

СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК TiO₂ С ИМПЛАНТИРОВАННОЙ ПРИМЕСЬЮ КОБАЛЬТА

В.В. Базаров¹⁾, Е.М. Бегисhev¹⁾, В.Ф. Валеев¹⁾, И.Р. Вахитов^{1), 2)}, А.И. Гумаров^{1), 2)},
А.Л. Зиннатуллин^{1), 2)}, А.З. Киямов²⁾, В.И. Нуждин¹⁾, Р.И. Хайбуллин^{1), 2)}

¹⁾Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского,
ФИЦ “Казанский научный центр РАН”, ул. Сибирский Тракт 10/7, Казань 420029, Россия

²⁾Институт физики Казанского федерального университета,
ул. Кремлевская 18, Казань 420008, Россия

vbazarov1@gmail.com, begishev.evg@gmail.com, valeev@kfti.knc.ru, ujay@mail.ru,
amir@gumarov.ru, almaz.zinnatullin@gmail.com, Airatphd@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru,
rikkti@mail.ru

Тонкие толщиной 150 нм эпитаксиальные плёнки TiO₂ со структурой рутила на монокристаллических подложках R-cut корунда (Al₂O₃) были получены методом реакционного магнетронного напыления с последующим высокотемпературным отжигом на воздухе. Показано, что имплантация ионов Co⁺ с энергией 40 кэВ и высокой дозой 1.25·10¹⁷ ион/см² в нагретую до 900 К плёнку TiO₂ индуцирует в ней ферромагнетизм при комнатных и выше температурах. Согласно анализу данных рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии наблюдаемый ферромагнетизм обусловлен формированием в имплантированной плёнке TiO₂ твердого раствора двухвалентных ионов кобальта.

Ключевые слова: ионная имплантация; диоксид титана; магниторазбавленные оксидные полупроводники; кислородные вакансии; энергонезависимая память.

THE MICROSTRUCTURE, MAGNETIC AND ELETRIC PROPERTIES OF EPITAXIAL TiO₂ FILMS IMPLATED WITH COBALT IONS

Valery Bazarov¹⁾, Evgeniy Begishev¹⁾, Valery Valeev¹⁾, Iskander Vakhitov^{1), 2)},
Amir Gumarov^{1), 2)}, Almaz Zinnatullin^{1), 2)}, Airat Kiiamov²⁾, Vladimir Nuzhdin²⁾,
Rustam Khaibullin^{1), 2)}

¹⁾Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS,
10/7 Sibirsky Tract, 420029 Kazan, Russia, *vbazarov1@gmail.com, begishev.evg@gmail.com,*

²⁾Institute of Physics, Kazan Federal University, 18 Kremlevskaya Str., 420008 Kazan, Russia
valeev@kfti.knc.ru, ujay@mail.ru, amir@gumarov.ru, almaz.zinnatullin@gmail.com,
Airatphd@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, rikkti@mail.ru

A thin TiO₂ films with 150 nm thickness were deposited on a (1-102)-face oriented Al₂O₃ substrate by using the reactive magnetron sputtering. According to X-ray diffraction (XRD), the deposited films consisted of a mixture of two phases: anatase and rutile. After annealing in air at a temperature of 800 C for 60 minutes, the films become single-phase with epitaxial rutile structure. Then 40 keV single-charged ions of cobalt were implanted into an epitaxial TiO₂ films with the dose value of 1.25·10¹⁷ ion/cm² at ion current density of 2-3 μA/cm² and substrate temperature of 900 K. It was found that the high-dose implantation with cobalt ions induces ferromagnetism in the TiO₂ film. The magnetic hysteresis loops are observed at room and more higher temperatures. The coercive field is increasing from 420 Oe up to 620 Oe with temperature decreasing from 300 K to 5 K, respectively. At the same time, the saturation magnetic moment turns out to be practically temperature independent, and ones is equal to ~0.7 μB per Co ion. The analysis of high-resolution XPS spectra unambiguously indicates that the dominant part of the cobalt impurity in the implanted TiO₂ film is in the divalent oxidized state. This means that the observed ferromagnetism is due to the formation of a solid solution of divalent cobalt ions in TiO₂ matrix. Moreover Co-ion implanted TiO₂ films exhibit a semiconductor type of conductivity.

Keywords: ion implantation; titanium dioxide; magnetically dilute oxide semiconductors; oxygen vacancies, non-volatile memory.

Введение

В настоящее время большой интерес вызывают процессы резистивного переключения в оксидных полупроводниках и изоляторах, которые обусловлены диффузией и упорядочением кислородных вакансий в электрическом поле. Особое внимание обращено к диоксиду титана (TiO_2) в связи с изготовлением на его основе пассивного элемента - мемристора в 2008 году [1]. В то же время, в пионерской работе [2] было показано, что легирование данного материала магнитной примесью 3d-элементов приводит к возникновению в нем ферромагнетизма при комнатной температуре. В данном контексте магнитоизмененный TiO_2 имеет перспективы применения как в полупроводниковой спинтронике, так и в области энергонезависимой памяти. В данной работе мы исследуем влияние имплантации ионов кобальта на структуру тонких плёнок TiO_2 и модификацию их магнитных и электрических свойств.

Материалы и методы исследования

Плёнки TiO_2 толщиной 150 нм были получены на корундовой (Al_2O_3) подложке ориентации (1-102) методом реакционного магнетронного распыления титановой мишени. Для обеспечения стехиометрии по кислороду исходно осажденные плёнки TiO_2 были подвергнуты дополнительному отжигу в атмосфере воздуха при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 60 мин.

Однозарядные ионы Co^+ с энергией 40 кэВ были имплантированы в синтезированные плёнки TiO_2 с дозой $1.25 \cdot 10^{17}$ ион/ cm^2 при повышенной температуре подложки 900 К во время ионного облучения на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. Плотность ионного тока поддерживалась на уровне 2-3 мкА/ cm^2 .

Коэффициент распыления поверхности пленок TiO_2 ($S = 3$ атом/ион) во время облучения был определен путем измерения высоты ступеньки между имплантированной и необлученной частью образца. Это позволило рассчитать глубинные профили

распределения концентрации примеси кобальта в имплантированной плёнке TiO_2 с учётом распыления поверхности.

Морфология поверхности и элементно-фазовый состав плёнок TiO_2 были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Валентное состояние примеси кобальта на различной глубине залегания было определено путем регистрации спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) высокого разрешения. Магнитные свойства были изучены в интервале температур 5-300 К методами вибрационной магнитометрии на установке PPMS-9 (Quantum Design). Температурные измерения электропроводности образцов проводились 4-х контактным методом.

Результаты и их обсуждение

Рентгеновская дифрактограмма исходно-осажденной плёнки TiO_2 на подложке Al_2O_3 показана на Рис. 1 (зелёная кривая). Помимо интенсивных рефлексов, соответствующих ориентированной подложке Al_2O_3 , наблюдается также ряд более слабых рефлексов, которые относятся к кристаллическим полиморфными фазам диоксида титана: рутил и анатаз. Последующий высокотемпературный отжиг плёнок на воздухе привёл к исчезновению рефлексов от фазы анатаза. На рентгеновской дифрактограмме (красная кривая на рис. 1) наблюдается лишь один рефлекс, соответствующий отражению от плоскостей (101) рутила. Следовательно, после отжига плёнка становится однофазной и ориентированной вдоль [101]-кристаллографического направления структуры рутила. Эпитаксиальный рост отожжённой пленки также подтверждается φ -сканом рефлекса.

Дифрактограмма имплантированной кобальтом плёнки TiO_2 показана на рис. 1 чёрной кривой. Видно, что интенсивность основного рефлекса (101) рутила существенно падает, а также появляются другие рефлексы от структуры рутила. Это

указывает на существенное разупорядочивание кристаллической структуры имплантированной пленки. Заметим, что все наблюдаемые рефлексы рутила сдвинуты в сторону меньших углов по 2θ . По величине сдвига было определено, что параметры кристаллической решетки рутила увеличиваются на $\sim 0.5\%$ по сравнению со структурой исходной пленки TiO_2 . Причиной этого может быть как внедрение примеси кобальта в позиции титана (ионный радиус Co^{2+} больше, чем Ti^{4+}), так и образование большого количества радиационных дефектов, приводящих к «разбуханию» пленки.

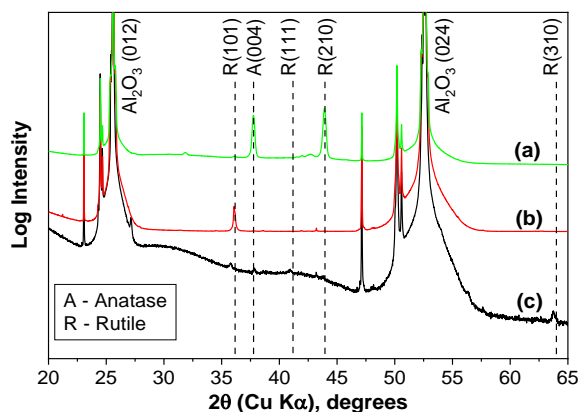


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы тонкой пленки TiO_2 на подложке Al_2O_3 : а – после напыления, б – после отжига в атмосфере воздуха при $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 минут, с – после имплантации ионами кобальта ($E = 40\text{ кэВ}$, $D = 1.25 \cdot 10^{17}\text{ ион/см}^2$)

В тоже время анализ спектров РФЭС высокого разрешения однозначно указывает на то, что доминирующая часть примеси кобальта по всей глубине залегания в пленке находится в двухвалентном окисленном состоянии.

Полевые зависимости магнитного момента тонкой пленки TiO_2 , имплантированной ионами кобальта, измеренные при температурах 5 К и 300 К, показаны на рис. 2. Как хорошо видно, даже при комнатной температуре наблюдается раскрытая петля магнитного гистерезиса, что указывает на ферромагнитные свойства имплантированной пленки TiO_2 . Хотя коэрцитивное поле возрастает с понижением

температуры (420 Э при 300 К, и 620 Э при 5 К), приведенный магнитный момент насыщения оказывается практически независимым от температуры ($\sim 0.7\text{ мВ/Co}$ ион).

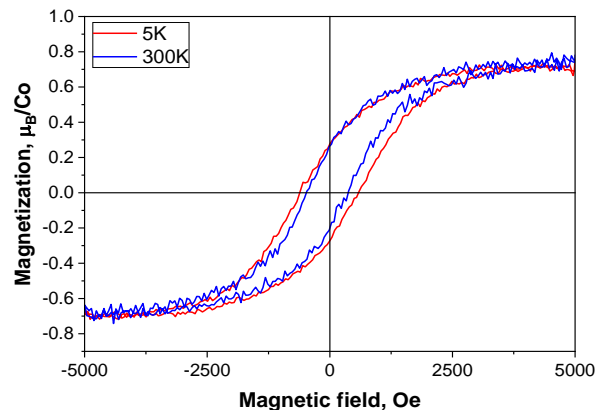


Рис. 2. Кривые магнитного гистерезиса тонкой пленки TiO_2 , имплантированной ионами кобальта ($E = 40\text{ кэВ}$, $D = 1.25 \cdot 10^{17}\text{ ион/см}^2$), измеренные при температурах 5 К (красная кривая) и 300 К (синяя кривая)

В результате электрических измерений установлено, что пленки TiO_2 с имплантированной примесью кобальта проявляют полупроводниковый тип проводимости.

Заключение

Совокупный анализ результатов проведенных исследований указывает на то, что ферромагнетизм, наведенный в пленке TiO_2 путем имплантации в её структуру примеси кобальта, обусловлен формированием в ней фазы твердого раствора замещения ионами Co^{2+} «домашних» катионов Ti^{4+} .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00712, <https://rscf.ru/project/22-19-00712>).

Библиографические ссылки

1. D. Strukov, G. Snider, D. Stewart, et al. *Nature* 2008; 453: 80-83.
2. Matsumoto Y., Murakami M., Shono T. et al. *Science* 2001; 291: 854.