

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВАКУУМНЫМ ОТЖИГОМ

В.К. Ксеневиц<sup>1)</sup>, Н.И. Горбачук<sup>1)</sup>, Д.В. Адамчук<sup>1)</sup>, А. Wieck<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, [Ksenevich@bsu.by](mailto:Ksenevich@bsu.by)

<sup>2)</sup>Ruhr-Universität Bochum,

Universitätsstraße 150, D-44780 Bochum, Germany, [andreas.wieck@ruhr-uni-bochum.de](mailto:andreas.wieck@ruhr-uni-bochum.de)

В работе представлены результаты исследования влияния температуры отжига в вакууме на проводимость на переменном токе поликристаллических пленок нестехиометрического SnO<sub>2</sub>. Электропроводность на переменном токе пленок SnO<sub>2</sub>, отожженных при температурах 300 – 800°C, измерялась в диапазоне частот 20 Гц – 2 МГц. Установлено, что в результате вакуумного отжига происходит изменение частотных зависимостей действительной и мнимой частей импеданса пленок. Предложены эквивалентные схемы замещения, которые описывают частотные зависимости импеданса пленок различного структурного и стехиометрического состава.

### Введение

Диоксид олова относится к классу металлооксидных полупроводников, электрическая проводимость которых связана с наличием собственных дефектов – вакансий кислорода, образующих мелкие донорные уровни, и обеспечивающих электронный тип проводимости [1]. Величина проводимости может варьироваться в широком диапазоне в зависимости от микроструктуры и стехиометрического состава [1, 2]. Поэтому электрические характеристики описанных полупроводниковых металлооксидных пленок и структур на их основе во многом определяются технологиями синтеза образцов. Таким образом, исследование свойств тонких пленок диоксида олова, разработка технологических условий получения материалов на основе диоксида олова является актуальной задачей. Целью данной работы являлась оптимизация параметров технологического процесса получения пленок различного стехиометрического состава и изучение их электрических характеристик методом импедансной спектроскопии.

### Методика изготовления образцов

Тонкие пленки SnO<sub>2</sub> получали методом магнетронного напыления олова на постоянном токе в плазме аргона с последующим отжигом на воздухе. Напыление производилось на стеклянные подложки с использованием установки ВУП – 5М при токе разряда 4 мА и напряжении разряда 200 В в течение 30 минут. В качестве мишени использовалось металлическое олово чистотой не менее 99.99 %. Полученные пленки олова подвергали окислительному отжигу на воздухе при температуре 200°C (около точки плавления Sn) в течение 2 ч и при температуре 500°C в течение 1 ч. Для варьирования стехиометрического состава полученной пленки был проведен дополнительный отжиг в вакууме при температурах 300–800°C и проведены измерения годографов импеданса. Измерения импеданса  $Z = Z' + iZ''$  пленок SnO<sub>2</sub> в диапазоне частот  $f = 20$  Гц – 2 МГц проводились измерителем LCR Agilent E4980A при амплитуде напряжения синусоидального сигнала 40 мВ и комнатной температуре на воздухе.

### Обсуждение результатов

После отжига на воздухе формируется поликристаллическая оксидная пленка. На рисунке 1 показан годограф импеданса исходной (не отжигавшейся в вакууме) пленки и эквивалентная схема замещения. В случае поликристаллических материалов обычно в состав эквивалентной схемы замещения входят два последовательно соединенных R-C контура [3, 4], каждый из которых состоит из параллельно включенных резистора R и конденсатора C. Годограф импеданса характеризуется наличием одной части дуги полуокружности, что позволяет предположить наличие одного преобладающего механизма транспорта заряда. В этом случае эквивалентная схема должна содержать один R-C контур. Тогда эффективное значение сопротивления кристаллитов моделируется элементом R<sub>1</sub>, а эффективное значение сопротивления границ зерен – элементом R<sub>2</sub>. Отсутствие на эквивалентной схеме емкости, характеризующей реактивное сопротивление кристаллитов, может быть связано с шунтированием ее активным сопротивлением кристаллитов в диапазоне частот 20 Гц – 2 МГц, задействованном в ходе проведения эксперимента.

Для учета разброса времен релаксации  $\tau$  межкристаллитных границ при аппроксимации экспериментальных данных вместо R-C контура использовался контур R-CPE, где CPE – элемент постоянной фазы [5]. Значения параметров эквивалентной схемы показаны в таблице 1. Импеданс элемента CPE имеет вид:  $Z_{CPE} = 1/(Q(j\omega)^n)$ , где Q – фактор пропорциональности, n – показатель степени, определяющий характер частотной зависимости ( $1 \leq n \leq 1$ ) [4, 5]. Следует отметить, что данный элемент не имеет строго определенного физического смысла, и является обобщенным и универсальным средством для моделирования переноса заряда, в частности, в поликристаллических пленках [4].

В результате расчетов получено, что  $n \approx 0.95$ , что близко по значению к предельной величине, характерной для исключительно емкостного импеданса ( $n = 1$ ) [4]. Последующий вакуумный отжиг при температурах 300 – 400°C приводит к изменению значений параметров эквивалентной

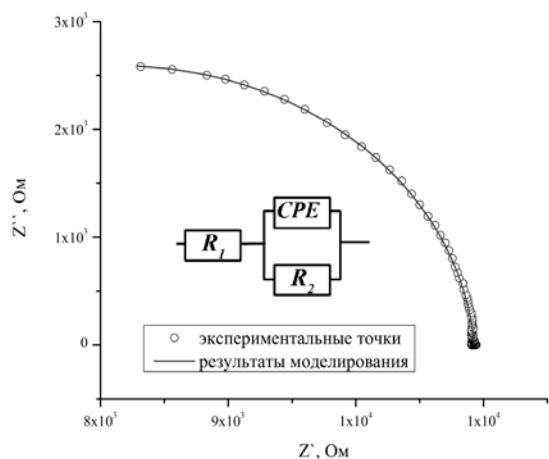


Рис. 1. Годограф импеданса пленки диоксида олова после отжига на воздухе

схемы замещения. Данные аппроксимации результатов измерений показаны в таблице 1.

Таблица 1. Значения параметров эквивалентной схемы исходного и полученных вакуумным отжигом при температурах 300 и 400 °С образцов

Отжиг в вакууме		Без отжига	300 °С	400 °С
R <sub>1</sub> , kOhm		5.38	14.96	19.24
R <sub>2</sub> , kOhm		5.55	6.79	6.76
CPE	Q	2.79·10 <sup>-11</sup>	1.714·10 <sup>-9</sup>	1.12·10 <sup>-10</sup>
	n	0.95	0.76	0.83

Из приведенной таблицы следует, что вакуумный отжиг при температурах 300 – 400 °С в течение 1 ч приводит к уменьшению показателя степени CPE элемента (свидетельствует о увеличении разброса физических параметров микрокристаллита и барьеров между отдельными микрокристаллитами [6]), а также увеличением сопротивлений R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, что также можно объяснить процессами разрушения нестехиометрических фаз, образовавшихся в результате отжига на воздухе, до монооксида олова в отдельных областях микрокристаллита.

Годограф импеданса пленок, отжигавшихся в вакууме 500 – 600 °С, с достаточной степенью точности может быть аппроксимирован с помощью схемы, состоящей из двух последовательно соединенных параллельных R-С-цепей: R<sub>1</sub>-С и элемента постоянной фазы CPE с резистором R<sub>2</sub>. Данная схема является наиболее употребительной при моделировании импеданса поликристаллических материалов [3, 4]. Эквивалентная схема и годограф импеданса пленки, полученной после отжига в вакууме при температуре 500 °С показаны на рисунке 2.

Для выяснения особенностей транспорта заряда через межкристаллитные барьеры проведено исследование влияния внешнего электриче-

ского поля на импеданс полученных пленок. Измерения импеданса выполнялись при напряжениях смещения равных 0 и 1 В. Значения параметров эквивалентной схемы для образцов, отожженных в вакууме при температурах 500 – 600 °С, показаны в таблице 2.

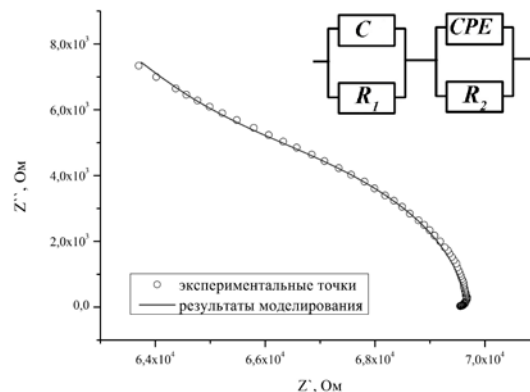


Рис. 2. Годограф импеданса пленки диоксида олова, после отжига в вакууме при температуре 500 °С

Таблица 2. Значения параметров эквивалентной схемы образцов, полученных вакуумным отжигом при температурах 500 и 600 °С.

Отжиг в вакууме	500 °С		600 °С	
	0 В	1 В	0 В	1 В
C, пФ	60.4	60.5	9.4·10 <sup>-2</sup>	9.2·10 <sup>-2</sup>
R <sub>1</sub> , kOhm	4.1	3.8	540	530
R <sub>2</sub> , kOhm	65.6	65.8	150	150
CPE	Q	1.71·10 <sup>-12</sup>	1.65·10 <sup>-12</sup>	1.29·10 <sup>-10</sup>
	n	0.84	0.84	0.73

Анализ численных данных показывает, что при приложении напряжения постоянного смещения значение R<sub>1</sub> существенно уменьшается, а величина R<sub>2</sub> остается практически неизменной. Поэтому можно предположить, что контур R<sub>2</sub>-CPE моделирует вклад в результирующий импеданс пленки диоксида олова, обусловленный транспортом заряда через объем кристаллита (отвечает объемному сопротивлению и емкости отдельных кристаллитов поликристаллического образца), а участок R<sub>1</sub>-C отвечает за межкристаллитный перенос. Предположительно, что отжиг в вакууме при температурах 500 °С – 600 °С приводит к термическому разрушению нестехиометрических фаз и, соответственно, сопровождается уменьшением концентрации кислородных вакансий, которые образовались в результате многоступенчатого окислительного отжига. В процессе отжига происходит перестройка микрокристаллитов, увеличивается роль межкристаллитных барьеров. Соответственно, в результате преобразуются эквивалентные схемы – в схеме присутствуют два контура, которые учитывают транс-

порт заряда через микрокристаллит и межкристаллитные барьеры.

Годограф образца, полученного после отжига при температуре 700°C, и соответствующая данному импедансу эквивалентная схема показаны на рисунке 3. В результате отжига в вакууме происходит существенный рост как действительной, так и мнимой частей импеданса, что можно интерпретировать полным разрушением нестехиометрических фаз оксидов олова и уменьшением концентрации кислородных вакансий при данной температуре. Следует отметить, что при существенном увеличении активного сопротивления пленок в результирующий импеданс может внести вклад «геометрическая» емкость образцов.

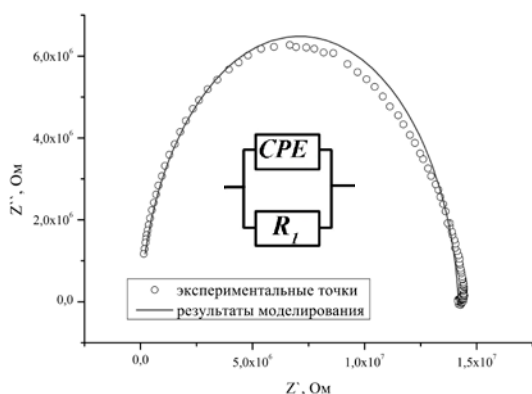


Рис. 3. Годограф импеданса пленки диоксида олова после отжига в вакууме при температуре 700°C

### Заключение

В работе с использованием метода импедансной спектроскопии было установлено, что в результате отжига в вакууме поликристаллических пленок диоксида олова происходят процессы разрушения нестехиометрических фаз и уменьшение концентрации кислородных вакансий, ко-

торые можно варьировать изменением температуры отжига в вакууме. В результате уменьшения концентрации кислородных вакансий уменьшается электрическая проводимость отожженных пленок и изменяется вид частотных зависимостей действительной и мнимой частей импеданса пленок.

Температуры вакуумного отжига 300 – 400°C практически не оказывают влияния на импеданс пленок. В результате отжига происходит преимущественное увеличение эффективного сопротивления кристаллитов.

Отжиг в вакууме при температурах 500 – 600°C приводит к увеличению роли межкристаллитных барьеров и дальнейшему снижению эффективной проводимости микрокристаллитов.

При температурах отжига более 700°C наблюдается дальнейшее изменение структуры пленок, которое приводит к значительному росту их электрического сопротивления. Это обусловлено также уменьшением концентрации кислородных вакансий. Отжиг при более высоких температурах приводит к получению диэлектрических покрытий.

### Список литературы

1. Janotti A., Varley J.B., Lyons J.L. et al. // Functional Metal Oxide Nanostructures. Springer Series in Materials Science V. 149. P. 23-35
2. Берсирова О.Л., Брук Л.И., Дикусар А.И. и др. // Электрические процессы в технике и химии. 2007. Т. 43. № 6. С. 40-49.
3. Garkin L.N., Tomaev V.V., Miroshkin V.P. // Glass Physics and Chemistry. 2004. V. 30. P. 461-470.
4. Barsoukov E., Ross Macdonald J. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications // Second Edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005. 595 p.
5. Sluyters-Rehbach M. // Pure and Appl. Chem. 1994. V. 66. № 9. P. 1831-1891.
6. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. // Вестник ДВО РАН. 2006. № 5. С. 6-16.

## AC CONDUCTIVITY OF VACUUM ANNEALED TIN DIOXIDE FILMS

V. Ksenevich<sup>1)</sup>, N. Gorbachuk<sup>1)</sup>, D. Adamchuk<sup>1)</sup>, A. Wieck<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Belarusian State University, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, Ksenevich@bsu.by

<sup>2)</sup> Ruhr-Universität Bochum,

150 Universitätsstraße, D-44780 Bochum, Germany, andreas.wieck@ruhr-uni-bochum.de

Dependence of AC-conductivity of tin dioxide films from temperature of annealing in vacuum was presented in this work. In order to modify the structure and stoichiometric composition the films were subjected to the annealing in vacuum in temperature range from 300 to 800 °C. AC-conductivity of the films in the frequency range 20 Hz – 2 MHz were carried out. Variation in the frequency dependencies of the real and imaginary parts of the impedance of tin dioxide films was found to occur as a result of vacuum annealing. Equivalent circuits for describing the properties of films with various structure and stoichiometric composition were proposed.