

УДК 537.622.4

ФЕРРОМАГНЕТИЗМ И ДВЕ МАГНИТНЫЕ ФАЗЫ В РУТИЛЕ (TiO_2), ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ КОБАЛЬТА: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ОРИЕНТАЦИИ РУТИЛА

© 2023 г. Е. М. Бегишев^{1, *}, И. Р. Вахитов^{1, 2}, Н. М. Лядов¹, В. И. Нуждин¹, В. Ф. Валеев¹, В. В. Базаров¹, Д. М. Кузина², Р. И. Хайбуллин¹

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

*E-mail: begishev.evg@gmail.com

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 26.12.2022 г.

Высокодозная имплантация ионов Co^+ в структуру рутила (TiO_2) индуцирует в нем ферромагнетизм и формирование двух магнитных фаз: наночастиц металлического кобальта и твердого раствора двухвалентных ионов кобальта. Показано влияние температуры и ориентации подложки TiO_2 во время ионного облучения, а также последующего термического отжига (на воздухе или в вакууме) на проявление ферромагнетизма и магнитный фазовый состав рутила.

DOI: 10.31857/S036767652270082X, EDN: NKLYLK

ВВЕДЕНИЕ

Стехиометрический, чистый диоксид титана (TiO_2) со структурой рутила является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3 эВ и диамагнетиком [1]. Отклонение от стехиометрии по кислороду приводит к тому, что рутил начинает проявлять слабые парамагнитные свойства и становится полупроводником n -типа. В пионерской работе [2] было показано, что легирование данного материала примесью 3d магнитных элементов приводит к возникновению ферромагнетизма при комнатной температуре. По этой причине магниторазбавленный оксидный полупроводник на основе диоксида титана (TiO_2) имеет перспективу применения в области полупроводниковой спинтроники и энергонезависимой памяти [2, 3].

Ранее в наших работах [4–9] было показано, что имплантация ионов кобальта с высокой дозой (с высокой концентрацией) в монокристаллические пластинки рутила (TiO_2) при комнатной температуре облучаемой мишени индуцирует в рутиле сильный анизотропный ферромагнитный отклик. Имплантированная примесь кобальта была найдена в двух различных фазовых состояниях: либо в форме металлических наночастиц кобальта, которые были ориентированы вдоль

определенных осей в кристалле TiO_2 , либо в двухвалентном ионном состоянии в виде твердого раствора замещения “домашних” катионов Ti^{4+} . При этом на термомагнитных кривых [6, 7] четко наблюдались два магнитных перехода при температурах около 700 и 850 К, подтверждающих двухфазную природу ферромагнетизма в имплантированном кобальтом рутиле. Схожие результаты по структурным и магнитным свойствам монокристаллов рутила, имплантированных ионами кобальта с высокими дозами, были получены в работах [10–13].

Однако, вплоть до настоящего времени, магнитные параметры этих двух магнитных фаз (их намагниченность, симметрия магнитного отклика, коэрцитивность) не были изучены в деталях. По этой причине в данной работе была проведена серия экспериментов по имплантации примеси кобальта в монокристаллические пластинки рутила при различной температуре облучения (выше и ниже соответствующих температур магнитных переходов), а также эксперименты по термическому отжигу имплантированных рутилов в окислительной (на воздухе) или в восстановительной (в вакууме) средах, с целью получения образцов, в которых одна магнитная фаза доминировала бы над другой, и проведены детальные исследования их магнитных свойств.

Таблица 1. Параметры петель магнитного гистерезиса и значения температур магнитных переходов для пластинок рутила, имплантированных ионами кобальта при различной температуре и ориентации подложки во время имплантации. Здесь: M_s – намагниченность насыщения, M_{r1} (M_{r2}) и B_{c1} (B_{c2}) – остаточная намагниченность и коэрцитивное поле, измеренные в плоскости образца параллельно оси легкого (тяжелого) намагничивания, соответственно; T_{c1} и T_{c2} – температуры первого и второго магнитных переходов

Номер образца	Ориентация плоскости пластинок TiO ₂	Температура имплантации, К	M_s , $\mu_B/\text{ат. Co}$	M_{r1}/M_s (M_{r2}/M_s), отн. ед.	B_{c1} (B_{c2}), мТл	T_{c1} (T_{c2}), К
CoTO-1	(100)	300	1.4	0.45 (0.01)	85 (3)	720 (850)
CoTO-2	(001)	300	1.2	0.41 (0.35)	34 (31)	710 (820)
CoTO-3	(100)	570	1.1	0.64 (0.06)	136 (17)	690 (850)
CoTO-4	(001)	570	1.2	0.73 (0.62)	69 (57)	750 (–)
CoTO-5	(100)	720	1.2	0.66 (0.19)	106 (43)	720 (820)
CoTO-6	(001)	720	1.1	0.89 (0.65)	56 (47)	720 (820)
CoTO-7	(100)	900	1.1	0.54 (0.18)	58 (19)	700 (820)
CoTO-8	(001)	900	1.0	0.61 (0.60)	44 (44)	700 (830)

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Восемь экспериментальных образцов рутила с имплантированной примесью кобальта, ниже обозначенных как CoTO-1, CoTO-2...CoTO-8, были получены путем имплантации 40 кэВ ионов Co⁺ в (100)-ориентированные (нечетные номера) или в (001)-ориентированные (четные номера образцов) пластинки TiO₂ при четырех различных температурах облучаемой подложки рутила ($T_{\text{имп}}$): 300 К (комнатная температура), 570, 720 или 900 К, соответственно. Ориентация облучаемой поверхности пластинок TiO₂ и температура имплантации для каждого образца приведены в табл. 1. Имплантация проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 в остаточном вакууме $\sim 10^{-5}$ Торр при плотности ионного тока 8 мкА/см² и с дозой имплантации равной для всех образцов $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Стационарный пост-имплантационный отжиг образцов проводился сначала в атмосфере воздуха в течение 30 мин с нарастанием температуры отжига ($T_{\text{отж}}$) пошагово от 420 к 570 и 720, вплоть до 870 К. Затем образцы были отожжены в условиях высокого вакуума при $T_{\text{отж}} = 870$ К (90 мин).

Магнитные свойства были изучены методами вибрационной магнитометрии и дифференциального термомагнитного анализа (ДТМА). При этом полевые зависимости наведенного магнитного момента регистрировались при комнатной температуре после каждой процедуры отжига с разверткой магнитного поля до 500 мТл и при различной ориентации сканирующего магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям пластинок TiO₂. Диамагнитный вклад от необлученной подложки рутила был вычтен из данных магнитных измерений, а регистрируемый магнитный момент приведен к числу атомов ко-

бальта в модифицированном слое. Термомагнитные кривые записывались в интервале температур 300–1100 К в атмосфере воздуха со скоростью нагрева образцов 100 К/мин в постоянном магнитном поле 500 мТл. В дополнение к магнитным измерениям были проведены исследования морфологии поверхности и элементного состава образцов, а также валентного состояния примеси кобальта методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ элементного состава имплантированных образцов рутила показал наличие в них только структурообразующих элементов: титана и кислорода, а также примеси кобальта со средней концентрацией в имплантированном поверхностном слое (толщиной ~ 50 нм) на уровне 12–15 ат. %. Однако замечено, что концентрация кислорода в имплантированных образцах понижена на 6–8 ат. % по сравнению с концентрацией в исходных пластинках рутила.

Все пластинки TiO₂ после имплантации в их структуру примеси кобальта проявляют сильный ферромагнитный отклик при комнатной температуре. На рис. 1, в качестве примера, приведены петли магнитного гистерезиса для образцов, имплантированных кобальтом при двух предельных температурах имплантации: при комнатной (300 К) и максимальной высокой (900 К). Как хорошо видно из рис. 1а, при комнатной температуре имплантации наблюдается двухкомпонентная петля гистерезиса, которая связана с различными вкладами в ферромагнетизм двух магнитных фаз в рутиле. Магнитные параметры петель магнитного гистерезиса (намагниченность, квадратность, ко-

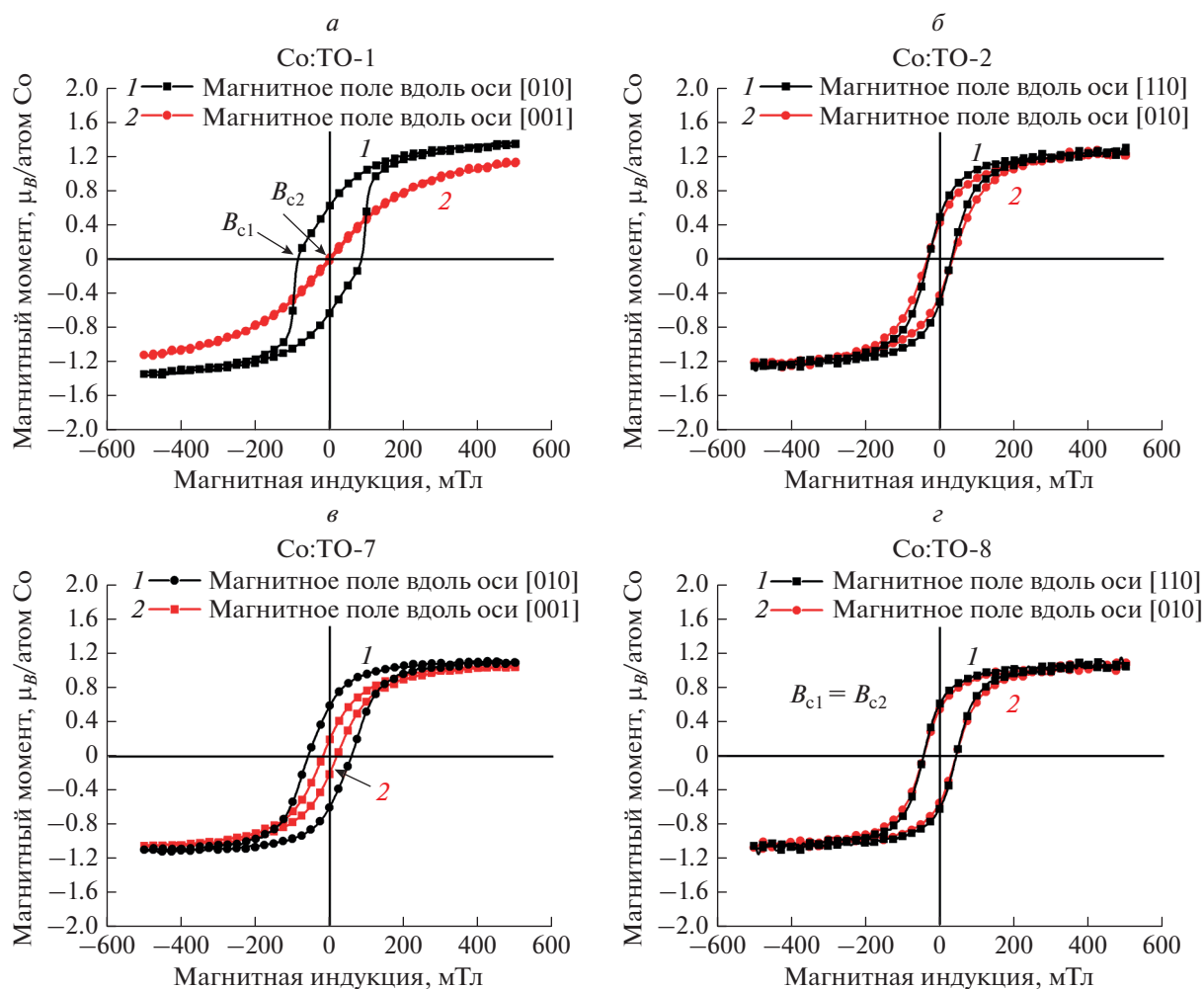


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса при различных направлениях сканирования магнитным полем в плоскости образцов рутила, имплантированных ионами кобальта при комнатной (*a* и *б*) или повышенной температуре подложки 900 К (*в* и *г*). Образцы Co:TO-1 и Co:TO-7 имеют (100) кристаллографическую ориентацию имплантированной поверхности, а образцы Co:TO-2 и Co:TO-8 – (001) ориентацию, соответственно.

эрцитивное поле) для всех исследованных в данной работе образцов представлены в табл. 1. Как видно из анализа данных таблицы, намагниченность насыщения с ростом температуры имплантации монотонно уменьшается с 1.4 до 1.1 $\mu_B/\text{атом Co}$ для (100)-пластинок TiO_2 , и с 1.2 до 1.0 $\mu_B/\text{атом Co}$ для (001)-пластинок. При этом для заданной температуры имплантации намагниченность насыщения, в целом, всегда выше в нечетных по номеру образцах, чем в четных образцах.

Измерение магнитных характеристик (остаточной намагниченности и коэрцитивной силы) при различных направлениях внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей рутила показало, что образцы с ориентацией (100) (нечетные номера образцов) имеют двукратную in-plane симметрию ферромагнитного отклика, а пластинки с ориентацией (001) – четырехкратную in-plane симметрию. Последнее свя-

зано с эквивалентностью кристаллографических осей [100] и [010] рутила. Однако имплантация в (001)-ориентированную пластинку рутила при максимальной температуре 900 К привела к возникновению изотропного в плоскости (001)-пластинки TiO_2 ферромагнетизма. Также во всех исследуемых образцах наблюдается сильная out-of-plane анизотропия формы “легкая” плоскость, типичная для тонких магнитных пленок (не показано).

Термомагнитные кривые для пластинок рутила, имплантированных кобальтом при комнатной (300 К) и максимально возможной (900 К) температурах подложки, показаны на рис. 2. Почти во всех имплантированных кобальтом пластинках рутила наблюдается два магнитных перехода (T_{c1} и T_{c2}) в температурном диапазоне для $T_{c1} = 690\text{--}730$ К и для $T_{c2} = 800\text{--}850$ К, соответственно. Этот факт указывает на двухфазную природу

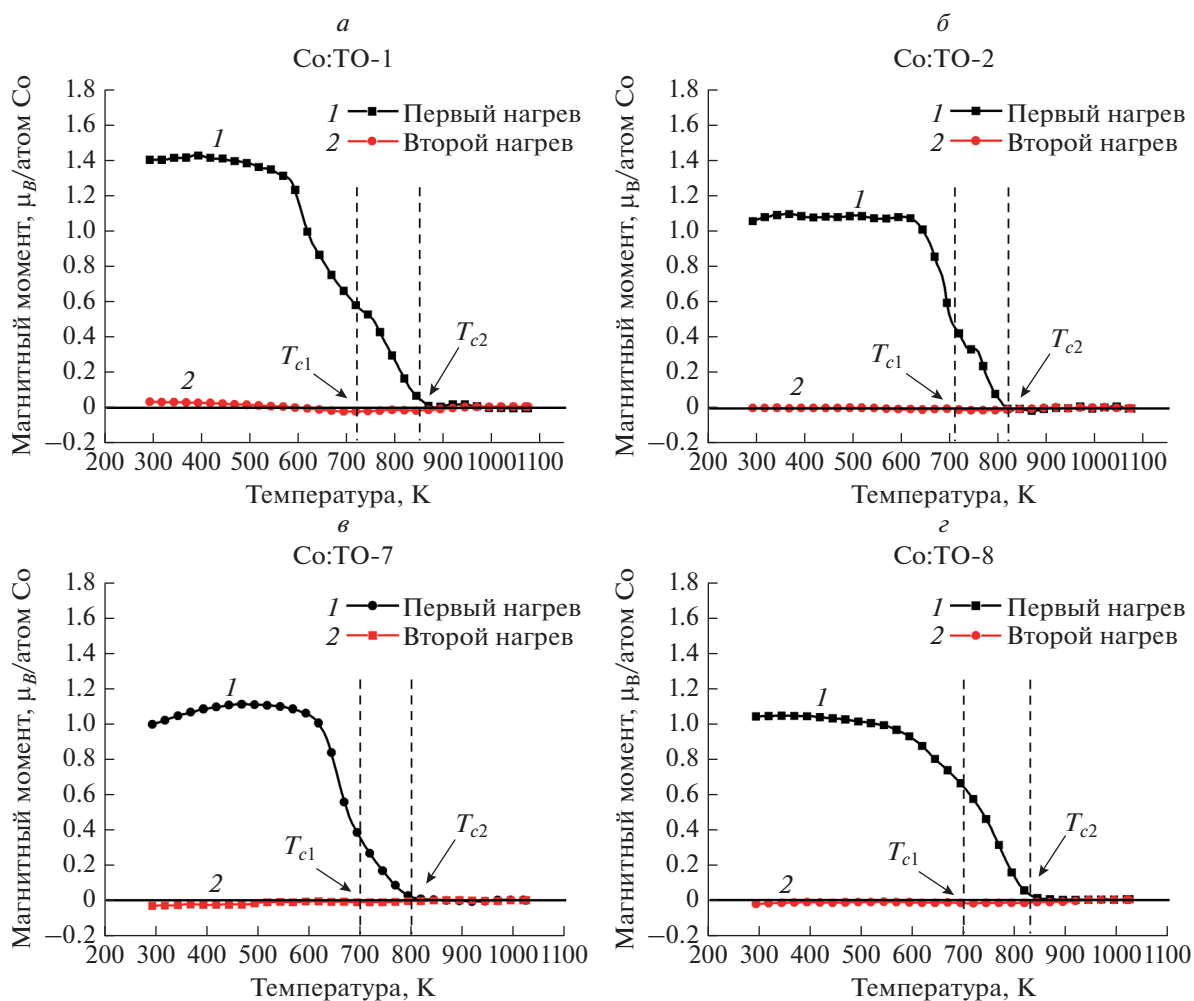


Рис. 2. Термомагнитные кривые для различных образцов рутила с имплантированной примесью кобальта: Co:TO-1 (а), Co:TO-2 (б), Co:TO-7 (в), Co:TO-8 (г).

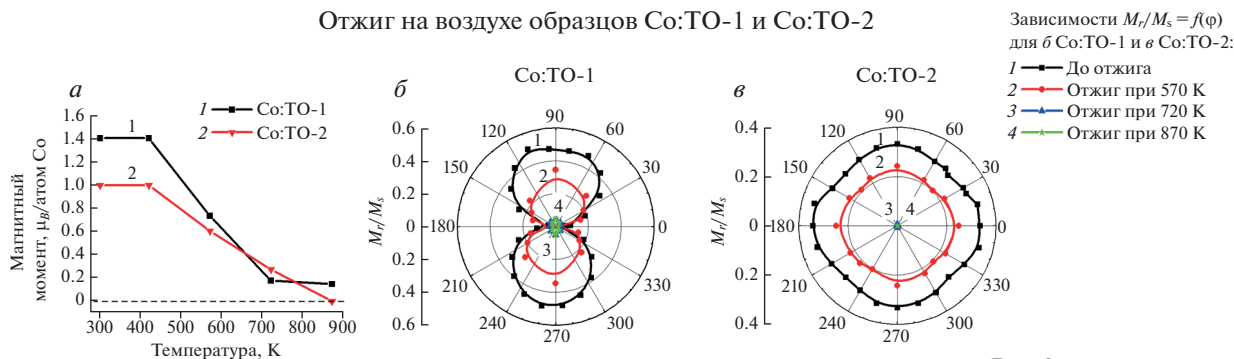
наблюдаемого ферромагнетизма. Экспериментальные значения T_{c1} и T_{c2} для всех образцов приведены в табл. 1. Важно отметить, что после первого нагрева образцов на воздухе в процессе ДТМА измерений ферромагнетизм в образцах полностью исчезает и не восстанавливается при снижении температуры до комнатной. В термомагнитных кривых при повторном нагреве намагниченность равна нулю (см. кривые 2 на рис. 2).

Пошаговый стационарный отжиг образцов в атмосфере воздуха также приводит к постепенному подавлению ферромагнетизма. Результаты магнитных исследований после каждой процедуры отжига, на примере образца CoTO-1, приведены на рис. 3. Как видно, отжиг при температуре 420 K не приводит ни к каким изменениям в магнитных свойствах. Наведенный в рутиле имплантацией кобальта ферромагнетизм стабилен до этой температуры. Однако, дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к монотонно-

му уменьшению намагниченности (рис. 3а) и магнитной кристаллографической анизотропии в плоскости образцов (рис. 3б и 3в). Ферромагнетизм в рутиле практически полностью исчезает после отжига образцов на воздухе при температуре 870 K. Стоит отметить, что ферромагнитный отклик остается анизотропным в плоскости образца даже после отжига при температурах 720 K и 870 K, т.е. близких и даже существенно выше точки первого магнитного перехода T_{c1} на термомагнитных кривых. Из этого можно сделать вывод, что высокотемпературная магнитная фаза с температурой перехода $T_{c2} \sim 820\text{--}870$ K проявляет анизотропные ферромагнитные свойства.

Последующий отжиг образцов с подавленным ферромагнетизмом в условиях вакуума приводит к частичному восстановлению ферромагнитного отклика. Результаты магнитных исследований образца CoTO-1 после повторного вакуумного отжига показаны на рис. 3г, 3д и 3е. Наблюдается

Отжиг на воздухе образцов Co:TO-1 и Co:TO-2



Отжиг на воздухе, а затем в вакууме образцов Co:TO-1

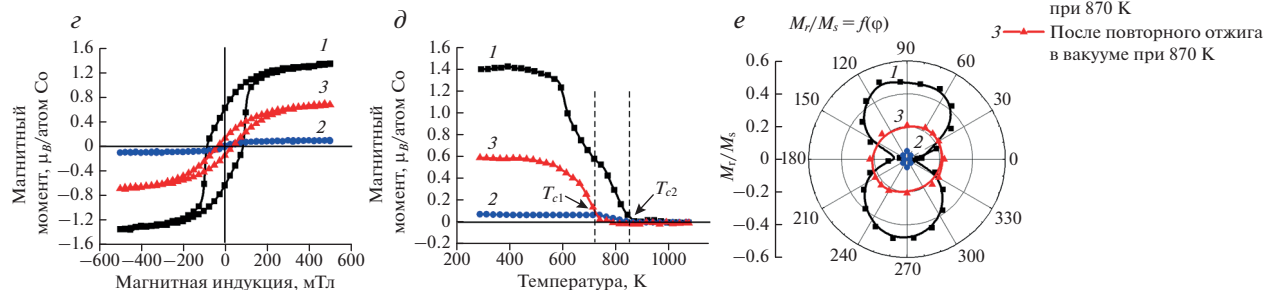


Рис. 3. Влияние температуры и среды отжига на магнитные свойства образцов Co:TO-1 и Co:TO-2. Здесь: зависимость величины приведенного магнитного момента (намагниченности насыщения) образцов от температуры отжига на воздухе (а); — азимутальные угловые зависимости отношения остаточной намагниченности (M_r) к намагниченности насыщения (M_s), показывающие симметрию магнитного отклика в плоскости образцов (б) и (в); — кривые магнитного гистерезиса, термомагнитные кривые и угловая зависимость отношения M_r/M_s , соответственно, для образца Co:TO-1 как до отжига (кривые 1), так и после высокотемпературного отжига при температуре 870 К сначала в атмосфере воздуха (кривые 2) и затем в высоком вакууме (кривые 3) (з), (д) и (е).

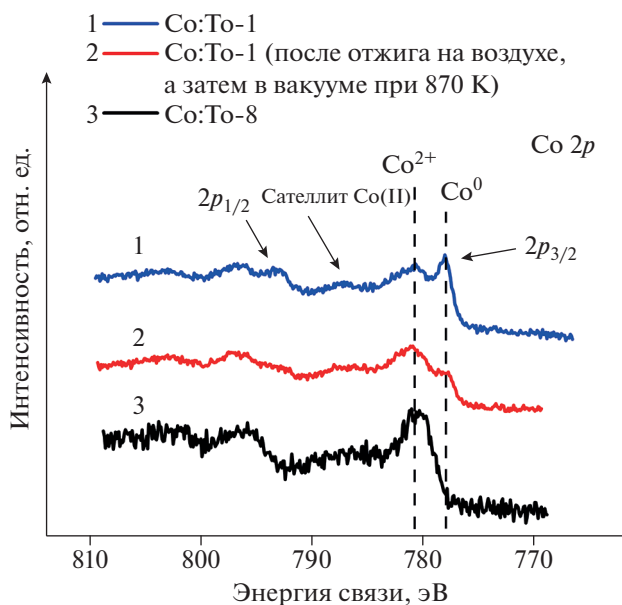


Рис. 4. Спектры РФЭС высокого разрешения для энергетической области Co 2p для различных образцов рутила с имплантированной примесью кобальта: Co:TO-1 (1); Co:TO-1 (2) после отжига на воздухе, а затем повторного отжига в вакууме при температуре 870 К; Co:TO-8 (3).

однокомпонентная петля гистерезиса (кривая 3 на рис. 3з) с намагниченностью насыщения $0.6 \mu_B/\text{атом Co}$ и коэрцитивной силой в диапазоне 40–50 мТл. Из угловой зависимости остаточной намагниченности (рис. 3е) видно, что восстанавливается ферромагнетизм, изотропный в плоскости пластинок рутила. Последующий термомагнитный анализ (кривая 3 на рис. 3д) показал, что образцы после вакуумного отжига имеют всего один магнитный переход при температуре 750 К. Из этого следует вывод, что низкотемпературная магнитная фаза с T_{c1} является изотропной по своей природе.

Дополнительные исследования методом СЭМ показали, что концентрация кобальта в поверхностном слое монотонно снижается после процедур отжига. Это свидетельствует о диффузии примеси вглубь пластины, что подтверждается элементным анализом поперечных срезов образцов. Исследования образцов методом РФЭС (см. рис. 4) показали, что кобальт в пластинках рутила, имплантированных при комнатной температуре (300 К), находится как в металлическом, так и в двухвалентном ионном состоянии (спектр 1 на рис. 4). Напротив, в случае имплантации при высокой температуре подложки 900 К или после проце-

дуры высокотемпературного отжига образцов сначала на воздухе, а затем в условиях вакуума в образцах доминирует фаза, содержащая двухвалентные ионы кобальта (см. спектры 2 и 3 на рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы предполагаем, что наличие высокотемпературной магнитной фазы в имплантированном кобальтом рутиле обусловлено эндотаксиальным ростом наночастиц металлического кобальта в кристаллической матрице TiO₂ во время имплантации. Это предположение может объяснить высокие значения магнитной кристаллографической анизотропии и коэрцитивного поля, более 70 мТл для (100)-ориентированных пластинок рутила, имплантированных при комнатной 300 К или повышенной температуре подложки 570 К. Об ориентированном росте наночастиц кобальта в имплантированных кристаллах рутила уже сообщалось в работах [11–13]. Этот факт может объяснить анизотропные свойства данной магнитной фазы. Напротив, низкотемпературная фаза, как мы впервые показали в данной работе, проявляет чисто изотропный в плоскости пластинок рутила ферромагнетизм. Мы предполагаем, что эта фаза вызвана формированием твердого раствора замещения катионов Ti⁴⁺ ионами двухвалентного кобальта Co²⁺. Дальний магнитный порядок в такой системе, возникает за счет непрямого обмена ионов Co²⁺ через кислородные вакансии [14]. Более того, о спиновой поляризации кислородной подрешетки рутила с имплантированной примесью кобальта уже сообщалось в работе [15].

За счет хорошей диффузии примеси во время высокотемпературной имплантации или высокотемпературного отжига низкотемпературная фаза твердого раствора начинает доминировать над фазой металлических наночастиц, вследствие чего магнитная анизотропия уменьшается или исчезает, образцы имеют намагниченность насыщения, близкую к 1 мБ/атом Co (типичную для ионов Co²⁺ в низкоспиновом состоянии), и коэрцитивную силу порядка 40–50 мТл. Стоит отметить, что диффузия примеси ярко выражена вдоль оси [001] рутила из-за наличия структурных каналов вдоль данного направления [16], вследствие чего пластинки с ориентацией (001) имеют меньшую намагниченность насыщения и коэрцитивные поля по сравнению с пластинками с ориентацией (100).

Подавление ферромагнетизма во время высокотемпературного отжига в атмосфере воздуха может быть объяснено химической реакцией окисления. В случае низкотемпературной магнитной фазы ($T_{c1} \sim 700$ К) кислород диффундирует из атмосферы или из глубины материала в область с нарушенной стехиометрией и заполняет

кислородные вакансии, вследствие чего нарушается дальний магнитный порядок в твердом растворе ионов Co²⁺. В случае высокотемпературной магнитной фазы ($T_{c2} \sim 850$ К) происходит окисление металлических наночастиц кобальта и образование наночастиц CoO, которые имеют антиферромагнитное упорядочение [17]. Во время высокотемпературного отжига в вакууме кислород выходит из матрицы рутила, вследствие чего восстанавливается изотропная низкотемпературная магнитная фаза твердого раствора ионов Co²⁺.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам представленных структурных и магнитных исследований можно заключить, что путем изменения температуры и выбором ориентации монокристаллических пластинок рутила во время имплантации ионов кобальта, а также проведением последующего отжига в атмосфере воздуха или в условиях вакуума можно изменять магнитный фазовый состав и, соответственно, магнитные параметры образцов рутила с имплантированной примесью кобальта. Было установлено, что высокотемпературная магнитная фаза, которая обусловлена ориентированным ростом металлических наночастиц кобальта в матрице рутила, проявляет анизотропный ферромагнитный отклик с большими коэрцитивными полями (>70 мТл). Напротив, низкотемпературная магнитная фаза, связанная с твердым раствором замещения катионов Ti⁴⁺ парамагнитными ионами Co²⁺, проявляет изотропный ферромагнитный отклик с коэрцитивными полями 40–50 мТл.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00712).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Diebold U. // Surf. Sci. Reports. 2003. V. 48. P. 53.
2. Matsumoto Y., Murakami M., Shono T. et al. // Science. 2001. V. 291. P. 854.
3. Gale E. // Semicond. Sci. Technol. 2014. V. 29. No. 10. Art. No. 104004.
4. Khaibullin R.I., Tagirov L.R., Rameev B.Z. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 2004. V. 16. P. L443.
5. Akdogan N., Rameev B.Z., Khaibullin R.I. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 300. P. e4.
6. Khaibullin R.I., Ibragimov Sh.Z., Tagirov L.R. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2007. V. 257. P. 369.
7. Хайбуллин Р.И., Тагиров Л.Р., Ибрагимов Ш.З и др. // Уч. зап. КГУ. Сер. физ.-мат. науки. 2007. Т. 149. Кн. 3. С. 31.
8. Akdogan N., Nefedov A., Zabel H. et al. // J. Phys. D. 2009. V. 42. Art. No. 115005.
9. Ачкеев А.А., Хайбуллин Р.И., Тагиров Л.Р. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. № 3. С. 508; Achkeev A.A., Khaibul-

- lin R.I., Tagirov L.R. et al. // Phys. Solid State. 2011. V. 53. No. 3. P. 543.*
10. *Pinto J.V., Cruz M.M., da Silva R.C. et al. // J. Magn. Mater. 2005. V. 294. No. 2. P. 73.*
11. *Wang C.M., Shutthanandan V., Thevuthasan S. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. Art. No. 073502.*
12. *Pinto J.V., Cruz M.M., da Silva R.C. et al. // Eur. Phys. J. B. 2007. V. 55. P. 253.*
13. *Zhou S., Potzger K., Talut G. et al. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. Art. No. 07D530.*
14. *Coey J.M.D., Venkatesan M., Fitzgerald C.B. // Nature Mater. 2005. V. 4. P. 173.*
15. *Nefedov A., Akdogan N., Zabel H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. Art. No. 182509.*
16. *Grant F. // Rev. Mod. Phys. 1959. V. 31. No. 3. P. 646.*
17. *Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539; Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B. // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. No. 6. P. 489.*

Ferromagnetism and two magnetic phases in rutile (TiO₂) implanted with cobalt ions: effect of substrate temperature and orientation

**E. M. Begishev^{a,*}, I. R. Vakhitov^b, N. M. Lyadov^a, V. I. Nuzhdin^a, V. F. Valeev^a,
V. V. Bazarov^a, D. M. Kuzina^b, R. I. Khaibullin^a**

^a *Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences,
Kazan, 420029 Russia*

^b *Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia*

**e-mail: begishev.evg@gmail.com*

Room-temperature ferromagnetism and two magnetic phases: cobalt metal nanoparticles and a solid solution of divalent cobalt ions have been observed in single-crystal rutile (TiO₂) implanted with cobalt ions to high dose level. Here we present the results of our structural and magnetic studies showing an influence both the temperature and the orientation of TiO₂ substrate during a cobalt ion implantation, as well the effect of post-implantation thermal annealing (in air or in vacuum) on ferromagnetism value and magnetic phase composition of Co-implanted rutile.