

Особенности ферромагнитного упорядочения в разбавленных магнитных диэлектриках

К. Кикоин

Школа физики и астрономии, Тель-Авивский университет, Тель-Авив, 69978, Израиль
E-mail:kikoin@bgu.ac.il

Статья поступила в редакцию 7 августа 2008 г.

Обсуждается современное состояние экспериментальных и теоретических исследований разбавленных магнитных диэлектриков (тонких оксидных пленок, легированных переходными металлами). Принципиально неустранимая термодинамическая неравновесность этих пленок определяет возможность установления в них дальнего ферромагнитного порядка или возникновения сильно неоднородного многофазного состояния (суперпарамагнетика). Во всех случаях принципиальную роль играют сопутствующие дефекты (вакансии кислорода, мелкие доноры и акцепторы).

Обговорюється сучасний стан експериментальних і теоретичних досліджень розбавлених магнітних діелектриків (тонких оксидних плівок, які леговані перехідними металами). Принципово непереборна термодинамічна нерівноважність цих плівок визначає можливість встановлення в них далекого ферромагнітного порядку або виникнення сильно неоднорідного багатозфазного стану (суперпарамагнетика). У всіх випадках принципову роль грають супутні дефекти (вакансії кисню, дрібні донори та акцептори).

PACS: 75.50.Dd Неметаллические ферромагнитные материалы;
75.30.Et Обменное и суперобменное взаимодействия;
71.55.-i Примесные уровни и уровни дефектов;
61.72.J- Точечные дефекты и дефекты кластеров.

Ключевые слова: разбавленные магнитные диэлектрики, термодинамическая неравномерность, многофазное состояние.

1. Введение

Анализ экспериментальной информации на основе имеющихся теоретических представлений о природе ферромагнитного упорядочения в так называемых разбавленных магнитных диэлектриках (РМД) — по преимуществу оксидов, легированных ионами переходных металлов группы железа [1], отчетливо демонстрирует существенные различия между этими широкощелевыми материалами и разбавленными магнитными полупроводниками (РМП) [2]. В настоящей работе рассмотрены принципиальные особенности фазовой диаграммы и магнитной структуры неравновесных РМД, существующих, как правило, в виде тонких пленок. Эти пленки демонстрируют чрезвычайно разнообразие магнитных характеристик в зависимости от способа приготовления, термической обработки, дополнительного легирования и т.д. В тех случаях, когда в РМД наблюдается дальний магнит-

ный порядок, его возникновение обычно не обусловлено высокой концентрацией свободных носителей, и в этом отношении широкощелевые оксиды радикально отличаются от РМП на основе полупроводников A_3B_5 [1,3]. Это обстоятельство заставляет привлекать для объяснения высокотемпературного ферромагнетизма механизмы магнитного упорядочения, альтернативные обмену Рудермана–Киттеля, которым чаще всего объясняют дальний магнитный порядок в РМП [2,4]. Можно также предполагать, что чрезвычайная чувствительность магнитных свойств этих материалов к условиям приготовления и отжига [5] связана с неравновесным распределением дефектов, возникающих при приготовлении магнитных пленок. По-видимому, не прямое обменное взаимодействие между ионами переходных металлов осуществляется, как правило, через комплексные дефекты, включающие кислородные вакансии, водородоподобные примеси,

поверхностные состояния и другие неоднородности, характеризующие тонкие оксидные пленки [1,3,5,6].

В настоящей работе обсуждается экспериментальная и теоретическая ситуация для пленок, в которых отсутствуют магнитные включения и другие неоднородности, связанные с фазовым расслоением. Рассмотрены возможные механизмы непрямого ферромагнитного обмена между магнитными примесями в широкощелевых оксидах с собственными дефектами. Основное внимание уделено комплексам, включающим кислородные вакансии, и экситонам, связанным с магнитными примесями. Рассмотрено также влияние на магнитное упорядочение дополнительного легирования донорными и акцепторными примесями.

2. Основные экспериментальные факты

Накопленный опыт экспериментирования с тонкими пленками магнитно-легированных оксидов указывает, как уже говорилось выше, на высокую чувствительность получаемых образцов к технологии их приготовления и последующей термообработке [5,6]. Существующие технологии (ионная имплантация, импульсное лазерное осаждение, реактивное магнетронное напыление и т.д.) позволяют получать весьма несовершенные пленки в состоянии, далеком от термодинамического равновесия. Эти образцы, как правило, неустойчивы относительно перехода в неоднородное состояние (см., например, [7]), а именно: выпадения других кристаллографических фаз, фазового разделения матрицы на изолирующие и проводящие области, спиноподобного распада в магнитной подсистеме, возникновения диффузионных и имплантационных профилей и др. Даже в тщательно контролируемых ситуациях, когда выпадение паразитных фаз и агрегация суперпарамагнитных кластеров с избыточной концентрацией магнитных ионов по возможности предотвращены, невозможно полностью избавиться от принципиальной неоднородности оксидных РМД. Мы выбрали для обсуждения два семейства РМД — ZnO и TiO₂, легированные ионами V, Cr, Mn, Fe, Co, относительно которых имеется консенсус среди экспериментаторов, что магнитный порядок устанавливается по всей пленке, по крайней мере в лучших образцах, хотя понятие «лучший» еще требует определения, которое мы попытаемся дать ниже.

Как отмечено в [1], ферромагнитный порядок в РМД на основе оксидов возникает при очень малой концентрации магнитных примесей $x < x_c$, где x_c — концентрация, отвечающая порогу перколяции для неупорядоченных магнетиков. Для объяснения этого факта в [1] была предложена концепция слабосвязанных магнитных поляронов, формирующихся из водородоподобных донорных носителей вблизи дна зоны проводимости, захваченных в спин-поляронное со-

стояние обменным ($s-d$)-взаимодействием с магнитными примесями. Радиус поляронных орбит заметно превышает постоянную решетки, и именно он определяет порог магнитной перколяции. Этот подход может объяснить возникновение дальнего порядка при $x < x_c$ в образцах n -типа с металлической проводимостью, например в (Zn,Mn)O и (Zn,Co)O, легированных Al [8]. Однако ФМ порядок наблюдается также и в высокоомных пленках магнитно-легированных ZnO [3,9] и TiO₂ [5,10,11], нестехиометрических по кислороду, к которым концепция магнитных поляронов в своей первоначальной форме неприменима. В недавней работе [3] опубликованы результаты подробных исследований магнитных и транспортных свойств n -ZnO, легированных Ti, V, Mn и Co при различных давлениях кислорода и уровнях донорного легирования. Было обнаружено три различных режима. В диэлектрической фазе (1) пленки ферромагнитны при комнатной температуре, а перенос осуществляется в режиме прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, когда сопротивление подчиняется закону Мотта, $\rho(T) = A \exp(T_0/T)^{1/4}$. При этом магнитными оказываются только пленки с $T_0 > 10^4$ К, т.е. с малой прыжковой энергией. В промежуточном режиме (2) магнетизм отсутствует, но при увеличении концентрации доноров спонтанная намагниченность M вновь возникает в фазе (3) с металлической проводимостью. При этом M имеет острый максимум, как функция концентрации носителей. Аналогичное явление, т.е. существование магнитного порядка как в диэлектрической, так и в металлической фазе, наблюдалось и в пленках (Ti,Co)O₂ [5,12]. По-видимому, это явление носит общий характер, и оно должно найти свое объяснение в рамках микроскопической теории.

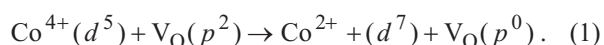
Хотя большая часть экспериментальных данных об объеме дальнем порядке относится к напыленным и эпитаксиальным пленкам n -типа с дефицитом кислорода, следует упомянуть и о наблюдении ферромагнетизма в нанокристаллических пленках (Zn,Co)O и (Zn,Mn)O, полученных прямым химическим синтезом [13], причем ФМ порядок имеет место в p -(Zn,Mn)O и n -(Zn,Co)O. При смене полярности носителей путем вариации уровня допирования азотом с p -типа на n -тип в первом случае и с n -типа на p -тип во втором пленки становятся немагнитными. Эти данные достойны специального обсуждения, поскольку в пленках, полученных путем химической реакции, уровень дефектности сравнительно низок.

3. Основные теоретические концепции

Теоретическая интерпретация вышеописанных экспериментальных данных должна исходить из неустраняемой неоднородности и неравновесности оксидных пленок, содержащих собственные дефекты

(вакансии кислорода), магнитные примеси в концентрации, заведомо превышающей термодинамический предел растворимости, и неконтролируемые сопутствующие дефекты. Приповерхностные слои пленки также вносят вклад в ее неоднородность [6]. При любой термообработке происходит диффузия вакансий, магнитных ионов и других дефектов, которой сопутствует комплексообразование. Даже в тех случаях, когда удается избежать спиноподобного распада и накопления дефектов вблизи поверхности пленки, и магнитный порядок возникает в объеме образца, можно быть уверенным, что именно комплексы, содержащие магнитные ионы, дают основной вклад в его формирование. Такая картина лежит в основе многих теоретических моделей [14–17].

Комплексы дефектов, включающие магнитные ионы в позициях замещения и внедрения, кислородные вакансии и ближайшие катионы матрицы, формируются в результате миграции дефектов при отжиге. В качестве примера можно упомянуть двойной дефект $[Co_{Ti}, V_O]$ в $(Ti, Co)O_2$, обсуждавшийся в [14]. Примесь Co , замещающая катион Ti вблизи кислородной вакансии V_O , образует с ней связанное состояние в соответствии с «реакцией»



При этом два электрона с уровня ε_t p -орбитали двойного донора V_O в верхней части запрещенной зоны TiO_2 переходят в $3d$ -оболочку иона замещения Co_{Ti} , занимая уровень, относительное положение которого определяется разностью энергий [18,19]

$$\varepsilon^{(n/n-1)} = E(d^n) - E(d^{n-1}) - \varepsilon_t \quad (2)$$

($n = 7$) в нижней части запрещенной зоны. Полная энергия связи комплекса $[Co_{Ti}, V_O]$ складывается из энергии переноса заряда $\varepsilon_t - \varepsilon^{(n/n-1)}$, энергии кулоновского притяжения между положительно заряженной вакансией и отрицательно заряженной магнитной примесью, а также вкладом от сопутствующего искажения решетки. Такой энергетический баланс является универсальной характеристикой оксидов, легированных переходными металлами, поскольку существует универсальная кривая для положения энергетических уровней (2) примесей переходных металлов относительно центра тяжести спектра заполненных валентных зон и пустых зон проводимости матрицы [18–21].

В оксидах типа $IV-VI$ уровни $\varepsilon^{(n/n-1)}$ для нейтрального состояния примеси замещения в катионной подрешетке образуют уровни в середине запрещенной зоны [19–21]. Единственным исключением является нейтральная примесь $Mn^{2+}(d^5)$: ее $D(0/+)$ уровень $\varepsilon^{5/4}$ лежит глубоко в валентной зоне ZnO [21]. Соответствующая зависимость для уровней переходных примесей замещения в TiO_2 более сложна [19,22]: для

каждой примеси в щели существуют уровни, отвечающие нескольким зарядовым состояниям $D(-/0)$, $D(--/-)$. Соответствующие кривые немонотонны, в результате различные примеси переходных металлов могут входить в комплексы с V_O в различных зарядовых состояниях M^{2+} или M^{3+} [23].

В результате пленку, прошедшую термическую обработку, можно рассматривать как неравновесный ансамбль кислородных вакансий и магнитных примесей (частично свободных, частично связанных в комплексы), случайно распределенных в оксидной матрице. Как известно [16], V_O -орбитали образуют зону сравнительно мелких уровней под дном зоны проводимости c_b . Если распределение вакансий и магнитных примесей после термообработки однородно, то перекрытие между слабо связанными p -орбиталями кислородных вакансий играет ту же самую роль для непрямого обмена между магнитными ионами, что и донорные состояния в поляронной модели, предложенной в [1]. В пленках, дополнительно легированных мелкими донорами [3,8], возникает вторая поляронная зона, которая может частично перекрываться с первой (рис. 1,а). На этом рисунке схематически представлена эволюция спектра при изменении эффективной концентрации носителей. В образцах TiO_2 без дополнительного донорного легирования двойные доноры $V_O(p^2)$ частично компенсированы примесями Co_{Ti} в соответствии с (1), так что дефектная зона, связанная с V_O , заполнена частично и может быть подмагничена благодаря непрямому обмену между магнитными примесями через эти состояния [14]. В свою очередь, мелкие доноры компенсируют комплексы $[V_O-Co_{Ti}]$. В промежуточной фазе вакансионная зона заполнена, а донорная почти пуста. При дальнейшем увеличении концентрации мелких доноров эта зона постепенно заполняется и подмагничивается в соответствии с поляронным механизмом [1]. Когда и эта зона заполняется, пленка возвращается в немагнитное состояние. Эволюция намагниченности при увеличении электронной концентрации схематически представлена на рис. 1,б.

Аналогичная ситуация реализуется в магнитно-легированных пленках ZnO с одной существенной оговоркой. Ионы переходных металлов в катионной подрешетке являются изоэлектронными примесями M^{2+} , так что перенос заряда на них с уровней V_O возможен только при условии, что энергетический уровень M^{+2+} расположен ниже уровня V_O или, по крайней мере, находится с ним в резонансе. Это условие выполняется для ионов Cr и Co [10], и именно для этих примесей экспериментально наблюдаемая зависимость намагниченности $M(n_c)$ [3] соответствует качественной картине рис. 1.

Микроскопическое описание этой зависимости можно провести в рамках обобщенной модели

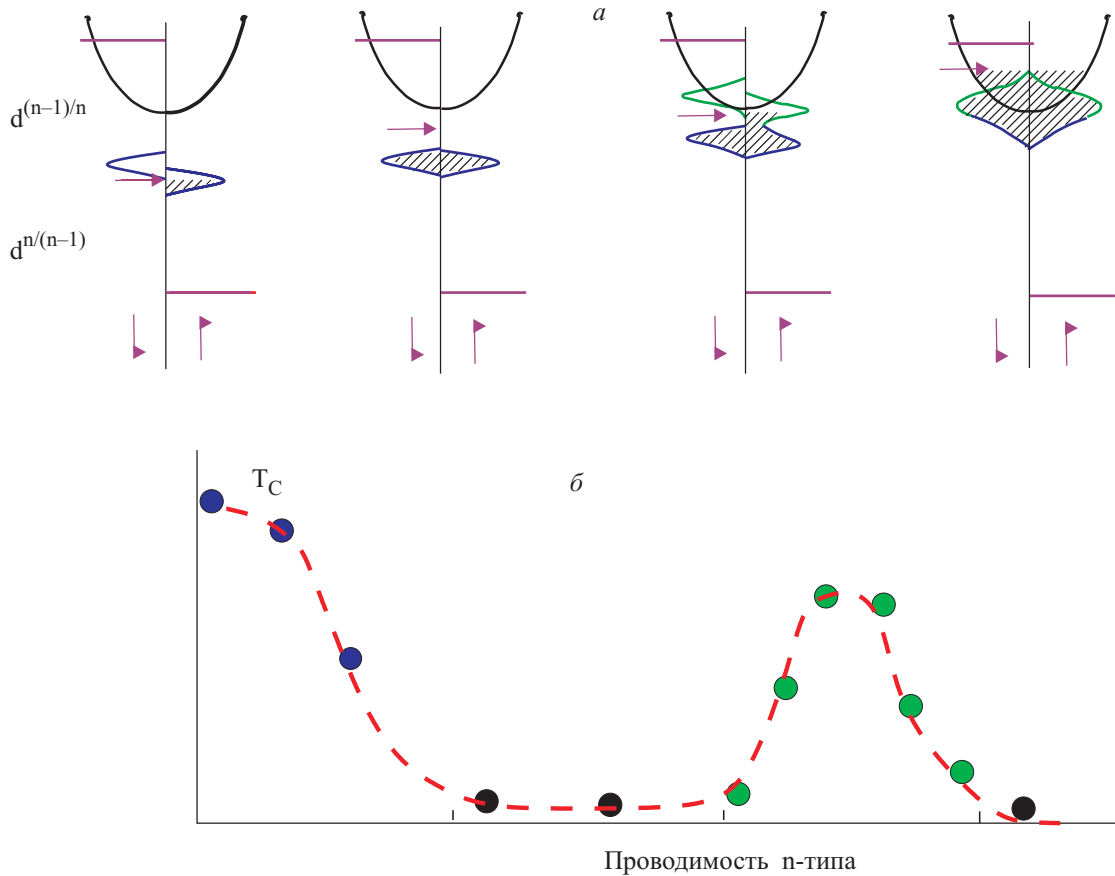


Рис. 1. Эволюция спектра дефицитного по кислороду $(Ti,Co)O_{2-\delta}$ ($n = 7$) с изменением концентрации донорных электронов. Слева направо: диэлектрическая фаза с частично заполненной зоной состояний, связанных с вакансиями кислорода; промежуточная фаза с заполненной вакансионной зоной; металлическая фаза с проводимостью n -типа и частично заполненной примесной зоной; металлическая фаза с заполненной донорной зоной (а). Изменение температуры Кюри при переходе от диэлектрической фазы к металлической через промежуточную фазу (б).

Александера–Андерсона [14], гамильтониан которой имеет вид

$$H = \sum_j H_{mj} + \sum_b H_b + \sum_d H_d + H_{\text{hyb}}. \quad (3)$$

Здесь H_{mj} описывает магнитные ионы в узлах j , зонный гамильтониан H_b включает электроны в валентной зоне ($b = v$) и зоне проводимости ($b = c$), дефекты описываются гамильтонианом H_d , где $d = v$ означает дефектную зону, связанную с вакансиями кислорода V_O , а $d = s$ — примесную зону водородоподобных электронов вблизи дна зоны проводимости. Последний член H_{hyb} в (3) отвечает за гибридизацию между $3d$ -электронами магнитных примесей и всеми состояниями зонного континуума, как свободными, так и связанными с дефектами. Если концентрация магнитных ионов ниже перколяционного предела для прямого и непрямого обмена через зонные состояния, то гибридизация зонных электронов с магнитными орбиталями может быть учтена путем канонического преобразования, включающего корреляционное взаимодействие в $3d$ -оболочке магнитных ионов [24].

Гибридизация с дефектными зонами из H_c генерирует сверхобменное взаимодействие, которое носит ФМ характер [14]. Если распределение дефектов однородно, то формируется дальнедействующий магнитный порядок во всем объеме. В противном случае возникают магнитные кластеры. Температура Кюри T_C пропорциональна величине эффективного межпримесного обмена $J_{jl}F(\mu)$, где

$$J_{jl} \sim |V_j|^2 |V_l|^2 / \rho_c |\Delta_{dc}|^2 \quad (4)$$

содержит параметры гибридизации $V_{j(l)}$ между магнитной примесью в узлах $j(l)$ и состояниями в дефектной зоне c с усредненной плотностью состояний ρ_c и энергией переноса заряда Δ_{dc} между дефектным уровнем и d -уровнем $E^{n+1/n}$. Функция $F(\mu)$ зависит от положения химического потенциала μ в дефектной зоне, которое определяется уровнем легирования. Эта функция имеет максимум при половинном заполнении дефектной зоны (рис. 2). Ее форма коррелирует с экспериментальной зависимостью намагниченности от концентрации носителей [3,8] в диэлектрической фазе. Эта закономерность отражает очевидный факт,

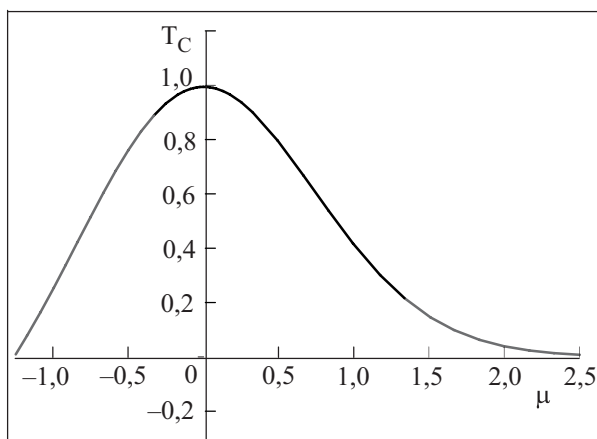


Рис. 2. Теоретическая зависимость температуры Кюри от степени заполнения дефектной зоны (положения химического потенциала).

что максимальный выигрыш магнитной энергии за счет непрямого обмена через незаполненные состояния в зоне достигается в случае полузаполненной зоны. Аналогичная тенденция предсказана для непрямого обмена через примесную зону, отщепленную от валентной зоны магнитным рассеянием в РМП [25].

Объяснение зависимости возникновения магнитного порядка от полярности носителей в химически синтезированных нанокристаллических пленках [13] базируется на идее непрямого обмена через виртуальное возбуждение связанных экситонов. Эти экситоны были экспериментально обнаружены и теоретически описаны в соединениях A_2B_6 еще в начале 80-х годов [26,27]. Электронно-дырочная пара может быть захвачена нейтральной магнитной примесью двумя способами в соответствии с реакциями

$$d^n + [e, h] = [d^{n+1}h], \quad (5)$$

$$d^n + [e, h] = [d^{n-1}e], \quad (6)$$

когда один из носителей (электрон или дырка) захватывается в $3d$ -оболочку магнитного иона, а второй носитель (дырка или электрон) удерживается на слабо связанной водородоподобной орбите кулоновскими силами. Непрямой обмен между соседними магнитными ионами возникает путем виртуального возбуждения связанных экситонов:

$$d_i^n d_j^n \rightarrow [d_i^{n-1}e_\uparrow] d_j^n \rightarrow d_i^n [d_j^{n-1}e_\uparrow] \rightarrow d_i^n d_j^n, \quad (7)$$

$$d_i^n d_j^n \rightarrow [d_i^{n+1}h_\downarrow] d_j^n \rightarrow d_i^n [d_j^{n+1}h_\downarrow] \rightarrow d_i^n d_j^n. \quad (8)$$

Первый случай реализуется в p -(Zn,Mn)O с $n=5$, а второй — в n -(Zn,Co)O с $n=7$. В экситонном механизме ФМ обмена слабо связанные носители играют ту же роль в непрямом обмене, что и слабо связанные состояния в вакансионной зоне (4) или спин-поляронные

состояния в [1]. Направление проекции спина у электрона или дырки определяется правилом Хунда для конфигураций d^n и $d^{n\pm 1}$.

Заключительные замечания

Основной вывод, который можно сделать на основе данных, представленных в работе — это тезис, что в оксидных пленках, легированных переходными металлами, магнитный порядок тесно связан с принципиальной неравновесностью этих пленок. Он возникает в процессе взаимной диффузии дефектов и сопутствующего ей образования комплексов, включающих магнитные ионы, вакансии, сопутствующие примеси и т.п. Широкий разброс магнитных характеристик — это неотъемлемое свойство РМД. Во многих случаях неоднородное распределение компонентов этого ансамбля препятствует возникновению дальнедействующего ферромагнитного порядка, но наличие дефектов играет ключевую роль в непрямом обмене между магнитными ионами, существенно увеличивая радиус его действия. Тщательный контроль однородности распределения дефектов по образцу должен дать способ получения высокотемпературных оксидных магнитных пленок с воспроизводимыми характеристиками.

1. J.M.D. Coey, M. Venkatesan, and C.B. Fitzgerald, *Nat. Mater.* **4**, 173 (2005).
2. T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mašek, J. Kučera, and A.H. MacDonald, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 809 (2006).
3. A.J. Behan, A. Mokhtari, H.J. Blythe, D. Score, X.-H. Xu, J.R. Neal, A.M. Fox, and G.A. Gehring, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 047206 (2008).
4. T. Dietl, *Nat. Mater.* **5**, 673 (2006).
5. K.A. Griffin, A.B. Pakhomov, C.M. Wang, S.M. Head, and K.M. Krishnan, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 157204 (2005).
6. B.K. Roberts, A.B. Pakhomov, P. Voll, and K.M. Krishnan, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 162511 (2008).
7. T. Dietl, *J. Appl. Phys.* **103**, 063918 (2008).
8. X.H. Xu, A.J. Behan, M. Ziese, H.J. Blythe, J.R. Neal, A. Mokhtari, M.R. Ibrahim, A.M. Fox, and G.A. Ghering, *J. Appl. Phys.* **101**, 07D111 (2007).
9. C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan, J.G. Lunney, L.S. Dorneles, and J.M.D. Coey, *Appl. Surf. Sci.* **247**, 493 (2005).
10. T. Dietl, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 377 (2002).
11. T.C. Kaspar, S.M. Heald, C.M. Wang, J.D. Bryan, T. Droubay, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D.E. McCready, A.J. Kellock, D.R. Gamelin, and S.A. Chambers, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 217203 (2005).
12. T. Fukumura, H. Toyosaki, K. Ueno, M. Nakano, and M. Kawasaki, *New J. Phys.* **10**, 055018 (2008).
13. K.R. Kittilstved, W.K. Liu, and D.R. Gamelin, *Nat. Mater.* **5**, 291 (2006).
14. K. Kikoin and V. Fleurov, *Phys. Rev.* **B74**, 174407 (2006).
15. H. Weng, X. Yang, J. Dong, H. Mizuseki, M. Kawasaki, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev.* **B69**, 125219 (2004).

16. V.I. Anisimov, M.A. Korotin, I.A. Nekrasov, A.S. Mylnikova, A.V. Lukoyanov, J.L. Wang, and Z. Zeng, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 1695 (2006).
17. A.L. Rosa and R. Ahuja, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 386232 (2007).
18. A. Zunger, in: *Solid State Phys.*, H. Ehrenreich and D. Turnbull (eds.), Academic, Orlando (1986), v. 39, p. 276.
19. K. Kikoin and V. Fleurov, *Transition Metal Impurities in Semiconductors*, World. Sci. (1994).
20. В.И. Соколов, *ФТТ* **29**, 1848 (1987).
21. T. Dietl, *Semicond. Sci. Technol.* **17**, 377 (2002).
22. K. Mizushima, M. Tanaka, and S. Iida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 1519 (1972).
23. K. Kikoin and V. Fleurov, *J. Magn. Magn. Mater.* **09H106** (2007).
24. G. Cohen, V. Fleurov, and K. Kikoin, *J. Appl. Phys.* **101**, 2097 (2007).
25. A. Chattopadhyay, S. Das Sarma, and A.J. Millis, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 227202 (2001).
26. V.N. Fleurov and K.A. Kikoin, *Solid State Commun.* **42**, 353 (1982).
27. V.I. Sokolov and K.A. Kikoin, *Sov. Sci. Rev.* **A12** 147 (1989).

Peculiarities of ferromagnetic ordering in dilute magnetic dielectrics

K. Kikoin

The state of art in theoretical and experimental studies of transition metal doped oxides (dilute magnetic dielectrics) is reviewed. The available data show that the generic non-equilibrium state of oxide films doped with magnetic impurities may either favor ferromagnetism with a high Curie temperature or result in a highly inhomogeneous state without long-range magnetic order. In all cases concomitant defects (vacancies, shallow donors and acceptors) play a crucial part.

PACS: 75.50.Dd Nonmetallic ferromagnetic materials;
 75.30.Et Exchange and superexchange interactions;
71.55.-i Impurity and defect levels;
 61.72.J- Point defects and defect clusters.

Keywords: dilute magnetic dielectrics, thermodynamic non-equilibrium, multiphase state.