

Co : TiO₂ 稀磁半导体研究进展*

赵义平,方晓东,苏清磊,邓赞红,陶汝华,董伟伟,王涛,李达,朱雪斌

(中国科学院安徽光学精密机械研究所,合肥 230031)

摘要 Co : TiO₂ 作为一种很有希望在自旋电子学器件中获得重要应用的室温稀磁半导体材料,最近几年获得了广泛关注。首先介绍了该体系的制备方法,如分子束外延、溅射、化学方法等,然后就 Co : TiO₂ 薄膜的输运性质和磁性作了较为详细的阐述,对比较有争议的微结构和磁性起源问题也进行了探讨。归纳总结了目前在各方面的进展和存在的问题,并针对这些问题提出了今后的一些研究方向。

关键词 钴 二氧化钛 稀磁半导体

Development of Co : TiO₂ Diluted Magnetic Semiconductor

ZHAO Yiping, FANG Xiaodong, SU Qinglei, DENG Zanhong, TAO Ruhua,
DONG Weiwei, WANG Tao, LI Da, ZHU Xuebin

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract Co : TiO₂ system has attracted a great deal of interest in recent years as a promising diluted magnetic semiconductor(DMS) at room temperature. In this paper, the growth methods of Co : TiO₂ films such as molecular beam epitaxy, sputtering and sol-gel are introduced, then the transport and magnetic properties are expounded. Two controversial problems including microstructure and origin of magnetism are also discussed. At the same time, the achievements and problems in this research field are summarized. Finally, some suggestions are put forward in view of the current research situation.

Key words Co, TiO₂, diluted magnetic semiconductor

现代信息行业主要利用半导体材料中的电荷运动来处理信息和利用磁性材料中的磁矩来存储信息,如果将电荷运动和自旋极化这两种特性综合起来利用,就会带来信息产业的革命性进步,自旋电子学正是研究这一问题的新兴学科分支^[1,2]。自旋电子学中,把磁性过渡族金属离子或稀土金属离子部分替代半导体中的非磁性阳离子之后所形成的一类半导体材料称作稀磁半导体(DMS)。稀磁半导体是制作高效、低功耗的自旋电子学器件的重要材料之一^[3]。前期对稀磁半导体的研究主要集中在 II-VI 族^[4]和 III-V 族^[5]半导体材料的磁性掺杂方面。但这类材料中仅有 ZnO、GaN 可以出现室温铁磁性^[5],其它材料的居里温度均小于 200K,从而限制了这些材料在室温下的应用。自 2001 年日本学者 Matsumoto 等在 Co : TiO₂ 体系中发现室温铁磁性以来^[6],世界各国广泛开展了 TiO₂ 基稀磁半导体的研究工作,尝试了多种制备方法和表征手段,以期对该类新型材料进行全面的认识。目前,Co : TiO₂ 稀磁半导体的研究日趋成熟,对其磁性起源的本质也进行了许多探索。本文对 Co : TiO₂ 稀磁半导体的制备方法和磁性起源进行了阐述,以期对该体系的研究现状有较为全面的认识。

1 二氧化钛晶体结构

二氧化钛在光催化^[7,8]和稀磁半导体方面都有重要应用,自然界中有 3 种晶型,分别是金红石、锐钛矿和板钛矿^[9],其晶胞结构如图 1 所示。每个氧离子相邻 3 个钛离子,而钛离子位

于相邻的 6 个氧离子所形成的八面体中心。这 3 种晶型的主要差别是八面体的内部扭曲和相互结合方式不同。金红石属于四方晶系,空间群为 $P_{42/mnm}$,晶格常数 $a = 0.4592\text{nm}$, $c = 0.2957\text{nm}$;锐钛矿也属于四方晶系,但空间群为 $I_{41/amd}$,晶格常数 $a = 0.3784\text{nm}$, $c = 0.9512\text{nm}$;板钛矿属于正交晶系,空间群为 P_{bca} ,晶格常数 $a = 0.9191\text{nm}$, $b = 0.5463\text{nm}$, $c = 0.5157\text{nm}$ 。它们都是宽带半导体,在可见光范围内透明,室温下锐钛矿的禁带宽度为 3.2eV,金红石的禁带宽度为 3.0eV。其中,金红石是高温稳定相,锐钛矿、板钛矿是低温亚稳相。但选择合适的衬底可以外延生长出稳定的锐钛矿膜^[6]。

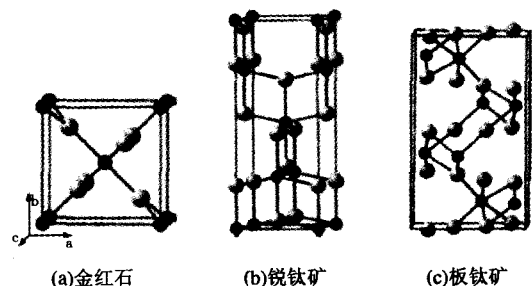


图 1 二氧化钛结构示意图

2 可以掺杂的磁性元素

TiO₂ 基稀磁半导体一般是在 Ti 位掺杂磁性元素,磁性元

* 中科院百人计划资助项目

赵义平,博士研究生 Tel:0551-5593508 E-mail:zhaoyip2004scale@yahoo.com.cn

素包括过渡金属和稀土金属元素,考虑到掺杂离子半径需要与钛离子半径相近,在 TiO_2 基稀磁半导体内仅可以掺杂第四周期从钒到镍的6种元素。目前的报道也大量集中在这些方面,其中, $\text{Co}:\text{TiO}_2$ 体系的研究最为广泛。图2是 TiO_2 掺杂不同磁性元素时的饱和磁化强度,从图2中可以看出,随掺杂元素的种类不同,饱和磁化强度有较明显的差别。

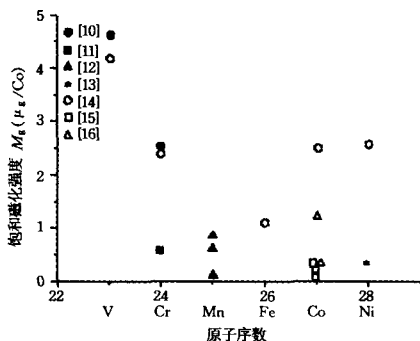


图2 掺杂不同磁性元素获得的饱和磁化强度

3 $\text{Co}:\text{TiO}_2$ 薄膜制备研究进展

薄膜的制备方法和工艺参数对稀磁半导体薄膜的晶化、取向和微结构、输运性能和磁性都有较大的影响。目前 TiO_2 薄膜生长的方法主要有以下几种。

3.1 分子束外延

包括激光分子束外延(Laser molecular beam epitaxy, LMBE),也可称为脉冲激光沉积(Pulsed laser deposition, PLD)^[6,14~28]、氧离子辅助分子束外延(Oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy, OPA-MBE)^[29~31]。这类方法是在超高真空条件下进行的慢速蒸发镀膜,若选用合适的衬底可以实现薄膜的外延生长。PLD法是近20年来发展的一项薄膜制备技术。其过程为:首先将高功率的激光脉冲聚焦作用于靶材表面,在靶材表面产生高温等离子体后,使其定向局域膨胀从而在衬底上形成薄膜。PLD法操作相对简单,并具有同组分沉积、易在较低温度下实现外延生长、易进行多层外延异质结生长等优点而广泛应用于 $\text{Co}:\text{TiO}_2$ 膜的制备。

3.2 溅射方法

包括磁控溅射^[32~34]、反应溅射^[35,36]。溅射是在真空系统中通过少量惰性气体(如氩气)使其放电产生离子(Ar^+),再经偏压加速后轰击靶材(阴极),溅射出靶材原子到衬底上形成薄膜。若再加上一个平行于阴极表面的磁场,就可以将初始电子的运动限制在邻近阴极的区域,从而增加气体原子的电离效率,实现磁控溅射。溅射过程中还可以同时通进少量活性气体,使其与靶材原子在衬底上反应形成化合物薄膜,从而实现反应溅射。该类方法也可实现薄膜的外延生长。图3是用磁控溅射法制备的 $\text{Co}:\text{TiO}_2$ 薄膜的高分辨电子显微图像,图3(a)为低倍放大图像,图3(b)为选区电子衍射图像。从图中可以看出所获得的样品是外延膜且不存在杂相。

3.3 化学方法

包括溶液沉积法^[36~38]、喷雾热解法^[39]和化学气相沉积(Chemical vapor deposition, CVD)^[40]。其中,溶液沉积法首先需配制前驱体溶液或溶胶,然后用旋转或浸渍法在衬底上形成

凝胶膜,再经合适的热处理过程即可获得所需的薄膜;喷雾热解法是将前驱体溶液以喷雾的方式沉积到具有一定温度的衬底上,再经热解处理从而获得所需的薄膜;化学气相沉积则是利用化合物气体在适当温度下热解(或置换或还原反应)生成所需材料后,再在一定温度的衬底上沉积成膜。这些方法也可以通过工艺控制获得外延膜材料。

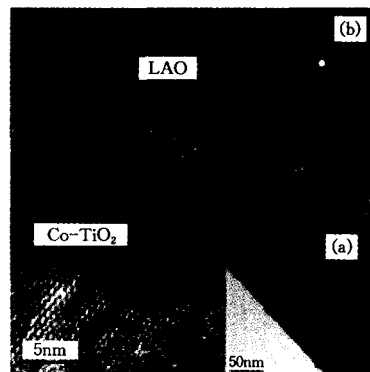


图3 磁控溅射法制备的 $\text{Co}:\text{TiO}_2$ 薄膜的高分辨电子显微图像

3.4 离子注入法

即将 Co 以离子注入的方式掺入 TiO_2 薄膜中,从而制备出 TiO_2 基稀磁半导体膜^[41]。

3.5 互扩散法

即在 TiO_2 膜上沉积一层 Co ,再利用互扩散从而得到 $\text{Co}:\text{TiO}_2$ 的稀释磁性半导体膜^[42]。

4 $\text{Co}:\text{TiO}_2$ 薄膜的输运性质

4.1 导电类型

$\text{Co}:\text{TiO}_2$ 稀磁半导体的最初发现者 Matsumoto^[6] 用 LMBE 方法在 LaAlO_3 衬底上,以衬底温度 $950\sim 1000\text{K}$,氧分压 $133.32\times 10^{-6}\sim 133.32\times 10^{-5}\text{Pa}$ 之间外延生长的 $\text{Ti}_{0.93}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$ 薄膜的 R-T 曲线接近半导体,载流子浓度为 $10^{18}/\text{cm}^3$,基本不依赖于 Co 的掺杂量。

D. H. Kim 等^[17] 用 PLD 法在 600°C 的 SrTiO_3 衬底上生长了外延的 $\text{Ti}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ 薄膜,发现氧分压在 $4.4\times 10^{-5}\sim 133.32\times 10^{-4}\text{Pa}$ 之间的薄膜,其电阻率在室温附近表现为金属行为,在低温下表现为绝缘体行为,只有氧分压为 $133.32\times 10^{-7}\text{Pa}$ 时例外, Kim 认为这是由于低氧压下薄膜的不均一引起的。

K. A. Griffin 等^[32] 用磁控溅射法在 550°C 的 LaAlO_3 衬底上, $5.33\times 10^{-1}\text{Pa}$ Ar 气氛下生长的 $\text{Co}:\text{TiO}_2$ 薄膜均表现为绝缘体行为。

Y. Yamada 等^[18] 在 LaSrAlO_4 衬底上, $133.32\times 10^{-6}\text{Pa}$ 氧分压下外延生长了不掺杂的 TiO_2 薄膜^[16],其导电类型随衬底温度而变化, 600°C 时为金属行为, 700°C 时为半导体行为, 850°C 时为绝缘体行为。在衬底温度为 700°C ,其它工艺参数相同情况下生长的 $\text{Co}:\text{TiO}_2$ 薄膜,掺杂量为 3%、5% 时从 $100\sim 300\text{K}$ 导电性表现为金属,只有掺杂量为 10% 的薄膜是半导体(如图 4 所示)。载流子浓度在低掺杂时均约为 $10^{19}/\text{cm}^3$,掺杂量为 10% 时较小。

从上述研究结果可以看出, $\text{Co}:\text{TiO}_2$ 薄膜的导电行为与沉积过程中的衬底温度、氧分压及 Co 的掺杂浓度均有关系,其

中,载流子浓度主要受沉积过程中氧分压的控制。

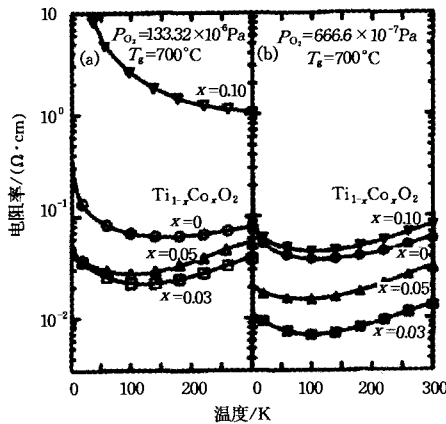


图4 不同氧分压下制备的 Ti_{1-x}Co_xO₂ 薄膜的 R-T 曲线^[18]

4.2 霍尔效应

磁性材料的霍尔效应通常由两部分构成:

$$\rho_{xy} = \frac{E_y}{J_x} = R_0 B + R_A \mu_0 M_s$$

式中: ρ_{xy} 代表霍尔电阻, E_y 表示垂直于磁场和电流的电场强度, J_x 表示电流密度, R_0 表示正常霍尔系数, R_A 表示反常霍尔系数, μ_0 表示真空磁导率, M_s 是与磁场有关的自发磁化强度。S. R. Shinde 等^[19]在本底真空为 2.666×10^{-6} Pa 下采用 PLD 法在 γ -Al₂O₃ 衬底上生长 Co 掺杂量为 2at% 的金红石相 Co : TiO₂ 薄膜,分别在 300K 和 200K 温度下对样品进行霍尔效应测量,霍尔电阻与磁场强度的关系见图 5。

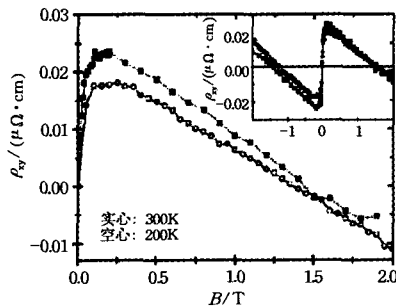


图5 Co : TiO_{2-x} 薄膜的霍尔电阻^[19]

从图 5 可以看出,低场下(小于 0.1T) ρ_{xy} 随磁场增加而迅速上升,在 0.1T 处出现最大值,而后随磁场增加 ρ_{xy} 逐渐减小。 ρ_{xy} 行为产生变化的转变点对应于由 M-H 曲线测得的饱和时的外加磁场强度。因此认为,低场下 ρ_{xy} 的增加主要来源于反常霍尔效应,即由于载流子浓度较高,导电电子与掺杂原子磁动量之间的自旋轨道相互作用引起的非对称散射导致电阻在低场下随磁场增加而迅速增加。另外,作者也提到,反常霍尔效应并不表明铁磁性一定起源于载流子的调制行为,也有可能源自于与 Co 相关的第二相团簇。

4.3 磁阻

一般说来,DMS 中存在着磁阻效应,这种效应来源于磁性离子与载流子之间的交换作用。随外加磁场增加,导带发生分裂,使得费米面与迁移边的相对位置发生变化,从而导致电阻的变化,产生磁阻效应。磁阻一般表示为:

$$MR = \frac{R(H) - R(0)}{R(H)}$$

式中: $R(H)$ 、 $R(0)$ 分别表示有无磁场下的电阻。

S. R. Shinde 等^[20]在 3K 下测量了 Co 掺杂量分别为 0、1at%、2at%、7at% 的 Co : TiO₂ 膜的 MR-H 行为,其结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,所有样品均显示出正磁阻效应,且只在低温下 MR 才较明显,磁阻与所加磁场呈现二次方依赖关系。3K 时,未掺杂样品的磁阻为 6%,1at%Co 掺杂样品的磁阻高达 23%,2at%Co 掺杂样品的磁阻为 40%,而对于更高掺杂量样品的磁阻表现出饱和现象,这可能是由于多余的 Co 形成团簇所导致。对于正磁阻的起源,可以认为是由于氧空位所引起的杂质态靠近导带底部,从而与 Co 自旋耦合造成塞曼分裂,低的分裂带被占据导致电阻增加,因此呈现正磁阻效应。

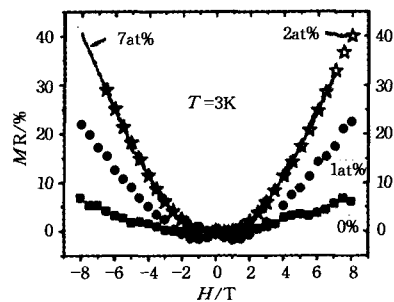


图6 锐钛矿型 Ti_{1-x}Co_xO_{2-x} 薄膜在低温下的磁阻^[20]

5 Co : TiO₂ 薄膜的磁性

目前大部分报道认为 Co : TiO₂ 薄膜具有铁磁性,而不论薄膜输运行为是金属行为还是绝缘体行为或半导体行为,只要饱和磁化强度在 0~3 μ_B /Co 之间,饱和磁化强度大体上都随沉积过程中氧分压的升高而下降^[16](如图 7 所示);另一方面,从图 8 中可以看出,饱和磁化强度随掺杂量增加而升高,但矫顽力随掺杂量增加而下降,这可能与富 Co 相的出现有关^[40]。

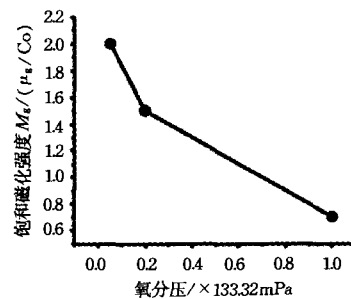


图7 饱和磁化强度与氧分压的关系图^[16]

锐钛矿型 Co : TiO₂ 薄膜中饱和磁化强度的分布范围较宽,最高的可超过 2.5 μ_B /Co,最低的可低于 0.5 μ_B /Co。金红石型 Co : TiO₂ 薄膜中单离子饱和磁化强度一般不超过 1.5 μ_B /Co。报道表明,所有铁磁性样品铁磁转变的居里温度均在 400K 以上。其中,S. R. Shinde 等^[20]用 PLD 法制备的 Co : TiO₂ 薄膜中存在 Co 团簇,其居里温度为 1180K,经过高温退火后,Co 团簇消失, T_C 降为 650K。

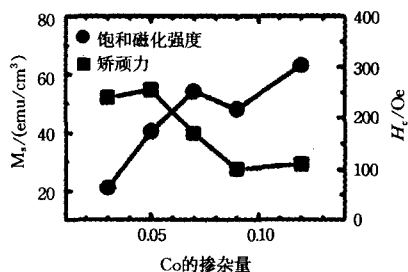


图8 锐钛矿型 $Ti_{1-x}Co_xO_2$ 薄膜中饱和磁化强度、矫顽力与掺杂量的关系

另外,也有 Co : TiO_2 薄膜没有磁性的情况,例如 D. H. Kim 等^[28]发现 Co : TiO_2 薄膜在 $900^\circ C$ 、13.33Pa 氧气氛中退火后铁磁性消失,其原因尚不清楚。

6 Co : TiO_2 薄膜的微结构与铁磁性起源

到目前为止,Co : TiO_2 薄膜的铁磁性起源尚存在争论。一种观点认为,铁磁性源于与 Co 团簇有关的第二相,属于非本征行为^[25];另一种观点认为,铁磁性是本征特性,可能源自于以载流子为媒介的 RKKY 作用^[26]、或双交换作用^[24]、或缺陷的色心效应^[43]、或束缚磁极化子^[44];且大部分观点在相关实验中得到了支持。

6.1 Co 的分布及价态

一般认为在较慢的生长速度和较高的氧分压下易获得均匀的 Co : TiO_2 薄膜,即 Co 进入 TiO_2 晶格。不同报道中,实现均匀掺杂的最大掺杂量有较大差别,最高可达 10at%,而有的报道中,在较低掺杂浓度下就会产生富 Co 相或 Co 团簇,基本上位于薄膜表面或薄膜与衬底的界面处,这可能与生长工艺和参数有关。X. F. Yao 等^[35]通过 XPS 研究发现在所制备的锐钛矿型 Co : TiO_2 薄膜中 Co 为二价,铁磁性可由 RKKY 模型得到解释。Makoto Murakami 等^[25]在 $\alpha-Al_2O_3$ 基底上生长了金红石型 Co : TiO_2 薄膜,采用 TEM 测量没有发现 Co 团簇;而通过 XANES 和 XPS 对 Co 价态进行研究却发现 Co 为二价和零价,表明薄膜中有 TEM 看不到的微小 Co 团簇,不能排除 Co 团簇导致铁磁性的可能。L. Cui 等用 PLD 方法在 $LaAlO_3$ 衬底上生长了锐钛矿型的 Co : TiO_2 薄膜,通过 EELS 研究发现 Co 的价态既有二价也有三价,因此作者认为铁磁性起源于 Co^{2+} 和 Co^{3+} 之间的双交换作用^[24]。从上述结果可以看出,不同研究小组所制备的 Co : TiO_2 薄膜中 Co 的分布及价态虽然存在较大差别,但均具有铁磁性,且对磁性的解释也各不相同,需要进一步研究来确定 Co : TiO_2 中磁性的起源。

James M. Sullivan 等^[45]通过计算得到了不同位置、不同价态 Co 离子的磁矩,其结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,不同价态不同位置的 Co 离子的磁矩有显著差别,这对研究磁性起源具有指导意义。

6.2 氧空位

氧空位对薄膜内 Co 的分布、导电性和磁性均有影响。一般认为,氧空位越多越易形成 Co 团簇,且氧空位越多薄膜的导电性越好、磁性也越强。氧空位对磁性的影响机理还不清楚,有可能是氧空位直接参与了交换作用,也有可能是氧空位导致了 Co 团簇的产生或提高了载流子浓度从而对磁性产生影响。

John E. Jaffe 等^[46]通过计算发现,Co 与氧空位很容易形成复合体,这种复合体对于薄膜的相稳定及磁性的产生都有重要影响。计算结果还表明,铁磁性起源于束缚磁极化子或者色心效应的可能性比以载流子为媒介的交换作用更大。

表 1 不同 Co 缺陷的磁矩^[45]

缺陷	电荷	价态	M/μ_B
Co_n	1	V	2.0
	0	IV	1.0
	-1	III	0.0
Co_m	-2	II	1.0
	2	II	1.0
	1	I	2.0
Co_nVo-o	0	0	1.0
	1		2.0
	0	(II)	1.0
Co_nVo-ab	1		0.0
	0	(II)	1.0

6.3 载流子浓度

T. Hitosugi 等^[26]通过在 Co : TiO_2 和 Fe : TiO_2 薄膜中再掺入 Nb 的方式调节载流子浓度,并研究了载流子浓度对磁性的影响。研究发现,随 Nb 掺杂量增加,载流子浓度增加,导电行为由半导体行为转变金属行为,铁磁性增强,且在 $Ti_{0.92}Nb_{0.03}Co_{0.05}O_2$ 薄膜中发现了反常霍尔效应。这些情况表明, TiO_2 基稀磁半导体内铁磁性的产生与载流子浓度有密切关系,载流子的极化表明载流子参与了自旋交换作用。

7 结语

对 Co : TiO_2 稀磁磁性半导体薄膜的制备方法和磁性起源进行了阐述。可以看出,目前 Co : TiO_2 稀磁磁性半导体薄膜的制备方法多种多样。但即使采用相近的制备方法,所得到的样品的微结构和磁性也存在着显著差别,对磁性起源目前尚不清楚。另外,对该方向的器件研究还少见报道。系统研究 Co : TiO_2 稀磁磁性半导体薄膜的制备及磁性起源是目前迫切需要解决的问题,一旦可以成功制备出稳定的、具有本征铁磁性的 Co : TiO_2 稀磁磁性半导体薄膜将会大大促进自旋电子器件的应用。

参考文献

- Gary A Prinz. Magnetolectronics. Science, 1998, 282: 1660
- Wolf S A, et al. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. Science, 2001, 294: 1488
- Pearnton S J, et al. Advances in wide bandgap materials for semiconductor spintronics. Mater Sci Eng R, 2003, 40: 137
- 任天令,等. II-VI 族半导体研究概观. 物理, 1996, 25(11): 662
- 闫发旺,等. III-V 族半导体材料的研究与进展. 半导体情报, 2001, 38(6): 2
- Yuji Matsumoto, et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal doped titanium dioxide. Science, 2001, 291: 854

- 7 于向阳,等. 二氧化钛光催化材料的应用进展. 材料导报, 2000, 14(2): 38
- 8 尹立松,等. 二氧化钛光催化研究进展及应用. 材料导报, 2000, 14(12): 23
- 9 符春林,等. 二氧化钛晶形转变研究进展. 材料导报, 1999, 13(3): 37
- 10 Nguyen Hoa Hong, et al. Magnetic structure of V : TiO₂ and Cr : TiO₂ thin films from magnetic force microscopy measurements. J Appl Phys, 2005, 97(10): 323
- 11 Osterwalder J, et al. Growth of Cr-doped TiO₂ films in the rutile and anatase structures by oxygen plasma assisted molecular beam epitaxy. Thin Solid Films, 2005, 484: 289
- 12 Wang Zhenjun, et al. Room-temperature ferromagnetism in manganese doped reduced rutile titanium dioxide thin films. J Appl Phys, 2004, 95(11): 7384
- 13 Cho J H, et al. Room-temperature ferromagnetism in highly-resistive Ni-doped TiO₂. Appl Phys Lett, 2006, 88(9): 092505
- 14 Nguyen Hoa Hong, et al. Ferromagnetism in transition-metal-doped TiO₂ thin films. Phys Rev B, 2004, 70(19): 195204
- 15 Hoa Hong Nguyen, et al. Substrate effects on the room-temperature ferromagnetism in Co-doped TiO₂ thin films grown by pulsed laser deposition. J Appl Phys, 2004, 95(11): 7378
- 16 Xin Y, et al. The effect of oxygen pressure on the microstructures of Co-doped rutile TiO₂ thin films grown by pulsed laser deposition. J Crystal Growth, 2006, 290: 459
- 17 Kim D H, et al. Investigations on the nature of observed ferromagnetism and possible spin polarization in Co-doped anatase TiO₂ thin films. J Appl Phys, 2003, 93(10): 6125
- 18 Yamada Y, et al. Epitaxial growth and physical properties of a room temperature ferromagnetic semiconductor; Anatase phase Ti_{1-x}Co_xO₂. J Appl Phys, 2004, 96(9): 5097
- 19 Higgins J S, et al. Hall effect in cobalt-doped TiO_{2-δ}. Phys Rev B, 2004, 69(7): 073201
- 20 Shinde S R, et al. Ferromagnetism in laser deposited anatase Ti_{1-x}Co_xO_{2-δ} films. Phys Rev B, 2003, 67(11): 115211
- 21 Hyuck Soo Yang, et al. Structural and magnetic properties of cobalt-doped rutile thin films deposited on TiN-Si. J Appl Phys, 2005, 97(4): 043902
- 22 Hyuck Soo Yang, et al. Growth and properties of Co-doped TiO₂ thin films grown on buffered Si substrate. J Appl Phys, 2004, 95(11): 7192
- 23 Shinde S R, et al. Co-occurrence of superparamagnetism and anomalous hall effect in highly reduced cobalt-doped rutile TiO_{2-δ} films. Phys Rev Lett, 2004, 92(16): 166601
- 24 Cui M L, et al. Cobalt valence in epitaxial Ti_{0.93}Co_{0.07}O₂ anatase. Appl Phys Lett, 2004, 85(10): 1698
- 25 Makoto Murakami, et al. Cobalt valence states and origins of ferromagnetism in Co doped TiO₂ rutile thin films. J Appl Phys, 2004, 95(10): 5330
- 26 Hitosugi T, et al. Carrier induced ferromagnetism in Nb doped Co : TiO₂ and Fe : TiO₂ epitaxial thin film. J Appl Phys, 2006, 99(8): 08M121
- 27 Stampe P A, et al. Investigation of the cobalt distribution in the room temperature ferromagnet TiO₂ : Co. J Appl Phys, 2003, 93(10): 7864
- 28 Kim D H, et al. effects of high-temperature postannealing on magnetic properties of Co-doped anatase TiO₂ films. Phys Rev B, 2005, 71(1): 014440
- 29 Chambers S A, et al. Epitaxial growth and properties of ferromagnetic co-doped TiO₂ anatase. Appl Phys Lett, 2001, 79(21): 3467
- 30 Kaspar T C, et al. Co-doped anatase TiO₂ heteroepitaxy on Si (001). J Appl Phys, 2005, 97(7): 073511
- 31 Chambers S A, et al. Epitaxial growth and properties of MBE-grown ferromagnetic Co-doped TiO anatase films on SrTiO₃(001) and LaAlO₃(001). Thin Solid Films, 2002, 418: 197
- 32 Griffin K A, et al. Intrinsic ferromagnetism in insulating cobalt doped anatase TiO₂. Phys Rev Lett, 2005, 94(15): 157204
- 33 Griffin K A, et al. Cobalt-doped anatase TiO₂: A room temperature dilute magnetic dielectric material. J Appl Phys, 2005, 97(10): 10D320
- 34 Yao X F, et al. Binding state and microstructure analyses of Co-doped TiO₂ thin film. J Appl Phys, 2004, 95(11): 7375
- 35 Jeong B S, et al. Properties of anatase Co_xTi_{1-x}O₂ thin films epitaxially grown by reactive sputtering. Thin Solid Films, 2005, 488: 194
- 36 Young Ran Park, et al. Structural and optical properties of rutile and anatase TiO₂ thin films; Effects of Co doping. Thin Solid Films, 2005, 484: 34
- 37 In-Bo Shim, et al. Growth of ferromagnetic semiconducting cobalt-doped anatase titanium thin films. J Appl Phys, 2002, 91(10): 7914
- 38 Huang Chunming, et al. Structural and optical properties of Ti_{1-x}Co_xO₂ films prepared by sol-gel spin coating. Thin Solid Films, 2006, 505: 141
- 39 Manivannan A, et al. Magnetism of Co-doped titania thin films prepared by spray pyrolysis. Appl Phys Lett, 2003, 83(1): 111
- 40 Nak-Jin Seong, et al. Semiconducting and ferromagnetic properties of Ti_{1-x}Co_xO₂ thin films grown by liquid-delivery metalorganic chemical vapor deposition. J Vac Sci Techn B, 2004, 22(2): 762
- 41 Kim D H, et al. Superparamagnetism in Co-ion-implanted anatase TiO₂ thin films and effects of postannealing. Appl Phys Lett, 2003, 83(22): 4574
- 42 Chai J W, et al. Annealing temperature dependence of ferromagnetism of rutile Co-TiO₂ (100). Appl Phys Lett, 2005, 86(22): 222505
- 43 Coey J M D. High-temperature ferromagnetism in dilute magnetic oxides. J Appl Phys, 2005, 97(10): 10D313
- 44 John E Jaffe, et al. Oxygen vacancies and ferromagnetism in Co_xTi_{1-x}O_{2-x-y}. J Appl Phys, 2005, 97(7): 073908
- 45 James M Sullivan, et al. Theory of dopants and defects in Co-doped TiO₂ anatase. Phys Rev B, 2003, 67(14): 144415