

05

Мессбауэровские исследования магнитного фазового состава монокристаллического рутила (TiO_2), имплантированного ионами железа

© *Е.Н. Дулов, Н.Г. Ивойлов, Д.М. Хрипунов, Л.Р. Тагиров,
Р.И. Хайбуллин, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин*

Казанский государственный университет им. В.И. Ленина

E-mail: evgeny.dulov@ksu.ru

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КНЦ РАН

E-mail: rik@kfti.knc.ru

Поступило в Редакцию 3 декабря 2008 г.

Проведены селективные по глубине мессбауэровские измерения четырех ферромагнитных образцов, полученных имплантацией ионов железа, обогащенного изотопом ^{57}Fe до $\sim 50\%$, в рутил при двух различных кристаллографических ориентациях монокристаллической подложки $\{(100) \text{ и } ((001))\}$ и двух значениях ее температуры при ионном облучении (300 и 900 К). Результаты измерений показали, что ферромагнитные свойства исследованных образцов при комнатной температуре обусловлены фазами $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3O_4 . Обнаружено, что фазовый состав в случае имплантации в нагретую до 900 К подложку существенно зависит от ориентации кристаллографических осей подложки и объясняется значительной анизотропией диффузии атомов железа в рутиле.

PACS: 75.50.Pp, 75.70.Ak, 61.18.Fs

Недавно было обнаружено, что широкозонные металл-оксидные полупроводники, такие как TiO_2 (рутил, анатаз) и SnO_2 , в которых небольшая часть катионов замещена ионами переходных металлов

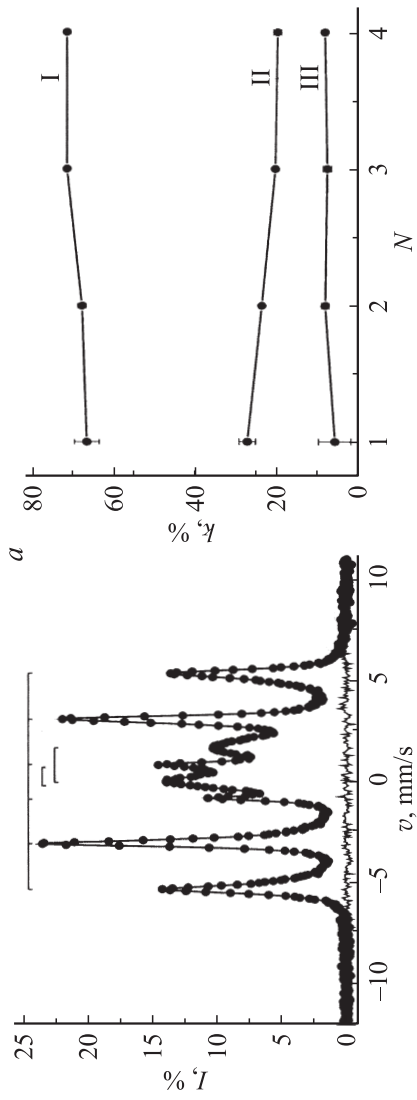
($Ti_{1-x}M_xO_2$, где M — переходной металл, $0.01 < x < 0.14$), могут проявлять ферромагнитные свойства при комнатной температуре, сохраняя при этом в той или иной степени свойства незамещенного полупроводника. В случае $M \equiv Co$ ферромагнетизм наблюдается при температурах до температуры перехода $T_c = 400-850$ К [1-6]. Для таких систем (не только оксидов) в научной литературе общеупотребительным стал термин „разбавленные магнитные полупроводники“ (Diluted Magnetic Semiconductors — DMS). Интерес к DMS обусловлен их потенциальным применением в устройствах спинтроники [7] для управления намагниченностью с помощью электрического поля [8], света [9] в спин-поляризованных светоизлучающих диодах [10]. Система $Ti_{1-x}Fe_xO_2$ дополнительно интересна тем, что при $x < 0.07$ материал остается прозрачным в оптическом диапазоне длин волн, что могло бы найти применение в устройствах магнитооптики, в том числе использующих эффект спинового клапана (например, фотодиод с эффектом спинового клапана [11]). Несмотря на большое число работ по $Ti_{1-x}Fe_xO_2$, данные о ферромагнитных свойствах, валентности и расположении атомов Fe в этой системе остаются противоречивыми. Также неясным остается вопрос о механизме (или механизмах) ферромагнитного упорядочения фазы $Ti_{1-x}Fe_xO_2$ при комнатной температуре при различных значениях x . В настоящей работе сообщаются результаты мессбауэровского исследования фазового состава ферромагнитных слоев рутила, полученных в результате высокодозной имплантации ионами железа.

Образцы для исследований приготавливались облучением пластинок монокристаллического рутила однозарядными ионами железа (смесь изотопов $^{57}Fe : ^{56}Fe = 1 : 1$) с энергией 40 keV при остаточном вакууме 10^{-5} Торр на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. Пластинки закреплялись либо на держателе образцов с водяным охлаждением для имплантации при комнатной температуре, либо на высокотемпературном приемнике для имплантации при повышенной температуре $T_{impl} = 900$ К. Доза имплантации составляла $D = 1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см², а плотность ионного тока — $j = 8 \mu A/cm^2$. Имплантация производилась для двух различных ориентаций монокристаллической подложки рутила тетрагональной структуры (пространственная группа симметрии — $P4_2/mnm$, параметры элементарной ячейки: $a = b = 4.587 \text{ \AA}$ и $c = 2.953 \text{ \AA}$). В первом случае по нормали к подложке была сориентирована кристаллографическая ось a [100], в другом — c [001]. Были синтезированы две пары образцов с различной ориентацией подложки и температурами

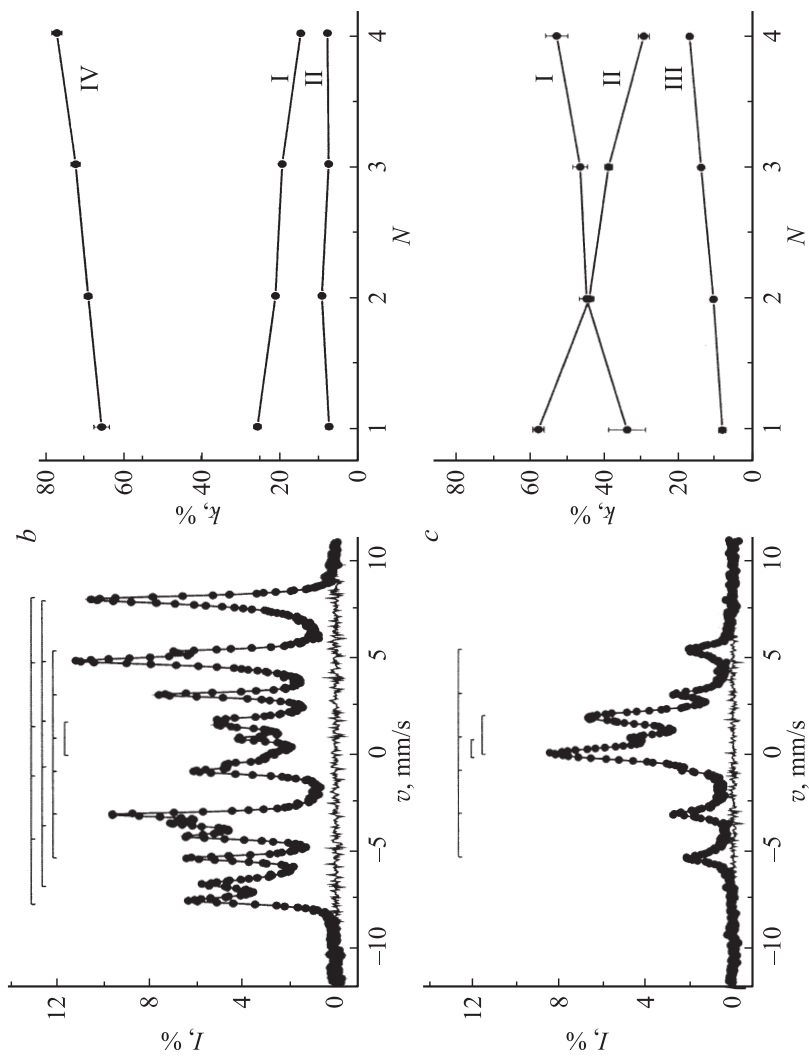
подложки при имплантации 300 (холодная подложка) и 900 К (горячая подложка).

Мессбауэровские спектры регистрировались с использованием термостатированного газопроточного ($\text{He} + 5 \text{ mol.}\% \text{ CH}_4$) пропорционального детектора электронов конверсии. Селективные по глубине исследования проводились разбиением диапазона энергий электронов конверсии на 4 интервала и обработкой спектра для каждого из интервалов. Образец монтировался в детекторе алюминиевым держателем, ограничивающим рабочую область образца окном с диаметром 8 мм. Размеры образцов $\sim 10 \times 10 \text{ mm}$ позволяли крепить их в детекторе так, что регистрируемый отклик всегда соответствовал одинаковой площади образца. Интегральные по глубине мессбауэровские спектры представлены на рисунке. Гребенками над спектрами на рисунке обозначены положения компонент сверхтонкой структуры модельных мессбауэровских спектров. Под каждым интегральным спектром показана разница между экспериментом и моделью. Модельная обработка спектров учитывала их биномиальный характер, присущий примесным или дефектным кристаллам и проявляющийся на рисунке как асимметричное уширение ферромагнитных компонент (сикстетов). Исчерпывающая по статистическому критерию χ^2 ($\chi^2 \approx 1$) обработка полученных данных требует введения в модель, по меньшей мере, трех сикстетов для спектров на рисунке, *a* и пяти сикстетов для спектра на рисунке, *b*. Идентификация ферромагнитных фаз производилась по наиболее интенсивным сикстетам. Для описания парамагнитных фаз достаточно введения не более двух нормально уширенных дублетов. Параметры наиболее интенсивных компонент в модельных спектрах представлены в таблице.

Спектры образцов, полученных имплантацией в холодную подложку (см. рисунок, *a*, показан только спектр образца с ориентацией оси рутила [100] по нормали к подложке), существенно не отличаются. Железосодержащими фазами в этом случае являются металлическое железо $\alpha\text{-Fe}$ (доля площади в спектре $\sim 70\%$) и парамагнитные фазы, которым соответствуют два дублета в спектре на рисунке, *a* со значениями изомерных сдвигов относительно $\alpha\text{-Fe}$ 0.27 mm/s, 0.88 mm/s и квадрупольными расщеплениями 0.75 mm/s, 1.71 mm/s соответственно. Такие значения изомерных сдвигов соответствуют валентным состояниям Fe^{3+} и Fe^{2+} соответственно. Во всех работах по допированному железом рутилу, включая недавние данные [12] по ионно-синтезированным



Результаты мессбауэровской спектроскопии слоев $\text{TiO}_2 \leftarrow \text{Fe}^+$. Слева показаны интегральные мессбауэровские спектры электронов конверсии. Справа показаны селективные по глубине доли фаз k , полученные для четырех диапазонов энергий электронов. Номеру диапазона $N = 1, 2, 3, 4$ соответствуют энергии электронов 0–4, 4–8, 8–12, 12–16 keV. Римскими цифрами I, II, III и IV обозначены альфа-железо, дублет с большим квадратным расщеплением, дублет с меньшим квадратным расщеплением и магнетит соответственно.



Продолжение рисунка.

Параметры наиболее интенсивных компонент, которые встречаются в мессбауэровских спектрах образцов

Фаза	Валентное состояние железа	Сверхтонкое поле, кОе	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с
α -Fe (I)	Fe ⁰	327.5–331.0	0–0.019	$\leq \pm 0.012$
Fe _x Ti _{1-x} O ₂ (II)	Fe ²⁺	–	0.69–0.96	1.7–1.82
Fe _x Ti _{1-x} O ₂ (III)	Fe ³⁺	–	0.27–0.34	0.73–0.98
Fe ₃ O ₄ (IV)	(Fe ²⁺ Fe ³⁺)*	450.0	0.62	–0.037
	Fe ³⁺	482.4	0.29	–0.020

* — состояние смешанной валентности для атомов Fe в октаэдрических позициях шпинели магнетита.

при $T_{impl} = 623$ К образцам с дозой $D = 4 \cdot 10^{16}$ ион/см² и энергией имплантации 180 keV, сообщается о наблюдении Fe³⁺, тогда как Fe²⁺ либо не наблюдается, либо составляет незначительную часть от общего числа ионов Fe. В настоящей работе отношение числа атомов Fe²⁺ к Fe³⁺ составляет ~ 3.5 . В то же время замещение исходных атомов Ti⁴⁺ в рутиле на Fe²⁺ или Fe³⁺ однозначно связывается с существованием кислородных вакансий, что требуется для выполнения условия электронейтральности кристалла. По этой причине в ряде работ [2,13–15] встречается параметр δ , характеризующий число кислородных вакансий в незамещенном или замещенном оксидном полупроводнике. В допированном железом рутиле δ соответствует формуле Ti_{1-x}Fe_xO_{2- δ} . Доминирование Fe²⁺ в случае ионной имплантации рутила железом свидетельствует о большом числе кислородных вакансий в фазе Ti_{1-x}Fe_xO_{2- δ} , причем в локальном окружении Fe²⁺ должно быть по две вакансии (по крайней мере, в среднем по кристаллу), что подтверждается большим значением квадрупольного расщепления для соответствующего дублета. Фаза Ti_{1-x}Fe_xO_{2- δ} по данным мессбауэровской спектроскопии парамагнитна при комнатной температуре. Далее мы будем идентифицировать спектры Ti_{1-x}Fe_xO_{2- δ} и Ti_{1-x}Fe_xO_{2- δ} как вклады отдельных фаз, что упрощает изложение экспериментальных результатов. Нужно отметить, что заместительный механизм не является единственным способом образования новых фаз. Так, в работе [12]

сообщается о наблюдении значительной доли ильменита (FeTiO_3) среди парамагнитных фаз. В настоящей работе ильменит не наблюдался.

Имплантация в горячую подложку приводит к качественно различающимся фазовым составам для разных ориентаций монокристаллической подложки. При ориентации оси $[100]$ по нормали к подложке (см. рисунок, *b*), кроме $\alpha\text{-Fe}$ ($\sim 20\%$ площади спектра) присутствует ферромагнитная фаза Fe_3O_4 (магнетит). Соотношение $\sim 1 : 2$ площадей двух секстетов фазы Fe_3O_4 , не изменяемое с глубиной, отличается от соотношения $2 : 1$ для массивной монокристаллической шпинели Fe_3O_4 . Возможный для фазы Fe_3O_4 , находящейся в тонком напряженном имплантированном слое, переход вервеевского типа можно исключить по отсутствию характерной для этого перехода связи изомерного сдвига и квадрупольного расщепления секстетов [16]. Тогда единственным возможным объяснением такого отношения площадей секстетов остается наличие большого количества вакансий в октаэдрических и кислородных позициях шпинели. Дефектность шпинели Fe_3O_4 можно отразить формулой: $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+})_{1-x}\text{O}_{4-1.25x}$, где $x \approx 0.75$. Доля площади субспектра магнетита в спектре (см. рисунок, *b*), составляет $\sim 70\%$. Практически все атомы железа ($> 90\%$, здесь и ниже все процентные соотношения устанавливаются по соотношениям площадей модельных субспектров фаз) входят в состав ферромагнитных фаз $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3O_4 . При ориентации оси $[001]$ по нормали к подложке (см. рисунок, *c*) формируется тот же набор фаз, что и при холодной имплантации, но с доминированием парамагнитной фазы. Доля площади субспектра ферромагнитной фазы $\alpha\text{-Fe}$ составляет $\sim 45\%$.

Воспроизводимость геометрии эксперимента позволила сравнить количество атомов железа в зондируемом слое глубиной ~ 200 nm для различных образцов. Сравнение производилось по площади спектров на рисунке. Для спектров *a*, *b*, *c* (см. рисунок) найдено соотношение числа атомов Fe $1.0 : 0.7 : 0.3$. Для спектра образца $T_{impl} = 300$ K с ориентацией подложки (001) (его спектр близок к случаю *a* и не показан на рисунке) число атомов железа по отношению к случаю *a* на рисунке составляет 0.9. Полученный результат означает, что при горячей имплантации и ориентации оси $[001]$ по нормали к подложке пробег ионов Fe в рутиле значительно превышает их средний проективный пробег $20\text{--}30$ nm, что свидетельствует о решающей роли выраженной анизотропии термодиффузии в рутиле [17] в формировании фазовой композиции имплантированных слоев.

Образцы, полученные имплантацией в холодную подложку (один из спектров показан на рисунке, *a*), не обнаруживают резкого изменения фазового состава с глубиной. Общим является незначительное (на 5–10%) увеличение доли ферромагнитной фазы α -Fe и уменьшение доли фазы $Ti_{1-x}Fe_x^{2+}O_{2-\delta}$ при приближении к поверхности. В случае же горячей имплантации при ориентации подложки (001) (см. рисунок, *c*) доля α -Fe меняется с 35 до 50% при приближении к поверхности, тогда как доля фазы $Ti_{1-x}Fe_x^{2+}O_{2-\delta}$ уменьшается с 60 до 30%. В случае горячей имплантации при ориентации подложки (100) (см. рисунок, *b*) доля α -Fe, напротив, падает с 27 до 17% при приближении к поверхности, но при этом растет с 65 до 75% доля фазы Fe_3O_4 . Интересно отметить, что во всех случаях изменение долей фаз α -Fe и $Ti_{1-x}Fe_x^{3+}O_{2-\delta}$ с глубиной обнаруживает корреляцию. Если составить линейную комбинацию мессбауэровских спектров, соответствующих заглубленным слоям и поверхности, то, варьируя вес спектров, всегда можно добиться одновременной компенсации секстета α -Fe и дублета с меньшим квадрупольным расщеплением, соответствующего $Ti_{1-x}Fe_x^{3+}O_{2-\delta}$.

В заключение, с помощью мессбауэровской спектроскопии на конверсионных электронах мы показали, что при комнатной температуре ферромагнетизм магнитного полупроводника $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$, полученного высокодозной имплантацией железа в рутил, обусловлен наличием в нем α -железа (имплантация при комнатной температуре в подложки с кристаллографическими ориентациями (100) и (001), а также в нагретую до 900 К подложку ориентации (001)). При имплантации в горячую подложку ориентации (100) над α -железом доминирует ферромагнетизм магнетита Fe_3O_4 .

Авторы благодарят гранты ЦКП, РФФИ 07-02-00559-а, программу CRDF BRHE, гранты Y3-P-07-01 и РНП.2.2.2.3.1184 за поддержку исследований.

Список литературы

- [1] *Matsumoto Y., Murakami M., Shono T. et al. // Science. 2001. V. 291. P. 854.*
- [2] *Ogale S.B., Choudhary R.J., Buban J.P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 077205.*
- [3] *Khaibullin R.I., Tagirov L.R., Rameev B.Z., Ibragimov Sh.Z., Yildiz F., Aktaş B. // J. Phys.: Cond. Mat. 2004. V. 16. P. L443.*

- [4] Akdoğan N., Rameev B.Z., Dorosinsky L., Sözeri H., Khaibullin R.I., Aktaş B., Tagirov L.R., Westphalen A., Zabel H. // J. Phys.: Cond. Mat. 2005. V. 17. P. L359.
- [5] Khaibullin R.I., Ibragimov S.Z., Tagirov L.R., Popok V.N., Khaibullin I.B. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2007. V. 257. P. 369.
- [6] Rykov A.I., Nomura K., Sakuma J., Barrero C., Yoda Y., Mitsui T. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 014302.
- [7] Macdonald A.H., Schiffer P., Samarth N. // Nature Mat. 2005. V. 4. P. 195.
- [8] Ohno H., Chiba D., Matsukura F., Omiya T., Abe E., Dietl T., Ohno Y., Ohtani K. // Nature. 2000. V. 408. P. 944.
- [9] Boukari H., Kossacki P., Bertolini M., Ferrand D., Cibert J., Tatarenko S., Wasiela A., Gaj J.A., Dietl T. // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 88. P. 207204.
- [10] Ohno Y., Young D.K., Beschoten B., Matsukura F., Ohno H., Awschalom D.D. // Nature. 1999. V. 402. P. 790.
- [11] Appelbaum I., Monsma D.J., Russel K.J., Narayanamurti V., Marcus C.M. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 3737.
- [12] Shengqiang Zhou, Talut G., Potzger K., Shalimov A., Grenzer J., Skorupa W., Helm M., Fassbender J., Cizmar E., Zvyagin S.A., Wosnitza J. // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 083907.
- [13] Diebold U. // Surf. Sci. Rep. 2003. V. 48. P. 53.
- [14] Baccels L.I., Frontera C., Sandiumenge F., Roig A., Martinez B., Kouam J., Monty C. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 122501.
- [15] Nomura K., Eba H., Sakurai K., Rykov A., Hasegawa T. // Thin Solids Films. 2007. V. 515. P. 8649.
- [16] Kobayashi H., Isogai I., Kamimura T., Hamada N., Onodera H., Todo S., Mori N. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 104110.
- [17] Ruebenbauer K., Wdowik U.D., Kwater M. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. N 6. P. 4006.