

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА В ОКСИДЕ ЦИНКА, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ КОБАЛЬТА

А.И. Гумаров¹⁾, В.Ф. Валеев²⁾, В.И. Головчук³⁾, Н.М. Лядов²⁾, М.Г. Лукашевич³⁾, В.И. Нуждин²⁾, Л.Р. Тагиров^{1, 2)}, И.А. Файзрахманов²⁾, Р.И. Хайбуллин^{1, 2)}

^{1)Казанский федеральный университет,}

Кремлевская 18, 420008 Казань, Россия, amir@gumarov.ru

^{2)Казанский физико-технический институт,}

Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, rik@kfti.knc.ru

^{3)Белорусский государственный университет,}

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, Lukashevich@bsu.by

Однозарядные ионы кобальта с энергией 40 кэВ были имплантированы в монокристаллическую (0001)-ориентированную пластинку оксида цинка с высокой дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см². Методами вибрационной магнитометрии показано, что исходно диамагнитная пластинка ZnO проявляет ферромагнетизм при комнатной температуре после имплантации кобальта. С целью установления микроскопической природы наведенного имплантацией магнетизма проведены детальные исследования глубинных профилей распределения концентрации и валентного состояния внедренной примеси кобальта методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с применением процедуры послойного травления поверхности образца.

Введение

Оксидные полупроводники, легированные магнитными ионами 3d-группы и проявляющие ферромагнетизм при комнатной температуре, привлекают большой интерес с точки зрения их использования в качестве базового материала полупроводниковой спинтроники [1]. Среди них перспективным является оксид цинка, ZnO, с магнитной примесью кобальта [2]. Анализ литературных данных по легированному ZnO показал, что магнитная 3d-примесь может находиться в различных фазовых состояниях: как в форме твердого раствора ионов примеси, замещающих катионы цинка в узлах решетки, так и в форме магнитных наночастиц примеси [3]. Природа ферромагнетизма и физические механизмы, ответственные за дальний магнитный порядок в системе ZnO:3d-примесь, широко дискутируются в научной литературе и являются до конца не установленными. Отмечается также существенная зависимость элементно-фазового состава и магнитных свойств ZnO от способов и методов его легирования [4].

В данной работе тонкий слой ZnO, легированного примесью кобальта, был получен методом ионной имплантации. Целью работы являлось установление природы наведенного имплантацией ферромагнетизма методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и вибрационной магнитометрии (ВМ).

Экспериментальная часть

Имплантация ионов Co⁺ с энергией 40 кэВ проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 с высокой дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² при плотности ионного тока ~ 8 мкА/см² в (0001)-ориентированную пластинку ZnO, находящуюся при комнатной температуре в остаточном вакууме 10^{-5} Торр.

Концентрация и валентное состояние имплантированной примеси кобальта на различной глубине определялись путем регистрации спектров РФЭС на различных стадиях травления поверхности образца ионами аргона с энергией 2 кэВ

при плотности тока 20 мкА/см². Скорость ионного травления поверхности пластинки ZnO была определена путем измерения глубины образовавшегося кратера на профилометре Bruker DektakXT и составила величину ~ 0.7 нм/мин. Регистрация спектров РФЭС высокого разрешения (шаг ~ 0.1 эВ) на каждой глубине анализа выполнялась на высоковакуумной установке SPECS. Анализ и обработка полученных спектров проводились в программе Casa XPS.

Магнитные свойства исследовались на установке Quantum Design PPMS-9 с разверткой магнитного поля, приложенного в плоскости (in-plane) образца, до 5000 Э в интервале температур 5-300 К. Для определения величины намагниченности имплантированного слоя ZnO диамагнитный вклад от необлученной части пластины ZnO был вычтен, и регистрируемый магнитный момент был приведен к числу атомов имплантированной примеси кобальта.

Результаты и их обсуждение

Анализ обзорного спектра РФЭС показал наличие в нем пиков, соответствующих цинку, кобальту, кислороду и углероду. Наличие углерода обусловлено загрязнением поверхности образца и не рассматривалось далее, т.к. его концентрация быстро спадает после предварительного травления (до глубины 2 нм). На основе анализа интенсивностей пиков от кислорода (O 1s), цинка (Zn 2p) и кобальта (Co 2p) были получены зависимости концентраций данных химических элементов от времени травления (т.е. на различной глубине от поверхности образца), которые представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что профиль распределения примеси кобальта имеет гауссово-подобную форму с протяженным «хвостом», плавно спадающим вглубь кристалла вплоть до глубины 80 нм. При этом максимум распределения концентрации примеси (~ 33 ат.%) располагается на расстоянии 11 нм от поверхности образца. Пунктирной линией на рисунке показан профиль распределения

атомов кобальта, рассчитанный с помощью TRIM-алгоритма с учетом распыления пластинки ZnO в время ионного облучения [5]. Видно, что максимум распределения для расчетного профиля хорошо согласуется с экспериментальным положением пика концентрации при значении коэффициента распыления равном 1 ат./ион. Профили распределения цинка и кислорода, с увеличением времени ионного травления, выходят на предельные значения 52% и 48%, соответственно. Слегка заниженное содержание кислорода связано с эффектом селективного распыления кислородной подрешетки в структуре ZnO во время ионного травления [6].

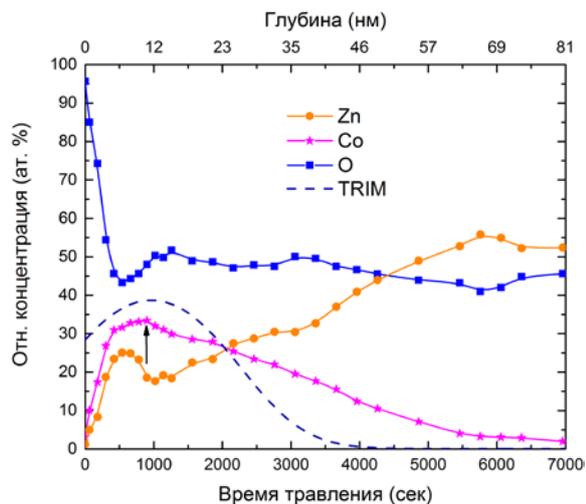


Рис. 1. Глубинные профили распределения концентраций Zn, Co и O в пластинке ZnO, имплантированной 40 кэВ ионами кобальта с дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см². Пунктирной линией показан рассчитанный профиль распределения с учетом формул работы [5], а стрелкой — положение максимума концентрации примеси кобальта

Спектры высокого разрешения для Co 2p фотоэлектронов, регистрируемые при различном времени травления (на различной глубине), были разложены на компоненты (рис. 2). Из рисунка видно, что с увеличением времени ионного травления происходит существенное изменение формы линии и интенсивности двух основных компонент, соответствующих металлическому (Co⁰) и двухвалентному (Co²⁺) состоянию кобальта при энергиях связи 778.1 эВ и 780.0 эВ, соответственно, а также их сателлитов [7].

Совокупный анализ полученных данных позволил построить диаграмму распределения концентрации и валентного состояния примеси кобальта в облученном слое ZnO, показанную на рис. 3. Из диаграммы видно, что вблизи поверхности, вплоть до глубины ~ 22 нм, значительная часть примеси находится в металлическом состоянии, очевидно, в форме наночастиц металлического кобальта. Напротив, в более заглубленной области, вплоть до 80 нм, кобальт находится в окисленном двухвалентном состоянии, т.е. в форме ионов Co²⁺, замещающих катионы Zn²⁺ в узлах решетки. Заметим, что факт присутствия Co²⁺ ионов в высокоспиновом состоянии (S=3/2),

локализованных в узлах решетки, подтверждается данными оптической спектроскопии [8].

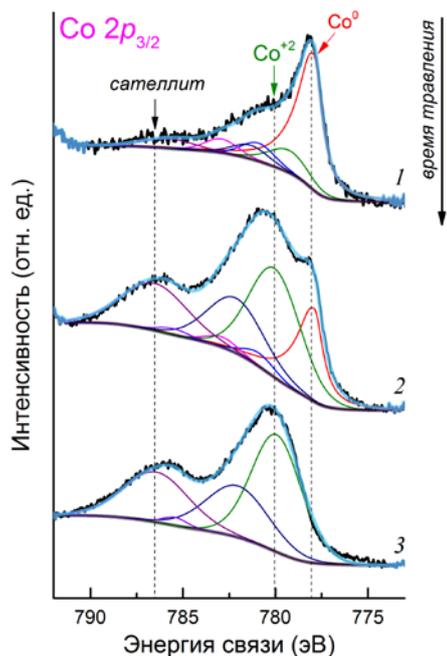


Рис. 2. ФЭ линии Co 2p_{3/2}, записанные на различной глубине анализа пластинки ZnO, имплантированной ионами кобальта с дозой $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см². Здесь спектры: 1 — 300 сек (3,4 нм); 2 — 900 сек (10,3 нм); 3 — 1860 сек (21,4 нм)

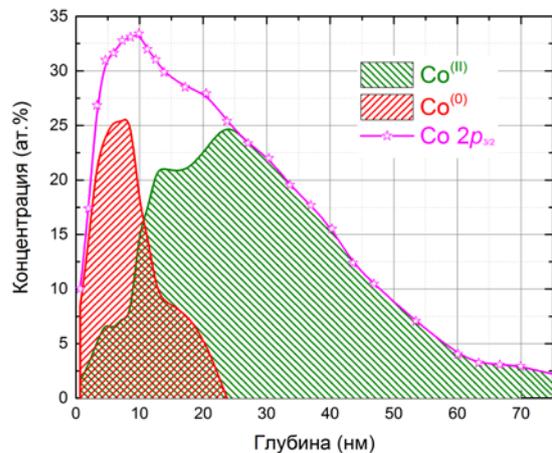


Рис. 3. Глубинное распределение концентрации и фазового состояния примеси кобальта, имплантированной в пластинку ZnO

На рис. 4 показаны кривые намагничивания имплантированной кобальтом пластинки ZnO, регистрируемые в плоскости пластинки при комнатной и низкой (5 К) температурах измерения. Как видно из рисунка, имплантированный слой ZnO проявляет ферромагнитные свойства при комнатной температуре, а с понижением температуры происходит уширение и сдвиг петли магнитного гистерезиса, обусловленные эффектом обменного смещения (exchange-bias effect). Последнее указывает на наличие в облученном слое антиферромагнитной фазы CoO, т.е. окисленных наночастиц кобальта по типу металлическое ядро-оксидная оболочка [9].

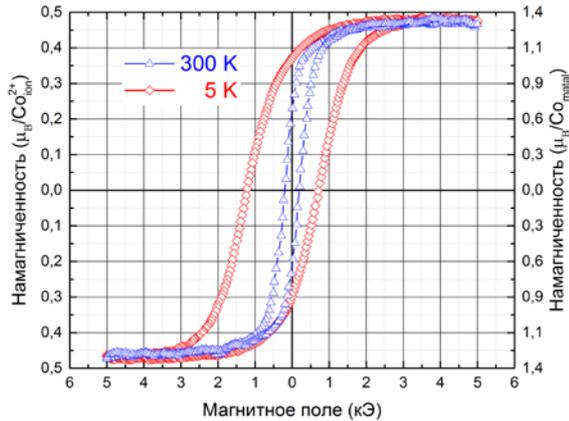


Рис. 4. Петли магнитного гистерезиса имплантированной кобальтом пластинки ZnO, регистрируемые при комнатной (300 K) и низкой (5 K) температурах измерения. Измеренный магнитный момент был приведен либо к общему числу парамагнитных ионов Co^{2+} (левая шкала), либо к числу атомов кобальта, находящихся в металлическом состоянии (правая шкала)

Для установления истинной природы наблюдаемого при комнатной температуре ферромагнетизма результаты структурного микроанализа были сопоставлены с данными магнитных измерений. Согласно фазовому распределению примеси кобальта по глубине (см. рис. 3), ферромагнетизм может быть обусловлен как магнитными наночастицами кобальта с намагниченностью насыщения $M_s \cong 1.72 \mu_B/\text{Co}_{\text{metal}}$, так и более заглубленными в облученном слое магнитными ионами Co^{2+} , связанными обменным взаимодействием с $M_s \sim 3.0 \mu_B/\text{Co}^{2+}_{\text{ion}}$. Как видим из рис. 4, приведенные значения регистрируемого магнитного момента ближе к значениям, ожидаемым для металлического кобальта, чем для ионов кобальта. Чтобы окончательно убедиться в том, что наблюдаемый ферромагнетизм обусловлен магнитными наночастицами кобальта, мы стравили (убрали) поверхностный слой толщиной 20 нм, содержащий кобальт в металлической фазе, и затем повторно провели магнитные измерения. Было установлено, что образец с удаленным поверхностным слоем проявляет слабый парамаг-

нитный отклик, характерный для изолированных магнитных ионов примеси Co^{2+} .

Заключение

Высокодозная имплантация однозарядных ионов кобальта с энергией 40 кэВ в монокристаллический оксид цинка приводит к формированию в облученном слое толщиной ~ 80 нм двухфазной магнитной системы. Первая фаза – окисленные с поверхности магнитные наночастицы металлического кобальта формируются вблизи поверхности вплоть до глубины ~ 20 нм. Вторая, более заглубленная от поверхности образца фаза, представляет собой твердый раствор парамагнитных ионов Co^{2+} в матрице ZnO. Наведенный имплантацией кобальта ферромагнетизм в ZnO обусловлен формированием магнитных наночастиц металлического кобальта.

А.И. Гумаров, Л.Р. Тагиров, Р.И. Хайбуллин благодарят за поддержку исследований Программу повышения конкурентоспособности КФУ и Программу Президиума РАН 1.26П «Электронный спиновый резонанс, спин-зависящие электронные эффекты и спиновые технологии».

Список литературы

1. Dietl T. // Nature Materials. 2010. V. 9. P. 965-974.
2. Güner S., Gürbüz O., Çalışkan S. et al. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 310. P. 235-241.
3. Öztürk M., Demirci E., Gürbüz O. et al. // J. Magn. Mater. 2015. V. 375. P. 83-85.
4. Страумал Б.Б., Протасова С.Г., Мазилкин А.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. Вып. 8. С. 415-426.
5. Achkeev A.A., Khaibullin R.I., Tagirov L.R. et al. // Physics of the Solid State. 2011. V. 53. № 3. P. 543-553.
6. Mills P., Sullivan J.L. // Journ. of Phys. D: Appl. Phys. 1983. V. 16. № 5. P. 723-732.
7. Biesinger M.C., Payne B.D., Grosvenor A.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 7. P. 2717-2730.
8. Модификация оптических свойств оксида цинка имплантацией ионов кобальта / В.И. Головчук, А.И. Гумаров, Ю.А. Бумай и др. // Матер. 12-ой междунар. конф. ВИТТ-2017. Минск. 19-22 сентября. 2017 г.
9. Noguees J., Sort J., Langlais V., et al. // Phys. Rep. 2005. V. 422. P. 65-117.

ON THE QUESTION OF FERROMAGNETISM IN ZINC OXIDE IMPLANTED WITH COBALT IONS

Amir Gumarov¹, Valery Valeev², Victoriya Golovchuk³, Nikolay Lyadov², Mikhail Lukshevich³, Vladimir Nuzhdin², Lenar Tagirov^{1,2}, Ildar Faizrahmanov² and Rustam Khaibullin²

¹Kazan Federal University, 18 Kremlyovskaya str., 420008 Kazan, Russia, amir@gumarov.ru

²Kazan Physical-Technical Institute, 10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia, rik@kfti.knc.ru

³Belarusian State University, 4 Nezavisimosty ave., 220030 Minsk, Belarus, Lukashevich@bsu.by

40 keV Co^+ ions have been implanted into (0001)-face oriented zinc oxide (ZnO) plates to high dose of $1.5 \cdot 10^{17}$ ion/cm². Vibrating sample magnetometer studies have shown that initially diamagnetic ZnO reveals room-temperature ferromagnetism after the cobalt ion implantation. The depth concentration profiles and valence states of cobalt implants were investigated utilizing X-ray photoelectron spectroscopy combined with Ar^+ ion etching technique to establish the origin of the observed ferromagnetism. Our results show that the room-temperature ferromagnetism is induced by the formation of cobalt metal nanoparticles in the Co-implanted region of ZnO.