

О природе ферромагнетизма в полупроводниковом оксиде $\text{TiO}_{2-\delta}\text{:Co}$

Л. А. Балагуров, С. О. Климонский, С. П. Кобелева, А. Ф. Орлов¹⁾, Н. С. Перов*, Д. Г. Яркин

Государственный институт редких металлов “Гиредмет”, 119017 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 декабря 2003 г.

Обнаружено, что ферромагнетизм в пленках оксида $\text{TiO}_{2-\delta}$, легированного Co, осажденных на подложках $\text{SrTiO}_3(100)$, существует при комнатной температуре только в ограниченном интервале концентраций носителей заряда $2 \cdot 10^{18} - 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Это косвенно подтверждает, что возникновение ферромагнетизма в данном n -типном полупроводнике связано с обменным взаимодействием магнитных ионов через электроны проводимости, а не с образованием кластеров Co в материале. Магнитный момент на атом кобальта составляет $0.87 \mu_B$ в кубической фазе TiO и $0.57 \mu_B$ в тетрагональной фазе анатаза TiO_2 .

PACS: 75.30.Nx, 75.50.Pp, 75.60.Ej, 75.70.Ak

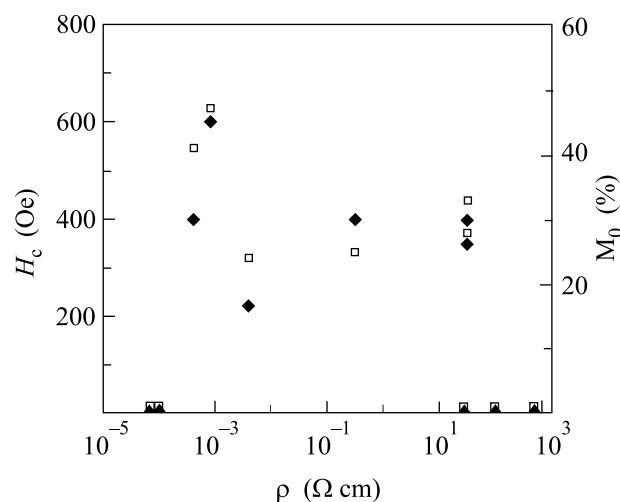
Обнаружение ферромагнетизма (ФМ) при комнатной температуре в анатазной фазе оксида $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ [1, 2] вызвало большой интерес к исследованию свойств данного полупроводника в связи с проблемой поиска подходящих материалов для спиновой электроники. Позже ФМ при комнатной температуре был зафиксирован также в рутильной фазе этого соединения [3–5]. Однако природа возникновения ФМ в этих n -типных полупроводниках до сих пор не установлена. Существуют экспериментальные свидетельства как в пользу обменного механизма ФМ в гомогенном материале [6, 7], так и в поддержку возникновения магнитной фазы за счет образования кластеров Co [4, 5, 8, 9]. Между тем выяснение данного вопроса существенно с позиций возможности эффективной поляризации спинов в материалах подобного типа.

Нами исследована структура и магнитные свойства пленок соединения $\text{Ti}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$ (где $0 \leq \delta \leq 2$), осажденных на подложках $\text{SrTiO}_3(100)$ методом магнетронного распыления сплавной металлической мишени в аргоно-кислородной смеси с различным парциальным давлением кислорода в диапазоне от $2 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. Температура подложки при осаждении составляла 550°C , скорость роста пленок $0.05-0.09 \text{ нм/с}$, толщина пленок $0.2-0.3 \text{ мкм}$.

Исследование пленок методом рентгеновской дифрактометрии показало, что при малых парциальных давлениях кислорода пленки состоят из аморфной металлической фазы, а при возрастании содержания кислорода в смеси формируются поликристал-

лические пленки со структурой сначала кубического оксида TiO, затем тетрагональных фаз TiO_2 – анатаза и рутила. Известно, что фазы анатаза и рутила являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны 3.2 и 3.0 эВ, соответственно, а монооксид TiO, согласно [10], представляет из себя ионный кристалл с металлической проводимостью.

На рисунке показано изменение магнитных характеристик пленок $\text{Ti}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$ – коэрцитивной силы H_c и остаточной намагниченности в нулевом



Зависимость коэрцитивной силы H_c (♦) и остаточной намагниченности в нулевом поле M_0 (□) пленок $\text{Ti}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$ от удельного электросопротивления ρ

поле M_0 – в зависимости от их удельного электросопротивления. Измерения проводились с помощью вибрационного магнетометра в магнитном поле до

¹⁾e-mail: rmdp@girnet.ru

10 кЭ, направленном параллельно плоскости пленки. При комнатной температуре пленки обнаруживают ФМ поведение с выраженной петлей магнитного гистерезиса в диапазоне более четырех порядков величины удельного сопротивления. Величина магнитного момента, рассчитанная из значений намагниченности насыщения, составила $0.87\mu_B$ на атом Co в кубической фазе TiO и $0.57\mu_B$ в анатазе при составах фаз, близких к стехиометрическому. Однофазных образцов рутила в пределах указанного диапазона обнаружено не было. Из измерений коэффициента Холла оценена концентрация носителей заряда на границах существования ФМ фазы – соответственно $2 \cdot 10^{18}$ и $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ при подвижности носителей $0.3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Обращает на себя внимание резкое падение магнитных характеристик до нуля на границах указанного диапазона. ФМ отсутствует как в металлических пленках $\text{Ti}_{0.92}\text{Co}_{0.08}$, так и в высокоомных полупроводниковых пленках $\text{Ti}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$. Такой характер изменения магнитных характеристик указывает, скорее, на обменный механизм возникновения ФМ в материале [11], чем на связь ФМ с наличием магнитных кластеров кобальта. Действительно, исследование ферромагнитных образцов методом фотоэлектронной спектроскопии показало, что весь кобальт находится в окисленном состоянии (энергия спектральной линии Co $2p_{3/2} 781.0 \pm 0.5 \text{ эВ}$). Приведенная выше измеренная величина магнитного момента на атом Co в ферромагнитных пленках также оказывается значительно меньше, чем в металлическом кобальте ($1.71\mu_B$). В качестве возможного механизма возникновения ФМ в *n*-типном полупроводнике $\text{TiO}_{2-\delta}:\text{Co}$ С. Чамберс [11] предположил обменное взаимодействие магнитных ионов Co через электроны зоны проводимости, соответствующие избыточ-

ным вакансиям кислорода в кристаллической решетке. Отсутствие ФМ в металлической фазе Ti-Co, по видимому, объясняется аморфизацией материала.

В пленках $\text{Ti}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_{2-\delta}$, осажденных на подложке Si(100), слабый ферромагнетизм наблюдался только вблизи значений удельного сопротивления $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. При этом пленки были в основном аморфными с включениями фаз анатаза и рутила.

Авторы благодарны Ю. Б. Патрикееву за изготовление мишеней для магнетронного распыления и О. П. Сиделевой за контроль состава пленок локальным рентгеноспектральным методом.

1. Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono et al., *Science* **291**, 854 (2001).
2. S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow et al., *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3467 (2001).
3. W. K. Park, R. J. Ortega-Hertogs, J. S. Moodera et al., *J. Appl. Phys.* **91**, 8093 (2002).
4. A. Punnoose, M. S. Seehra, W. K. Park, and J. S. Moodera. *J. Appl. Phys.* **93**, 7867 (2003).
5. P. A. Stampe, R. J. Kennedy, Yan Xin, and J. S. Parker, *J. Appl. Phys.* **93**, 7864 (2003).
6. J. R. Simpson, H. D. Drew, S. R. Shinde et al., *arXiv:cond-mat/0205626*, (2002).
7. T. Fukumura, Y. Yamada, K. Tamura et al., *Jap. J. Appl. Phys. Lett.* **42**, 105 (2003).
8. S. A. Chambers, T. Droubay, C. M. Wang et al., *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1257 (2003).
9. J. Y. Kim, J. H. Park, B. J. Park et al., *Phys. Rev. Lett.* **90**, 017401 (2003).
10. T. Suzuki and R. Souda, *Surface Science* **445**, 506 (1999).
11. S. A. Chambers, *Materials Today* **5**, No. 4, 34 (2002).