УДК 537.6

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА В ОКСИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ 3D-ЭЛЕМЕНТАМИ

А.А. Ачкеев, И.Р. Вахитов, Р.И. Хайбуллин

Аннотация

В рамках объединенной модели Стонера – Андерсона обсуждаются природа ферромагнетизма и механизмы возникновения дальнего магнитного порядка в новом классе магнитных материалов: магниторазбавленных оксидных полупроводниках. С использованием техники функций Грина найдены условия (критерий Стонера) возникновения ферромагнетизма в оксидном полупроводнике за счет спиновой поляризации электронов, коллективизированных в узкой дефектной (вакансионной) зоне, и рассчитан дополнительный вклад, обусловленный взаимодействием последних с магнитными ионами 3d-элементов. Дискутируется «спусковой» характер механизма магнитного упорядочения в оксидном полупроводнике и его зависимость от концентрации и химического типа легирующей магнитной примеси. Результаты, вытекающие из модели, сопоставляются с экспериментальными данными о легировании полупроводникового диоксида титана (TiO_2) различными 3d-примесями.

Ключевые слова: магниторазбавленные оксидные полупроводники, ферромагнетизм, кислородные вакансии, узкие дефектные зоны, критерий Стонера.

Введение

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к исследованию нового класса ферромагнитных материалов – магниторазбавленных оксидных полупроводников (МРОП), проявляющих ферромагнитные свойства при комнатной температуре и выше. Интерес к исследованию МРОП обусловлен большой практической значимостью данных материалов для полупроводниковой спинтроники – возможностью манипулировать как спиновой, так и зарядовой степенью свободы носителей тока. Первые два сообщения об экспериментальном наблюдении ферромагнетизма при комнатной температуре в МРОП появились практически одновременно в 2001 г. и относились к полупроводниковым пленкам диоксида титана TiO_2 [1] и оксида цинка ZnO [2], легированным примесью кобальта или марганца. После этих двух пионерских работ в научной литературе было опубликовано более 1000 экспериментальных работ (см., например, обзоры [3, 4]), в которых было показано, что широкий ряд оксидных полупроводников (TiO_2, ZnO, SnO_2, In_2O_3, CuO и др.), легированных магнитной примесью 3d-элементов, может проявлять ферромагнитные свойства при комнатной температуре и выше.

В большинстве экспериментальных работ [5–12] природу наблюдаемого магнетизма в системе $Me_xA_{1-x}O_y$ (здесь Me – магнитный ион 3d-примеси с долевой концентрацией x, A – немагнитный катион и O – анион кислорода с долевой концентрацией y) связывают с возможностью формирования двух принципиально различных магнитных фаз в легированном оксидном материале, а именно с формированием либо наноразмерной фазы магнитных преципитатов 3d-примеси, либо фазы твердого раствора парамагнитных ионов 3d-элементов, связанных непрямым

ферромагнитным обменом в кристаллической матрице оксидного полупроводника. Было установлено, что процесс формирования той или иной магнитной фазы, а также количественное соотношение между фазами при сосуществовании обеих фаз сильно зависят от метода и конкретных условий синтеза МРОП. В качестве примера в работах [12, 13] были рассмотрены процессы зарождения и роста двух магнитных фаз в системе $\mathrm{Co}_x\,\mathrm{Ti}_{1-x}\,\mathrm{O}_{2-\sigma}$ (здесь σ – доля кислородных вакансий), формируемой методом ионной имплантации. Было показано, что в зависимости от режимов ионной имплантации (температуры и кристаллической ориентации монокристаллической подложки TiO_2) имплантированная примесь кобальта может либо равномерно распределяться по всему объему облучаемой подложки с образованием твердого раствора, либо образовывать магнитные преципитаты металлического кобальта в тонком имплантированном слое около поверхности.

На сегодняшний день существует значительное число теоретических работ [14–20], обсуждающих механизмы возникновения ферромагнитного твердого раствора в матрице МРОП. Не вдаваясь в детальный анализ этих работ, заметим только, что большинство разработанных теорий связывает наблюдаемый ферромагнетизм с локализованными на ионах 3d-примеси магнитными моментами, которые упорядочиваются непрямыми обменными взаимодействиями. При этом споры и дискуссии о механизмах непрямого обмена между магнитными ионами примеси в оксидных полупроводниках не утихают в научной литературе и по сегодняшний день. Однако важно отметить, что в литературе имеется и другая точка зрения на природу ферромагнетизма в МРОП (см., например, работу [14]), в которой ферромагнетизм связывают со спиновой поляризацией электронов, коллективизированных в узкой дефектной зоне оксидного полупроводника. О принципиальной возможности и правомерности подобного механизма свидетельствуют, например, экспериментальные наблюдения слабого ферромагнетизма в ультратонких пленках чистого TiO_2 без примеси магнитных ионов и других оксидных материалов [21].

В настоящей работе в рамках объединенного гамильтониана Стонера–Андерсона с использованием техники функций Грина мы развиваем модель дефектной природы ферромагнетизма в МРОП. Отталкиваясь от допущения, что ионы магнитной примеси находятся в позициях замещения «домашних» катионов оксидной матрицы, показываем, что дальний магнитный порядок в МРОП может быть вызван электронными корреляциями в узкой зоне, связанной с дефектами (вакансиями) в кислородной подрешетке, а магнитные ионы примеси лишь способствуют возникновению ферромагнитного упорядочения. В заключительной части работы обсуждаем и анализируем полученный из наших расчетов критерий Стонера для МРОП с целью установления его соответствия результатам экспериментальных исследований магнитных свойств диоксида титана, имплантированного или легированного ионами 3d-элементов.

1. Основные предпосылки для построения модели ферромагнетизма дефектной зоны в магниторазбавленных оксидных полупроводниках

В качестве модельного оксидного полупроводника, который будет обсуждаться в настоящей работе, мы взяли диоксид титана TiO_2 структуры рутила. Общепринято считать, что проводимость n-типа, наблюдаемая в беспримесном диоксиде титана, обусловлена ионизацией точеных дефектов, в основном вакансий в кислородной подрешетке, которые служат электронными донорами [22]. Благодаря наличию кислородных вакансий, TiO_2 структуры рутила, обладая достаточно широкой запрещенной зоной в 3.2 эВ, является полупроводниковым материалом при комнатной температуре, а не изолятором, как следовало бы ожидать. Вакансии

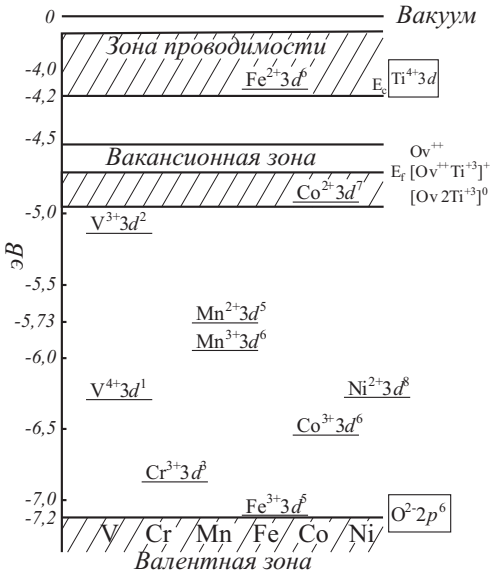

Рис. 1. Схематическое представление зонной структуры рутила (TiO_2) [22] и положение d-уровней энергии ионов переходной группы железа при изоморфном замещении примесью «домашних» катионов четырехвалентного титана в TiO_2 [23]

в кислородной подрешетке TiO_2 возникают не только в результате локальных искажений тетрагональной симметрии кристалла, но и в результате нарушения его стехиометрии по кислороду. Например, в процессе высокотемпературного отжига в вакууме (в процессе восстановления) диоксид титана может потерять до 5% по количеству кислорода в решетке без ее разрушения или изменения симметрии, но с образованием большого количества кислородных вакансий [3]. Присутствие кислородных дефектов внешне проявляется в приобретении голубой окраски восстановленными образцами рутила, который является оптически прозрачным в видимом диапазоне длин волн света, если его кристаллическая структура совершенна.

На рис. 1 представлена электронная зонная структура восстановленного (нестехиометрического) рутила, содержащего ионы 3d-металлов в узлах кристаллической решетки. Как видно из рисунка, энергетические уровни кислородных дефектов (вакансий) различного типа лежат в запрещенной зоне TiO_2 на расстоянии 0.3 эВ ниже дна зоны проводимости и образуют узкую квазисплошную зону шириной порядка $0.3 \div 0.4$ эВ [22]. Поскольку при комнатной температуре часть электронов, локализованных в этой дефектной зоне, может быть заброшена в зону проводимости, то будем условно полагать эту зону частично заполненной. Степень заполнения зоны отмечает уровень Ферми. На рис. 1 приведены также положения 3d-уровней энергии примеси различных элементов группы железа (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) по данным работы [23]. Отметим, что согласно представленной зонной картине наиболее близко к дефектной зоне кристаллов рутила TiO_2 располагаются d-уровни ионов двухвалентного кобальта Co^{2+} и трехвалентного ванадия V^{3+}, что предполагает возможную сильную гибридизацию уровней этих 3d-элементов с дефектными уровнями TiO_2.

В отношении магнитных свойств рутила, легированного ионами 3d-примеси, проведенные нами исследования показывают, что намагниченность насыщения опытных образцов МРОП на основе TiO_2 может изменяться скачком с ростом количества внедренной (имплантированной) примеси. Это утверждение продемонстрировано на рис. 2, где представлена экспериментальная зависимость величины

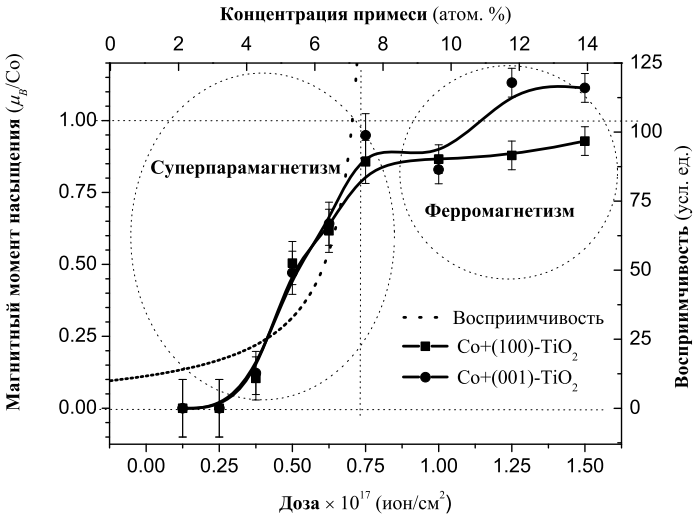

Рис. 2. Дозовая зависимость спонтанного магнитного момента в монокристаллических пластинках рутила (TiO_2), имплантированных ионами кобальта. Теоретическая зависимость восприимчивости образцов от концентрации примеси рассчитана по формуле (9). При определенной концентрации примеси (дозе имплантации) наблюдается переход парамагнетик – ферромагнетик

магнитного момента, приходящего на один атом кобальта, от дозы (количества) внедренной примеси кобальта в имплантированных монокристаллических пластинках TiO_2. Наши детальные структурные и магнитные исследования [11–13] показывают, что на начальном этапе, при малых дозах имплантации (до $0.75 \cdot 10^{17}$ ион/см^2), в облученном TiO_2 образуется в основном магнитная фаза наноразмерных преципитатов кобальта, которая проявляет суперпарамагнитный отклик при комнатной температуре. Однако в этой области малых доз присутствует также и небольшая доля твердого раствора ионов кобальта, но ее парамагнитный вклад в магнитный момент насыщения образца пренебрежимо мал. При повышении дозы имплантации доля ионов кобальта, находящихся в форме твердого раствора, возрастает, и при определенной дозе (концентрации примеси) происходит переход образца в ферромагнитное состояние. На рис. 2 этот момент соответствует дозе около $0.75 \cdot 10^{17}$ ион/см^2, что отмечается и на кривой магнитной восприимчивости образца, рассчитанная по формуле (9), приводимой ниже). Заметим, что такой скачкообразный рост намагниченности (восприимчивости) характерен только для образцов, в которых значительная часть примеси находится в форме разбавленного раствора со средней концентрацией несколько процентов [13], что означает отсутствие прямого обменного взаимодействия между ними.

Схожесть дозовой зависимости магнитных свойств TiO_2, имплантированного кобальтом, со скачкообразным поведением намагниченности с ростом концентрации 3d-примеси в разбавленных сплавах Pd–Fe, Pd–Ni и Pd–Co наталкивает на идею использования модели Стонера для объяснения ферромагнетизма в МРОП. Особенность парамагнитного палладия состоит в том, что он становится ферромагнитным при добавлении к нему небольшого количества магнитной примеси 3d-элементов [24], что наблюдается и в нашем случае для магниторазбавленной системы $TiO_2 : Co$. Мы полагаем, что магнитные свойства МРОП можно объяснить, руководствуясь представлениями о подмагничивании системы электронов, коллективизированных в узкой вакансионной зоне TiO_2, магнитными примесями по аналогии со сплавами Pd с 3d-металлами.

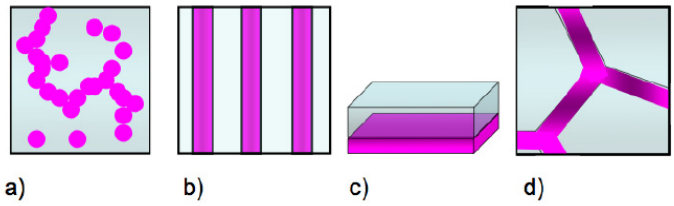

Рис. 3. Возможное распределение дефектов в оксидных полупроводниках: a) случайно распределенные точечные дефекты с их перекрытием; b) спинодальный распад; c) дефекты на интерфейсе; d) дефекты на границах зерен (репродукция из работ)

Рассмотрим более подробно, как внедренные парамагнитные ионы 3d-примеси могут приводить к спиновому расщеплению вакансионной зоны, вызывая дальний магнитный порядок в образце МРОП. Для этого будем считать, что электроны вакансионной зоны слабо локализованы и между ними существует достаточно сильное взаимодействие обменного типа (аналог стонеровского обменного интеграла I). Говоря о слабой локализации электронов в вакансионной зоне и их коллективном поведении, считаем, что плотность дефектов в кристаллической структуре достаточно велика, и имеет место пространственная «перколяция» дефектов в различных областях кристалла, или перекрывание волновых функций электронов, локализованных на дефектах. При этом в зависимости от способа синтеза МРОП возможны различные пространственные распределения дефектов в образце, как это показано на рис. 3. Далее будем считать плотность электронных состояний $G(E_F)$ в дефектной зоне на уровне Ферми E_F настолько большой, что классический критерий Стонера для этой зоны если и не выполнен, то близок к выполнению, то есть произведение $IG(E_F) \simeq 1$. В работе [16] авторы полагали, что выполнение критерия Стонера для дефектной зоны обеспечивается путем роста плотности состояний $G(E_F)$ на уровне Ферми за счет увеличения числа электронов в зоне при легировании образца примесью. Мы же предлагаем несколько иной механизм выполнения критерия Стонера. В нашей модели выполнение критерия Стонера обусловлено эффективным увеличением взаимодействия I в системе слаболокализованных электронов вакансионной зоны за счет гибридизации их состояний с состояниями локализованных электронов парамагнитных атомов.

Суммируя вышеизложенные положения, электронные свойства МРОП можно формализовать (описывать) следующим гамильтонианом,

$$H = H_s + H_d + H_{s-d}. \tag{1}$$

Здесь H_s – гамильтониан Стонера для системы коллективизированных электронов в представлении вторичного квантования:

$$H_s = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k {c^+}_{k\sigma} c_{k\sigma} + \frac{I}{2N_c} \sum_{m,k',q',\sigma} {c^+}_{m-q'\sigma}\, {c^+}_{k'+q',-\sigma}\, c_{k',-\sigma}\, c_{m\sigma},$$

E_k – энергия состояния свободного электрона с импульсом k, c^+ (c) – операторы рождения (уничтожения), I – обменный интеграл, N_c – число электронных состояний в вакансионной зоне. Суммирования ведутся по всем состояниям. Второе слагаемое H_d описывает систему электронов, локализованных на примесных атомах [25, 26]:

$$H_d = \sum_{i,\sigma} \varepsilon_d\, d^+_{i\sigma}\, d_{i\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} d^+_{i\sigma}\, d_{i\sigma}\, d^+_{i\bar{\sigma}}\, d_{i\bar{\sigma}},$$

E_d – энергия уровня примеси, d^+ (d) – операторы рождения (уничтожения), U – параметр кулоновского отталкивания электронов на одной d-орбитали. Суммирование по i ведется по всем ионам примеси (до величины N_d). Третье слагаемое в (1) относится к $s-d$-гибридизации локализованных и коллективизированных электронов [27, 28]:

$$H_{s-d} = \sum_{i,k,\sigma} (V_{ki}\, c^+_{k\sigma}\, d_{i\sigma} + V^*_{ki}\, d^+_{i\sigma}\, c_{k\sigma}),$$

где V_{ki} – потенциалы гибридизации. Описанный гамильтониан фактически является гамильонианом Андерсона – Смита [27, 28] с обменным взаимодействием Стонера в системе коллективизированных электронов.

2. Критерий возникновения ферромагнитного состояния

Для анализа магнитных свойств МРОП вычислим динамическую поперечную восприимчивость электронов дефектной зоны. Расчет будем проводить методом функций Грина. Если на систему действует периодическое неоднородное магнитное поле $e^{-i\omega t}$, то фурье-компоненты динамической восприимчивости выражаются через фурье-компоненты гриновской функции $\langle\langle B(q) \mid B^+(q)\rangle\rangle$ следующим образом [29]:

$$\chi^{\perp}(q,\omega) = 2\pi i \langle\langle B(q) \mid B^+(q)\rangle\rangle_\omega, \tag{2}$$

где $B(q) = \sum\limits_k c^+_{k\uparrow} c_{k+q\downarrow}$ и $B^+(q) = \sum\limits_k c_{k+q\downarrow} c_{k\uparrow}$.

Решение задачи без магнитной примеси 3d-элементов, когда в гамильтониан (1) входит только слагаемое H_c, известно [29]:

$$\chi^{\perp}(q,\omega) = \frac{\chi_0}{1 - I\chi_0}, \tag{3}$$

где

$$\chi_0 = \frac{1}{N_c} \sum_k \frac{n^{c-}_{k+q} - n^{c+}_k}{\omega - (E_{k+q} - E_k)},$$

$n^{c+}_k = c^+_{k\uparrow} c_{k\uparrow}$ и $n^{c-}_{k+q} = c^+_{k+q\downarrow} c_{k+q\downarrow}$. В пределе статического однородного поля ($q \to 0$, $\omega \to 0$) решение записывается в виде:

$$\chi^{\perp}(0,0) = \frac{G(E_F)}{1 - IG(E_F)},$$

$G(E_F)$ – плотность электронных состояний в вакансионной зоне на уровне Ферми. Критерий Стонера неустойчивости парамагнитной фазы (или критерий возникновения ферромагнетизма) имеет вид:

$$IG(E_F) = 1. \tag{4}$$

Рассмотрим теперь влияние примеси на восприимчивость электронов вакансионной зоны. Для нахождения поперечной восприимчивости (2) запишем уравнение движения на функцию Грина $\langle\langle B_k(q) \mid B^+(q)\rangle\rangle_\omega$ (здесь $B_k(q) = c^+_{k\uparrow} c_{k+q\downarrow}$):

$$(\omega - E_{k+q} + E_k)\langle\langle B_k(q) \mid B^+(q)\rangle\rangle = (n^-_{k+q} - n^+_k)\left[-\frac{i}{2\pi} + \frac{I}{N_c}\langle\langle B(q) \mid B^+(q)\rangle\rangle\right] + \\ + \sum_i V_{ik+q}\langle\langle c^+_{k\uparrow} d_{i\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle - \sum_i V^*_{ik}\langle\langle d^+_{i\uparrow} c_{k+q\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle. \tag{5}$$

В уравнении (5) присутствуют две новые функции Грина: $\langle\langle c^+_{k\uparrow} d_{i\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle$ и $\langle\langle d^+_{i\uparrow} c_{k+q\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle$, для которых также необходимо записать свои уравнения движения:

$$(\omega + E_k - E_d)\langle\langle c^+_{k\uparrow} d_{i\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle = -\frac{i}{2\pi}\langle c^+_{k+q\downarrow} d_{i\downarrow}\rangle - \\ - \frac{I}{N_c}\sum_{k',q'}\langle\langle c^+_{k-q'\uparrow} c^+_{k'+q'\downarrow} c_{k'\downarrow} d_{i\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle + U\langle\langle c^+_{k\uparrow} d^+_{i\uparrow} d_{i\uparrow} d_{i\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle + \\ + \sum_{k'} V^*_{ik'}\langle\langle c^+_{k\uparrow} c_{k'\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle - \sum_j V^*_{jk}\langle\langle d^*_{j\uparrow} d_{i\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle, \quad (6)$$

$$(\omega - E_{k+q} + E_d)\langle\langle d^+_{i\uparrow} c_{k+q\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle = \frac{i}{2\pi}\langle d^+_{i\uparrow} c_{k\uparrow}\rangle + \\ + \frac{I}{N_c}\sum_{k',q'}\langle\langle d^+_{i\uparrow} c^+_{k'\uparrow} c_{k'+q'\uparrow} c_{k+q-q'\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle - U\langle\langle d^+_{i\uparrow} d^+_{i\downarrow} d_{i\downarrow} c_{k+q\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle + \\ + \sum_j V_{jk+q}\langle\langle d^+_{i\uparrow} d_{j\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle - \sum_{k'} V_{ik'}\langle\langle c^+_{k'\uparrow} c_{k+q\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle. \quad (7)$$

В (6) и (7) статистические средние в правых частях положим равными нулю, хотя, строго говоря, эти величины могут иметь ненулевое значение, если d-уровень примеси попадает в зону коллективизированных электронов [28]. В общем случае из принципа детального равновесия и трансляционной инвариантности следует, что равна нулю разность этих средних, а не сами средние. Легко показать, что в нашем случае результат не зависит от того, полагать ли нулю средние или их разность.

Будем решать задачу до второго порядка малости по величине V_k. Это обосновано малостью матричных элементов V_k по сравнению с энергией кулоновского отталкивания U и обменного интеграла I. Слагаемые $\langle\langle d_{j\uparrow} d_{i\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle$, $\langle\langle d_{i\uparrow} d_{j\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle$ опустим, так как они недиагональны в данном порядке и не имеют диагональных слагаемых в следующем порядке. В уравнениях (6), (7) произведем расцепление четверных функций Грина следующим образом:

$$\sum_{k'q'}\langle\langle c^+_{k-q'\uparrow} c^+_{k'+q'\downarrow} c_{k'\downarrow} d_{i\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle \approx \\ \approx \sum_{k'q'}\langle c^+_{k'+q'\downarrow} c_{k'\downarrow}\rangle\langle\langle c^+_{k-q'\uparrow} d_{i\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle\delta_{q',0} = N_c^-\langle\langle c^+_{k\uparrow} d_{i\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle,$$

$$\sum_{k'q'}\langle\langle d^+_{i\uparrow} c^+_{k\uparrow} c_{k'+q'\uparrow} c_{k+q-q'\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle \approx \\ \approx \sum_{k'q'}\langle c^+_{k'\uparrow} c_{k'+q'\uparrow}\rangle\langle\langle d^+_{i\uparrow} c_{k+q-q'\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle\delta_{q',0} = N_c^+\langle\langle d^+_{i\uparrow} c_{k+q\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle, \quad (8)$$

$$\langle\langle c^+_{k\uparrow} d^+_{i\uparrow} d_{i\uparrow} d_{i\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle \approx \langle d^+_{i\uparrow} d_{i\uparrow}\rangle\langle\langle c^+_{k\uparrow} d_{i\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle = n_i^{d+}\langle\langle c^+_{k\uparrow} d_{i\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle,$$

$$\langle\langle d^+_{i\uparrow} d^+_{i\downarrow} d_{i\downarrow} c_{k+q\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle \approx \langle d^+_{i\downarrow} d_{i\downarrow}\rangle\langle\langle d^+_{i\uparrow} c_{k+q\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle = n_i^{d-}\langle\langle d^+_{i\uparrow} c_{k+q\downarrow} \mid B^+(q)\rangle\rangle.$$

После примененных расцеплений неизвестных функций Грина и отбрасывания недиагональных элементов решение получившейся системы тривиально. Для восприимчивости, таким образом, имеем:

$$\chi^\perp(q,\omega) = \frac{\tilde{\chi}_0}{1 - I\tilde{\chi}_0},$$

где

$$\tilde{\chi_0} = \frac{1}{N_c}\sum_k \frac{n^-_{k+q} - n^+_k}{\omega - (E_{k+q} - E_k)}(1+\alpha_k).$$

Величина α_k выражается как

$$\alpha_k = \frac{N_d}{N_c}\frac{|V_{k+q}|^2}{(\omega + E_k - E_{k+q})(\omega + E_k - E_d + I\ N_c^-/N_c - Un_d^+)} + \\ + \frac{N_d}{N_c}\frac{|V_k|^2}{(\omega + E_k - E_{k+q})(\omega - E_{k+q} + E_d - I\ N_c^+/N_c) + Un_d^-}.$$

Здесь мы для матричных элементов гибридизации учли периодичность кристаллического потенциала:

$$V_{fk} = \frac{1}{\sqrt{N_c}}\, e^{-ikf}\, V_k,$$

а также предположили, что средние $n_i^{d+} = n_d^+$ и $n_i^{d-} = n_d^-$ не зависят от номера узла и равны между собой $n_d^- = n_d^+ = n/2$ (парамагнитное состояние примеси). Отметим, что при расчетах мы пренебрегли обратным действием делокализованных электронов на локализованные уровни примеси.

Проанализируем полученное решение. Для этого, как и в случае отсутствия примеси (выражение (3)), перейдем к пределу $q \to 0$, $\omega \to 0$. После громоздких, но несложных вычислений для восприимчивости имеем

$$\chi^{\perp}(0,0) = \frac{G(E_F)\left(1 + \dfrac{N_d\,|V_F|^2}{N_c(E_F - E_d + I/2 - Un/2)^2}\right)}{1 - IG(E_F)\left(1 + \dfrac{N_d\,|V_F|^2}{N_c(E_F - E_d + I/2 - Un/2)^2}\right)}. \tag{9}$$

Тогда критерий возникновения ферромагнетизма будет иметь вид

$$IG(E_F)\left(1 + \frac{N_d\,|V_F|^2}{N_c(E_F - E_d + I/2 - Un/2)^2}\right) = 1. \tag{10}$$

Здесь E_F – энергия состояния свободного электрона на уровне Ферми, V_F – матричные элементы гибридизации для электронов, находящихся на уровне Ферми. Заметим, что подобный результат был получен ранее в работе [30] методом канонический преобразований при теоретическом описании природы ферромагнетизма в сплавах Pd с 3d-металлами, что указывает на правомерность и адекватность сделанных нами приближений.

3. Обсуждение полученных расчетов и сравнение с экспериментом

Выражение (9) описывает парамагнитную восприимчивость электронов вакансионной зоны оксидного материала в присутствии магнитной примеси. При определенной критической концентрации примеси N_d/N_c восприимчивость неограниченно возрастает, что соответствует спонтанной поляризации электронов в вакансионной зоне. Этот результат, следующий из формулы (9), продемонстрирован на рис. 2, где представлена теоретическая кривая зависимости восприимчивости материала от концентрации внедренной примеси. При построении кривой восприимчивости мы определили концентрацию примеси кобальта, учитывая экспериментальные

значения дозы имплантации. При этом допустили, что вся имплантируемая примесь распределяется равномерно в некотором объеме образца, а глубина проникновения примеси определялась из анализа экспериментальных глубинных профилей распределения примеси кобальта в имплантированном TiO_2 [13]. Как следует из сопоставления экспериментальной и теоретической кривых на рис. 2, восприимчивость стремится к бесконечности при дозе $0.7 \cdot 10^{17}$ ион/см^2, соответствующей средней концентрации 6–7 ат.% . Именно в этот момент происходит возникновение ферромагнетизма в пластинках рутила, имплантированных кобальтом. Заметим, что для (001)- и (100)-ориентированных пластинок момент возникновения ферромагнетизма совпадает. Это связано в первую очередь с тем, что диффузия кобальта при комнатной температуре не сильно зависит от ориентации подложки, а значит, концентрации твердого раствора будут иметь близкие значения [13].

Более наглядно предлагаемый нами механизм возникновения ферромагнетизма в легированных образцах оксидных полупроводников следует из детального анализа формулы (10). Как видно из выражения (10), наличие парамагнитной примеси вносит дополнительное слагаемое в критерий Стонера (4) в виде

$$\frac{N_d \left|V_F\right|^2}{N_c(E_F - E_d + I/2 - Un/2)^2}, \tag{11}$$

что ослабляет стандартное стонеровское условие возникновения ферромагнетизма. Другими словами, присутствие магнитной примеси с концентрацией способствует возникновению ферромагнетизма в дефектных оксидных полупроводниках. Механизм возникновения дальнего магнитного порядка носит «спусковой» характер. Это означает, что узкая вакансионная зона (рис. 3) находится в непосредственной близости к выполнению критерия Стонера, то есть не хватает малой добавки, которую и вносит магнитная примесь, усиливая величину обменного взаимодействия электронов в узкой зоне и провоцируя ее переход в ферромагнитное состояние. Параметры ферромагнетика (например, температура магнитного упорядочения, магнитный момент насыщения и коэрцитивная сила), получающиеся в результате реализации такого механизма, определяются в первую очередь параметрами узкой вакансионной зоны, а не магнитными параметрами примеси, внедренной в оксидный полупроводник. Именно такое поведение и наблюдается в наших экспериментах, в которых после преодоления порога по концентрации как температура магнитного упорядочения (700–800 K для кобальта), так и величина спонтанной намагниченности (рис. 2) практически не зависят от концентрации (количества) внедренной примеси.

Как следует из выражения (11), величина положительной добавки в критерий Стонера зависит не только от концентрации примеси, но и от того, насколько эффективно примесь взаимодействует с электронами дефектной зоны. Последнее определяется квадратом матричного элемента гибридизации V_F и расположением локализованного уровня примеси (E_d) по отношению к уровню Ферми E_F, то есть разницей ($E_d - E_F$) в знаменателе формулы (11). Фактически это означает, что величина добавки может зависеть не только от параметров вакансионной зоны, но и от сорта магнитной примеси. Действительно, анализ совокупности опубликованных работ и наши эксперименты по ионному легированию указывают на экстремальную чувствительность ферромагнитного порядка в легированных образцах TiO_2 как к методу и физико-химическим условиям их синтеза, так и к типу легирующей примеси. В качестве примера на рис. 4 показаны значения величины спонтанного магнитного момента, приходящего на один атом примеси, для различных ионов 3d-элементов: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu. Как следует из данных, представленных на рис. 4, наблюдается широкий разброс сообщенных значений спонтанного момента для каждого конкретного типа 3d-примеси. Однако мы можем выделить

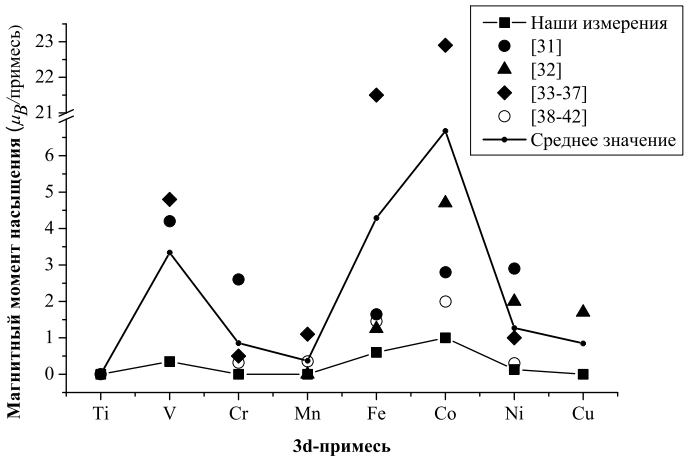

Рис. 4. Величина удельного магнитного момента в пластинках рутила, имплантированного ионами 3d-элементов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), при комнатной температуре. Для сравнения приводятся данные работ [31–42]

одну общую и характерную для всей совокупности экспериментальных результатов тенденцию (см. кривую на рис. 4), а именно: наиболее высокие значения магнитного момента в большинстве цитируемых работ, а также в наших экспериментах наблюдаются для примеси V или Co. Для остальных элементов ферромагнетизм не наблюдался или определялся, как следует из работ, в основном магнитными кластерами примеси. Это не означает, что другие элементы не могут образовать твердого раствора в матрице TiO_2. Просто либо концентрация примеси в форме твердого раствора была недостаточной для перевода вакансионной зоны в ферромагнитное состояние, либо, как и следует из формулы (11), сказывалась удаленность примесного уровня от уровня Ферми вакансионной зоны. Согласно зонной диаграмме на рис. 1 наиболее сильное влияние на величину восприимчивости вакансионной зоны могут оказывать или ионы двухвалентного кобальта (Co^{2+}), или ионы трехвалентного ванадия V^{3+}, локализованные уровни которых находятся непосредственно вблизи вакансионной зоны. Далее, по удаленности от вакансионной зоны, идут уровни энергии для ионов остальных 3d-элементов, для которых либо наблюдался очень слабый магнетизм (или даже его отсутствие), либо магнетизм был обусловлен нанокластерами примеси, что в целом согласуется с нашими расчетами.

Следует также отметить, что для рассматриваемой нами магниторазбавленной системы TiO_2 : 3d-примесь экспериментально наблюдались гигантские значения удельного магнитного момента (см. рис. 4). Так, для примеси Co или Fe значения удельного магнитного момента по данным работы [36] составили 22.9 μ_B и 21.5 μ_B на один атом примеси соответственно. Этот факт не может быть объяснен без допущения о поляризации матрицы диоксида титана (в предлагаемом механизме поляризации вакансионной зоны), так как наблюдаемые значения удельного магнитного момента значительно превышают ожидаемые моменты высокоспиновых состояний ионов Co^{2+} (3 μ_B), Fe^{3+} (5 μ_B) и Fe^{2+} (3 μ_B) в тетраэдрическом кристаллическом поле [43].

Согласно обсуждаемому механизму ферромагнетизм является пространственно неоднородным по образцу и может существовать лишь в области перколяции дефектов (в случае имплантации, см. рис. 3, а). Следовательно, увеличение общего количества дефектов, как частный случай кислородных вакансий, будет приводить к разрастанию пространственных областей материала, включенных

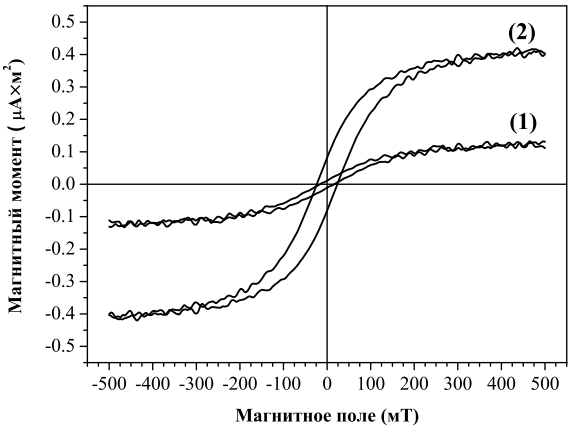

Рис. 5. Петли магнитного гистерезиса в пластинке рутила TiO_2, имплантированной ионами кобальта, до инжекции (кривая 1) и после инжекции (кривая 2) кислородных вакансий в образец

в ферромагнитное упорядочение, и в целом к увеличению суммарного магнитного момента образца. Это, в частности, может объяснять сильный разброс величины спонтанного магнитного момента в образцах, полученных разными методами. Разные методики и физико-химические условия синтеза магниторазбавленных оксидных полупроводников приводят к различным значениям концентрации и пространственным распределениям (конфигурациям) дефектов (см. рис. 3). Кроме этого, в ряде работ было показано, что даже химически чистые оксидные материалы, такие как TiO_2, ZnO, Al_2O_3 и ряд других, в наноструктурированной форме (ультратонкие пленки и наночастицы) могут проявлять слабый ферромагнитный отклик при комнатной температуре, обусловленный структурными дефектами [21, 44]. Существование ферромагнетизма в беспримесных оксидах может быть объяснено высокой концентрацией дефектов на поверхности оксидного материала, при которой критерий Стонера (4) для электронов, локализованных в вакансионной зоне, выполняется даже без наличия подмагничивающей примеси за счет высокой плотности $G(E_F)$ электронных состояний. Действительно, наши эксперименты показывают, что магнитный момент насыщения в оксидных полупроводниках может быть увеличен в несколько раз путем инжекции в материал дополнительных кислородных вакансий. На рис. 5 в качестве примера показаны петли магнитного гистерезиса, регистрируемые в образце TiO_2, имплантированном ионами кобальта с дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см^2 как до, так и после процедуры инжекции дополнительных кислородных вакансий из медного электрода путем приложения электрического потенциала [45]. Хорошо видно, что при росте концентрации кислородных вакансий величина магнитного момента насыщения увеличивается в четыре раза по сравнению с моментом того же самого образца, измеренным до проведения процедуры инжекции. Значения величин температуры магнитного упорядочивания (720 K) и коэрцитивной силы при этом остаются неизменными [45]. Следовательно, механизм магнитного упорядочения не меняется при инжекции дополнительного количества вакансий. Отметим, что очень похожие эффекты подавления, а затем восстановления ферромагнетизма в образцах TiO_2, имплантированных ионами кобальта, мы наблюдали и ранее [11]. А именно: путем чередования высокотемпературного отжига имплантированных образцов в атмосфере воздуха с отжигом в условиях высокого вакуума удается эффективно понижать, а затем восстанавливать величину магнитного момента в образце. Наблюдаемые эффекты

могут быть легко поняты в рамках нашей модели. Понижение величины спонтанного магнитного момента при отжиге образца на воздухе объясняется тем, что кислород воздуха диффундирует вглубь образца, восстанавливая стехиометрическое элементное соотношение кислорода и титана. Напротив, в процессе последующего отжига в вакууме образец теряет часть кислорода, и возрастает концентрация кислородных вакансий.

Заключение

Предложена модель возникновения дальнего магнитного порядка в магниторазбавленных оксидных полупроводниках с высокой концентрацией дефектов. Отличительной и характерной особенностью модели является то, что природа высокотемпературного ферромагнетизма, наблюдаемого в данном классе магнитных материалов, заключается в спиновом расщеплении узкой дефектной зоны по механизму Стонера, а ионы легирующей магнитной примеси играют лишь роль «спускового крючка». Это приводит к качественно новому результату – магнитные свойства в магниторазбавленных оксидных полупроводниках в первую очередь определяются электронами и обменным взаимодействием в узкой вакансионной зоне оксидного материала, а не магнитной примесью. Совокупный анализ результатов экспериментальных исследований не противоречит основным положениям нашей модели и согласуется с нашими расчетами величины восприимчивости и критерия Стонера в вышеназванном классе магнитных материалов.

Авторы благодарны Л.Р. Тагирову за постановку задачи теоретической части работы и обсуждение результатов.

Работа поддержана РФФИ (проект № 10-02-01130), а также Министерством науки и образования РФ (госконтракт № 02.740.11.0797).

Summary

A.A. Achkeev, I.R. Vakhitov, R.I. Khaibullin. On the Nature of Ferromagnetism in Oxide Semiconductors Doped with 3D Elements.

The origin and mechanisms of ferromagnetism in the new class of magnetic materials, oxide-diluted magnetic semiconductors (O-DMS), are examined in the framework of the Stoner – Anderson model. Within the Green function formalism, a condition (the Stoner criterion) for nucleation of ferromagnetism is obtained for itinerant electrons in the narrow defect (vacancy) band, and an additional contribution due to interaction with 3d magnetic ions is derived. The "trigger"character of the transition to the ferromagnetic state in O-DMS is discussed in its dependence on the type and concentration of 3d magnetic impurity dopant. The results of calculations are compared with the experimental data for the spontaneous magnetic moment in semiconducting titanium dioxide (TiO_2) doped with 3d magnetic ions and containing various concentrations of oxygen vacancies.

Key words: oxide-diluted magnetic semiconductors, ferromagnetism, oxygen vacancies, narrow defect bands, Stoner criterion.

Литература

1. *Matsumoto Y., Murakami M., Shono T., Hasegawa T., Fukumura T., Kawasaki M., Ahmet P., Chikyow T., Koshihara S., Koinuma H.* Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide // Science. – 2001. – V. 291. – P. 854–856.
2. *Ueda K., Tabata H., Kawai T.* Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V. 79. – P. 988–990.

3. *Janisch R., Gopal P., Spaldin N.A.* Transition metal-doped TiO_2 and ZnO – present status of the field // J. Phys.: Cond. Matter. – 2005. – V. 17. – P. R657–R689.

4. *Chambers S.A.* Ferromagnetism in doped thin-film oxide and nitride semiconductors and dielectrics // Surf. Sci. Rep. – 2006. – V. 61. – P. 345–381.

5. *Khaibullin R.I., Tagirov L.R., Rameev B.Z., Ibragimov Sh. Z., Yildiz F., Aktas B.* High Curie-temperature ferromagnetism in cobalt-implanted single-crystalline rutile // J. Phys.: Cond. Matter. – 2004. – V. 16. – P. L443–L449.

6. *Shutthanandan V., Thevuthasan S., Heald S.M., Droubay T., Engelhard M.H., Kaspar T.C., McCready D.E., Saraf L., Chambers S.A., Mun B.S., Hamdan N., Nachimuthu P., Taylor B., Sears R.P., Sinkovic B.* Room-temperature ferromagnetism in ion-implanted Co-doped TiO_2(110) rutile // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84. – P. 4466–4468.

7. *Coey J.M.D., Douvalis A.P., Fitzgerald C.B., Venkatesan M.* Ferromagnetism in Fe doped SnO_2 thin films // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84. – P. 1332–1334.

8. *Kim J.Y., Park J.H., Park B.G., Noh H.J., Oh S.J., Yang J.S., Kim D.H., Bu S.D., Noh T.W., Lin H.J., Hsieh H.H., Chen C.T.* Ferromagnetism induced by clustered Co in Co-doped anatase TiO2 thin films // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 90. – P. 017401-1–017401-4.

9. *Kim D.H., Yang J.S., Kim. Y.S., Kim D.W., Noh T.W., Bu S.D., Kim Y.W., Park Y.D., Pearton S.J., Jo Y., Park J.G.* Superpararnagnetism in Co-ion-implanted anatase TiO2 thin films and effects of postannealing // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 83. – P. 4574–4576.

10. *Xin Y., Lu J., Stampe P.A., Kennedi R.J.* Crystallographically orientated fcc-Co nanocrystals in rutile TiO_2 thin films // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88. – P. 112512-1–112512-3.

11. *Khaibullin R.I., Ibragimov Sh.Z., Tagirov L.R., Popok V.N., Khaibullin I.B.* Formation of anisotropic ferromagnetic response in rutile (TiO_2) implanted with cobalt ions // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 2007. – V. 257. – P. 369–373.

12. *Хайбуллин Р.И., Тагиров Л.Р., Ибрагимов Ш.З., Валеев В.Ф., Нуждин В.И., Осин Ю.Н., Ачкеев А.А., Файзрахманов И.А., Черкашин Н.А.* Ферромагнетизм и две магнитные фазы в рутиле (TiO_2), имплантированном ионами кобальта // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2007. – Т. 149, кн. 3. – С. 31–41.

13. *Ачкеев А.А., Хайбуллин Р.И., Тагиров Л.Р., Mackova A., Hnatowicz V., Cherkashin N.* Особенности глубинных профилей распределения имплантированных ионов кобальта в рутиле TiO_2 // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 3. – С. 508–517.

14. *Coey J.M.D., Venkatesan M., Fitzgerald C.B.* Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides // Nature Materials. – 2005. – V. 4. – P. 173–179.

15. *Dietl T.* A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides // Nature Materials. – 2010. – V. 9. – P. 965–974.

16. *Coey J.M.D., Stamenov P., Gunning R.D., Venkatesan M., Paul K.* Ferromagnetism in defect-ridden oxides and related materials // New J. Phys. – 2010. – V. 12. – P. 11–14.

17. *Kikoin K.* Ferromagnetic ordering in dilute magnetic dielectrics with and without free carriers // J. Magn. Magn. Mater. – 2009. – V. 321. – P. 702–705.

18. *Kikoin K., Fleurov V.* Superexchange in dilute magnetic dielectrics: Application to (Ti, Co)O_2 // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 74. – P. 174407–174415.

19. *Korbecka A., Majewski J.A.* On the origin of room-temperature ferromagnetism in wide-gap semiconductors // Low Temp. Phys. – 2009. – V. 35, No 1. – P. 53–57.

20. *Chambers S.A.* Ferromagnetism in doped thin-film oxide and nitride semiconductors and dielectrics // Surf. Sci. Rep. – 2006. – V. 61. – P. 345–381.

21. *Yoon S.D., Chen Y., Yang A., Goodrich T.L., Zuo X., Ziemer K., Vittoria C., Harris V.G.* Magnetic semiconducting anatase $TiO_{2-\sigma}$ grown on (100) $LaAlO_3$ having magnetic order up to 880 K // J. Magn. Magn. Mater. – 2007. – V. 309. – P. 171–175.

22. *Malati M.A., Wong W.K.* Doping TiO_2 for solar energy applications // Surf. Technol. – 1984. – V. 22, No 4. – P. 305–322.

23. *Breckenridge R.G., Hosler W.R.* Electrical properties of titanium dioxide semiconductors // Phys. Rev. – 1953. – V. 91, No 4. – P. 793–802.

24. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.

25. *Hubbard J.* Electron correlation in narrow energy bands // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1963. – V. 276, No 1365. – P. 238–257.

26. *Hubbard J.* Electron correlation in narrow energy bands // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1964. – V. 281. – P. 401–419.

27. *Anderson P.W.* Localized magnetic states in metals // Phys. Rev. – 1961. – V. 124, No 1. – P. 41–53.

28. *Smith D.A.* A model for electron correlations in hybrid bands // J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.). – 1968. – S. 21. – P. 1263–1278.

29. *Кузьмин Е.В., Петраковский Г.А., Завадский Э.А.* Физика магнитоупорядоченных веществ. – Новосибирск: Наука, 1976. – 287 с.

30. *Kim D.J.* Ferromagnetism in Dilute Alloys // Phys. Rev. – 1966. – V. 149, No 2. – P. 434–439.

31. *Hong N.H., Sakai J., Prellier W., Hassini A., Ruyter A., Gervais F.* Ferromagnetism in transition-metal-doped TiO_2 thin films // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 70. – P. 195204-1–195204-6.

32. *Duhalde S., Torres R.C.E., Vignolo M.F., Golmar F., Chillote C., Cabrera A.F., Sanchez F.H.* Ferromagnetism in doped TiO_2 thin films prepared by PLD // J. Phys.: Conf. Series. – 2007. – V. 59. – P. 479–482.

33. *Орлов А.Ф., Кулеманов И.В., Пархоменко Ю.Н., Перов Н.С., Семисалова А.С.* Разработка ферромагнитных полупроводников для применения в спиновой электронике: состояние и перспективы // Материалы электронной техники. – 2011. – № 3. – С. 4–12.

34. *Kaspar T.C. , Heald S.M., Wang C.M., Bryan J.D., Droubay T., Shutthanandan V., Thevuthasan S., McCready D.E., Kellock A.J., Gamelin D. R., Chambers S.A.* Negligible magnetism in excellent structural quality $Cr_xTi_{1-x}O_2$ anatase: contrast with high T_c ferromagnetism in structurally defective $Cr_xTi_{1-x}O_2$ // Phys. Rev. Lett. – 2005. – V. 95, No 21. – P. 217203–217206.

35. *Xu J.P., Lin Y.B., Lu Z.H., Liu X.C., Lu Z.L., Wang J.F., Zou W.Q., Lv L.Y., Zhang F.M* Enhanced ferromagnetism in Mn-doped TiO_2 films during the structural // Sol. State Commun. – 2006. – V. 140. – P. 514–518.

36. *Orlov A.F., Balagurov L.A., Konstantinova A.S., Perov N.S., Yarkin D.G.* Giant magnetic moments in dilute magnetic semiconductors // J. Magn. Magn. Mater. – 2008. – V. 320, No 6. – P. 895–897.

37. *Hou D.L., Meng H.J., Jia L.Y., Ye X.J., Zhou H.J., Li X.L.* Oxygen vacancy enhanced the room temperature ferromagnetism in Ni-doped TiO_2 thin films // Phys. Lett. A. – 2007. – V. 364. – P. 318–322.

38. *Wang Y.X., Hui Liua, Li Z.Q., Zhang X.X., Zheng R.K., Ringer S.P.* Role of structural defects on ferromagnetism in amorphous Cr-doped TiO_2 films // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89, No 4. – P. 042511–042513.

39. *Xu J.P., Wang J.F., Lin Y.B., Liu X.C., Lu Z.L., Lu Z.H., Lv L.Y., Zhang F.M., Du Y.W.* Effect of annealing ambient on the ferromagnetism of Mn-doped anatase TiO_2 films // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – V. 40, No 16. – P. 4757–4760.

40. *Kim K.J., Park Y.R., Ahn G.Y., Kim Ch.S., Park J.Y.* Ferromagnetic properties of anatase $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-\sigma}$ thin films // J. Appl. Phys. – 2006. – V. 99. – P. 08M120-1–08M120-3.

41. *Han G.C., Luo P., Guo Z.B., Fiaz Un Nahar, Tay M., Wu Y.H., Wang S.J.* Co-doped TiO_2 epitaxial thin films grown by sputtering // Thin Solid Films. – 2006. – V. 505, No 1–2. – P. 137–140.

42. *Cho J.H., Hwang T.J., Joh Y.G., Kim E.C., Kim D.H., Lee K.J., Park H.W., Ri H.C., Kim J.P., Cho C.R.* Room-temperature ferromagnetism in highly-resistive Ni-doped TiO_2 // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88, No 9. – P. 092505-1–092505-3.

43. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. – М.: Мир, 1972. – Т. 1. – 651 с.

44. *Sundaresan A., Rao C.N.R.* Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles // Nanotoday. – 2009. – V. 4. – P. 096–106.

45. *Хайбуллин Р.И., Базаров В.В., Осин Ю.Н., Ибрагимов Ш.З., Тагиров Л.Р.* Влияние кислородных вакансий на ферромагнетизм магниторазбавленных оксидных полупроводников // Материалы XIII Симпозиума «Нанофизика и Наноэлектроника», 16–20 марта 2009 г. – Н. Новгород: Изд. центр ИФМ РАН, 2009. – Т. 1. – С. 90.

Поступила в редакцию
28.06.12

Ачкеев Андрей Алексеевич – инженер кафедры физики твердого тела Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *fermion@list.ru*

Вахитов Искандер Рашидович – аспирант кафедры физики твердого тела Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *ujay@mail.ru*

Хайбуллин Рустам Ильдусович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиационной физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: *rik@kfti.knc.ru*