

Магнитное состояние примесных ионов железа в In_2O_3

М. А. Коротин⁺¹⁾, А. О. Анохин⁺, И. С. Жидков^{*}, А. И. Кухаренко^{*}, С. О. Чолах^{*}, Н. В. Гаврилов[×],
В. И. Брынзарь^{°2)}, Э. З. Курмаев^{+*}

⁺ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

^{*} Физико-технологический институт Уральского федерального университета, 620002 Екатеринбург, Россия

[×] Институт электрофизики Уральского отделения РАН, 620016 Екатеринбург, Россия

[°] E. Pokatilov Laboratory of Physics and Engineering of Nanomaterials,
Department of Theoretical Physics, Moldova State University, MD-2009 Chişinău, Moldova

Поступила в редакцию 29 августа 2018 г.

После переработки 14 сентября 2018 г.

Экспериментально с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и расчетом электронной структуры в рамках подхода когерентного потенциала установлено, что в легированном железом оксиде индия (III) In_2O_3 при отсутствии вакансий по кислородной подрешетке примесные ионы Fe^{3+} , замещающая узлы In, находятся в парамагнитном состоянии.

DOI: 10.1134/S0370274X18200092

Введение. In_2O_3 является технологически важным полупроводником с шириной щели $\Delta E_{\text{exp}} \sim 2.9$ эВ [1, 2] для кубической фазы биксбиита. При легировании 3d-металлами в нем возникают ферромагнитные взаимодействия, сохраняющиеся при комнатной температуре [3], что может быть использовано в спинтронике для создания новых элементов памяти и оптических приборов [4]. Легированный атомами железа In_2O_3 ($\text{Fe}:\text{In}_2\text{O}_3$) является одной из подходящих систем для изучения физики разбавленных магнитных оксидов, поскольку гомогенный твердый раствор $\text{Fe}:\text{In}_2\text{O}_3$ может существовать вплоть до 20 % примеси железа [5].

Результаты экспериментальных исследований магнитных свойств $\text{Fe}:\text{In}_2\text{O}_3$, имеющиеся в литературе, достаточно разнообразны. Например, высокотемпературный ферромагнетизм наблюдался как в тонких пленках, так и в порошках $\text{Fe}:\text{In}_2\text{O}_3$ [6, 7]. В то же время, в объемных $\text{Fe}:\text{In}_2\text{O}_3$ обнаружено только парамагнитное взаимодействие [8]. Эти противоречивые результаты, по всей вероятности, происходят из-за того, что магнитные свойства $\text{Fe}:\text{In}_2\text{O}_3$ чувствительны как к методам синтеза, так и к формированию различных структурных дефектов. В частности, ферромагнетизм наблюдался в легированной системе только при нестехиометрическом составе по кислороду $\text{Fe}:\text{In}_2\text{O}_{3-\delta}$ [9].

Имеются несколько расчетов электронной структуры $\text{Fe}:\text{In}_2\text{O}_3$, выполненных в рамках функционала электронной плотности [10–12]. Для моделирования легирования оксида индия (III) железом использовалось приближение сверхячейки, где несколько атомов индия заменялись на атомы железа. Все расчеты предсказывают не ферромагнитное, а антиферромагнитное основное состояние примесных ионов железа, находящихся в разных кристаллографических позициях индия, что не вполне согласуется с экспериментальными данными.

В настоящей работе исследуются зарядовое и магнитное состояния примесных ионов железа в соединении $\text{Fe}:\text{In}_2\text{O}_3$ с контролируемым составом по кислороду, основываясь на результатах как рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, так и расчетов электронной структуры в приближении когерентного потенциала.

Детали эксперимента. Тонкие пленки In_2O_3 были получены в Молдавском госуниверситете осаждением на полированные кремниевые подложки (1×1 см²) методом спрэй-пиролиза. Для осаждения пленок толщиной 100 нм использовался 0.2 М водный раствор InCl_3 при температуре пиролиза 450 °С. Распыление проводилось перпендикулярно держателю образца, при этом средняя скорость роста пленок находилась в диапазоне 1–2 нм/с. Для предотвращения значительного охлаждения держателя (< 30 °С) при напылении использовалось несколько циклов, продолжительность которых не превышала 30 с. Такие

¹⁾ e-mail: michael.korotin@imp.uran.ru

²⁾ V. I. Brinzari

технологические условия обеспечивали [13, 14] рост зерен со средним размером ~ 20 нм с кубической кристаллической структурой пространственной группы $\text{Ia}\bar{3}$ (биксбит). По результатам рентгеновской дифракции постоянная решетки составляла 1.0118 нм. Средняя шероховатость полученных пленок In_2O_3 не превышала 5 нм с преимущественным текстурированием вдоль направления [400]. Измерения показателя преломления позволили оценить эффективную пористость полученных пленок, которая составляла около 20 %.

Тонкие пленки In_2O_3 были имплантированы ионами Fe с использованием дугового источника ионов, разработанного в Институте электрофизики УрО РАН совместно с Институтом сильноточной электроники СО РАН [15]. Рабочее давление в камере имплантации составляло 2.0×10^{-2} Па, энергия ускоренных ионов – 30 кэВ, длительность импульса тока пучка 0.4 мс, плотность тока пучка – 0.6 мА/см^2 , доза ионного облучения – $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров (X-ray Photoelectron Spectra – XPS) выполнялись в Физико-технологическом институте УрФУ с использованием спектрометра Versaprobe 500 (ULVAC-Physical Electronics, США) со сферическим кварцевым монохроматором и энергоанализатором, работающим в диапазоне энергий связи от 0 до 1500 эВ. Спектрометр был оснащен электростатической фокусирующей системой и магнитным экранированием. Энергетическое разрешение составляло 0.5 эВ с источником Al K α -излучения, а размер пятна не превышал 200 мкм. Для компенсации заряда использовался двухканальный ионный нейтрализатор. Перед проведением измерений все исследуемые образцы хранились в вакуумной камере в течение 24 ч. Измерения спектров выполнялись в вакууме 10^{-7} Па. Типичное отношение сигнал/шум составляло не менее 5000. Спектры обрабатывались с использованием программного обеспечения ULVAC-PHI MultiPak Software 9.2. Калибровка XPS спектров проводилась относительно эталонного значения энергии C 1s от остаточно-сорбированных углеводородов $E = 285.0$ эВ.

Условия выполненных экспериментальных XPS-измерений с глубиной анализируемого слоя 2–3 нм на ион-имплантированных тонкопленочных образцах Fe: In_2O_3 и оценки, сделанные по программе SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [16], показывают, что при величине ускоряющего напряжения 30 кэВ и дозе ионного облучения $2 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ концентрация примесей Fe на поверхности ион-имплантированного Fe: In_2O_3 составляет ~ 5 ат. %. Зави-

симость магнитных свойств в $(\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ от концентрации примесей для $x = 0.02, 0.05, 0.1$ и 0.2 исследовалась в [17] и для $x = 0.03, 0.05$ и 0.07 – в [7]. В этих исследованиях обнаружено, что формирование магнитных свойств не зависит от содержания Fe и наблюдается для всей исследованной области твердых растворов.

Детали расчета. Данные о кристаллической структуре In_2O_3 взяты из [18]. В элементарной ячейке атомы индия находятся в двух различных кристаллографических позициях (8b) и (24d), а атомы кислорода в позициях (48e). Поскольку пространственная группа $\text{Ia}\bar{3}$ – кубическая объемно-центрированная, то число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 8$. С использованием программного пакета TB-LMTO-ASA (метод линейаризованных маффин-тин орбиталей в приближениях сильной связи и атомных сфер) [19] был проведен зонный расчет нелегированного In_2O_3 . Четыре типа пустых сфер (Empty Spheres – ES) были добавлены для полной упаковки элементарной ячейки в позициях (8a), (24d), (16c) и (48e), как это требует ASA. Эти ES-позиции являются центрами самых больших пустот в элементарной ячейке в случае, когда радиусы атомных сфер для индия и кислорода составляют 2.7 и 1.97 а.е. Базисный набор включал In (5s, 5p, 4d, 4f), O (2s, 2p, 3d) и ES (1s, 2p, 3d) валентные орбитали метода LMTO (Linear Muffin-Tin Orbitals). Обменно-корреляционный функционал использовался в форме обобщенного градиентного приближения (Generalized Gradient Approximation – GGA). В результате расчета электронной структуры In_2O_3 было получено немагнитное полупроводниковое решение с величиной энергетической щели $\Delta E_{\text{calc}} = 1.66$ эВ. Для корректного воспроизведения величины ΔE_{exp} , вместо использования гибридного обменно-корреляционного функционала [2] или поправки на электронное самодействие [18], был применен ножничный оператор [20].

Как отмечалось во Введении, расчеты электронной структуры легированного Fe: In_2O_3 ранее проводились в приближении сверхячейки. Эта физическая модель упорядоченного расположения примесных атомов в кристалле является предельным случаем. Другой предел – полностью разупорядоченное расположение примесных атомов, и такая физическая картина описывается в приближении когерентного потенциала (Coherent Potential Approximation – CPA) [21]. Для CPA расчетов использовался метод, разработанный в Институте физики металлов УрО РАН [22]. Метод CPA использовался в данной работе не только потому, что он описывает более близкое

к реальности неупорядоченное распределение примеси по кристаллу. Этот метод также позволяет в рамках подхода разупорядоченных локальных моментов (Disordered Local Moments – DLM) [23] моделировать парамагнитное состояние примеси таким образом, что половина примесных атомов в каждом узле имеет проекцию направления спина “вверх”, а вторая половина – “вниз”.

Высокоэнергетические In (5p, 4f), O (3d) и все состояния ES вносят незначительный вклад в формирование электронной структуры валентной зоны и дна зоны проводимости In₂O₃. Поэтому в рамках CPA они были исключены из рассмотрения проектированием самосогласованного полноорбитального LMTO гамильтониана на базис функций Ванье, состоящий из In (5s, 4d) и O (2s, 2p) состояний, посредством процедуры, описанной в [24]. Для примесных атомов железа, которые могут занимать узлы индия либо в позициях (8b) – Fe1, либо в позициях (24d) – Fe2, были вычислены в матричной форме параметры ΔV . Эти параметры имеют физический смысл разности потенциалов атома железа и индия, замещаемого атомом железа, и содержат только одноэлектронные вклады. Процедура расчета параметров ΔV описана в [22], вычисленные величины $\Delta V(\text{s-Fe})$, $\Delta V(\text{d-Fe})$ (для d-Fe состояний – среднее значение диагональных элементов) составляют 2.60, 13.34 эВ для примеси Fe1 и 2.69, 13.38 эВ – для примеси Fe2. Спиновое расщепление на примесных атомах описывалось в схеме учета электронных корреляций [25]. Величины параметров кулоновского U и обменного J взаимодействий на примесных узлах железа были выбраны типичными для базиса функций Ванье, существенно сокращенного по сравнению с полноорбитальным, и равными $U = 4$ эВ, $J = 0.8$ эВ. Малая концентрация примеси выбиралась в пределах нескольких процентов в соответствии с условиями эксперимента. Распределение примеси железа по всем узлам индия было равновероятно. Исследовалась электронная структура и магнитные свойства твердого раствора [In_{0.95}Fe_{0.05}]₂O₃ с концентрацией железа, соответствующей экспериментальным оценкам, при ферромагнитном (FerroMagnetic – FM) упорядочении спинов примесных атомов Fe1 и Fe2, антиферромагнитном (AntiFerroMagnetic – AFM) упорядочении спинов между Fe1 и Fe2 и одновременном парамагнитном (ParaMagnetic – PM) упорядочении спинов Fe1 между собой и спинов Fe2 – между собой.

Для определения магнитного основного состояния использовалась внутренняя энергия E_{int} системы с коррелированной примесью:

$$E_{\text{int}} = \int_{-\infty}^{E_F} \epsilon \left(-\frac{1}{\pi}\right) \Im \text{Tr} \hat{G}(\epsilon) d\epsilon - \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{E_F} \left(-\frac{1}{\pi}\right) \Im \text{Tr} \left[\hat{\Sigma}(\epsilon) \times \hat{G}(\epsilon) \right] d\epsilon + \frac{1}{2} \sum_{\text{imp}} c_{\text{imp}} \int_{-\infty}^{E_F} \left(-\frac{1}{\pi}\right) \Im \text{Tr} \left[\Delta V \times \hat{G}_{\text{imp}}(\epsilon) \right] d\epsilon, \quad (1)$$

где \hat{G} – усредненная по беспорядку функция Грина кристалла, $\hat{\Sigma}$ – когерентный потенциал, включающий в себя как вклады одноэлектронной природы (потенциальное рассеяние), так и вклады двухэлектронной природы (межэлектронная корреляция), c_{imp} – концентрация примеси, ΔV – упоминаемый ранее ΔV параметр, \hat{G}_{imp} – функция Грина примеси, вычисленная с учетом потенциального рассеяния и межэлектронных корреляций.

Локальный магнитный момент примеси определялся как

$$\mu_{\text{imp}} = \int_{-\infty}^{E_F} \left(-\frac{1}{\pi}\right) \left[\Im \text{Tr} \hat{G}_{\text{imp}}^{\uparrow}(\epsilon) - \Im \text{Tr} \hat{G}_{\text{imp}}^{\downarrow}(\epsilon) \right] d\epsilon. \quad (2)$$

Заселенность оболочки примесного атома определялась по формуле, аналогичной (2), со знаком “+” в квадратных скобках.

Результаты и дискуссия. XPS обзорные спектры In₂O₃ и Fe : In₂O₃, измеренные в диапазоне энергий связи 750–0 эВ, приведены на рис. 1. Из этих спектров следует, что на поверхности исследуемых материалов отсутствуют какие-либо неконтролируемые примеси, что свидетельствует о высоком качестве данных образцов. Обращает внимание, что отношение O/In оказалось близким как для исходного, так и легированного оксида индия. Это означает, что потеря кислорода во время синтеза Fe : In₂O₃ не происходит, и, следовательно, вакансии по кислородной подрешетке отсутствуют.

Результаты измерений XPS Fe 2p-остовных уровней в Fe : In₂O₃ представлены на рис. 2. Их сопоставление со спектрами эталонных образцов (FeO, Fe₂O₃ [26] и Fe [27]), в частности, энергетическое соответствие положения пиков Fe : In₂O₃ и Fe₂O₃, показывает, что в системе Fe : In₂O₃ происходит изовалентное катионное замещение Fe³⁺ → In³⁺ без кластеризации примесных атомов железа или формирования кислородных вакансий.

Таким образом, представленные XPS спектры однозначно свидетельствуют о том, что в легированном

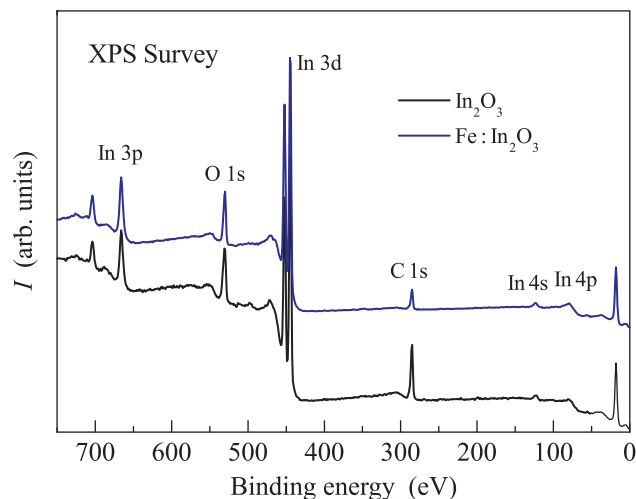


Рис. 1. (Цветной онлайн) Обзорные спектры In_2O_3 (нижняя кривая) и $\text{Fe}:\text{In}_2\text{O}_3$ (верхняя кривая)

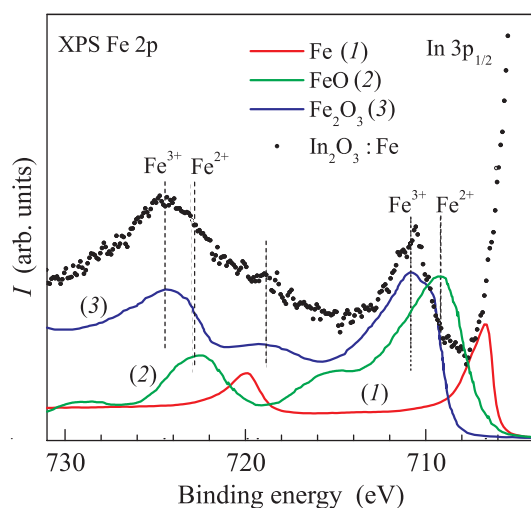


Рис. 2. (Цветной онлайн) Fe 2p-спектры $\text{Fe}:\text{In}_2\text{O}_3$ и эталонных образцов Fe (1), FeO (2) и Fe_2O_3 (3)

железом оксиде индия в отсутствие вакансий по кислородной подрешетке примесные ионы Fe равномерно замещают узлы In, находясь в зарядовом состоянии Fe^{3+} .

Вычисленная методом CPA электронная структура для трех типов магнитного упорядочения примесных атомов Fe представлена на рис. 3b–d. Основное видимое изменение спектра заключается в том, что в энергетической щели беспримесного In_2O_3 (для сравнения его плотность состояний (ПС) приведена на рис. 3a) появляются острые узкие пики ПС, и характер энергетического спектра изменяется от полупроводникового на полуметаллический для FM и AFM упорядочений и на металлический для РМ упорядочения примесных атомов Fe.

Если в элементарной ячейке есть узлы решетки без примеси, тогда в них находятся “настоящие” атомы, так называемые атомы хоста (в случае $\text{Fe}:\text{In}_2\text{O}_3$ – это атомы кислорода). Если же в узел решетки попадает примесь, то в CPA рассматривается эффективный атом, состоящий из $(1-x)$ части атома хоста и x части атома примеси, где x – концентрация примеси. Поэтому на рис. 3 в правом столбце приведены парциальные ПС эффективных атомов индия (состоящих на 95 % из атома In и на 5 % из атома Fe).

Для FM упорядочения в правом столбце рис. 3b приведены парциальные ПС только для одной проекции спина “вниз”, поскольку энергетический спектр имеет полуметаллический характер.

Спектр для AFM упорядочения в правом столбце рис. 3c легко понять, вспомнив, как задается этот порядок: примесные атомы Fe1, занимающие узлы In1 (8b), упорядочены между собой FM; примесные атомы Fe2, занимающие узлы In2 (24d), между собой FM; тогда как взаимное упорядочение Fe1-Fe2 и есть AFM. Пики ПС $d\text{-In1}^{\text{eff}}$ остались так же, как и на рис. 3b справа, – со спином “вниз”, а пики ПС $d\text{-In2}^{\text{eff}}$ стали со спином “вверх”. Естественно, что форма и энергетическое положение пиков слегка изменились за счет изменения типа магнитного взаимодействия между подрешетками In.

На рисунке 3d приведена ПС только с одной проекцией спина потому, что при РМ упорядочении ПС для обеих проекций спина совпадают. Убедиться в этом можно следующим образом. В антиферромагнетике, скажем, с двумя магнитными атомами, их парциальные ПС совпадают с точностью до переворота спина, что в сумме приводит к одинаковой для обеих проекций спина полной ПС. В методе CPA в модели DLM два типа примесных магнитных атомов в одном узле имеют парциальные ПС, совпадающие с точностью до переворота спина. Их сумма становится одинаковой для обеих проекций спина уже для парциальной ПС этого узла с примесями и, соответственно, для полной ПС.

Необходимо отметить следующие особенности ПС, приведенных в правом столбце рис. 3. Пики полных ПС In^{eff} не совпадают с пиками парциальных d -состояний In^{eff} ; наиболее ярко эта особенность проявляется для низкоэнергетических пиков, пересекаемых уровнем Ферми. Это означает наличие вкладов в полную ПС и других состояний, в том числе p -состояний кислорода. Эта первая особенность важна для величин рассчитанных магнитных моментов. Вторая особенность возникает за счет кристаллографически неэквивалентных позиций

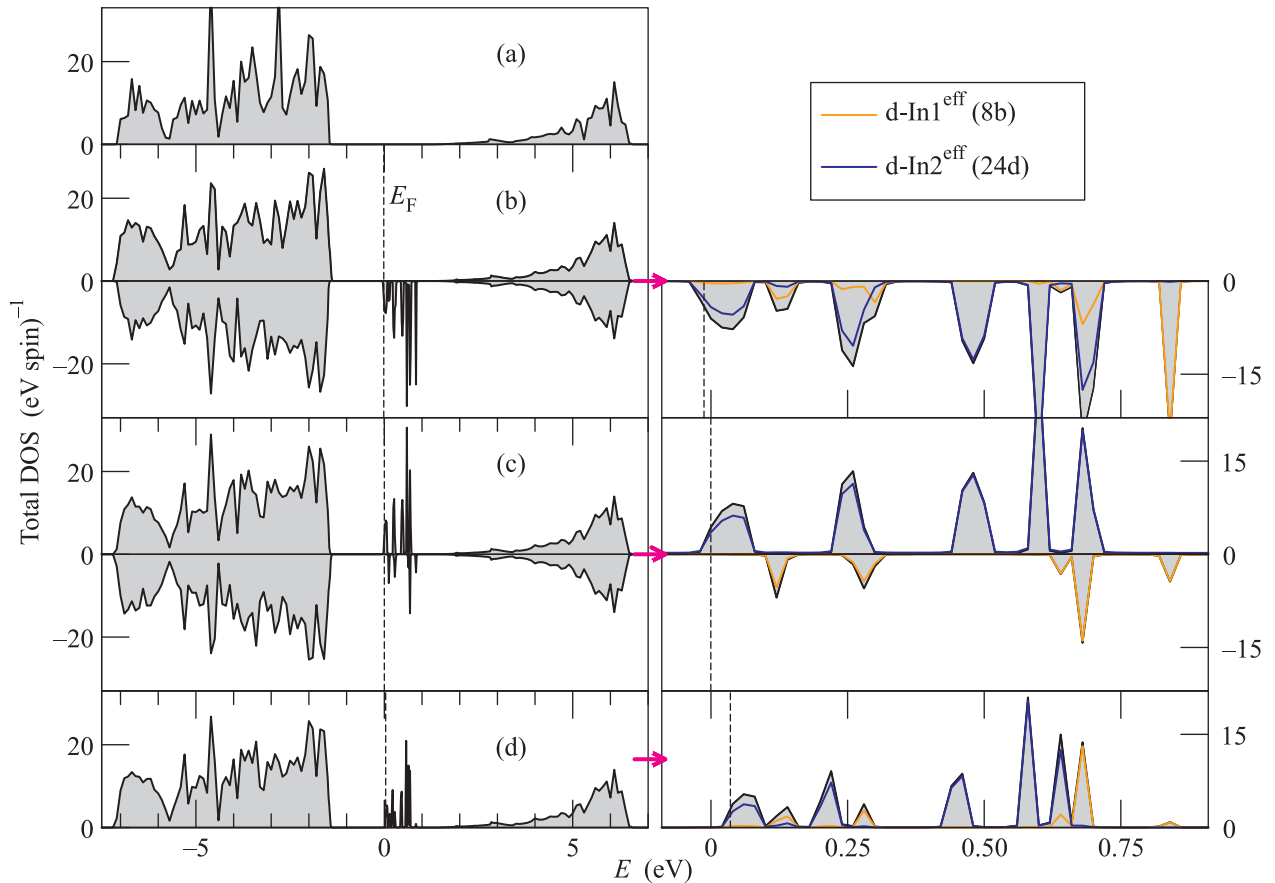


Рис. 3. (Цветной онлайн) Полные плотности состояний In_2O_3 (a) и $\text{In}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ при FM (b), AFM (c) и PM (d) упорядочениях примесных атомов железа в энергетическом интервале, включающем потолок валентной зоны и дно зоны проводимости (левый столбец), и в узком энергетическом интервале, включающем примесные пики в области энергетической щели беспримесного In_2O_3 (правый столбец; серая заливка). В правом столбце также представлены парциальные плотности d-состояний эффективных атомов индия

атомов In: при возрастании энергии сначала следуют, в основном, пики ПС атома $\text{In}2^{\text{eff}}$, и лишь затем – пики ПС атома $\text{In}1^{\text{eff}}$. Эта вторая особенность может сыграть роль при изменении зарядового состояния примесных атомов Fe при движении уровня Ферми вверх по энергии, что может вызываться нестехиометрией по кислородной подрешетке.

Вычисленные значения спиновых магнитных моментов (μ_B) примесных атомов Fe1 и Fe2 таковы: 4.483 и 4.432 для FM, 4.492 и -4.426 для AFM, ± 4.482 и ± 4.429 для PM упорядочений (знак “–” означает противоположное направление, знак “±” – оба направления проекции спина). Заселенности d-оболочек также слабо отличаются между собой. Для атомов Fe1 они изменяются в пределах 5.503–5.514, для Fe2 – в пределах 5.565–5.571 e. Это означает, что примесные ионы Fe1 и Fe2 находятся в зарядовом состоянии Fe^{3+} . Небольшое отличие магнитных мо-

ментов от пяти, происходящее от гибридизации p-d состояний, – особенности плотностей состояний, которая обсуждена выше, позволяет приписать ионам Fe^{3+} высокоспиновое состояние.

Расчеты методом CPA позволяют определить основное состояние Fe: In_2O_3 сравнением величин внутренней энергии E_{int} легированной системы (формула 1) в зависимости от типа магнитного упорядочения примесных атомов. Действительно, AFM состояние лежит на 3.3 мэВ/элемент. ниже по энергии, чем FM состояние, что и предсказывалось ранее расчетами в подходе сверхячейки. Однако внутренняя энергия PM состояния оказалась на 11.2 мэВ/элемент. ниже, чем для AFM состояния. Таким образом, PM упорядочение примесных атомов железа в каждом узле индия, или, другими словами, полное разупорядочение спинов с наличием локальных магнитных моментов на примесных

ионах железа, является основным состоянием системы $\text{Fe}:\text{In}_2\text{O}_3$. Этот результат впервые корректно описывает эксперименты [8, 28], интерпретирующие основное состояние системы как парамагнитное.

Заклучение. Рентгеноспектроскопические исследования тонких пленок $\text{Fe}:\text{In}_2\text{O}_3$ свидетельствуют о том, что при контроле стехиометрического содержания кислорода ионы железа замещают позиции индия и находятся в зарядовом состоянии $3+$. Расчеты в приближении когерентного потенциала приписывают ионам Fe^{3+} высокоспиновое состояние и определяют парамагнитное упорядочение спинов в основном состоянии $\text{Fe}:\text{In}_2\text{O}_3$.

Работа выполнена по проекту #18-10-2-6 комплексной программы УрО РАН. XPS измерения поддержаны проектом Российского фонда фундаментальных исследований #17-08-00395, а приготовление тонких пленок In_2O_3 – проектом #15.817.02.29F республики Молдова.

1. A. Walsh, J.L.F. Da Silva, S.-H. Wei, C. Körber, A. Klein, L.F.J. Piper, A. DeMasi, K.E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D.J. Payne, A. Bourlange, and R.G. Egdell, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 167402 (2008).
2. P.D.C. King, T.D. Veal, F. Fuchs, Ch. Y. Wang, D.J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G.R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R.G. Egdell, F. Bechstedt, and C.F. McConville, *Phys. Rev. B* **79**, 205211 (2009).
3. J. Philip, A. Punnoose, B.I. Kim, K.M. Reddy, S. Layne, J.O. Holmes, B. Satpati, P.R. LeClair, T.S. Santos, and J.S. Moodera, *Nat. Mater.* **5**, 298 (2006).
4. T. Dietl and H. Ohno, *Rev. Mod. Phys.* **86**, 187 (2014).
5. Y.K. Yoo, Q.Z. Xue, H.C. Lee, S.F. Cheng, X.D. Xiang, G.F. Dionne, S.F. Xu, J. He, Y.S. Chu, S.D. Preite, S.E. Lofland, and I. Takeuchi, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 042506 (2005).
6. O.D. Jayakumar, I.K. Gopalakrishnan, S.K. Kulshreshtha, A. Gupta, K.V. Rao, D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, P.A. Glans, J.H. Guo, K. Samanta, M.K. Singh, and R.S. Katiyar, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 052504 (2007).
7. N. Sai Krishna, S. Kaleemulla, G. Amarendra, N. Madhusudhana Rao, C. Krishnamoorthi, M. Kuppan, M. Rigana Begam, D. Sreekantha Reddy, and I. Omkaram, *Mater. Res. Bull.* **61**, 486 (2015).
8. D. Berardan and E. Guilmeau, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 236224 (2007).
9. P.F. Xing, Y.X. Chen, S.S. Yan, G.L. Liu, L.M. Mei, and Z. Zhang, *J. Appl. Phys.* **106**, 043909 (2009).
10. S. Kohiki, M. Sasaki, Y. Murakawa, K. Hori, K. Okada, H. Shimooka, T. Tajiri, H. Deguchi, S. Matsushima, M. Oku, T. Shishido, M. Arai, M. Mitome, and Y. Bando, *Thin Solid Films* **505**, 122 (2006).
11. Shu-jun Hu, Shi-shen Yan, Xue-ling Lin, Xin-xin Yao, Yan-xue Chen, Guo-lei Liu, and Liang-mo Mei, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 262514 (2007).
12. L.X. Guan, J.G. Tao, Z.R. Xiao, B.C. Zhao, X.F. Fan, C.H.A. Huan, J.L. Kuo, and L. Wang, *Phys. Rev. B* **79**, 184412 (2009).
13. G. Korotcenkov, A. Cerneavski, V. Brinzari, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, and J. Arbiol, *Sensors and Actuators B* **84**, 37 (2002).
14. G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerneavski, M. Ivanov, V. Golovanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, and J. Arbiol, *Thin Solid Films* **460**, 315 (2004).
15. N.V. Gavrilov and E.M. Oks, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **439**, 31 (2000).
16. <http://www.srim.org/>.
17. X.-H. Xu, F.-X. Jiang, J. Zhang, X.-Ch. Fan, H.-Sh. Wu, and G.A. Gehring, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 212510 (2009).
18. J.J. Meléndez and M. Wierzbowska, *J. Phys. Chem. C* **120**, 4007 (2016).
19. O.K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2571 (1984).
20. Z.H. Levine and D.C. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1719 (1989).
21. P. Soven, *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967).
22. M.A. Korotin, N.A. Skorikov, and A.O. Anokhin, *Phys. B* **526**, 14 (2017).
23. A.J. Pindor, J. Staunton, G.M. Stocks, and H. Winter, *J. Phys. F* **13**, 979 (1983).
24. V.I. Anisimov, D.E. Kondakov, A.V. Kozhevnikov, I.A. Nekrasov, Z.V. Pchelkina, J.W. Allen, S.-K. Mo, H.-D. Kim, P. Metcalf, S. Suga, A. Sekiyama, G. Keller, I. Leonov, X. Ren, and D. Vollhardt, *Phys. Rev. B* **71**, 125119 (2005).
25. М.А. Коротин, Н.А. Скориков, С.Л. Скорняков, А.О. Шориков, В.И. Анисимов, *Письма в ЖЭТФ* **100**, 929 (2014).
26. R. Zimmermann, P. Steiner, R. Claessen, F. Reinert, S. Hüfner, P. Blaha, and P. Dufek, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 1657 (1999).
27. X. Gao, D. Qi, S.C. Tan, A. Wee, X. Yu, and H.O. Moser, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **151**, 199 (2006).
28. Sh. Yan, W. Qiao, W. Zhong, Ch.-T. Au, and Y. Dou, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 062404 (2014).