ge и Sn) [106].

Выполнены [107] систематические расчеты для sp-примесей $X = \text{Be, B, C, N, O, Al}$ и Si, помещаемых в B- и N-узлы (X_B, X_N), а также вакансий по борной и азотной подрешеткам (V_B, V_N) планарной атомной сетки гексагонального BN. Обнаружено (рис. 11), что примеси алюминия, помещаемые в оба узла двумерной решетки (Al_B, Al_N), а также собственные дефекты типа антисайтов (B_N, N_B) не магнитны. Большинство остальных примесей и азотная вакансия приводят к возникновению одинаковых магнитных моментов (ММ $\sim 1 \mu_B$ на атом), причем их величина не зависит от расстояния R примесь–примесь. Наоборот, расстояние R между парой вакансий V_B или примесей Be_N оказывает решающее влияние на величину ММ: в первом случае с увеличением R магнитный момент быстро уменьшается, во втором возрастает (см. рис. 11), что объясняют особенностями взаимодействий орбитальных состояний вблизи этих дефектов [107]. Оценки величины энергий обменного взаимодействия J привели к выводу о том, что спаривание магнитных моментов для примесей O_N, Si_B и V_B будет ферромагнитным, для примесей C_N и V_N — антиферромагнитным, для всех других X_B и X_N величина $J \rightarrow 0$. Оценки температуры Кюри по модели Гейзенберга показали, что эта величина будет весьма малой: $T_C = 72, 43$ и 13 К для BN соответственно с дефектами O_N, V_B и Si_B , которые располагаются на расстояниях $R < 10$ Å. При увеличении R (до ~ 13 Å, т.е. с уменьшением концентрации дефектов) T_C резко падает — до 20 К для h-BN:(O_N, V_B) и до 7 К для h-BN:Si_B.

2.3. Магнетизм нестехиометрических sp-фаз, d^0 -ферромагнетизм

Еще одним интересным классом магнетиков, которые не содержат ионы магнитных металлов, являются немагнитные соединения, проявляющие магнитные свойства в области нестехиометрии, т.е. при наличии решеточных вакансий.

Хотя систематическое исследование вакансионно-индуцированного магнетизма в немагнитных материалах находится на начальной стадии, сам факт возможно-

сти возникновения локальных магнитных моментов в полупроводниках или изоляторах, содержащих решеточные дефекты, отмечен достаточно давно. Например, установлено, что положительно заряженная вакансия в кремнии (с конфигурацией $a_1^2 t_{+}^1 t_{-}^0$, до ян-теллеровской релаксации) имеет ММ $\sim 1 \mu_B$ [108], а нейтральная вакансия галлия в GaP — конфигурацию $a_1^2 t_{+}^3 t_{-}^0$ и ММ $\sim 3 \mu_B$ [109]. Магнитные эффекты в несовершенных углеродных материалах (например в графите с радиационно-стимулированными вакансиями) обсуждаются в обзоре [33]. Однако данные дефекты не приводят к возникновению коллективизированных магнитных явлений, поскольку обменные взаимодействия являются крайне малыми и короткодействующими.

2.3.1. Магнетизм sp-фаз при катионной нестехиометрии. Сейчас внимание исследователей сосредоточено, как уже отмечалось, на выяснении вопросов: 1) в каких материалах и какие типы решеточных вакансий могут индуцировать локальные магнитные моменты и 2) каковы условия взаимодействия этих моментов для возникновения общей намагниченности кристаллов?

Для ответа на первый вопрос в рамках вычислительной квантовой теории обычно решают задачу о возникновении магнитного состояния для кристалла, содержащего одну вакансию (в расчете на выбранную ячейку) [82, 110]. Так, авторы работы [110] рассмотрели (в простой кластерной модели сильной связи) схему орбиталей кубического ионного кристалла $M^{2+}X^{2-}$ с катионной вакансией и показали, что для такой системы основным будет являться триплетное (1A_g), т.е. магнитное, состояние и предположили, что затем эти триплеты могут взаимодействовать с образованием ФМ-порядка. Более точные оценки проведены (на примере CaO с катионными вакансиями V_{Ca}) методом ТВ-LMTO (ТВ — от англ. tight binding — сильная связь) для суперячейки оксида с эффективной концентрацией $V_{Ca} = 3,125\%$. Спектр системы имеет тип спектра ПММ, а единичная вакансия индуцирует магнитный момент $2 \mu_B$ на одну ячейку, 88 % которого распределено между шестью ближайшими к вакансии атомами кислорода. Наоборот, введение в решетку CaO дефектов по кислороду (анионные вакансии) не приводит к изменению начального диамагнитного состояния кристалла оксида кальция [110].

В экспериментах [111–113] было продемонстрировано, что катионные вакансии в бинарных оксидах, таких как CaO или MgO, имеют незамкнутую электронную конфигурацию и это может приводить к формированию ненулевых магнитных моментов.

Здесь же отметим результаты упомянутой ранее работы [81], в которой развиты принципы поиска РФП-материалов в рамках вычислительной квантовой теории. Эти принципы проиллюстрированы [81] на примере CaO с катионными вакансиями V_{Ca} . Получено, что двукратно заряженный дефект V_{Ca}^{2+} не является магнитным, тогда как однократно заряженный дефект V_{Ca}^{1+} и нейтральный дефект V_{Ca}^0 создают ММ $= 1 \mu_B$ и $1,9 \mu_B$ соответственно, т.е. для V_{Ca}^0 образуется спиновое триплетное состояние ($S \sim 1$), которое фиксировалось в экспериментах [111, 113]. Это магнитное состояние энергетически выгоднее немагнитного на 0,01 эВ. На следующем этапе определили возможный энергетический выигрыш ФМ-состояния (относительно АФМ-

состояния) при варьировании расстояния d между парой дефектов $V_{Ca}^0 - V_{Ca}^0$ как $\Delta E(d) = \Delta E_{FM}(d) - \Delta E_{AFM}(d)$. Получено, что величина обменной энергии $J_{ij} \rightarrow 0$, если дефекты $V_{Ca}^0 - V_{Ca}^0$ разделены более чем четырьмя соседними атомами. Простые оценки показывают, что для реализации прямого взаимодействия дефектов (вакансии $V_{Ca}^0 - V_{Ca}^0$ расположены в соседних узлах) их содержание в кристалле CaO должно составлять $c_{max} \sim 20\%$, тогда как предельный случай существования ФМ-состояния (взаимодействие дефектов через четыре атома) наступает при $c_{min} \sim 4,9\%$, что соответствует концентрации $1,8 \times 10^{21}$ вакансий на 1 см^3 . Исходя из расчетов энергии формирования вакансий показано, что при $p = 1$ атм даже при высоких температурах, сравнимых с температурой плавления CaO ($T_{пл} = 2900 \text{ К}$), термодинамически допустимое (равновесное) содержание V_{Ca}^0 не превышает $0,003\%$ (т.е. $1,0 \times 10^{18}$ вакансий на 1 см^3), что на три порядка ниже минимально необходимого для перехода нестехиометрического CaO в ферромагнитное состояние. Делается вывод [81] о том, что для достижения ферромагнетизма некомплектного оксида кальция необходим "термодинамически неравновесный фактор", способствующий увеличению содержания вакансий кальция в тысячу раз. Вероятно, к таким факторам можно отнести тонкоплочное или наноразмерное состояние системы (см. раздел 3).

К рассмотренным катион-дефицитным системам относится также AlN, в котором наличие нейтральной вакансии V_{Al} приводит к возникновению $MM \sim 3,0 \mu_B$ (на ячейку); этот магнитный момент образуется в основном за счет спиновой поляризации р-состояний ближайших к V_{Al} -центру атомов азота, на каждом из которых локализован $MM \sim 0,65 \mu_B$. Вместе с тем оценки [105] свидетельствуют, что образование вакансий по подрешетке алюминия — эндотермический процесс, т.е. термодинамически невыгодный. С использованием рассчитанной энергии формирования единичной Al-вакансии ($+6,41 \text{ эВ}$) проведены оценки [105] максимальной равновесной концентрации V_{Al} в AlN, которая оказывалась крайне малой ($1,8 \times 10^{-10} \text{ см}^{-3}$), что исключает возможность экспериментального обнаружения предсказанного эффекта.

2.3.2. Нестехиометрические оксиды металлов IV подгруппы, d^0 -ферромагнетизм. К материалам, родственным нестехиометрическим sp-фазам, в которых магнетизм инициирован присутствием катионных вакансий, относят диоксиды металлов IV группы, включающие в себя атомы с замкнутыми ионными оболочками, например HfO_2 : $\{\text{Hf}^{2+}: [\text{Xe}]4f^{14} \text{ и } \text{O}^{2-}: [\text{Ne}]\}$. Диоксид гафния явился первым соединением, для тонких пленок которого экспериментально зафиксировано наличие анизотропного ферромагнетизма [37], при этом величина MM составила около $0,1 \mu_B$ (на формульную единицу). Механизм явления [37, 39, 114], которое предложено рассматривать как частный случай так называемого d^0 -ферромагнетизма [115], связывает образование магнитного состояния с наличием анионных вакансий — дефектов по подрешетке кислорода (V_O).

Общая идея d^0 -ферромагнетизма [115] вполне очевидна: предполагается, что определяющую роль в образовании магнитных эффектов в широкозонных немагнитных полупроводниках играют примеси (или дефекты), формирующие примесные зоны в ЗЩ мат-

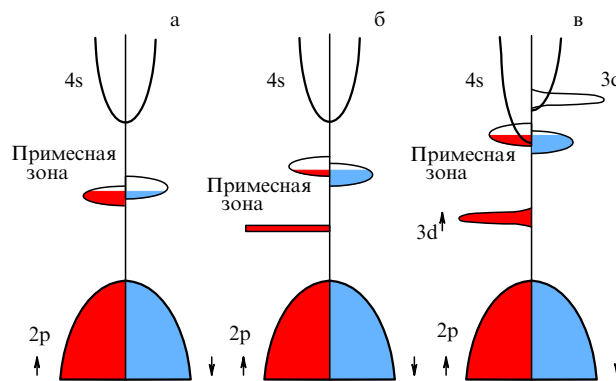


Рис. 12. Модели зонной структуры d^0 -ферромагнетиков для различных вариантов спиновой поляризации примесной зоны в немагнитных кристаллах [115]: (а) спонтанная спиновая поляризация, (б) спиновая поляризация в присутствии магнитного дефекта, (в) частичное заселение незанятой d^0 -зоны за счет перекрывания с примесной зоной со спиновым расщеплением последней.

рицы, которые при определенных условиях могут испытывать спиновое расщепление. Таким условием может быть известный критерий Стонера $N(E_F)I > 1$, где $N(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми, $I = (U/2 + 2D)$, U — межатомное взаимодействие, D — прямой межатомный обмен [116]. Предложено [115] три возможных типа d^0 -ферромагнетиков; их модели иллюстрируются на рис. 12. В первой модели предполагается спонтанная поляризация состояний примесной зоны; примерами таких материалов являются рассмотренные нами ранее оксиды с sp-примесями. Магнитные эффекты второго типа могут возникнуть за счет расщепления примесной зоны при присутствии второй — магнитной — примеси. Наконец, третья модель иллюстрирует возможный механизм спиновой поляризации в матрице, содержащей d^0 -ионы (например ионы Sc^{3+} или Ti^{4+} в ZnO), при котором введение примеси способствует частичному заполнению вакантной d^0 -зоны и спиновая поляризация примесных состояний осуществляется за счет перекрывания с этой зоной. Строго говоря, последний случай не отражает "чистый" d^0 -ферромагнетизм, но соответствует "классическому" d^n -ферромагнетизму при $n \ll 1$.

Возвращаясь к диоксиду гафния, отметим, что в рамках рассмотренной модели его намагничивание связывают с наличием кислородных вакансий V_O , которые выступают в качестве доноров — электронных допантов, способствуя частичному заселению вакантных $5d$ -состояний ионов Hf^{4+} , на которых локализованы магнитные моменты.

Однако зонные расчеты [117] показали, что при наличии O-вакансий локализованные магнитные моменты на соседних атомах Hf отсутствуют и, наоборот, при возникновении металлических вакансий V_{Hf} спиновую поляризацию приобретают оболочки атомов кислорода, окружающих дефект. В связи с этим дается альтернативная интерпретация эффекта [37] — как следствия нестехиометрии пленок по металлической подрешетке. Предпринята попытка описания ферромагнетизма в оксиде кальция, HfO_2 и ZrO_2 в рамках единой феноменологической модели [118], в которой основным фактором считаются катионные вакансии. Отмечается, что ферромагнетизм этих оксидов может быть достигнут не только при наличии дефектов металлической подрешетки, но

также при частичном замещении ее узлов атомами меньшей валентности, например ионами щелочных металлов Li, Na, K, Rb или Cs. Численные оценки атомных магнитных моментов в HfO_2 , индуцированных наличием дырочных допантов V_{Hf} , а также примесями Al, Sr и K в подрешетке Hf, показывают [119], что эти величины (на одну ячейку) составляют $1,0 \mu_B$ (Al), $1,99 \mu_B$ (Sr), $3,00 \mu_B$ (K) и $3,99 \mu_B$ (V_{Hf}), следовательно, число дырок, вносимое допантом (дефектом), равно общему числу магнетонов Бора, индуцируемых в ячейке HfO_2 , т.е. пропорционально степени "опустошения" верхних прифермиевских O2p-зон диоксида.

Иной сценарий участия кислородных дефектов в намагничивании диоксидов металлов IV группы (на примере диоксида титана (рутила) TiO_2) обсуждается авторами работы [120]; для учета кулоновских корреляций используется известный формализм LSDA + U [121]. Найдено, что при удалении атома кислорода (формальный нестехиометрический состав TiO_{2-x}) в области ЗЩ (шириной около 3 эВ) оксида возникает центрированная на вакансии узкая зона s-симметрии, которая сформирована в основном за счет отщепления d-состояний титана от края зоны проводимости. Для нейтрального состояния вакансии эта полоса является полностью занятой и фаза TiO_{2-x} — немагнитной. Наоборот, для заряженной вакансии — F^+ -центра (физически это состояние соответствует, например, наличию в системе "двойной" дефектности — 1 вакансия титана + 4 вакансии кислорода) — кристалл TiO_{2-x} переходит в магнитное состояние с магнитным моментом (на одну ячейку) около $1 \mu_B$ (рис. 13). Вакансионно-индуцированный магнетизм может быть ответственным за усиление общих магнитных свойств соответствующих оксидов, например TiO_2 , допированного кобальтом [120], или ZnO с примесями d-металлов [38]. В последнем случае для объяснения наблюдаемого при комнатной температуре ферромагнетизма авторы работы [38] привлекают модель вакансионных F^+ -центров. Косвенным свидетельством активной роли кислородных вакансий в ферромагнетизме допированного оксида $\text{TiO}_2\text{:Co}$ служит тот факт, что

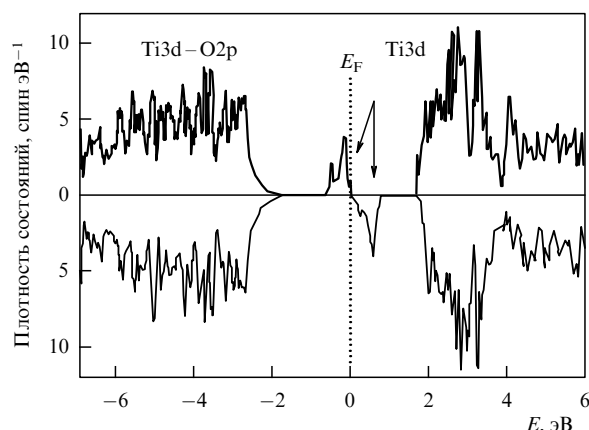


Рис. 13. Спиновая плотность состояний нестехиометрического TiO_{2-x} (рутил) с кислородной вакансией в модели F^+ -центра. Указан состав валентной зоны и зоны проводимости, стрелками обозначено положение "вакансионной" зоны [120].

образцы, приготовленные в газовой среде с избытком кислорода, оказались немагнитными [122, 123].

Для TiO_{2-x} анализ конкуренции ФМ- и АФМ-типов упорядочения показал, что в случае АФМ-структуры достигается выигрыш в энергии в 50 мэВ, что объясняют [120] на основе модели Хаббарда.

В контексте вакансионно-индуцированного магнетизма отметим уже упоминавшиеся экспериментальные работы [50–56], в которых сообщается о ферромагнетизме низкоразмерных форм (наночастиц или тонких пленок) оксидов sp-металлов: ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , Al_2O_3 . Типичные результаты с выраженным гистерезисом на кривых $M(H)$ показаны на рис. 14. Общую причину явления видят [55] в нестехиометрии по кислороду, особенно во внешних атомных слоях наночастиц. В качестве аргумента присутствия О-вакансий указано [55], что межатомные расстояния (параметры решетки) оксидных наночастиц оксидов больше соответствующих величин для комплектов кристаллических фаз, а

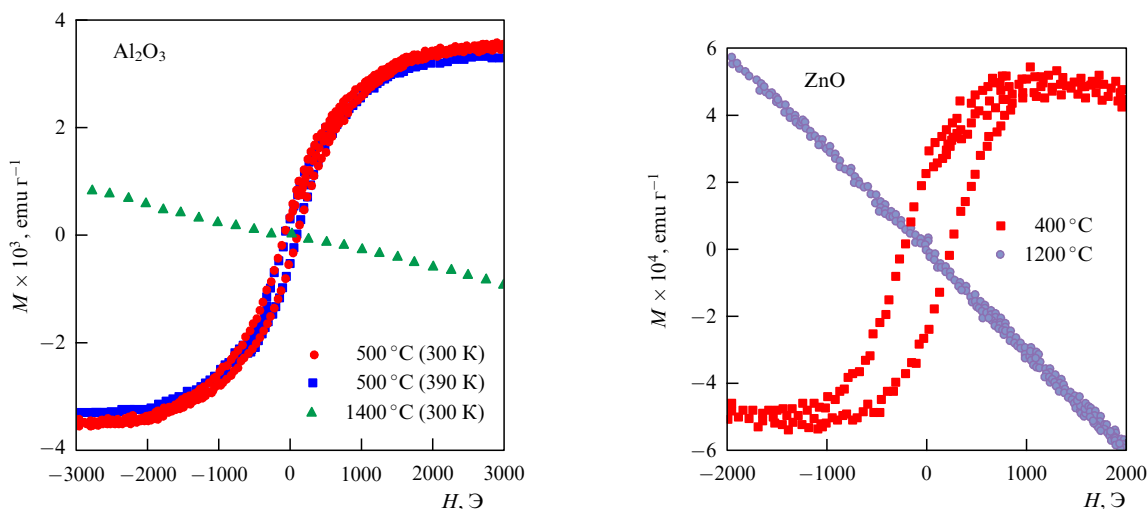


Рис. 14. Изменение намагниченности M в магнитном поле H наночастиц Al_2O_3 и ZnO , синтезированных при различных температурах (указаны в градусах Цельсия). В круглых скобках (в градусах Кельвина) приведены температуры получения кривых намагниченности. Приведены также зависимости $M(H)$ диамагнетиков — массивных образцов оксидов, полученных при спекании соответствующих наночастиц при 400°C (Al_2O_3) и 1200°C (ZnO) [55].

массивные образцы, приготовленные посредством спекания наночастиц в кислороде или воздухе, диамагнитны. Аналогичное объяснение природы ферромагнетизма, обнаруженного в тонких пленках TiO_2 и In_2O_3 , предлагают авторы [49]. В работе [124] сообщается о ферромагнитном поведении (при температурах вплоть до $T \sim 340$ К) поликристаллических (с размерами зерен более 500 нм) образцов ZnO , синтезированных мицеллярным методом, исключаяющим наличие магнитных примесей. Предложенный механизм постулирует образование парамагнитного центра — заряженной вакансии кислорода V_O^{1+} , которая генерирует однократно занятый уровень в запрещенной щели ZnO , с последующей кластеризацией этих центров, формирующих ферромагнитные домены. Электронные и магнитные свойства решеточных вакансий — кислорода V_O и цинка V_Zn — исследовались [100, 125] в рамках вычислительной зонной теории. В частности, согласно оценкам [100] магнитный момент, локализованный на V_O^{1+} и четырех соседних атомах Zn, составляет около $0,55 \mu_\text{B}$, однако парамагнитных вакансий 2V_O^{1+} может легко диспропорционировать на немагнитные дефекты двух типов: V_O^0 и 2V_O^{2+} . В связи с этим отметим, что авторы [124] не учитывали возможность намагничивания образцов за счет примеси углерода, четко фиксируемой при химическом анализе.

Ферромагнетизм ($T_\text{C} = 303$ К), который был обнаружен для полупроводящего оксида галлия (моноклинная фаза $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) [126], объяснили присутствием парамагнитных центров — вакансий кислорода в позициях типа $\text{O}(3)$, наличие которых авторы работы [126] подтвердили данными по фотолюминесценции. Ферромагнетизм возникает при объединении вакансий в цепи (так называемые дислокации "магнитных вакансий") в кристалле $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

По-видимому, к обсуждаемой группе d^0 -ферромагнетиков можно отнести и гексабориды щелочно-земельных металлов MB_6 (где $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), для керамических и пленочных образцов которых с номинально стехиометрическим ($\text{B}/M = 6$) и нестехиометрическими составами, а также для твердых растворов с изовалентным замещением ($\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{B}_6$) наблюдался слабый ферромагнетизм [35, 36, 127–131]. Эффект объяснили [132] присутствием структурных вакансий: показано, что удаление из решетки CaB_6 нейтральной октагруппировки B_6 приводит к формированию магнитного момента $\sim 2,36 \mu_\text{B}$ (в расчете на $3 \times 3 \times 3$ -суперячейку), который локализован на шести октаэдрах B_6 , координирующих в кубической структуре CaB_{6-x} рассматриваемый дефект. Ферромагнитное упорядочение может быть следствием "двойного обмена" [133] между магнитными кластерами, образуемыми в решетке кристалла дефектом и ближайшими к нему ионами Ca^{2+} и B_6^{2-} . Однако образование дефектов за счет удаления из решетки кластеров B_6 представляется термодинамически маловероятным.

В заключение этого раздела отметим, что различные дефекты в регулярных кристаллах часто классифицируют в терминах их размерности. Согласно этой классификации рассмотренные решеточные вакансии (как и примеси) относятся к так называемым нульмерным дефектам (0D-дефекты). Нетрудно предположить, что аналогичные эффекты спонтанной спиновой поляризации и магнетизм в немагнитных материалах могут возникнуть при наличии дефектов иной размерности:

одномерных (1D — дислокации), двумерных (2D — поверхность, интерфейсы) и т.д. Мы уже упоминали на примере моноклинного $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ возможный сценарий возникновения намагниченности в системах с 1D-дефектами [126], в котором формирование магнитного состояния кристалла связывается с упорядоченными вдоль одного кристаллографического направления цепями кислородных вакансий, именуемыми авторами [126] дислокациями "магнитных вакансий".

Авторы недавних работ [134, 135] обратили внимание на роль 2D-дефектов (интерфейсов) в намагничивании немагнитных материалов при их контакте. Общую идею этих работ можно проиллюстрировать на простой модели, предложенной [136, 137] для объяснения различия свойств тонких пленок LaAlO_3 на субстрате (перовските SrTiO_3) в зависимости от типа внешних слоев последнего: SrO или TiO_2 . В первом случае интерфейс является изолятором, во втором становится n -проводником. С учетом формальной валентности атомов полярность контактирующих граней может соответствовать либо $(\text{SrO})^0 - (\text{AlO}_2)^-$, либо $(\text{TiO}_2)^0 - (\text{LaO})^+$. Аналогичные случаи возникают при контакте $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ [137, 138], когда в ячейке интерфейса концентрируется $1/2$ "избыточного" электрона, заполняющего пустую (в изолированном перовските) зону проводимости. Это приводит к смене типа проводимости, а также создает условия для спиновой поляризации частично занятых $\text{Ti}3d$ -состояний в области контакта и ФМ-упорядочения в пределах интерфейса [134, 135]. Недавно эти теоретические прогнозы получили подтверждение в экспериментах [139], где был зафиксирован слабый ферромагнетизм интерфейса между TiO_2 -поверхностью SrTiO_3 и LaAlO_3 , объясненный упорядочением локальных магнитных моментов Ti^{3+} -ионов.

В разделе 3 будут рассмотрены имеющиеся на сегодня сведения о возможности возникновения магнитных эффектов в ряде наноструктурированных материалов — sp -нанотрубках.

3. Новые магнитные наноматериалы на основе немагнитных нанотрубок

К изучению магнетизма нанотрубок (НТ) как важной физической характеристики этих достаточно новых наноструктурированных форм вещества обратились вскоре после открытия углеродных нанотрубок (УНТ) [140] и первых успехов в синтезе ряда других неорганических трубчатых наноструктур [141, 142]. В последние годы в связи с развитием нанотехнологий проблеме создания магнитных нанотрубок уделяется большое внимание. Особое значение придается поискам нанотрубчатых ферромагнитных структур с повышенными температурами Кюри, которые предполагают использовать в качестве функциональных элементов спинтроники, материалов для наноприборов, предназначенных для накопления и обработки информации и т.д.

Стратегия поиска магнитных нанотрубчатых материалов развивается по двум вполне очевидным направлениям. В рамках первого из них усилия сосредоточены на получении нанотрубок из магнитных "прекурсоров", т.е. сплавов или соединений, обладающих магнитными свойствами в конденсированном состоянии, в предположении, что эти свойства сохраняются в их трубчатых наноструктурах.

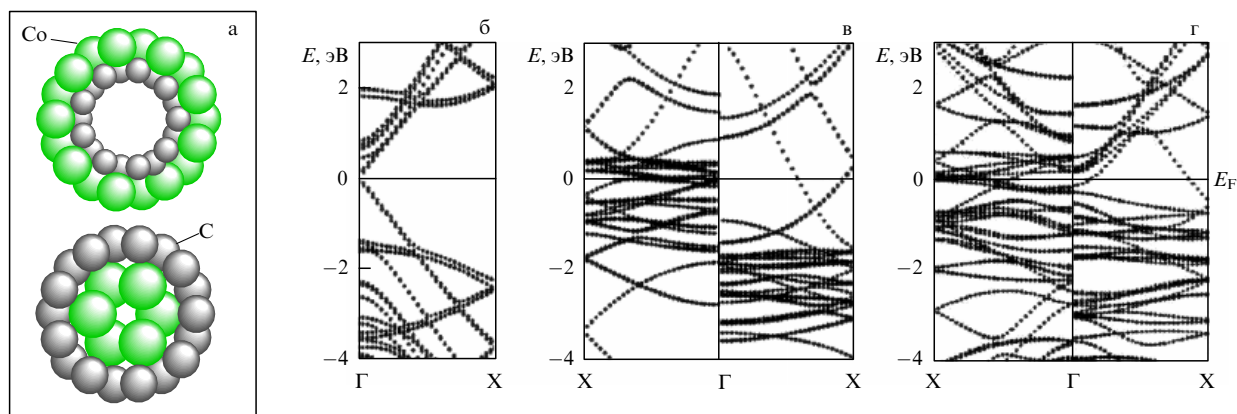


Рис. 15. (а) Атомные модели поперечных сечений экзо- и эндофункционализированной кобальтом углеродных нанотрубок. Энергетические зоны (б) углеродной нанотрубки, (в) наностержня Co_n и (г) "гибридной" системы $\text{Co}_n@\text{C}$ -нанотрубки. В левой и правой частях рис. в, г приведены соответственно энергетические зоны со спинами "вверх" и "вниз" [147]. Г и X — точки зоны Бриллюэна для трубок.

Второе быстро прогрессирующее направление представляют собой работы по переводу немагнитных нанотрубок (прежде всего углеродных и бор-азотных) в магнитное состояние с помощью легирования. Наиболее известный способ — легирование НТ магнитными примесями. Этот прием, который известен также как "функционализация" трубок, может быть реализован за счет:

- 1) введения магнитных атомов во внутреннюю полость НТ (так называемая эндоэдрическая функционализация) или между соседними трубками в их связках;
- 2) замещения атомов стенки НТ магнитными атомами (легирование);
- 3) адсорбции магнитных атомов на внешней поверхности НТ (экзоэдрическая функционализация) [143–146].

В качестве примера на рис. 15 представлены модели УНТ с помещенным внутрь нее кобальтовым наностержнем ($\text{Co}_n@\text{УНТ}$, эндофункционализация) и трубки, покрытой сверху слоем атомов кобальта ($\text{УНТ}@\text{Co}_n$, экзофункционализация). В таких "гибридных" системах образуются [147] значительные магнитные моменты (прежде всего на атомах Co); степень спиновой поляризации P составляет около $1,4 \mu_B$ (86 %) и $1,2 \mu_B$ (84 %) для $\text{Co}_n@\text{УНТ}$ и $\text{УНТ}@\text{Co}_n$ соответственно. Эффект обусловлен (см. рис. 15) спиновым расщеплением прифермиевских d-зон атомов кобальта. Сходные результаты получены при изучении других родственных "гибридных" систем — углеродных трубок с железом [148–150], различными сплавами (например Fe/Co, Fe/Ni) и т.д. В недавних обзорах [151, 152] подробно обсуждены методы синтеза [151] и магнитные свойства [152] таких наноматериалов. Отметим также достаточно неожиданный результат [153], указывающий на весьма большой магнитный момент ($1,5\text{--}1,9 \mu_B$), образующийся на атомах титана при их адсорбции как на внешней, так и на внутренней поверхностях стенки УНТ, причем атомы углерода, ближайшие к адсорбированному атому, также получают заметный наведенный ММ $\sim 0,2\text{--}0,7 \mu_B$.

Выполнено большое число работ по синтезу и моделированию гибридных систем переходный металл–углеродная нанотрубка. Например, изучены магнитные характеристики таких наносистем, образующихся при инкапсуляции 3d-металлов в нанотрубки из нитрида бора [154, 155], борокарбонитрида (B/C/N) [156], при замещениях хромом и марганцем атомов в стенках

нанотрубок из кремния [157], GaN [158, 159], AlGaN [160] или при адсорбции d-металлов на поверхности BN-нанотрубок [161].

Иная перспектива манипуляций магнитными состояниями неорганических нанотрубок связана с их функционизацией немагнитными sp-атомами или созданием определенных типов структурных дефектов. Соответствующие результаты изложены в разделах 3.1–3.3. Это направление для нанотубулярных sp-материалов развивает идеи, сходные с используемыми для создания магнетиков на основе органических веществ (так называемые органические, или молекулярные магнетики (см. обзоры [162–166])).

3.1. Магнетизм углеродных нанотрубок

Как известно, основные аллотропы углерода — алмаз, графит, фуллерены и нанотрубки — являются типичными диамагнетиками [33, 157] (табл. 3). Сегодня исследования возможности возникновения пара- или ферромагнетизма в углеродных нанотрубках (об их синтезе, классификации и свойствах см. обзорные работы [141, 142, 146, 151, 168–186]) развиваются параллельно с изучением подобных явлений для иных — конденсированных, пленочных и наноструктурированных — форм углерода, в которых возникновение пара-, ферро-, ферри- или антиферромагнетизма можно ожидать для трех основных случаев: 1) специально создаваемых "чисто углеродных" структур; 2) углеродных структур с решеточными вакансиями; 3) углеродных структур с примесями sp-атомов (B, N, Al).

Так, возникновение ферромагнетизма предполагалось [187, 188] в искусственно сконструированной моноклинной структуре (так называемом графитоалмазе) с равным содержанием чередующихся углеродных атомов с конфигурациями sp^2 и sp^3 . Косвенным подтверждением

Таблица 3. Магнитная восприимчивость χ основных аллотропов углерода [167]

Аллотроп	Алмаз	Графит	Нанотрубки	Фуллерен C_{60}
χ , $10^{-9} \text{ м}^3 \text{ кг}^{-1}$	–5,6	–5,0 / –375	–215 / –652	–4,4
Примечание. Через разделитель приведены значения χ поперек/вдоль кристаллографической оси c.				

справедливости этой модели является недавнее экспериментальное обнаружение [189] парамагнетизма (а на некоторых образцах при $T < 90$ К и ферромагнетизма с узким гистерезисом) в так называемой нанопене (nanopore) — специфическом углеродном материале с низкой плотностью, получаемом при лазерной абляции стеклообразного углерода. Природу магнетизма связывают [189, 190] с присутствием гиперболических шварцитопадобных (schwarzite-like) углеродных листов и набором неэквивалентных электронных конфигураций углерода: sp^2 и sp^3 . Заметим, что уникальная способность углерода принимать, наряду с "классическими" конфигурациями sp^3 (алмаз), sp^2 (графит) и sp (карбин), различные "смешанные" электронные конфигурации ($sp^3/sp^2/sp$) приводит к богатому набору аллотропных форм углерода (см. обзоры [191–194]). Например, кроме графита, известны также квазидвумерные sp^2 -аллотропы: так называемые пентагелиты, хэкелиты (Haeckelites), графины (graphynes), графдиены (graphdiynes) и т.д. [194], которые, очевидно, также могут рассматриваться как перспективные системы для поиска магнитных углеродных материалов. Среди последних большинство [194] расположено в области между углами sp^2 и sp^3 конфигурационной фазовой диаграммы углерода [191].

"Переходной структурой" от конденсированных форм углерода к нанотрубкам, на примере которой удобно проиллюстрировать основные механизмы возникновения магнетизма в УНТ, является двумерный графит — графен (graphene), интерес к которому в последние годы резко возрос в связи с возможностью его применения в углеродной спинтронике в качестве материала спиновых клапанов, спиновых фильтров и т.д. (см. [195–200]). Указанные перспективы применения графена определяются [197] особенностями его зон электронных (π) и дырочных (π^*) состояний, которые в прифермиевской области имеют конусообразную топологию и соприкасаются в точке Дирака (рис. 16). Под действием различных факторов (например локального "вспучивания" графенового листа, наличия структурных вакансий, краевых эффектов, примесных центров и т.д.) возмущение этих зон приводит к возникновению локализованных прифермиевских состояний. Эта ситуация показана на рис. 17, где представлены энергетические зоны графена, полученные при компьютерном моделировании его разрыва, с образованием краевых структур типа "кресло" (armchair) и "зигзаг" (zigzag) [201]. В результате спектр графеновой ленты содержит квазиплоскую прифермиевскую $\pi(\pi_z)$ -зону, локализованную на атомах, оформляющих zigzag-край ленты. Спиновое

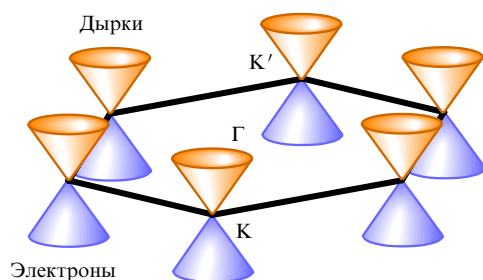


Рис. 16. Топология электронных (π) и дырочных (π^*) зон графена [197]. К, К', Г — точки зоны Бриллюэна.

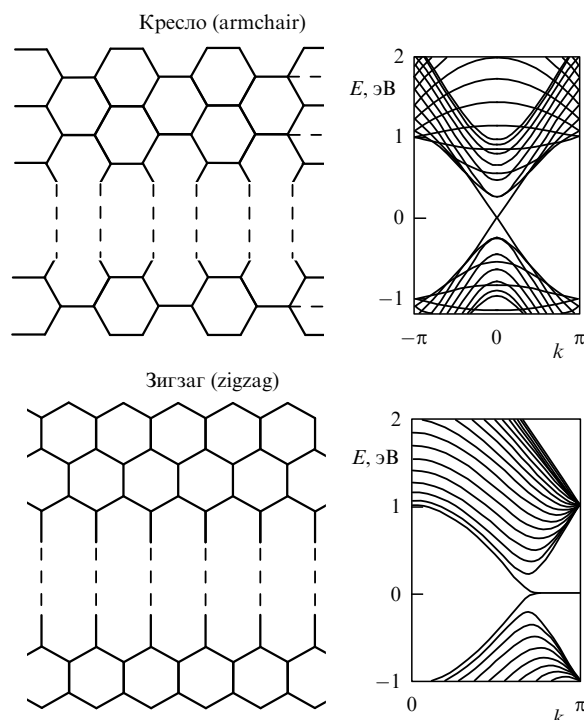


Рис. 17. Энергетические зоны графена при его "разрыве" по типам "кресло" (armchair) и "зигзаг" (zigzag) [201], k — величина волнового вектора.

расщепление этой зоны приводит к возникновению локальных ММ на краевых атомах углеродной ленты, ответственных за ее парамагнетизм [201, 202]. Напротив, в случае графеновой ленты с краями типа "кресло" такой зоны не образуется. Сходная картина возникает в графене при образовании структурных вакансий [203]. Пара- или ферромагнитное состояние графена может быть достигнуто при его электронном или дырочном допировании [203–206]. Предложен [204] механизм стабилизации ФМ-фазы допированного графена за счет обменного взаимодействия дираковских фермионов.

Во многом сходные магнитные явления наблюдаются в углеродных нанотрубках — квазиодномерных протяженных наноструктурах, стенки которых образованы свернутыми в бесшовные цилиндры графеновыми лентами. Основные факторы, ответственные за различия этих эффектов для графена и семейства нанотрубок, связаны с сильной зависимостью зонного спектра последних от их диаметра и хиральности (см. [33, 141, 142, 168–173, 186]).

Установлено, что причиной магнетизма УНТ могут стать "оборванные" связи вокруг дефектов — атомных вакансий в их стенках [207–209] — или состояния топологических дефектов стенок УНТ, например их участков с отрицательной кривизной [210]. Обзор магнитных свойств УНТ, имеющих дефекты стенок, проведен авторами [211]. В частности, отмечается, что для металлоподобных УНТ с вакансиями упорядочение магнитных моментов будет носить преимущественно ферромагнитный характер, а для полупроводниковых — антиферромагнитный. Важными факторами регулирования магнитных свойств УНТ с дефектами стенок являются их хиральность, а также конфигурация и концентрация вакансий.

Образование магнитных моментов фиксировалось на атомах вблизи "срезов" открытых нанотрубок [212–215], причем тип спинового упорядочения в кольцах магнитных атомов на срезах трубок зависит от их радиуса, длины и типа среза ("кресло" или "зигзаг") [216].

Причиной индуцированной намагниченности УНТ может стать адсорбция различных атомов на их внешних стенках. Так, магнитный момент (около $1 \mu_B$) может приобрести атом углерода в стенках УНТ при адсорбции атома водорода [217, 218] или азота [219]. В экспериментах по измерению намагниченности допированных бором УНТ отмечено [220] сосуществование ферромагнетизма с орбитальным и спиновым магнетизмом электронов проводимости.

В качестве основного механизма намагничивания УНТ рассматривают (см. [33, 221–224]) локальное возмущение дефектом (примесью) верхних занятых π -зон нанотрубки и образование плоских прифермиевских зон с малой дисперсией, спиновые расщепления которых приводят к образованию новых локальных спиновых состояний вблизи E_F и магнитных моментов атомов вблизи дефектов.

В работах [225, 226] обсуждается особый случай возникновения магнетизма в своеобразных "самодопированных" системах — "чисто" углеродных структурах на основе УНТ, содержащих дополнительные углеродные атомы (или различные группировки атомов С), адсорбированные на внешних стенках или введенные во внутреннюю полость трубок. Подобные материалы также известны как углерод-углеродные композиты. Общую причину парамагнетизма [225] или ферромагнетизма [226] этих систем можно отнести за счет наличия в них неэквивалентных электронных конфигураций углерода: sp^2 и sp^3 .

Отмечено также намагничивание УНТ при их контакте с магнитными материалами — так называемый "контактный магнетизм" [227], который проявляется в намагничивании УНТ на поверхности кобальта или магнетита. По оценкам [227], спиновый перенос в области интерфейса трубка–магнетик достигает величины около $0,1 \mu_B$ в пересчете на один из контактирующих с подложкой атомов углерода.

3.2. Магнитные наноматериалы на основе допированных *sp*-элементами нанотрубок из нитридов бора и алюминия

В разделе 2 мы упоминали о возможной намагниченности гексагонального нитрида бора (*h*-BN) при наличии примеси замещения — углерода. Чрезвычайно привлекательной особенностью трубчатых форм *h*-BN (BN-нанотрубок) являются их устойчивые диэлектрические свойства, которые заключаются в малой зависимости ширины ЗЩ (4–5 эВ) от диаметра трубок и атомной структуры их стенок (хиральности), что в сочетании с высокими химической инертностью и термомеханическими характеристиками существенно расширяет потенциальные области применения BN-нанотрубок [228–236].

Впервые возможность возникновения магнитных моментов в трубчатых C/BN-гетероструктурах была отмечена [237] в 2003 г. при изучении зонных состояний для различных вариантов атомного строения синтезированных [238–240] бор-углерод-азотных нанотрубок. Обнаружено, что в ЗЩ системы образуются квази-

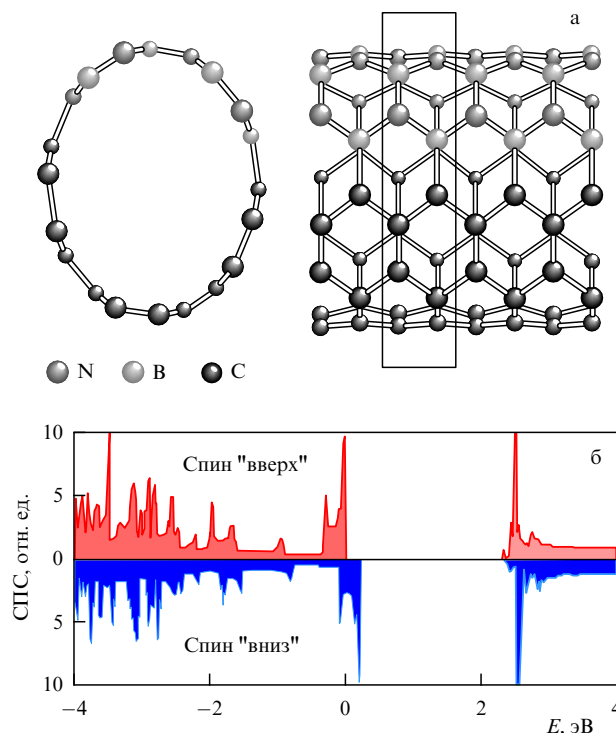


Рис. 18. (а) Атомная модель нанотубулярной C/BN-гетероструктуры. Прямоугольником выделена элементарная ячейка. (б) Спиновые плотности состояний (СПС) [244].

кие зоны, генетически связанные с состояниями в области контакта углеродных и бор-азотных сегментов наноструктур (рис. 18), спиновая поляризация которых приводит к образованию ММ атомов. Общий магнитный момент ячейки C/BN-гетероструктуры, изображенной на рис. 18, составляет около $1,7 \mu_B$. Интересно, что максимальные ММ приобретают атомы углерода, участвующие в связях C–B, тогда как минимальные — атомы углерода, связанные с азотом. Предполагается, что искусственная "сборка" C/BN-гетероструктур с периодическим чередованием C/BN-сегментов может обеспечить создание квазиодномерных ферромагнитных наноматериалов.

Исследования намагниченности B/C/N-нанотрубок продолжены в работах [241, 242]. Найдено, что замещение единичного атома азота или бора в BN-трубке атомом углерода приводит к возникновению (за счет спинового расщепления $C2p$ -орбиталей) магнитного момента величиной около $1 \mu_B$ (в ячейке) [241]. Иными словами, намагниченность атома углерода в BN-нанотрубке не зависит от типа замещаемого атома. Атомы углерода, входящие в состав BN-нанотрубки, переходят в спин-поляризованное состояние только в том случае, если не образуют прямых C–C-связей, а находятся в изолированном состоянии, т.е. в составе атомных "кластеров" CB_3 или CN_3 стенок трубок [242]. Эти группировки, названные "спиновыми поляризаторами", по мнению авторов [242], отвечают за магнитные свойства B/C/N-нанотрубок.

Простой прием регулирования намагниченности допированных углеродом BN-трубок (BN:C-нанотрубки) предложили авторы [243], рассмотрев процесс адсорбции водорода на этих трубках. Оказалось, что

атомная адсорбция водорода носит селективный характер: поскольку энергия связи атома Н с атомом С, введенным в стенку BN-нанотрубки, выше, чем энергии Н–В- или Н–N-связей, и при адсорбции водорода на С-центрах отсутствует энергетический барьер, то атомы Н будут адсорбироваться прежде всего на С-центрах BN:C-нанотрубки. Кроме того, связывание С-центром атома Н приводит к разрушению его магнитного состояния. Таким образом, при дозированном гидрировании магнитных BN:C-нанотрубок возникает возможность направленно изменять число "свободных" магнитных С-центров, т.е. управлять общей намагниченностью таких трубок.

Анализ состояний BN-нанотрубки с изолированной примесью кремния, замещающей атомы В или N ($\text{Si}_\text{В}$ и Si_N) стенок BN-нанотрубки типа armchair, т.е. с индексами хиральности (n, n) , показал [244], что для атомов $\text{Si}_\text{В}$ и Si_N характерны их радиальные смещения "наружу" (на 0,8–1,0 Å) из стенки трубки с образованием тетраэдров $\text{Si}_\text{В}\text{N}_3$ и $\text{Si}_\text{N}\text{B}_3$. Энергии замещения положительны и весьма значительны: около 4 эВ для $\text{Si}_\text{В}$ и 8 эВ для Si_N , т.е. "замещенные" BN:Si-нанотрубки являются метастабильными. При обоих типах замещений происходит намагничивание примеси ($\text{MM}(\text{Si}) \sim 1 \mu_\text{B}$), природа эффекта объясняется [244] как результат внесения примеси в систему дополнительного π -электрона — неспаренного спинового состояния. Спиновые состояния Si располагаются внутри ЗЩ (шириной около 4,4 эВ) BN-трубки, соответствующие зоны имеют малую k -дисперсию, т.е. относятся к высоколокализованным. В результате магнитное состояние BN:Si-нанотрубки возникает вследствие расщепления заполненной $\text{Si}3p_\uparrow$ -зоны и вакантной $\text{Si}3p_\downarrow$ -зоны.

Однако расчеты BN:Si-трубки типа zigzag $(n, 0)$ привели авторов [245] к выводу, что обменное расщепление спиновых состояний имеет место лишь при одном типе замещения — Si_N -центра, когда кремний играет роль электронного акцептора, тогда как $\text{Si}_\text{В}$ -примесь (электронный донор) генерирует единственную занятую зону, расположенную в ЗЩ трубки на $\sim 1,6$ эВ выше верхнего края валентной зоны. Экспериментального подтверждения предположений [244, 245] пока не получено.

Магнитных эффектов, сходных с предполагаемыми в работах [244, 245], можно ожидать в недавно синтезированных наноккомпозитах — так называемых нанокабелях $\text{SiC}@\text{BN}$ [246], представляющих собой нановолокна карбида кремния в оболочке из гексагонального нитрида бора, при частичной диффузии атомов кремния (или углерода) из волокна в BN-оболочку.

Обратим внимание на возможность возникновения магнитных эффектов в "чистых" BN-нанотрубках, связанных с так называемыми "краевыми эффектами" на концах открытых нанотрубок, подобно тому, как это происходит в рассмотренном нами случае для срезов углеродных трубок. Эти срезы можно рассматривать как особый тип структурного дефекта НТ. Исследован [247] набор BN-трубок с разной хиральностью, которые имели конечную длину и различные возможные типы концевых "срезов" — полярные (атомное кольцо среза трубки формируют атомы бора или азота в случае хиральных трубок (n, m) или zigzag-трубок $(n, 0)$) или неполярные (срез оформлен атомами бора и азота в сравнимых количествах ($\text{B/N} \sim 1$), реализуется для BN-трубок типа armchair). Последний тип трубок остается

немагнитным. Для полярных срезов каждый концевой атом бора (или азота) за счет "оборванных" связей имеет неспаренный электрон. Однако для атомов бора в процессе структурной релаксации эти "оборванные" связи замыкаются между парой соседних атомов бора, которые образуют на конце трубки димеры B_2 . Эти трубки в зависимости от числа (четного или нечетного) атомов бора на срезе могут быть немагнитными (все атомы бора образуют димеры) или магнитными, в которых "оставшийся" атом бора приобретает ММ около $1 \mu_\text{B}$. Напротив, для атомов азота отталкивающие взаимодействия между их p_z -орбиталями препятствуют возникновению новых N–N-связей. Детальный анализ [247] магнитных состояний открытых BN-нанотрубок выявил четкую зависимость между их хиральными индексами n, m и величиной магнитного момента, локализованного на концевых атомах трубки. Например, для полярного среза N-типа магнитный момент M (измеренный в μ_B) трубки связан с ее хиральными индексами как $M = n - m$. Примечательно, что магнитные характеристики концов BN-трубок можно регулировать, адсорбируя на срезе атомы водорода: возникновение В–Н- и N–Н-связей приводит к тому, что концевые атомы бора и углерода переходят в немагнитное состояние, как и в упомянутом нами ранее случае магнитных BN:C-нанотрубок. Тонкая "настройка" магнитного состояния открытого конца BN-трубки может быть осуществлена посредством дополнительного введения в стенку трубки атомов С — как результат взаимодействия ММ, возникающих на С-центрах, и ММ концевых атомов BN-трубки.

Одним из интересных следствий установленного эффекта может быть использование открытых BN-трубок с "магнитными срезами" как эффективных эмиттеров спин-поляризованных электронов, например, для наконечников в магнитной микроскопии или в магнитной обменно-силовой микроскопии (magnetic exchange force microscopy, MExFM).

Очевидно, аналогичного эффекта — намагничивания концов открытых нанотрубок (или групп атомов "торцов" монолитных нановолокон) — можно ожидать для наноструктур других III–V-полупроводников, например AlN или GaN. Важно, что способы получения этих наноматериалов разработаны уже достаточно хорошо (см., например, [248–252]).

При синтезе упомянутых AlN-трубок (диаметром 30–80 нм) [250–252] обнаружено, что при различных экспериментальных условиях их стенки могут содержать разнообразные дефекты, к наиболее распространенным из которых относятся атомные вакансии, примеси углерода и кислорода. Авторы [253] провели (на примере AlN-нанотрубки типа zigzag (10,0) в рамках модели DFT, код DMol³) исследования их электронных и магнитных свойств при наличии серии дефектов: вакансий V_N , V_Al , так называемых "антисайтов", когда атомы азота или алюминия помещены в "чужие" позиции (Al_N , N_Al), и примесей углерода и кислорода в позициях Al и N: C_Al , C_N , O_Al , O_N . Установлено, что наиболее радикальное влияние на свойства AlN-нанотрубок (широкозонные полупроводники с шириной ЗЩ ~ 3 эВ) оказывают вакансии, в присутствии которых локальные участки стенки AlN-трубок вблизи дефекта приобретают заметные магнитные моменты: $3\mu_\text{B}$ (V_Al) и $1\mu_\text{B}$ (V_N); при этом общий спектр трубки AlN: V_N имеет

тип полуметаллического магнетика, а трубки $\text{AlN}:\text{V}_{\text{Al}}$ — магнитного полупроводника с шириной ЗЩ $\sim 0,7$ эВ. Спиновая поляризация состояний отмечена также при наличии некоторых дефектов замещения: C_{N} и O_{Al} . Все упомянутые дефекты создают в ЗЩ "чистой" AlN -трубки квазиплоские зоны вблизи E_{F} , что обеспечивает условия для их спинового расщепления, а также определяет локализацию магнитного момента на дефекте и его ближнем окружении. Отметим, что металлический тип проводимости AlN -трубок, скрученных в спирали, наблюдался недавно с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [254], что связывают [253] с присутствием в их составе упомянутых атомных дефектов V_{Al} , C_{Al} и O_{N} .

3.3. Примеси и магнитные свойства нанотрубок из MgO

Наряду с перечисленными нанотрубками из углерода, h-BN и других III–V-нитридов, недавно успешно получена целая серия различных нанотрубок из оксидов d- и sp-металлов [146, 255]. Учитывая отмеченные ранее возможности намагничивания кристаллических немагнитных sp-оксидов, содержащих sp-примеси или реше-

точные дефекты, а также экспериментальные свидетельства ферромагнетизма наночастиц ряда sp-оксидов [50–56], можно предположить, что сходные явления могут иметь место в оксидных нанотрубках.

Впервые возможность возникновения примесно-индуцированного магнетизма в оксидных нанотрубках обсуждалась в работе [256] на примере нанотрубок из монооксида магния MgO , допированных углеродом. Надо заметить, что синтезированные MgO -нанотрубки являются многослойными, имеют характерную "огранку" стенок и полигональный вид поперечного сечения [257, 258]. Рассмотрена модель трехслойной трубки с квадратным сечением, анализ (расчеты с помощью программного пакета SIESTA) выполнялся для неэквивалентных позиций замещения атомов кислорода в стенке трубки одним атомом углерода, имеющих различные координационные числа (КЧ) — 6, 5 и 4 (рис. 19). Во всех случаях установлена спиновая поляризация системы, магнитное состояние которой оказывается на $\sim 0,8$ – $0,9$ эВ энергетически выгоднее немагнитного.

Эффект связан со спиновым расщеплением примесной $\text{C}2\text{p}$ -зоны, которая расположена в нижней части запрещенной щели MgO -нанотрубки. При этом $\text{C}2\text{p}_1$ -зона оказывается целиком заполненной и отделенной от высших несвязывающих $\text{O}2\text{p}$ -состояний запрещенной щелью, тогда как 2p_1 -зона — занятой частично (см. рис. 19). В результате на атомах примеси возникает нескомпенсированный ММ (см. карту дифференциальной спиновой плотности $\Delta\rho = \rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow}$, приведенную на рис. 20), а спектр $\text{MgO}:\text{C}$ -трубки приобретает типичный полуметаллический вид. Спиновая поляризация состояний соседних с примесью атомов Mg и O незначительна, индуцированные магнитные моменты ближайших к примеси атомов Mg и O не превышают $0,002 \mu_{\text{B}}$ и $0,025 \mu_{\text{B}}$ соответственно. Интересно, что величины ММ примеси и вид спектра $\text{MgO}:\text{C}$ -трубки существенно зависят от позиции атома углерода в стенке трубки. Так, максимальный ММ ($\sim 1,82 \mu_{\text{B}}$) имеет атом углерода с минимальным КЧ = 4, расположенный на ребре трубки, минимальный ММ ($\sim 1,56 \mu_{\text{B}}$) приобретают атомы углерода с октаэдрической координацией. Уменьшение КЧ на единицу приводит к возрастанию магнитного момента примеси на $\sim 0,13 \mu_{\text{B}}$; соответствующие

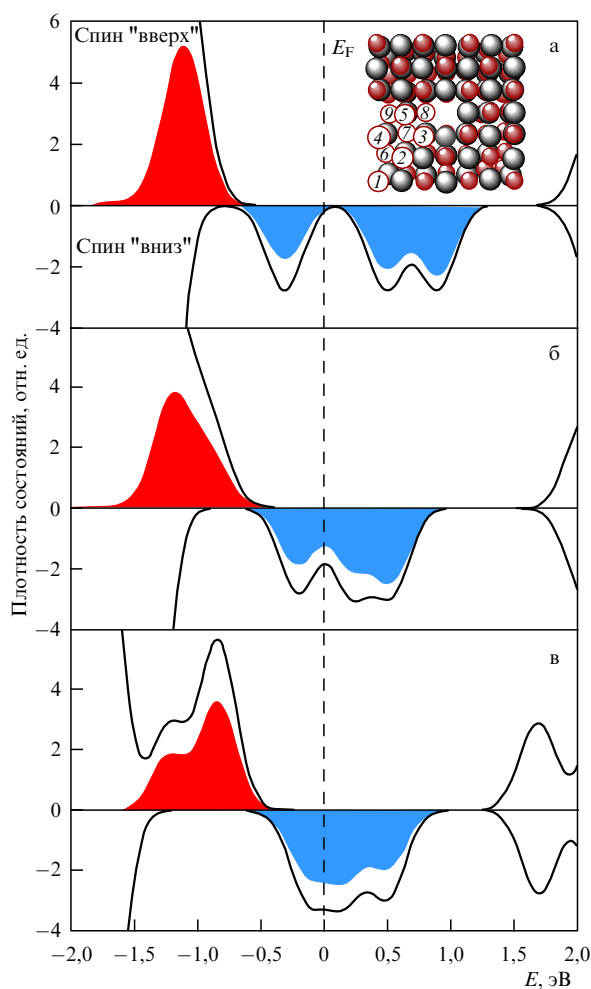


Рис. 19. Спиновые плотности состояний атома углерода в составе нанотрубки из оксида магния для его трех характеристических позиций в стенке трубки с координационными числами 4 (а), 5 (б) и 6 (в). Сплошная кривая — общая плотность состояний допированной нанотрубки $\text{MgO}:\text{C}$. На вставке для поперечного сечения MgO -нанотрубки указаны возможные неэквивалентные позиции (1–9) замещения кислорода атомами углерода [256].

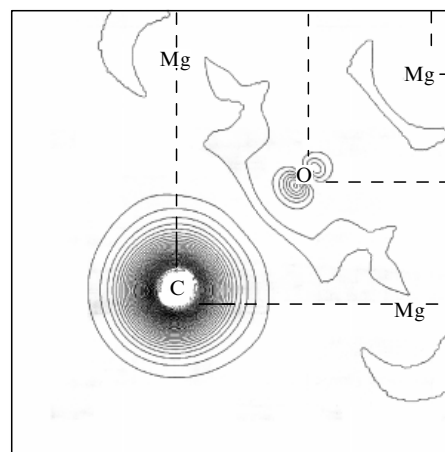


Рис. 20. Карта дифференциальной спиновой плотности $\Delta\rho = \rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow}$ в поперечном сечении нанотрубки из MgO с примесью углерода [256].

изменения спиновых плотностей состояний показаны на рис. 19.

В заключение отметим, что нельзя исключить возможность обнаружения подобных эффектов при допировании *sp*-примесями других синтезированных квазиодномерных наноструктур (полых — нанотрубки и монокристаллических — так называемые наностержни) немагнитных оксидов, таких как монооксид ZnO или диоксиды MO_2 , где $M = Si, Sn, Ge, Pb, Ti$ и т.д. Более того, сходных явлений можно ожидать в области интерфейсов композитных наноструктур, таких как УНТ, покрытые нанослоями различных оксидов, например AlO_x , ZnO_x и др. [259]. Естественно, что проверка этого предположения в каждом конкретном случае требует отдельного исследования.

4. Заключение

В статье предпринята попытка обобщить сведения о намагничивании немагнитных *sp*-кристаллов и наноструктур в результате их допирования немагнитными примесями или при наличии структурных вакансий. Это явление обнаружено и стало предметом систематических исследований сравнительно недавно.

Так, первые предсказания о возникновении спиновых магнитных моментов в CaO при введении в его решетку атомов углерода, бора и азота, сделаны [82, 83] в 2004 г. На возможность намагничивания BN:C-нанотрубок впервые обратили внимание [237] в 2003 г., в этом же году начались работы по детальному исследованию магнетизма УНТ с дефектами стенок [198–200]. Хотя отдельные сведения о возможной роли решеточных вакансий в намагничивании немагнитных фаз относятся к 1970–1980 гг. [108, 109, 111–113], систематическое изучение этого явления [110, 114] началось только в 2002–2005 гг. Тем не менее сейчас уже получены достаточно многочисленные теоретические и экспериментальные свидетельства возможности возникновения примесно- или вакансионно-индуцированных магнитных моментов для широкого класса немагнитных изоляторов. Среди них — кубические оксиды щелочно-земельных металлов, SiO_2 , вюртцитоподобные BeO, ZnO, d^0 -диоксиды Ti, Zr, Hf, нитриды AlN, BN, ряд боридов металлов, K_2S . Выполнены теоретические оценки возможности возникновения в некоторых из этих материалов магнитных структур.

Подводя предварительные итоги проведенных исследований, следует отметить, что можно ожидать намагничивания немагнитной матрицы при ее легировании немагнитными *sp*-примесями и перехода в состояние магнитного полупроводника или полуметаллического магнетика для широкого класса родственных систем — ионных изоляторов или полупроводников. В качестве таковых могут выступать, например, оксиды, хлориды или фториды щелочных или щелочно-земельных металлов с ионным типом межатомных связей. В таблице 4 мы перечисляем наиболее известные оксидные материалы — так называемые "функциональные" оксиды [260], для которых обнаружено или может ожидаться возникновение спиновых магнитных моментов при наличии *sp*-допантов (или решеточных вакансий). Сами допанты должны выбираться так, чтобы орбитальные энергии их *p*-состояний были выше энергии *p*-зоны кислорода (или хлора, фтора) в матрице, для того чтобы эти состояния

Таблица 4. Наиболее известные "функциональные" оксиды — как возможные матрицы для получения магнитных материалов при их допировании непереходными *sp*-элементами или наличии в них решеточных дефектов [260]

Оксид *	Запрещенная щель, эВ	
	Эксперимент	Теория**
MgO	7,8	7,7
SiO₂	9,0	9,2
Al₂O₃	8,8	9,3
ZnO	3,4	4,1
CdO	2,6	2,9
SnO₂	3,6	4,5
HfO₂ (cub)	6,0	6,1
ZrO₂ (cub)	5,8	6,0
ZrSiO₄	7,0	7,0
La₂O₃	6,2	6,9
LaAlO₃	5,7	6,7
SrTiO₃	3,2	3,2
PbTiO₃	3,4	2,0
SrZrO₃	5,5	6,1
SrCu₂O₂	3,3	4,1
CuO₂	2,2	2,3
CuAlO₂	3,5	4,2
CuGaO₂	3,6	3,5
CuInO₂	3,9	2,9
Ga₂O₃	4,7	4,4

* Выделены оксиды, для которых экспериментально обнаружено или предсказано магнитное поведение при наличии *sp*-допантов или решеточных вакансий (см. текст).
 ** Оценки в приближении взвешенной электронной плотности (weighted density approximation) [260].

оказались локализованными в запрещенной щели исходного кристалла и тем самым создавались бы условия для их спонтанной спиновой поляризации. Ориентировочными величинами при таком выборе могут служить значения орбитальных энергий, которые составляют, например, для 2*p*-орбитали: бора $\epsilon_{2p} = -8,4293$ эВ, углерода $\epsilon_{2p} = -11,7885$ эВ, азота $\epsilon_{2p} = -15,4387$ эВ, тогда как для кислорода, образующего валентную зону оксидматрицы, $\epsilon_{2p} = -17,1877$ эВ [261].

Общей теории магнитных явлений в данных материалах пока не существует. Как правило, наблюдаемые эффекты в каждом конкретном случае объясняют на основе качественных моделей с привлечением известных представлений, таких как модель Стокера, модель Хаббарда или теория двойного обмена Зинера. Важно отметить, что одним из наиболее успешных инструментов для предсказания поведения этих материалов и проведения численных оценок параметров их магнитного спектра стали современные вычислительные методы зонной теории — так называемый "первопринципный дизайн" [11] новых *sp*-магнетиков.

С практической точки зрения основной мотивацией обсуждаемых работ служит поиск новых эффективных РФП-материалов для спинтроники, наиболее полно удовлетворяющих эксплуатационным требованиям. Сразу отметим, что пока эти задачи далеки от решения. Очевидно, основным препятствием для получения искоемых материалов (например на основе ионных *sp*-оксидов) является термодинамический фактор, определяющий малую растворимость в таких кристаллах примесей (и узкую область нестехиометрии по катионной и анионной подрешеткам). Это не позволяет достичь в обычных

равновесных условиях необходимой концентрации примесных атомов (вакансий), требуемой для взаимодействия индуцируемых этими дефектами спиновых магнитных моментов, т.е. организации магнитного порядка в системе.

Тем не менее определенные надежды на получение ферромагнетиков связывают [49–56] с переходом в область наноструктурированного состояния вещества, где можно достичь гораздо более значительной степени отклонения от "стехиометрии" образцов (и тем самым многократно усилить эффект намагнитченности структурно или химически несовершенных наноматериалов) по сравнению с таковым для соответствующих кристаллов. В этом отношении очень перспективными в качестве "матриц" для создания новых sp-магнетиков представляются различные неорганические нанотрубки, вопросы синтеза которых уже успешно решены. Работы в указанном направлении быстро развиваются.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 07-03-00026.

Список литературы

- Wolf S A et al. *Science* **294** 1488 (2001)
- Žutić I, Fabian J, Das Sarma S *Rev. Mod. Phys.* **76** 323 (2004)
- Иванов В А и др. *Изв. РАН Сер. хим.* (11) 2255 (2004)
- Jungwirth T et al. *Rev. Mod. Phys.* **78** 809 (2006)
- Liu X, Furdyna J K *J. Phys.: Condens. Matter* **18** R245 (2006)
- Chelikowsky J R, Kaxiras E, Wentzcovitch R *Phys. Status Solidi B* **243** 2133 (2006)
- Felser C, Fecher G H, Balke B *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 668 (2007)
- De Groot R A et al. *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024 (1983)
- Ирхин В Ю, Капнельсон М И *УФН* **164** 705 (1994)
- Pickett W E, Moodera J S *Phys. Today* **54** (5) 39 (2001)
- Katayama-Yoshida H et al. *Phys. Status Solidi A* **204** 15 (2007)
- Ohno H et al. *Appl. Phys. Lett.* **69** 363 (1996)
- Sato K, Katayama-Yoshida H *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L334 (2001)
- Sato K, Dederics P H, Katayama-Yoshida H *Europhys. Lett.* **61** 403 (2003)
- Saeki H, Tabata H, Kawai T *Solid State Commun.* **120** 439 (2001)
- Ueda K, Tabata H, Kawai T *Appl. Phys. Lett.* **79** 988 (2001)
- Saito H et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 207202 (2003)
- Hashimoto M et al. *Solid State Commun.* **122** 37 (2002)
- Pickett W E, Singh D J *Phys. Rev. B* **53** 1146 (1996)
- Pickett W E *Phys. Rev. B* **57** 10613 (1998)
- Szotek Z et al. *Phys. Rev. B* **68** 104411 (2003)
- Park M S, Min B I *Phys. Rev. B* **71** 052405 (2005)
- Шенин И Р, Кожевников В Л, Ивановский А Л *Письма в ЖЭТФ* **82** 239 (2005)
- Шенин И Р, Кожевников В Л, Ивановский А Л *ФТП* **40** 1295 (2006)
- Park M S, Min B I *Phys. Rev. B* **68** 224436 (2003)
- Chien C-H et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **282** 275 (2004)
- Feng X J *Phys.: Condens. Matter* **16** 4251 (2004)
- Ye L-H, Freeman A J, Delley B *Phys. Rev. B* **73** 033203 (2006)
- Buchholz D B et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 082504 (2005)
- Osuch K, Lombardi E B, Adamowicz L *Phys. Rev. B* **71** 165212 (2005)
- Makarova T L et al. *Nature* **413** 716 (2001)
- Esquinazi P et al. *Phys. Rev. B* **66** 024429 (2002)
- Макарова Т Л *ФТП* **38** 641 (2004)
- Akimitsu J et al. *Science* **293** 1125 (2001)
- Young D P et al. *Nature* **397** 412 (1999)
- Ott H R et al. *Physica B* **281–282** 423 (2000)
- Venkatesan M, Fitzgerald C B, Coey J M D *Nature* **430** 630 (2004)
- Venkatesan M et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 177206 (2004)
- Coe J M D et al. *Phys. Rev. B* **72** 024450 (2005)
- Yoshizawa K et al. *Carbon* **32** 1517 (1994)
- Fujita M et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1920 (1996)
- Shibayama Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 1744 (2000)
- Andriotis A N et al. *Europhys. Lett.* **72** 658 (2005)
- Panich M, Shames A I, Nakajima T *J. Phys. Chem. Solids* **62** 959 (2001)
- Harigaya K *Chem. Phys. Lett.* **340** 123 (2001)
- Park N et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 237204 (2003)
- Chan J A et al. *Phys. Rev. B* **70** 041403(R) (2004)
- Andriotis A N et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 026801 (2003)
- Hong N H et al. *Phys. Rev. B* **73** 132404 (2006)
- Yoon S D et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **18** L355 (2006)
- Hong N H, Poirot N, Sakai J *Appl. Phys. Lett.* **89** 042503 (2006)
- Schwartz D A, Gamelin D R *Adv. Mater.* **16** 2115 (2004)
- Radovanovic P V, Gamelin D R *Phys. Rev. Lett.* **91** 157202 (2003)
- Hong N H et al. *Phys. Rev. B* **72** 45336 (2005)
- Sundaresan A et al. *Phys. Rev. B* **74** 161306(R) (2006)
- Hong N H, Sakai J, Brizé V *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 036219 (2007)
- Meier R J, Helmholtz R B *Phys. Rev. B* **29** 1387 (1984)
- Attema J J et al. *J. Am. Chem. Soc.* **127** 16325 (2005)
- Band A et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 12360 (2004)
- Edwards D M, Katsnelson M I *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 7209 (2006)
- Kusakabe K et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **16** S5639 (2004)
- Sieberer M et al. *Phys. Rev. B* **73** 024404 (2006)
- Yao K L et al. *Phys. Lett. A* **359** 326 (2006)
- Mori T, Otani S *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** 1789 (2002)
- Matsubayashi K et al. *Nature* **420** 143 (2002)
- McConnell H M *Proc. R. A. Welch Found. Chem. Res.* **11** 144 (1967)
- LePage T J, Breslow R J *Am. Chem. Soc.* **109** 6412 (1987)
- Van Vleck J H *Rev. Mod. Phys.* **25** 220 (1953)
- Stoneham A M, Pathak A P, Bartram R H *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9** 73 (1976)
- Awaga K, Sugano T, Kinoshita M *Chem. Phys. Lett.* **141** 540 (1987)
- Sinha B, Ramasesha S *Phys. Rev. B* **48** 16410 (1993)
- Анисимов В И, Антропов В Н, Губанов В А, Ивановский А Л, Курмаев Э З, Лихтенштейн А И, Постников А В *Электронная структура примесей и дефектов в переходных металлах, их сплавах и соединениях* (М.: Наука, 1989)
- Freeman A J, Wu R Q *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **106** 397 (1991)
- Саврасов С Ю, Максимов Е Г *УФН* **165** 773 (1995)
- Freeman A J, Nakamura K *Phys. Status Solidi B* **241** 1399 (2004)
- Nesbet R K *Mod. Phys. Lett. B* **18** (2/3) 73 (2004)
- Savrasov S Y et al. *Z. Kristallogr.* **220** 473 (2005)
- Matar S F et al. *Prog. Solid State Chem.* **34** 21 (2006)
- Yamanaka S, Yamaguchi K *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77** 1269 (2004)
- Kotliar G et al. *Rev. Mod. Phys.* **78** 865 (2006)
- Osorio-Guillén J et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 107203 (2006)
- Kenmochi K et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L934 (2004)
- Seike M et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L579 (2004)
- Банников В В, Шенин И Р, Ивановский А Л *Письма ЖТФ* **33** (13) 1 (2007)
- Dinh V A et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 093705 (2006)
- Kim J H et al. *Physica B* **327** 304 (2003)
- Ando K et al. *J. Appl. Phys.* **89** 7284 (2001)
- Sluiter M H F et al. *Phys. Rev. Lett.* **94** 187204 (2005)
- Jung S et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 4561 (2002)
- Sharma P et al. *Nature Mater.* **2** 673 (2003)
- Risbud A S et al. *Phys. Rev. B* **68** 205202 (2003)
- Kittilstved K R, Norberg N S, Gamelin D R *Phys. Rev. Lett.* **94** 147209 (2005)
- Thota S, Dutta T, Kumar J J *Phys.: Condens. Matter* **18** 2473 (2006)
- Sandraskii L M, Bruno P *Phys. Rev. B* **73** 045203 (2006)
- Petit L et al. *Phys. Rev. B* **73** 045107 (2006)
- Gopal P, Spaldin N A *Phys. Rev. B* **74** 094418 (2006)
- 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)
- Шенин И Р и др. *Письма в ЖЭТФ* **85** 298 (2007)
- Pan H et al., *cond-mat/0610870*
- Patterson C H *Phys. Rev. B* **74** 144432 (2006)
- Kenmochi K et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** L51 (2005)
- Dinh V A, Sato K, Katayama-Yoshida H *Solid State Commun.* **136** 1 (2005)
- Akai H *Phys. Rev. Lett.* **81** 3002 (1998)
- Kenmochi K et al. *J. Supercond.: Incorpor. Novel Magn.* **18** 37 (2005)

105. Wu R Q et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 142501 (2006)
106. Wu R Q et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 569 (2006)
107. Liu R F, Cheng C *Phys. Rev. B* **76** 014405 (2007); cond-mat/0703356
108. Watkins G D, in *Radiation Damage in Semiconductors* (Ed. P Baruch) (Paris: Dunod, 1964) p. 97
109. Kennedy T A et al. *Phys. Rev. Lett.* **50** 1281 (1983)
110. Elfmov I S, Yunoki S, Sawatzky G A *Phys. Rev. Lett.* **89** 216403 (2002)
111. Abraham M M et al. *Solid State Commun.* **16** 1209 (1975)
112. Halliburton L E et al. *Phys. Rev. B* **8** 1610 (1973)
113. Rose B H, Halliburton L E *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7** 3981 (1974)
114. Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B *Nature Mater.* **4** 173 (2005)
115. Coey J M D *Solid State Sci.* **7** 660 (2005)
116. Skomski R, Coey J M D *Permanent Magnetism* (Bristol: IOP Publ., 1999)
117. Das Pemmaraju Ch, Sanvito S *Phys. Rev. Lett.* **94** 217205 (2005)
118. Bouzerar G, Ziman T *Phys. Rev. Lett.* **96** 207602 (2006)
119. Weng H, Dong J *Phys. Rev. B* **73** 132410 (2006)
120. Anisimov V I et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 1695 (2006)
121. Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K *Phys. Rev. B* **44** 943 (1991)
122. Chambers S A, Heald S M, Droubay T *Phys. Rev. B* **67** 100401 (2003)
123. Yamada Y et al. *J. Appl. Phys.* **96** 5097 (2004)
124. Banerjee S et al., cond-mat/0702486
125. Zhang S B, Wei S-H, Zunger A *Phys. Rev. B* **63** 075205 (2001)
126. Sridharan V, et al., cond-mat/0701232
127. Vonlanthen P et al. *Phys. Rev. B* **62** 10076 (2000)
128. Bennett M C et al. *Phys. Rev. B* **69** 132407 (2004)
129. Rhyee J-S, Cho B K *J. Appl. Phys.* **95** 6675 (2004)
130. Dorneles L S et al. *Appl. Phys. Lett.* **85** 6377 (2004)
131. Cao M H et al. *J. Inorg. Mater.* **21** 640 (2006)
132. Monnier R, Delley B *Phys. Rev. Lett.* **87** 157204 (2001)
133. Anderson P W, Hasegawa H *Phys. Rev.* **100** 675 (1955)
134. Pentcheva R, Pickett W E *Phys. Rev. B* **74** 035112 (2006)
135. Okamoto S, Millis A J, Spaldin N A *Phys. Rev. Lett.* **97** 056802 (2006)
136. Ohtomo A, Hwang H Y *Nature* **427** 423 (2004)
137. Nakagawa N, Hwang H Y, Muller D A *Nature Mater.* **5** 204 (2006)
138. Ohtomo A et al. *Nature* **419** 378 (2002)
139. Brinkman A et al., cond-mat/0703028
140. Iijima S *Nature* **347** 56 (1991)
141. Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (San Diego: Academic Press, 1996)
142. Harris P J F *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1999) [Харрис П Углеродные нанотрубы и родственные наноструктуры (М.: Техносфера, 2003)]
143. Ciraci S et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **16** R901 (2004)
144. Hirsch A *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** 1853 (2002)
145. Endo M et al. *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **362** 2223 (2004)
146. Захарова Г С и др. *Усп. химии* **74** 651 (2005)
147. Yang C-K, Zhao J, Lu J P *Phys. Rev. Lett.* **90** 257203 (2003)
148. Fujima N, Oda T *Phys. Rev. B* **71** 115412 (2005)
149. Kang Y J et al. *Phys. Rev. B* **71** 115441 (2005)
150. Ivanovskaya V V, Köhler C, Seifert G *Phys. Rev. B* **75** 075410 (2007)
151. Елецкий А В *УФН* **174** 1191 (2004)
152. Terrones H et al. *Solid State Sci.* **8** 303 (2006)
153. Fagan S B, Fazzio A, Mota R *Nanotechnology* **17** 1154 (2006)
154. Xiang H J et al. *New J. Phys.* **7** 39 (2005)
155. Oku T, Narita I, Tokoro H *J. Phys. Chem. Solids* **67** 1152 (2006)
156. Peng G W, Huan A C H, Feng Y P *Appl. Phys. Lett.* **88** 193117 (2006)
157. Singh A K et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 146802 (2003)
158. Hao S et al. *Phys. Rev. B* **69** 113403 (2004)
159. Wang Q et al. *Phys. Rev. B* **73** 205320 (2006)
160. Seong H K et al. *Adv. Mater.* **18** 3019 (2006)
161. Wu X, Zeng X C *J. Chem. Phys.* **125** 044711 (2006)
162. Chavan S A, Yakhmi J V, Gopalakrishnan I K *Mater. Sci. Eng. C* **3** 175 (1995)
163. Bag D S, Maiti S *J. Polymer Mater.* **16** 187 (1999)
164. Batten S R, Murray K S *Coordinat. Chem. Rev.* **246** 103 (2003)
165. Mroziński J *Coordinat. Chem. Rev.* **249** 2534 (2005)
166. Shimizu K et al. *Phys. Rev. B* **74** 172413 (2006)
167. Stamenov P, Coey J M D *J. Magn. Magn. Mater.* **290–291** 279 (2005)
168. Ивановский А Л *Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества* (Екатеринбург: Изд-во УРО РАН, 1999)
169. Ивановский А Л *Усп. химии* **68** 119 (1999)
170. Ивановский А Л *Усп. химии* **71** 203 (2002)
171. Ajayan P M, Ebbesen T W *Rep. Prog. Phys.* **60** 1025 (1997)
172. Елецкий А В *УФН* **167** 945 (1997)
173. Елецкий А В *УФН* **172** 401 (2002)
174. Лозовик Ю Е, Попов А М *УФН* **167** 751 (1997)
175. Nikolic A et al. *Adv. Mater. Proc.* **282** 83 (1998)
176. Subramoney S *Adv. Mater.* **10** 1157 (1998)
177. Terrones M et al. *Fullerenes Related Struct.* **199** 198 (1999)
178. Braun T, Schubert A P, Kostoff R N *Chem. Rev.* **100** 23 (2000)
179. Раков Э Г *Усп. химии* **69** 41 (2000)
180. Раков Э Г *Усп. химии* **70** 934 (2001)
181. Раков Э Г *Усп. химии* **76** 3 (2007)
182. Popov V N *Mater. Sci. Eng. R* **43** 61 (2004)
183. Ramirez A P *Bell Lab. Tech. J.* **10** 171 (2005)
184. Belin T, Epron F *Mater. Sci. Eng. B* **119** 105 (2005)
185. Елецкий А В *УФН* **177** 233 (2007)
186. Дьячков П Н *Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения* (М.: БИНОМ, 2006)
187. Ovchinnikov A A, Spector V N *Synth. Met.* **27** 615 (1988)
188. Ovchinnikov A A, Shamovsky I L *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **251** 133 (1991)
189. Rode A V et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **290–291** 298 (2005)
190. Rode A V et al. *Current Appl. Phys.* **6** 549 (2006)
191. Heimann R B, Evsyukov S E, Koga Y *Carbon* **35** 1654 (1997)
192. Domingos H S J *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 9083 (2004)
193. Strong R T et al. *Phys. Rev. B* **70** 045101 (2004)
194. Ивановский А Л *Журн. неорг. химии* **50** 1408 (2005)
195. Son Y-W et al. *Nature* **444** 347 (2006)
196. Hill E W et al. *IEEE Trans. Magn.* **42** 2694 (2006)
197. Katsnelson M I *Mater. Today* **10** 20 (2007)
198. Owens F J *Mol. Phys.* **104** 3107 (2006)
199. Goerbig M O, Moessner R, Douçot B *Phys. Rev. B* **74** 161407(R) (2006)
200. Rycerz A, Tworzydło J, Beenakker C W J *Nature Phys.* **3** 172 (2007)
201. Wakabayashi K et al. *Physica B* **280** 388 (2000)
202. Fujita M et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1920 (1996)
203. Yazyev O V, Helm L *Phys. Rev. B* **75** 125408 (2007)
204. Peres N M R, Guinea F, Castro Neto A H *Phys. Rev. B* **72** 174406 (2005)
205. Peres N M R, Guinea F, Castro Neto A H *Phys. Rev. B* **73** 125411 (2006)
206. Wehling T O et al., cond-mat/0703390
207. Andriotis A N et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 026801 (2003)
208. Kim Y-H et al. *Phys. Rev. B* **68** 125420 (2003)
209. Lehtinen P O et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 017202 (2003)
210. Park N et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 237204 (2003)
211. Ma Y et al. *New J. Phys.* **6** 68 (2004)
212. Kusakabe K, Maruyama M *Phys. Rev. B* **67** 092406 (2003)
213. Pisani L et al. *Phys. Rev. B* **75** 064418 (2007)
214. Chen R B et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 1404 (2005)
215. Mestechkin M M *Physica B* **382** 305 (2006)
216. Okada S, Oshiyama A *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** 1510 (2003)
217. Ma Y et al. *Phys. Rev. B* **72** 085451 (2005)
218. Pei X, Yang X, Dong J *Phys. Rev. B* **73** 195417 (2006)
219. Ma Y et al. *Phys. Rev. B* **72** 205416 (2005)
220. Likodimos V, Glenis S, Lin C L *Phys. Rev. B* **72** 045436 (2005)
221. Tsai C C et al. *Physica E* **30** 86 (2005)
222. Si M S, Xue D S *Phys. Rev. B* **75** 193409 (2007)
223. Sun C Q *Prog. Solid State Chem.* **35** 1 (2007)
224. Orellana W, Fuentealba P *Surf. Sci.* **600** 4305 (2006)
225. Lehtinen P O et al. *Phys. Rev. B* **69** 155422 (2004)
226. Yang X, Dong J *Appl. Phys. Lett.* **86** 163105 (2005)
227. Céspedes O et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **16** L155 (2004)
228. Головачева А Ю, Дьячков П Н *Письма в ЖЭТФ* **82** 834 (2005)

229. Еняшин А Н, Зейферт Г, Ивановский А Л *Письма в ЖЭТФ* **80** 709 (2004)
230. Ma R et al. *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **362** 2161 (2004)
231. Oku T, Narita I, Nishiwaki A *Mater. Manufact. Proc.* **19** 1215 (2004)
232. Fu J J et al. *Nanotechnology* **15** 727 (2004)
233. Wu H S, Jia J F *Prog. Chem.* **16** 6 (2004)
234. Xu F F et al. *J. Chem. Phys.* **119** 3436 (2003)
235. Terrones M et al. *Adv. Mater.* **15** 1899 (2003)
236. Akdim B et al. *Phys. Rev. B* **67** 245404 (2003)
237. Choi J et al. *Phys. Rev. B* **67** 125421 (2003)
238. Golberg D et al. *Chem. Phys. Lett.* **308** 337 (1999)
239. Chopra N G et al. *Science* **269** 966 (1995)
240. Loiseau A et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 4737 (1996)
241. Wu R Q et al. *Appl. Phys. Lett.* **86** 122510 (2005)
242. Guo C S, Fan W J, Zhang R Q *Solid State Commun.* **137** 246 (2006)
243. Li F et al. *Phys. Lett. A* **357** 369 (2006)
244. Si M S, Xue D S *Europhys. Lett.* **76** 664 (2006)
245. Guerini S, Kar T, Piquini P *Eur. Phys. J. B* **38** 515 (2004)
246. Saulig-Wenger K et al. *J. Phys. IV (France)* **124** 99 (2005)
247. Hao S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 8453 (2006)
248. Goldberger J et al. *Nature* **422** 599 (2003)
249. Hu J et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 3493 (2003)
250. Tondare V N et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 4813 (2002)
251. Zhang D, Zhang R Q *Chem. Phys. Lett.* **371** 426 (2003)
252. Wu Q et al. *J. Am. Chem. Soc.* **125** 10176 (2003)
253. Simeoni M et al. *Nanotechnology* **17** 3166 (2006)
254. Balasubramaniam C et al. *Chem. Phys. Lett.* **383** 188 (2004)
255. Захарова Г С, Волков В Л, Ивановская В В, Ивановский А Л *Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов* (Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2005)
256. Shein I R, Enyashin A N, Ivanovskii A L *Phys. Rev. B* **75** 245404 (2007)
257. Li Y B et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 999 (2003)
258. Yang Q et al. *Nanotechnology* **15** 1004 (2004)
259. Ikuno T et al. *J. Appl. Phys.* **98** 114305 (2005)
260. Robertson J, Xiong K, Clark S J *Thin Solid Films* **496** 1 (2006)
261. Фудзинага С *Метод молекулярных орбиталей* (М.: Мир, 1983)

Magnetic effects in nonmagnetic sp-materials induced by sp-impurities and sp-defects

A.L. Ivanovskii

*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Pervomaiskaya 91, 620041 Ekaterinburg, Russian Federation
Tel. (7-343) 374-53 31. Fax (7-343) 374-44 95
E-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru*

This paper is a state-of-the-art review of research on the first-principle modeling, synthesis, properties, and application prospects of a new class of magnetic materials which are obtained by doping nonmagnetic sp-compounds (oxides, chalcogenides, and borides of nontransition sp-elements) or nanostructures (carbon, BN, AlN and MgO nanotubes) by nonmagnetic sp-impurities or, alternatively, in which structural vacancies or topological defects are present.

PACS numbers: **71.23. – k, 71.55. – i, 75.20. – g, 75.75. + a**

DOI: 10.3367/UFNr.0177.200710b.1083

Bibliography — 261 references

Received 3 April 2007, revised 4 June 2007

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **177** (10) 1083 – 1105 (2007)

Physics – Uspekhi **50** (10) (2007)