

08

Высокотемпературный ферромагнетизм в эпитаксиальной пленке TiO_2 , имплантированной ионами кобальта при повышенной температуре

© В.В. Базаров¹, Е.М. Бегишев¹, В.Ф. Валеев¹, И.Р. Вахитов^{1,2}, А.И. Гумаров^{1,2},
А.Л. Зиннатуллин^{1,2}, А.Г. Киямов², Н.М. Лядов¹, В.И. Нуждин¹, Р.И. Хайбуллин^{1,2}

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

² Институт физики Казанского федерального университета, Казань, Россия

E-mail: vbazarov1@gmail.com

Поступило в Редакцию 16 октября 2024 г.

В окончательной редакции 6 декабря 2024 г.

Принято к публикации 16 декабря 2024 г.

Показано, что имплантация ионов Co^+ с энергией 40 keV и высокой дозой $1.25 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ в нагретую до 873 K тонкую эпитаксиальную пленку TiO_2 индуцирует в ней ферромагнетизм с критической температурой выше комнатной. Согласно анализу представленных экспериментальных данных, наблюдаемый ферромагнетизм обусловлен формированием в имплантированной пленке TiO_2 наночастиц кобальта размером около 30 nm.

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

DOI: 10.61011/PJTF.2025.08.60157.20155

В настоящее время большой интерес вызывают процессы резистивного переключения в оксидах, 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 в 2008 г. нового пассивного элемента — мемристора [1]. В то же время в работе [2] было показано, что легирование данного оксидного полупроводника магнитной примесью кобальта приводит к возникновению в нем ферромагнетизма при комнатной температуре. Таким образом, магниторазбавленный TiO_2 имеет перспективы применения не только в области энергонезависимой памяти, но и в полупроводниковой спинтронике.

Для получения TiO_2 с магнитной примесью кобальта широко используется метод ионной имплантации [3–5]. Было показано, что магнитно-фазовый состав и соответственно магнитные свойства TiO_2 с имплантированной примесью кобальта существенно зависят от режимов ионного облучения, степени кристалличности, структурного типа (анатаз или рутил) и даже формы облучаемой оксидной подложки (пленка, монокристалл). Ферромагнетизм в имплантированном кобальтом TiO_2 может наблюдаться как за счет магнитного упорядочения магнитных ионов Co^{2+} , внедренных в узлы решетки оксида, так и за счет формирования наноразмерных частиц магнитной примеси кобальта. В настоящей работе впервые проведена имплантация ионов кобальта с высокой дозой в эпитаксиальную пленку TiO_2 со структурой рутила при повышенной температуре облучаемой пленки. Целью работы являлось установление природы высокотемпературного ферромагнетизма, наблюдаемого в имплантированной пленке TiO_2 . Для этого помимо из-

мерения магнитных свойств имплантированной пленки были исследованы глубинные профили концентрации и валентного состояния примеси кобальта, а также элементный состав и морфология поверхности облученной пленки TiO_2 .

Тонкая пленка TiO_2 толщиной 150 nm со структурой рутила была получена на подложке из корунда (Al_2O_3), ориентированной гранью (1102) (*R*-срез), методом реактивного магнетронного распыления с последующим отжигом в атмосфере воздуха при $T = 1073 \text{ K}$ в течение 60 min. Затем было произведено облучение ионами Co^+ с энергией 40 keV и дозой $1.25 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ при температуре подложки 873 K на ионном ускорителе ИЛУ-3. Плотность ионного тока поддерживалась на уровне $2\text{--}3 \mu\text{A/cm}^2$. Изображения поверхности имплантированной пленки были получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO 50 XVP (Carl Zeiss). Исследования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были проведены в аналитической камере производства фирмы SPECS GmbH (Германия). Магнитные свойства были изучены в интервале температур 5–300 K методом вибрационной магнитометрии на установке PPMS-9 (Quantum Design), а в интервале температур 300–1073 K — методом дифференциального термомангнитного анализа.

Ранее нами было установлено [6], что при имплантации исходно эпитаксиальной тонкой пленки TiO_2 происходит разупорядочение ее кристаллической структуры. Кроме того, наблюдается смещение рефлексов на дифрактограмме в сторону меньших значений 2θ , что может быть связано как с внедрением примеси кобальта в позиции титана, так и с образованием большого количества дефектов, приводящих к „разбуханию“ пленки [6].

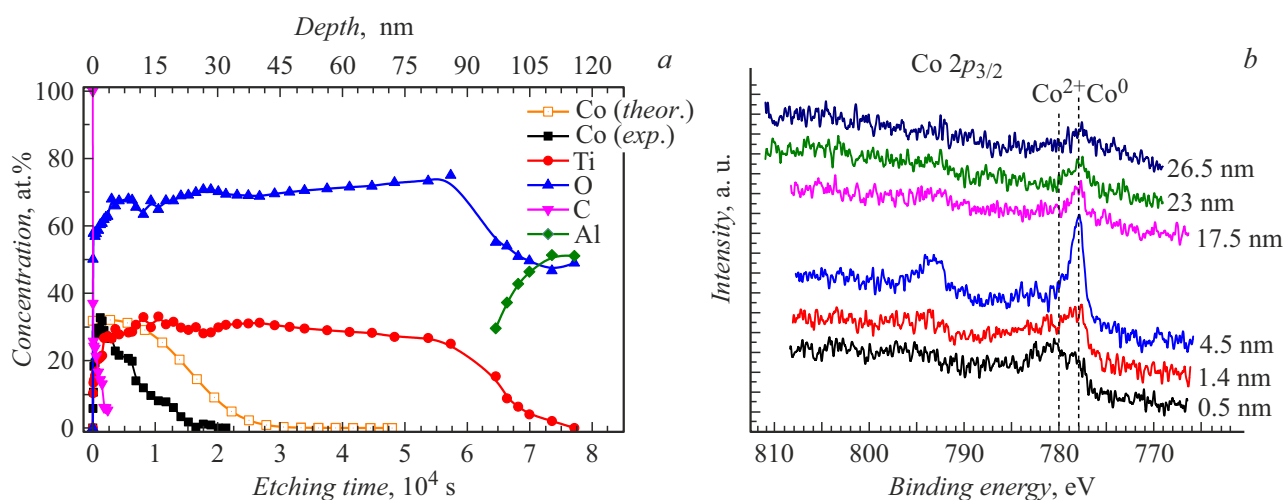


Рис. 1. *a* — глубинные профили распределения Ti, Co, O; *b* — $\text{Co } 2p_{3/2}$ -спектры РФЭС, регистрируемые при разных глубинах анализа, в тонкой пленке TiO_2 , имплантированной ионами кобальта.

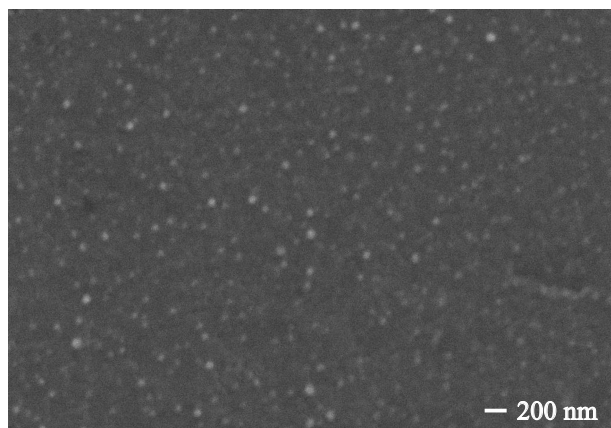


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности тонкой пленки TiO_2 , имплантированной ионами кобальта.

На рис. 1, *a* представлены глубинные профили распределения концентрации структурообразующих элементов Ti и O, а также примеси Co в имплантированной пленке TiO_2 , полученные на основе анализа спектров РФЭС. Из представленных данных видно, что после имплантации толщина пленки TiO_2 понизилась до величины 105 nm, что связано с распылением пленки во время ионного облучения и согласуется с измерениями высоты ступеньки (~ 44 nm) между облученной и необлученной частью образца. При этом вся примесь кобальта сосредоточена в поверхностном слое толщиной ~ 30 nm. Значение дозы облучения, полученное путем интегрирования экспериментального профиля распределения примеси, составляет $3.21 \cdot 10^{16}$ ion/cm². Это существенно меньше технического значения дозы облучения $1.25 \cdot 10^{17}$ ion/cm². Столь сильное расхождение в значениях дозы имплантации обусловлено двумя процессами: быстрой диффузией внедряемой примеси к поверхности пленки и интенсивным распылением поверхностного

слоя в случае имплантации при высокой температуре. Наши расчеты глубинного профиля распределения кобальта в матрице TiO_2 (показаны светлыми квадратами на рис. 1, *a*) по формулам работы [7] подтверждают факт существенного распыления атомов примеси вместе с материалом пленки. Интеграл по рассчитанному профилю — $7.13 \cdot 10^{16}$ ion/cm², что почти в 2 раза меньше технического значения дозы.

Для определения валентного состояния кобальта были измерены спектры РФЭС высокого разрешения для $2p_{3/2}$ электронной орбитали кобальта на различной глубине залегания примеси (рис. 1, *b*). В поверхностном слое толщиной ~ 5 nm примесь кобальта найдена в ионном состоянии Co^{2+} , что указывает на наличие оксида кобальта (CoO) на поверхности облученной пленки TiO_2 . С последующим увеличением глубины анализа доминирует компонента спектра, связанная с металлическим (Co^0) состоянием примеси. Наиболее вероятно, что атомы примеси объединены в кластеры металлического кобальта. Действительно, такие кластеры размером ~ 30 nm проявляются на СЭМ-изображении пленки (рис. 2) в виде однородно распределенных по поверхности пленки светлых пятен.

Полевые зависимости намагниченности исследуемого образца при температуре измерения 5 и 300 K показаны на рис. 3, *a*. Заметим, что диамагнитный вклад от немодифицированной части пленки TiO_2 и корундовой подложки Al_2O_3 был вычтен из магнитных кривых, а значения измеряемого магнитного момента были приведены в магнетонах Бора, приходящихся на один атом примеси с учетом экспериментально определенного значения дозы имплантации. Как видно, раскрытая петля магнитного гистерезиса наблюдается уже при комнатной температуре, что указывает на ферромагнитное поведение образца. Коэрцитивное поле возрастает с понижением температуры измерения (420 Oe при 300 K и 620 Oe при 5 K), тогда как намагниченность насыщения ($\cong 1.58 \mu_B/\text{Co}$)

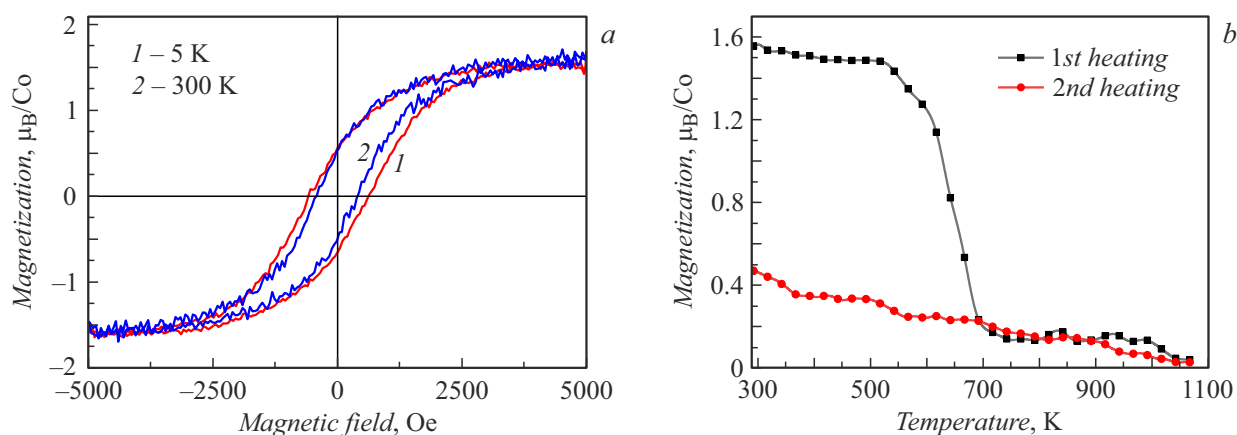


Рис. 3. *a* — петли магнитного гистерезиса при температурах 5 и 300 К; *b* — температурная зависимость намагниченности, измеренная в поле 5 кОе, для тонкой пленки TiO₂, имплантированной ионами кобальта.

практически не меняется в температурном интервале 5–300 К. Это указывает на высокую температуру Кюри в исследуемом образце, поскольку известно [8], что намагниченность насыщения слабо зависит от температуры вдали от критической точки. С другой стороны, сильная зависимость величины коэрцитивного поля от температуры указывает на гранулярную природу наблюдаемого ферромагнетизма. Известно, что с ростом температуры магнитные частицы с малыми размерами переходят из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние, что понижает значение коэрцитивного поля в гранулярной системе в целом. Измеренное значение намагниченности насыщения $\sim 1.58 \mu_B$ несколько меньше величины $1.72 \mu_B$ для объемного металлического кобальта [8]. Следовательно, только 90% примеси кобальта содержится в наночастицах металла, обуславливающих ферромагнитные свойства образца. Оставшаяся часть ($\sim 10\%$) находится в виде ионов Co^{2+} , часть из которых, по-видимому, локализована в оксиде кобальта (CoO) в поверхностном слое, а другая в объеме пленки замещает катионные позиции титана в структуре TiO₂.

На рис. 3, *b* представлены зависимости намагниченности образца от температуры в магнитном поле 5 кОе в интервале 300–1073 К. Видно, что при первом нагреве образца намагниченность резко падает в температурной области $T = 550\text{--}700$ К (квадраты). При этом после охлаждения образца его намагниченность не восстанавливается до исходного значения, а при повторном измерении (кружки) температурное поведение намагниченности не проявляет каких-либо особенностей. Такое поведение термомагнитных кривых, вероятнее всего, обусловлено процессом окисления наночастиц металлического кобальта во время первого нагрева и переходом их в немагнитное (при комнатной температуре) фазовое состояние CoO.

В заключение отметим, что совокупностью экспериментальных методов была исследована эпитаксиальная тонкая пленка TiO₂, имплантированная ионами кобальта с энергией 40 кэВ и дозой $1.25 \cdot 10^{17}$ ion/cm² при

температуре 873 К. Установлено, что имплантированная пленка проявляет ферромагнитные свойства при комнатной температуре и выше. Анализ результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии указывает на то, что наблюдаемый ферромагнитный отклик обусловлен формированием в облученном слое пленки TiO₂ наночастиц металлического кобальта со средним размером 30 nm. Ферромагнетизм исчезает при температурах выше 550 К в результате нагрева пленки в атмосфере воздуха, что связано с процессом окисления наночастиц кобальта в матрице TiO₂.

Финансирование работы

Работа по синтезу и анализу пленок методом РФЭС выполнена при поддержке программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (Приоритет-2030).

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams, *Nature*, **453** (7191), 80 (2008). DOI: 10.1038/nature06932
- [2] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, H. Koinuma, *Science*, **291** (5505), 854 (2001). DOI: 10.1126/science.1056186
- [3] E.M. Begishev, I.R. Vakhitov, N.M. Lyadov, V.I. Nuzhdin, V.F. Valeev, V.V. Bazarov, D.M. Kuzina, R.I. Khaibullin, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **87** (3), 393 (2023). DOI: 10.3103/S1062873822701337

- [4] O. Yildirim, S. Cornelius, A. Smekhova, G. Zykov, E.A. Gan'shina, A.B. Granovsky, R. Hübner, C. Bähitz, K. Potzger, J. Appl. Phys., **117** (18), 183901 (2015). DOI: 10.1063/1.4919702
- [5] A. Bake, M. Rezoanur Rahman, P.J. Evans, M. Cortie, M. Nancarrow, R. Abrudan, F. Radu, Y. Khaydukov, G. Causer, S. Callori, K.L. Livesey, D. Mitchell, Z. Pastuovic, X. Wang, D. Cortie, Appl. Surf. Sci., **750**, 151068 (2021). DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151068
- [6] В.В. Базаров, Е.М. Бегишев, В.Ф. Валеев, И.Р. Вахитов, А.И. Гумаров, А.Л. Зиннатуллин, А.Г. Киямов, В.И. Нуждин, Р.И. Хайбуллин, в сб. *Материалы XV Международн. конф. „Взаимодействие излучений с твердым телом“*, под ред. В.В. Углова (БГУ, Минск, 2023), с. 356. <https://elibr.bsu.by/handle/123456789/304212>
- [7] А.А. Ачкеев, Р.И. Хайбуллин, Л.Р. Тагиров, А. Mackova, V. Hnatowicz, N. Cherkashin, ФТТ, **53** (3), 508 (2011). [A.A. Achkeev, R.I. Khaibullin, L.R. Tagirov, A. Mackova, V. Hnatowicz, N. Cherkashin, Phys. Solid State, **53** (3), 543 (2011). DOI: 10.1134/S1063783411030024].
- [8] Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела* (Наука, М., 1978). [C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley N.Y., 1976).].