

Рентгеновские эмиссионные спектры примесных атомов в магнитных полупроводниках

Курмаев Э.З., Финкельштейн Л.Д.



В эпитаксиальных пленках $Ti_{0.96}Co_{0.04}O_2$ обнаружено ферромагнитное упорядочение при комнатной температуре при синтезе в условиях низкого остаточного парциального давления кислорода P_{O_2} . Измерения рентгеновских $L_{2,3}$ -эмиссионных спектров кобальта показали, что отношение интенсивностей $L_{2,3}$ и L_3 подполос $I(L_2)/I(L_3)$ существенно уменьшается при переходе от магнитных (проводящих) к немагнитным образцам (приготовленным при высоких P_{O_2}). Это происходит за счет увеличения вероятности безрадиационного перехода Костера-Кронига в металлических системах и предполагает образование кластеров из атомов кобальта. Обнаружено, что образование указанных кластеров происходит за счет связей Co-Co между атомами кобальта в замещенных и промежуточных позициях и играет ключевую роль в формировании ферромагнетизма в данных пленках.

В 2001 г. был обнаружен ферромагнетизм при комнатной температуре в тонких пленках $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ со структурой анатаза [1], что представляет огромный интерес для спинтроники. С тех пор проведены многочисленные исследования физико-химических свойств в указанной системе с целью установления природы ферромагнетизма. К настоящему времени наибольшей популярностью пользуются две гипотезы. Согласно первой гипотезы, предполагается, что кислородные вакансии, которые дают происхождение наблюдаемой проводимости n -типа в недопированном TiO_2 со структурой анатаза, формируют свободные носители, которые обеспечивают обменное взаимодействие между примесными атомами кобальта [2]. Вторая гипотеза [3] основывается на экспериментально обнаруженной зависимости появления ферромагнетизма в пленках $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ от условий синтеза, в частности от уровня парциального давления кислорода. Согласно этой гипотезе предполагается, что при низком парциальном давлении кислорода, при котором наблюдаются наилучшие магнитные свойства, образуются дополнительные кислородные вакансии в термодинамически неустойчивой структуре анатаза, что облегчает диффузию атомов кобальта, их сегрегацию и образование кластеров. Таким

образом, появление ферромагнетизма в этом случае связывается с прямым Co-Co обменным взаимодействием, как в чистом металле.

Рентгеновские флуоресцентные $Co L_{2,3}$ ($3d4s \rightarrow 2p$ переход) эмиссионные спектры исследовались на синхротроне в Беркли (ALS, Beamline 8.0.1, LBNL, Berkeley) на пленочных образцах $TiO_{0.96}Co_{0.04}O_{2-\delta}$, приготовленных при различном парциальном давлении кислорода P_{O_2} (см. таблицу).

	P_{O_2} (Torr)	Толщина (nm)	Свойства
Образец 1	1×10^{-6}	40	ФМ
Образец 2	3.5×10^{-6}	40	ФМ
Образец 3	1×10^{-4}	40	Немагн.

Измерения показали [4], что отношение интегральных интенсивностей $Co L_{2,3}$ ($3d4s \rightarrow 2p$ переход) эмиссионных спектров $I(L_2)/I(L_3)$ в $Ti_{0.96}Co_{0.04}O_2$, измеренных как в резонансном (рис. 1), так и в нерезонансном (рис. 2) режиме, сильно зависит от уровня парциального давления кислорода P_{O_2} . Для образцов, приготовленных при высоком P_{O_2} (образцы 2-3) отношение интенсивностей $I(L_2)/I(L_3)$ близко к такому в соединении CoO. Это неудивительно, если принять во внимание, что примесные атомы Co, замещающие атомы Ti в решетке TiO_2

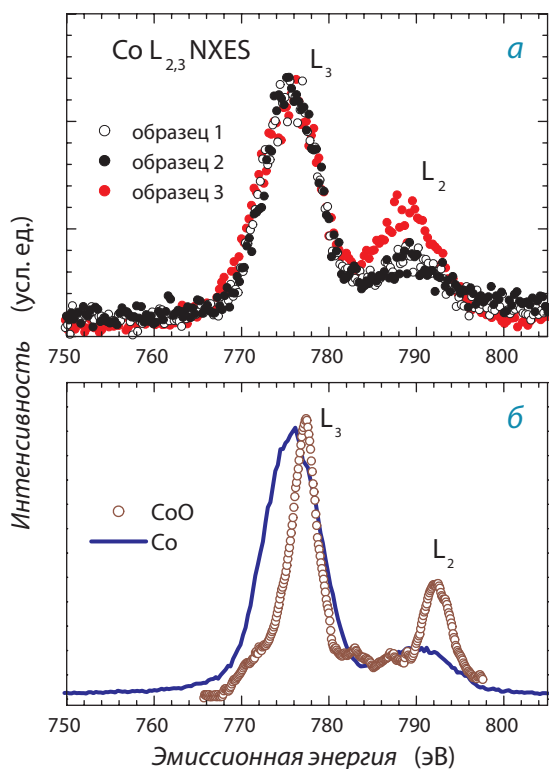


Рис. 1

Нерезонансные $\text{Co } L_{2,3}$ эмиссионные спектры в TiO_2 ,
 а - Co; б - Co, CoO.

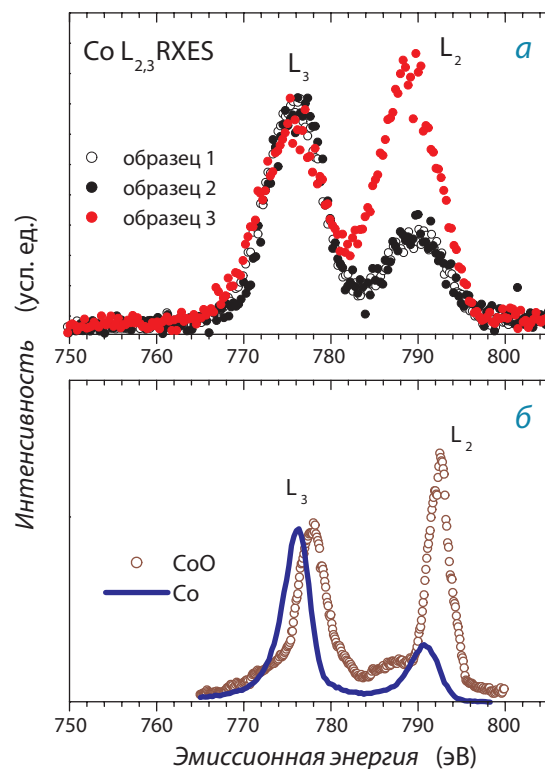


Рис. 2

Резонансные $\text{Co } L_{2,3}$ эмиссионные спектры в TiO_2 ,
 а - Co; б - Co, CoO.

окружены атомами кислорода (в октаэдрических позициях), а рентгеновский эмиссионный $3d4s \rightarrow 2p$ переход определяется, главным образом, первой координационной сферой возбужденного атома Co. Для образцов, приготовленных при низком парциальном давлении кислорода (образец 1), отношение интенсивностей $I(L_2)/I(L_3)$ резко уменьшается и приближается к таковому в чистом металле. Это отношение в чистом металле гораздо меньше, чем в оксиде, вследствие вклада безрадиационного перехода Костера-Кронига и является признаком металличности системы. Это означает, что в ферромагнитных $\text{Ti}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}_{2-6}$ пленках

связи Co-O сосуществуют со связями Co-Co, в то время как в немагнитных пленках доминируют связи Co-O. Следовательно, основываясь на этих данных, можно предположить, что изменения в локальной атомной структуре атомов Co обусловлены сегрегацией атомов Co в междоузлиях (interstitial sites) и образованием связей Co-Co между замещенными и внедренными атомами.

Таким образом, полученные данные являются прямым экспериментальным наблюдением образования кластеров в ферромагнитных пленках $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, приготовленных при низком парциальном давлении кислорода.

¹ Matsumoto Y., Murakami M., Shono T. et al. *Science* 291 (2001) 854

² S.A. Chambers S.A., *Mater. Today*, April (2002) 34

³ Kim J.-Y., Park J.-H., Park B.-G. et al. *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 17401

⁴ Chang G.S., Kurmaev E.Z., Boukhvalov D.W., Finkelstein L.D. et al. *J. Phys.: Condens. Matter* 18 (2006) 4243