

На правах рукописи



Зиннатуллин Алмаз Линарович

**Магнитные свойства и структурно-фазовое состояние
имплантированных железом оксидов ZnO, MgO и LiNbO₃**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань – 2023

Работа выполнена на кафедре физики твёрдого тела Института физики
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

Научный руководитель: **Вагизов Фарит Габдулхакович**
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник, доцент кафедры
физики твёрдого тела ФГАОУ ВО «Казанский
(Приволжский) федеральный университет»

Официальные оппоненты: **Андреева Марина Алексеевна**
доктор физико-математических наук, доцент,
старший научный сотрудник, главный научный
сотрудник кафедры физики твёрдого тела
МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

Тимеркаев Борис Ахунович
доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой общей
физики ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева-КАИ», г. Казань

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физики металлов
имени М.Н. Михеева Уральского отделения
Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится 21 декабря 2023 года в 15 часов 40 минут на
заседании диссертационного совета КФУ.013.1 ФГАОУ ВО «Казанский
(Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань,
ул. Кремлевская, д. 16а, ауд. 110.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной
библиотеки им. Н. И. Лобачевского при ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет» по адресу г. Казань, ул. Кремлевская, 35 и на сайте:
<https://kpfu.ru/validation/sobstvennye-sovety-kfu/obyavleniya-o-zaschitah-dissertacij>

Автореферат разослан «____» _____ 20__ года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук



В.А. Попов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Настоящая работа посвящена исследованию магнитных свойств, структуры и фазового состава приповерхностных областей монокристаллических оксидов ZnO, MgO и LiNbO₃, имплантированных ионами железа. Актуальность темы исследования обусловлена следующими причинами.

Спинтроника – спиновая электроника – является одним из быстро развивающихся направлений науки на сегодняшний день. Носителем информации в спинтронных устройствах является не заряд, как в случае классической электроники, а другая квантовая степень свободы электрона – спин [1, 2]. Благодаря этому такие устройства обладают большим быстродействием при меньших энергозатратах, что делает их разработку весьма важной и актуальной задачей [3]. Стоит отметить, что некоторые устройства спинтроники уже активно используются в повседневной жизни, например, устройства, в основе которых лежит эффект гигантского магнетосопротивления [4].

Возможность управления спинами носителей накладывает определенные условия на материалы, используемые в устройствах спинтроники, а именно, эти материалы должны быть в магнитоупорядоченном состоянии. В то же время, для создания и дальнейшего развития спинтронных устройств, например, таких, как спиновый полевой транзистор, необходимы материалы, проявляющие еще и полупроводниковые свойства [5]. Известен класс соединений, называемый магнитными полупроводниками, который соответствует этим требованиям. Однако температуры магнитного упорядочения в этих соединениях оказываются достаточно низкими, что создает трудности для разработки и широкого использования устройств на их основе. Например, для халькогенидов европия характерны следующие температуры магнитного упорядочения: у оксида EuO ~ 69 К, сульфида EuS ~ 16.5 К, селенида EuSe ~ 4.6 К, теллурида EuTe ~ 9.5 К [6]. Вдобавок, часть из них является антиферромагнетиками, затрудняя эффективность управления спинами ввиду отсутствия спонтанной намагниченности.

В связи с вышесказанным, в последние несколько десятилетий ведутся активные исследования легированных магнитными ионами полупроводников [7]. Интерес к этим материалам был вызван открытием ферромагнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках (РМП) (In,Mn)As и (Ga,Mn)As с $T_K > 100$ К [8, 9] и теоретическим объяснением на основе модели Зинера природы и механизма их магнетизма [10]. Более того, в РМП на основе широкозонных полупроводников были предсказаны ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Действительно, экспериментально ферромагнетизм был обнаружен и в других полупроводниках, в том числе, в оксидах [7], легированных магнитными ионами, например, в ZnO [11].

В легированных магнитными ионами полупроводниках обнаруживаются различные источники наблюдаемых ферромагнитных свойств, например:

1. Магнитные примеси в катионных узлах легируемого полупроводника. При этом предлагаются различные механизмы магнитного упорядочения этих примесей: $p-d$ обменная модель Зинера через носители заряда (дырки), двойной обмен, механизм суперобмена, модель связанных магнитных поляронов [12];

2. Точечные или протяженные дефекты (модель d^0 магнетизма). Предполагается, что высокая концентрация дефектов может привести к формированию ферромагнитных свойств [13]. Такой источник ферромагнетизма может быть особенно актуальным в случае ионного облучения материалов, так как при этом создается очень высокая концентрация радиационных дефектов;

3. Вторичные магнитные фазы на основе введенных магнитных ионов [14]. Создание материалов, в которых ферромагнитные включения возникают в матрице-хозяине, свидетельствует о переходе от разбавленных к нанокompозитным системам. Преимуществом нанокompозитов, обладающих ферромагнитными свойствами, является возможное наличие магнитной фазы с высокой температурой Кюри и большой величиной намагниченности. В таком случае эти материалы становятся перспективными для новых устройств нанoeлектроники, основанных на принципах управления вторичными магнитными фазами [12].

Проявление ферромагнетизма и выявление того или иного источника этих свойств оказываются зависящими не только от пары «магнитный ион – матрица», но и от способа внедрения этих ионов. При этом в технологических циклах для легирования полупроводников активно используется метод ионной имплантации, состоящий в облучении поверхности мишени ускоренными, как правило, немагнитными ионами. Однако до сих пор открытым остается вопрос о природе наблюдаемых ферромагнитных свойств в имплантированных магнитными ионами полупроводниках и диэлектриках, особенно в условиях, когда концентрация внедряемых ионов оказывается выше предела их растворимости в матрице.

Таким образом, **актуальность диссертационной работы** обусловлена возрастающим интересом научного сообщества к пониманию физических закономерностей формирования новых функциональных свойств материалов и возможностью создания на их основе электронных компонент на новых физических принципах. Наиболее перспективными в этом отношении являются спинтронные устройства, позволяющие управлять спиновой поляризацией носителей заряда. Для создания таких устройств необходимы полупроводники, проявляющие также и ферромагнитные свойства. Изучению подобных материалов и направлена диссертационная работа.

Исходя из вышесказанного, **целью данной работы** является изучение возникновения объемных ферромагнитных свойств в имплантированных

железом оксидах в условиях высокодозной имплантации, когда концентрация примеси превышает предел ее растворимости в матрице.

Для достижения данной цели решались следующие задачи:

1. Синтез тонких пленок оксида цинка ZnO на монокристаллических кремниевых подложках;
2. Имплантация высокими дозами ионов железа синтезированных тонких пленок оксида цинка ZnO и ориентированных кристаллов оксида магния MgO и ниобата лития LiNbO₃;
3. Исследования магнитных свойств имплантированных ионами Fe пленок ZnO и монокристаллов MgO и LiNbO₃;
4. Изучение магнитного фазового состава и магнитной микроструктуры имплантированных ионами железа оксидов методом мёссбауэровской спектроскопии;
5. Исследование влияния постимплантационного отжига на магнитные свойства, микро- и макроструктуру тонких пленок ZnO, имплантированных ионами железа.

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. Детально охарактеризованы магнитные характеристики, а также параметры сверхтонких взаимодействий на ядрах ⁵⁷Fe ферромагнитного метастабильного твердого раствора (Zn,Fe³⁺)O, обнаруживаемого в имплантированных ионами железа тонких плёнках оксида цинка с высокой концентрацией введенной примеси.
2. Показано, что полученный ферромагнитный метастабильный твердый раствор (Zn,Fe³⁺)O разрушается при термическом вакуумном отжиге, а также при травлении ионами малых энергий.
3. Пластика оксида магния с ориентацией (001), имплантированная ионами железа с высокой дозой, проявляет ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Впервые обнаружена магнитная анизотропия четвертого порядка в плоскости пластинки, возникающая вследствие эндотаксиального формирования наночастиц металлического железа в матрице MgO.
4. Экспериментально обнаружено, что в имплантированном ионами железа монокристалле ниобата лития часть примеси образует преципитаты железа с ОЦК структурой и примесью ниобия с концентрацией ~ 12 ат.%, значительно превышающей предел растворимости ниобия в железе в равновесном состоянии (~ 1 %).

Научная значимость и практическая ценность работы.

В работе исследованы гомогенные (твердые растворы) и гетерогенные (наноконпозиты) тонкие пленки, полученные путём облучения оксидных материалов ионами железа и проявляющие ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Изучена модификация свойств пленок при их отжиге в вакууме. Полученные знания об источниках объёмного ферромагнетизма в изученных пленках/образцах и результаты экспериментальных исследований являются полезными для поиска

перспективных материалов для применения в новых функциональных устройствах, а также технологий и методик получения таких материалов.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Ферромагнитные свойства тонких плёнок оксида цинка, имплантированных ионами железа до высокой концентрации, при комнатной температуре обусловлены твердым раствором $(\text{Zn}, \text{Fe}^{3+})\text{O}$.

2. Твердый раствор $(\text{Zn}, \text{Fe}^{3+})\text{O}$ является метастабильным. В отожженных образцах он разрушается с образованием железосодержащих наночастиц – источников ферромагнитных свойств при комнатной температуре.

3. Ферромагнитный отклик в монокристалле оксида магния, имплантированном ионами железа, вызван наночастицами металлического железа, когерентно встроенными в структуру оксида магния.

4. Имплантация ионов железа в монокристалл ниобата лития приводит к образованию наночастиц железо-ниобий с объёмно-центрированной кубической решеткой и концентрацией ниобия ~ 12 ат.%, значительно превышающей его предел растворимости в металлическом железе в равновесном состоянии.

Достоверность полученных результатов и выводов работы обеспечена проведением экспериментальных исследований набором взаимодополняющих методов (мёссбауэровская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, вибрационная магнитометрия, спектроскопия ферромагнитного резонанса, сканирующая электронная микроскопия, измерение магнитооптического эффекта Керра) на современном научном оборудовании, согласованностью полученных независимыми методами результатов, воспроизводимостью экспериментальных результатов и их обоснованностью теоретическими оценками, а также корреляцией с известными литературными данными.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждены на нижеперечисленных конференциях, школах и форумах: Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2015» (Москва, 2015 – стендовый доклад), Итоговая научно-образовательная конференция студентов Института Физики (Казань, 2016, 2017 – устные доклады), Международная конференция «Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения» (Казань, 2016 – стендовый доклад; Сочи, 2018 – стендовый и устный (пленарный) доклады), VIII Всероссийская (с международным участием) научно-техническая конференция «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий» (Казань, 2016 – устный доклад), III Всероссийский научный форум «Наука будущего – наука молодых» (Нижний Новгород, 2017 – устный доклад), II Всероссийский конкурс на лучшую научную работу студентов федеральных университетов 2017 года (Казань, 2017 – устный доклад), Всероссийская конференция и школа молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной

имплантации» (Нижний Новгород, 2018 – устный доклад, Казань, 2022 – стендовый доклад), Совместный симпозиум КФУ и университета г. Канадзава «Fundamental science and emergent technologies for the sustainable development in XXI century» (Казань, 2018 – стендовый доклад), International Conference «Magnetic Resonance - Current State and Future Perspectives» (Казань, 2019 – стендовый доклад), XXII Всероссийская конференции по физике сегнетоэлектриков (Екатеринбург, 2021 – стендовый доклад), International conference “Modern Development of Magnetic Resonance 2021” (Казань, 2021 – стендовый доклад).

Публикации. Результаты диссертационной работы представлены в 19 печатных работах, из которых 4 – статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых международными аналитическими базами данных Web of Science и Scopus [A1-A4], а 15 – тезисы и труды конференций [A5-A19].

Личный вклад автора состоял в проведении мёсбауэровских и магнитных исследований, выполнении расчетов профилей пробега имплантируемых ионов железа в матрицах оксидов. Автором был проведен совокупный анализ всех накопленных экспериментальных данных, их описание, сравнение, а также подготовка публикаций и докладов конференций по результатам исследований.

Автор благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ). Диссертационная работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90165.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка авторских публикаций по теме диссертации и списка использованной литературы, включающего 133 источника. Объем диссертационной работы составляет 125 страниц, включая 37 иллюстраций, 29 формул и 6 таблиц.

Во введении обосновывается актуальность проведенных исследований, формулируются цель, задачи и научная новизна работы, перечисляются основные положения, выносимые на защиту, а также дается краткое описание диссертации по главам.

В первой главе приводится обзор работ, посвященных исследованию оксидов ZnO, MgO и LiNbO₃, легированных магнитными ионами 3d-металлов. Основное внимание уделено работам, где легирование производится методом ионной имплантации и изучаются магнитные свойства полученных систем.

Во второй главе описана методика синтеза изучаемых в данной работе образцов. Также приводится описание методов экспериментальных и теоретических исследований, использованных в данной работе, а также техники и условий проведения экспериментов.

Третья глава посвящена исследованиям тонких пленок оксида цинка, имплантированных ионами железа с высокими дозами. Приведены

результаты рентгеноструктурных, магнитных, мёссбауровских исследований, а также исследований методами магнитно-резонансной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показана модификация магнитных и структурных свойств полученных образцов под воздействием вакуумного термического отжига.

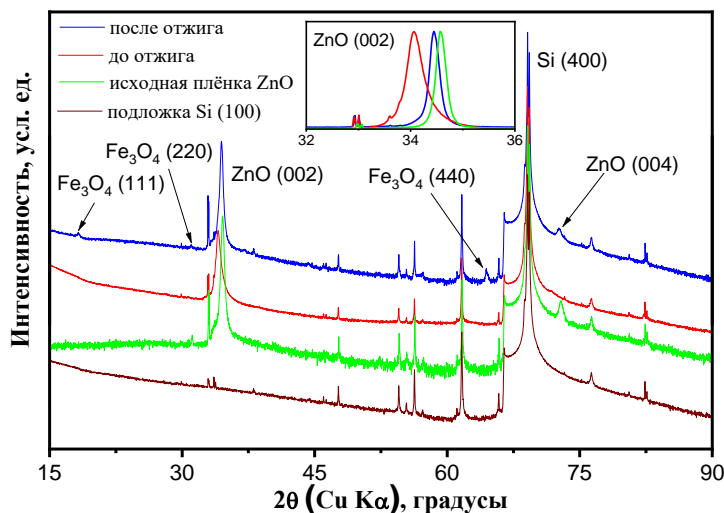


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы кремниевой подложки (коричневая кривая), исходной пленки ZnO (зеленая кривая) и пленок ZnO, имплантированных ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1.25 \cdot 10^{17}$ ионов/см², на кремниевой подложке до (после имплантации) и после вакуумного отжига (красная и синяя кривые, соответственно). На вставке показан рефлекс ZnO [002] для образцов после имплантации и после отжига, а также для исходной пленки оксида цинка

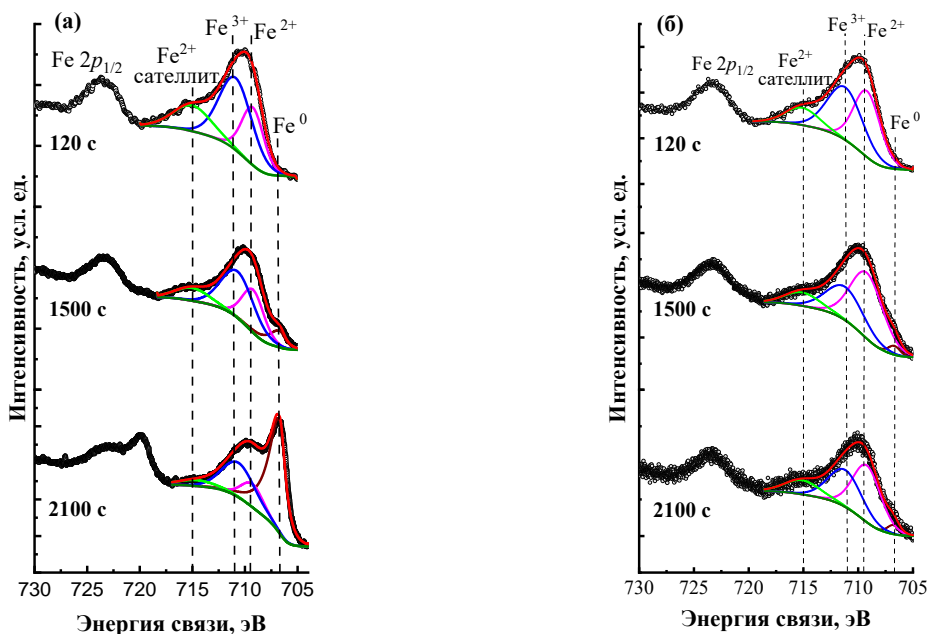


Рисунок 2 – Качественная аппроксимация рентгеновских фотоэлектронных спектров уровня Fe 2p_{3/2}, измеренных на различной глубине (травление ионами Ar⁺ с энергией 2 кэВ) для пленки ZnO, имплантированной ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1.25 \cdot 10^{17}$ ионов/см², после имплантации (а) и после вакуумного отжига (б).

В первом разделе третьей главы представлены результаты изучения структурных, фазовых и магнитных свойств тонкой пленки оксида цинка, имплантированной ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1.25 \cdot 10^{17}$ ионов/см².

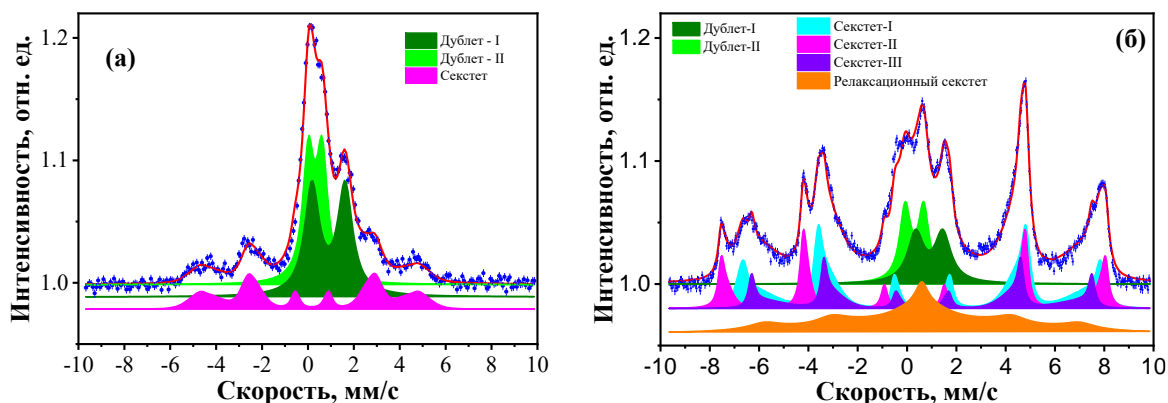


Рисунок 3 – Мёссбауэровские спектры конверсионных электронов пленки ZnO, имплантированной ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1.25 \cdot 10^{17}$ ионов/см², до (а) и после (б) отжига в вакууме. Компоненты модельного спектра показаны цветными закрашенными кривыми

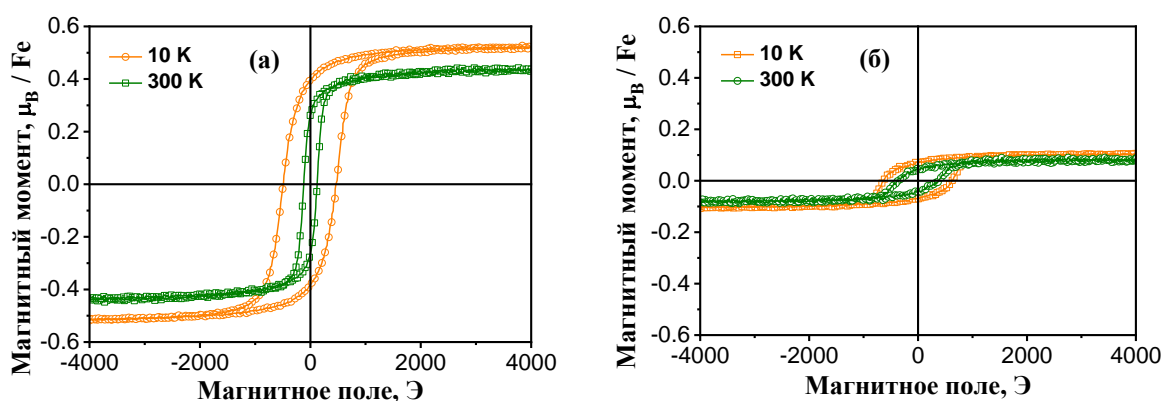


Рисунок 4 – Петли магнитного гистерезиса, снятые при температурах 10 К (оранжевые кривые) и 300 К (зеленые кривые) для пленки ZnO, имплантированной ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1.25 \cdot 10^{17}$ ионов/см², до (а) и после (б) вакуумного отжига. Из магнитных кривых вычтены диамагнитные (при комнатной температуре) и парамагнитные (при низкой температуре) вклады.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа (Рисунок 1), мёссбауэровской спектроскопии (Рисунок 2) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Рисунок 3), в результате имплантации ионы железа оказываются в разных валентных состояниях и образуют твёрдый раствор в матрице оксида цинка, замещая позиции цинка. Часть трехвалентных ионов железа оказывается в магнитоупорядоченном состоянии при комнатной температуре и определяет объемные ферромагнитные свойства образца (Рисунок 4). Однако твердый раствор является метастабильной системой. В результате термического отжига при температуре 800 К в течение 30 минут в условиях высокого вакуума

примесь железа выпадает в осадок, образуя мелкодисперсную фазу магнетита, а кристаллическая решетка оксида цинка восстанавливается. Магнитный отклик в результате термического воздействия значительно уменьшается.

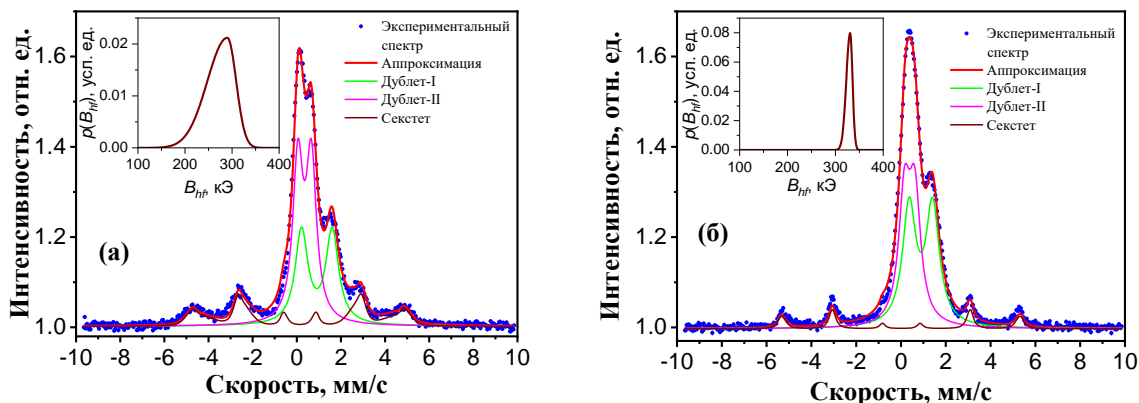


Рисунок 5 – Мёссбауэровские спектры конверсионных электронов тонких пленок ZnO, имплантированных ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1,5 \cdot 10^{17}$ ионов/см² (а) - до отжига; (б) - после вакуумного отжига при 800 К в течение 30 минут. Компоненты модельного спектра показаны цветными кривыми

Во втором разделе третьей главы представлены результаты изучения фазовых и магнитных свойств тонкой пленки оксида цинка, имплантированной ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1,5 \cdot 10^{17}$ ионов/см².

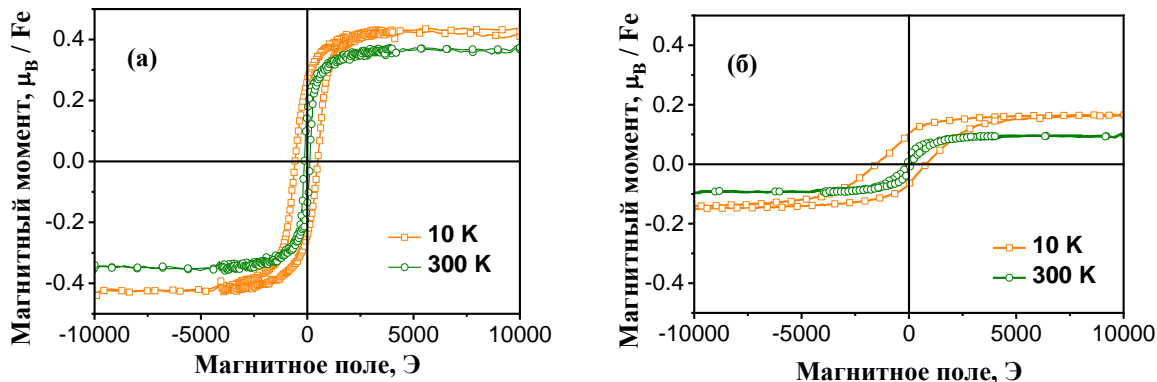


Рисунок 6 – Петли гистерезиса тонкой пленки оксида цинка, имплантированной ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1,5 \cdot 10^{17}$ ионов/см², измеренные при температурах 10 К и 300 К, а) - до отжига; б) - после вакуумного отжига при 800 К в течение 30 минут

Обнаружено, что в результате имплантации соотношение фаз (Рисунок 5) и магнитный отклик (Рисунок 6) оказываются сопоставимыми с образцом с меньшей дозой имплантации. Однако после отжига в высоком вакууме (800 К в течение 30 минут) наблюдается образование вторичной фазы металлического железа. Предполагается, что эта фаза находится в форме наночастиц, причем поверхность этих наночастиц окислена и проявляет антиферромагнитные свойства. Граница раздела фаз между ферромагнитным ядром и антиферромагнитной оболочкой наночастиц

обуславливает обменный сдвиг петель магнитного гистерезиса при низких температурах.

Наблюдаемые отличия в эффекте вакуумного термического отжига на магнитный и фазовый состав двух имплантированных ионами железа пленок оксида цинка связаны, по всей видимости, с размерами образующихся кластеров железа. В условиях недостатка кислорода кластеры меньшего размера в образце с меньшей дозой окисляются до фазы магнетита, а крупные частицы в образце с большей дозой окисляются лишь поверхностно, образуя наночастицы типа «ядро-оболочка».

В четвертой главе приводятся результаты исследований ориентированной монокристаллической пластины оксида магния, имплантированной ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ионов/см², методами мёссбауэровской спектроскопии, вибрационной магнитометрии и электронного магнитного резонанса. Показано, что в облученном слое возникает фаза наночастиц α -Fe и образуется нанокompозитная система «ферромагнитные наночастицы – диэлектрик» (Рисунок 7). Другая часть имплантированной примеси железа обнаружена в парамагнитном состоянии при комнатной температуре, образуя центры Fe²⁺ и Fe³⁺, а также в виде суперпарамагнитных кластеров магниевого феррита MgFe₂O₄, находящихся в разблокированном магнитном состоянии при 295 К.

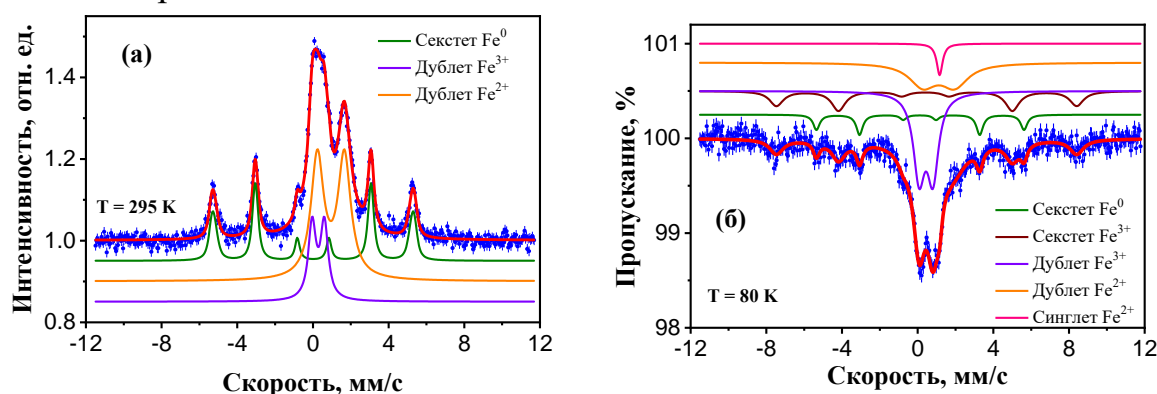


Рисунок 7 – Мёссбауэровские спектры монокристаллической пластинки MgO, имплантированной ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ионов/см²: (а) – при комнатной температуре в геометрии счета конверсионных электронов, (б) – при 80 К в геометрии пропускания. Компоненты модельного спектра показаны цветными кривыми

Фаза α -Fe является главным источником объемных ферромагнитных свойств изучаемого образца, наблюдаемых при комнатной температуре (Рисунок 8). Кроме того, обнаруживается сильная анизотропия магнитных свойств типа «лёгкая плоскость», а также анизотропия четвертого порядка в имплантированной плоскости образца с небольшой добавкой, связанной с одноосной анизотропией (Рисунок 9, зеленые линии показывают вклад одноосной анизотропии). Проявление магнитной анизотропии четвертого порядка в нанокompозитной системе «MgO-Fe» связано с тем, что

наночастицы α -Fe когерентно встроены в структуру оксида магния, причем в имплантированной плоскости выполняется ориентационное соотношение $\langle 100 \rangle_{\alpha\text{-Fe}} = \langle 110 \rangle_{\text{MgO}}$. Обнаружение одноосного вклада в магнитной анизотропии, вероятнее всего, является следствием анизотропии формы наночастиц α -Fe.

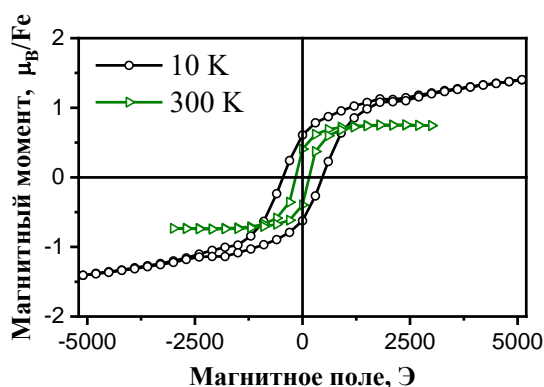


Рисунок 8 – Полевые зависимости намагниченности при температурах 10 К и 300 К монокристаллической пластины MgO, имплантированной ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ионов/см²

Эффективные значения намагниченности и магнитокристаллической анизотропии нанокompозитного слоя «MgO-Fe» были получены из анализа ориентационных зависимостей сигнала ферромагнитного резонанса. Эти величины оказываются несколько уменьшенными по сравнению со значениями для объёмного металлического железа. Такое уменьшение, вероятно, связано с малым размером наночастиц α -Fe. Анализ формы секстета в мёссбауэровском спектре, а также величины коэрцитивного поля позволил оценить средний размер наночастиц металлического железа ~ 10 нм. Эта величина хорошо согласуется с известными литературными оценками в случаях близких условий получения образцов [15].

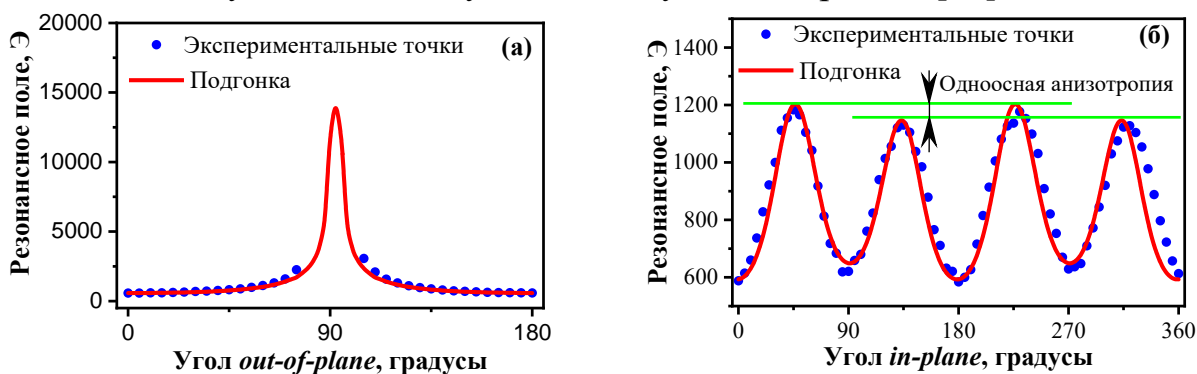


Рисунок 9 – Угловые зависимости поля ферромагнитного резонанса монокристаллической пластины MgO, имплантированной ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ионов/см²: (а) – в геометрии *out-of-plane*; (б) – в геометрии *in-plane*

Пятая глава посвящена мёссбауэровским и магнитным исследованиям ориентированной монокристаллической подложки ниобата

лития, имплантированной ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ионов/см².

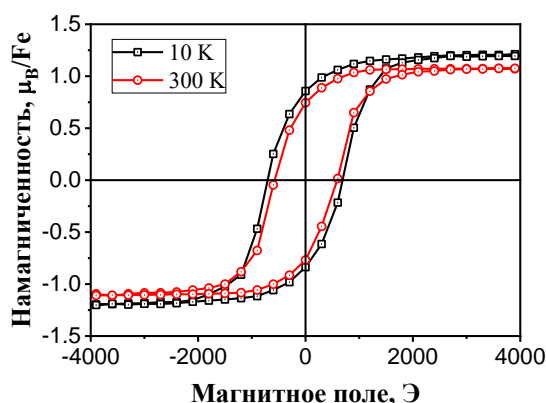


Рисунок 10 – Петли магнитного гистерезиса при температурах 10 К (синяя кривая) и 300 К (красная кривая) монокристаллической подложки ниобата лития, имплантированной ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ионов/см²

Образец проявляет объемные ферромагнитные свойства при комнатной температуре (Рисунок 10). Однако значения коэрцитивного поля и намагниченности насыщения в пересчете на имплантированный ион железа оказываются выше, чем, например, для монокристаллической пластины MgO, имплантированной ионами железа при схожих условиях.

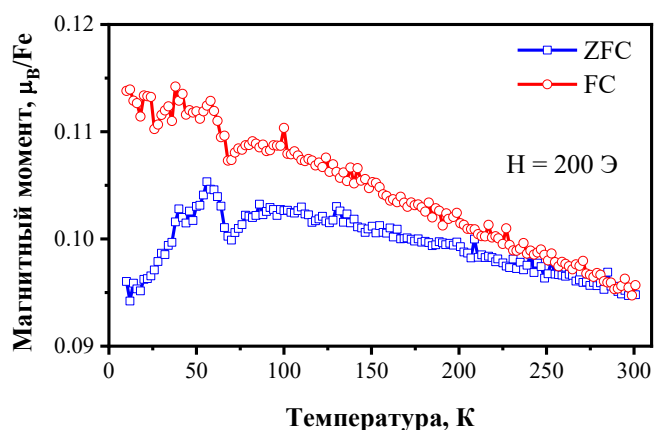


Рисунок 11 – Термомагнитные кривые, полученные в режимах охлаждения без поля (ZFC – синяя кривая) и охлаждения в поле 200 Э (FC – красная кривая), монокристаллической подложки ниобата лития, имплантированной ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ионов/см²

На термомагнитных кривых (Рисунок 11) наблюдается аномалия при температурах около 60 К. Данная область температур весьма близка к температурам Кюри фаз Лавеса Fe_2Nb с содержанием ниобия ~ 32 ат.%. Соединения $Fe_{2-x}Nb_x$ могут быть стабилизированы в широком диапазоне составов, а именно с содержанием атомов железа от 58 до 78 ат.%. Магнитная фазовая диаграмма этих соединений достаточно сложна и содержит парамагнитные, ферромагнитные, антиферромагнитные и даже смешанные магнитоупорядоченные состояния [16]. Поэтому наблюдаемое нетривиальное поведение намагниченности при температуре ~ 60 К связано,

вероятнее всего, с различными типами магнитного упорядочения в возможных нестехиометрических фазах $\text{Fe}_{2-x}\text{Nb}_x$.

На мёссбауэровском спектре обнаруживаются три компонента: два дублета, соответствующие парамагнитным ионам железа Fe^{2+} и Fe^{3+} , и одна магнитоупорядоченная компонента сложной формы. (Рисунок 12). Однако компоненты со сверхтонкими параметрами, характерными для стехиометрических соединения железа и ниобия, а именно $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ и Fe_2Nb , не обнаруживаются в спектре. Вероятнее всего, это вызвано неоднородностью и малым содержанием фаз, близких Fe_2Nb , что приводит к уширению и исчезающе малой спектральной площади соответствующих компонент в мёссбауэровском спектре.

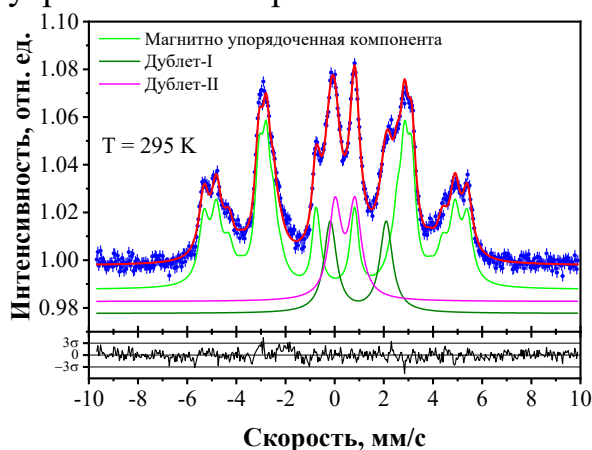


Рисунок 12 – Мёссбауэровский спектр конверсионных электронов монокристаллической подложки LiNbO_3 , имплантированной ионами железа с энергией 40 кэВ и дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ионов/ см^2 . Компоненты модельного спектра показаны цветными кривыми

Максимальное магнитное сверхтонкое расщепление магнитоупорядоченной компоненты близко к величине, характерной для металлического железа, для которого оно равно 330 кЭ при комнатной температуре. Однако в то же время мёссбауэровское поглощение наблюдается и в областях, соответствующих ядрам железа с меньшими значениями сверхтонкого магнитного поля. Снижение величин сверхтонких магнитных полей может быть связана с наличием примесных атомов ниобия в структуре металлического железа, т.е. образованием твёрдого раствора Fe-Nb.

Магнитоупорядоченная часть мёссбауэровского спектра была обработана в предположении случайного распределения примеси ниобия в структуре ОЦК железа. Также было допущено аддитивное влияние примесей ниобия на сверхтонкие параметры ядер железа. В этом случае магнитоупорядоченная часть представляет собой сумму девяти секстетов, соответствующих различному числу атомов ниобия в первой координационной сфере атомов железа (координационное число для ОЦК-структуры равно восьми), а относительные площади этих парциальных секстетов определяются биномиальными коэффициентами (Рисунок 13).

Обработка спектра позволила оценить величины уменьшения магнитного момента атома железа при присутствии в его первой координационной сфере атома ниобия ($\sim 0,2 \mu_B$) и концентрации ниобия в твёрдом растворе (~ 12 ат.%). Первая величина находится в согласии с опубликованными ранее значениями [17,18]. В то же время, найденная концентрация ниобия в ОЦК структуре железа оказывается заметно выше предела растворимости Nb в α -Fe в твёрдом состоянии (~ 1 ат.% [19]).

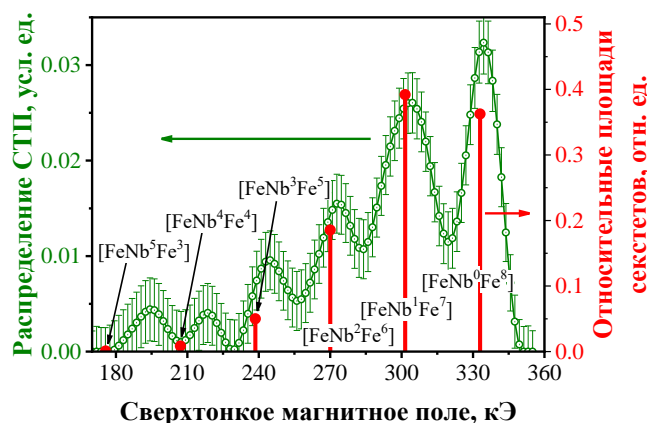


Рисунок 13 – Распределение сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe , восстановленное с помощью программы SpectrRelax (зеленая кривая), и относительные площади отдельных секстетов в биномиальном распределении (красные точки). Обозначение точек указывает количество атомов ниобия в первой координационной сфере вокруг атома железа

Вероятнее всего, стабилизация столь высокого содержания ниобия в железе в образце связана с малым размером осаждающихся частиц и сильно неравновесными условиями синтеза, реализующиеся при ионной имплантации. Образование частиц твёрдого раствора Fe-Nb также обуславливает некоторое снижение намагниченности насыщения и увеличение коэрцитивного поля образца.

Основные результаты и выводы

1. Высокодозная имплантация ионов железа в тонкие пленки оксида цинка приводит к возникновению ферромагнитных свойств при комнатной температуре. Ферромагнетизм связан с магнитным упорядочением ионов Fe^{3+} , замещающих ионы цинка в катионных узлах решетки ZnO. Результатом имплантации тонкой пленки ZnO ионами железа является формирование твёрдого раствора $(\text{Zn}, \text{Fe}^{3+})\text{O}$.

2. Магнитный твердый раствор ионов Fe^{3+} в пленке ZnO неустойчив и разрушается с образованием наночастиц железосодержащих фаз при термическом отжиге в вакууме. При этом кристаллическая решетка оксида цинка восстанавливается к исходному состоянию, а магнитный отклик образцов уменьшается.

3. Имплантация ионами железа монокристаллической подложки оксида магния с высокой дозой приводит к образованию нанокompозитной

системы « α -Fe в MgO». Наночастицы металлического железа когерентно встраиваются в структуру оксида магния и являются главным источником объемных ферромагнитных свойств модифицированного образца при комнатной температуре. Магнитная система обладает выраженной легкоплоскостной анизотропией. Кроме того, проявляется анизотропия четвертого порядка в плоскости, связанная с кубической кристаллической структурой и эндотаксиальным встраиванием наночастиц α -Fe в кристалл-матрицу.

4. Имплантированный ионами железа с высокой дозой монокристалл ниобата лития проявляет ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Имплантированные атомы/ионы обнаруживаются при комнатной температуре как в областях с магнитным упорядочением, так и в неупорядоченном парамагнитном состоянии. Железо, находящееся в условиях магнитного упорядочения, проявляется в мёссбауэровском спектре в виде суперпозиции секстетов с относительными площадями, подчиняющимися биномиальному распределению. Возникновение такого распределения связано с внедрением атомов ниобия в ОЦК-структуру металлического железа. На основе анализа экспериментальных мёссбауэровских спектров установлено, что концентрация атомов ниобия в бинарном твёрдом растворе Fe-Nb составляет порядка ~ 12 ат.%. Эта величина заметно больше известных значений для предела растворимости ниобия в α -Fe. Причинами повышенного содержания ниобия в твёрдом растворе Fe-Nb, наиболее вероятно, являются высокая дисперсность частиц твёрдого раствора и неравновесные условия синтеза образца.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

A1. Magnetic phase composition of ZnO film heavily implanted with Fe ions / **A.L. Zinnatullin**, A.I. Gumarov, I.F. Gilmutdinov, [et al.] // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 489. - P. 220-225.

A2. Magnetic and Mössbauer effect studies of ZnO thin film implanted with iron ions to high fluence / **A.L. Zinnatullin**, A.I. Gumarov, I.F. Gilmutdinov, [et al.] // Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – Vol. 789. – P. 012072-(1-4).

A3. Endotaxial α -Fe Nanoparticles in the High-Fluence Iron-Implanted Single-Crystal MgO / **A.L. Zinnatullin**, B.F. Gabbasov, N.M. Lyadov, [et al.] // Crystals. – 2022. – Vol. 12. – P. 1095-1-15.

A4. Unusual Compositions of Fe-Nb Alloy Precipitates in Iron-Implanted LiNbO₃ / **A.L. Zinnatullin**, A.V. Petrov, R.V. Yusupov, [et al.] // Magnetochemistry. – 2023. – Vol. 9, N5. – P. 121-1-13.

Тезисы докладов на научных конференциях:

A5. Исследование имплантированных железом оксидов ZnO, MgO и LiNbO₃ методом мёссбауэровской спектроскопии конверсионных электронов / **А.Л. Зиннатуллин**, А.И. Гумаров, Е.Н. Дулов, [и др.] //

Физические и физико-химические основы ионной имплантации: Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции и школы молодых ученых и специалистов (Казань, 11–14 ноября 2022 г.). – Н. Новгород, 2022. – С. 70.

A6. Anisotropic Ferromagnetism in High Dose Iron Implanted Magnesium Oxide / **A.L. Zinnatullin**, B.F. Gabbasov, R.V. Yusupov, [et al.] // Abstracts of the international conference “Modern Development of Magnetic Resonance 2021”, Kazan, Russia, November 1–5. – 2021. – P. 249.

A7. **Зиннатуллин А.Л.** Гамма-резонансные исследования сегнетоэлектрика LiNbO_3 , имплантированного ионами железа / **А.Л. Зиннатуллин**, Р.И. Хайбуллин, Ф.Г. Вагизов // Сборник тезисов XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII) (Екатеринбург, 25-28 августа 2021 г.) Екатеринбург, Уральский федеральный университет, 2021 – С. 198.

A8. Mössbauer effect and magnetic studies of Fe implanted ZnO film / **A.L. Zinnatullin**, A. I. Gumarov, A. G. Kiiamov, [et al.] // Book of Abstracts of International Conference «Magnetic Resonance - Current State and Future Perspectives» (September 23-27, 2019). – 2019. – P. 103.

A9. Исследование оксида магния, имплантированного ионами железа, с помощью мёссбауэровской спектроскопии / **А.Л. Зиннатуллин**, Б.Ф. Габбасов, И.Ф. Гильмутдинов, [и др.] // Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения: сборник материалов XV Международной конференции (Сочи, 10–16 сентября 2018 г.); Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2018. – С. 64.

A10. Мёссбауэровские исследования ниобата лития, имплантированного ионами железа / **А.Л. Зиннатуллин**, В.Ф. Валеев, Р.И. Хайбуллин, Ф.Г. Вагизов // Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения: сборник материалов XV Международной конференции (Сочи, 10–16 сентября 2018 г.); Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2018. – С. 72

A11. Магнитно-фазовый состав оксида магния, имплантированного ионами железа с высокой дозой / **А.Л. Зиннатуллин**, Б.Ф. Габбасов, И.Ф. Гильмутдинов, [и др.] // Физические и физико-химические основы ионной имплантации: Тезисы докладов VII Всероссийской конференции и школы молодых ученых и специалистов (Нижний Новгород, 7–9 ноября 2018 г.). – Н. Новгород, 2018. – С. 43-44.

A12. **Зиннатуллин, А.Л.** Микроскопические и магнитные свойства оксида магния, имплантированного ионами железа / **А.Л. Зиннатуллин** // Сборник научных статей студентов федеральных университетов России по итогам II Всероссийского конкурса на лучшую научную работу студентов федеральных университетов 2017 года. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2017. – С. 64-68.

A13. **Зиннатуллин, А.Л.** Микроскопические и магнитные свойства оксида магния, имплантированного ионами железа / **А.Л. Зиннатуллин**,

Ф.Г. Вагизов // Сборник тезисов III Всероссийского научного форума «Наука будущего – наука молодых» (12 сентября – 14 сентября 2017 года, г. Нижний Новгород) – Москва, 2017. – С. 483-484.

A14. **Зиннатуллин, А.Л.** Микроскопические и магнитные свойства оксида магния, имплантированного ионами железа / **А.Л. Зиннатуллин** // Сборник тезисов Итоговой научно-образовательной конференции студентов Казанского федерального университета 2017 года. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2017. – С. 190.

A15. Свойства магниторазбавленных полупроводников на основе пленок оксида цинка, полученных методом магнетронного распыления / **А.Л. Зиннатуллин**, А.И. Гумаров, И.Ф. Гильмутдинов, [и др.] // Сборник тезисов VIII Всероссийской (с международным участием) научно-технической конференции «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий». – Казань: Изд-во «Отечество», 2017. – С. 384-388.

A16. Мёссбауэровские исследования магнитных свойств тонких пленок оксида цинка, имплантированных ионами железа / **А.Л. Зиннатуллин**, А.И. Гумаров, И.Ф. Гильмутдинов, [и др.] // Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения: сборник материалов XIV Международной конференции. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2016. – С. 88.

A17. **Зиннатуллин, А.Л.** Исследование магнитных свойств тонких пленок оксида цинка, имплантированных ионами железа / **А.Л. Зиннатуллин** // Сборник трудов Итоговой научно-образовательной конференции студентов Казанского федерального университета 2016 года. – Казанский университет. 2016. – С. 215.

A18. **Зиннатуллин, А.Л.** Исследование магнитных свойств тонких пленок оксида цинка, имплантированных ионами железа / **А.Л. Зиннатуллин** // Сборник тезисов Итоговой научно-образовательной конференции студентов Казанского федерального университета 2016 года. – Казанский университет. 2016. – С. 195.

A19. **Зиннатуллин, А.Л.** Мессбауэровские исследования фазового состава и микроструктуры пленки оксида цинка, имплантированного ионами железа / **А.Л. Зиннатуллин**, Р.Н. Нурмехамитов // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2015.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферт, А. Происхождение, развитие и перспективы спинтроники / А. Ферт // Успехи физических наук. – 2008. – Т. 178, N 12. – С. 1336-1348.
2. Concepts in Spin Electronics / S. Maekawa ed. – Oxford University Press. – 2006. – 398 p.
3. Nanomagnetism and Spintronics / T. Shinjo ed. – Elsevier. – 2009. – 346 p.
4. Спинтроника полупроводниковых, металлических, диэлектрических и гибридных структур (к 100-летию Физико-технического института

им. А.Ф. Иоффе РАН) / П.Г. Баранов, А.М. Калашникова, В.И. Козуб, [и др.] // Успехи физических наук. – 2019. – Т. 189, N 8. – С. 849-880.

5. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future / S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, [et al.] // Science. – 2001. – Vol. 294, N 5546. – P.1488-1495.

6. Wachter, P. Europium chalcogenides: EuO, EuS, EuSe and EuTe / P. Wachter // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 1979. – Vol. 2. – P. 507–574.

7. Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors / J.A. Gaj, J. Kossut eds. – Springer. – 2010. – 469 p.

8. Magnetotransport Properties of p-Type (In, Mn) As Diluted Magnetic III-V Semiconductors / H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 68, N17. – P. 1849-1852.

9. (Ga, Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs / H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, [et al.] // Appl. Phys. Lett.. – 1996. – Vol. 69. – P. 363-366.

10. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors / T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, [et al.] // Science. – 2000. – Vol. 287. – P. 1019-2022.

11. Sato, K. Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO / K. Sato, H. Katayama-Yoshida // Physica E. – 2001. – Vol. 10, N 1–3. – P. 251–255.

12. Dietl, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides / T. Dietl // Nature materials. – 2010. – T. 9, N 12. – C. 965-974.

13. Coey, J.M.D. Magnetism in d^0 oxides / J.M.D. Coey // Nature Materials. – 2019. – Vol. 18. – P. 652–656.

14. Magnetotransport Properties of Ferromagnetic Nanoparticles in a Semiconductor Matrix Studied by Precise Size-Selective Cluster Ion Beam Deposition / N. Gack, G. Iankevich, C. Benel, [et al.] // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10, N 11. – P. 2192-1-27.

15. Specific features of depth distribution profiles of implanted cobalt ions in rutile TiO_2 / A. A. Achkeev, R. I. Khaibullin, L. R. Tagirov, [et al.] // Physics of the Solid State. – 2011. – Vol. 53. – P. 543–553.

16. Crook, M.R. Magnetic Transition in $\text{Nb}_{1-y}\text{Fe}_{2+y}$ / M.R. Crook, R. Cywinski // J. Magn. Magn. Mater. – 1995. – Vol. 140–144. – P. 71–72.

17. Błachowski, A. Influence of Niobium Impurity on Spin Density in Metallic Iron / A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Żukrowski // Phys. Status Solidi (b). – 2005. – Vol. 242. – P. 3201–3208.

18. Electronic Structure and Magnetic Properties of Dilute Fe Alloys with Transition-Metal Impurities / B. Drittler, N. Stefanou, S. Blügel, [et al.] // Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 40. – P. 8203–8212.

19. Binary Alloy Phase Diagrams. Vol. 1 / T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennett, H. Baker. – 1st ed. – Metals Park, OH, USA: American Society for Metals, 1986. – 1100 p.