

УДК 535.39

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ РУТИЛА (TiO_2), ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА С ВЫСОКИМИ ДОЗАМИ

И.Р. Вахитов, В.И. Нурджин, Ю.Н. Осин, Р.И. Хайбуллин

Аннотация

Монокристаллические (100)- и (001)-пластинки TiO_2 структуры рутила были имплантированы (подвергнуты облучению) ионами железа с энергией 40 кэВ при высокой дозе облучения $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см². Структурные и магнитные свойства поверхностного слоя рутила, модифицированного ионным облучением, были изучены методами сканирующей электронной микроскопии и индукционной магнитометрии. В результате высокодозной имплантации исходно прозрачные пластинки TiO_2 приобретают серый оттенок с сильным металлическим блеском, обусловленный формированием наночастиц металлического железа в облученном поверхностном слое рутила. Магнитные измерения показывают, что имплантированные железом образцы являются ферромагнитными при комнатной температуре. Наведенный в диамагнитной матрице рутила ферромагнетизм проявляет как анизотропию формы «легкая» плоскость, характерную для тонких ферромагнитных пленок, так и магнитную кристаллографическую 2- и 4-кратную анизотропию в плоскости (100)- и (001)-пластинок соответственно. Последнее указывает на то, что синтезированные ионной имплантацией наночастицы железа когерентно встроены в тетрагональную кристаллическую структуру рутила.

Ключевые слова: ионная имплантация, ферромагнетизм, магнитная анизотропия.

Введение

Ионная имплантация является эффективным методом модификации структурных и физических свойств поверхностных слоев различных материалов с использованием высокоэнергетических ионных пучков [1]. В основе данного метода лежит процесс принудительного внедрения ускоренных до высоких энергий ионов различных химических элементов в тонкий поверхностный слой твердотельной подложки. Толщина модифицированного слоя определяется как режимами и параметрами ионного облучения (в основном энергией и массой внедряемого иона), так и структурой (плотностью, химическими связями и т. д.) облучаемой подложки.

Рутит – тетрагональная модификация кристаллической структуры диоксида титана (TiO_2). Рутит является широкощелевым полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны 3.0 эВ ($\lambda = 413.0$ нм), прозрачным в оптическом диапазоне длин волн и диамагнетиком [2]. Однако легирование полупроводникового рутила магнитными элементами группы железа обуславливает ферромагнетизм в данном материале, что открывает широкие перспективы его использования в спинтронике [3]. Для получения образцов рутила с примесью железа в настоящей работе был использован метод ионной имплантации. Целью работы являлось исследование влияния имплантации магнитными ионами железа с высокой дозой на структурные и магнитные свойства исходно прозрачного и диамагнитного рутила.

1. Экспериментальная часть

Ионы Fe^+ (содержание изотопов железа в пучке 50% Fe^{56} : 50% Fe^{57}), ускоренные до энергии 40 кэВ, были имплантированы в (100)- и (001)-ориентированные монокристаллические пластинки рутила с дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² при плотности ионного тока 8 мкА/см² на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. Имплантация была выполнена при комнатной температуре в остаточном вакууме 10^{-5} Торр. С помощью компьютерного пакета SRIM-2008 [4] был произведен расчет глубинных профилей распределения ионов железа, имплантированных в матрицу TiO_2 структуры рутила, имеющего плотность 4.24 г/см³.

Элементный состав и морфологии поверхности облученных пластинок рутила были исследованы на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO'50, оборудованном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром Oxford INCA Energy 330. Магнитные измерения проводились на экспериментальном коэрцитивном спектрометре [5]. Зависимость величины наведенного магнитного момента от значения магнитного поля, приложенного либо в плоскости (in-plane геометрия), либо перпендикулярно плоскости (out-of-plane геометрия) образца, регистрировалась при комнатной температуре с разверткой магнитного поля до 500 мТл. При обработке результатов магнитных измерений диамагнитный вклад от подложки TiO_2 был вычтен, а величина регистрируемого магнитного момента была приведена к числу магнитных ионов железа, имплантированных в образец.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, А представлены кривые глубинных профилей распределения концентрации имплантированной примеси железа в матрице TiO_2 с учетом распыления облучаемой подложки. Как видно из рисунка, толщина модифицированного имплантацией поверхностного слоя рутила имеет величину порядка 40 нм и основная часть внедренной примеси железа залегает на глубине около 20 нм. С ростом дозы имплантации максимум распределения концентрации железа растет и сдвигается ближе к поверхности. Для заданной в наших экспериментах дозы имплантации $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² концентрация примеси железа принимает значение, равное $4.8 \cdot 10^{22}$ атом/см³, что составляет порядка 50 ат. % с учетом атомарной плотности рутила ($9.6 \cdot 10^{22}$ атом/см³). Столь высокая концентрация железа заведомо должна вести к преципитации примеси в форме наноразмерных частиц железа. Действительно, в работе [6] было показано, что основной магнитной фазой в исследуемых нами образцах рутила является α -фаза металлического железа.

Элементный анализ имплантированного слоя рутила показал наличие только внедренной примеси железа и структурообразующих элементов – титана и кислорода с пониженным содержанием последнего. На рис. 1, Б представлена морфология поверхности (100)-пластинки TiO_2 , имплантированной ионами железа. Видно, что поверхность образца в целом является гладкой, хотя и наблюдаются углубления (темные пятна) микронного размера овальной формы и полосы углубления, что связано с некачественной полировкой пластинок TiO_2 .

На рис. 2 представлены петли магнитного гистерезиса, регистрируемые при различных ориентациях сканирующего магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям пластинки TiO_2 , а также зависимости величины остаточной намагниченности исследуемых образцов от значений полярного (θ) и азимутального (ϕ) углов. Из анализа представленных на рис. 2, А кривых намагничивания, а также зависимостей на рис. 2, Б хорошо видно, что имплантированные железом пластинки рутила проявляют характерную для ферромагнитных пластин анизотропию формы. Так, пластинки легко намагничиваются до насыщения при

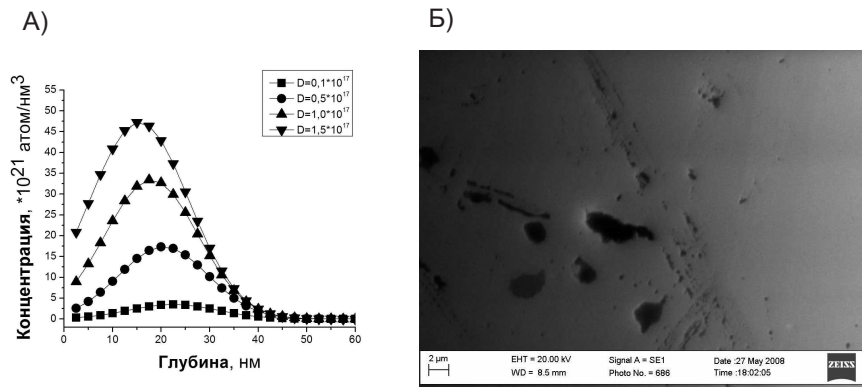


Рис. 1. А) глубинные профили распределения 40 кэВ ионов Fe в матрице (100)-пластинок TiO₂ при разных дозах имплантации с учетом распыления облучаемой подложки (коэффициент распыления равен $S = 1.2$ атом/ион); Б) морфология поверхности (100)-пластинок TiO₂, имплантированных ионами железа с дозой $1,5 \cdot 10^{17}$ ион/см²

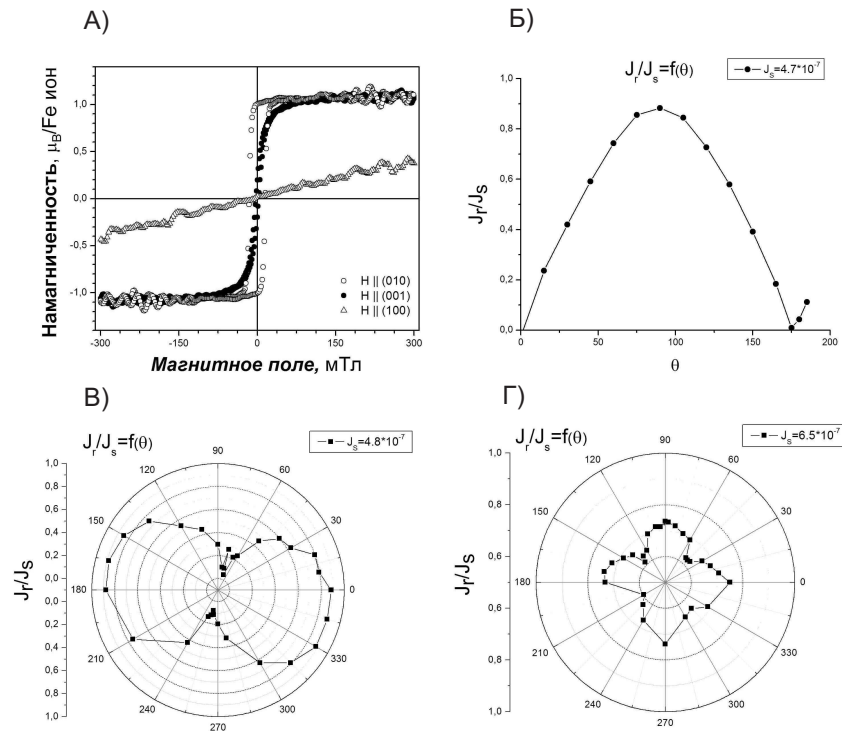


Рис. 2. А) кривые намагничивания (100)-пластинки TiO₂, имплантированной ионами железа с дозой $1,5 \cdot 10^{17}$ ион/см², при различных ориентациях магнитного поля по отношению к кристаллографическим осям пластинки; Б) зависимость отношения остаточной намагниченности к намагниченности насыщения (J_r/J_s) от полярного угла θ для (100)-пластинки TiO₂ с имплантированной примесью железа; В) и Г) зависимости той же величины (J_r/J_s) от азимутального угла ϕ для (100)- и (001)-пластинок TiO₂, имплантированных примесью железа, соответственно

приложении магнитного поля в плоскости пластины ($\theta = 90^\circ$), а при приложении магнитного поля вдоль нормали к пластине ($\theta = 0^\circ$) образец не насыщается даже при максимальной в наших экспериментах величине магнитного поля, равной $B_{\max} = 500$ мТл.

Из анализа представленных на рис. 2, В и Г полярных зависимостей отношения величин J_r/J_s (отношения остаточной намагниченности к намагниченности насыщения) видно, что имплантированная ионами железа (100)-пластина проявляет 2-кратную симметрию ферромагнитного отклика, а (001)-пластина – 4-кратную симметрию. Подобные угловые зависимости были получены и для величины коэрцитивного поля (не представлены). Принимая во внимание тетрагональную симметрию рутила, в которой [100]- и [001]-оси являются осями симметрии второго и четвертого порядка, соответственно, можно сделать вывод о том, что ионно-синтезированные частицы железа когерентно встроены в матрицу рутила.

Таким образом, было исследовано влияние имплантации быстрых ионов железа на структурные и магнитные свойства поверхностного слоя диоксида титана структуры рутила. Анализ результатов исследований показал, что в результате имплантации ионами железа с высокой дозой в облученном слое рутила формируются наночастицы (гранулы) α -фазы металлического железа. Ионно-синтезированные гранулы железа обуславливают ферромагнитный отклик в имплантированных пластинках TiO_2 при комнатной температуре. Обнаружено сильное влияние кристаллографической ориентации облучаемых пластин на магнитную анизотропию, регистрируемую в плоскости пластин: имплантированные (100)-пластинки проявляют 2-кратную, а (001)-пластинки – 4-кратную симметрию ферромагнитного отклика.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 10-02-01130-а) и Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (госконтракт № П902).

Summary

I.R. Vakhitov, V.I. Nujdin, Y.N. Osin, R.I. Khaibullin. Study of the Structural and Magnetic Properties of Rutile (TiO_2) Heavily Implanted with Iron Ions.

Single-crystalline (100)- and (001)-films of titanium dioxide (TiO_2) were implanted by Fe ions with an energy of 40 keV with a high dose of irradiation of $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см². Structural and magnetic properties of the surface layer of the irradiated samples were studied using scanning electron microscopy and inductive magnetometry. As a result of high-dose implantation the originally transparent TiO_2 films became grey with strong metallic luster due to the formation of metal iron nanoparticles in the irradiated surface layer of rutile. Magnetic measurements showed that the iron-implanted samples are ferromagnetic at room temperature. The ferromagnetism shows easy-plane anisotropy, which is typical for thin ferromagnetic films. In addition, 2- and 4-fold magnetic anisotropy in the surface plane was revealed for the (100)- and (001)-samples, respectively. The latter observation indicates that the iron nanoparticles synthesized by ion implantation are coherently embedded in the tetragonal crystal structure of rutile.

Key words: ion implantation, ferromagnetism, magnetic anisotropy.

Литература

1. Руссел Х., Руге И. Ионная имплантация. – М.: Наука, 1983. – 360 с.
2. Diebold U. The surface science of titanium oxide // Surf. Sci. Rep. – 2003. – V. 48. – P. 53–229.

3. *Prellier W., Fouchet A., Mercey B.* Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status // *J. Phys.: Cond.Matt.* – 2003. – V. 15 – P. R1583–R1601.
4. *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.* The Stopping and Range of Ions in Solids. – N. Y.: Pergamon Press, 1985. – URL: <http://www.srim.org>.
5. Пат. 81805 Рос. Федерация. Коэрцитивный спектрометр / Нургалиев Д.К., Ясенов П.Г. – № 2008125924/22; заяв. 17.06.2008; опубл. 27.03.2009, Бюл. № 19.
6. *Дулов Е.Н., Ивойлов Н.Г., Хрипунов Д.М., Тагиров Л.Р., Хайбуллин Р.И., Валеев В.Ф., Нурсдин В.И.* Мессбауэровские исследования магнитного фазового состава монокристаллического рутила (TiO_2), имплантированного ионами железа// Письма в ЖТФ. – 2009. –Т. 35, Вып. 11 – С. 1–9.

Поступила в редакцию
30.06.10

Вахитов Искандер Рашидович – студент физического факультета Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: ujay@mail.ru

Нуждин Владимир Иванович – научный сотрудник КФТИ им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: nuzhdin@kfti.knc.ru

Осин Юрий Николаевич – научный сотрудник Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН.

E-mail: osin@kfti.knc.ru

Хайбуллин Рустам Ильдусович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН и лаборатории ФМНС кафедры ФТТ Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: rikkfti@mail.ru