

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК SnO_x : ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

В.К. Ксеневич¹⁾, В.А. Доросинец¹⁾, М.А. Самарина¹⁾, Д.В. Адамчук²⁾,
А.И. Кругляк³⁾, Р.Л. Тuan³⁾, Р.С. Исаев³⁾, А.С. Дорошкевич³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,

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

²⁾Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
ул. Бобруйская 11, Минск 220006, Беларусь, adamchuk_dzmitry@yahoo.com

³⁾Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри 6, Дубна 141980, Россия,
Anastasiya.Kruglyak@nfjinr.ru

Изучено влияние имплантации ионов He^+ с энергией 2.4 МэВ при различных флюенсах ($3.75 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $1.1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и $1.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) в тонкие пленки оксидов олова на их структурные свойства и величину электропроводности σ . Пленки оксидов олова получены методом магнетронного распыления олова с последующим двухстадийным отжигом на воздухе: при 200°C в течение 2 часов на 1-й стадии и при 350°C в течение 1 часа — на 2-й. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, после отжига пленки имеют поликристаллическую структуру с наличием фаз SnO и SnO_2 в их составе. Установлено, что имплантация ионов He^+ при флюенсе $3.75 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ приводит к несущественным структурным изменениям пленки оксидов олова, однако величина σ при этом увеличивается примерно на порядок (с 0.11 до $1.1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), что объясняется повышением в результате имплантации концентрации кислородных вакансий и междуузельного олова, являющихся донорами электронов. При имплантации ионов He^+ в пленки оксидов олова при более высоких флюенсах ($1.1 \cdot 10^{15}$ и $1.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) на изменение электропроводности σ пленок наряду с введением дополнительных донорных центров оказывает влияние разупорядочение структуры пленок, следствием чего является менее существенное повышение величины σ (с 0.11 до 0.36 и $0.30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно).

Ключевые слова: пленки оксидов олова; ионная имплантация гелия; рентгеновская дифракция; электропроводность; вакансии кислорода; междуузельное олово.

STRUCTURAL PROPERTIES AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SnO_x FILMS: INFLUENCE OF HELIUM ION IRRADIATION

V.K. Ksenevich¹⁾, V.A. Dorosinets¹⁾, M.A. Samarina¹⁾, D.V. Adamchuk²⁾,
A.I. Kruglyak³⁾, P.L. Tuan³⁾, R.S. Isayev³⁾, A.S. Doroshkevich³⁾

¹⁾Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,
ksenevich@bsu.by

²⁾Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University,
11 Bobruiskaya Str., 220030 Minsk, Belarus,
adamchuk_dzmitry@yahoo.com

³⁾Joint Institute for Nuclear Research,
6 Joliot-Curie Str., 141980 Dubna, Russia,
Anastasiya.Kruglyak@nfjinr.ru

The influence of the Helium ion implantation into SnO_x films on their structural and electrical properties was investigated. Tin oxide films were produced by magnetron sputtering with the following two-stage annealing procedure in air: at 200°C during 2 hours at the 1st stage and at 350°C during 1 hour at the 2nd stage. According to the results of X-ray diffraction analysis, the formed SnO_x films have a polycrystalline structure with the presence of both SnO and SnO_2 phases. The films were implanted with He^+ ions with an energy of 2.4 MeV at fluences of $3.75 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $1.1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and $1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. It was found that implantation of He^+ ions at the fluence of $3.75 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ leads to insignificant structural modification of tin oxides films. However the value of electrical

conductivity σ of these samples increased approximately by an order of magnitude (from 0.11 to $1.1 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) in comparison with unimplanted samples. This fact is explained by the formation of donor centers (oxygen vacancies and interstitial tin). Tin oxide films implanted ($1.1 \cdot 10^{15}$ and $1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) are characterized by more disordered structure. As a result the electrical conductivity value σ of these samples was increased less essential (from 0.11 to 0.36 and $0.30 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectively). We assume that at higher fluences of implantation the change in the electrical conductivity σ value is determined both by the increase of charge carriers concentration due to donor centers generation and by decrease of carriers mobility due to the scattering on the structural defects created by implantation.

Keywords: tin oxide films; Helium ion implantation; X-ray diffraction; electrical conductivity; oxygen vacancies; tin interstitial.

Введение

Резистивные датчики газов, в которых используются тонкие пленки диоксида олова SnO_2 , являются одними из наиболее широко используемых типов газовых датчиков из-за их низкой стоимости, высокой стабильности, повышенной чувствительности и высокого быстродействия.

В настоящее время проводятся интенсивные исследования, направленные на разработку методов модификации свойств SnO_2 с целью понижения рабочей температуры датчиков на их основе вплоть до комнатной и повышения избирательной чувствительности к отдельным газам.

Такие требования особенно актуальны для датчиков ядовитых, легковоспламеняющихся и взрывоопасных газов [1]. Для решения этой задачи, в частности, формируются двухфазные пленки, содержащие помимо фазы SnO_2 также нанокристаллы SnO [2], что приводит к образованию *n-p*-гетеропереходов между кристаллитами разных фаз. Было обнаружено понижение рабочей температуры, уменьшение времени отклика и повышение чувствительности к формальдегиду в таких структурах по сравнению с монофазными образцами SnO_2 .

Еще одной методикой, используемой для улучшения параметров чувствительности датчиков газов, является ионная имплантация, приводящая к созданию междоузлий, атомов замещения, вакансий и других дефектов в пленках SnO_2 [3]. В частности, было обнаружено, что облучение SnO_2 ионами He^{2+} с энергией 45 МэВ приводит к модификации структуры SnO_2

и к существенному улучшению чувствительности к NO_2 [4]. Имплантация ионов He^{2+} с энергией 15 кэВ приводит к деформации решетки и уменьшению ширины запрещенной зоны SnO_2 [5].

В данной работе приведены результаты исследований влияния имплантации ионов He^+ с энергией $2,4 \text{ МэВ}$ в пленки оксидов олова на их структурные свойства и величину электропроводности.

Материалы и методы исследования

Пленки оксидов олова синтезировались методом магнетронного распыления в плазме аргона мишени из олова с последующим двухстадийным отжигом на воздухе [6].

Толщина пленок варьировалась в диапазоне $1\text{--}2 \text{ мкм}$ в зависимости от времени распыления. На первой стадии образцы отжигались при 200°C в течение 2 часов, а на второй стадии при 350°C в течение 1 часа.

Имплантация ионов He^+ с энергией $2,4 \text{ МэВ}$ в пленки оксидов олова была проведена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка (ОИЯИ, г. Дубна, РФ) на ускорителе ЭГ-5 (ОИЯИ, РФ) при флюенсах облучения $3.75 \cdot 10^{14}$, $1.1 \cdot 10^{15}$ и $1.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Для характеристики кристаллической структуры пленок оксидов олова был проведен рентгеноструктурный анализ с использованием рентгеновского дифрактометра Ultima IV RIGAKU в конфигурации параллельного пучка с использованием монохроматизированного медного излучения $\text{CuK}\alpha$ (0.154178 нм). Измерения электропроводности σ проводились при по-

моши источника-измерителя Keithley 2450.

Результаты и их обсуждение

Анализ показанных на рис. 1 рентгенограмм образцов показал, что в состав как исходных, так и имплантированных ионами He^+ пленок входят фазы SnO и SnO_2 . Как видно из рис. 1, при невысоком флюенсе облучения $3.75 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ кристаллическая структура пленок изменяется несущественно. Имплантация ионов He^+ в пленки при флюенсах $1.1 \cdot 10^{15}$ и $1.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ приводит к разупорядочению структуры пленок, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности и уширение характерных для фаз SnO и SnO_2 рефлексов на рентгенограммах.

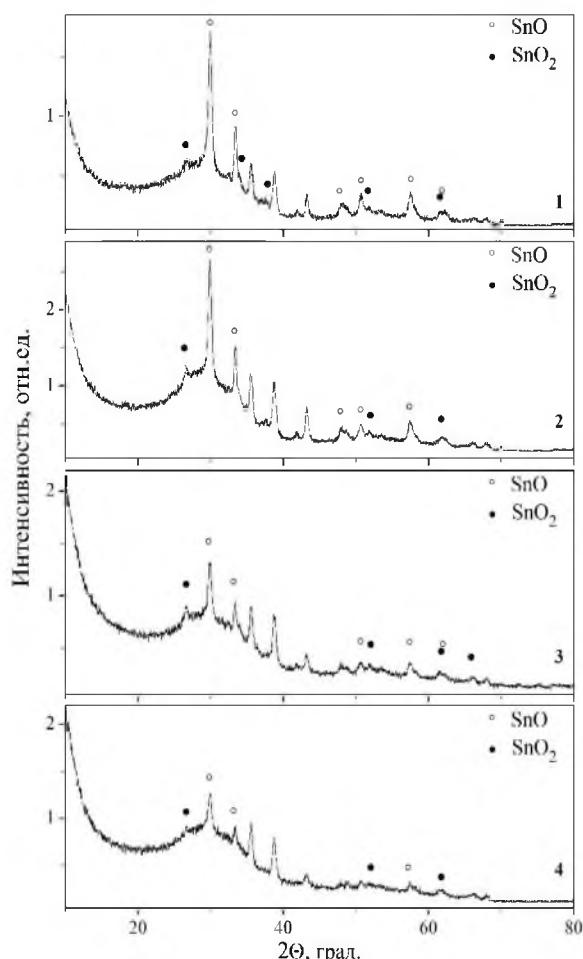


Рис. 1. Рентгенограммы пленок оксидов олова: исходной (1) и имплантированных ионами гелия с флюенсами, см^{-2} : $3.75 \cdot 10^{14}$ (2); $1.1 \cdot 10^{15}$ (3) и $1.1 \cdot 10^{16}$ (4)

Имплантация ионов He^+ в пленки SnO_x приводит также к изменению их электропроводности, причем немонотонным образом. Удельная электропроводность σ для исходных пленок составляла $0.11 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Для пленок, имплантированных ионами He^+ с наименьшим значением флюенса $3.75 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, регистрировалось повышение величины σ примерно на 1 порядок (до $1.10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Это связано с образованием донорных центров (вакансий кислорода и междуузельного олова). Для пленок, имплантированных при более высоких значениях флюенса ($1.1 \cdot 10^{15}$ и $1.1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) наблюдается менее существенное повышение их электропроводности (до 0.36 и $0.30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно) по сравнению с исходными пленками. Такое поведение связано с влиянием на изменение электропроводности пленок разупорядочения их структуры и образования хвостов плотности состояний для электронов в запрещенной зоне (что приводит к уменьшению подвижности электронов в результате их рассеяния на образующихся дефектах решетки) наряду с образованием донорных центров.

Заключение

Показана возможность модификации кристаллической структуры и электропроводности пленок SnO_x посредством имплантации в них ионов He^+ .

Установлено, что максимальное увеличение электропроводности σ пленок (приблизительно на порядок по величине: с 0.11 до $1.1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) достигается при невысоком флюенсе облучения $3.75 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ в результате повышения концентрации кислородных вакансий образцов при несущественном разупорядочении их кристаллической структуры.

Благодарности

Работа выполнена в рамках задания ГПНИ «Конвергенция-2025» (задание 3.02.1.4).

Библиографические ссылки

1. Kong Y., Li Y., Cui X., Su L., Ma D., Lai T. et al. SnO₂ nanostructured materials used as gas sensors for the detection of hazardous and flammable gases: A review. *Nano Materials Science* 2022; 4: 339-350.
2. Li N., Fan Y., Shi Y., Xiang Q., Wang X., Xu J. A low temperature formaldehyde gas sensor based on hierarchical SnO/SnO₂ nano-flowers assembled from ultrathin nanosheets: Synthesis, sensing, performance and mechanism. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2019; 294: 106-115.
3. Rani S., Roy S.C., Puri N.K., Bhatnagar M.C., Kan-jilal D. Enhancement of Ammonia Sensitivity in Swift Heavy Ion Irradiated Nanocrystalline SnO₂ Thin Films. *J. Nanomater.* 2008; 69: 395490 (1-4).
4. Kwon Y.J., Kang S.Y., Wu P., Peng Y., Kim S.S., Kim H.W., Selective improvement of NO₂ gas sensing behavior in SnO₂ nanowires by ion-beam irradiation. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016; (8): 13646-13658.
5. Herklotz A., Rus S.F., Ward T.Z. Continuously Controlled Optical Band Gap in Oxide Semiconductor Thin Films. *Nano Letters* 2016; 16(3): 1782-1786.
6. Ksenevich V.K., Dorosinets V.A., Samarina M.A., Adamchuk D.V., Abdurakhmanov G., Liu H. Effect of the oxidative annealing temperature on the structural and optical characteristics of tin oxide films. *J. Appl. Spectr.* 2025; 91(6): 1233-1239
- *.