

## СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУТИЛА (TiO<sub>2</sub>), ИМПЛАНТИРОВАННОГО 3d- ИЛИ 4f-ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.М. Бегишев<sup>1), 2)</sup>, И.Р. Вахитов<sup>1)</sup>, И.В. Янилкин<sup>1), 2)</sup>, Р.И. Хайбуллин<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Институт Физики, Казанский Федеральный Университет,  
ул. Кремлевская 16а, 420111 Казань, Россия, [begishev.evg@gmail.com](mailto:begishev.evg@gmail.com)

<sup>2)</sup>Казанский Физико-Технический Институт им. Завойского, ФИЦ КазНЦ РАН,  
ул. Сибирский Тракт 10/7, 420029 Казань, Россия, [rik@kfti.knc.ru](mailto:rik@kfti.knc.ru)

40 кэВ ионы V<sup>+</sup>, Cr<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup> и 20 кэВ ионы Er<sup>+</sup> были имплантированы в монокристаллические (001)-ориентированные пластины диоксида титана структуры рутила (TiO<sub>2</sub>) с дозами в диапазоне (0.2-1.5)×10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup> при повышенной температуре подложки (900 K) во время ионного облучения. Проведены расчеты глубинных профилей распределения ионов в матрице TiO<sub>2</sub> с учетом распыления подложки и их сравнение с экспериментальными профилями, полученными методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Представлены оптические спектры пропускания и отражения имплантированных образцов как до, так и после термического отжига на воздухе при 900 K. Рассчитанные глубинные профили распределения эрбия, практически, совпадают с экспериментальными, а профили ванадия, хрома и кобальта сильно различаются вследствие быстрой диффузии 3d-примеси вдоль структурных каналов в рутиле во время облучения. В случае кобальта, наблюдается следы примеси даже на обратной (не имплантированной стороне) пластины TiO<sub>2</sub>. После имплантации эрбия пластинка TiO<sub>2</sub> окрашивается в голубой цвет из-за высокого содержания кислородных вакансий. После высокодозной имплантации 3d-ионов образцы TiO<sub>2</sub> приобретают серый цвет из-за высокого содержания внедренного металла и радиационного повреждения оксидной матрицы. Последующий отжиг на воздухе восстанавливает матрицу TiO<sub>2</sub> и приводит к изменению цвета образцов на бесцветный (эрбий), оранжевый (ванадий или кобальт) или светло-зеленый (хром), что указывает на присутствие ионов V<sup>5+</sup>, Co<sup>2+</sup> или Cr<sup>3+</sup> в TiO<sub>2</sub> матрице.

**Ключевые слова:** ионная имплантация; 3d- и 4f- металлы; диоксид титана; РФЭС; оптическая спектроскопия.

## STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF RUTILE (TiO<sub>2</sub>) HEAVILY IMPLANTED WITH 3d- or 4f- IONS OF TRANSITION METALS

E.M. Begishev<sup>1), 2)</sup>, I.R. Vakhitov<sup>1)</sup>, I.V. Yanilkin<sup>1), 2)</sup>, R.I. Khaibullin<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Institute of Physics, Kazan Federal University,

16a Kremlevskaya Str., 420111 Kazan, Russia, [begishev.evg@gmail.com](mailto:begishev.evg@gmail.com)

<sup>2)</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of RAS,  
10/7 Sibirsky Trakt, 420029 Kazan, Russia, [rik@kfti.knc.ru](mailto:rik@kfti.knc.ru)

Single charged 3d-ions of V<sup>+</sup>, Cr<sup>+</sup> and Co<sup>+</sup> with energy 40 keV or 20 keV Er<sup>+</sup> ions were implanted into monocrystalline (001)-face oriented plates of rutile (TiO<sub>2</sub>) to different fluence in the range of (0.2-1.5)×10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup> at elevated temperature (900 K) of substrate. Depth profiles of ions distribution in TiO<sub>2</sub> matrix were calculated taking into account the substrate sputtering and they were compared with experimental profiles obtained by using SEM and XPS measurements. The optical transmission and reflection spectra were taken in the wavelength range of 200–840 nm before and after subsequent thermal annealing of the implanted samples at T=900 K in air. The calculated profiles of erbium depth distribution practically coincide with the experimental ones, and the profiles of vanadium, chromium, and cobalt differ greatly due to the rapid diffusion of the 3d-impurity along the structural channels in rutile during irradiation. In the case of cobalt, traces of impurity are observed even on the back (not implanted side) of the TiO<sub>2</sub> plate. After erbium implantation, the TiO<sub>2</sub> plate is colored in blue tone due to the high content of oxygen vacancies in the sample. After the high-fluence implantation with 3d-ions, the TiO<sub>2</sub> samples become gray due to the high content of the implanted metal and the radiation damage of oxide matrix. Subsequent annealing in air restores the crystal structure of TiO<sub>2</sub> and causes the changes of sample's color in colorless (erbium), orange (vanadium or cobalt) or light green (chromium) tones. The observed coloration is associated with the presence of Er<sup>3+</sup>, V<sup>5+</sup> and Co<sup>2+</sup> or Cr<sup>3+</sup> ions inside TiO<sub>2</sub> matrix.

**Keywords:** ion implantation; 3d- and 4f- transition metals; titanium dioxide; SEM, XPS; optical spectroscopy.

### Введение

Легированный диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) является актуальным объектом исследования с точки зрения его практического применения в фотокатализе, оптоэлектронике, спинтронике и индустрии низкоэнергичной памяти [1]. Ионная имплантация является одним из наиболее эффективных способов легирования поверхностного слоя, практически, любой твердотельной подложки различными химическими элементами с любой заданной концентрацией [2]. Толщина модифицированного слоя определяется как режимами ионного облучения (в основном энергией и массой внедряемого иона), так и

структурой облучаемой подложки. Существенными недостатками метода ионной имплантации являются пространственно неоднородное распределение внедренной примеси по глубине (обычно, в форме Гауссовой функции распределения [2]) и высокая степень радиационного повреждения облучаемой твердотельной матрицы. Требуется высокотемпературная пост-имплантационная термическая обработка облученной матрицы для восстановления ее кристаллической структуры, а также перераспределения и активации примеси в ее объеме [2].

Целью данной работы является установление влияния имплантации ионов различных 3d- и 4f- переходных металлов (ванадия, хрома, кобальта и

эрбия), а также последующего термического отжига на модификацию структурных и оптических свойств диоксида титана со структурой рутила. Для этого были проведены расчеты и экспериментальные измерения глубинных профилей распределения имплантированных ионов, измерены оптические спектры пропускания и отражения имплантированных образцов  $\text{TiO}_2$  как до, так и после термической обработки в атмосфере воздуха.

### Эксперимент

Однозарядные ионы  $\text{Co}^+$ ,  $\text{V}^+$ ,  $\text{Cr}^+$  с энергией 40 кэВ и ионы  $\text{Er}^+$  с энергией 20 кэВ были имплантированы в (001)-ориентированные монокристаллические пластинки рутила с дозами  $1.25 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (кобальт),  $1.5 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (хром и ванадий),  $2.0 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> (эрбий) при повышенной температуре подложки (900 К) во время ионного облучения. Имплантация проводилась на ионно-лучевом ускорителе ИЛУ-3 в остаточном вакууме  $10^{-5}$  Торр. Пост-имплантационный отжиг образцов был проведен в муфельной печи в атмосфере воздуха при температуре 900 К в течение 60 мин.

Глубинные профили распределения имплантированных ионов были получены либо методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием рентгеновского элементного микроанализатора на микроскопе Zeiss Evo 50 хвр (для кобальта), либо методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с послойным ионным травлением поверхности образцов (в случае ванадия и эрбия).

Теоретические расчеты глубинных профилей распределения примеси были проведены в рамках программы SRIM-2013 [3] с учетом распыления облучаемой подложки во время ионной имплантации. Коэффициент распыления матрицы рутила был определен путем измерения высоты ступеньки между имплантированной и необлученной частью образца на профилометре Bruker DektakXT.

Оптические спектры пропускания и отражения были измерены на спектрофотометре Hitachi 330 в диапазоне длин волн 200-840 нм при комнатной температуре.

### Результаты и их обсуждение

Расчитанные профили глубинного распределения примеси Er, V и Co в матрице рутила и их сравнение с экспериментальными данными показаны на рисунках 1-3, соответственно. Хорошо видно, что расчитанный профиль распределения для эрбия, практически, совпадают с экспериментальным (см. рис. 1). Однако это не так в случае имплантации ионов ванадия или кобальта для которых экспериментально измеренные глубинные профили существенно различаются от расчитанных профилей распределения (рис. 2 и рис. 3). Это связано с тем, что в теоретических SRIM профилях учтены не все факторы, влияющие на распределение ионов, например, такие как быстрая диффузия ионов и наличие структурных каналов в матрице  $\text{TiO}_2$  [1]. Ионы ванадия (или кобальта) при повышенной температуре подложки могут легко диффундируют через структурные каналы в объем облучаемой матрицы рутила, поэтому профиль при

имплантации вдоль оси [001] вытягивается по глубине. Но для эрбия это не так, поскольку их размер существенно больше размеров атомов ванадия и кобальта и диффузия ионов эрбия вдоль структурного канала сильно затруднена.

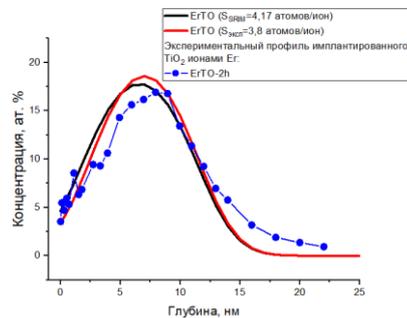


Рис. 1. Глубинные профили распределения ионов  $\text{Er}^+$  в матрице  $\text{TiO}_2$ , либо расчитанные при различных коэффициентах распыления  $S$ , либо полученные экспериментально методом РФЭС (образец ErTO-2h)

Fig. 1. Depth profiles of Er distribution in  $\text{TiO}_2$ . Here red and black lines show profiles calculated at different sputtering coefficients ( $S$ ), and blue full circles are experimental data taken from the analysis of XPS spectra in sample ErTO-2h

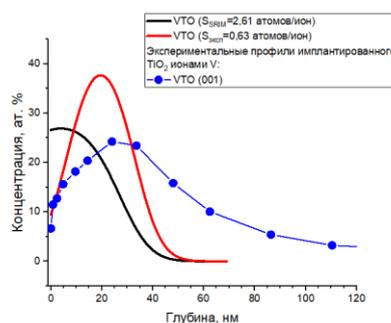


Рис. 2. Глубинные профили распределения ионов  $\text{V}^+$  в матрице  $\text{TiO}_2$  либо расчитанные при различных коэффициентах распыления  $S$ , либо полученные экспериментально методом РФЭС (образец VTO(001))

Fig. 2. Depth profiles of V distribution in  $\text{TiO}_2$ . Here red and black lines show profiles calculated at different sputtering coefficients ( $S$ ), and blue full circles are experimental data taken from the analysis of XPS spectra in sample VTO(001)

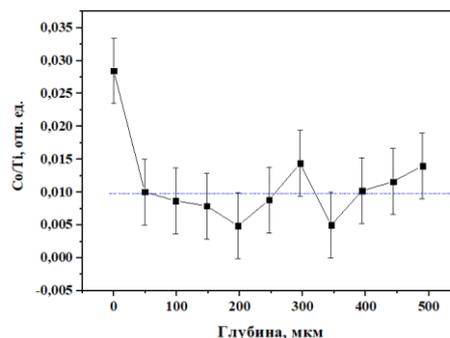


Рис. 3. Глубинный профиль распределения ионов  $\text{Co}^+$  в  $\text{TiO}_2$ , полученный путем элементного микроанализа поперечного среза образца

Fig. 3. Depth profile of Co ion distribution in  $\text{TiO}_2$  obtained by using SEM elemental microanalysis of cross section of the implanted sample

На экспериментально измеренном профиле распределения кобальта (рис. 3) видно, что имплантированные ионы (или атомы) кобальта способны диффундировать вдоль канала настолько глубоко, что выходят на обратную (не имплантированную) сторону пластинки.

После имплантации монокристаллические пластинки рутила приобретают синий (эрбий) или серый цвет (V, Cr и Co), что связано как с радиационным повреждением кристаллической структуры рутила [4], так и с высоким содержанием внедренного металла в оксидной матрице в случае имплантации 3d-ионов. Это факт подтверждается оптическими спектрами пропускания исходного и имплантированных различными ионами образцов рутила до отжига, показанными на рисунке 4. Видно, что коэффициент пропускания в имплантированных пластинках значительно меньше, чем в исходном рутиле. Заметим, что длинный спад интенсивности прошедшего света при изменении длины волны от 430 нм до инфракрасной области придает синий оттенок образцам, имплантированным эрбием или ванадием, за счет высокого содержания в них точечных дефектов - кислородных вакансий [1, 4].

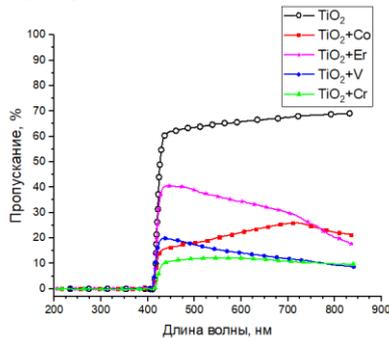


Рис. 4. Спектры пропускания исходной и имплантированных ионами  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Er}^+$ ,  $\text{V}^+$ ,  $\text{Cr}^+$  пластинок рутила

Fig. 4. Transmission spectra of virgin rutile as well the  $\text{TiO}_2$  plates implanted with  $\text{Co}^+$ ,  $\text{Er}^+$ ,  $\text{V}^+$  or  $\text{Cr}^+$  ions

После высокотемпературного отжига имплантированных образцов на воздухе при 900 K (рис. 5) коэффициента пропускания возрастает, что свидетельствует о частичном (ванадий или кобальт) или полном (эрбий или хром) восстановлении структуры и стехиометрического содержания кислорода в этих образцах при заданных нами режимах термической обработки. В частности, спектр имплантированного ионами  $\text{Cr}^+$  и затем последовательно отожженного образца, практически, совпадает со спектром исходной пластинки рутила за исключением голубой области света. Это приводит к тому, что образцы, имплантированные хромом, окрашиваются в светло-зеленые тона после термического отжига. С другой стороны, пластинка рутила, имплантированная ионами  $\text{V}^+$  и затем отожженная, имеет существенно меньший коэффициент пропускания в голубом и зеленой диапазонах длин волн, чем исходный образец. Это приводит к окрашиванию их в оранжевые тона и свидетельствует о неполном восстановлении кристаллической структуры. Мы считаем, что для данного образца не хватило времени отжига из-за высокого содержания в нем кислородных вакансий.

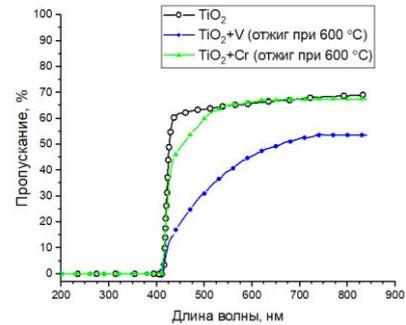


Рис. 5. Спектры пропускания исходной и имплантированных ионами  $\text{V}^+$  или  $\text{Cr}^+$  пластинок рутила после термического отжига в атмосфере воздуха при 900 K в течение 60 мин

Fig. 5. Transmission spectra of virgin rutile as well the  $\text{TiO}_2$  plates implanted with  $\text{V}^+$  or  $\text{Cr}^+$  ions after thermal annealing in air at 900 K for 60 min

На рисунках 6 и 7 показаны оптические спектры отражения как исходной пластинки рутила, так и подобных ей пластинок, имплантированных различными ионами переходных металлов. Регистрация спектров проводилась как с имплантированной, так и обратной стороны пластинок. Видно, что коэффициент отражения всех имплантированных образцов меньше, чем в исходной пластинке. Также у имплантированных пластинок в спектрах отражении при регистрации с передней имплантированной стороны не наблюдается скачок на длине волны 413 нм, связанный с краем оптического пропускания. Это подтверждает факт об радиационном повреждении поверхностного имплантированного слоя диоксида титана. Кроме того, для имплантированных образцов спектры отражения при регистрации с передней и обратной стороны существенно различаются по конфигурации. У исходных пластинок в ультрафиолетовой области наблюдаются пики в отражении. У имплантированных образцов эти пики видны только при отражении с обратной стороны. Это означает, что имплантированная поверхность (зонная электронная структура) модифицировалась после внедрения ионов переходной группы металлов.

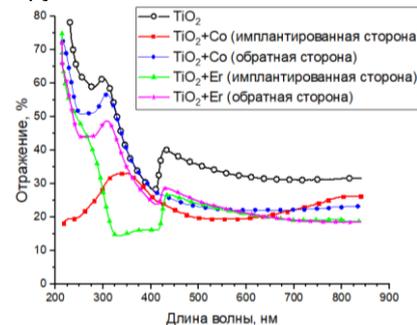


Рис. 6. Спектры отражения исходной пластинки рутила и подобных ей пластинок, имплантированных ионами  $\text{Co}^+$  или  $\text{Er}^+$ . Спектры регистрировались как с передней (имплантированной), так и с обратной (не имплантированной) стороны пластинок

Fig. 6. The reflection spectra of virgin rutile plate and similar plates implanted with  $\text{Co}^+$  or  $\text{Er}^+$  ions. Spectra were recorded from either front (the implanted) or back (non-implanted) sides of the plate

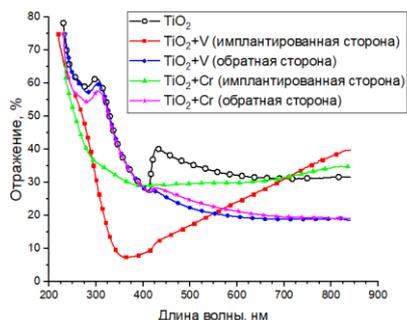


Рис. 7. Спектры отражения исходной и имплантированных ионами  $V^+$  или  $Cr^+$  пластинок рутила при регистрации как с передней, так и обратной стороны пластин

Fig. 7. The reflection spectra of the virgin and  $V^+$ - or  $Cr^+$  implanted plates of rutile

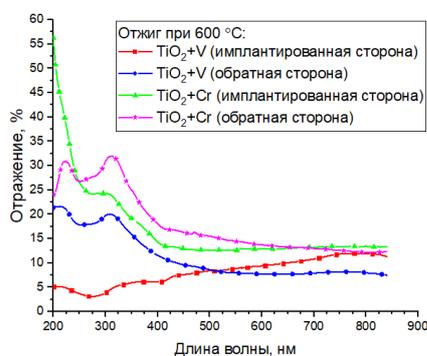


Рис. 8. Спектры отражения имплантированных ионами  $V^+$  или  $Cr^+$  пластинок рутила после термического отжига

Fig. 8. The reflection spectra of the original and implanted with ions  $V^+$ ,  $Cr^+$  plates of rutile after annealing

На рис. 8 показаны оптические спектры отражения пластинок рутила, имплантированных ионами хрома или ванадия, после термического отжига. На данных спектрах с имплантированной стороны видны пики отражения в ультрафиолетовой области спектра, что свидетельствует о частичном восстановлении кристаллической и модификации зонной структуры в легированных образцах.

### Заключение

Монокристаллические пластинки рутила с (001) ориентацией поверхности были имплантированы ионами  $Co^+$ ,  $V^+$ ,  $Cr^+$  и  $Er^+$ . Исследованы структурные и оптические свойства данных образцов. Было выявлено, что эрбий плохо диффундирует в кри-

сталлическую структуру диоксида титана. Напротив, ионы ванадия и кобальта легко проникают в матрицу  $TiO_2$  вдоль структурных каналов, что следует из анализа их глубинных профилей распределения.

В результате имплантации ионов оптическая прозрачность пластинок  $TiO_2$  существенно снижается. Образцы приобретают серый цвет из-за радиационного повреждения матрицы и высокого содержания металла в облученном слое. Спектры отражения, регистрируемые с обратной стороны, подтверждают радиационные нарушения кристаллической структуры рутила (отсутствие ступеньки на краю оптического пропускания).

После термического отжига прозрачность пластинок  $TiO_2$  восстанавливается, практически, к исходному значению и образцы приобретают оранжевую (ванадий или кобальт) или светло-зеленую (хром) окраску. Окраска образцов указывает на наличие ионов  $V^{5+}$  и  $Co^{2+}$  (желтый) или  $Cr^{3+}$  (зеленый) в кристаллической структуре рутила, что подтверждается анализом РФЭС спектров.

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН № 5 "Фотонные технологии в зондировании неоднородных сред и биообъектов".

### Библиографические ссылки

1. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports* 2003; 48: 53-229.
2. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация. Москва: Наука; 1983. 386 с.
3. Ziegler J. F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM). New York: Pergamon Press; 1985. 429 p.
4. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge University Press; 1994. 280 p.

### References

1. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports* 2003; 48: 53-229.
2. Rissel Kh., Ruge I. Ionnyaya implantatsiya [Ion implantation]. Moscow: Nauka; 1983. 386 p. (In Russian).
3. Ziegler J. F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM). New York: Pergamon Press; 1985. 429 p.
4. Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L. Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge University Press; 1994. 280 p.