

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК SnO<sub>2-δ</sub>, ЛЕГИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ, НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ

В. А. Доросинец<sup>1</sup>, В. К. Ксеневиц<sup>1</sup>, Д. В. Адамчук<sup>1</sup>,  
М. А. Самарина<sup>1</sup>, А. С. Дорошкевич<sup>2</sup>

<sup>1)</sup> *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,  
e-mail: ksenevich@bsu.by*

<sup>2)</sup> *Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, 141980 Дубна,  
Московская область, Российская Федерация, e-mail: doroh@jinr.ru*

Исследовались магнитные свойства пленок SnO<sub>2-δ</sub>, легированных совместно ионами никеля, кобальта и железа. Для синтеза пленок использовался метод магнетронного распыления с последующим отжигом на воздухе. Введение магнитных ионов приводит к появлению ферромагнитных свойств в пленке SnO<sub>2-δ</sub> во всем интервале температур 4–200 К. Для объяснения магнитных свойств пленок SnO<sub>2-δ</sub> предложено использовать модель, согласно которой в легированных магнитными ионами пленках диоксида олова происходит формирование вакансий кислорода на поверхности зерен SnO<sub>2-δ</sub>, стимулируя спиновое расщепление электронных состояний и образование магнитных поляронов.

**Ключевые слова:** диоксид олова; вакансия кислорода; магнетронное распыление; ферромагнетизм

## MAGNETIC PROPERTIES OF SnO<sub>2-δ</sub> FILMS DOPED WITH IRON, NICKEL, AND COBALT

V. A. Dorosinets<sup>1</sup>, V. K. Ksenevich<sup>1</sup>, D. V. Adamchuk<sup>1</sup>,  
M. A. Samarina<sup>1</sup>, A. S. Doroshkevich<sup>2</sup>

<sup>1)</sup> *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,*

<sup>2)</sup> *Joint Institute for Nuclear Research, 141980, 6 Joliot-Curie str., Dubna,  
Moscow region, Russian Federation*

*Corresponding author: V. K. Ksenevich (ksenevich@bsu.by)*

The magnetic properties of SnO<sub>2-δ</sub> films doped simultaneously with nickel, cobalt, and iron ions were studied. The films were synthesized by magnetron sputtering followed by annealing in air. The introduction of magnetic ions leads to the appearance of ferromagnetic properties in the SnO<sub>2-δ</sub> film over the entire temperature range of 4–200 K. To explain the magnetic properties of SnO<sub>2-δ</sub> films, it is proposed to use a model according which in doped by magnetic tin dioxide films oxygen vacancies on the surface of SnO<sub>2-δ</sub> grains are appeared stimulating the spin splitting of electronic states and the formation of magnetic polarons.

**Key words:** tin dioxide; oxygen vacancy; magnetron sputtering; ferromagnetism.

### 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. Обнаружение ферромагнитных свойств в наночастицах  $\text{SnO}_2$ , как и в ряде других оксидах металлов представляет практический интерес в силу перспективы использования этих материалов для создания элементов спинтроники. Преимущество оксидов металлов по сравнению с полупроводниковыми материалами с различными атомами замещения (например,  $(\text{Ga},\text{Mn})\text{N}$ ,  $(\text{Zn},\text{Cr})\text{Te}$ ,  $(\text{Zn},\text{Mn})\text{O}$ ), в которых также обнаружены ферромагнитные свойства, состоит в высокой температуре Кюри, дающей возможность их использования при комнатной температуре.

Механизм ферромагнетизма в оксидах металлов остается предметом дискуссий, хотя установлено, что важную роль в возможности проявления ферромагнитных свойств играет наличие в металлоксидных материалах высокой концентрации вакансий кислорода [2]. В частности, экспериментально показано и подтверждено квантово-химическими расчетами, что проявление ферромагнетизма в нанокластерах легированного нестехиометрического по кислороду диоксида олова ( $\text{SnO}_{2-\delta}$ ) обусловлено высокой концентрацией вакансий кислорода на поверхности нанокристаллитов и большим аспектным соотношением поверхности к объему.

В настоящее время для получения наночастиц  $\text{SnO}_{2-\delta}$  в основном используются химические методы синтеза. Однако для практического применения характеризующихся ферромагнитными свойствами пленок диоксида олова физические вакуумные методы их синтеза являются более технологичными. Полученные с использованием физических методов распыления тонкие поликристаллические пленки  $\text{SnO}_{2-\delta}$  с невысокой концентрацией кислородных вакансий в основном проявляют диамагнитные свойства.

Для возможности проявления ферромагнетизма в  $\text{SnO}_{2-\delta}$  используется легирование образцов магнитными ионами, при этом в ряде случаев совместное легирование ионами двух типов улучшает эффективность индуцирования ферромагнитных свойств [3]. Механизм взаимодействия магнитных ионов с вакансиями кислорода также до настоящего времени не полностью понятен, поэтому в литературе встречаются противоречивые выводы.

Целью данной работы является синтез легированных магнитными ионами трех типов пленок  $\text{SnO}_{2-\delta}$  с использованием метода магнетронного напыления и исследование их магнитных свойств.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез пленок  $\text{SnO}_{2-\delta}$  проводился на установке ВУП-5М методом магнетронного распыления оловянной мишени (чистотой 99,99 %) со вставками кобальта (сплава, состоящего из 29 % никеля, 17 % кобальта и 54 % железа) в плазме аргона с последующим отжигом на воздухе. Диаметр мишени составлял ~ 10 см, при напылении в качестве ферромагнитных вставок к мишени использовались две полоски кобальта шириной 2 мм. Отжиг на воздухе после напыления проводился в две стадии: на первой стадии вначале 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 изотермическим отжигом в течение 1 часа. При

напылении ток мишени составлял ~ 100–150 мА, напряжение мишени ~ 250 В. Расстояние мишень-подложка составляло 4 см.

Метод синтеза пленок диоксида олова, включающий магнетронное распыление олова на постоянном токе с последующим двухстадийным отжигом на воздухе позволяет достаточно точно регулировать стехиометрическое содержание кислорода в образцах [4,5].

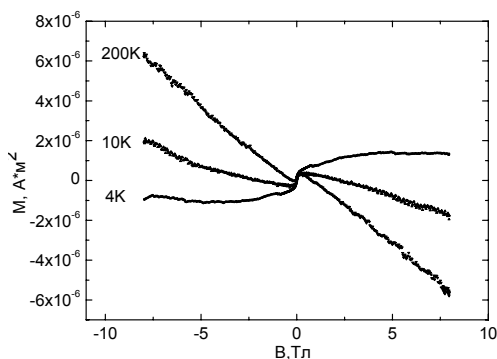
Для характеристики кристаллической структуры пленок использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры (КРС) регистрировались при комнатной температуре с помощью спектрально-аналитического комплекса на основе сканирующего конфокального микроскопа Nanofinder High End (Lotis III). Измерения намагниченности пленок были проведены с использованием вибрационного магнитометра, входящего в состав гелиевого криостата с замкнутым циклом охлаждения Cryogenics Ltd., в магнитных полях от 0 до 8 Тл.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

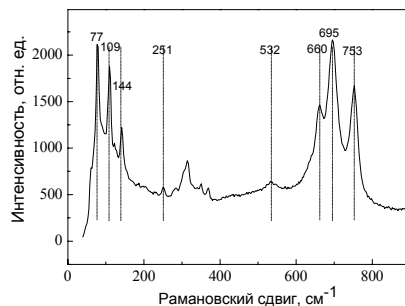
На рис. 1 представлены измеренные при разных температурах зависимости намагниченности от магнитного поля для пленки  $\text{SnO}_{2-\delta}$ , легированной одновременно ионами никеля, кобальта и железа, входящих в состав ковара. Кривые представлены после вычитания диамагнитной компоненты стеклянной подложки.

Для всех кривых, измеренных при разных температурах и показанных на рис. 1, характерен скачок значения намагниченности для малых значений магнитного поля, величина которого слабо зависит от температуры. Вид участков кривых, превышающих некоторое значение, например, 0,13 и 0,23 Тл для 200 и 4 К соответственно, имеет сложный характер и зависит от температуры, при которой проводились измерения. Если для 200 К поведение чисто диамагнитное, то с понижением температуры относительный вклад диамагнитной компоненты уменьшается. Вместе с тем отсутствие гистерезиса на кривых намагничивания позволяет сделать вывод об отсутствии в пленках магнитных частиц с многодоменной структурой. Наблюдаемое на рис. 1 поведение кривых намагничивания характерно для разбавленных магнитных полупроводников [6].

На рис. 2 представлен спектр КРС пленки  $\text{SnO}_{2-\delta}$ , синтезированной распылением в плазме аргона мишени олова со вставкой ковара шириной 4 мм. Из анализа спектра можно сделать вывод, что наряду с фазой  $\text{SnO}_2$  в состав пленок входит фаза монооксида олова  $\text{SnO}$ , а также нестехиометрические фазы  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  [1, 7, 8]. Наиболее интенсивные пики в области низких значений рамановского сдвига обнаружены при 77, 109 и 144  $\text{см}^{-1}$ . Линия 109  $\text{см}^{-1}$  соответствует моде  $\text{B}_{1g}$  (113  $\text{см}^{-1}$ ) монооксида олова  $\text{SnO}$ , а линия 77  $\text{см}^{-1}$  наблюдается в спектрах  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ . Пик 144  $\text{см}^{-1}$  соответствует фононной моде фазы  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . К фазе  $\text{SnO}_2$  можно отнести широкую полосу в области 500  $\text{см}^{-1}$ . Интенсивные линии зарегистрированы также вблизи 660, 695 и 753  $\text{см}^{-1}$ . Пики в диапазоне 600–800  $\text{см}^{-1}$  связывают с нарушением стехиометрии  $\text{SnO}_x$ , проявляющейся преимущественно в повышении концентрации вакансий кислорода на поверхности и на границах зерен [9]. В частности, пик при 695  $\text{см}^{-1}$  соотносят с S3 линией, связанной с нарушениями в кристаллической решетке  $\text{SnO}_2$  и снятием запрета активности в КРС спектре для ИК линии  $\text{A}_{2u}(\text{LO})$  692  $\text{см}^{-1}$  [8].



**Рисунок 1. Зависимости намагниченности пленки SnO<sub>2-δ</sub>, легированной Ni, Co и Fe, от магнитного поля**



**Рисунок 2. Спектр КРС пленки SnO<sub>2-δ</sub>, легированной Ni, Co и Fe**

Таким образом, можно сделать вывод, что синтез с использованием магнетронного распыления пленок оксидов олова, в результате которого происходит совместное легирование образцов ионами никеля, кобальта и железа приводит к формированию нестехиометрических по содержанию в них кислорода пленок SnO<sub>2-δ</sub>. Кроме того, при синтезе в пленках формируются включения фаз SnO, Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Формирование вакансий кислорода в окрестности ионов магнитных элементов соответствует выводам других работ [10]. Предполагается, что образование вакансий кислорода является следствием требования сохранения электронейтральности при введении в кристаллическую решетку катионов магнитных ионов. Характерные для разбавленных магнитных полупроводников ферромагнитные свойства в исследованных легированных пленках являются следствием действия двух механизмов: индуцированного магнитными ионами образования вакансий кислорода и связанных магнитных поляронов. Возникновение ферромагнетизма в полупроводниках и оксидах металла возможно даже в нелегированных образцах при условии высокой концентрации дефектов кристаллической структуры, приводящей к образованию электронных состояний в запрещенной зоне, что характерно для наночастиц SnO<sub>2-δ</sub> [11, 12]. При образовании примесной зоны этих состояний возможно спиновое расщепление, индуцирующее ферромагнетизм в таких образцах. Формирование связанных магнитных поляронов является результатом взаимодействия локализованных спинов магнитных ионов с электронами вакансий кислорода, что способствует образованию магнитной поляризации [6]. Ферромагнитные свойства для SnO<sub>2-δ</sub> должны проявляться при высокой концентрации вакансий кислорода, при этом эффект значительно усиливается при образовании достаточного количества магнитных поляронов, обеспечивающего их перекрытие. Для исследованных легированных пленок концентрация вакансий кислорода и магнитных поляронов недостаточна для наблюдения гистерезиса на кривых намагниченности. Тем не менее, концентрация магнитных моментов и их скоплений в локальных областях легированных пленок SnO<sub>2-δ</sub> достаточна для проявления характерного для разбавленных магнитных полупроводников скачка намагниченности в области слабых магнитных полей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что метод магнетронного напыления может быть использован для легирования пленок  $\text{SnO}_{2-x}$  одновременно несколькими типами магнитных ионов. В пленках обнаружены проявления характерного для разбавленных магнитных полупроводников ферромагнетизма во всем температурном интервале 4–200 К, что обусловлено стимулированием формирования вакансий кислорода с последующим спиновым расщеплением электронных состояний и формированием магнитных поляронов.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Batzill, M. The surface and materials science of tin oxide / M. Batzill, U. Diebold // Prog. Surf. Sci. – 2005. – Vol. 79. – P. 47–154.
2. The role of Co impurities and oxygen vacancies in the ferromagnetism of Co-doped  $\text{SnO}_2$ : GGA and GGA+U studies / H. Wang [et al.] // J. Magn. Magn. Mat. – 2009. – Vol. 321. – P. 3114–3119
3. Nomura, K. Magnetic Properties and Oxygen Defects of Dilute Metal Doped Tin Oxide Based Semiconductor / K. Nomura // Croat. Chem. Acta. – 2015. – Vol. 88, № 4. – P. 579–590.
4. Адамчук, Д.В. Управление электрическими и оптическими параметрами активных элементов датчиков влажности на основе пленок оксидов олова переменного состава / Д.В. Адамчук, В.К. Ксеневич // Приборы и методы измерений. – 2019. – Т. 10, № 2. – С. 138–150.
5. Nonstoichiometric tin oxide films: study by X-ray diffraction, Raman scattering and electron paramagnetic resonance / D.V. Adamchuk, V.K. Ksenovich, N.A. Poklonski, M. Navickas, J. Banys // Lithuanian Journal of Physics. – 2019. – Vol. 59, № 4. – P. 179–187.
6. Coey, J.M.D. Oxide Dilute Magnetic Semiconductors—Fact or Fiction? / J.M.D. Coey, S.A. Chambers // MRS Bull. – 2011. – Vol. 33. – P. 1053–1058
7. Raman studies of the intermediate tin-oxide phase / B. Eifert [et al.] // Phys. Rev. Mater. – 2017. – Vol. 1. – P. 014602-1–014602-6.
8. The complete Raman spectrum of nanometric  $\text{SnO}_2$  particles / A. Diéguez [et al.] // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90. – P. 1550–1557.
9. Wang, B. Growth mechanisms of  $\text{SnO}_2/\text{Sn}$  nanocables / B. Wang, Y.H. Yang, G.W. Yang // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17, № 18. – P. 4682–4688.
10. Rajan, R. Effect of  $\text{Co}^{3+}$  substitution on the structural, optical, and room-temperature magnetic properties of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles / R. Rajan, R. E. Vizhi // J. Mat. Sci.: Mater. Electron. – 2021. – Vol. 32, № 9. – P. 1–9.
11. Coey, J.M.D.  $d^0$  ferromagnetism / J.M.D. Coey // Solid State Sci. – 2005. – Vol. 7, № 6. – P. 660–667.
12. Coey, J.M.D. Magnetism in  $d^0$  oxides // J.M.D. Coey // Nature Materials. – 2019. – Vol. 18, № 8. – P. 652–656.)

## МНОГОУРОВНЕВЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕЖСОЕДИНЕНИЯ СУБМИКРОННЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ

**В. В. Емельянов**

---

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь,  
e-mail: emeljnov@bk.ru*

Формирование поперечного профиля токоведущих дорожек в форме равнобочной трапеции с углами при нижнем основании, равными  $75\text{--}85^\circ$ . Это приводит к устранению эффекта экранирования при последующем осаждении диэлектрика, предотвращению его преимущественного роста в верхней части канавок между дорожками и