

Мягкие рентгеновские эмиссионные спектры и ферромагнетизм в широкозонных легированных полупроводниках

Т.П. Суркова, В.Р. Галахов, Э.З. Курмаев

Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия
E-mail: surkova@imp.uran.ru

Статья поступила в редакцию 21 июля 2008 г.

Проведены исследования резонансных и нерезонансных рентгеновских эмиссионных L -спектров примесей в полупроводниковых соединениях $ZnS:Mn$, $ZnO:Mn$, $ZnO:Co$, $Cu_2O:Mn$. Из анализа рентгеновских эмиссионных $Mn L_{2,3}$ -спектров $Zn_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0,1-0,3$) установлено, что примеси Mn не образуют кластеры в решетке ZnS . Исследования $Mn L_{2,3}$ -спектров и электронной структуры эпитаксиальных пленок $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$, отожженных при различных температурах, показали, что причиной наблюдаемого подавления ферромагнетизма при $T > 600$ °C является сегрегация атомов Mn . В этом случае атомы Mn занимают как позиции Zn , так и входят в междоузлия. Для $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,02, 0,06$ и $0,10$) установлено отсутствие свободных носителей, которые могли бы быть ответственными за наличие обменного взаимодействия между ионами Co . Рентгеновские эмиссионные $Mn L_{2,3}$ -измерения показывают, что в легированных Mn оксидах Cu_2O , синтезированных при 650 и 800 °C, атомы Mn находятся как в междоузлиях, так и замещают узлы Cu , однако конфигурации этих дефектов зависят от температуры синтеза. Уменьшение температуры Кюри с температурой синтеза может быть объяснено появлением антиферромагнитного сверхобмена между замещающими атомами Mn через кислород.

Проведено дослідження резонансних та нерезонансних рентгенівських емісійних L -спектрів домішок у напівпровідникових сполуках $ZnS:Mn$, $ZnO:Mn$, $ZnO:Co$, $Cu_2O:Mn$. З аналізу рентгенівських емісійних $Mn L_{2,3}$ -спектрів $Zn_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0,1-0,3$) встановлено, що домішки Mn не утворюють кластери в ґратці ZnS . Дослідження $Mn L_{2,3}$ -спектрів та електронної структури епітаксійних плівок $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$, які відпалені при різних температурах, показали, що причиною спостережуваного пригнічення ферромагнетизму при $T > 600$ °C є сегрегація атомів Mn . У цьому випадку атоми Mn займають як позиції Zn , так і входять у міжвузловини. Для $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,02, 0,06$ і $0,10$) встановлено відсутність вільних носіїв, які могли б бути відповідальними за наявність обмінної взаємодії між іонами Co . Рентгенівські емісійні $Mn L_{2,3}$ -вимірювання показують, що в легованих Mn оксидах Cu_2O , які синтезовані при 650 і 800 °C, атоми Mn перебувають як у міжвузловинах, так і заміщають вузли Cu , однак конфігурації цих дефектів залежать від температури синтезу. Зменшення температури Кюри з температурою синтезу може бути пояснено появою антиферромагнітного надобміну між атомами, що заміщають Mn через кисень.

PACS: 71.55.Gs II–VI полупроводники;

78.70.En Рентгеновские эмиссионные спектры и флюоресценция.

Ключевые слова: рентгеновские эмиссионные спектры, полупроводники, тонкие пленки, магнетизм.

Введение

Полумагнитные полупроводники (ПМП) могут позволить интегрировать магнитные системы в полупроводниковую электронику и получить новые типы датчиков и микропроцессоров на их основе, поскольку ку электронным спином в полупроводнике легко

управлять. Большая часть исследований ПМП относится к исследованиям соединений II–VI, легированных Mn , Fe и Co . Их свойства существенно определяются s - p - d -обменным взаимодействием. Как правило, существует заметное взаимодействие между магнитными моментами, управляемое антиферромагнитным

сверхобменом. С другой стороны, в системах с высокой концентрацией свободных дырок инициированное носителем (чаще — дыркой) ферромагнитное спаривание может привести к ферромагнитному упорядочению системы магнитных ионов. При этом II–VI ПМП представляют прекрасную модельную систему для изучения ферромагнетизма, наведенного свободными носителями, потому что и спины, и носители могут вводиться независимо, так что и в 3D-случае, и в 2D-структурах можно получить широкий диапазон концентраций как свободных носителей, так и спинов.

При синтезе массивных образцов в равновесных условиях примеси 3d-металлов замещают катионные позиции и их суперобменные (через атом халькогена) взаимодействия, как правило, не приводят к ферромагнетизму. С другой стороны, установлено, что при синтезе в неравновесных условиях, например в тонких пленках, атомы примеси наряду с катионным замещением могут занимать позиции в междоузлиях, и их сверхобменное взаимодействие может обеспечивать формирование ферромагнитных свойств при комнатной температуре.

Для анализа магнитных состояний примеси в полупроводниках воспользуемся рентгеновскими эмиссионными спектрами. Рентгеновские эмиссионные $L\alpha$ -линии эмитируются вследствие электронных переходов $3d_{5/2,3/2} \rightarrow 2p_{3/2}$, а $L\beta$ -линия определяется электронным переходом $3d_{3/2} \rightarrow 2p_{1/2}$. Вклад $4s \rightarrow 2p$ переходов на фоне преобладающих $3d \rightarrow 2p$ является малым и обычно не учитывается [1]. Известно, что отношение интенсивностей $L\beta$ - и $L\alpha$ -полос отличается от статистической величины 1/2 и зависит от химического состояния элементов (см., например, [2,3]). В чистых металлах основным механизмом, определяющим отношение интегральных интенсивностей, является переход Костера–Кронига $L_2L_3M_{4,5}$ и сопутствующее ему множественное рождение электрон-дырочных пар вблизи уровня Ферми, которое существенно снижает время жизни на L_2 -уровне [4]. В переходе Костера–Кронига $L_2L_3M_{4,5}$ означает, что электрон с вышележащего $2p_{3/2}$ -уровня переходит на пустой $2p_{1/2}$ -уровень с возбуждением одного из валентных электронов или их коллективных колебаний типа плазмонов. При этом дырка перемещается с $2p_{1/2}$ -уровня на $2p_{3/2}$ -уровень, ослабляя $L\beta$ -линию и усиливая $L\alpha$ -линию. Вероятность таких возбуждений в металлах значительно больше, чем в диэлектриках. Таким образом, относительная интенсивность $L\beta$ - и $L\alpha$ -полос будет коррелировать с электрическими свойствами материалов. В дальнейшем отношение $I(L\beta)/I(L\alpha)$ обозначим как $I(L_2)/I(L_3)$.

1. Особенности эксперимента

Измерения рентгеновских эмиссионных L -спектров переходных элементов проведено на линии 8.0.1 синхротрона ALS Берклиевской национальной лаборатории. Энергии возбуждения спектров были выбраны в соответствии с особыми точками на рентгеновских $2p$ (L)-спектрах поглощения. Величина энергетического разрешения для Mn L -спектров эмиссии составляла 0,7 эВ.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Mn 3d-примеси в ZnS:Mn

В ZnS, легированных Mn, возможны три типа микроструктур: атомы Mn замещают узлы Zn; образуются кластеры Mn; формируются комплексы Mn-S. Для выяснения типа микроструктур в ZnS:Mn воспользуемся методом рентгеновской спектроскопии.

На рис. 1 приведены рентгеновские Mn L -спектры эмиссии $Zn_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3$) и эталонных материалов — Mn и MnTe. В металле интенсивность

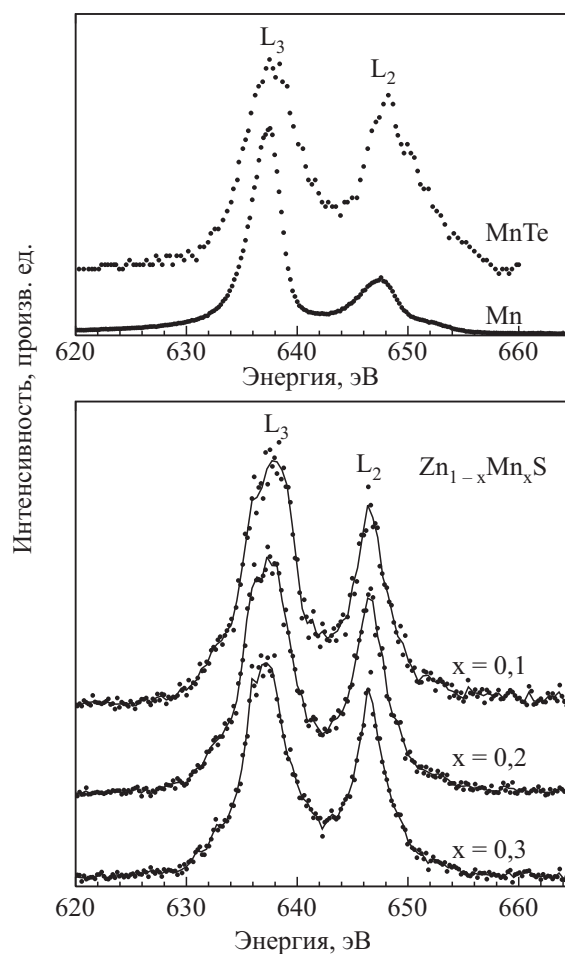


Рис. 1. Рентгеновские Mn L -спектры эмиссии $Zn_{1-x}Mn_xS$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3$) и эталонных материалов — Mn и MnTe.

$I(L_2)/I(L_3)$ мала из-за эффекта Костера–Кронига $L_2L_3M_{4,5}$, который подавляет интенсивность L_2 -линии и усиливает L_3 -линию. В соединениях переходных элементов эффект Костера–Кронига слабее и величина $I(L_2)/I(L_3)$ больше. Было предположено, что в изоляторах возможны переходы Костера–Кронига только с возбуждением индивидуальных атомов, в то время как в металлах реализуются новые типы переходов, в которых энергия затрачивается на коллективные возбуждения колебаний электронной плотности [5]. Такие возбуждения наиболее эффективны при энергиях около 15–20 эВ, близких к энергиям $2p$ спин-орбитальных взаимодействий.

Отношение интенсивности $I(L_2)/I(L_3)$ для соединений MnS, легированных Mn, как можно видеть на рис. 1, примерно такое же, как для полупроводника MnTe и существенно выше, чем для металла Mn. Это позволяет сделать заключение об отсутствии кластеризации примесей Mn в $Zn_{1-x}Mn_xS$ [6], совпадающее с выводами работы [7], полученными на основе EXAFS-исследований $Zn_{1-x}Mn_xSe$.

2.2. Примеси Mn в эпитаксиальных пленках ZnO, синтезированных при различных температурах

Эпитаксиальные пленки $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$ были выращены на подложке $Al_2O_3(0001)$ в вакуумной камере при базовом давлении 10^{-9} Торр [8]. В процессе роста пленок подложки были нагреты до температур 600 °C и 700 °C. Магнитные измерения выполнены на сверхпроводящем магнетометре SQUID [9]. В соответствии с измерениями намагниченности ферромагнитный порядок для пленки $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$, выращенной при 600 °C, наблюдается при температурах ниже 30 К, в то время как пленка, полученная при 700 °C, остается парамагнитной в области температур от 30 до 300 К [9]. Для ферромагнитной пленки, полученной при 600 °C, остаточная намагниченность составляет $2,1 \text{ эме}\cdot\text{см}^{-3}$, а коэрцитивная сила — 570 Э. Отсюда следует, что магнитное поведение пленки $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$ исчезает с ростом температуры.

На рис. 2 показаны резонансно возбужденные (при L_2 -пороге) рентгеновские эмиссионные Mn $L_{2,3}$ -спектры для ферромагнитного образца $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$ и немагнитного образца, полученных при 600 °C. Отношение интенсивностей $I(L_2)/I(L_3)$ для немагнитного образца меньше, чем для ферромагнитного образца, и примерно такое же, как и для оксидов.

В соответствии с данными электронного парамагнитного резонанса ионы марганца в кристалле ZnO со структурой вюрцита находятся в состоянии окисления $2+$ и замещают узлы Zn [10]. Поэтому подобие рентгеновских эмиссионных L -спектров $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$ и MnO не является удивительным. С другой стороны, для немагнитного образца $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$ на-

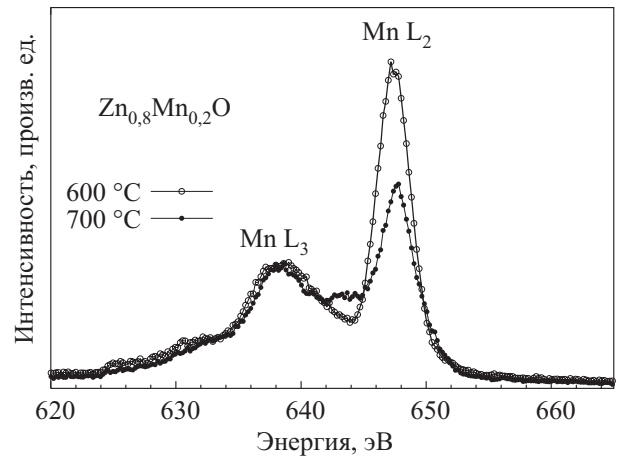


Рис. 2. Резонансно возбужденные (при Mn L_2 -пороге) Mn $L_{2,3}$ -спектры пленок $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$, полученных при 600 и 700 °C.

блюдается отношение интенсивностей $I(L_2)/I(L_3)$, которое занимает промежуточное положение между величиной, характерной для чистого металла и для оксида. Можно предположить, что при высоких температурах получения пленок атомы Mn занимают как позиции Zn, так и входят в междоузлия. Следовательно, формируются прямые связи Mn–Mn. Прямое Mn–Mn антиферромагнитное взаимодействие подавляет ферромагнитный порядок в пленках $Zn_{1-x}Mn_xO$. Этот эффект, по-видимому, особенно существенен для систем с большими концентрациями Mn и ведет к уничтожению ферромагнетизма в $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$. Таким образом, причиной наблюдаемого подавления ферромагнетизма в пленках $Zn_{0,8}Mn_{0,2}O$, полученных при $T \sim 600$ °C, является сегрегация атомов Mn.

2.3. Обменное взаимодействие между замещенными атомами кобальта в $Zn_{1-x}Co_xO$

Базовый материал ZnO является пьезоэлектриком и оптически прозрачным материалом с величиной энергетической щели равной 3,3 эВ [11]. Существование ферромагнитного порядка в легированном кобальтом ZnO было предсказано теоретически на основе двойного обмена между ионами Co [12]. В работе [13] найдено ферромагнитное поведение пленок ZnO:Co, полученных с помощью пульсирующего лазера, с температурой Кюри выше 300 К. С другой стороны, в работе [14] в пленках, выращенных методом лазерной молекулярной эпитаксии, ферромагнитные свойства не были обнаружены. Возможной причиной ферромагнетизма может быть образование кластеров из кобальта.

На рис. 3 показаны рентгеновские Co $2p$ -спектры поглощения $Zn_{1-x}Co_xO$ для $x = 0,02, 0,06$ и $0,10$. Спектры получены в режиме выхода флуоресценции и отображают объемные свойства материала. Эти спек-

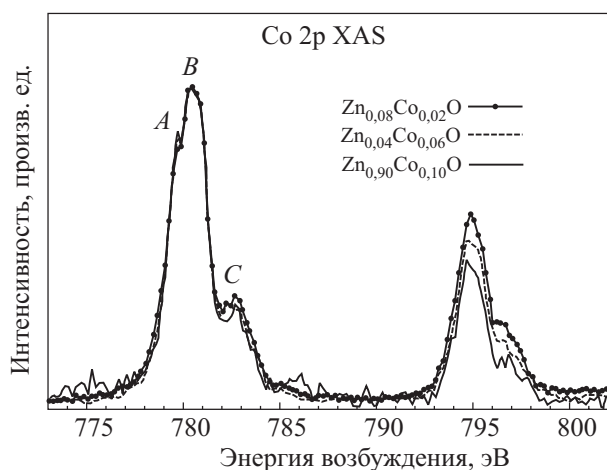


Рис. 3. Рентгеновские абсорбционные Co 2*p*-спектры $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,02, 0,06$ и $0,10$). Спектры нормализованы на высоту Co L_3 -максимума.

тры формируются вследствие дипольного $2p \rightarrow$ перехода. Две линии, локализованные около 780 и 795 эВ, сформированы вследствие спин-орбитального взаимодействия. Мультиплетный характер спектра возникает как результат кулоновского и обменного взаимодействий $2p$ -дырок с $3d$ -электронами. Энергетические положения спектров и интенсивности особенностей мультиплетной структуры находятся в хорошем согласии с предыдущими измерениями и расчетами Co 2*p*-спектров поглощения для Co^{2+} ионов в тетраэдрическом кластере на основе кластерной модели конфигурационного взаимодействия [15,16]. Это означает, что основная часть ионов кобальта занимает узлы цинка.

На рис. 4 показаны рентгеновские эмиссионные Co L -спектры $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,02, 0,06$ и $0,10$), металлического Co и CoO, полученные при энергии возбуждения вблизи Co L_2 -края ($E_{exc} = 795$ эВ). При этой энергии возбуждения интенсивность L_2 -спектра существенно выше, чем L_3 -спектра. Как было показано ранее, относительная интенсивность $I(L_2)/I(L_3)$ сильно зависит от числа свободных носителей, окружающих излучающий элемент. Величина $I(L_2)/I(L_3)$ для $Zn_{1-x}Co_xO$, практически такая же, как и для CoO, и не зависит от концентрации x . Отсюда можно сделать вывод, что свободные носители, которые ответственны за наличие обменного взаимодействия между ионами Co, отсутствуют в $Zn_{1-x}Co_xO$.

2.4. Закись меди Cu_2O , легированная марганцем

Теоретические предсказания высокотемпературного ферромагнетизма в легированных магнитными примесями полупроводниках стимулировали исследование закиси меди Cu_2O , являющегося полупроводником p -типа с величиной щели 2,0 эВ [17]. Высокая температура Кюри в полупроводниковых

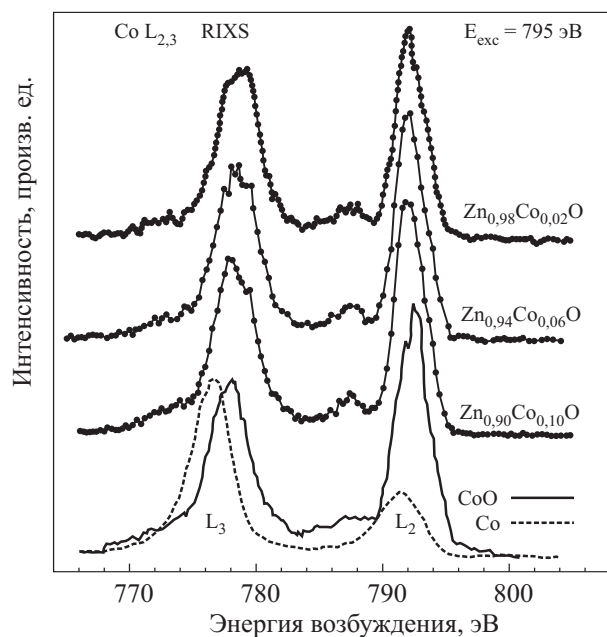


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные Co L -спектры $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,02, 0,06$ и $0,10$), металлического Co и CoO, полученные при энергии возбуждения вблизи Co L_2 -края.

системах на основе Cu_2O была найдена для выращенных лазерным осаждением эпитаксиальных пленок, легированных Al и Co [18], и легированных марганцем поликристаллах и эпитаксиальных пленках Cu_2O , приготовленных электроосаждением [21]. С другой стороны, низкая температура Кюри ($T_C = 48$ К) была найдена для пленок $Cu_{1,9}Mn_{0,1}O$, выращенных лазерным осаждением [19,20]. Таким образом, причина ферромагнитного упорядочения в легированной Mn Cu_2O системе остается неясной.

Порошковые образцы $Cu_{1,966}Mn_{0,034}O$ были синтезированы при температурах 650 °С ($T_C = 300$ К) и 800 °С ($T_C = 215$ К) [22]. В соответствии с результатами магнитных измерений образец, синтезированный при 650 °С, характеризуется температурой Кюри $T_C = 300$ К, а материал, полученный при 800 °С, показывает температуру Кюри $T_C = 215$ К [22].

Относительное отношение Mn L_2/L_3 -эмиссионных линий для образца, синтезированного при 800 °С, выше, чем для образца, полученного при 650 °С. Это различие наиболее ярко проявляется в резонансных спектрах, показанных на рис. 5. Как уже указывалось выше, переходы Костера–Кронига подавляют L_2 -эмиссию. Можно предположить, что изменение в отношении интенсивностей Mn L_2/L_3 связано с появлением междоузельных магнитных дефектов. Меньшая интенсивность L_2/L_3 для образца, синтезированного при 650 °С, предполагает более высокий уровень Mn в междоузлиях, чем для образца, полученного при 800 °С. Ферромагнетизм в Cu_2O , легированном Mn, требует наличия Mn в междоузлиях.

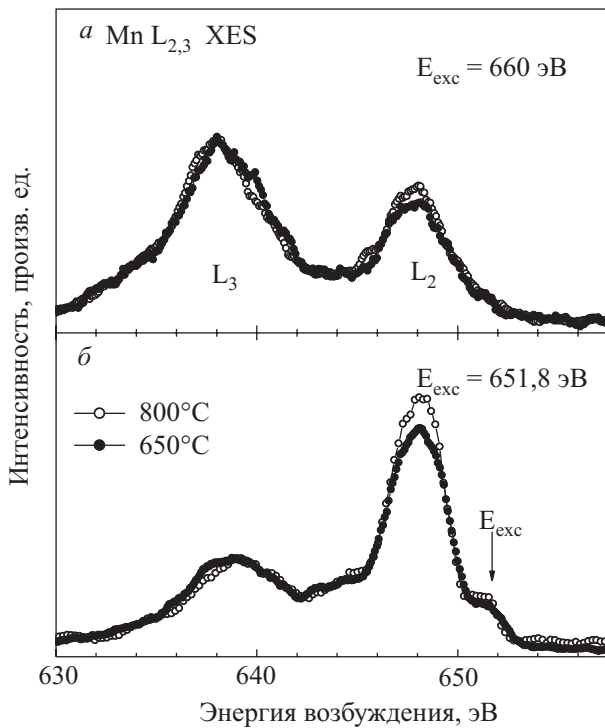


Рис. 5. Нерезонансные и резонансные рентгеновские Mn L-спектры эмиссии Cu₂O:Mn.

Расчеты в приближении LMTO-ASA подтверждают сделанное предположение [22]. Как междуузельные, так и замещающие атомы Mn, находятся в ферромагнитном легированном Cu₂O и отвечают за сильное обменное взаимодействие [22].

Уменьшение T_C с температурой синтеза может быть объяснено появлением антиферромагнитного сверхобмена между замещающими атомами Mn через кислород, что требует более высокой энергии формирования дефектов. Это связано с уменьшением магнитных моментов, ростом относительной интенсивности L_2/L_3 в Mn $L_{2,3}$ -спектрах и уменьшением числа носителей.

3. Выводы

Таким образом, в работе выполнены исследования резонансных и нерезонансных рентгеновских эмиссионных L-спектров примесей в полупроводниковых соединениях ZnS:Mn, ZnO:Mn, ZnO:Co, Cu₂O:Mn. Анализ относительных интенсивностей L_2 - и L_3 -полос позволил определить локальную атомную структуру и высказать предположения о наличии либо отсутствии ферромагнетизма в этих соединениях. Для Zn_{1-x}Co_xO ($x = 0,1, 0,3$) установлено, что примеси Mn не образуют кластеры в решетке ZnS. Для эпитаксиальных пленок Zn_{0,8}Mn_{0,2}O, отожженных при различных температурах, показано, что причиной наблюдаемого подавления ферромагнетизма при $T > 600$ °C является сегрегация

атомов Mn. В этом случае атомы Mn занимают как позиции Zn, так и входят в междуузлия. Для Zn_{1-x}Co_xO ($x = 0,02, 0,06$ и $0,10$) установлено отсутствие свободных носителей, которые могли бы быть ответственными за наличие обменного взаимодействия между ионами Co. Для легированных Mn оксидов Cu₂O, синтезированных при 650 и 800 °C, установлено, что ионы Mn находятся как в междуузлиях, так и замещают узлы Cu, однако конфигурации этих дефектов зависят от температуры синтеза. Уменьшение T_C с температурой синтеза может быть объяснено появлением антиферромагнитного сверхобмена ионами Mn через кислород.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты N 06-02-16733, 07-02-00540, 08-02-00148), Интеграционного проекта СО РАН УрО РАН и проекта «Ведущие научные школы Российской Федерации» — грант НШ-1929.2008.2. и проекта «Российско-Германская лаборатория на BESSY».

1. D.A. Goodings and R. Harris, *J. Phys.* **C2**, 1808 (1969).
2. В.Р. Галахов, Э.З. Курмаев, В.М. Черкашенко, *Изв. АН СССР. Сер. физич.* **49**, 1513 (1985).
3. В.Р. Галахов, Э.З. Курмаев, *Поверхность. Физика, химия, механика*, N10, 107 (1987).
4. В.И. Гребенников, В.Р. Галахов, Л.Д. Финкельштейн, Н.А. Овечкина, Э.З. Курмаев, *ФТТ* **45**, 1002 (2003).
5. В.И. Гребенников, *Поверхность*, N11, 41 (2002).
6. R.G. Wilks, E.Z. Kurmaev, L.M. Sandratskii, A.V. Postnikov, L.D. Finkelstein, T.P. Surkova, S.A. Lopez-Rivera, and A. Moewes, *J. Physics: Condens. Matter* **18**, 10405 (2006).
7. W.F. Pong, R.A. Mayanovic, B.A. Bunker, J.K. Furdyna, and U. Debska, *Phys. Rev.* **B41**, 8440 (1990).
8. S.W. Jung, S.-J. An, G.-C. Yi, C.U. Jung, S.I. Lee, and S. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4561 (2002).
9. G.S. Chang, E.Z. Kurmaev, S.W. Jung, H.-J. Kim, G.-C. Yi, S.-I. Lee, M.V. Yablonskikh, T.M. Pedersen, A. Moewes, and L.D. Finkelstein, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 276210 (2007).
10. M. Diaconu, H. Schmidt, A. Ouppl, R. Böttcher, J. Hoentsch, A. Klunker, D. Spemann, H. Hochmuth, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Phys. Rev.* **B72**, 085214 (2005).
11. M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, and Cj.-H. Hischer, *Appl. Phys.* **80**, 3518 (2002).
12. K. Sato and Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **39**, L555 (2000).
13. K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).
14. Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y.Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, and H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3824 (2001).
15. J. Okabayashi, K. Ono, M. Mizuguchi, M. Oshima, S.S. Gupta, D.D. Sarma, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Yuri, C.T. Chen, T. Fukumura, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *J. Appl. Phys.* **95**, 3573 (2004).

16. S. Krishnamurthy, C. McGuinness, L.S. Dorneles, M. Venkatesan, J.M.D. Coey, K. E. Smith, T. Learmonth, P.-A. Glans, and J.-H. Guo, *J. Appl. Phys.* **99**, 08M111 (2006).
17. M. Wei, N. Braddon, D. Zhi, P.A. Midgley, S.K. Chen, M.G. Blamire, and J.L. MacManus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 072514 (2005).
18. S.N. Kale, S.B. Ogale, S.R. Shinde, M. Sahasrabudhe, V.N. Kulkarni, R.L. Greene, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2100 (2003).
19. Y.L. Liu, S. Harrington, K.A. Yates, M. Wei, M.G. Blamire, J.L. MacManus-Driscoll, and Y.C. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 222108 (2005).
20. L.Q. Pan, H. Zhu, C.F. Fan, W.G. Wang, Y. Zhang, and J.Q. Xiao, *J. Appl. Phys.* **97**, 10D318 (2005).
21. M. Ivill, M.E. Overberg, C.R. Abernathy, D.P. Norton, A.F. Hebard, N. Theodoropoulou, and J.D. Budai, *Solid State Electron.* **47**, 2215 (2003).
22. G.S. Chang, E.Z. Kurmaev, D.W. Boukhvalov, A. Moewes, L.D. Finkelstein, M. Wei, and J.L. MacManus-Driscoll, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 215216 (2008).

Soft x-ray emission spectra and ferromagnetism
in wide-gap doped semiconductors

T.P. Surkova, V.R. Galakhov, and E.Z. Kurmaev

Resonant and non-resonant x-ray emission impurity L spectra in semiconductor compounds ZnS:Mn, ZnO:Mn, ZnO:Co, and Cu₂O:Mn have

been studied. From the analysis of x-ray emission Mn $L_{2,3}$ spectra of Zn_{1-x}Mn_xS ($x = 0.1-0.3$) it was established that Mn impurities do not form clusters in a ZnS lattice. The study of Mn $L_{2,3}$ spectra and the electronic structure of epitaxial Zn_{0.8}Mn_{0.2}O film annealed at different temperatures showed that the segregation of Mn atoms in ZnO is the reason of disappearing of ferromagnetic ordering at $T > 600$ °C. In this case Mn atoms both substitute Zn site, and are in interstitial positions. In the case of Zn_{1-x}Co_xO ($x = 0.02, 0.06, \text{ and } 0.10$) it was established that the lack of free charge carriers is responsible for the absent of exchange interaction between Co ions. X-ray emission Mn $L_{2,3}$ measurements indicate that in Mn doped Cu₂O oxides sintered at 650 °C and 800 °C, Mn atoms are both in interstitial, and aCu substitution positions, but the defect configurations depend on the sintered temperature. A reduction of T_C with the increase of the sintered temperature can be explained by the appearance of the antiferromagnetic superexchange between substitutional Mn atoms via oxygen ions.

PACS: 71.55.Gs II–VI Semiconductors;
78.70.En X-ray emission spectra and fluorescence.

Keywords: x-ray emission spectra, semiconductors, thin films, magnetism.