

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ОЛОВА, ЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ

В.К. Ксеневиц, Д.В. Адамчук, В.А. Доросинец
*Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь,
e-mail: ksenevich@bsu.by, adamchukDV@bsu.by, dorosinets@bsu.by*

С использованием методов рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света исследована микроструктура пленок оксидов олова, легированных никелем. Синтез пленок проводился методом магнетронного распыления оловянной мишени со вставками из никеля (1–2 полоски шириной 2 мм) в аргон-кислородной плазме с последующим двухступенчатым отжигом на воздухе. Установлено, что пленки, полученные в плазме аргона (без добавления кислорода) имеют поликристаллическую структуру, в состав которой входят фазы SnO и SnO₂, а также нестехиометрические фазы Sn₂O₃, Sn₃O₄. Увеличение количества вставок никеля в оловянной мишени до двух приводит к формированию более разупорядоченной структуры пленок оксидов олова. Использование реактивного магнетронного распыления с содержанием кислорода 2 об. % приводит к дальнейшему размытию характерных для оксидов олова линий на рентгеновских дифрактограммах и спектрах комбинационного рассеяния света легированных никелем пленок оксидов олова. Пленки, синтезированные магнетронным распылением в аргон-кислородной плазме с содержанием кислорода 4–6 об. %, после отжига на воздухе имеют рентгеноаморфную структуру.

Ключевые слова: оксиды олова; легирование никелем; фазовый состав; рентгеновская дифракция; комбинационное рассеяние света; нанокристаллиты; аморфная структура.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NICKEL DOPED TIN OXIDES BASED FILMS

V.K. Ksenevich, D.V. Adamchuk, V.A. Dorosinets
*Belarusian State University,
Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Republic of Belarus,
e-mail: ksenevich@bsu.by, adamchukDV@bsu.by, dorosinets@bsu.by*

Structural investigations of nickel-doped tin oxide films has been carried out using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. The films were synthesized by magnetron sputtering of a tin target with nickel inserts (1–2 strips with width of 2 mm) in argon-oxygen plasma (with oxygen content in range of 0–6 vol. %), followed by 2-stage annealing in air (at the temperature of about 200 °C during 2 hours at the first stage followed by heating and isothermal annealing during 1 hour and at the temperature of 375 °C). It was found that films obtained in argon plasma (without oxygen) have a polycrystalline structure, which includes SnO and SnO₂ phases, as well as nonstoichiometric phases Sn₂O₃, Sn₃O₄. Using of 2 nickel inserts in a tin target during magnetron sputtering induces the formation of a more disordered structure of tin oxide films. Using of reactive magnetron sputtering of a tin target with 2 nickel strips (with an oxygen content of 2 vol. %) leads to further smearing of tin oxides characteristic lines in X-ray diffraction patterns and Raman spectra of nickel doped tin oxide films. Films synthesized by magnetron sputtering in argon-oxygen plasma with an oxygen content of 4–6 vol. % with the following annealing in air have an amorphous structure.

Keywords: tin oxides; doping with nickel; phase composition; X-ray diffraction; Raman scattering; nanocrystal-lites; amorphous structure.

Введение

Диоксид олова является уникальным полупроводниковым материалом в силу сочетания в нем таких свойств, как хорошая электрическая (близкая к металлической) проводимость, высокая оптическая

прозрачность и высокая химическая стойкость. Поэтому пленки диоксида олова широко используются в качестве прозрачных электродов в светодиодах, жидкокристаллических дисплеях, солнечных элементах [1] и т. д. Были получены также

пленки диоксида олова, обладающие ферромагнетизмом при комнатной температуре посредством их легирования атомами переходных металлов (Co, Mn, Fe и др.). Это дает возможность новых потенциальных применений диоксида олова в спинтронике. Одним из ферромагнитных металлов, который применяется при легировании диоксида олова, является Ni. Из-за близости по величине ионных радиусов Ni^{2+} (69 пм) и Sn^{2+} (71 пм) ионы Ni могут замещать ионы олова в кристаллической решетке SnO_2 [2]. Легирование никелем пленок диоксида олова может также использоваться для улучшения чувствительности и селективности создаваемых на их основе газовых датчиков [3]. Природа ферромагнетизма в легированных ферромагнитными атомами металлооксидных полупроводниках дискутируется до настоящего времени. Поэтому наряду с разработками методов синтеза таких материалов проводятся исследования механизмов взаимодействия с металлооксидной матрицей элементов, обладающих различной химической стабильностью и возможностью изменения спиновых состояний. В данной работе приводятся результаты исследований, направленных на отработку методики синтеза легированных Ni пленок оксидов олова и установление влияния параметров технологического процесса на структурные свойства образцов. В дальнейшем полученные результаты будут использованы при изучении электрических и магнитных свойств пленок для их применения при разработке устройств электроники и спинтроники.

Материалы и методы исследования

Для синтеза легированных никелем пленок оксидов олова использовался метод магнетронного распыления в плазме аргона и реактивного магнетронного распыления в аргон-кислородной плазме. В качестве мишени использовалось олово чистотой 99,99 % со вставками из никеля. Содержание кислорода в аргон-кислородной плазме при реактивном маг-

нетронном распылении варьировалось в диапазоне 0–6 об. %. Содержание ферромагнитных металлов в пленках варьировалось изменением площади металлических вставок в оловянной мишени. Диаметр мишени составлял ~ 10 см. В качестве ферромагнитных вставок к мишени использовались одна или две полоски никеля шириной 2 мм. В процессе напыления ток мишени составлял ~ 100–150 мА, напряжение мишени ~ 250 В. Расстояние мишень-подложка составляло 4 см. Отжиг на воздухе после распыления проводился в две стадии: вначале на первой стадии пленки медленно нагревались до температуры порядка 200 °С (немного ниже температуры плавления олова) и выдерживались при этой температуре в течение 2 часов. Затем на второй стадии проводился медленный нагрев пленок до температуры 375 °С с последующим отжигом в течение 1 часа. Нами ранее было установлено, что такой режим отжига приводит к формированию пленок оксидов олова, характеризующихся сочетанием наиболее высоких величин электропроводности и коэффициента пропускания в видимом и УФ диапазоне электромагнитного излучения [4, 5].

Рентгеноструктурный анализ синтезированных пленок проводился с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV RIGAKU в конфигурации параллельного пучка с использованием монохроматизированного медного излучения $CuK\alpha$ (0.154178 нм) и высокоскоростного рентгеновского детектора D/teX.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались при комнатной температуре с помощью спектрально-аналитического комплекса Nanofinder High End (Lotis ТП). Разрешение спектрометра составляло 2.5 см^{-1} . Использовалось возбуждение излучением лазера с длиной волны 355 нм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы легированных никелем

пленок оксидов олова, полученных при различных параметрах технологического процесса.

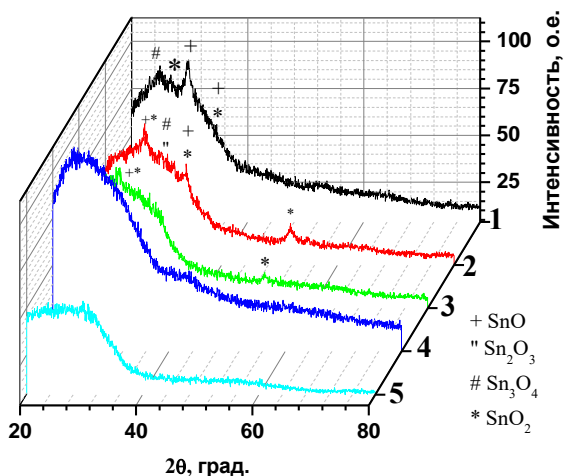


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пленок оксидов олова, легированных Ni, полученных магнетронным распылением в аргон-кислородной плазме мишени олова с одной (кривая 1) и двумя полосками Ni (кривые 2–5) шириной 2 мм с последующим отжигом на воздухе. Содержание кислорода в аргон-кислородной плазме (об. %): 1 – 0; 2 – 0; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 6

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ni-doped tin oxide films obtained by magnetron sputtering in an argon-oxygen plasma of a tin target with one (curve 1) and two Ni strips (curves 2–5) 2 mm wide, followed by annealing in air. Oxygen content in argon-oxygen plasma (vol. %): 1 – 0; 2 – 0; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 6

Из представленных на рис. 1 дифрактограмм можно сделать вывод о формировании поликристаллической пленки с достаточно слабо выраженной кристаллическостью. На дифрактограмме пленки, полученной напылением с одной полоской никеля шириной 2 мм, прослеживаются широкие линии с максимумами вблизи 25° и 29.9° , которые могут быть суперпозицией нескольких линий от фаз SnO_2 и Sn_2O_3 , а также SnO и Sn_3O_4 [6]. Увеличение площади никеля в мишени (использование двух полосок никеля шириной 2 мм) приводит к изменению вида дифрактограмм. На них, в частности, появляются линии вблизи 26.7° , 34° и 51.8° , которые также могут быть суперпозицией пиков, характерных для фаз Sn_2O_3 и Sn_3O_4 (линия вблизи 26.7°), SnO и SnO_2 (линия вблизи 34°) и соответствовать отражению на плоскости 211 фазы SnO_2 (линия вбли-

зи 51.8°) [6]. Добавление в плазму магнетронного разряда кислорода приводит к образованию рентгеноаморфной пленки.

На рис. 2 представлены спектры КРС легированных никелем пленок оксидов олова, полученных при различных параметрах технологического процесса.

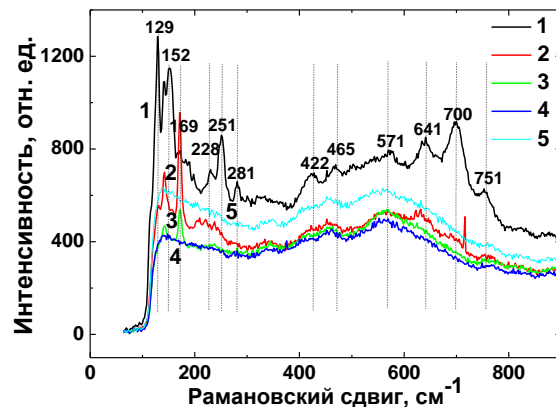


Рис. 2. Спектры КРС пленок оксидов олова, легированных Ni, полученных магнетронным распылением в аргон-кислородной плазме мишени олова с одной (кривая 1) и двумя полосками Ni (кривые 2–5) шириной 2 мм с последующим отжигом на воздухе. Содержание кислорода в аргон-кислородной плазме (об. %): 1 – 0; 2 – 0; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 6

Fig. 2. Raman spectra of Ni-doped tin oxide films obtained by magnetron sputtering in an argon-oxygen plasma of a tin target with one (curve 1) and two Ni strips (curves 2–5) 2 mm wide, followed by annealing in air. Oxygen content in argon-oxygen plasma (vol. %): 1 – 0; 2 – 0; 3 – 2; 4 – 4; 5 – 6

Наиболее интенсивные линии на спектрах КРС наблюдаются для образцов, синтезированных в плазме аргона. Так, для образца, полученного при распылении мишени олова со вставкой из никеля шириной 2 мм наибольшей интенсивностью в спектре обладает характерная для нанокристаллов SnO_2 либо фазы Sn_3O_4 линия КРС вблизи 129 см^{-1} [7]. Пик вблизи 169 см^{-1} соответствует фоновой моде фазы Sn_3O_4 [7]. К фазе SnO_2 относятся соответствующие модам E_g и A_{1g} пики вблизи 465 и 641 см^{-1} соответственно [7]. В работе [8] линия вблизи 641 см^{-1} связана с нарушением стехиометрии SnO_x . Линию вблизи 700 см^{-1} можно соотнести с линией, связанной с нарушениями в кристаллической решетке SnO_2 и снятием запрета

активности в спектре КРС для ИК-активной линии $A_{2u}(LO)$ 692 см^{-1} [9]. Линия вблизи 751 см^{-1} соотносится с модой $E_u(LO)$. Следует отметить, что при понижении мощности возбуждающего лазера происходит размытие большинства линий, но при этом начинают четко проявляться линии вблизи 76 и 108 см^{-1} , которые соответствуют фазе Sn_2O_3 и моде B_{1g} (113 см^{-1}) монооксида олова SnO соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что легированные никелем пленки оксидов олова, полученные распылением мишени Sn со вставкой Ni шириной 2 мм в плазме аргона и подвергнутые двухстадийному отжигу на воздухе, представляют собой смесь фаз SnO , Sn_2O_3 , Sn_3O_4 и SnO_2 . В спектрах КРС пленок, напыленных из Sn мишени с двумя вставками Ni шириной 2 мм каждая в отличие от пленок, напыленных из Sn мишени с одной вставкой Ni шириной 2 мм, наблюдаются линии вблизи 142 и 169 см^{-1} , характерные для фазы Sn_3O_4 . Для этих пленок наблюдается сильное размытие линий на спектрах КРС, что свидетельствует о высокой степени аморфности образцов. В спектре КРС наблюдается характерная для нанокристаллического SnO_2 линия вблизи 129 см^{-1} . Широкие полосы в интервале $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$ обычно связываются с модами фазы SnO_2 . При добавлении при магнетронном распылении в плазму кислорода (2 об. %), в спектрах КРС пленок видны полосы вблизи 142 и 171 см^{-1} , характерные для фазы Sn_3O_4 . К этой же фазе относится и полоса с максимумом вблизи 237 см^{-1} . Повышение в аргон-кислородной плазме содержания кислорода до 4 об. % и выше приводит к размытию характерных для фазы Sn_3O_4 линий в спектрах КРС.

Заключение

Установлено, что при использовании для синтеза легированных никелем пленок оксидов олова магнетронного распыления в плазме аргона и реактивного магнетронного распыления в аргон-

кислородной плазме (с содержанием кислорода до 2 об.%) мишени Sn со вставками из Ni с последующим отжигом на воздухе при температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$ формируется нанокристаллическая структура, в состав которой входят фазы SnO , SnO_2 , а также нестехиометрические фазы Sn_2O_3 и Sn_3O_4 . При увеличении содержания кислорода при реактивном распылении до 4 об. % и выше формируются аморфные пленки.

Библиографические ссылки/ References

1. Chopra K.L., Major S., Pandya D.K. Transparent Conductors – a Status Review. *Thin Solid Films* 1983; 102: 1–46.
2. Victor Babu A., Murugan S., Bernice Victoria D.C., Joshua Gnanamuthu S., Ravichandran S. A novel study on augmented physical parameters of nickel doped stannic oxide film. *Materials Research Express* 2020; 7: 124001 (1–9).
3. Ranea S. S., Shindeb M. D., Arbujs S. S., Joshib N., Raneb S. B., Gosavi S. W. Solvothermally Synthesized Nickel Doped Tin Dioxide based Thick Films for H_2 and NH_3 Gas Sensing. *Materials Today: Proceedings* 2020; 23: 154–164.
4. Adamchuk D.V., Ksenevich V.K., Poklonski N.A., Navickas M., Banys J. Nonstoichiometric tin oxide films: study by X-ray diffraction, Raman scattering and electron paramagnetic resonance. *Lithuanian Journal of Physics* 2019; 59 (4): 179–187.
5. Ksenevich V., Dorosinets V., Adamchuk D., Macutkevicius J., Banys J. Weak Localization in Polycrystalline Tin Dioxide Films. *Materials* 2020; 13: 5415 (1–14).
6. Sangaletti L., Depero L.E., Allieri B., Pioselli F., Comini E., Sberveglieri G., Zocchi M. Oxidation of Sn thin films to SnO_2 . Micro-Raman mapping and X-ray diffraction studies. *Journal of Materials Research* 1998; 13 (9): 2457–2460.
7. Guillén C., Herrero J. P-type SnO thin films prepared by reactive sputtering at high deposition rates. *Journal of Materials Science & Technology* 2019; 35 (8): 1706–1711.
8. Li C., Zheng M., Wang X., Yao L., Shen W. Fabrication and ultraviolet photoresponse characteristics of ordered SnO_x ($x \approx 0.87, 1.45, 2$) nanopore films. *Nanoscale Research Letters* 2011; 6: 615 (1–7).
9. Dieguez A., Romano-Rodriguez A., Vila A., Morante J.R. The complete Raman spectrum of nanometric SnO_2 particles. *Journal of Applied Physics* 2001; 90 (3): 1550–1557.