

## МОДИФИКАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДА ЦИНКА ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ КОБАЛЬТА

В.И. Головчук<sup>1)</sup>, А.И. Гумаров<sup>2, 3)</sup>, Ю.А. Бумай<sup>4)</sup>, М.Г. Лукашевич<sup>1)</sup>,  
В.Б. Оджаев<sup>1)</sup>, А.А. Харченко<sup>1)</sup>, Р.И. Хайбуллин<sup>2, 3)</sup>

<sup>1)</sup> Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [Lukashevich@bsu.by](mailto:Lukashevich@bsu.by)

<sup>2)</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия, [amir@gumarov.ru](mailto:amir@gumarov.ru)

<sup>3)</sup> Казанский физико-технический институт,  
Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, [rik@kfti.knc.ru](mailto:rik@kfti.knc.ru)

<sup>4)</sup> Белорусский национальный технический университет,  
пр. Независимости 65, 220013 Минск, Беларусь, [yuabumai@bntu.by](mailto:yuabumai@bntu.by)

Представлены оптические спектры пропускания и отражения монокристаллических пластинок оксида цинка (ZnO), имплантированных ионами Co<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ в интервале доз (0.5-1.5)·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup>. В имплантированных образцах наблюдаются три полосы поглощения:  $\lambda_1 = 567$ ,  $\lambda_2 = 610$  и  $\lambda_3 = 660$  нм, которые сдвигаются в длинноволновую область с увеличением дозы имплантации. Коэффициент отражения при регистрации с имплантированной стороны пластинки ZnO монотонно возрастает с увеличением дозы. При регистрации спектров отражение с обратной (не имплантированной стороны) на краю оптического пропускания регистрируется скачок отражения. Эволюция оптических свойств пластинок ZnO с ростом дозы имплантации обсуждается в рамках модели формирования в облученном слое ZnO твердого раствора замещения ионов внедренной примеси и наноразмерных включений металлического кобальта.

### Введение

Оксид цинка, легированный ионами 3d-группы, является одним из перспективных материалов для создания полупроводников с магнитным упорядочением при комнатной температуре [1]. Синтез таких материалов открывает широкие перспективы создания новых приборов на основе магнитооптических эффектов, так как их спиновым состоянием можно управлять поляризованным электромагнитным излучением. В данной работе представлены результаты изучения оптических характеристик (пропускание и отражение) оксида цинка, имплантированного ионами кобальта, в которых ранее наблюдался переход диэлектрик-металл с магнитным упорядочением при комнатной температуре [2].

### Методика эксперимента

Монокристаллические пластинки ZnO (Crystec, Германия) с ориентацией плоскости перпендикулярно оси [0001] были имплантированы ионами Co<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ в интервале доз (0.5 – 1.5)·10<sup>17</sup> см<sup>-2</sup> при плотности тока 4 мкА/см<sup>2</sup>. Имплантация проводилась при комнатной температуре в вакууме 10<sup>-5</sup> Па на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3. Расчет проецированного пробега для 40 кэВ ионов Co<sup>+</sup> в матрице ZnO был выполнен по программе SRIM – 2008 [3] и составил величину R<sub>p</sub> ≈ 20 нм. Спектральные зависимости коэффициентов пропускания и отражения измерялись на спектрометре PROSCAN MC-122 в диапазоне длин волн 200-1000 нм при комнатной температуре в геометрии нормального падения света как на имплантированную, так и на обратную (не имплантированную) сторону пластинки ZnO.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны спектры пропускания как исходной пластинки ZnO (кривая 1), так и подобных пластинок, имплантированных ионами кобальта с разными дозами (кривые 2, 3, 4). Хоро-

шо видно, что имплантация приводит к существенному уменьшению величины пропускания с ростом дозы имплантации. При этом, величина и край оптического пропускания не зависят от стороны падения свет, т.е. при регистрации спектров с имплантированной и не имплантированной стороны пластинки ZnO.

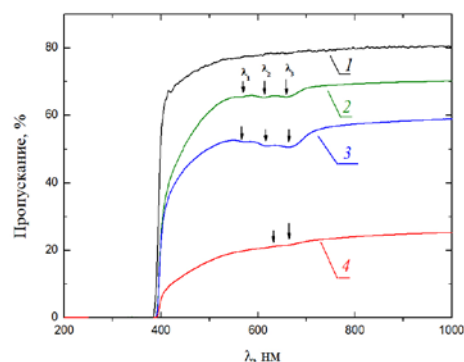


Рис. 1. Спектры пропускания исходной (1) и имплантированных ионами кобальта пластинок ZnO (кривые 2, 3, 4) при разных дозах имплантации ( $D$ , см<sup>-2</sup>): 2 – 0.5·10<sup>17</sup>; 3 – 1.0·10<sup>17</sup> и 4 – 1.5·10<sup>17</sup>, соответственно

Хорошо видно, что имплантация приводит к существенному уменьшению величины пропускания с ростом дозы имплантации. При этом, величина и край оптического пропускания не зависят от стороны падения света. На спектральных зависимостях пропускания света в имплантированных образцах наблюдается три полосы поглощения:  $\lambda_1 = 567$ ,  $\lambda_2 = 610$  и  $\lambda_3 = 660$  нм (при  $D = 0.5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>), положение которых смещается в длинноволновую область спектра с увеличением дозы имплантации. Зависимость коэффициента пропускания на длине волны  $\lambda = 800$  нм, от дозы имплантации показана на рис. 2, а на рис. 3 – дозовая зависимость положения полос поглощения при  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , и  $\lambda_3$ .

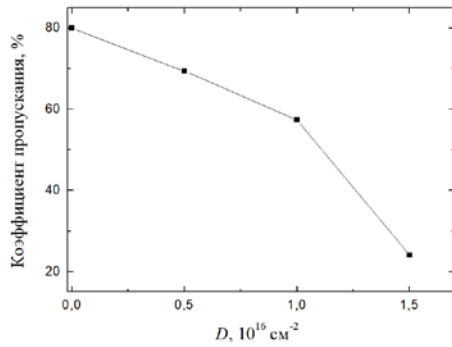


Рис. 2. Зависимость коэффициента пропускания ZnO на длине волн  $\lambda=800$  нм от дозы имплантации

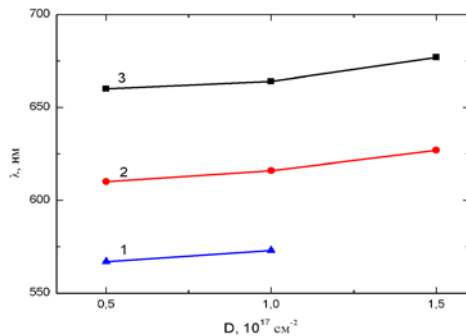


Рис. 3. Зависимость положения полос поглощения при  $\lambda_1(3)$ ,  $\lambda_2(2)$ , и  $\lambda_3(1)$  от дозы имплантации

Полосы поглощения, наблюдаемые при длинах волн  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , и  $\lambda_3$ , неоднократно наблюдались ранее в легированных кобальтом образцах оксида цинка, полученных различными методами [4, 5]. Общепринято считать, что появление этих полос поглощения обусловлено d-d электронными переходами для двухвалентных ионов  $\text{Co}^{2+}$  (конфигурация  $3d^7$ ), находящегося в тетраэдрическом кристаллическом поле в высокоспиновом состоянии ( $S=3/2$ ), т.е. когда они замещают катионы  $\text{Zn}^{2+}$  в матрице ZnO и связываются с переходами  ${}^4A_2(A) - {}^2A_1(G)$ ,  ${}^4A_2(A) - {}^2T_1(P)$ ,  ${}^4A_2(A) - {}^2E(G)$  [6]. С другой стороны, уменьшение величины пропускания в ионно-имплантированных образцах (рис. 2) мы связываем с появлением разупорядоченного имплантацией дефектного слоя и формированием наноразмерных включений кобальта при максимальной дозе имплантации. Факт формирования в облученном слое сферических по форме наночастиц металлического кобальта с размерами 5-8 нм был подтвержден нами методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [7]. Наблюдаемый сдвиг положения полос  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$  в длинноволновую область (рис. 3) с увеличением дозы имплантации может быть связан с дефектностью кристаллической структуры ZnO и/или появлением обменно-связанных пар  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Co}^{2+}$  ионов.

На рис. 4 и 5 показаны спектры отражения, регистрируемые при падении света на имплантированную и не имплантированную сторону пластины ZnO, соответственно.

ванную и не имплантированную сторону пластины ZnO, соответственно.

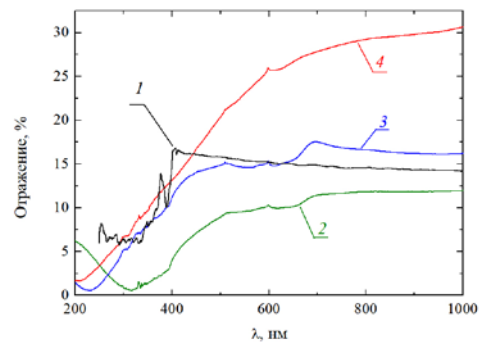


Рис. 4. Спектры отражения исходной (1) и имплантированной кобальтом пластинки ZnO при падении света на имплантированную сторону. Доза  $D$ ,  $\text{cm}^{-2}$  для кривых: 1 –  $0.5 \cdot 10^{17}$ ; 2 –  $1.0 \cdot 10^{17}$ ; 3 –  $1.5 \cdot 10^{17}$

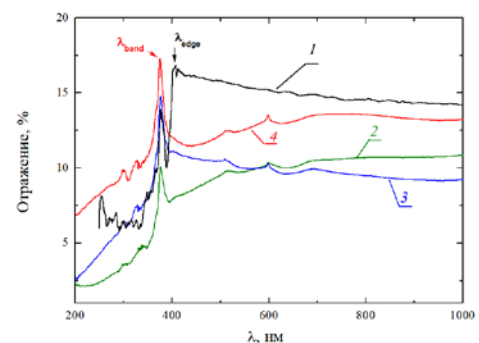


Рис. 5. Спектры отражения исходной (1) и имплантированной кобальтом пластинки ZnO при падении света на не имплантированную сторону. Здесь  $D$ ,  $\text{cm}^{-2}$  для кривых: 2– $0.5 \cdot 10^{17}$ ; 3 –  $1.0 \cdot 10^{17}$ ; 4 –  $1.5 \cdot 10^{17}$

Как видно, для исходной пластинки ZnO (рис. 4 и 5, кривая 1) с уменьшением длины волны при  $\lambda_{\text{edge}} \approx 400$  нм, т.е. на краю оптического пропускания, происходит скачкообразное падение коэффициента отражения, что связано с понижением вклада в отражение обратной стороны пластинки. Этот скачок, практически, не заметен в образце, имплантированном с максимальной дозой (рис. 4, кривая 4). Последнее указывает на дефектность имплантированного слоя. Однако, при этом, величина отражения, регистрируемого в области прозрачности ZnO при  $\lambda=800$  нм, с имплантированной стороны при максимальной дозе  $D = 1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  более, чем в два раза больше по сравнению с отражением от исходной пластинки ZnO. Это связано с дополнительным вкладом в величину отражения от наночастиц металлического кобальта, коэффициент отражения которого значительно больше, чем у оксида цинка. Другой пик отражения, наблюдаемый в более коротковолновой области на рис. 4 и 5 при  $\lambda_{\text{band}} = 375$  нм обусловлен особенностями зонной структурой ZnO [4-6] и ниже будет исключен из обсуждения.

Отметим другие особенности в спектральных зависимостях коэффициента отражения, которые наиболее отчетливо проявляются при падении света на неимплантированную сторону (рис. 5). Во-первых, это появление дополнительных полос отражения при  $\lambda = 440, 563$  и  $630$  нм, связанных с

$\text{Co}^{2+}$  ионами, локализованных в узлах решетки. Во-вторых, как мы указали выше, это первоначальный рост, а затем спад коэффициента отражения при длине волны  $\lambda_{\text{edge}} \sim 400$  нм. Наблюдаемый вблизи межзонного поглощения ZnO пик отражения обусловлен как дисперсией комплексного показателя преломления (первоначальный рост), так и резким понижением вклада в общий коэффициент отражения обратной (в данном случае на рис. 5 уже имплантированной) стороны пластинки в коротковолновой области спектра. Высота скачка отражения при  $\lambda_{\text{edge}} \sim 400$  нм в случае падения света на неимплантированную сторону пластинки ZnO также указывает на дефектность кристаллической структуры обратного для данной геометрии измерения имплантированного слоя. Чем больше дефектность (при максимальной дозе), тем менее проявляется данный скачок в спектре отражения.

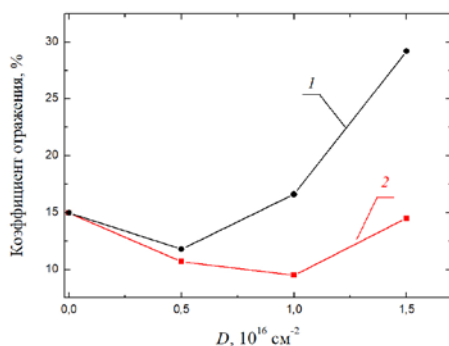


Рис. 6. Зависимости коэффициента отражения пластинки ZnO на длине волны  $\lambda = 800$  нм от дозы имплантации в случае падения света на имплантированную (1) и не имплантированную (2) сторону

Дозовые зависимости коэффициента отражения в области прозрачности оксида цинка при падении света на имплантированную и не имплантированную сторону пластинки ZnO показаны на рис. 6. Можно видеть, что максимальное увеличение коэффициента отражения, указыва-

ющее на факт формирования нановключений кобальта, наблюдается при максимальной дозе имплантации и падении света на имплантированную поверхность пластинки.

### Заключение

Высокодозная имплантация ионов кобальта в монокристаллические пластинки ZnO приводит к уменьшению величины оптического пропускания и модификации отражательной способности пластинок как с имплантированной, так и не имплантированной стороны. Появление в оптических спектрах трех полос поглощения ( $\lambda_1 = 567$ ,  $\lambda_2 = 610$  и  $\lambda_3 = 660$  нм), обусловлено наличием в имплантированных образцах ZnO оптически активных ионов  $\text{Co}^{2+}$ , находящихся в позиции замещения катионов  $\text{Zn}^{2+}$ . Величина скачка отражения на краю оптического пропускания определяется степенью кристалличности облученного слоя и процессом формирования в нем наночастиц металлического кобальта.

Авторы из России благодарят за поддержку исследований Программу повышения конкурентоспособности КФУ и Программу Президиума РАН 1.26П «Электронный спиновый резонанс, спинзависимые электронные эффекты и спиновые технологии».

### Список литературы

1. Ozgur U. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301.
2. Харченко А.А., Бумай Ю.А., Гумаров А.И. и др. // Вестник БГУ. Сер. Физика. 2014. № 1. С. 20-25.
3. Particle interactions with matter [Electronic resource] – <http://www.srim.org/>. – Date of access: 30.10.2013
4. Manouni A.E., Tortosa M., Manjon F.J. et.al. // Microelectronic Journal. 2009. V. 40, P. 268-271.
5. Cong C.J., Hong J.H., Zhang K.J. // Mat. Chem. and Phys. 2009. V. 113. P. 435-440.
6. Koid P. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 2493-2499.
7. Гумаров А.И., Валеев В.Ф., Головчук В.И. и др. К вопросу о природе ферромагнетизма в оксиде цинка, имплантированном ионами кобальта // Матер. 12-ой междунар. конф. ВИТТ-2017. Минск. 19-22 сент. 2017 г.

## MODIFICATION OF ZnO OPTICAL PROPERTIES BY IMPLANTATION WITH COBALT IONS

V.I. Golovchuk<sup>1</sup>, A.I. Gumarov<sup>2, 3</sup>, Y.A. Bumai<sup>4</sup>, M.G. Lukashevich<sup>1</sup>,  
V.B. Odzhaev<sup>1</sup>, A.A. Kharchenko<sup>1</sup>, R.I. Khaibullin<sup>2, 3</sup>

<sup>1</sup> Belarusian State University, 4 Nezavisimosty ave., 220030 Minsk, Belarus, Lukashevich@bsu.by

<sup>2</sup> Kazan Federal University, 18 Kremlevskaya str., 420008 Kazan, Russia

<sup>3</sup> Kazan Physical-Technical Institute of RAS, 10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia, rik@kfti.knc.ru

<sup>4</sup> Belarusian National Technical University, 65 Nezavisimosty ave., 220013 Minsk, Belarus, yuabumai@bntu.by

We present optical transmittance and reflection spectra of single zinc oxide (ZnO) plates implanted with 40 keV  $\text{Co}^+$  ions in the dose range of  $(0.5-1.5) \times 10^{17}$  ion/cm. Three absorption bands have been observed in visible range of transmission spectra at wavelength of  $\lambda_1 = 567$ ,  $\lambda_2 = 610$  and  $\lambda_3 = 660$  nm, respectively, after cobalt ion implantation. Band positions shift to the long-wave region with an increase in the implantation dose. The reflection coefficient taken on the implanted side of ZnO plate monotonically increases with increasing dose. Reflection jump at the edge of the optical transmission is observed when the reflection spectra are taken on the inverse (not implanted) side of ZnO plates. The evolution of the optical properties of ZnO plates with increasing implantation dose is discussed in the framework of the model for the formation of a solid solution of  $\text{Co}^{2+}$  ions and nanoscale inclusions of metallic cobalt in the irradiated layer of ZnO crystal.