

На правах рукописи



АЧКЕЕВ АНДРЕЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**Исследование природы ферромагнетизма в диоксиде титана (TiO₂),
имплантированном ионами переходной группы железа**

01.04.11 – Физика магнитных явлений

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань – 2013

Подписано в печать 17.05.2013г. Бумага офсетная
Формат 60x84 1/16
Печать ризографическая. Заказ №024
Тираж 100 экз. Печ.л. 1,25

Отпечатано в типографии
«Первый Печатный Двор»
г. Казань, ул. Горького, 28

Общая характеристика работы

Актуальность темы

В 2005 году авторитетный научный журнал "Science" в специальном номере опубликовал 125 важнейших вопросов из всех областей знаний, которые стоят перед Наукой в целом и требуют своего решения в ближайшие двадцать пять лет [1]. Один из вопросов, относящихся к физическому материаловедению, был озвучен следующим образом: Можно ли создать магнитный полупроводник, который бы работал при комнатной температуре? Магнитный полупроводник – это материал, обладающий как свойствами ферромагнетика, так и свойствами полупроводника. Столь высокий интерес к магнитным полупроводникам обусловлен тем, что они являются наиболее перспективными материалами для использования в полупроводниковой спинтронике. Такие материалы могут служить эффективными инжекторами спин-поляризованного тока в полупроводниковые структуры, и использованы при конструировании новых интегральных микросхем и электронных приборов, обладающих наиболее высокой производительностью.

Одним из кандидатов на роль магнитного полупроводникового материала является диоксид титана (TiO_2), легированный 3d-элементами, который относится к новому классу магнитных полупроводников – магниторазбавленным оксидным полупроводникам (МРОП). Первое сообщение об экспериментальном наблюдении ферромагнетизма в диоксиде титана, легированном примесью кобальта, относится к работе [2]. После этой пионерской работы 2001 г. в научной литературе появилось более 1000-и статей [3], в которых было показано, что TiO_2 и ряд других оксидных полупроводников, легированных 3d-магнитными элементами, могут проявлять ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Однако максимальная температура, при которой в образцах сохранялся достаточно большой спонтанный магнитный момент, не превышала 400 К, чего недостаточно для нормального функционирования электроники. К тому же, отмечается высокая чувствительность магнитных свойств экспериментальных образцов МРОП к методу и физико-химическим условиям их синтеза. Это означает, что на данный момент не существует магнитного полупроводника, пригодного для применения в промышленной электронике.

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор **Тагиров Ленар Рафгатович**
кандидат физико-математических наук,
с.н.с. **Хайбуллин Рустам Ильдусович**
доктор физико-математических наук, зав.
кафедрой высшей математики КНИТУ,
профессор

Научный консультант:

Жихарев Валентин Александрович
доктор физико-математических наук,
профессор каф. «Промышленная
электроника» ФГБОУ ВПО КГЭУ

Официальные оппоненты:

Голенищев-Курузов Вадим Алексеевич
ФГБОУ ВПО «Нижегородский
государственный университет им.
Н.И. Лобачевского»

Ведущая организация:

Защита диссертации состоится 6 декабря 2013 г. в 14.30 часов
на заседании диссертационного совета Д 002.191.01 на базе Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Казанский физико-технический
институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН по адресу: 420029, Казань, Сибирский
тракт, 10/7.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Казанский физико-технический
институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

Автореферат разослан 28 октября 2013 года.

И. о. ученого секретаря диссертационного совета,

Д.ф.-м.н.

Файзрахманов И.А.

- 3) Описание и интерпретация с помощью модели совокупности экспериментальных данных по исследованию элементно-фазового состава и магнитных свойств монокристаллических пластин рутила, имплантированных ионами кобальта или железа.
- 4) Проведение моделирования глубинных профилей концентрации 3d-примеси, имплантированной в TiO_2 при различных режимах и параметрах ионного облучения.
- 5) Построение модели дальнего магнитного порядка, которая бы качественно описывала имеющиеся результаты экспериментальных исследований магнетизма в легированном 3d-элементами диоксиде титана.

Научная новизна

Новизна и научная ценность данной работы заключается во всестороннем теоретическом исследовании природы ферромагнетизма и механизмов его возникновения в имплантированном 3d-элементами диоксиде титана.

В работе собран и проанализирован большой пласт разнообразных экспериментальных данных исследования системы TiO_2 :3d-примесь, которые включают спектроскопию обратного резерфордского рассеяния, электронную микроскопию, мессбауэровскую спектроскопию, ЭПР спектроскопию, магнитные и термомагнитные измерения. На основе анализа экспериментальных данных, построена двухфазная физическая модель, описывающая природу явления ферромагнетизма в имплантированном 3d-элементами TiO_2 и учитывающая особенности метода ионно-лучевой имплантации. Модель не только объясняет совокупность наблюдаемых данных, но и позволяет предсказать, какой магнитный отклик будет у системы в зависимости от режимов и параметров ионно-лучевого синтеза.

Двухфазная физическая модель обосновывается математическим описанием (моделью) процессов глубинного распределения и преципитации примеси в TiO_2 во время ионно-лучевого синтеза. В отличие от классических решений задачи распределения примеси, таких как алгоритмы SRIM, TRIDYN и DYNA, предлагаемая модель впервые одновременно учитывает три важнейших для ионно-лучевой синтеза процесса: распыление поверхности образца, быструю диффузию примеси и образование наноразмерных фаз примеси на различной глубине. Положения данной математической модели тесно сопряжены с

В данной работе мы сосредоточимся на рассмотрении особенностей ионно-лучевой имплантации для синтеза МРОП, как наиболее универсальной методики с точки зрения формирования наноструктурированных композиций практически любого химического элемента в любой твердотельной подложке, в том числе и композиций любого 3d-металла с желаемой концентрацией в оксидном полупроводнике TiO_2 . К тому же, данная методика идеально приспособлена к интегрированию с современной кремниевой планарной технологией производства основных элементов микроэлектроники и СБИС.

Существуют две проблемы понимания высокотемпературного ферромагнетизма, наблюдаемого в МРОП: это природа его возникновения и механизмы обеспечения дальнего магнитного порядка. Спектроскопические исследования [3] показывают, что 3d-примесь может находиться либо в форме магнитных наночастиц, либо в форме твердого раствора, когда парамагнитные ионы Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} и др., изоморфно замещают "домашние" катионы металлов в структуре оксидного полупроводника. До сих пор не ясно, в какой степени явление ферромагнетизма обусловлено наночастицами магнитной примеси, и в какой – фазой твердого раствора ионов примеси? Этот вопрос относится к природе ферромагнетизма. Наряду с этим встает вопрос о механизмах магнитного упорядочивания. В случае, когда примесь находится в форме магнитных наночастиц 3d-металлов, механизм упорядочения понятен (обмен, как в магнитном материале), в случае же, когда ферромагнетизм обусловлен твердым раствором ионов примеси, механизм его возникновения до конца не установлен и является предметом острых научных дискуссий.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью исследования является установление природы ферромагнетизма и механизмов его возникновения в диоксиде титана (TiO_2), имплантированном магнитными ионами 3d-элементов.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решаются следующие задачи:

- 1) Анализ совокупности экспериментальных данных, касающихся магнетизма в легированном 3d-элементами диоксиде титана.
- 2) Построение физической модели, описывающей природу ферромагнетизма в магнитных полупроводниках, полученных на основе монокристаллического TiO_2 со структурой рутила методом ионно-лучевой имплантации.

экспериментальными данными исследования структурных свойств TiO_2 , имплантированного ионами кобальта или железа.

Предложен новый механизм зарождения дальнего магнитного порядка в дефектном диоксиде титана, легированном ионами 3d-элементов, который проясняет многие свойства исследуемых образцов. В частности, независимость температуры Кюри от концентрации примеси; «спусковой» пороговый характер возникновения ферромагнетизма; наличие в некоторых случаях гигантских магнитных моментов; зависимость величины спонтанного магнитного момента от концентрации кислородных вакансий; слабую зависимость параметров ферромагнетика от типа внедряемой 3d-примеси.

Научная и практическая значимость

Предложенная в работе двухфазная модель природы ферромагнетизма в системе (Co, Fe): TiO_2 может также применяться к системам, в которых существенную роль оказывают процессы анизотропной диффузии примеси и фазового расслоения материала на нанометрическом масштабе. Развита модель распределения примеси строится на достаточно универсальных положениях, что позволяет применять ее к широкому классу систем, синтезируемых методом ионно-лучевой имплантации. Предложенный механизм зарождения дальнего магнитного порядка в диоксиде титана, легированном ионами 3d-элементов, может также применяться к МРОП на основе других оксидных материалов, зонная структура которых схожа со структурой рутила.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается корректностью постановки задачи, строгостью математических преобразований, воспроизведением из общих выражений предельных и частных случаев, известных из научной литературы, хорошим согласием результатов теоретических исследований с экспериментальными данными. Положения предложенных моделей основываются на существующих проверенных теориях и концепциях, а также хорошо сопрягаются с достоверными экспериментальными данными. Основные результаты неоднократно обсуждались на конференциях и семинарах, а также прошли рецензию в печатных изданиях.

Научные положения, выносимые на защиту

1. *Двухфазная физическая модель природы ферромагнетизма в диоксиде титана со структурой рутила, имплантированным ионами 3d-элементов.*
Модель основана на экспериментальном наблюдении формирования двух магнитных фаз: наночастиц и твердого раствора ионов примеси в облученной матрице оксидного полупроводника. Модель на качественном уровне проясняет природу наблюдаемого ферромагнетизма, который реализуется при конкретных параметрах ионного синтеза магнитных полупроводников на основе рутила. Согласно модели, магнитный отклик в ионно-синтезированной системе $\text{TiO}_2:3d$ -примесь может быть обусловлен либо наночастицами примеси, либо твердым раствором легирующего 3d-элемента, либо, наиболее часто реализуемый случай на практике, комбинацией двух магнитных фаз.
2. *Модель распределения имплантированной примеси по глубине материала подложки, учитывающая распыление облучаемого материала, быструю одномерную диффузию примеси вдоль структурного канала в рутиле и преципитацию внедряемой примеси на разных глубинах.*
Модель позволяет разделять примесь на две основные компоненты – фазу наноразмерных преципитатов и фазу твердого раствора, а также позволяет описывать «аномальные» профили (двухпиковые профили, профили с пиком на поверхности образца и т.п.) распределения имплантированной примеси, наблюдаемые в эксперименте.
3. *Механизм зарождения ферромагнетизма в дефектном нестехиометрическом по кислороду рутиле для случая, когда магнитные ионы примеси распределяются в образце в форме твердого раствора.*
Ферромагнетизм, реализующийся посредством такого механизма, обусловлен магнитным фазовым переходом в матрице дефектного оксидного полупроводника, и его параметры определяются, в первую очередь, особенностями дефектной структуры, а не параметрами магнитной примеси. Последняя играет лишь роль «спускового крючка», эффективность которого зависит от сорта внедряемого 3d-иона.

Личное участие автора

Автором проведен тщательный анализ и интерпретация совокупности экспериментальных данных, касающихся ферромагнетизма (V^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} ,

Co^{2+} , $\text{Ni}^{2+/4+}$): TiO_2 систем. Сформулирована и обоснована (совместно с Хайбуллиным Р.И.) физическая модель двухфазной природы ферромагнетизма в системах $\text{Co}:\text{TiO}_2$ и $\text{Fe}:\text{TiO}_2$, формируемых методом ионно-лучевой имплантации. Построена математическая модель глубинного распределения примеси и фазообразования в анизотропной матрице рутила в процессе ионно-лучевого синтеза, а также предложен и математически обоснован новый механизм зарождения ферромагнетизма в МРОП на основе рутила, содержащего твердый раствор ионов 3d-элементов. Кроме этого, автор также принимал активное участие в постановке экспериментов, внес основной вклад в написание статей по теме диссертации.

Апробация работы

Основные выводы и результаты работы обсуждались на семинарах кафедры физики твердого тела КФУ, докладывались на двух всероссийских и трех международных конференциях: II Всероссийская конференция "Физические и физико-химические основы ионной имплантации" ФФХИО-2008 (Казань, 2008), Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2008) (Москва, 2008), 10-th International Conference on Computer Simulations of Radiation Effects in Solids (COSIRES2010) (Krakow, 2010), 3rd International Workshop on Statistical Physics and Mathematics for Complex Systems SPMCS'2012 (Казань, 2012), IV Всероссийская конференция "Физические и физико-химические основы ионной имплантации" ФФХИО-2012 (Новосибирск, 2012).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ. Из них 4 статьи в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, 5 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 121 странице, включая 37 рисунка, 2 таблицы, список цитируемой литературы, содержащий 96 наименований, и список публикаций по теме диссертации.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность проблемы, затрагиваемой в настоящей диссертационной работе, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава посвящена краткому обзору последних достижений в области синтеза ферромагнитных полупроводниковых материалов. Особое внимание уделено предметам исследования – диоксиду титана и методу ионно-лучевой имплантации. В главе дается обзор большого количества экспериментальных работ, посвященных ферромагнетизму легированного 3d-элементами диоксида титана, а также обзор теоретических моделей ферромагнетизма в МРОП.

Вторая глава [A1, A2, A5-A7] посвящена исследованию физической природы явления магнетизма в монокристаллических (100)- и (001)- пластинках рутила имплантированных однозарядными ионами кобальта и железа с энергией 40 кэВ в широком диапазоне доз $(0.1-1.5) \times 10^{17}$ ион/см² при комнатной и повышенной температуре облучаемой подложки (от 300 °К до 900 °К).

В первой части главы, на основании анализа совокупности экспериментальных данных, строится двухфазная модель ферромагнетизма в имплантированном кобальтом или железом рутиле. Согласно модели, ферромагнетизм, наблюдаемый в ионно-синтезированной системе $\text{TiO}_2:3d$ примесь, обусловлен формированием в рутиле двух магнитных фаз: наночастиц примеси и твердого раствора легирующего 3d-элемента в матрице TiO_2 . Предложенная физическая модель не только объясняет и обобщает совокупность экспериментальных данных, но и, на качественном уровне, позволяет предсказать - какая из двух фаз будет доминировать в магнитном отклике монокристаллического рутила, имплантированного 3d-элементами.

Анализ экспериментальных результатов исследования магнитных измерений показывает, что образцы могут проявлять парамагнитные, суперпарамагнитные и ферромагнитные свойства. При этом тип магнетизма сильно зависит от условий параметров ионно-лучевой имплантации: дозы, времени имплантации, плотности ионного пучка, температуры подложки во время имплантации или последующего отжига, ориентации монокристаллической пластинки по отношению к пучку ионов. Магнитные измерения свидетельствуют о том, что в случае ферромагнитного отклика в системе могут присутствовать две магнитные фазы с

температурами магнитного упорядочения $T_{C1} \approx 850$ °С и $T_{C2} \approx 700$ °С. Данные мессбаэровской спектроскопии и данные электронной микроскопии показывают, что примесь может распределяться в образце как в форме твердого раствора, так и в форме наночастиц. При этом образование твердого раствора характерно при имплантации в (001)-пластинки рутила при повышенной температуре подложки, в то время как образование наночастиц характерно для имплантации при пониженной температуре подложки. Этот факт подтверждается данными спектроскопии обратного резерфордского рассеяния (ОРР). Рассчитанные из спектров ОРР профили распределения примеси по глубине соответствуют более равномерному распределению примеси по глубине в случае имплантации в «горячую» (001)-пластинку, что говорит о формировании твердого раствора в данном случае, чего нет в случае имплантации при комнатной температуре.

Двухфазная модель ферромагнетизма выделяет два случая имплантации: имплантация в «холодную» подложку (300 °К) и имплантация в «горячую» (температура около 900 °К) подложку вдоль (001) направления.

В случае имплантации в «холодную» подложку, при дозах ниже 0.3×10^{17} ион/см² имплантируемая примесь кобальта и железа распределяется в образце в виде твердого раствора, что соответствует слабому парамагнетизму. Начиная с дозы 0.3×10^{17} ион/см² и выше, имплантация ведет к зарождению и росту наноразмерных магнитных частиц металлического кобальта в приповерхностном слое рутила, которые проявляют суперпарамагнитные свойства при комнатной температуре. При этом часть внедренной примеси диффундирует вглубь подложки рутила и посредством парамагнитных ионов Fe²⁺, Fe³⁺ или Co²⁺ замещают изоморфным образом катионы Ti⁴⁺ в матрице TiO₂. Таким образом, в имплантированном рутиле формируется второй (более заглубленный) слой, обогащенный примесью. С последующим ростом дозы размер наночастиц кобальта растет. Магнитный вклад от наночастиц металлической примеси в полную намагниченность насыщения композитной (Co/Fe):TiO₂ системы анизотропен и доминирует над намагниченностью области твердого раствора.

При имплантации в нагретую выше 875 К подложку величина коэффициента диффузии примеси кобальта и железа в рутиле вдоль (001)-направления резко возрастает, а его анизотропия достигает колоссальной величины: $D_{(001)} / D_{(100)} \sim 10^3$ [4]. Согласно нашим расчетам, имеет место интенсивный

диффузионный отток внедряемой примеси вдоль (001)-оси из имплантируемого слоя в объем облучаемой подложки. Отток примеси препятствует ее накоплению в приповерхностном слое и росту наночастиц. В этом случае слой твердого раствора простирается в подложку значительно глубже, и его намагниченность доминирует в общей намагниченности, определяя изотропный ферромагнитный отклик образца.

Во второй части второй главы, для обоснования двухфазной природы ферромагнетизма, разрабатывается математическая модель глубинного распределения и фазообразования примеси в рутиле, имплантированном ионами 3d-элементов. Разработанная модель позволила объяснить и смоделировать наблюдаемые в эксперименте аномальные профили распределения концентрации примеси кобальта и железа по глубине в монокристаллическом рутиле, а также провести количественную оценку величины соотношения между двумя магнитными фазами - наночастицами и твердым раствором примеси, формирующимися при различных режимах ионно-лучевого синтеза.

Модель глубинного распределения концентрации примеси учитывает распыление поверхности пластинки рутила во время облучения, быструю одномерную диффузию 3d-примеси вдоль структурного канала в рутиле, а также преципитацию на различных центрах преципитации. Согласно предлагаемой модели считается, что вся внедренная примесь может быть разделена на диффундирующую фазу $N_{diff}(x,t)$ и фазу, которая «выпала» из процесса диффузии, $N_{prec}(x,t)$ - фазу преципитатов. При этом полагается, что фаза преципитатов не влияет на процесс диффузии диффундирующей фазы, а суммарная концентрация этих двух фаз и будет результирующим профилем распределения примеси.

Для случая одного центра преципитации модель может быть формализована следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{diff}(x,t)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 N_{diff}(x,t)}{\partial x^2} + \frac{j}{\sqrt{2\pi R_p}} \exp\left(-\frac{(x-R_p-vt)^2}{2\delta R_p}\right) - f_{prec}(x,t), \\ \frac{\partial N_{prec}(x,t)}{\partial t} &= f_{prec}(x,t), \end{aligned} \quad (1)$$

$N_{diff}(x,t)$ - диффундирующая часть примеси. $N_{prec}(x,t)$ - доля преципитатов. Источник ионов (второе слагаемое правой части первого уравнения) имеет Гауссову форму, где R_p - величина среднего проецированного пробега иона, а δR_p

– величина стандартного отклонения от среднего пробега. Плотность ионного тока j считается величиной постоянной во времени и однородной по поверхности подложки. Уравнения записаны в неподвижной системе координат, поэтому источник равномерно движется из-за распыления поверхности слева направо со скоростью v . Величина $f_{prec}(x, t)$ в обоих уравнениях – скорость преципитации.

В случае отсутствия преципитации $f_{prec}(x, t) = 0$ уравнение диффузии из системы (1) может быть решено аналитически (уравнение записано в системе координат, связанной с конечным положением поверхности):

$$N(x, t) = \frac{j}{\sqrt{2\pi\delta R_p}} \int_0^t \frac{\exp\left(-\frac{(x+vt-R_p)^2}{2\delta R_p^2(1+2Dt/\delta R_p^2)}\right) + \exp\left(-\frac{(x+vt+R_p)^2}{2\delta R_p^2(1+2Dt/\delta R_p^2)}\right)}{\sqrt{1+2Dt/\delta R_p^2}} dt. \quad (2)$$

Формула 2 позволяет оценить степень размытия профиля за счет диффузии имплантата, а также позволяет оценить долю распыленной примеси и долю примеси, которая диффундировала вглубь подложки и поэтому не видна в спектрах ОРР. Решение (2) воспроизводит известные ранее частные случаи, когда отсутствует либо диффузия имплантируемых ионов, либо распыление поверхности облучаемой подложки.

Однако модель без учета преципитации не позволяет объяснить сдвиг концентрационного максимума вглубь подложки при повышении ее температуры во время имплантации, а также аномальные двухпиковые профили, которые наблюдаются в наших экспериментах по имплантации рутила кобальтом и железом (рисунок 1).

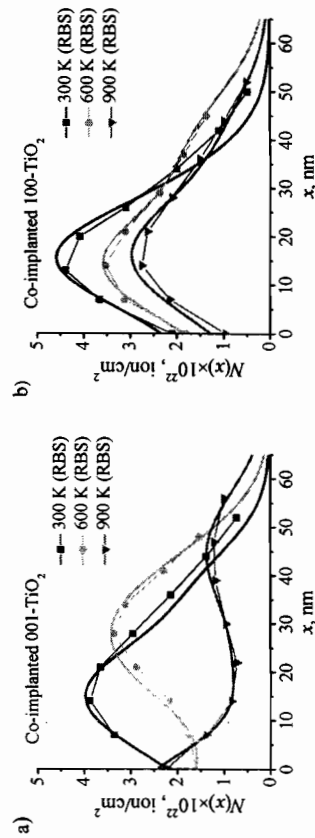


Рисунок 1 – Глубинные профили распределения ионов кобальта в монокристаллических пластинках рутила (001)-ориентации (а) и (100)-ориентации (б), имплантированных при разной температуре подложки во время имплантации. Символами отмечены экспериментальные профили, полученные методом ОРР, сплошными линиями – модельные кривые.

Для описания экспериментальных профилей использовалась система уравнений (1), т.е. модель с преципитацией примеси $f_{prec}(x, t) \neq 0$. По аналогии с законом действующих масс для химических реакций [5], согласно которому скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, была записана функция для скорости преципитации:

$$f_{prec}(x, t) = hN_{diff}(x, t)N_c(x, t), \quad (3)$$

где h – коэффициент, характеризующий скорость образования новой фазы и зависящий от сорта веществ мишени и примеси, от температуры, дефектов и прочих условий. $N_c(x, t)$ может быть либо концентрацией наночастиц, либо концентрацией какого-то другого вещества или включений, которые могут связывать атомы диффундирующей примеси. В расчетах в качестве $N_c(x, t)$ использовалась функция Гаусса. С учетом этого, скорость преципитации была записана следующим образом:

$$f_{prec}(x, t) = hN_{diff}(x, t)N_0 \exp\left(-\frac{(x-R_d-vt)^2}{2\delta R_d^2}\right), \quad (4)$$

где R_d – глубина залегания преципитирующего центра, δR_d – полуширина его распределения по глубине. Решение системы (1) на полубесконечности проводилось численно с использованием пакета Maple 9.5. В качестве граничных и начальных условий брались нулевой поток диффундирующей примеси через поверхность образца и отсутствие имплантата в образце на начало имплантации.

На рисунке 2 показаны расчетные профили для различного по глубине расположения центров преципитации и для разных коэффициентов диффузии D . Рисунок демонстрирует сдерживание размывания профиля за счет диффузии (рисунок 2а), преципитацию на поверхности (рисунок 2б), преципитацию на интерфейсе облученная/необлученная кристаллическая область рутила (рисунок 2с) и непрерывный сдвиг пика распределения вглубь образца (рисунок 2 д).

Применение модели, одновременно учитывающей диффузию примеси и ее преципитацию, позволило описать аномальные экспериментальные профили распределения примеси (рисунок 1). К тому же, при описании экспериментальных профилей удалось разделить всю примесь на фазу твердого раствора и фазу преципитатов. Определенные доли примесей кобальта и железа, находящихся в форме наночастиц и в форме твердого раствора в (100)- и (001)- пластинках рутила, находятся в хорошем согласии с магнитными измерениями, а также с

исследованием образцов методами ОРР и мессбауэровской спектроскопии электронов конверсии (МСЭК) (см. таблицу 1).

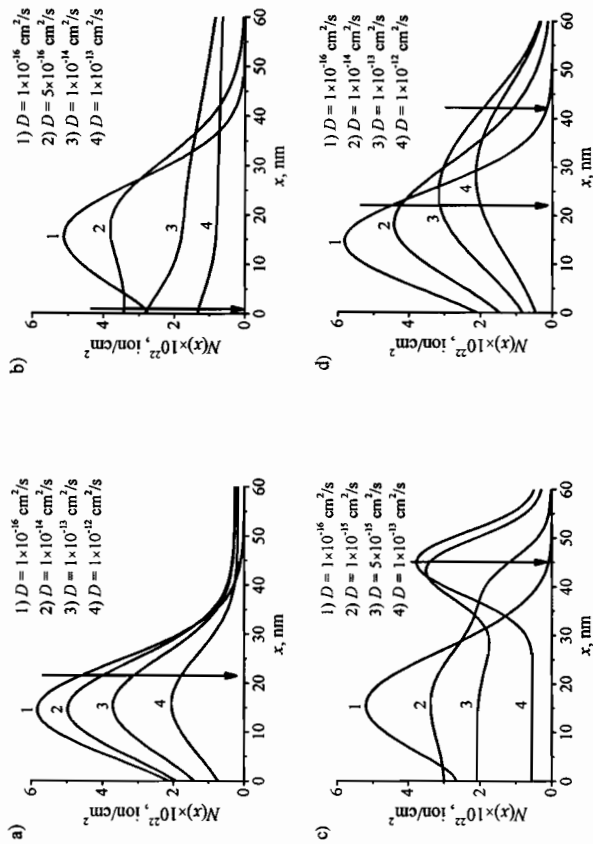


Рисунок 2 – Расчетные профили распределения имплантированных ионов по глубине при разных коэффициентах диффузии для трех вариантов расположения слоев преципитации, показанных вертикальными стрелками.

Таблица 1 – Описание образцов, экспериментальные данные и основные результаты моделирования для различных пластинок рутила, имплантированных ионами железа.

Описание образцов		Эксперимент		Моделирование	
Тип пластины рутила	Температура имплантации / отжига, К	ОРР Доза, ион/см ²	МСЭК соотношение двух фаз P _{sol} /P _{напо}	P _{sol} /P _{напо}	Коэфф-т диффузии, см ² /с
(100)	300/-	1.5×10 ¹⁷	0.61	0.79	5×10 ⁻¹⁵
(100)	300/900	1.5×10 ¹⁷	-	0.81	1×10 ⁻¹²
(100)	900/-	1.5×10 ¹⁷	0.11	0.08	1×10 ⁻¹²
(001)	300/-	1.5×10 ¹⁷	0.61	0.67	5×10 ⁻¹⁴
(001)	300/900	1.5×10 ¹⁷	-	0.61	1×10 ⁻¹⁰
(001)	900/-	1.5×10 ¹⁷	2.45	2.40	1×10 ⁻¹⁰

Третья глава [A3, A4, A8, A9] посвящена исследованию механизмов зарождения ферромагнетизма в рутиле, легированном 3d-примесями, в случае,

когда примесь распределяется в образце в виде твердого раствора. То, что в исследуемых образцах температура Кюри и спонтанный магнитный момент при возникновении ферромагнетизма не меняются с увеличением концентрации 3d-примеси (рисунок 3), наталкивает на мысль о том, что механизм ферромагнитного упорядочения носит спусковой характер, аналогично ферромагнетизму в палладиевых сплавах, возникающему по механизму Стонера.

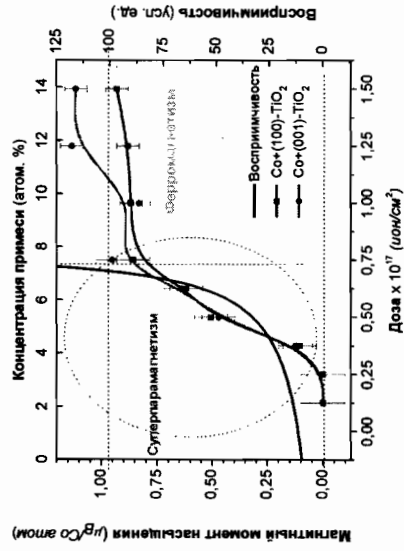


Рисунок 3 – Дозовая зависимость спонтанного магнитного момента (символы) в монокристаллических пластинках рутила (TiO₂), имплантированных ионами кобальта, и теоретическая восприимчивость (сплошная черная кривая), рассчитанная по формуле (9).

В данной работе сделано предположение, что в случае МРОП ферромагнетизм может быть обусловлен спиновым расщеплением дефектной (обусловленной кислородными вакансиями) зоны полупроводника под влиянием магнитной примеси.

Предложенный в третьей главе механизм ферромагнетизма подразумевает наличие достаточно сильного взаимодействия обменного типа I (аналог Стонеровского обменного взаимодействия) в дефектной зоне оксидного полупроводника, а также высокую плотность электронных состояний $G(E_F)$ на уровне ферми E_F в этой зоне. Фактически это означает, что классический критерий Стонера для этой зоны близок к выполнению, т.е. $IG(E_F) = 1$. Электронные свойства МРОП были формализованы следующим гамильтонианом:

$$H = H_s + H_d + H_{s-d} \quad (5)$$

Первое слагаемое H_s – гамилтониан Стонера для системы коллективизированных электронов в представлении вторичного квантования:

$$H_s = \sum_{k\sigma} E_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \frac{I}{2N_c} \sum_{m,q,\sigma} c_{m-q,\sigma}^+ c_{k+q,\sigma}^+ c_{k,\sigma} c_{m\sigma}, \quad (6)$$

где 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. Второе слагаемое H_d описывает систему электронов, локализованных на примесных атомах [6]:

$$H_d = \sum_{i\sigma} E_d d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma}, \quad (7)$$

здесь E_d – энергия примеси, $d^+(d)$ – операторы рождения (уничтожения), U – параметр кулоновского отталкивания электронов на одной d -орбитали. Здесь суммирование по i ведется по всем ионам примеси (до величины N_d). Третье слагаемое в гамилтониане (5) относится к s - d гибридизации локализованных и коллективизированных электронов [7]:

$$H_{s-d} = \sum_{ik\sigma} (V_d c_{k\sigma}^+ d_{i\sigma} + V_d^* d_{i\sigma}^+ c_{k\sigma}), \quad (8)$$

где V_d – потенциалы гибридизации.

Для анализа магнитных свойств была вычислена динамическая поперечная восприимчивость электронов дефектной зоны:

$$\chi^{-1}(0,0) = \frac{N_d |V_F|^2}{N_c (E_F - E_d + I/2 - Un/2)^2} \cdot \frac{1 - IG(E_F)(1 + \frac{N_d |V_F|^2}{N_c (E_F - E_d + I/2 - Un/2)^2})}{1 - IG(E_F)(1 + \frac{N_d |V_F|^2}{N_c (E_F - E_d + I/2 - Un/2)^2})}, \quad (9)$$

из которой следует критерий возникновения ферромагнетизма в МРОП:

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

Здесь E_F – энергия состояния свободного электрона на уровне Ферми, V_F – матричные элементы гибридизации для электронов, находящихся на уровне Ферми.

Как следует из выражения (10), величина положительной добавки, ослабляющей критерий Стонера, зависит от концентрации примеси, определяется квадратом матричного элемента гибридизации V_F и расположением

локализованного уровня примеси (E_d) по отношению к уровню Ферми E_F . При определенной критической концентрации примеси N_d / N_c , восприимчивость неограниченно возрастает, что соответствует спонтанной поляризации электронов в вакансионной зоне (рисунок 3).

Параметры ферромагнетика, получающиеся в результате реализации такого механизма, определяются в первую очередь параметрами узкой вакансионной зоны, а не магнитными параметрами примеси. Именно это и наблюдалось в наших экспериментах, в которых, после преодоления порога по концентрации, как температура магнитного упорядочения (700 К для кобальта), так и величина спонтанной намагниченности (рисунок 3) практически не зависят от концентрации внедренной примеси.

Согласно предложенному механизму, ферромагнетизм может существовать лишь в области перколяции дефектов. Следовательно, увеличение общего количества дефектов будет приводить к увеличению суммарного магнитного момента образца. Это предположение подтверждается экспериментами по инжекции в материал дополнительных кислородных вакансий, при которых магнитный момент насыщения в рутиле может быть увеличен в несколько раз.

Основные результаты и выводы работы

1. Предложена двухфазная модель природы ферромагнетизма для интерпретации результатов исследования структурных и магнитных свойств монокристаллических пластинок рутила (TiO_2), имплантированного ионами $3d$ -элементами. Сделан вывод о сосуществовании в имплантированных пластинках рутила двух магнитных фаз: наноразмерных преципитатов магнитной примеси (Co , Fe или Fe_3O_4) и твердого раствора имплантированных ионов (V^{3+} , Mn^{4+} , $\text{Fe}^{2,3+}$ или Co^{2+}) в структуре TiO_2 . Установлено, что в зависимости от режимов и параметров ионного облучения в имплантированном рутиле могут быть получены либо мелкодисперсные пленки магнитных наночастиц $3d$ -примеси, либо твердый раствор магнитных ионов внедренной примеси, либо их комбинация.

2. Построена математическая модель распределения примеси по глубине в процессе ионно-лучевого синтеза, которая учитывает распыление облучаемого материала, быструю одномерную диффузию примеси вдоль структурного

канала в рутиле и преципитацию примеси на разных глубинах. В рамках модели определено количественное соотношение между двумя фазами примеси, твердым раствором и наночастицами, в зависимости от температуры и ориентации монокристаллической пластинки рутила во время ионного облучения. Полученные соотношения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

3. Описаны и смоделированы аномальные экспериментальные профили глубинного распределения примеси кобальта или железа в имплантированном рутиле, полученные методом обратного резерфордского рассеяния. Показано, что, в результате быстрой одномерной диффузии и накопления примеси на границе интерфейса между облученной и необлученной частью пластинки TiO_2 пик максимума в распределении примеси может смещаться вглубь подложки на расстояние, значительно превышающее средний пробег ионов в матрице рутила.

4. В рамках объединенной модели Стонера-Андерсона предложен и математически обоснован новый механизм ферромагнитного упорядочивания в магниторазбавленных (легированных 3d-элементами) оксидных полупроводниках. Показано, что дальний магнитный порядок в магниторазбавленных образцах рутила может быть вызван электронными корреляциями в узкой зоне, связанной с дефектами (вакансиями) в кислородной подрешетке, а магнитные ионы примеси лишь способствуют возникновению ферромагнитного упорядочения. При этом ключевую роль в формировании дальнего магнитного порядка играют кислородные вакансии, захватившие электроны из зоны проводимости (магнитные поляроны, аналоги F-центров).

5. Объяснены экспериментально наблюдаемые зависимости ряда магнитных параметров в магниторазбавленных образцах рутила от концентрации и типа внедренной 3d-примеси. В частности, показано, что величина спонтанного магнитного момента насыщения в магниторазбавленных образцах TiO_2 определяется, в основном, электронными параметрами дефектной зоны оксидного полупроводника и концентрацией кислородных вакансий.

Список цитируемой литературы

1. What don't we know? / Editorial staff // Science. – 2005, No 309. – P. 75-102.
2. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide / Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono et al. // Science. – 2001, No 291. – P. 854-856.
3. Janisch, R. Transition metal-doped TiO_2 and ZnO - present status of the field / R. Janisch, P. Gopal, N.A. Spaldin // J. Phys.: Condens. Matter. – 2005. – Vol. 17. – P. R657-R689.
4. Sasaki, J. Tracer impurity diffusion in single-crystal rutile (TiO_2) / J. Sasaki, N.L. Peterson, K. Hoshino // J. Phys. Chem. Solids. – 1985. – Vol. 46, No 11. – P. 1267-1283.
5. Комаров, Ф.Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. / Комаров, А.Ф. Комаров. – Мн.: УП «Технопринт», 2001. – 392 с.
6. Hubbard, J. Electron correlation in narrow energy bands / J. Hubbard // Proc. Roy. Soc. A. – 1963. – Vol. 276. – P. 238-257.
7. Anderson, P.W. Localized magnetic states in metals / P.W. Anderson // Phys. Rev. – 1961. – Vol. 124, No 1. – P. 41-53.

Публикации автора по теме диссертации

- A1. Ферромагнетизм и две магнитные фазы в рутиле (TiO_2), имплантированном ионами кобальта / Р.И. Хайбуллин, Л.Р. Тагиров, ..., А.А. Ачкеев, и др. // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2007. – Т. 149, кн. 3. – С. 31-41.
- A2. Особенности глубинных профилей распределения имплантированных ионов кобальта в рутиле TiO_2 / А.А. Ачкеев, Р.И. Хайбуллин, Л.Р. Тагиров и др. // ФТТ. – 2011. – Т. 53, № 3. – С. 508-517.
- A3. Ачкеев, А.А. К вопросу о природе ферромагнетизма в оксидных полупроводниках, легированных 3d-элементами / А.А. Ачкеев, И.Р. Вахитов, Р.И. Хайбуллин // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2012. – Т. 154, кн.3. – С. 11-25.
- A4. On the nature of ferromagnetism in oxide semiconductors doped with 3d-elements / A.A. Achkeev, I.R. Vakhitov, R.I. Khaibullin and L.R. Tagirov // J. Phys.: Conf. Ser. – 2012. – Vol. 394. – P. 012018 (6 pages).

- A5. Ачкеев, А.А. Решение задачи о диффузии имплантата в процессе ионно-лучевого синтеза ферромагнитных полупроводников на основе диоксида титана / А.А. Ачкеев, Р.И. Хайбуллин, Л.Р. Тагиров // Физические и физико-химические основы ионной имплантации: Сборник тезисов II Всероссийской конференции, Казань, Россия, 28-31 октября 2008 г. – Н. Новгород: НГУ, 2008. – С. 113-114.
- A6. Ion-beam synthesis of ferromagnetic semiconductor by cobalt implantation of single-crystalline rutile (TiO₂) / R.I. Khaibullin, L.R. Tagirov, ..., A.A. Achkeev et al. // Moscow International Symposium on Magnetism: Abstracts book, Moscow, Russia, 20-25 June 2008. – Moscow: MSU, 2008. – P. 194.
- A7. Depth distribution of the cobalt in rutile (TiO₂) implanted to high fluences / A.A. Achkeev, R.I. Khaibullin, L.R. Tagirov et al. // Computer Simulations of Radiation Effects in Solids: Abstract book of 10-th Intern. Conf., 19-23 July 2010, Krakow, Poland. – 2010. – P.107.
- A8. Achkeev, A.A. Ferromagnetism in defect oxides doped by transition-metals / A.A. Achkeev, R.I. Khaibullin, L.R. Tagirov // Statistical Physics and Mathematics for Complex Systems: Abstracts book of 3-rd Intern. Workshop SPMCS'2012, 25-30 August, 2012, Kazan, Russia. – 2012. – P. 21.
- A9. Влияние режимов имплантации ионов железа и последующего термического отжига на магнитный фазовый состав рутила (TiO₂) / И.Р. Вахитов, А.А. Ачкеев, В.Ф. Валеев и др. // Физические и физико-химические основы ионной имплантации: Сборник тезисов IV Всероссийской конференции, Новосибирск, Россия, 23-23 октября 2012 г. – Новосибирск: ИФП СО РАН, 2012. – С. 62.