

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

**ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ РУТИЛА,
ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ КОБАЛЬТА**

В. В. Базаров*, Е. М. Бегищев, В. Ф. Валеев, В. И. Нуждин, Р. И. Хайбуллин

УДК 535.3

Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского
Казанского научного центра РАН, Казань, Россия; e-mail: vbazarov1@gmail.com,
begishev.evg@gmail.com, valeev@kfti.knc.ru, nuzhdin@kfti.knc.ru, rikkfti@mail.ru

(Поступила 6 декабря 2022)

Методом спектроскопии отражения и пропускания света в видимой области спектра исследована монокристаллическая пластина рутила (TiO_2), имплантированная ионами кобальта дозой $1.25 \cdot 10^{17}$ ион/см² с энергией 40 кэВ при постоянной плотности тока в ионном пучке 2 мА/см² и температуре облучаемой подложки 620 °C. Получены спектральные зависимости оптических параметров модифицированного слоя. Рассчитана оптическая щель Тауца слоя 0.2—0.3 эВ.

Ключевые слова: оксид титана, ионная имплантация, спектроскопия отражения и пропускания.

A monocrystal rutile (TiO_2) plate implanted with cobalt ions at a fluence of 1.25×10^{17} ion/cm² with an energy of 40 keV at a constant current density in the ion beam of 2 μ A/cm² at a temperature of an irradiated substrate 620 °C was studied with the method of light reflection and transmission spectroscopy in the visible region of the spectrum. The spectral dependences of the optical parameters of the modified layer were obtained. The calculated optical Tauc gap of the layer was 0.2–0.3 eV.

Keywords: titanium oxide, ion implantation, reflection and transmission spectroscopy.

В настоящее время технология энергонезависимой flash-памяти вплотную приближается к пределу масштабирования и сталкивается с серьезными фундаментальными и инженерными трудностями. В связи с этим интерес исследователей привлекают процессы резистивного переключения в тонких слоях полупроводников и диэлектриков, основанного на новом физическом подходе — диффузии и упорядочении положения вакансий в электрическом поле. В данном направлении активно исследуется диоксид титана в связи с изготовлением на его основе пассивного элемента — мемристора [1]. В слоистых структурах на основе TiO_2 указанное мемристивное поведение обеспечивается кислородными вакансиями на границе металл-оксид. Другой немаловажной особенностью данного соединения является существование непрерывного гомологического ряда оксидов от TiO до TiO_2 (фазы Магнели) [2], что обеспечивает возможность плавного изменения электрического сопротивления оксида.

Ионная имплантация — один из наиболее широко используемых способов направленного изменения поверхностных свойств полупроводниковых материалов. При этом низкоэнергетическая высокодозная ионная имплантация в полупроводниковые кристаллы сопровождается генерацией дефектов и аморфизацией части подвергнутого имплантации кристалла, которая начинается почти сразу после начала имплантации [3]. В настоящей работе исследована возможность управления концентрацией вакансий в приповерхностном слое оксида титана методом ионной имплантации

OPTICAL CHARACTERISTICS OF THE NEAR-SURFACE LAYER OF RUTILE IMPLANTED WITH COBALT IONS

V. V. Bazarov*, E. M. Begishev, V. F. Valeev, V. I. Nuzhdin, R. I. Khaibullin (E. K. Zavoisky Physical-Technical Institute of Kazan Scientific Center of Russian Academy of the Sciences, Kazan, Russia; e-mail: vbazarov1@gmail.com, begishev.evg@gmail.com, valeev@kfti.knc.ru, nuzhdin@kfti.knc.ru, rikkfti@mail.ru)

при повышенной температуре облучаемой подложки для включения режима самоотжига части дефектов во время имплантации.

Объектом экспериментов служила пластина рутила $15 \times 15 \times 0.5$ мм³ с ориентацией (001), имплантированная ионами Со⁺ с энергией 40 кэВ дозой $1.25 \cdot 10^{17}$ ион/см² плотностью ионного тока 2 мкА/см². Имплантация проводилась на ускорителе ИЛУ-3 при остаточном вакууме 10^{-5} Торр. Во время имплантации поддерживалась температура образца 620 °С. Спектры отражения и пропускания зарегистрированы на двухлучевом спектрофотометре Hitachi-330 в области 200—800 нм (рис. 1). Рутил имеет край оптического поглощения ~400 нм, поэтому расчеты оптических параметров проведены для интервала 450—800 нм.

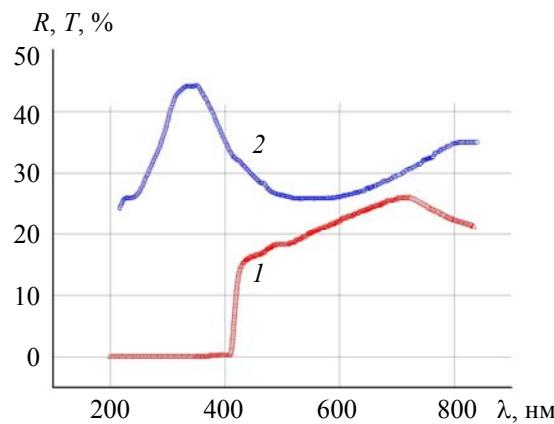


Рис. 1. Оптические спектры пропускания (1) и отражения (2) облученной пластины рутила, зарегистрированные на двухлучевом спектрофотометре Hitachi-330 в области 200—800 нм

Для первоначальной оценки толщины имплантированного слоя проведены расчеты в программе компьютерного моделирования торможения ионов в веществе SRIM-2011 [4]. Моделирование показало, что в начальный период облучения атомы Со накапливаются вблизи поверхности TiO₂ с максимумом статистического распределения Гаусса на глубине $R_p \sim 21$ нм. Распределение имеет среднеквадратичное отклонение $\Delta_{R_p} \sim 8$ нм.

Для расчетов оптических параметров выбрана модель — тонкая однородная поглощающая пленка на прозрачной подложке. Коэффициент преломления исходной пластины рутила определен по методике [5, 6], основанной на анализе спектра пропускания, и составляет от 2.5 до 2.8 в зависимости от длины волны (рис. 2). Расчет оптических параметров n , k и толщины d модифицированного ионной имплантацией слоя рутила осуществлен по алгоритму [6—8], основанному на решении обратной задачи при учете многократного отражения света на границах модифицированного слоя (рис. 2). Толщина модифицированного при имплантации слоя 50—54 нм, что превышает проекционный пробег ионов кобальта и указывает на важную роль при его формировании термодиффузии атомов и дефектов и имплантации атомов отдачи. Относительно широкий разброс значений n обусловлен особенностями методики расчетов.

Для большинства полупроводниковых материалов оптическая диагностика обычно основана на соответствии частотной зависимости коэффициента поглощения формуле Тауца и оценке соответствующего энергетического параметра — оптической ширины запрещенной зоны E_T . Проведен анализ спектра поглощения с учетом закона Тауца ($\alpha h\nu)^m = A^{1/2}(h\nu - E_T)$, где A — константа, пропорциональная плотности состояний, $h\nu$ — энергия квантов, E_T — оптическая щель Тауца [9], m — показатель степени, зависящий от типа оптического перехода, ответственного за собственное поглощение [10], $\alpha = 4\pi k/\lambda$ — коэффициент поглощения Бугера—Ламберта—Бера модифицированного слоя. Результат графической экстраполяции представлен на рис. 3. В формуле Тауца наилучшее совпадение с линейностью наблюдается на зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2}$. Это означает, что модифицированный слой обладает свойствами непрямозонного полупроводника [10]. Оптическая щель Тауца 0.2—0.3 эВ.

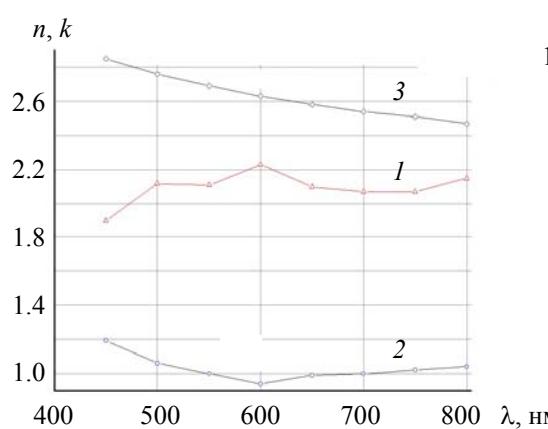


Рис. 2. Рассчитанные спектральные зависимости оптических параметров n (1) и k (2) имплантированного слоя, а также $n(\text{TiO}_2)$ (3)

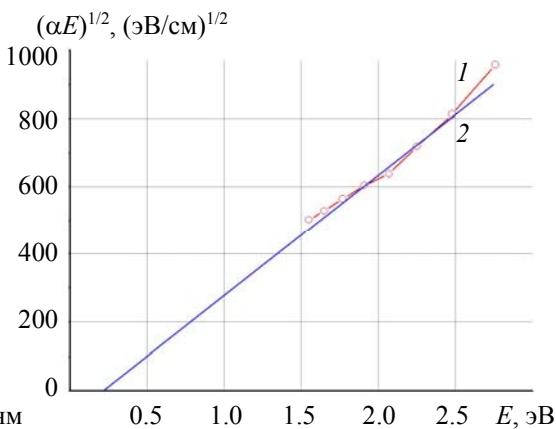


Рис. 3. Зависимость Тауца $(\alpha E)^{1/2}$ от E (1) для приповерхностного слоя рутила, модифицированного ионной имплантацией и ее аппроксимация (2)

Таким образом, установлено, что при ионной имплантации ионов кобальта в приповерхностной области рутила формируется слой, состоящий из смеси оксидов титана с отличной от нуля оптической запрещенной зоной. Методом обработки спектров отражения и пропускания определены оптические константы подвергнутого облучению слоя рутила в видимой области 450—800 нм и его толщина ~52 нм. По методу Тауца рассчитана ширина запрещенной зоны модифицированного слоя рутила. Щель Тауца имеет ненулевое значение ~0.2—0.3 эВ, что может указывать на присутствие в слое смеси окисных фаз Магнели.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00712, <https://rscf.ru/project/22-19-00712/>).

- [1] D. Strukov, G. Snider, D. Stewart. *Nature*, **453** (2008) 80—83, doi: 10.1038/nature06932
- [2] L. A. Reznichenko, L. A. Shilkina, S. V. Titov, O. N. Razumovskaya. *Crystallogr. Rep.*, **48** (2003) 377—383
- [3] R. I. Khaibullin, Sh. Z. Ibragimov, L. R. Tagirov. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B257** (2007) 369—373, doi: 10.1016/j.nimb.2007.01.064
- [4] The Stopping and Range of Ions in Matter, Eds. J. F. Ziegler, J. P. Biersack, M. D. Ziegler, SRIM Company (2008)
- [5] A. S. Valeev. *Opt. Spectrosc.*, **15** (1963) 269—274
- [6] А. В. Раков. Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур, Москва, Советское радио (1975)
- [7] С. Метфесель. Тонкие пленки, их изготовление и измерение, Москва, Госэнергоиздат (1963)
- [8] H. Murmann. *Zeitshrift fur Physic*, **80** (1933) 167
- [9] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Phys. Status Solidi*, **15** (1966) 627
- [10] В. И. Фистуль. Введение в физику полупроводников, Москва, Высшая школа (1984)