

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

**Итоговая
научно-образовательная
конференция студентов
Казанского федерального
университета
2016 года**

Сборник статей

Том 1

ИНСТИТУТ ЭКОЛОГИИ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ИНСТИТУТ МАТЕМАТИКИ И МЕХАНИКИ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.М. БУТЛЕРОВА
ИНСТИТУТ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ МЕДИЦИНЫ И БИОЛОГИИ
ИНСТИТУТ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАТЕМАТИКИ
И ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ВЫСШАЯ ШКОЛА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
И ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ



**КАЗАНЬ
2016**

УДК 001.1(082)

ББК 72Я43

И93

*Печатается по рекомендации
редакционно-издательского совета
Казанского (Приволжского) федерального университета*

И93

Итоговая научно-образовательная конференция студентов Казанского федерального университета 2016 года: сб. статей: в 5 т. / Мин-во образования и науки; Казанский (Приволжский) федеральный ун-т. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2016. – Т. 1: Институт экологии и природопользования, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Институт математики и механики им. Н.И. Лобачевского, Институт физики, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Институт фундаментальной медицины и биологии, Институт вычислительной математики и информационных технологий, Высшая школа информационных технологий и информационных систем. – 498 с.

ISBN 978-5-00019-628-1 (Т. 1)

ISBN 978-5-00019-627-4

УДК 001.1(082)

ББК 72Я43

©Издательство Казанского университета, 2016

где n – количество точек, соответствующих плотностям энергии, для которых были определены коэффициенты пропускания образца. В результате моделирования были оценены параметры фотодинамических процессов. На рис. 4 (а) представлена расчетная кривая и экспериментальные точки. Предложенная модель удовлетворительно описывает поведение системы при малых и средних плотностях энергии падающего излучения. Так как эксперименты по поглощению цуга пикосекундных импульсов проводились при плотности энергии возбуждения равной $0,3 \text{ Дж/см}^2$, то есть в области, в которой использование предложенной модели корректно, полученные при моделировании параметры использовались для построения расчетной кривой представленной на рис. 4 (б).

Выводы. В данной работе использовались комплексные методы исследования материала, включающие в себя: методы оптической спектроскопии, СВЧ-методы исследования фотодиэлектрических свойств объекта, а также методы нелинейной оптической спектроскопии для исследования эффектов насыщения. Применение комплексных методов позволило впервые оценить параметры фотодинамических процессов, возникающих в кристалле $\text{BaMgF}_4:\text{Ce}^{3+}:\text{Na}^+$ под воздействием интенсивного излучения. Результаты данной работы позволяют сделать вывод о непригодности использования кристалла BaMgF_4 , активированного ионами Ce^{3+} и Na^+ , в качестве насыщающегося поглотителя при создании пикосекундных лазеров УФ диапазона.

СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОЙ ПЛЕНКИ ОКСИДА ЦИНКА С ИМПЛАНТИРОВАННОЙ ПРИМЕСЬЮ ЖЕЛЕЗА

Зиннатуллин А.Л.

Научный руководитель – доцент Вагизов Ф.Г.

Концепция использования спина электрона наряду с его зарядом привела к зарождению новой науки, называемой спинтроникой. Спинтроника основана на спин-зависимых явлениях, которые возникают из-за взаимодействия спина с магнитным полем. Для создания устройств спинтроники необходимо уметь инжектировать и считывать спины, управлять ими за короткие промежутки времени, переносить их на определенные расстояния. Кроме этого, важным критерием является достаточно большое время жизни спиновой поляризации носителей заряда и наличие ферромагнетизма при температурах комнатной и выше. В качестве базовых материалов, удовлетворяющих этим критериям, могут служить, наряду с уже имеющимися магнетиками, новые - разбавленные магнитные полупроводники (РМП) - материалы, способные проявлять одновременно как полупроводниковые, так и ферромагнитные свойства. Сегодня РМП активно исследуются [1, 2]. Среди них наиболее перспективными являются прозрачные оксидные полупроводники, легированные 3d-металлами [3], в частности оксид цинка (ZnO), с магнитной примесью железа [4]. Совокупный анализ литературных данных по исследованиям магнитно-легированного ZnO показывает [5, 6], что примесь может находиться в различных фазовых состояниях – либо в форме твердого раствора, когда магнитные ионы примеси замещают катионы цинка в структуре оксидного полупроводника, либо в форме наноразмерных кластеров. Однако природа ферромагнетизма в легированном ZnO и физические механизмы его возникновения до сих пор до конца не установлены и являются темой острых научных дискуссий [7]. Более того, фазовый состав и магнитные свойства РМП на основе ZnO существенно зависят от способов их получения и методов легирования [7]. В данной работе тонкопленочные образцы оксида цинка, содержащего примесь железа, были получены путем магнетронного напыления чистого оксида с последующей высокодозной имплантацией в его структуру ионов железа. Проведены детальные исследования микроструктуры и магнитных свойств полученных образцов с целью установления природы ферромагнетизма, наблюдаемого при комнатной температуре в имплантированной железом пленке ZnO .

Экспериментальная часть. Тонкопленочные образцы на основе оксида цинка (ZnO), содержащие примесь железа, были получены в два этапа. Сначала чистые пленки ZnO толщиной 130 нм были осаждены на монокристаллический кремний методом радиочастотного магнетронного напыления в высоковакуумной системе *BESTEC*(КФУ). Затем ионы Fe^+ с энергией 40 кэВ были имплантированы в осажденные пленки ZnO с дозой $1,25 \times 10^{17}$ ион/см² на ионно-лучевом ускорителе *ИЛУ-3* (КФТИ КазНЦ РАН) при повышенном (40%) содержании мёссбауэровского изотопа железа Fe^{57} в ионном пучке с плотностью ионного тока 8 мкА/см^2 . Элементно-фазовый состав, валентное состояние и глубинные профили распределения примеси железа в пленке ZnO были изучены методами мёссбауэровской спектроскопии конверсионных электронов (МСКЭ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием методики послойного травления образца. Травление образ-

цов проводилось ионами Ar^+ с энергией 2 кэВ. Скорость травления составляла величину 0,03 нм/с. Магнитные свойства исследовались методом вибрационной магнитометрии на многофункциональном комплексе *PPMS-9*. Дополнительно, был проведен отжиг имплантированных пленок ZnO в высоком вакууме ($\sim 10^{-8}$ Торр) при температуре 500°C в течение 30 мин. Отожженные образцы также подвергались анализу всеми вышеперечисленными методами исследования.

Результаты исследования и их обсуждение. На основе анализа интенсивностей фотоэлектронных пиков кислорода ($\text{O}1s$), цинка ($\text{Zn}2p$) и железа ($\text{Fe}2p$) были построены кривые зависимости концентрации данных химических элементов от времени травления образца (рис. 1). Исключая начальный этап травления, где наблюдается повышенное содержание кислорода на поверхности образца (CO_2), атомарная концентрация имплантированной примеси железа составляет величину $\sim 23\text{--}25$ ат.%, и практически не меняется с увеличением времени травления образца вплоть до 2400 сек. Другими словами, примесь однородно распределена по объему пленки, стартуя от поверхности пленки до глубины 80 нм. Концентрация железа начинает падать, а относительные концентрации кислорода и цинка, соответственно, возрастать с последующим увеличением времени травления. Процесс изменения концентраций химических элементов заканчивается после 3500 секунд травления, что соответствует толщине распыленного слоя ~ 100 нм (рис. 1).

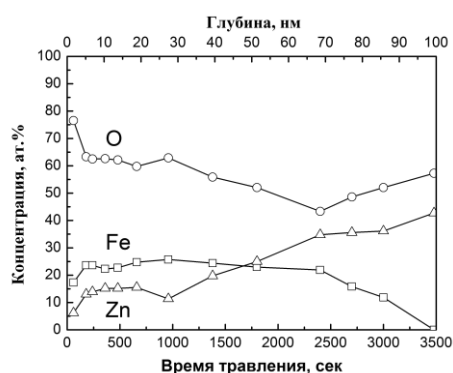


Рисунок 1. Глубинные профили распределения примеси железа (Fe), а также структурообразующих элементов (Zn и O) в тонкой пленке ZnO , имплантированной ионами железа с дозой $1,25 \times 10^{17}$ ион/см²

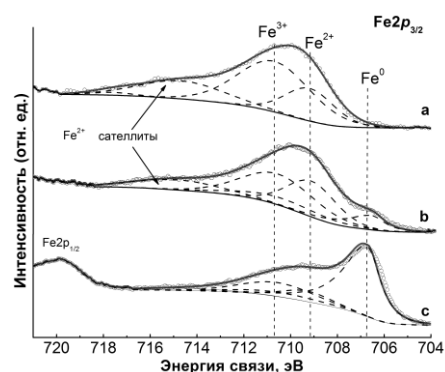


Рисунок 2. Спектры РФЭС для $\text{Fe}2p$, регистрируемые в имплантированной пленке ZnO при различных временах ионного травления: а) — 120 сек (3 нм); б) — 1380 сек (40 нм); (с) — 2100 сек (60 нм). Здесь в скобках приведена глубина залегания примеси железа

Вместе с тем, подробный анализ формы линии спектров РФЭС для $\text{Fe}2p$ фотоэлектронов, регистрируемых как вблизи поверхности образца, так и в объеме исследуемой пленки показывает, что валентное состояние железа, напротив, изменяется немонокотонным образом с увеличением времени травления. На рис. 2 представлены спектры РФЭС высокого разрешения в области $\text{Fe}2p$ пика при различных временах травления образца или, другими словами, на различной глубине залегания примеси. Штриховыми линиями на рисунке показана деконволюция экспериментальных спектров на компоненты, соответствующие различным валентным состояниям примеси железа. Как хорошо видно, наблюдается ярко выраженная тенденция к восстановлению железа из предельно окисленного (валентность 3+) на поверхности к металлическому состоянию (валентность 0) в объеме пленки с увеличением времени травления. Зачастую, в научной литературе [8], процесс восстановления катионов различных металлов в оксидных материалах связывают с более предпочтительным распылением кислородной подрешетки по сравнению с катионной подрешеткой оксида во время интенсивного ионного травления. Однако, в нашем случае это не так, поскольку никаких существенных изменений в форме линий $\text{O}1s$ и $\text{Zn}2p$ в ходе ионного травления замечено не было. Мы связываем наблюдаемые изменения валентного состояния железа с изменением фазового состава пленки ZnO при увеличении глубины залегания примеси.

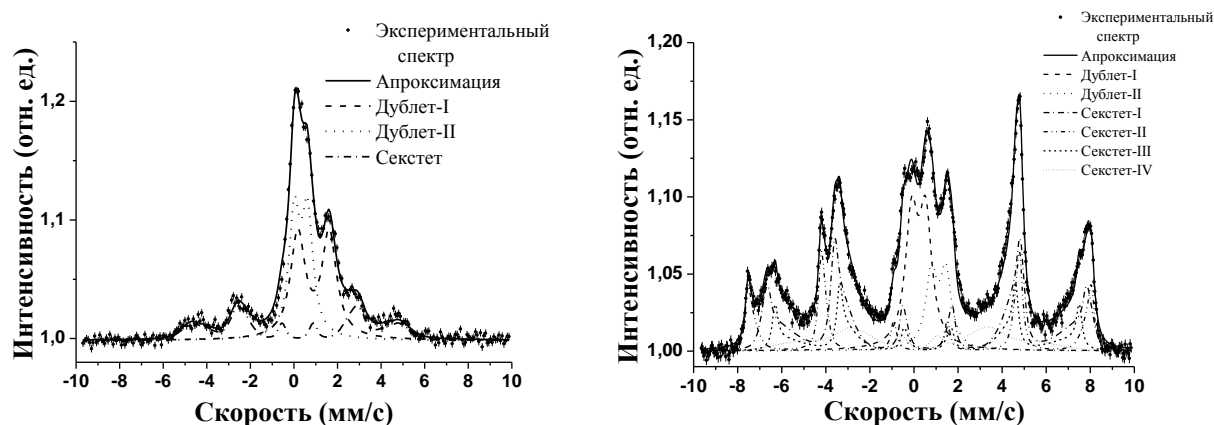


Рисунок 3. Спектры МСКЭ для тонкой пленки оксида цинка, имплантированной ионами железа с дозой $1,25 \times 10^{17}$ ион/см², до (слева) и после (справа) термического отжига в вакууме при температуре 500°C

Таблица 1. Сверхтонкие параметры и процентное содержание компонент, соответствующих разным фазам железа в имплантированной и последовательно отожженной в вакууме пленке ZnO

Образец	Идентифицированная фаза	Компонента модельного спектра	Валентное состояние железа	Сверхтонкое магнитное поле на ядре, кЭ	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с	Относительная площадь, %
$1,25 \times 10^{17}$ ион/см ²		Секстет	Fe ⁺³	285	0,12	-0,10	35,8
		Дублет-I	Fe ⁺²	-	0,90	1,44	28,6
		Дублет-II	Fe ⁺³	-	0,32	0,60	35,6
$1,25 \times 10^{17}$ ион/см ² (отож. при 500°C)	Магнетит	Секстет-I	Fe ⁺²	443	0,6	-0,02	32,6
		Секстет-II	Fe ⁺³	485	0,28	-0,04	18
		Секстет-III	Fe ⁺²	427	0,61	-0,02	16,2
	Металлическое железо	Секстет-IV	Fe ⁰	313	0,19	-0,12	13,7
		Дублет-I	Fe ⁺³	-	0,21	0,64	17,5
	Дублет-II	Fe ⁺²	-	-	1,12	0,66	2

Наличие в имплантированной пленке ZnO различных железосодержащих фаз было подтверждено методом МСКЭ. На рис. 3 представлены мессбауэровские спектры как имплантированной железом пленки ZnO, так и той же пленки, впоследствии отожженной в вакууме. Экспериментальные спектры могут быть разложены на ряд компонент (показаны на рис. 3 тонкими линиями), сверхтонкие параметры которых и процентное содержание представлены в таблице. При обработке экспериментальных спектров было введено предположение о несимметричном гауссовом распределении сверхтонкого магнитного поля на ядрах железа.

Экспериментальный спектр имплантированной пленки раскладывается на один секстет и два дублета, соответственно (рис. 3, левая панель). Это указывает на сосуществование в образце одной магнитоупорядоченной и двух парамагнитных фаз железа. Сверхтонкие параметры секстета и дублетных компонент не совпадают со значениями для известных железосодержащих объемных фаз. Это позволяет сделать вывод, что железо находится в мелкодисперсном состоянии.

МСКЭ спектр отожженного образца был разложен на четыре секстета и два дублета (рис. 3, правая панель). Сверхтонкие параметры трех секстетов близки к значениям параметров для объемного ферромагнитного магнетита (Fe₃O₄) [9]. Четвертый секстет был отнесен к фазе мелкодисперсного металлического железа. Ненулевые значения изомерного сдвига и квадрупольного расщепления, широкое распределение сверхтонкого магнитного поля для этой фазы могут быть следствием распределения по размерам и включениями примесей в их структуру. Возникновение фазы магнетита может быть признаком дальнейшего окисления железа в результате отжига.

Наличие ферромагнитной фазы в пленке позволяет предположить, что в результате высокодозной имплантации примеси железа в оксид цинка в нем формируются наночастицы металлического железа. Интенсивности 1-ой и 2-ой (а также 5-ой и 6-ой) линий секстета соотносятся как 3 к 4. Это указывает на то, что магнитный момент наночастиц лежит в плоскости пленки, и позволяет сделать предположение о форме в виде сплюснутых нанокластеров, лежащих в плоскости образца.

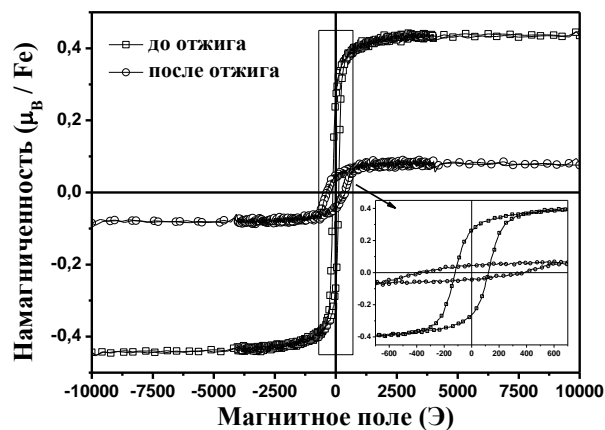


Рисунок 4. Петли магнитного гистерезиса тонкой пленки ZnO, имплантированной ионами железа с дозой $1,25 \cdot 10^{17}$ ион/см², до и после вакуумного отжига

Измерения кривых намагниченности имплантированных и последовательно отожженных образцов проводились при комнатной (300 К) температуре при ориентации сканирующего магнитного поля параллельно плоскости пленки (in-plane геометрия измерения). Результаты измерений показаны на рисунке 4. Как видим, исходно диамагнитная пленка ZnO после имплантации в ее структуру ионов железа проявляет ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Об этом свидетельствует наличие петли магнитного гистерезиса на кривой намагниченности и тот факт, что образцы проявляют насыщение в высоких полях. Вакуумный отжиг образца приводит к существенному уменьшению ферромагнитного отклика и уширению петель гистерезиса, что свидетельствует о формировании магнитных оксидов железа (преимущественно, магнетита).

Заключение. Были исследованы магнитные свойства и элементно-фазовый состав тонкой пленки оксида цинка, имплантированной ионами железа, до и после вакуумного отжига. В результате имплантации формируются магнитоупорядоченные и парамагнитные фазы железа. Вакуумный отжиг приводит к агрегации имплантированных ионов железа и к окислению железа преимущественно в приповерхностных областях образца.

Спектроскопия рентгеновских фотоэлектронов и магнитные измерения были выполнены с использованием оборудования ФЦКП ФХИ КФУ.

Список литературы

- 1) S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman et al. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future // Science. – 2001. – Vol. 294, – N 5546. P. 1488–1495.
- 2) Ü. Özgür, Ya. Alivov, C. Liu, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 98. – N 4. – P. 041301-1 – 041301-103.
- 3) Samarth N. Diluted Magnetic Semiconductors / N. Samarth, J.K. Furdyna // Proceedings of the IEEE. – 1990. – V. 78. – N 6. – P. 990–1003.
- 4) P. Wu, G. Saraf, Y. Lu et al. Ferromagnetism in Fe-implanted a-plane ZnO films // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 89. – N1. – P. 012508-1 – 012508-3.
- 5) M. Ozturk, E. Demirci, O. Gürbüz et al. Formation of different magnetic phases and high Curie temperature ferromagnetism in Fe57-implanted ZnO film // JMMM. – 2015. – V. 373. – P. 83–85.
- 6) S. Zhou, K. Potzger, G. Talut et al. Fe implanted ZnO: magnetic precipitates versus dilution // Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 103. – N 2. – P. 023902-1-14.
- 7) Б.Б. Страумал, С. Протасова, А. Мазилкин и др. Ферромагнетизм нанозернистых пленок оксида цинка // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 97. – № 6. – С. 415–426.
- 8) R. Steinberger, J. Duchoslav, M. Arndt, D. Stifter. X-ray photoelectron spectroscopy of the effects of Ar⁺ ion sputtering on the nature of some standard compounds of Zn, Cr, and Fe // Corros. Sci. – 2014. – V. 82. – P. 154–164.
- 9) S. Oh, D. Cook, H. Townsend. Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel // Hyperfine Interactions. – 1998. – V. 112. – N1. – P. 59–66.

Научное издание

**Итоговая научно-образовательная конференция студентов
Казанского федерального университета 2016 года**

Сборник статей

Том 1

Подписано в печать 01.12.2016
Бумага офсетная. Гарнитура «Times New Roman». Формат 60x84 1/8
Печать ризографическая. Усл.-печ. л.57,89. Тираж 44. Заказ 325/12

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28