

УДК 539.216.2

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ В ВАКУУМЕ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

© 2020 г. О. В. Жилова<sup>1</sup>, В. А. Макагонов<sup>1</sup>, А. В. Ситников<sup>1</sup>, С. Ю. Панков<sup>1, \*</sup>,  
Ю. Е. Калинин<sup>1</sup>, М. А. Каширин<sup>1</sup>, И. В. Бабкина<sup>1</sup>, М. Н. Копытин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

\*E-mail: srgpank@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2020 г.

После доработки 29.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Многослойные пленки  $(\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2)_{69}$  получены методом ионно-лучевого напыления. Изучено влияние термообработки в вакууме в диапазоне температур от комнатной до  $600^\circ\text{C}$  на структуру и электрические свойства. Установлено, что полученные структуры с различной толщиной бислоя  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  являются стабильными до температуры термообработки  $400^\circ\text{C}$ . Увеличение температуры до  $600^\circ\text{C}$  приводит к смене знака температурного коэффициента сопротивления с отрицательного на положительный.

DOI: 10.31857/S0367676520090410

В настоящее время в качестве материалов приборов прозрачной электроники активно изучаются и используются как простые полупроводниковые оксиды металлов, например,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  [1], так и многослойные структуры, содержащие два и более слоев различных оксидных полупроводников [2, 3]. Свойства таких структур можно регулировать термической обработкой в различных средах [4–6]. Целью данной работы было изучение влияния термической обработки в вакууме на структуру и электрические свойства многослойных пленок  $(\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2)_{69}$ .

Образцы  $(\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2)_{69}$  были получены послойным осаждением  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  в атмосфере аргона с чистотой 99.998% при давлении  $7 \cdot 10^{-4}$  Торр методом ионно-лучевого напыления [7, 8] на подложки из монокристаллического кремния и ситалла при комнатной температуре. Для получения различных толщин слоев  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  в ходе единого процесса напыления между мишенями и вращающейся подложкой были установлены V-образные экраны. Число оборотов подложки задавало количество бислоев  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  (69 шт.), толщина которых изменялась в диапазоне от 1.8 до 4.9 нм [8].

Структуру образцов до и после термообработки исследовали методом рентгеноструктурного фазового анализа на дифрактометре Bruker D2 Phaser ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54 \text{ \AA}$ ) с применением программ-

ного обеспечения DIFFRAC.EVA 3.0 с базой данных ICDD PDF Release 2012. Зависимости электросопротивления от температуры были измерены двухзондовым методом на постоянном токе при помощи универсального цифрового мультиметра В7-78/1. Относительная погрешность измерения электрического сопротивления не превышала 2%. Термообработку проводили при температурах от комнатной до  $600^\circ\text{C}$  в вакууме с давлением остаточных газов  $P_{\text{ост}} = 5 \cdot 10^{-2}$  Торр в течение 30 мин.

Как было установлено нами ранее [8], в исходных образцах с увеличением толщины бислоя происходит переход от двухфазной пленки островковых слоев  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$  к многослойной структуре, состоящей из аморфных слоев  $\text{SnO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Термическая обработка при температурах выше  $400^\circ\text{C}$  приводит к разрушению слоистой структуры пленки, что отражается в исчезновении дифракционных максимумов на картинах малоугловой дифракции (рис. 1а). При температурах термообработки выше  $500^\circ\text{C}$  начинается процесс кристаллизации фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  (рис. 1б). Фазы кристаллического  $\text{SnO}_2$  даже при термической обработке при  $600^\circ\text{C}$  обнаружено не было, что свидетельствует о том, что  $\text{SnO}_2$  находится в аморфном состоянии. Оценка среднего размера кристаллитов  $\text{In}_2\text{O}_3$  дала значение  $\sim 39$  нм, что значительно превышает толщину бислоя.

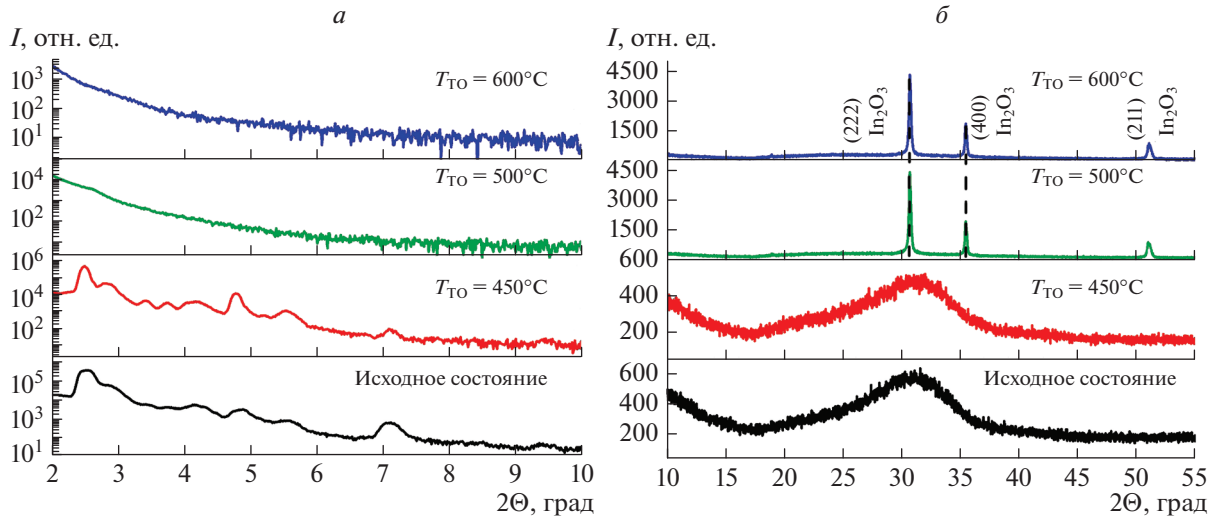


Рис. 1. Дифрактограммы тонких пленок  $(\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2)_{69}$  с толщиной бислоя  $h_{bl} = 2.9$  нм в исходном состоянии и после термообработки.

Для изучения влияния термообработки на электросопротивление были выбраны образцы с толщиной бислоя  $h_{bl} = 1.2$  нм, соответствующие состоянию, когда сплошные слои еще не сформировались, и с толщиной  $h_{bl} = 4.6$  нм, когда формирование сплошных слоев уже произошло [8].

Для образца  $h_{bl} = 1.2$  нм температурный коэффициент сопротивления (ТКС) при нагреве отрицателен во всем исследуемом диапазоне температур. Для образца  $h_{bl} = 4.6$  нм наблюдается немотонность зависимости  $\rho(T)$  при нагреве: уменьшение  $\rho$  с ростом температуры от комнатной до  $450^\circ\text{C}$ , последующим незначительным ростом в диапазоне

$450\text{--}580^\circ\text{C}$  и резким уменьшением при  $T = 580^\circ\text{C}$ . При охлаждении все зависимости  $\rho(T)$  имеют положительный ТКС.

Обнаруженные зависимости можно объяснить следующим образом. В исходном состоянии тонкая пленка  $(\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2)_{69}$  состоит из чередующихся слоев  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$ , имеющих аморфную структуру. Соединение  $\text{SnO}_2$  в аморфном состоянии имеет величину  $\rho$  на несколько порядков выше, чем соединение  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Когда толщина пленки небольшая, квазинепрерывные прослойки не формируются, и проводимость осуществляется через области с различным фазовым составом ( $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$ ). В этом случае многослойная структура имеет высокое удельное электрическое сопротивление и отрицательное значение ТКС, обусловленное более высокоомной фазой  $\text{SnO}_2$ . Когда происходит формирование квазинепрерывных слоев, на  $\rho$  влияют слои, имеющие наименьшее сопротивление (прослойки  $\text{In}_2\text{O}_3$ ). Так как  $\text{In}_2\text{O}_3$  является вырожденным полупроводником, на зависимости  $\rho(T)$  пленки с толщиной  $h_{bl} = 4.6$  нм в диапазоне температур от  $450$  до  $580^\circ\text{C}$  наблюдается положительный ТКС. При отжиге до  $600^\circ\text{C}$  фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$  кристаллизуется разрушая многослойность, что сопровождается снижением электросопротивления. При этом наличие положительного ТКС на зависимостях  $\rho(T)$  при охлаждении для всех образцов говорит о вырождении полупроводниковой фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$  за счет возрастания роли мелких дефектов, которые в кристаллическом состоянии оксида индия определяют положение уровня Ферми полупроводника [7].

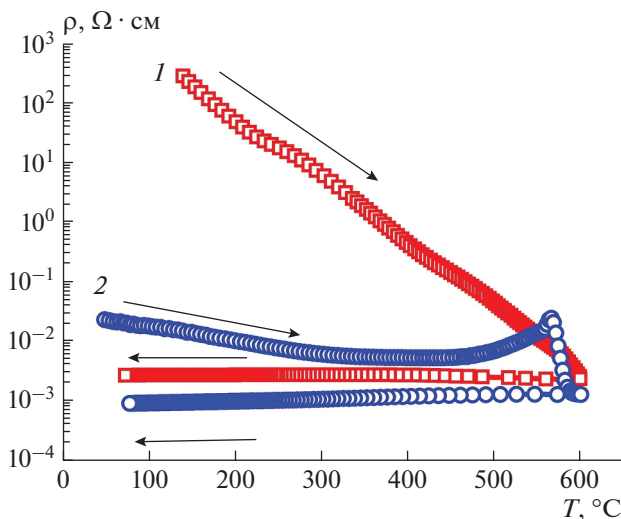


Рис. 2. Зависимости удельного электрического сопротивления от температуры, для образцов  $(\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2)_{69}$ : 1 – 1.2; 2 – 4.6 нм.

Таким образом, изучено влияние термообработки в вакууме на структуру и электрические

свойства системы  $(\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2)_{69}$ . Установлено, что полученные структуры являются термически стабильными до температуры термообработки  $T_{\text{отж}} < 400^\circ\text{C}$ . Увеличение температуры термообработки выше  $400^\circ\text{C}$  приводит к кристаллизации аморфной фазы для всех значений толщин бислоя и разрушению слоистой структуры при толщинах  $h_{bl} > 2.5$  нм. Отжиг до  $600^\circ\text{C}$  приводит к смене знака ТКС с отрицательного на положительный.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-48-360010-п\_а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Levy D., Castellon E.* Transparent conductive materials: materials, synthesis, characterization, applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2018. 392 p.
2. *Lee S.J., Hwang C.S., Pi J.E. et al.* // ETRI J. 2015. V. 37. P. 1135.
3. *Sanctis S., Krausmann J., Guhl C.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 464.
4. *Pokaipisit A., Horprathum M., Limsuwan P.* // Japan. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. P. 4692.
5. *Gao M., Wu X., Liu J. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 6919.
6. *Ahn C.H., Kim S.H., Kim Y.K. et al.* // 7th Int. Conf. on Technol. Adv. of Thin Films and Surf. Coatings. (Chongqing, 2015). P. 336.
7. *Zhilova O.V., Pankov S.Yu., Sitnikov A.V. et al.* // Mater. Res. Expr. 2019. V. 6. Art. № 086330.
8. *Zhilova O.V., Pankov S.Yu., Sitnikov A.V. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. Art. № 11859.