

## Намагничивание оксида бериллия в присутствии немагнитных примесей: бора, углерода и азота

И. Р. Шейн<sup>1)</sup>, М. В. Рыжков<sup>+</sup>, М. А. Горбунова\*, Ю. Н. Макурин\*, А. Л. Ивановский<sup>+</sup>

<sup>+</sup>Институт химии твердого тела Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

\*Уральский государственный технический университет УГТУ-УПИ, 620001 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 11 января 2007 г.

После переработки 29 января 2007 г.

Представлены результаты исследований методами теории функционала плотности (DFT) электронных и магнитных состояний немагнитного изолятора – оксида бериллия – при его легировании немагнитными 2*p*-элементами: бором, углеродом и азотом. Обнаружен эффект спиновой поляризации состояний 2*p*-примесей и переход легированных систем BeO:(B,C,N) в состояния магнитного полупроводника или магнитного полуметалла. Обсуждены возможности получения новых магнитных материалов легированием немагнитных изоляторов немагнитными *p*-примесями.

PACS: 71.15.Мь, 71.55.–i, 75.20.Hr

Одним из наиболее эффективных приемов направленного воздействия на физические свойства материалов является их легирование. Так, введение в состав сплавов и соединений инородных примесей часто позволяет *плавно регулировать* их функциональные характеристики. В то же время, присутствие легирующих примесей может привести к *радикальным изменениям* свойств исходной матрицы. Например, помещение примеси бора в решетку алмаза (изолятор) или кремния (полупроводник) переводит системы C:B и Si:B в сверхпроводящее состояние с критическими температурами  $T_C \sim 2.5\text{--}7.0\text{ K}$  [1] и около 0.35 K [2], соответственно.

Ряд интересных магнитных явлений в системах матрица – легирующая примесь возникает в результате спиновых и зарядовых корреляций. Такие эффекты использованы, в частности, при поиске и создании нового класса так называемых магнитных полуметаллов (МПМ), см. [3, 4]. Как известно, спектр МПМ имеет металлоподобный вид для одной проекции спина (плотность носителей  $N_{\uparrow}(E_F) > 0$ ), но содержит запрещенную щель для противоположной проекции спина ( $N_{\downarrow}(E_F) = 0$ ), и в идеальном случае поляризация спиновой плотности на уровне Ферми  $P = \{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)\} / \{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)\} = 1$ . В результате проводимость магнитных полуметаллов осуществляется по выделенным спиновым каналам, и эти материалы обнаруживают нетривиальные спин-зависящие транспортные свойства, перспективные для спиновой электроники [5].

Указанные МПМ могут быть успешно созданы при легировании различных тетра- или октаэдрически координированных кристаллов – например, со структурами типа сфалерита, вюртцита или перовскита. Так, искомое МПМ и псевдо-МПМ поведение октаэдрически координированных (кубических) перовскитов  $AMO_3$  (где А – лантаниды или щелочноземельные металлы, М – переходные *d*-металлы) удалось достичь при контроле типа носителей и ширины  $M d_{\uparrow\downarrow}$ -зоны за счет легирования: (i) немагнитной подрешетки А немагнитными ионами [6], (ii) магнитной подрешетки М магнитными ионами [7, 8]; или (iii) магнитной подрешетки М немагнитными ионами [9]. Физическая картина формирования МПМ состояния этих магнетиков определяется достаточно сложной комбинацией сверхобменных взаимодействий в цепях: магнитные ионы (М) – кислород и конкуренцией гибридационных  $pd_{\sigma}$ -,  $pd_{\pi}$ -эффектов М с кислородом [6–9]. Аналогичный прием успешно применен для создания МПМ на основе серии тетра-координированных сфалеритоподобных фаз (CrAs, MnAs и т.д.) [10, 11].

Важно подчеркнуть, что подавляющее большинство известных МПМ содержит магнитные *d*-атомы с открытыми оболочками  $d^n$  ( $1 \leq n \leq 9$ ) или различные комбинации нескольких разноразных магнитных атомов.

В настоящем сообщении обсуждается принципиально иной способ создания МПМ – за счет легирования *немагнитной* матрицы примесями *немагнитных* атомов. Эта возможность иллюстрируется на примере систем BeO:(B,C,N) с помощью теории

<sup>1)</sup>e-mail: shein@ihim.uran.ru

функционала плотности (density functional theory – DFT).

В качестве исходной матрицы мы рассмотрели вюртцитоподобный (тип *B4*) моноксид бериллия  $\text{BeO}$  – немагнитный изолятор с шириной запрещенной щели (ЗЩ) около 10 эВ, широко применяющийся в качестве огнеупоров в специальной металлургии, материалов для изоляторов-теплопроводов, отражателя нейтронов или нейтронных фильтров, в лазерной технике, дозиметрии ионизирующего излучения, радиотехнических СВЧ-устройствах и других областях, см. [12].

Легирующими примесями, замещающими в решетке  $\text{BeO}$  атомы кислорода, выступали *2p*-элементы: бор, углерод и азот. Эти элементы могут как присутствовать в образцах при их синтезе, так и специально вводиться в состав  $\text{BeO}$  для модификации свойств: например, борсодержащая  $\text{BeO}$ -керамика представляет интерес как материал экранов для защиты от нейтронов различных энергий [12].

Расчеты зонной структуры систем  $\text{BeO}:(\text{B}, \text{C}, \text{N})$  проведены методом *ab initio* VASP-PAW [13–15]. Поскольку в рамках локальных обменно-корреляционных потенциалов не всегда воспроизводится корректное спиновое состояние, в настоящей работе зонные расчеты были выполнены с нелокальной обобщенной градиентной аппроксимацией обменно-корреляционного потенциала (GGA) в форме PBE [16]. Использовали 72-атомные суперячейки  $\text{Be}_{36}\text{O}_{35}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{N}$ ), описывающие формальные составы легированных систем  $\text{BeO}_{0.972}\text{X}_{0.028}$ . Геометрия всех систем оптимизировалась по условию минимума полной энергии с точностью 0.01 мЭВ, в спин-поляризованных расчетах предполагался ферромагнитный тип магнитного упорядочения.

Для детального изучения процесса формирования магнитных состояний примеси в оксиде бериллия во взаимосвязи с эффектами орбитального смешивания и атомными зарядовыми состояниями проведены расчеты 131-атомных фрагментов кристаллической решетки идеального и допированного углеродом оксида бериллия  $\text{Be}_{44}\text{O}_{87}$  и  $\text{Be}_{44}\text{CO}_{86}$  в рамках DFT-метода дискретного варьирования (ДВ) [17] с LSDA обменно-корреляционным потенциалом в форме [18] и оригинальной процедурой вычисления эффективных зарядов на атомах ( $Q_{\text{эф}}$ ) [19]. Этот подход для расчета  $Q_{\text{эф}}$  как интегралов от электронной плотности  $\rho(r)$ , заключенной между точками ее минимума [20], реализован в методе ДВ так, что позволяет вычислять  $Q_{\text{эф}}$  на основе производных  $\rho(r)$  по направлению без локализации точек ее минимума [19], то есть определять физически обоснованные

величины атомных зарядов многоатомной системы. Кроме того, отдельное интегрирование  $\rho(r)$  для двух проекций спина и вычисление их разности позволяет найти интегральный спиновый магнитный момент (ММ) на каждом атоме.

В согласии с предшествующими данными (см. [12]), наши расчеты показали, что основное состояние идеального вюртцитоподобного  $\text{BeO}$  – немагнитное; его полностью занятая валентная зона образована преимущественно *2p*-орбиталями кислорода (с малой примесью  $\text{Be}2s, 2p$ -состояний) и отделена от свободной  $\text{Be}2p$  – подобной зоны проводимости прямой ЗЩ (межзонный переход в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна). Тогда, согласно представлениям известной модели жесткой полосы, можно предположить, что, например, для легированной системы  $\text{BeO}:\text{C}$  замещение части атомов кислорода на углерод приведет к уменьшению электронной концентрации в системе, частичному опустошению верхних валентных  $\text{BeO}$  зон и, как результат, к сдвигу уровня Ферми ( $E_F$ ) в область валентной *O2p*-подобной полосы. В итоге  $\text{BeO}_{0.97}\text{C}_{0.03}$  перейдет в металлоподобное состояние.

Расчеты показали, что перестройка зонной структуры при легировании  $\text{BeO}$  указанными *2p*-элементами имеет принципиально иной характер. Например, из рис.1 видно, что спектр  $\text{BeO}_{0.972}\text{C}_{0.028}$  имеет вид, характерный для МПМ материалов: для одной спиновой подсистемы плотность носителей на уровне Ферми  $N_{\downarrow}(E_F) > 0$ , тогда как спектр плотности состояний (ПС) носителей с противоположной проекцией спина содержит запрещенную щель ( $N_{\uparrow}(E_F) = 0$ ). Анализ парциальных ПС демонстрирует, что обнаруженный эффект обусловлен спонтанной спиновой поляризацией *2p*-зон примесных атомов углерода, которые располагаются выше валентной *O2p*-зоны матрицы. Видно, что для высокоспиновой подсистемы реализуется изоляторное состояние: *C2p<sub>↑</sub>*-орбитали полностью заполнены и  $N_{\uparrow}(E_F) = 0$ . Наоборот, для низкоспиновой подсистемы  $E_F$  пересекает частично занятую полосу *C2p<sub>↓</sub>*-состояний, и спектр имеет металлический характер. В результате для системы  $\text{BeO}:\text{C}$  проводимость будет осуществляться исключительно за счет спиновых *C2p<sub>↓</sub>*-состояний.

ДВ расчет кластера  $\text{Be}_{44}\text{CO}_{86}$  позволил рассмотреть трансформацию энергетических уровней и структуры электронных состояний примесного атома *C* при замещении им кислорода в матрице  $\text{BeO}$ . На рис.2 представлены парциальные плотности *C2p*- и *O2p*-состояний на различных стадиях расчета. Соответствующие значения  $Q_{\text{эф}}$  и магнитных моментов (ММ) на атомах даны в табл.1. При помещении нейтрального атома углерода в

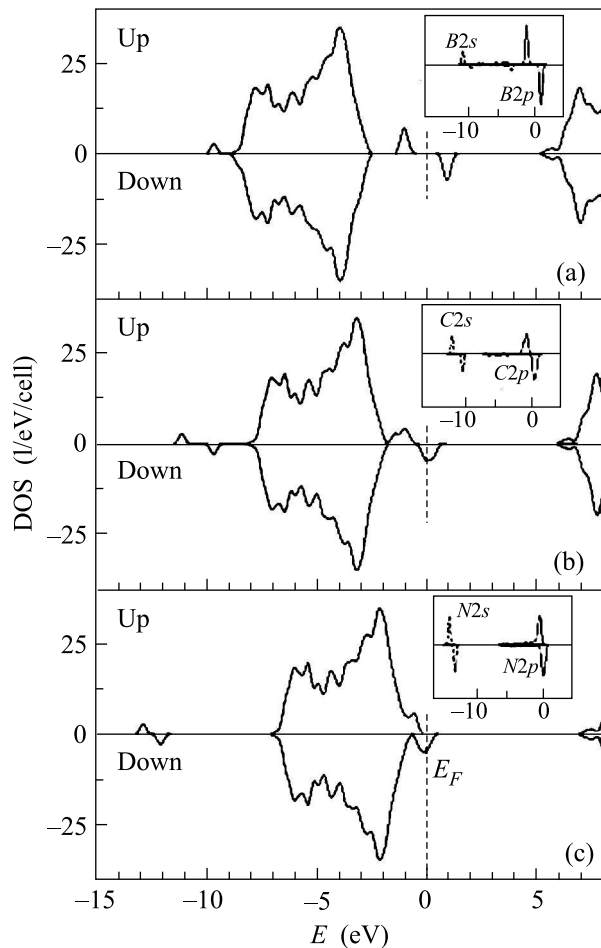


Рис.1. Спиновые плотности состояний для легированных систем: (а) – BeO:B, (б) – BeO:C и (с) – BeO:N. Расчеты методом VASP-PAW. Вставки: спиновые плотности 2p-состояний легирующих атомов: бора, углерода и азота. Уровень Ферми  $E_F = 0$  эВ

Таблица 1

**Интегральные эффективные заряды  $Q_{эф}$  (e) и магнитные моменты (ММ,  $\mu_B$ ) на атомах для различных этапов ДВ расчета BeO:C: I – после первой итерации, II – после третьей итерации, III – самосогласованный расчет**

|           | Be       |      | O        |      | C        |      |
|-----------|----------|------|----------|------|----------|------|
|           | $Q_{эф}$ | ММ   | $Q_{эф}$ | ММ   | $Q_{эф}$ | ММ   |
| BeO       | 0.91     | 0.0  | -0.91    | 0.0  | –        | –    |
| BeO:C I   | 0.76     | 0.0  | -0.95    | 0.0  | -2.71    | 0.0  |
| BeO:C II  | 0.79     | 0.03 | -0.88    | 0.09 | -1.54    | 0.58 |
| BeO:C III | 0.84     | 0.08 | -0.93    | 0.06 | -0.83    | 1.15 |

решетку BeO его энергетические уровни располагаются на 2эВ ниже валентной O2p-зоны, что, естественно, приводит к смещению электронной

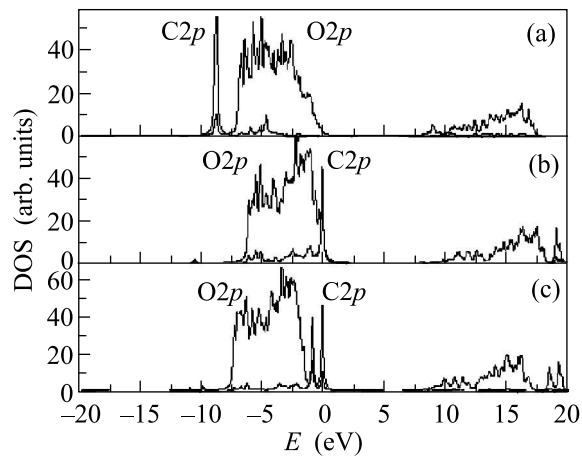


Рис.2. Парциальные плотности O2p- и C2p-состояний для легированной системы BeO:C: (а) – после первой итерации, (б) – после третьей итерации, (с) – самосогласованный расчет. Вычисления методом ДВ. Уровень Ферми  $E_F = 0$  эВ

плотности в область примеси, табл.1. При этом спиновая поляризация C2p не наблюдается. Переход электронной плотности к углероду, в свою очередь, приводит к тому, что энергия C2p-орбиталей начинает повышаться, и после третьей итерации они оказываются выше края валентной зоны. При этом электронная плотность начинает смещаться с примеси на матрицу, и на атоме углерода появляется спиновый момент. Последнее является следствием того, что C2p<sub>↑</sub>-орбитали оказываются заполнены, а две из трех C2p<sub>↓</sub> – вакантны. Однако разность их энергий составляет менее 0.01эВ. Формальная конфигурация примесного атома 2p<sup>4</sup>, но за счет гибридизации с O2p- и Be2p-состояниями заряд на углероде  $Q_{эф}^C = -1.54e$ , а суммарный ММ равен 0.58  $\mu_B$  (табл.1). Дальнейший итерационный процесс показывает, что магнитное состояние примеси энергетически более выгодно, разность энергий C2p-орбиталей с разными проекциями спина увеличивается и достигает 0.85эВ (рис.2). В итоге заряд на примесном атоме уменьшается до  $Q_{эф}^C = -0.83$ , а его магнитный момент равен 1.15  $\mu_B$ .

Подчеркнем, что для легированной системы BeO:C максимальное спиновое расщепление испытывает 2p-оболочка примесного центра, тогда как индуцированные ММ ближайших к примеси атомов матрицы – бериллия и кислорода (за счет гибридизации C2p – Be2s, 2p-, O2p-орбиталей – см. табл.1 и карту зарядовой плотности  $\rho$ , рис.3) много меньше: около 0.08  $\mu_B$  и 0.06  $\mu_B$ , соответственно. Общую картину намагничивания системы BeO:C наглядно демонстрирует карта дифференциальной

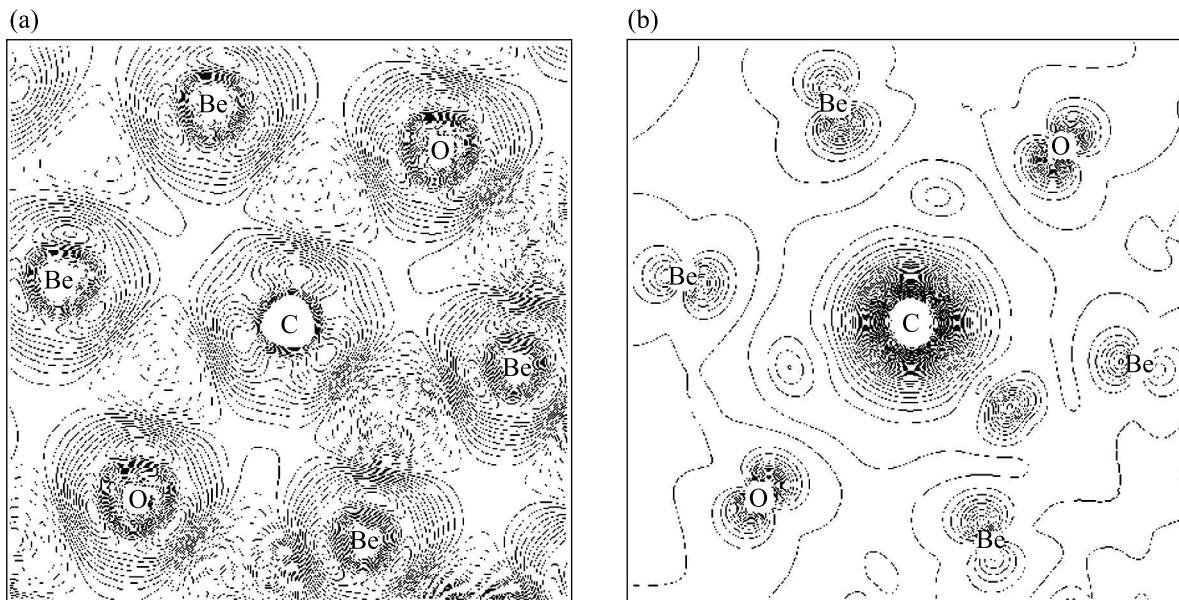


Рис.3. Карты пространственных распределений: (а) полной зарядовой плотности ( $\rho$ ) и (б) дифференциальной спиновой плотности ( $\Delta\rho_{\downarrow\uparrow} = \rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow}$ ) для легированной системы BeO:C. Расчеты методом VASP-PAW

спиновой плотности  $\Delta\rho_{\downarrow\uparrow} = \rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow}$ , рис.3. Следует также заметить, что контуры  $\Delta\rho_{\downarrow\uparrow}$  заметно деформированы в направлении линий межатомных связей, указывая на участие нескомпенсированной спиновой плотности в связывающих состояниях легирующая примесь – матрица.

Для изучения корреляции магнитных и зарядовых состояний мы провели также ДВ расчеты системы BeO:C в спин-ограниченном варианте. Обнаружено, что различия атомных зарядов ( $\Delta Q$ ) BeO:C в магнитном ( $Q^m$ ) и немагнитном ( $Q^{nm}$ ) состояниях ( $\Delta Q = Q^m - Q^{nm}$ ) оказываются весьма незначительными и составляют: для примеси углерода  $\Delta Q = 0.12e$ , для ближайших к примеси атомов бериллия  $\Delta Q = 0.06e$ , зарядовые состояния атомов кислорода в магнитном и немагнитном состояниях практически не меняются.

Следует подчеркнуть, что эффект спинового расщепления состояний примеси углерода в BeO хорошо воспроизводится в расчетах с разными формами обменно-корреляционного потенциала (GGA-PBE [16] и Гуннарссона–Лундqvиста [18], см. табл.1, 2). Отметим также, что образование магнитных моментов на атомах углерода и магнетизм “чисто” углеродных макро- и наносистем известен и является предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований (обзор [21]); о возможности магнетизации примесей углерода (и кремния) в бор-азотных нанотрубках сообщают авторы [22, 23]. Кроме того, в недавних экспериментах [24] показано,

Таблица 2

Магнитные моменты на атомах ( $\mu_B$ ), спиновая плотность состояний на уровне Ферми (для низкоспиновой системы:  $N_{\downarrow}(E_F)$ , сост./эВ·ячейку) и ширины запрещенной щели (для высокоспиновой системы: ЗЩ, эВ) для вюртцитоподобного BeO, легированного бором, углеродом и азотом по данным VASP-PAW

| Система | Магнитные моменты |      |      |           | $N_{\downarrow}(E_F)$ | ЗЩ   |
|---------|-------------------|------|------|-----------|-----------------------|------|
|         | Примесь           | Be   | O    | на ячейку |                       |      |
| BeO:B   | 1.16              | 0.20 | 0.04 | 2.45      | 0                     | 5.01 |
| BeO:C   | 0.74              | 0.08 | 0.03 | 1.52      | 4.65                  | 5.60 |
| BeO:N   | 0.42              | 0.02 | 0.02 | 0.83      | 6.79                  | 6.27 |

что при допировании углеродом немагнитных пленок ZnO материал переходит в состояние разбавленного магнитного полупроводника, причем, согласно оценкам, магнитные моменты допантов – атомов углерода в ZnO-пленках составляют 1.5–3.0  $\mu_B$  [24].

Мы продолжили изучение возможности намагничивания немагнитных примесей в составе BeO, проведя в рамках описанной модели VASP-PAW расчеты родственных систем BeO:(B,N), и также обнаружили спиновое расщепление ( $2p_{\uparrow} - 2p_{\downarrow}$ )-состояний бора и азота, см. рис.1 и табл.2.

Обсудим общие закономерности изменения электронных и магнитных свойств систем BeO:X в зависимости от природы легирующей примеси X. Их происхождение можно объяснить с учетом взаимного положения в энергетическом спектре BeO:X ва-

лентной  $O2p$ -зоны матрицы и  $2p$ -полосы легирующего атома, которое, в свою очередь, может быть соотнесено с величинами  $2p$ -орбитальных энергий ( $\epsilon$ , см. [25]) образующего валентную полосу  $BeO$  кислорода ( $\epsilon_O = -17.188$  эВ) и примесных атомов: бора ( $\epsilon_B = -8.429$  эВ), углерода ( $\epsilon_C = -11.788$  эВ), азота ( $\epsilon_N = -15.439$  эВ). Видно, что максимальное спиновое расщепление ( $2p_{\uparrow} - 2p_{\downarrow}$ ) испытывают  $2p$ -орбитали бора, которые располагаются в области ЗЩ матрицы и наиболее удалены от  $O2p$ -зоны. По мере уменьшения энергетического интервала  $\Delta\epsilon(O2p-X2p)$  происходит низкоэнергетический сдвиг  $2p$ -полосы легирующих атомов, рост перекрывания с валентной  $O2p$ -зоной и падение величины расщепления ( $2p_{\uparrow} - 2p_{\downarrow}$ )-зон. В результате в ряду  $BeO:B \rightarrow BeO:C \rightarrow BeO:N$ :

(i) система  $BeO:B$  переходит в состояние магнитного полупроводника, тогда как системы  $BeO:C$  и  $BeO:N$  становятся магнитными полуметаллами, причем в ряду  $BeO:C \rightarrow BeO:N$  растут заполнение  $X2p_{\downarrow}$ -зоны и величины  $N_{\downarrow}(E_F)$ ;

(ii) для высокоспиновой системы увеличивается ширина ЗЩ – от 5.01 эВ (для  $BeO:B$ ) до 6.27 эВ для  $BeO:N$ ;

(iii) магнитные моменты легирующих атомов заметно уменьшаются – от  $1.16 \mu_B$  (для  $BeO:B$ ) до  $0.42 \mu_B$  (для  $BeO:N$ ). В этой же последовательности уменьшаются индуцированные ММ на атомах  $Be$ ,  $O$  и общая намагниченность легированной системы.

Таким образом, результаты позволяют утверждать, что при частичном замещении в составе  $BeO$  атомов кислорода на атомы бора, углерода и азота имеет место спонтанная спиновая поляризация их ( $2p_{\uparrow} - 2p_{\downarrow}$ )-состояний, и системы  $BeO:X$  становятся магнитным полупроводником ( $BeO:B$ ) либо магнитными полуметаллами ( $BeO:C, N$ ), где проводимость будет осуществляться исключительно за счет спиновых  $X2p_{\downarrow}$ -состояний. Важно также отметить, что электронные и магнитные характеристики этих материалов (атомные магнитные моменты, плотность спиновых носителей на уровне Ферми и величина ЗЩ), согласно расчетам, зависят от типа легирующей примеси (и, очевидно, от ее концентрации), то есть могут направленно регулироваться.

В целом из проведенных исследований следует, что проявление рассмотренного эффекта – намагничивание немагнитной матрицы при ее легировании немагнитными  $2p$ -примесями и переход в состояние магнитного полупроводника или магнитного полуметалла – можно ожидать для широкого класса родственных систем. При этом в качестве матриц могут выступать, например, хорошо известные ионные изоляторы – такие, как тетра- или октаэдрически ко-

ординированные оксиды, хлориды или фториды щелочных или щелочноземельных металлов (например,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $CaF_2$  или  $CsCl$ ), а легирующие примеси должны выбираться так, чтобы орбитальные энергии их  $p$ -состояний были выше, чем  $p$ -зона кислорода (или хлора, фтора) матрицы – с тем, чтобы эти состояния были локализованы в запрещенной щели исходного кристалла, и тем самым создались условия для их спонтанной спиновой поляризации.

Еще один интересный вопрос, вытекающий из проведенных исследований, касается возможности спонтанного намагничивания соответствующих наноматериалов в присутствии примесных  $p$ -элементов. К настоящему времени общей стратегией получения магнитных наноматериалов (в частности, нанотрубок) является создание нанотубулярных композитов при так называемом экзо- или эндодральном легировании трубок атомами магнитных  $d$ -металлов. В первом случае атомы металлов адсорбируют на стенки трубок с их внешней стороны [26], во втором – металлическим волокном заполняют внутренние полости трубок [27]. Исходя из полученных результатов, можно предложить еще один способ магнетизации нанотрубок, предполагающий частичное атомное замещение в составе их стенок. Такой эффект можно прогнозировать, например, для нанотрубок  $BeO$  [28] при частичном замещении в их стенках атомов кислорода на бор, углерод или азот, или при введении  $p$ -примесей в состав нанотрубок  $MgO$  [29],  $MgCl_2$  [30] и родственных наноструктур.

Разумеется, формирование спинового момента для немагнитной примеси в составе немагнитных матриц будет зависеть от многих различных факторов (элементный состав матрицы, ее кристаллическая и зонная структура, атомная координация, тип, позиция примеси и т.д.), и результат их совокупного действия может существенно отличаться в каждом конкретном случае. Так, наши расчеты показывают, что спиновое расщепление  $2p$ -состояний  $B$ ,  $C$  и  $N$  в  $BeO$  происходит только для примеси, находящейся в позиции кислорода. При замещении углеродом (бором, азотом) бериллия или в межузельной позиции спиновой поляризации примесных состояний нет. Поэтому проверка высказанных предположений требует проведения для каждой конкретной системы специальных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Научных Школ, грант ВШ # 5138.2006.3.

1. T. Yokoya, T. Nakamura, T. Matsushita et al., *Nature* **438**, 647 (2005).

2. E. Bustarret, C. Marcenat, P. Achatz et al., *Nature* **444**, 465 (2006).
3. R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
4. В. Ю. Ирхин, М. И. Кацнельсон, *Успехи Физ. Наук* **164**, 705 (1994).
5. I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
6. W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Phys. Today* **54**, 39 (2001).
7. H.-T. Jeng and G. Y. Guo, *Phys. Rev. B* **67**, 094438 (2003).
8. H. J. Xiang, J. Yang, J. G. Hou, and Q. Zhu, *New J. Physics* **7**, 39 (2005).
9. И. Р. Шейн, В. Л. Кожевников, А. Л. Ивановский, *Письма в ЖЭТФ* **82**, 239 (2005).
10. M. Shirai, *Physica E* **10**, 143 (2001).
11. M. Shirai, *J. Appl. Phys.* **93**, 6844 (2003).
12. В. С. Кийко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский, *Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение*, Екатеринбург, Изд-во УрО РАН, 2006.
13. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
14. G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
15. G. Kresse and J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
16. J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
17. M. R. Press and D. E. Ellis, *Phys. Rev. B* **35**, 4438 (1987).
18. O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* **13**, 4274 (1976).
19. М. В. Рыжков, *Журн. Структур. Химии* **39**, 1134 (1998).
20. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
21. Т. Л. Макарова, *Физика и техника полупроводников* **38**, 641 (2004).
22. R. Q. Wu, G. W. Peng, L. Liu, and Y. P. Feng, *J. Phys.: Condens. Matter.* **18**, 569 (2006).
23. M. S. Si and D. S. Xue, *Europhys. Lett.* **76**, 664 (2006).
24. H. Pan, J. B. Yi, J. Y. Lin et al., arXiv:cond-mat/0610870v1.
25. С. Фудзинага, *Метод молекулярных орбиталей*, М.: Мир, 1983.
26. Y. Yagi, T. M. Briere, M. H. F. Sluiter et al., *Phys. Rev. B* **69**, 075414 (2004).
27. Y.-J. Kang, J. Choi, C.-Y. Moon, and K. J. Chang, *Phys. Rev. B* **71**, 115441 (2005).
28. П. Б. Сорокин, А. С. Федоров, Л. А. Чернозатонский, *ФТТ* **48**, 373 (2006).
29. А. Н. Еняшин, Г. Зайферт, А. Л. Ивановский, *ФТТ* **48**, 751 (2006).
30. M. Linnolahti and T. A. Pakkanen, *J. Phys. Chem. B* **110**, 4675 (2006).