

Магнитный резонанс в наночастицах разбавленных магнитных полупроводников

Андроненко С. И.¹, Misra S. K.²

¹420008, Казанский федеральный университет, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

²Physics Department, Concordia University, Montreal, Quebec, H3G 1M8, Canada

E-mail: sergey.andronenko@gmail.com

Введение

Получение новых полупроводниковых систем, которые являются ферромагнетиками выше комнатной температуры, является необходимым фактором для создания новых материалов для спинтроники, в которых системы спинов и носителей заряда тесно связаны. Наночастицы разбавленных магнитных полупроводников (РМП), содержащие 0.1 – 5 % катионов переходного металла, в которых катионы связаны посредством двойного обмена через носители заряда, могут служить примером таких систем [1-3]. Двоокись олова (SnO_2) весьма привлекательная система для широкого спектра практических приложений, являясь химически стабильным прозрачным оксидным полупроводником с широкой запрещенной зоной ~ 3.6 эВ. Было показано, что допирование ионами переходных металлов (Co, Cr, Fe, Ni) индуцирует ферромагнетизм наночастиц SnO_2 , делая его, таким образом, перспективным ферромагнитным полупроводником при комнатной температуре. Многочисленные исследования последних лет показали, что внедрение примеси и ее распределение в решетке, кислородные и катионные вакансии, и дефекты в РМП системах играют главную роль в механизме возникновения магнитного обмена между примесными ионами переходных металлов. Следовательно, полное понимание механизма ферромагнетизма при комнатной температуре в этих системах требует более глубокого знания действительных спиновых состояний, их локальных окружений, и взаимодействий, в связи с обычно изучаемыми коллективными свойствами такими, как намагниченность образца и структура решетки. Теория возникновения ферромагнетизма при таких низких концентрациях парамагнитной примеси полностью еще не разработана. Dietl, *et al.* [1] предложил двойное обменное взаимодействие между переходными ионами примеси, которое осуществляется посредством носителей заряда, как механизм, ответственный за эффект РПМ. Предложен также механизм связанных магнитных поляронов для объяснения возникновения ферромагнетизма [2]. Возникновение объемного ферромагнетизма объясняется также на основе двойного обменного взаимодействия примесных ионов через центры окраски (F- центры), вакансии кислородных ионов с захваченным электроном [3]. Существует также, связанная с механизмом возникновения объемного ферромагнетизма наночастиц, проблема подавления ферромагнетизма при повышении уровня допирования.

Получение реальных полупроводников, в которых система спинов коррелирована с системой носителей заряда, является важным шагом в разработке практически используемых спинтронных приборов.

Магнитный резонанс позволяет также выделить вторичные магнитные фазы (т.е. микровключения магнитных соединений примесных ионов), которые могут существенно искажать картину магнитных свойств собственно РПМ. Воспроизводимость магнитных и электрических свойств разбавленных магнитных полупроводников является очень важным фактором при создании материалов на основе оксидов для применения их в приборах. Эти свойства сильно зависят от метода синтеза, температуры отжига, различных добавочных примесей, инициирующих возникновение

электронов или дырок. Влияние всех этих факторов на магнитные свойства РПМ также можно изучать методом ЭПР.

ЭПР переходных ионов в наночастицах SnO_2 , CeO_2

Методом ЭПР были изучены наночастицы следующих оксидов: SnO_2 допированный Co, Fe, Cr, и CeO_2 допированный Ni [4-9]. Наночастицы оксидов синтезированы методом гидротермального синтеза, имеют размеры от 4 до 8 нм, исследованы их магнитные свойства, которые коррелируют с данными ЭПР.

SnO_2 : Co Допирование Co на уровне ($\leq 1\%$) индуцирует объемный ферромагнетизм в наночастицах SnO_2 . Измерены спектры ионов Co^{2+} при 5 К в синтезированных химически наночастицах SnO_2 , отожженных при 350°C и 600°C с концентрациями кобальта 0.5, 1, 3, 5 и 8 %. Каждый спектр ЭПР в образцах, допированных кобальтом ($\leq 1\%$), может быть смоделирован как перекрывание спектров, обусловленных линиями ферромагнитного резонанса (ФМР), а также линиями, принадлежащими низкоспиновым ($S=1/2$) ионам Co^{2+} , находящимся в положении замещения и внедрения [4].

SnO_2 : Fe Допирование Fe на уровне ($\leq 5\%$) индуцирует ферромагнетизм в наночастицах SnO_2 . Представлены результаты исследования ЭПР ионов Fe^{3+} в наночастицах $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, допированных Fe^{3+} на уровне $0.00 \leq x \leq 0.05$, в X- полосе частот (~ 9.5 ГГц) при различных температурах (5-300 К) [5]. Также проведено исследование электронного парамагнитного резонанса ионов Fe^{3+} в наночастицах $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ с $x = 0.005$, являющихся ферромагнитным полупроводником при комнатной температуре, на сверхвысокой частоте 236 ГГц и при температуре 255 К [6].

SnO_2 : Cr Допирование Cr на уровне ($\leq 2.5\%$) индуцирует объемный ферромагнетизм в наночастицах SnO_2 . Исследованы спектры ЭПР ионов Cr^{3+} в наночастицах SnO_2 , синтезированных при 600°C с концентрациями 0, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 5.0, 10 %, при температуре жидкого гелия (5 К). Каждый спектр может быть моделирован как перекрывание спектров, принадлежащих четырем магнитно неэквивалентным центрам Cr^{3+} , характеризующимся различными значениями параметров спин-гамильтониана. Кроме того, появляется линия ферромагнитного резонанса вследствие существования кислородных дефектов для образцов с концентрацией $\text{Cr}^{3+} \leq 2.5\%$ [7].

CeO_2 : Ni Допирование Ni на уровне ($\leq 4\%$) индуцирует объемный ферромагнетизм в наночастицах CeO_2 . Детальный анализ спектров ЭПР многочисленных образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ с $0.01 \leq x \leq 0.10$ посредством моделирования и сопоставления их с экспериментальными в X- полосе частот (~ 9.39 ГГц) при 5 К и 300 К показывают присутствие нескольких типов парамагнитных ионов и дефектов, а также линию ФМР [8].

Обсуждение

Широкая ферромагнитная линия в наночастицах SnO_2 , CeO_2 соответствует ферромагнетизму ионов металлов (Me), которые взаимодействуют через магнитные центры окраски (F- центры) (вакансия кислорода с захваченным электроном). Можно предположить, что существует некоторый объем с увеличенной плотностью вакансий кислорода, в котором и образуется ферромагнитно связанная сеть, содержащая группы $\text{Me}^{n+}-\square-\text{Me}^{n+}$, где \square обозначает вакансию кислорода. Сложное поведение SnO_2 , CeO_2 , допированных Me, можно объяснить тем, что существует соревнование между суперобменным взаимодействием, ведущим к антиферромагнитному упорядочению и двойным обменом через центры окраски, ведущим к ферромагнитному упорядочению. Существуют также некоторые части наночастицы, обедненные такими дефектами, в

которых ионы Me не связаны вместе через такие центры окраски. Эти локализованные ионы Me также дают сигнал ЭПР. Таким образом, мы можем наблюдать сигналы ЭПР и ФМР в наночастицах SnO₂, CeO₂ одновременно. Эта модель была успешно применена к CeO₂, допированному ионами Co [9].

Выводы

Из исследования ЭПР ионов Co²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ в наночастицах SnO₂ и Ni²⁺, Co²⁺ в наночастицах CeO₂ можно сделать вывод, что в них наблюдается сосуществование ферромагнитной объемной фазы, связанной с упорядочением спинов, и локализованных моментов примесных ионов. Спектры можно разделить на три вида: спектр примесного иона в ядре наночастицы, который подобен соответствующему спектру в монокристалле, спектр примесного иона в поверхностной области наночастицы, обогащенной дефектами и вакансиями, и сигнал ферромагнитного резонанса, если наночастица обладает объемным ферромагнетизмом. Подавление объемного ферромагнетизма при повышении уровня допирования можно объяснить диффузией примесных ионов от поверхности к ядру наночастицы и образованием антиферромагнитных кластеров [10]. Поскольку в наночастицах вследствие увеличения числа кислородных дефектов и вакансий при переходе от ядра частицы к поверхности возникает распределение параметров спин гамильтониана примесных ионов, то была разработана программа расчета спектров ЭПР с учетом этого эффекта.

Литература

1. Dietl T., Ohno H., Matsukura F., Cibert J. and Ferrand D., *Science*, 2000, Vol. 287, N. 5455, p.1019-1022.
2. Wei X. X., Song C., Geng K.W., Zeng F., He B., Pan F., *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2006, Vol. 18, N.31, p. 7471-7479.
3. Coey J.M.D., Douvalls A.P., Fitzgerald C.B., Venkatesan M., *Appl. Phys. Lett.* 2004, Vol. 84, N 8, p. 1332 –1334.
4. Misra S. K., Andronenko S. I., Reddy K. M., Hays J., and Punnoose A., *Journal of Applied Physics*, 2006, Vol. 99, 08 M106.
5. Misra S. K., Andronenko S. I., Reddy K. M., Hays J., Thurber A. and Punnoose A., *Journal of Applied Physics*, 2007, Vol.101, 09H120.
6. Misra S. K., Andronenko S. I., Punnoose A., Tipikin D., and Freed J. H., *Applied Magnetic Resonance*, 2009, Vol. 36, N.2-4, p. 291-295.
7. Misra S. K., Andronenko S. I., Rao S., Bhat V.B., Van Komen C., Punnoose A., *Journal of Applied Physics*, 2009, Vol.105, 07C514.
8. Misra S. K., Andronenko S. I., Engelhard M. E., Thurber A., Reddy K. M., and Punnoose A., *Journal of Applied Physics*, 2008, Vol.103, 07D122.
9. Qi-Ye Wen, Huai-Wu Zhang, Yuan-Qiang Song, Qing-Hui Yang, Hao Zhu and John Q. Xiao, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2007, Vol. 19, N. 24, 246205.
10. Punnoose A., Reddy K. M., Hayes J., Thurber A., Andronenko S., Misra S.K., *Applied magnetic resonance*, 2009, Vol. 36, N.2-4, p. 331-345.