

Гигантские магнитные моменты в оксидных ферромагнитных полупроводниках

А. Ф. Орлов¹⁾, Н. С. Перов⁺, Л. А. Балагуров, А. С. Константинова⁺, Д. Г. Яркин

Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности “Гиредмет”, 119017 Москва, Россия

⁺Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

Поступила в редакцию 8 июня 2007 г.

После переработки 18 июля 2007 г.

Исследована концентрационная зависимость величины удельного магнитного момента при комнатной температуре в полупроводниковых оксидах титана, легированных Со или Fe. Установлено резкое увеличение этой величины при малых концентрациях магнитной примеси: для TiO_2 с содержанием Со 0.15 ат. % обнаружена гигантская величина удельного магнитного момента $22.9 \mu_B$ на атом примеси, чего никогда ранее не наблюдалось на оксидных системах. Сделан вывод, что наблюдаемые гигантские магнитные моменты обусловлены поляризацией кристаллической решетки при малых концентрациях примеси. Сравнение с литературными данными указывает на различие в характере концентрационной зависимости намагниченности в разных оксидных матрицах.

PACS: 75.30.Cg, 75.50.Pp, 75.60.Ej

Полупроводниковая спиновая электроника является одним из наиболее перспективных направлений развития современной техники. При этом ключевым моментом для обеспечения возможности создания полупроводниковых спинтронных приборов является разработка соответствующих материалов, обладающих ферромагнитным упорядочением при комнатной температуре и высокими значениями намагниченности. В качестве потенциальных кандидатов для использования в полупроводниковой спиновой электронике могут рассматриваться легированные переходными металлами полупроводниковые соединения типа $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$, полупроводниковые оксиды и элементарные полупроводники [1]. К настоящему времени наиболее высокие значения магнитных параметров таких материалов, а именно температура Кюри и величина удельного магнитного момента (μ), отмечены на легированных ферромагнитных полупроводниковых оксидах [2]. Гигантские магнитные моменты на атомах примеси в разбавленных магнитных полупроводниках, то есть превышающие соответствующие значения в изолированных атомах, были отмечены в работах [3–6]. Наиболее высокие μ на атомах примеси в оксидных полупроводниках наблюдались при легировании последних Со и V. В работах [3] и [6] при легировании Со полупроводниковых матриц SnO_2 и CeO_2 наблюдались значения μ , равные соответственно 7.5 и $8.2 \mu_B$. При этом в [3] было указано

на увеличение удельной намагниченности материала при уменьшении концентрации примеси. При легировании анатазной фазы TiO_2 ванадием была найдена максимальная величина μ , равная $4.23 \mu_B$, что также превышало максимально возможное значение μ на атомах V или в его малоразмерных кластерах [4]. Для объяснения природы столь высоких значений μ в [3, 4] привлекались представления о вкладе в общую намагниченность непогашенного орбитального момента при увеличении расстояния между ионами магнитных примесей в кристаллической решетке матрицы. Авторы [5, 6] также указывают на возможность эффективной спиновой поляризации кристаллической решетки вблизи атомов примеси, что может привести к дальнейшему повышению суммарной намагниченности материала.

В настоящей работе проведено исследование концентрационных зависимостей намагниченности полупроводниковых пленок $M_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$, где M – примеси Со или Fe. Обнаружено резкое повышение значений магнитных моментов на атом примеси при малых концентрациях примесей, вплоть до $22.9 \mu_B$ на атом Со при его содержании $x = 0.15$ ат. %, что ранее никогда не наблюдалось в оксидных полупроводниковых системах.

Пленки TiO_2 со структурой анатаза, легированные Со или Fe, толщиной 0.2–0.3 мкм были получены на подложках LaAlO_3 с ориентацией (100) методом высокочастотного магнетронного распыления сплавной металлической мишени в аргоно-кислородной

¹⁾e-mail: rmdp@giredmet.ru

смеси. Концентрация магнитной примеси задавалась составом мишени и контролировалась на спутниках толщиной не менее 1 мкм методом локального рентгеноспектрального анализа. Относительное стандартное отклонение при определении содержания Co и Fe не превышало 8%. Присутствие других примесей 3d-переходных металлов не обнаружено на уровне предела определения метода $2 \cdot 10^{-3}\%$. Намагниченность пленок измерялась при комнатной температуре на вибрационном магнитометре – анизометре с чувствительностью $1 \cdot 10^{-6}$ э.м.е.

Характерные кривые магнитного гистерезиса для пленок $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ с различным содержанием кобальта приведены на рис.1. Результаты свидетельствуют, что с уменьшением содержания

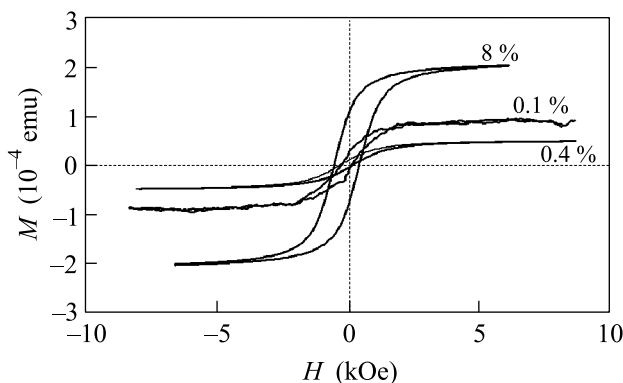


Рис. 1. Кривые магнитного гистерезиса пленок $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ при $x = 0.08, 0.004$ и 0.001

магнитной примеси коэрцитивная сила уменьшается, намагниченность насыщения также уменьшается, но μ в расчете на атом примеси оказывается наибольшим при минимальном содержании примеси (рис.2). Выполненный нами контрольный опыт по измерению намагниченности нелегированных пленок TiO_2 показал, что магнитный момент на интерфейсе, наблюдавшийся ранее в работе [7], в нашем случае не превышает $3 \cdot 10^{-6}$ э.м.е. На рис.2 приведены концентрационные зависимости μ для пленок TiO_2 , легированных Co или Fe, а также для пленок SnO_2 , легированных Co. Последняя кривая рассчитана из данных, приведенных в работе [3]. Следует отметить большой разброс величин μ для пленок с малым содержанием примеси. Ранее нами было показано [8], что ферромагнетизм при комнатной температуре наблюдается в этой системе только в ограниченном интервале концентраций носителей заряда. При этом минимально необходимое для возникновения ферромагнетизма значение концентрации носителей заряда в материале увеличивалось при уменьшении

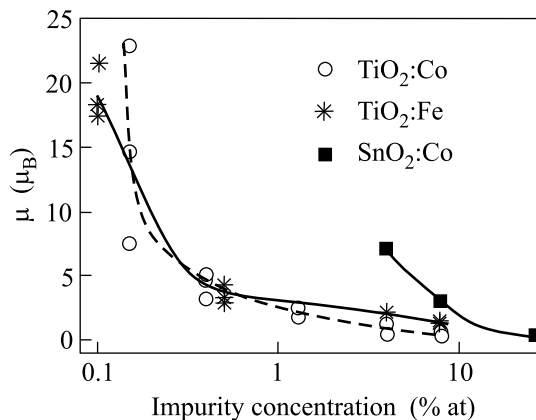


Рис.2. Концентрационная зависимость удельного магнитного момента μ от содержания магнитной примеси в оксидах титана и олова. Кривая для соединения $\text{SnO}_2:\text{Co}$ построена по данным работы [3]

концентрации магнитной примеси и весь интервал сужался. По-видимому, это является причиной наблюдаемого на рис.2 увеличения разброса величин μ в пленках TiO_2 при малом содержании примеси. Это же иллюстрируется рис.3, где показана величина

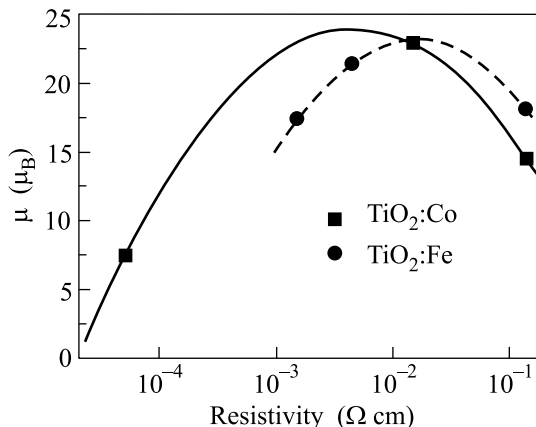


Рис.3. Зависимость удельного магнитного момента от удельного электрического сопротивления для пленок состава $\text{Co}_{0.0015}\text{Ti}_{0.9985}\text{O}_2$ и $\text{Fe}_{0.001}\text{Ti}_{0.999}\text{O}_2$

μ пленок в зависимости от их удельного сопротивления. Можно полагать, что интервал значений концентрации носителей заряда, необходимых для существования ферромагнетизма при комнатной температуре, очень узкий при малых концентрациях магнитной примеси и максимальные значения намагниченности достигаются в его середине.

Концентрационные зависимости μ , приведенные на рис.2, обнаруживают две особенности. Во-первых, значения μ в пленках TiO_2 с Co при малых концентрациях примеси необычно велики и превышают величины, когда-либо ранее наблюдавшиеся на ферромагнитных оксидных полупроводниках. Во-вторых,

можно видеть, что начало резкого роста величины μ при уменьшении содержания магнитной примеси в матрицах TiO_2 и SnO_2 , легированных Co, соответствует сильно различающимся значениям концентрации Co.

Электронная структура металлического кобальта включает две конфигурации: $3d^9$ и $3d^8 4s$, и наблюдаемый μ для него составляет $1.7 \mu_B$. Максимальное значение μ для малых кластеров Co составляет $2.1 \mu_B$ [3]. При введении Co в качестве примеси возможны две степени ионизации Co^{+2} и Co^{+3} с высоким и низким спиновым состоянием. В оксидных полупроводниках обычно наблюдается ионизация Co^{+2} [9], которой соответствует низкое спиновое состояние. При этом максимальный спонтанный момент M , рассчитываемый как [6] $M = g\mu_B [S(S+1)]^{1/2}$, где $g = 2$ и $S = 1/2$, также оказывается равным $1.7 \mu_B$. В высоком спиновом состоянии Co^{+3} $S = 2$ и $M = 4.9 \mu_B$. В случае непогашенного орбитального магнитного момента [3, 4] угловой момент $J = L + S = 4$, $g = 3/2$ и спонтанный магнитный момент $M = g\mu_B [J(J+1)]^{1/2} = 6.7 \mu_B$. Как видно из рис.2, максимальный измеренный момент при концентрации Co 0.15% составил $22.9 \mu_B$. В работе [10] методом измерения рентгеновского резонансного магнитного рассеяния показано, что в системе $\text{TiO}_2:\text{Co}$ вблизи атомов кобальта поляризуются спины атомов кислорода кристаллической решетки. Поляризации атомов титана при этом не происходит. Если принять, что при наблюдаемых нами значениях μ дополнительная намагниченность обусловлена поляризацией атомов кислорода, то на каждый атом O приходится магнитный момент, равный $0.012 \mu_B$. Однако более вероятно, что поляризуются только ближайшие к атомам Co атомы O, на которых магнитный момент по оценке авторов работы [11] может достигать $0.06 \mu_B$. Проведенные в [11] расчеты параметра обменного взаимодействия указывают на энергетически выгодную параллельную поляризацию атомов Co и O в данной системе, то есть увеличение суммарного магнитного момента.

Известно также [9], что Co в решетке анатаза TiO_2 находится в положении замещения в узлах Ti. При рассматриваемой концентрации среднее расстояние между атомами Co в этом соединении составляет 33 нм. Согласно [5], такое значительное расстояние между атомами магнитной примеси при гигантских значениях μ предполагает перколяционный механизм формирования ферромагнитного упорядочения в материале за счет перекрытия областей поляризации решетки вокруг атомов примеси.

В отношении пленок соединений $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ установлено [12], что ионы железа находятся в состояниях Fe^{2+} и Fe^{3+} , что соответствует максимально возможному магнитному моменту 6.70 и $5.92 \mu_B$ [13]. Экспериментально наблюдаемая величина μ для соединения $\text{Fe}_{0.001}\text{Ti}_{0.999}\text{O}_2$ (рис.2) составляет $21.5 \mu_B$. Тогда при поляризации решетки в этом соединении на каждую элементарную ячейку TiO_2 приходится магнитный момент $0.015 \mu_B$.

Что касается обнаруженной зависимости начала резкого повышения величины магнитных моментов при уменьшении содержания легирующей примеси, то есть начала включения механизмов поляризации решетки, от состава матрицы, то причины такого различия в настоящее время не ясны. Наблюдаемый эффект должен быть проверен при исследовании зависимости намагниченности от концентрации магнитной примеси в других системах оксидных ферромагнитных полупроводников.

Авторы благодарны Ю.Б. Патрикееву за приготовление мишеней для распыления и П.К. Натансону за контроль состава пленок рентгеноспектральным методом. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты # 06-02-16604, # 07-02-00327 и # 07-02-91583-АСП.

1. I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
2. M. J. Calderon and S. Das Sarma, Cond-mat/0603182 (2006).
3. S. B. Ogale, R. J. Choudhary, J. P. Buban et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 077205 (2003).
4. N. H. Hong, J. Sakai, and A. Hassini, Appl. Phys. Lett. **84**, 2602 (2004),
5. S. Dhar, O. Brandt, M. Ramsteiner et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 037205 (2005).
6. A. Tiwari, V. M. Bhosle, S. Ramachandran et al., Appl. Phys. Lett. **88**, 142511 (2006).
7. S. D. Yoon, Y. Chen, A. Yang et al., J. of Magn. and Magn. Mater. **309**, 171 (2007).
8. Л. А. Балагуров, Е. А. Ганьшина, С. О. Климонский и др., Кристаллография **50**, 740 (2005).
9. S. A. Chambers, C. M. Wang, T. Thevuthasan et al., Thin Solid Films **418**, 197 (2002).
10. A. Nefedov, N. Akdogan, H. Zabel et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 182509 (2006).
11. L. A. Errico, M. Renteria, and M. Weissmann, Phys. Rev. B **72**, 184425 (2005).
12. K. J. Kim, Y. R. Park, G. Y. Ahn et al., J. of Magn. and Magn. Mater. **304**, e152 (2006).
13. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М.: ИИЛ, 1962.